

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 岸村 顕広

d¹⁰ 金属イオン間に見られる金属間相互作用は、時には水素結合に匹敵するほどのエネルギーを有しているにもかかわらず、超分子的な分子集積体材料、特にソフトマテリアルを構築するにはほとんど用いられてこなかった。一方、この金属間相互作用は、その生成とともに特異な発光機能（特に燐光）を発現することで知られており、本論文では、全体を通じて、金属間相互作用とその結果生じてくる発光機能を、分子集積体の制御を通じて制御することを目的とした研究について述べている。

序論では、金属間相互作用とその発光機能について概観するとともに、超分子化学的なアプローチを利用することによって、分子集積体の構造のスイッチングが発光機能のスイッチングにつながる可能性について述べている。また、具体的な分子設計として、ピラゾールを用いた 1 価の 11 族金属の 3 核平板状の錯体を提案し、新しいタイプの発光スイッチング材料を実現できる可能性を明示している。

第 1 章では、金のピラゾール 3 核錯体に長鎖アルキル基を導入することによって自己組織化を促し、ある種の有機溶媒をゲル化する現象と発光能の関係について述べている。ここで形成されるゲルは、金属間相互作用を介した自己集積体の形成・崩壊に基づいて熱的刺激に可逆に応答してゾル・ゲル転移を引き起こし、それに同期した発光機能（赤色発光）の ON/OFF スwitching を達成している。さらにこの系に外部から Ag(I) イオンを導入するとゾル・ゲルどちらの状態でも発光色を変化させることができ、緑色発光ゾル、青色発光ゲルを得ることが出来る。さらに、この発光は、ゾル・ゲル転移に伴って相互変換可能であり、その結果、可逆な発光色のスイッチングを実現している。また、ゾル・ゲル転移に伴う発光のシフトは、アルキル鎖の自己集合により、金属間相互作用が摂動を受けることに基づいていると述べている。光の 3 原色である RGB の発光（実際には燐光）を室温大気下で可逆に行った例はなく、燐光材料設計の新しいアプローチとして非常に意義深いと言ってよい。

第 2 章では、銅のピラゾール 3 核錯体に長鎖アルキル基を導入することにより、室温における分子集積体の構造を熱処理過程に応じて作りわけることに成功し、熱的刺激に応答して画像を書き込み・消去できる『セキュリティペーパー』を開発したことについて述べている。バルクの固体の発光挙動と金属間相互作用を含む自己集積構造の関係について詳細に評価した結果、アルキル鎖の結晶化による速度論的な自己集積化のプロセスとそれに競合する熱力学的に安定な自己集積化のプロセスを制御することにより、室温固体状態における発光色のコントロール（赤と黄色）を実現している。また、モデル錯体の単結晶構造解析から、3 核錯体はダイマー構造を安定に取りやすく、その時赤色

発光を示すと述べており、その結果、融解状態、及びそれを室温まで直冷することによって速度論的に生じる集積体では、金属間相互作用としては安定なダイマー構造が発光の起源であるとし、その一方で、熱力学的に安定な集積体では、長距離的に安定なカラム状集積体を形成するために一つ一つの金属間相互作用自体は不安定化されており、発光のブルーシフトが起こるのだと結論している。最終的には、単純な作成法で得られるフィルム材料が、単純な方法により書き込み・消去が行えるデバイスになることを実証している。以上のような動作原理に基づく自己発光性の記録材料はこれまでになく、固体発光材料の新たな設計指針を提示している。

第3章では、まず、X線単結晶構造解析を基に、発光の変化と金属間相互作用の関係について述べている。特に、外部環境、特に結晶溶媒の有無に応じて銅のピラゾール3核錯体ダイマーの構造、特に金属間相互作用が容易に歪み、発光色の変化（ブルーシフト）をもたらすことを明らかにしている。さらに、この知見を基に、結晶性フィルム材料を作成し、ある種の揮発性有機物蒸気に応答して金属間相互作用が変化した結果、発光色が変わり、それらの蒸気を検出し得るセンサー材料となることを述べている。特に、素材となる錯体とのアフィニティが低い化合物に対しては可逆な応答を示し、高い化合物に対しては不可逆な応答を示すとしており、ある種の有害蒸気試験紙として応用できることを実証している。これらは錯体化学及び超分子化学としては基礎的な発見に基づいた新しい材料の提案であり、その意義は大きい。

結論では、本論文の総括と展望を述べている。

以上、本論文では、金属間相互作用に基づく発光性の分子集積体の集積構造を超分子化学的なアプローチにより制御し、集積体の発光機能のスイッチングへと展開するという材料設計の新しいアプローチが提案されていると同時に、その実現について述べられている。また、機能発現とその発現の基礎原理についても詳細に述べられている。これらの成果は、今後の有機材料工学、特に刺激応答性の発光材料の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。