

審査の結果の要旨

氏名 リンタング ヘンドリック オクテンディー

第 11 族元素を初めとする遷移金属元素は、金属-金属結合を含む発光性の多核錯体を与えることが知られている。多くの場合、その発光は長寿命のリン光であることから、さまざまな機能性材料への応用が期待されている。しかしながら、一般的に金属-金属相互作用の結合エネルギーは水素結合程度であるため解離しやすく、多くの場合、分子が固定された結晶状態でのみその発光特性が観測される。これは、デバイス等への応用を考える上では大きな制約となる。一方、無機物の作るナノ構造中に機能性有機物を導入した有機無機ナノ複合体は、無機物のもつ耐久性と有機物の機能とを併せ持つナノ材料として注目を集めている。特に、界面活性剤を鋳型として合成するメソ構造シリカは、異方性を有する有機無機ナノ複合体を簡便に得られるため、その応用の可能性は極めて高い。ヘキサゴナル構造を有するメソ構造シリカでは、機能性有機物で満たされた 1 次元のシリカナノチャンネルが同一方向に向いており、さまざまな電子材料・光学材料への応用が期待される。本論文では、金ピラゾール三核錯体が金属-金属結合を介して形成するカラム状錯体をメソ構造シリカのナノチャンネルに導入することにより、安定性、自己修復性および刺激応答性を兼ね備えた発光性有機無機ナノ複合体が合成できることを示し、さらにその特性について述べている。内容は、以下の 3 章から成っている。

序論では、まず有機無機ナノ複合体の一般的な分類およびその構造特性について概観している。さらに、その中で、メソ構造シリカに焦点を絞ってその特性について詳述し、シリカナノチャンネル内に機能性官能基を導入する手法についてまとめている。さらに、界面活性剤にあらかじめ機能性官能基を導入し、これを鋳型としてメソ構造シリカを得る手法についてその利点を解説し、この手法を複合体調製のために採用した根拠を示している。一方、金属-金属結合を含む多核錯体の特性について概観し、その中から、金、銅等のピラゾール三核錯体が金属-金属結合生成を介して形成する発光性のカラム状集積体についてその特性を解説し、その安定化にメソ構造シリカを用いる意義について述べている。

第二章では、金ピラゾール三核錯体を鋳型としたメソ構造シリカ複合体の合

成とその性質について報告している。まず、金ピラゾール三核錯体に両親媒性を持たせるためにピラゾール環上にトリエチレングリコール鎖を導入した錯体の合成法およびその同定について述べている。さらに、この錯体を鋳型としたヘキサゴナルメソ構造シリカの合成について述べ、得られた複合体が 276 nm の紫外光照射により 693 nm 付近でカラム状集積体に特徴的なリン光を示したことから、目的どおりシリカナノチャンネル内に金-金結合を含むカラム状集積体が導入されたと結論づけている。続いて、得られた金ピラゾール三核錯体/シリカ複合体の熱安定性がバルクの金ピラゾール三核錯体と比較して著しく向上することを、温度可変条件下での発光スペクトルにより示している。さらに、加熱により低下した複合体の発光強度が 20°C に下げてもすぐには回復しないものの、冷却後のサンプルを 20°C で放置しておくことと徐々に発光挙動が回復し、最終的に加熱前と全く同じ強度にまで自己修復するという興味深い現象について述べている。これまで、いくつかの自己修復性材料が報告されてきたが、それらはバルクの物性の回復を観測したものであり、本例はナノ空間内での分子レベルでの自己修復現象を観測した初めての例にあたり、その意義は極めて大きい。

第三章では第二章で得た金ピラゾール三核錯体/シリカ複合体が、銀イオンの添加によりその発光特性を大きく変化させる現象について報告している。金ピラゾール三核錯体/シリカ複合体はスピコート法により、ガラス基板の上で透明なフィルムとして調製することができる。こうして得たフィルムを銀イオンを含む溶液に浸したところ、276 nm の紫外光照射により得られる発光波長が銀イオン導入前の 693 nm から導入後には 486 nm へと大きく変化することを見いだしている。この現象を詳細に解析し、銀イオンがシリカナノチャンネル内に浸潤し、その結果、金ピラゾール三核錯体と銀イオンとのヘテロ金属錯体が形成し、これが発光色の変化をもたらしたと結論づけている。さらに、ラメラ構造を有する金ピラゾール三核錯体/シリカ複合体を用いて同様の実験を行ったところ、シリカ内の金ピラゾール三核錯体が溶液に溶け出してしまったことから、錯体の安定化におけるヘキサゴナルカラム構造の重要性を明らかにしている。これらの結果は金ピラゾール三核錯体/シリカ複合体中に金属イオンが浸透できることを示しており、その発光特性の変化から、金属センサーへの応用可能性があることを示している。

以上、本論文では、金ピラゾール三核錯体/シリカ複合体が優れた安定性、さらには自己修復性を示すことを明らかにし、さらに、その安定性を利用して銀イオンのような他種の金属イオンとの多核錯体を調製し、様々な発光特性を与えることができることを示している。本研究は、発光性錯体の応用可能性を飛躍的に広げることは間違いなく、今後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。