

## 【学位論文審査の要旨】

光合成の初期課程において重要な役割を果たす光捕集系は、適切な性質を持った分子がナノレベルにおいてその集合構造が制御され、高い機能性を発現している。これに代表される様に、分子の集合構造を制御する事は、より高度な機能性発現に向け非常に重要である。当研究室では無機ナノシートである粘土鉱物をホスト材料として用い、ゲスト分子として多価カチオン性色素を用いてきた。現在までの検討により、ホスト表面の平均負電荷間距離とゲスト分子内の正電荷間距離が $\pm 0.2 \text{ nm}$ 以内で一致した時、ゲスト分子が粘土ナノシート表面に無会合吸着し、その平均分子間距離が約  $2.4 \text{ nm}$  と高密度の集合構造を構築する事を見いだしている（サイズマッチング則）。本研究ではこの分子集合構造の知見を飛躍的に発展させるべく、無機ナノシートを用いた新規構造体の構築と、その機能性について評価を行った。

本論文は全7章から構成されている。1章では研究の背景として既往の研究、そして研究目的を述べている。2章から4章までは、新たなゲスト材料の展開として、カチオン性色素分子と同様に、金ナノ粒子を配列させる事を目的とした検討について記述されている。このうち2章では粘土上の均一な負電荷を利用した、金ナノ粒子の配列を試みた。粘土上の負電荷に金前駆体を吸着させ、還元剤を加える事で金ナノ粒子を粘土表面に生成させた。スターラーで攪拌しながら上述の操作を行なった場合、TEM観察時に粒径のばらつきや金ナノ粒子の凝集が観測された。これは前駆体の吸着や還元剤添加時の不均一性が原因であると考察し、これらのプロセスにおいて理想的な混合方法と考えられるストップトフロー混合法を用いた。これにより金ナノ粒子の凝集をある程度抑制し、比較的分散性の良い金ナノ粒子を得る事に成功した(平均粒径 =  $3.0 \text{ nm}$ )。しかしながら高密度に金ナノ粒子を生成する事は困難であった。これを解決するため、3章では粘土表面をカチオン性ポルフィリンで修飾し、立体的に金ナノ粒子の凝集を抑制しようと試みた。この方法により、金ナノ粒子の凝集はほとんど抑制され、非常に小さい粒子径の金ナノ粒子(平均粒子径 =  $1.3 \text{ nm}$ )を得る事に成功したが、2章と同様、高密度化は困難であった。そこで4章ではナノシート上におけるカチオン性色素の吸着構造を鋳型とした金ナノ粒子の生成を目指した。これを達成するため、カチオン性色素の色素増感反応により、カチオン性色素近傍でのみ金前駆体が還元される反応メカニズムを考案した。この方法により、微細な金ナノ粒子を非常に高密度状態で粘土ナノシート状に生成する事に成功した(平均粒子径 =  $1.5 \text{ nm}$ )。また生成した金ナノ粒子の平均中心間距離は  $2.3 \text{ nm}$  と、ポルフィリン分子の中心間距離( $2.4 \text{ nm}$ )とほぼ同様であり、金ナノ粒子の集合構造は、色素分子の集合構造を反映していると考えられる。

5章および6章では、今まで着目してきた二次元平面における集合構造を三次元方向へと拡張すべく、色素-ナノシート複合体を積層させた構造体の構築、およびその光機能性について述べた。5章では三次元構造の作成と粘土ナノシート層間における色素の光化学的挙動について述べた。ガラス基板上に膜状の粘土ナノシート積層体を作成後、カチオン性ポルフ

ィリンをインターカレートし、透明なポルフィリン・粘土ナノシート複合体膜を作成した。UV-Vis.吸収スペクトル、蛍光スペクトル、蛍光量子収率測定、XRD パターン、導波路直線二色性スペクトル、AFM の測定結果から、ポルフィリン分子は粘土のカチオン交換容量に対し 35%まで無会合状態でインターカレートされ、その構造は粘土シートとポルフィリン分子が交互に積層された構造であるとわかった。飽和状態における平均分子間距離は 2.9 nm と算出され、また、ポルフィリンは高密度吸着状態にも関わらずその光活性を維持していた。6 章では当該複合体膜の光機能性について検討した。特定のカチオン性金属ポルフィリンは、相対湿度に応答して可逆的な色調変化が観測された。これは相対湿度に応答した粘土ナノシート層間距離の変化に伴い、ポルフィリン分子の構造に変化が生じたためと考えられる。この結果は湿度に応答して層間距離が変わる粘土鉱物と、分子構造の変化により極大吸収波長が変化するポルフィリン分子両者の特性を生かしたものであり、有機・無機複合体に見られるユニークな特徴のひとつである。

7 章では、三種類の色素からなる集合構造体をナノシート上に構築し、これらの色素間における光反応の制御について検討を行い、各色素間における光反応、およびこれらの色素の吸着構造について考察した。

これらの結果は光化学、有機化学、材料化学、超分子化学などの分野に十分な寄与をするものであると考える。よって博士(工学)の学位を授与するに十分な価値を有するものと認める。