

(続紙 1)

京都大学	博士 (理 学)	氏名	江口 大地
論文題目	High Functionalization of Nanomaterials by Controlling Organic-Inorganic Interface (有機-無機界面制御によるナノ材料の高性能化に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>二つの異なる物質相の境界である界面は、異種物質が有する電子状態や幾何構造などの情報が行き来する場である。多成分系で構成される材料のいたるところに界面は存在するため、界面での現象を理解し、適切に界面を設計することで、材料の高性能化をもたらすことができる。物質の大きさをナノスケールにしたナノ材料は高い比表面積を有するため、界面が担う役割が顕著になる。典型的なナノ材料である、金ナノ粒子 (粒径: $> 2 \text{ nm}$) や金クラスター (粒径: $< 2 \text{ nm}$) は、物性発現の中心となる無機核 (金核) と有機配位子により構成されている。金クラスターは、実際に金核の電子構造や幾何構造が有機配位子により摂動を受けることが知られている。つまり、有機配位子が有している電子状態や幾何構造といった分子情報が有機-無機界面を介して金核に伝達し、物性の変調をもたらしているため、バルク状態では発現し得ない物性が有機配位子に保護された金クラスターでは発現する。本論文では、この有機-無機界面での学理を解明し、ナノ材料の高性能化を指向した研究結果をまとめた。</p> <p>第二章：擬四面体形状を有するポルフィリン誘導体保護金クラスター</p> <p>有機分子で保護された金クラスターは、組成に応じた対称性 (幾何構造) を金核が有しているが、その表面が金核と同等の大きさである有機配位子に保護されているため、核の対称性は構造全体には反映されにくい。これまでに粒径1.2および 1.9 nmの金核にポルフィリン誘導体が6分子もしくは14分子平面配位した金クラスターの合成に成功している。平面配位したポルフィリン誘導体が一面向を成すと考えると、それぞれの金核は、ポルフィリン誘導体から構成される擬立方体もしくは擬立方八面体に内接していると見なすことができる。この関係性は、単純な幾何学的な関係である内接球の大きさと外接立体の形状において見られるものに類似している。今回、この概念を拡張させて金核の粒径を1.0 nmにすることで、擬四面体形状に内接した金クラスターの合成に成功した。この結果は、配位子保護金クラスターの擬似的な対称性は金核の粒径により制御可能であり、多様な集積体構築に向けた設計指針となることを示した。</p> <p>第三章：ポルフィリン誘導体保護金クラスターにおける光励起キャリア挙動の分子配向依存性</p> <p>本章では、ポルフィリン誘導体と金クラスター間の有機-無機界面に働く相互作用の解明を目的に、ポルフィリン誘導体保護金クラスターにおける光励起キャリア挙動の分子配向依存性を調査した。金クラスターに対して平面もしくは垂直で配位するポ</p>			

ルフィリン誘導体を設計・合成し、これらのポルフィリン誘導体を金クラスターの配位子として用い、得られた金クラスターの光励起キャリア挙動を過渡吸収スペクトル測定により明らかにした。その結果、ポルフィリン誘導体が金クラスターに対して平面的に配位した場合は、それぞれの波動関数の重なりが大きく、基底状態で強く相互作用したためにexciplexが形成される一方、ポルフィリン誘導体が垂直的に配位する場合は、それぞれの波動関数の重なりが少ないため、長寿命の電荷分離状態が達成されたと考えられる。これらの結果から、有機-無機界面での相互作用（波動関数の重なり）は分子設計の観点から制御可能であることを明らかにした。

第四章：ポルフィリン誘導体保護金クラスターの水素生成反応における配位子効果

本章では第三章で得られた知見を基軸に、有機-無機界面での相互作用が金クラスターの触媒能に及ぼす影響を調査した。ポルフィリン誘導体が平面配位した金クラスターの水素生成触媒活性を、同程度の粒径をもつフェニルエタンチオール保護金クラスターと比較したところ、ポルフィリン誘導体が平面配位することで電流密度（-0.4 V vs. RHE）が460%上昇することが分かった。水素生成触媒活性の向上は、金クラスターが電子リッチ状態になったためであると考えられる。この結果は、金だけでなく他の金属種にも適用可能であり、配位子により触媒活性を精密に制御できることから、学術的に波及効果が大きいと考えられる。

第五章：ボロンジベンゾピロメテン系色素の色素増感太陽電池への適用

有機-無機複合材料の一つである色素増感太陽電池（DSSC）の光電変換効率に、分子構造が及ぼす影響を調査した。ポルフィリンの部分骨格である、ボロンジピロメテン（BODIPY）は高いモル吸光係数、光安定性などの光学特性を有している。本研究では、太陽光の近赤外領域を捕集することを目的に、ピロール環を環拡張させたボロンジベンゾピロメテン骨格に着目した。酸化チタンへのアンカー部位をイソインドール環に対して5位もしくは6位に導入した位置異性体の設計および合成を行った。光学特性、電気化学特性および理論計算から、アンカー部位を6位に導入することで分子内電荷分離が促進することが分かった。アンカー部位を6位に導入することで、位置異性体と比較してDSSC素子の光電変換効率が向上することが明らかとなった。これは、励起電子の酸化チタン価電子帯への効率的な注入と、注入電子と色素間での再結合が抑制されたことに起因するためである。以上の結果から、有機化合物の分子設計は、有機-無機複合材料の高機能化に向けて重要であることを明らかにした。

(論文審査の結果の要旨)

江口大地氏は、界面における異種物質相間の情報伝達に着目し、種々の有機分子－無機物質を構築することにより、材料特性の高性能化を図った。まず、大環状 π 共役分子の π 軌道と金クラスター間の相互作用を明らかにするため、ポルフィリン誘導体が平面配位した粒径 1 nm 程度の金クラスターを合成した。この金クラスターはポルフィリン誘導体が 4 分子平面配位した擬正四面体構造を有しており、金クラスターの粒径により幾何構造を制御できることを実証した。次に、ポルフィリン誘導体が平面配位した金クラスターの光励起キャリア挙動を検討したところ、基底状態で π 軌道と金クラスター軌道が強く相互作用しているために、光励起で exciplex が形成されており、特異なキャリア挙動を示すことを明らかにした。次に、ポルフィリン誘導体により電子的変調を受けた金クラスターの水素生成触媒能を検討した。その結果、ポルフィリン誘導体からの変調を受けない系に比べ、ポルフィリン誘導体保護金クラスターは電子リッチ状態になっており、水素生成触媒能が大きく向上することを実証した。

一方、江口大地氏は、色素増感太陽電池材料として注目されているボロンジベンゾピロメテン系色素の分子構造が光電変換効率に及ぼす影響について検討した。有機化合物の分子設計により、励起電子の酸化チタン価電子帯への効率的な注入に成功し、有機化合物の分子設計が有機－無機複合材料の高機能化に重要であることを実証した。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 29 年 7 月 31 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公表可能日： _____ 年 _____ 月 _____ 日以降