

## 論文内容の要旨

博士論文題目 遷移金属錯体による単層カーボンナノチューブの可溶化と配向および会合制御

氏名 信澤 和行

### (論文内容の要旨)

単層カーボンナノチューブ (SWNT) は、 $sp^2$  混成軌道を持つ六員環炭素からなる円筒状のナノ化合物であり、電気・電子伝導性や光学的物性といった優れた特性から、ナノ材料の一つとして非常に注目されている。しかしながら、SWNT はほとんどの溶媒に対して極めて難溶性であり、凝集体として存在するため、期待する機能が不十分であることや、取扱いが難しいという問題があった。そこで本論文では、SWNT を可溶化する新規な手法として、遷移金属錯体を可溶化剤として利用した。遷移金属錯体が示す特徴としては、1) 錯形成によって疑似的な巨大分子として振る舞うことで、分子の多点相互作用により SWNT と安定な複合体を形成できること、2) 酸化還元および配位子交換により、明確かつ多様な配位構造を容易に変換できることが挙げられる。

本研究ではまず、平面四配位錯体であるキノリノール配位子を用いて、金属錯体形成に基づく錯体-SWNT 間の $\pi$ - $\pi$ 相互作用の増大が SWNT 溶解度に与える影響を評価した。その結果、このキノリノール配位子は金属イオンと錯形成した時のみ SWNT を可溶化できることが明らかとなった。キノリノール Cu(II)錯体と、SWNT から形成される複合体は、マイカ基板上で約 120 度の交差角を有しながら高度に組織化することがわかった。この結果は、錯体中心の Cu(II)がマイカ表面の酸素原子に配位することで、錯体がマイカの結晶性を反映しながら配列しようとするため、錯体と相互作用している SWNT の配向が誘起されたと考察される。

Cu(II)とピピリジン配位子の 1:2 錯体においても、錯体形成によって SWNT を可溶化できることが示された。この Cu(II)錯体は化学的に Cu(I)錯体へ還元できるが、その際 Cu(II)状態である平面四配位構造から Cu(I)状態の正四面体構造への構造変化を伴うために、ピピリジン部位が SWNT と相互作用ができなくなった結果として SWNT の凝集が認められた。さらに、酸化により平面四配位構造へ戻すことで、SWNT の分散状態を回復でき、会合状態の可逆性が示された。フェナントロリン配位子により水溶化した SWNT の場合では、ジメチルフェナントロリン配位子の共存下で Fe(II)イオンによる還元反応を試験した結果、全ての SWNT が凝集・沈殿することがわかった。この現象は、配位子交換および還元反応により熱力学的に最安定な Fe(II)-フェナントロリンのトリス錯体および Cu(I)-ジメチルフェナントロリンのビス錯体が生成し、これらの錯体が SWNT と相互作用できないため SWNT の凝集が誘起されたと結論づけられた。

以上のように、本研究では、遷移金属錯体を SWNT の可溶化剤として用いることにより、可溶化剤-SWNT 間に働く相互作用の加成效果が SWNT 可溶化において有効に作用することを示した。また、錯体をもつ種々の特異性を評価することにより、SWNT が基板上へ配向されることおよび、分散・凝集状態を自在に制御できることを明らかにした。

(論文審査結果の要旨)

ナノテクノロジーの根幹は、ナノ構造体由来の特異な物性を開拓し活用できる点にあるといえ、ナノスケールで構造・組成が制御された単層カーボンナノチューブ (SWNT) は、ナノ材料の一つとして非常に期待されている。しかしながら、SWNT はほとんどの溶媒に対して極めて難溶であり、かつ凝集しやすい性質から、機能の低下や、取扱いの困難さを課題としていた。そこで本論文では、SWNT を可溶化する新規可溶化剤として、遷移金属錯体の利用を検討し、その有用性を評価することにより、以下の成果を挙げている。

まず、本論文では、キノリノール誘導体を配位子とする平面四配位錯体を用いて、金属錯体形成に基づく錯体 - SWNT 間の $\pi$ - $\pi$ 相互作用の増大が SWNT 溶解度に与える影響を評価している。その結果、このキノリノール配位子は金属イオンと錯形成した時のみ SWNT を可溶化できることを明らかにした。さらに、キノリノール Cu(II)錯体により可溶化された SWNT をマイカ基板上に展開すると、SWNT がマイカの結晶構造に添って高度に組織化されることを明らかにしている。これは、SWNT と相互作用している錯体中心の Cu(II)がマイカ表面の酸素原子に配位することで、錯体がマイカの結晶性を反映しながら配列しようとする作用を利用したものであると考察している。

さらに、錯体の配位構造を、酸化還元および配位子交換により組み替えるという遷移金属錯体の特性を利用することにより、SWNT の分散・凝集の制御を達成したことを報告している。まず、Cu(II)とピピリジン配位子の 1:2 錯体が、キノリノール錯体と同様に錯形成することにより SWNT を可溶化できることを示した。続いて、還元剤によりこの Cu(II)錯体を Cu(I)錯体へ還元した場合、平面四配位構造をとる Cu(II)錯体から四面体構造をとる Cu(I)錯体への構造変化が誘起され、分子構造的に錯体が SWNT と相互作用ができなくなった結果、SWNT の凝集が確認された。さらに、酸化により再び平面錯体を得ることで、SWNT の分散でき、分散状態と会合状態を可逆的に制御できることが示された。フェナントロリン配位子により水溶化した SWNT の場合では、ジメチルフェナントロリン配位子の共存下で Fe(II)イオンによる還元反応を試験した結果、全ての SWNT が凝集・沈澱することがわかった。これは、配位子交換および還元反応により熱力学的に最安定な Fe(II) - フェナントロリンのトリス錯体および Cu(I) - ジメチルフェナントロリンのビス錯体が生成し、これらの錯体が SWNT と相互作用できないため SWNT の凝集が生じたと結論づけている。

以上のように、本論文は、新規可溶化剤として利用した遷移金属錯体による SWNT の可溶化を達成しただけでなく、遷移金属錯体の特性を利用することにより、SWNT 研究の課題とされる SWNT の基板上への配向化や、分離・精製を指向する凝集制御を可能とした研究として高く評価でき、学術的のみならず実用的な観点からも大きな意義がある。よって、審査員一同は、本論文が博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認めた。