

京都大学	博士 (工 学)	氏名	平井 健二
論文題目	Studies on Macroscale Structuralization of Porous Coordination Polymers (多孔性配位高分子のマクロ構造化に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>金属イオンと有機配位子が配位結合によって自己集合的に組み上がることによって構築される多孔性配位高分子 (PCP) は吸蔵材、分離材、触媒材料として高い特性を示すことが明らかになってきており、近年活発に研究が行われている。この PCP は金属イオンと有機配位子の組み合わせによって多種多様な構造体を設計することが可能であり、新規構造体の合成とその吸着特性に関する研究が精力的に行われてきた。多孔性材料においては化合物自体の特性以外にマクロな外形が吸着特性や触媒能にも大きな影響を与えることが指摘されており、新規化合物の合成に加えて、そのマクロ構造を制御する手法の開発も重要な課題となる。</p> <p>本論文は、PCP のマクロ構造を制御する手法および得られた材料の特性評価に関する研究成果をまとめたものであり、序論、及び本論 (八章) から構成される。具体的には、まず PCP を用いたコアシェル型構造、中空構造の合成手法を確立し、その吸着特性の向上および複合機能の評価について論じている。さらに、電極表面上で PCP を薄膜化する手法を確立し、イオン貯蔵能およびガスセンサーとしての特性について記述している。</p> <p>序論は、PCP を用いてマクロ構造を構築するために有効だと考えられる手法を例を挙げて記述した。さらにマクロ構造を構築することによって期待される機能の向上、新規物性についても言及している。そして PCP の歴史的背景と発展、マクロ構造の制御方法を確立することによってもたらされる新たな可能性と今後の展望を簡潔に述べている。</p> <p>第一章では、Zn-PCP: $[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ の結晶表面に同形の骨格構造を有する Cu-PCP: $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ 結晶を成長させコアシェル型結晶の合成を行った (ndc: 1,4-naphthalenedicarboxylate, dabco: 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane)。得られたコアシェル型 PCP は放射光施設 (SPring-8) を用いた表面 X 線回折測定によって、コア結晶とシェル結晶の構造解析を行った。Zn-PCP と Cu-PCP の格子定数の差によって生じた歪みにより、シェル結晶である Cu-PCP は面内方向に回転して成長していることが明らかとなった。</p> <p>第二章では、コア結晶 ($[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$) とシェル結晶 ($[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{dpndi})]_n$) で配位子の長さを変えることによって意図的に格子が一致する面を限定し、面選択的なエピタキシャル成長を行った (dpndi = <i>N,N'</i>-di(4-pyridyl)-1,4,5,8-naphthalenetetracarboxydiimide)。コア結晶の 2 面のみにシェル結晶が成長することによって、サンドウィッチ型の複合結晶が得られた。得られたサンドウィッチ型 PCP は放射光施設を用いた表面 X 線回折測定によってコア結晶とシェル結晶の構造相関を明らかにした。</p> <p>第三章では、複数の機能を統合した多重機能型コアシェル PCP の開発を行った。高い貯蔵能を有する PCP ($[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})]_n$) をサイズ選択性を有する PCP ($[\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{dabco})]_n$) で被覆し、コアシェル型結晶を合成した (bdc = 1,4-benzenedicarboxylate、adc = 9,10-anthracenedicarboxylate)。このコアシェル型 PCP</p>			

京都大学	博士 (工 学)	氏名	平井 健二
<p>では、シェル結晶が直鎖アルカン分子のみを選択的に取り込み、コア結晶が取り込んだアルカン分子を大量に貯蔵することがわかった。サイズ選択性と高い貯蔵能は単一の PCP で両立することは困難であり、異なる PCP を複合化することによって多重機能化が可能となることが明らかとなった。</p> <p>第四章では、発光性の PCP ($[\text{Zn}_2(\text{adc})_2(\text{dabco})]_n$) を PCP($[\text{Zn}_2(\text{abdc})_2(\text{dabco})]_n$)で被覆し、コアシェル型結晶を合成した (abdc = 2-amino-1,4-benzenedicarboxylate)。このシェル結晶中に存在するアミノ基と無水カルボン酸を反応させることによって、結晶中にフリーのカルボキシル基を導入した。これによってシェル結晶は塩基性の分子 (特にジメチルアニリン) を選択的に取り込むようになった。シェル結晶がアニリン系配位子を選択的に取り込み、取り込まれた分子とコア結晶に用いたアントラセンジカルボン酸がエキサイプレックス発光を示す。結晶センサーとして機能することが明らかとなった。</p> <p>第五章では、2次元構造を有する $[\text{Zn}(\text{nip})(\text{dpndi})]_n$ と $[\text{Zn}(\text{nip})(\text{bpy})]_n$ の結晶の複合化を行った (nip = 5-nitroisophthalate、bpy = 4,4'-bipyridyl)。これらの PCP はあるガス圧力に達すると構造変化を伴い、吸着を開始するゲートオープン型吸着挙動を示す。複合化された二つの PCP は界面を通して構造変化に影響を及ぼし合い、吸着挙動が変化することが明らかになった。</p> <p>第六章では、鑄型となる PCP ($[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{bpy})]_n$) が溶出する過程と、$[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})]_n$ が鑄型表面で結晶化する過程を並行して起こすことによって、PCP の中空構造を得ることに成功した。この現象は、物質移動量の差 (ここでは溶液中に移動していく ndc と溶液中から結晶化する bdc の差) によって中空構造が形成されたと考えられる。また、得られた中空構造は結晶内部まで密に詰まった通常の結晶よりもガス分子の拡散速度が早くなると考えられるため、吸着特性の評価を行った。</p> <p>第七章では、酸化還元活性な PCP ($[\text{Zn}(\text{Fcdc})(\text{bpy})]_n$) を電極表面上で薄膜化し、イオン貯蔵能の評価を行った (Fcdc = 1,1'-ferrocenedicarboxylate)。電極上の PCP は電位に応答して酸化還元反応を起こすため、カウンターイオンを細孔中に取り込むことが明らかとなり、イオン貯蔵を指向した電極被覆材料としての可能性を示した。</p> <p>第八章では、重量変化を振動数の変化として検出する Quartz Crystal Microbalance (QCM) の基板表面上に PCP ($[\text{Zn}(\text{nip})(\text{bpy})]_n$) を固定し、ガスセンサーの開発を行った。PCP はガス分子を吸着し、重量が増加するため、QCM と統合することによってガスセンサーとして機能する。また固定する PCP の配向を制御することによって、吸着速度を向上させることに成功した。</p>			

氏名	平井 健二
----	-------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、多孔性配位高分子 (PCP) の結晶の集積状態、積層状態を制御することによって、複合粒子、薄膜、中空粒子の作成を行い、その生成機構の解明並びに機能評価を行った。得られた主な成果は次のとおりである。

(1) コア PCP 結晶の表面に同形の PCP をエピタキシャル成長させることによって、コアシェル型粒子の合成に成功した。得られたコアシェル結晶に於けるコア結晶とシェル結晶の構造相関を表面 X 線回折によって明らかにした。またコア結晶とシェル結晶のそれぞれに異なる機能をもたせることによって、複数の機能を一つの粒子の中に統合することが可能となった。これにより、直鎖の炭化水素を選択的に貯蔵することに成功した。

(2) 直方体の PCP 結晶を有機配位子を溶解させた溶液中で加熱することによって PCP の中空粒子の合成に成功した。加熱によって配位子の交換が起こり、結晶化する配位子よりも溶出する配位子の量が多いため、直方体の粒子が中空化されることが明らかになった。配位子の交換によって PCP の安定性は向上しており、吸着量も増加することが分かった。さらに得られた中空粒子はガス分子の拡散距離が短くなるため、吸着速度が速くなることが明らかになった。

(3) 電極基板上で PCP を結晶化させることによって、薄膜の合成を行った。酸化還元活性な PCP 薄膜では電位に応答し、イオンの吸脱着を行うことに成功した。また、重量変化を振動数の変化として検出する Quartz Crystal Microbalance (QCM) の基板表面上で PCP を固定し、ガスセンサーの開発を行った。PCP はガス分子を吸着し、重量が増加するため、QCM と統合することによってガスセンサーとして機能する。また固定する PCP の配向を制御することによって、吸着速度を向上させることに成功した。

以上本論文は、PCP 結晶のマクロな構造 (外形、集積状態、積層状態) を制御する手法と機能評価について体系的に論じており、その成果は今後の材料設計に関し基礎的な知見を得たものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 25 年 1 月 29 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行い、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。