

京都大学	博士 (工学)	氏名	秋山 穰慈
論文題目	Studies on Synthesis and Application of Water Durable Porous Coordination Polymers (水に安定な多孔性配位高分子の合成および応用)		
(論文内容の要旨)			
<p>本博士論文では、水に安定な多孔性配位高分子の合成、機能およびその応用についての研究成果を記述している。多孔性配位高分子は、有機配位子と金属イオンまたは金属クラスターが配位結合で連結した、結晶性の多孔性材料であり、均一な骨格に基づく高い比表面積を有する。多孔性配位高分子はその材料設計の自由度が非常に高く、細孔の壁面に反応サイトを導入したり、構造に柔軟性を持たせるなど、様々な物理的、化学的特性を設計して合成する事が可能であり、その物質の多様性から様々な材料分野での応用が期待されるものである。その一方、多孔性配位高分子の最大の弱点は、高い比表面積を有する構造体では、水分を吸着することで、その細孔構造が崩壊してしまうものが多いという点である。本博士論文ではその課題を克服可能な、水に安定な多孔性配位高分子の合成を行い、デシカントや吸着式ヒートポンプといった水蒸気吸着材への応用、セルロースの加水分解や糖の異性化反応を検討した。本研究で得られた知見は、多孔質材料の従来用途である吸着・分離に限らず、水を溶媒とするクリーンな触媒反応やプロトン伝導材料への展開が期待できる。本博士論文は、下記の本論6章から構成されている。</p> <p>第一章の序論では、多孔性配位高分子の背景及び特徴について述べるとともに、水に安定な多孔性配位高分子の応用利用が期待できるデシカント除湿、吸着ヒートポンプ、セルロースの加水分解反応、グルコースの異性化反応、プロトン伝導材料の技術的背景及び課題について述べている。また、それら背景を踏まえ、本論文の課題や研究戦略について述べている。</p> <p>第二章では、クロムイオン及びトリメシン酸から成る、高比表面積で水に安定な多孔性配位高分子 (MIL-100) を合成し、その水蒸気吸着特性について解析している。この多孔性配位高分子が低相対圧領域 (<math>P/P_0 &lt; 0.6</math>) で多量の水蒸気を吸着し (<math>0.6 \text{ g/g}</math> 以上)、また <math>80^\circ\text{C}</math> 以下の温度で吸着した水を脱着することが可能であることを明らかにしている。また、水蒸気を2000回吸脱着させる繰り返し耐久試験を行い、その吸着特性は変化しないことを確かめ、吸着ヒートポンプやデシカント除湿用の吸着材として有用な材料であることを明らかにしている。</p> <p>第三章では、クロムイオン及び2-スルホテレフタル酸を用いて、非配位のスルホン酸基を有する多孔性配位高分子を合成し、構造解析並びに物性測定を行っている。この多孔性配位高分子は高い比表面積 (<math>2000 \text{ m}^2/\text{g}</math>) を有し、熱水に対しても安定である。また細孔表面にブレンステッド酸点を有しており、この酸点を利用すれば固体酸触媒として利用できることを見出し、実際にセルロースの加水分解反応を実施し、セルロースを、単糖及び二糖へ変換できることを明らかにしている。</p> <p>第四章では、多孔性配位高分子の吸着力を系統的に制御することを目的に、クロムイ</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	秋山 穰慈
<p>オン及びテレフタル酸から成る、高比表面積で水に安定な多孔性配位高分子 (M I L - 1 0 1) のテレフタル酸部の官能基 (<math>-H</math>, <math>-NO_2</math>, <math>-NH_2</math>, <math>-SO_3H</math>) が異なる 4 種類の多孔性配位高分子を合成し、その水蒸気吸着特性と官能基の効果について解析している。親水性の置換基 (<math>-NH_2</math>, <math>-SO_3H</math>) を導入することで、水蒸気吸着等温線は無置換である M I L - 1 0 1 と比較し、低湿で立ち上がり、疎水性の置換基 (<math>-NO_2</math>) を導入することで、水蒸気吸着等温線が高湿で立ち上ることを示し、多孔性配位高分子の水の吸着力を制御できることを明らかにしている。</p> <p>第五章では、第二章～四章で合成した、ルイス酸点を有し、且つ水に安定な多孔性配位高分子 (M I L - 1 0 0, M I L - 1 0 1 及びその誘導体) を用いて、グルコースからフルクトースへの異性化反応を行っている。異性化の転化率は細孔のサイズ及びルイス酸点の強度に大きく依存し、最適な材料では酵素を超える選択性を有することを明らかにしている。また、固体酸触媒は繰り返し利用でき、塩酸と合わせて使用することでアミロースから直接、フルクトースへの変換が可能であり、本物質が非常に実用的物質であることを示している。</p> <p>第六章では、配位子として 5 - スルホテレフタル酸を用いて、フリーのスルホン酸基を有する、3 種類の新規多孔性配位高分子を合成し、それぞれの材料のプロトン伝導性について解析している。1 番伝導性に優れた材料では室温、60% の湿度条件で <math>3.9 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}</math> と非常に高いプロトン導電性を示すことを明らかにした。</p>			

## (論文審査の結果の要旨)

多孔性材料を用いた水吸着及び水を溶媒とする触媒反応は、その産業上の重要性から、多孔性配位高分子を含む様々な多孔性材料を用いて精力的に研究が行われている。本論文は、水に安定な多孔性配位高分子の設計、合成および用途展開を検討した成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

(1) 高比表面積で水に安定な多孔性配位高分子 (MIL-100、MIL-101 及びその誘導体) を合成し、その水蒸気吸着特性について示した。これらの多孔性配位高分子は、低相対圧領域 ( $P/P_0 < 0.6$ ) で多量の水蒸気 (MIL-100:  $0.6 \text{ g/g}$ , MIL-101:  $1.3 \text{ g/g}$ ) を吸着でき、また  $100^\circ\text{C}$  以下の温度で吸着した水を脱着できることから、低温排熱を利用した吸着ヒートポンプやデシカント除湿用の吸着材として有用な材料であることを示した。また、細孔内のカウンターアニオン、配位子の置換基を変えることで、水蒸気吸着をの立ち上がり位置を調整できることを明らかにした。上記の多孔性配位高分子は、その優れた吸着特性は従来の吸着材料をしのぐものであり、既存の水蒸気吸着材料より高性能な多孔性物質を多孔性配位高分子によって創出できることを示す結果である。

(2) (1) の水に安定な多孔性配位高分子を用いた固体酸触媒反応について評価を行い、水中で固体酸として機能すること示した。ブレンステッド酸点を利用したセルロースの加水分解反応や、ルイス酸点を利用したグルコースからフルクトースへの異性化反応の結果は、これまでほとんど着目されていなかった、多孔性配位高分子を用いた、水を溶媒とするクリーンな触媒反応への展開が可能であることを示す結果である。

以上本論文は、水に安定な多孔性配位高分子の合成と応用について論じており、その成果は今後の多孔性材料全般の設計や用途展開に関し有用な知見を得たもので、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27年2月20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。