

京都大学	博士 (工学)	氏名	WANG ZAOMING
論文題目	<p>Studies on Porous Soft Materials Based on Linked Rhodium-Organic Cuboctahedra (ロジウム含有金属錯体立方八面体の集合体に基づく多孔性ソフトマテリアルに関する研究)</p>		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>多孔性材料は、吸着、貯蔵、分離、精製、触媒などの様々な用途に広く使用されている我々の生活に欠かせない重要な材料である。多孔性配位高分子 (Metal-organic frameworks: MOFs) に代表される既存の多孔性材料は、高い結晶性に起因する制御されたナノ空間を有する。しかしながら、その結晶性のため加工性が低く、その形態の制御が課題である。一方で、ナノ空間有する多孔性有機高分子に関する研究 (Polymers with intrinsic microporosity: PIMs など) も盛んに行われている。この材料は高い溶解性のため加工性を有するが、非晶質であるためマイクロ孔レベル (2 nm 以下) の細孔構造を制御することは困難であった。すなわち、ナノ空間の高いデザイン性と材料としての高い加工性の両方を持ち合わせる新しい多孔性材料の設計指針を提案することが求められている。申請者は博士課程研究において、ロジウム含有金属錯体多面体 (Metal-organic polyhedra: MOPs) という安定なナノ空間を持つ分子を構築素子として用いることで、この課題に取り組んだ。具体的には、MOP 分子の集合状態を制御することで、階層構造を持つ新しい非晶質多孔性材料の創成を行った。特に、分子集合体制御手法の開発、分子集合体を形成する媒質 (連続相) を含めたソフトマテリアルとしての材料群の開発を行った。本論文はこれらの研究結果についてまとめたものであり、序論及び本論 (五章) から構成される。以下にその概要を示す。</p> <p>序論では、これまでの多孔性ソフトマテリアルの研究について概観し、その利点及び問題点を述べた。その問題点を解決しうる、ナノ空間デザイン性と材料加工性を持ち合わせた新しい多孔性材料の設計指針を提案した。</p> <p>第1章では、ロジウム含有立方八面体 MOP を有機配位子によって連結し得られる、MOP ネットワークの構造制御手法を開発した。MOP とビスイミダゾール系連結配位子により重合させると、MOP ネットワークがコロイド粒子として形成し、さらにコロイド粒子間が連結されコロイドネットワークを与える。この階層構造は溶媒を保持しゲルとして得られる。本章では、得られたゲルの溶媒を交換する手法 (Aging 手法) により、MOP ネットワーク中の配位平衡を変化させることで、MOP ネットワーク構造、特に架橋度の制御に成功した。得られた階層構造を、小角 X 線散乱測定、陽電子消滅法、窒素吸着測定など様々な手法で解析した結果、Aging が進むにつれて、MOP ネットワークの架橋度が増加し、MOP そのものが持つ内部空間に加え、MOP 間に存在するマイクロ孔が増加することを明らかにした。従来の非晶質材料では困難であった多孔性、特にマイクロ/メソ孔サイズの空間制御を実現した。</p> <p>第2章では、水を媒質として含む MOP ヒドロゲルの合成に成功した。これまでに報告されている MOP 集合体に基づく多孔性ゲルは、有機溶媒を用いて合成されており、その媒質の多様性を向上させることが課題であった。申請者は、MOP 分子表面を水酸基で修飾し、その部分的脱プロトン化により高い親水性を持つ MOP の合成に成功した。この親水性 MOP を用いてビスイミダゾール系連結配位子との反応により階層構造を構築し、水を媒質として含む MOP ヒドロゲルの合成に成功した。</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	WANG ZAOMING
<p>第3章では、第2章にて見出した水酸基修飾 MOP の脱プロトン化により生成する電荷を利用した MOP ネットワーク構造制御手法を開発した。段階的脱プロトン化により MOP 分子そのものの電荷を 0 から-12 まで制御し、水中での MOP 分子間の静電反発を調整することができる。ビスイミダゾール系連結配位子を用いた MOP 分子の集合化と、この静電反発の間に競合状態を作ることで、これまで一義的に決まっていた架橋度を制御することができた。具体的には、MOP に配位するビスイミダゾール系配位子の数、ビスイミダゾール系配位子の種類を変化させること、すなわち MOP ネットワークの多様性を生み出すことに成功した。これにより、異なる多孔性 (MOP 間に存在するマイクロ/メソ孔) と剛性 (ゲル材料としての硬さ) を有する MOP ヒドロゲル及びエアロゲルを合成することが可能になった。</p> <p>第4章では、ゲル中に気体を吸着可能な真空状態の内部空間を導入した、真の意味での多孔性ソフトマテリアルの開発に成功した。これまでに合成されてきた MOP や有機ケージの集合体に基づく多孔性ゲルは、そのガス吸着機能を評価するためには連続相に存在する溶媒を除去し空気へと変換した、エアロゲルとして評価する必要があった。これは、多孔性ソフトマテリアル内部にガス吸着が可能な空間を生み出すためには、加熱及び真空引きによって材料内部に真空状態を作り出す必要がある。現状すべての多孔性ゲルはこの操作によりその特性が大きく変化する。申請者は、ゲルに含まれる合成時の溶媒 (DMF) を MOP の内部空間サイズより大きく、高沸点を持つ液体分子へと交換する手法を開発した。ここでは、様々なイオン性液体、高分子液体を用いて新しい多孔性ゲルを合成した。実際に、加熱及び真空引きをしても、媒質が除去されることはなく、ゲル状態を維持した。実際に、室温における二酸化炭素吸着測定を行ったところ、媒質のみの液体に比べて、多孔性ゲルは数倍の二酸化炭素を吸着することを明らかにした。これは、MOP 内部空間から合成時溶媒は除去され真空状態を作り出した一方で、交換された高沸点溶媒分子が内部空間に侵入できなかったことに起因していることをシミュレーション及び陽電子消滅法により示した。この材料は、ソフトマテリアルとしてのゲル状態で気体を吸着する多孔性ソフトマテリアルである。</p> <p>第5章では、MOP ネットワークの階層構造を高分子膜中へと転写した、新しい膜材料である階層性ハイブリッド膜の開発に成功した。一般的に、多孔性材料と有機高分子をハイブリッド化し複合膜を形成する手法 (混合マトリクス膜とよばれる) は、分離膜の開発において近年盛んに研究されている。しかしながら、ポリマー内で多孔性材料の分散を制御することは困難であり、凝集が頻繁におこり、膜の機械的強度の低下、分離能の低下がおこる。申請者は、MOP ゲルにおいて階層構造が制御されている点に注目し、連続相を液体から有機高分子へと変換することで、膜中においても多孔性材料の配置・配列を制御できると考えた。実際に、第1-4章で示した媒質交換方をさらに発展させることで液体中のみならず固体膜中へ MOP 階層空間構造を転写する手法を開発した。具体的には、ゲル中の合成時の媒質を、有機溶媒に溶解した有機高分子溶液と変換し、その後有機溶媒を揮発させ除去することで、ゲル中の MOP ネットワーク階層構造を維持したまま、有機高分子を媒質とした膜の形成に成功した。この階層構造により、同様に作成した混合マトリクス膜に比べて、階層性ハイブリッド膜は、高い膜強度、高いガス分離能、高いガス透過能を持つことを明らかにした。</p>			

氏名	WANG ZAOMING
----	--------------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、ロジウム含有金属錯体多面体 (Metal-organic polyhedra: MOP) という安定なナノ空間を持つ分子を構築素子として用い、分子集合状態制御法の開発及び媒質である連続相を含めた材料設計による多孔性ソフトマテリアルの開発を行った成果について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. MOP の階層構造を有する多孔性ゲルに対し、媒質交換を用いた Aging 手法を開発し、ゲル内部に存在する MOP が有機配位子によって連結された MOP ネットワーク構造の制御に成功した。この方法により、従来の非晶質材料では困難であった多孔性、特にマイクロ/メソ孔サイズの空間構造制御を実現した。

2. MOP 分子表面を水酸基で修飾し、その部分的脱プロトン化反応により親水性が高い MOP の合成に成功した。この親水性 MOP を用いて階層構造を構築し、水を媒質として含む MOP ヒドロゲルの合成に成功した。

3. 水酸基修飾 MOP の段階的脱プロトン化反応により MOP 上の電荷を制御することで、MOP 間の静電反発と連結配位子による MOP ネットワーク形成の間に競合を生み出し、MOP ネットワーク構造の制御に成功した。これにより、様々な連結配位子の導入、また架橋度の制御に成功し、非晶質材料中におけるマイクロ/メソ孔サイズの空間規則性の制御を実現した。

4. ゲルに含まれる溶媒を MOP の内部空間サイズより大きく、高沸点な液体分子へと交換することで、加熱及び真空引きしてもソフトマテリアルとしてのゲル状態を維持できる多孔性ゲルの開発に成功した。実際に、このゲルは室温で二酸化炭素を吸着し、多孔性ゲルに存在する真空状態の MOP 内部空間が寄与していることを明らかにした。

5. MOP ゲルにおいて MOP 階層構造が制御されている点に注目し、連続相を液体から有機高分子へと変換することで、固体膜中において多孔性材料の配置・配列を制御した階層性ハイブリッド膜の開発に成功した。この階層空間構造により、一般的な分散手法により作成した MOP 混合マトリクス膜に比べて、高い膜強度、高いガス分離能、高いガス透過能を持つことを明らかにした。

本論文は上述の通り、MOP を構築素子とした多孔性ソフトマテリアルの創成及び機能開拓を行っており、学術上、實際上寄与することが少なくない。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、令和 4 年 2 月 22 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、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。