

# 学位審査報告書

（ふりがな） 氏名	さだきよ まさあき 貞清 正彰
学位（専攻分野）	博士（理学）
学位記番号	理博第 号
学位授与の日付	平成 年 月 日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	理学研究科 化学専攻
（学位論文題目）  Rational Designs of Acidic Metal–Organic Frameworks and Its Proton Conductivity and Selective Sorption Property  （酸性配位高分子の合理的な設計、およびそのプロトン伝導性と選択的吸着特性）	
論文調査委員	（主査） 北川 宏 教授 植田 浩明 准教授 矢持 秀起 教授

京都大学	博士 (理学)	氏名	貞 清 正 彰
論文題目	<b>Rational Designs of Acidic Metal–Organic Frameworks and Its Proton Conductivity and Selective Sorption Property</b> (酸性配位高分子の合理的な設計、およびそのプロトン伝導性と選択的吸着特性)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>配位高分子は、有機配位子と金属イオンが自己集積することによって形成され、有機物の多様性と無機物の優れた規則性を併せ持つ化合物群である。配位高分子は、その三次元骨格構造が有機配位子と金属イオンとの組み合わせによって自動的に決まるため、多様性と設計性に優れている。配位高分子の多くはナノ細孔を有する多孔性物質である。細孔の内表面には電荷移動活性な骨格や、水素結合が可能なサイトといった、様々な官能基による修飾が可能であり、ゲスト分子との多様な相互作用を自在に導入することができる。このような高い設計性、多様性、規則性、相互作用の自在制御性といった特徴を有することから、配位高分子の様々な物性・機能の探索が近年盛んに行われている。これまで幅広い分野にわたって、気体分子の分離や選択吸着、磁性、触媒といった数多くの物性・機能について研究がなされているものの、電子やイオンによる電気伝導性についての研究は多くない。</p> <p>固体プロトン伝導体と呼ばれる物質群は、固体中に拡散可能な水素イオンを持ち、それらが固体中を伝導する物質であり、燃料電池の電解質への応用が図られている。基礎研究としても、固体中におけるプロトンのダイナミクスに関して幅広い研究がなされている。プロトン伝導体をはじめとする固体中に乖離性の酸を有する物質は、一般に固体酸と呼ばれている。これまでに、有機ポリマーである Nafion や、無機固体である硫酸水素セシウムなどといった固体酸が主な研究対象となっている。しかしこれらにはそれぞれ、規則性の低さや多様性の低さといった問題点があり、固体酸の研究対象として不十分であった。本論文では、新たな固体酸物質の研究対象として規則性と多様性に優れている配位高分子に着目し、多くの物質開発を行うと共に、それらのプロトン伝導物性について明らかにしている。そもそも配位高分子中に酸を導入する手法は、これまでに確立されておらず、本論文ではまず、配位高分子に酸性基を導入する方法を新たに設計している。シュウ酸配位子を用いた新規酸性配位高分子を数多く合成し、構造の同定及びそれらが示すプロトン伝導性や、選択的吸着特性の研究について報告している。</p> <p>以下で、本研究で設計・合成された化合物の研究について述べる</p> <p>1. 高プロトン伝導性配位高分子の設計および合成</p> <p>酸性基を配位高分子に導入する手法として、3つの型を提案した。それに基づいて、カチオンの導入 (I型) と酸性分子の包摂 (III型) が可能であるシュウ酸架橋二次元配位高分子を対象物質として用いている。水熱合成により合成した新規配位高分子は、<math>(\text{NH}_4)_2(\text{adp})[\text{Zn}_2(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}</math> (adp = アジピン酸; ox = シュウ酸イオン) の組成を有し、単結晶X線構造解析により結晶構造を決定している。プロトン伝導度は湿度制御下でのインピーダンス測定により評価し、室温・加湿下において約 <math>10^{-2} \text{ S cm}^{-1}</math> という実用化されているNafionに匹敵する高い伝導性を見出している。また、その結晶構造と活性化エネルギーの値から、配位高分子中におけるプロトン伝導の機構について詳細に議論している。</p> <p>2. ゲスト置換によるプロトン伝導性への影響</p> <p>高プロトン伝導性配位高分子 <math>(\text{NH}_4)_2(\text{adp})[\text{Zn}_2(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}</math> の構成要素である、アンモニウムイオンを非プロトン性のカリウムイオンに置換した、新規配位高分子 <math>\text{K}_2(\text{adp})[\text{Zn}_2(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}</math></p>			

を合成し、単結晶 X 線構造解析により結晶構造を決定している。これらは同形の結晶構造を持ち、これらの伝導度を比較することによって、化合物中のアンモニウムイオンがプロトン伝導性に及ぼす影響について議論している。また、水分子が脱離した構造についても明らかにし、伝導度測定の結果から、水素結合ネットワーク構造の変化によってプロトン伝導性が変化することを見出している。

### 3. 高プロトン伝導性配位高分子中でのプロトンダイナミクス

高プロトン伝導性配位高分子  $(\text{NH}_4)_2(\text{adp})[\text{Zn}_2(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  中のプロトン運動について明らかにするために、国内および海外の施設において中性子散乱実験、比熱測定および低温での単結晶 X 線構造解析を行っている。中性子散乱実験では、高速で運動するプロトンに由来する準弾性散乱スペクトルの観測し、その半値幅の散乱ベクトル依存性から、伝導機構について議論を行っている。また比熱測定において、86 K にプロトンの運動に由来する相転移が存在することを見出しており、比熱測定から算出された転移エントロピーと、相転移前後での結晶構造解析の結果から、その相転移の機構について議論している。

### 4. 水酸基認識能を有する配位高分子の設計および合成

酸性基の導入により、水素結合ドナーおよびアクセプターサイトが同時にゲスト分子に相互作用する新規配位高分子  $(\text{H}_2\text{dab})[\text{Zn}_2(\text{ox})_3]$  ( $\text{H}_2\text{dab}$  = 1,4-ジアニモニウムブタン) を設計・合成し、吸着選択性について評価している。吸着選択性は吸着等温線測定によって行い、水酸基を有するゲスト分子に対して顕著な選択性を示すことを見出している。水を吸着した試料の構造を単結晶 X 線構造解析により、メタノールを吸着した試料の構造を粉末 X 線回折による Rietveld 解析によりそれぞれ明らかにし、吸着選択性と構造との関連を議論している。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

当該論文は、配位高分子に酸性基を導入するという新たな手法の確立によって、従来の固体酸系には無い、規則性と多様性を持った配位高分子を用いた固体酸物質の開発を行ったという点で、極めて新規性が高い。また、配位高分子と固体酸の両分野に跨った材料開発であるという点で、それらの分野への波及効果は極めて大きい。さらに、新規配位高分子の設計や合成という合成化学における重要性だけではなく、配位高分子で初めて、広い時間範囲での中性子準弾性散乱によるプロトンの運動を観測するなど、プロトン伝導性配位高分子という新たな物性研究領域での研究手法の開拓を行ったという点も高く評価される。本論文の内容は、既に 2 報が海外の一流学術雑誌に掲載されており、その研究内容の新規性と重要性は既に世界の研究者から高く評価されている。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値のあるものと認める。平成 24 年 1 月 18 日論文内容とそれに関連した口頭試問を行った。その結果合格と認めた。

要旨公開可能日： \_\_\_\_\_ 年 \_\_\_\_\_ 月 \_\_\_\_\_ 日以降