

京都大学	博士 (工学)	氏名	FAN Zeyu
論文題目	Investigation of Optical Properties and Porosities of Coordination Polymer Glasses (配位高分子ガラスにおける光学特性及び多孔性に関する研究)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、配位高分子ガラスにおける光学特性及び多孔性に関する研究をまとめたものである。</p> <p>配位高分子 (以後 Coordination polymer、CP) は、金属イオンまたはクラスターのいずれかの無機ノードと架橋性の有機配位子から構成される。構造中においてこれらビルディングブロックを多様に選択でき、これまでガス貯蔵・分離、センシング、触媒、薬物送達、伝導、フォトンクスなどに応用されている。CP はその構造的、熱力学的特性に基づいて、結晶とアモルファスに分類される。これまではほとんどの研究が結晶相を対象としてきた。一方で近年、結晶の一部が固体-液体-ガラス転移を示すことが示され、ガラスや液体といったいわゆる不規則系への興味が高まっている。特に CP ガラスに内在する組成や構造を制御し、CP 結晶や従来のガラスでは得られない非晶質機能の発現が期待されている。一方、CP ガラスを構成する金属イオンおよび有機配位子の組み合わせは限られており、特に有機配位子はイミダゾールやトリアゾールといったアゾール系に限定されてきた。ガラス一般が示す大きな特徴である高い成形加工性や組成の自由度に加え、光学特性や多孔性といった複合機能の制御を行うためには、新たな CP ガラスの設計指針の獲得が必須である。</p> <p>本研究は上記課題を念頭においた上で、主に一次元鎖状構造を持つ CP 結晶を前駆体として様々な CP ガラスの合成手法を開発し、それらの相転移挙動や力学特性の理解と光学特性および多孔性の制御に関して成果をまとめたものである。結晶-ガラス転移や非多孔性-多孔性転移といった構造変化について放射光 X 線回折を軸に据えた様々な解析を用いて定量的に議論し、CP ガラスにおける光学・多孔性の機能制御において新たな手法開拓を行った。</p> <p>第 1 章では、<math>\text{Ag}^+</math>、<math>\text{Cu}^+</math>、<math>\text{Au}^+</math> といった <math>d^{10}</math> 金属イオンとシアン化物イオン、トリフェニルホスフィンからなる一次元鎖状の結晶を前駆体とし、熔融急冷法とメカニカルミリング法を用いて発光性ガラスを合成した。これらガラスの熱力学および発光特性は、構造中の金属イオンの組み合わせによって制御される。得られたガラスは熱的に安定であり、ホットプレス法によって 1 センチメートル以上のバルクガラスとして調製できることを示した。これらは可視から近赤外領域にわたり 80% 以上の高い透明性を示し、室温で強い <math>d^{10}</math> 由来の緑色発光を示した。得られたガラスは、結晶状態よりも短い蛍光寿命を示した。これは、無秩序なネットワーク構造において、分子運動の増大とともに構造欠陥が増加したためと考えられる。この発光特性および可逆的な結晶-ガラス転移の挙動を利用し、レーザー照射によるガラスへの光熱効果により、バルクガラスにおいて局所的なガラス-結晶転移を誘起させることに成功した。</p> <p>第 2 章では、<math>\text{Cu}^+</math> および 4, 5-ジシアノイミダゾールからなる三次元配位高分子結晶に対し、ボールミルを用いて得られるガラス相およびその結晶化について検討した。ガラスの構造は FT-IR、放射光 X 線吸収、および全散乱に基づく二体分布関数解析によって評価し、結晶で見られるネットワーク構造がガラス中においても大部分維持されることを確認した。このガラスに対して温度、圧力、溶媒蒸気暴露などのいくつかの外部刺激を与えることでガラス-結晶転移の誘起を検討したところ、アセトニトリル蒸気を晒したときに当該転移が起こることが分かった。</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	FAN Zeyu
<p>この現象を定量的に評価するためガス吸着等温線測定によってその転移を司る条件を明らかとし、また結晶化後の構造は前駆体である三次元構造に戻ることを見出した。</p> <p>第 3 章では、高い構造密度を有し多孔性を持たない一次元鎖状結晶構造 [<math>\text{Ag}_2(\text{cis-dbe})(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2</math>] および [<math>\text{Ag}_2(\text{cis-dbe})(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2</math>] (<math>\text{cis-dbe} = \text{cis-1,2-dicyano-1,2-bis(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)ethene}</math>) を前駆体として用い、ガラス化に伴う多孔性の発現を検討した。アルゴン雰囲気におけるボールミルの条件を好適化することにより、ガラス相が得られることを示した。またこのガラス形成過程において一次元構造のパッキングが緩和されることにより、結晶相では見られなかったガス吸着挙動を示すことを見出した。このガス吸着挙動は内部の配位子およびアニオン由来の相互作用に依存し、酸性度の高いアセチレンは吸着するが、同程度のサイズを有する二酸化炭素は吸着しない。この多孔性および化学的相互作用を解明するため、結晶およびガラスにおいて熱膨張特性解析と固体 NMR を利用した緩和時間測定によってその動的挙動を評価した。その結果ガラスが高い運動性を有し、ガス拡散を促進できることが支持された。またガラス試料においても、<math>\text{cis-dbe}</math> が示す可逆的フォトクロミズムは保持され、結果、多孔性とフォトクロミズムを同時に発現する多機能性ガラスであることを示した。</p> <p>第 4 章では、メルトクエンチやボールミル法といった既知のガラス化手法に加え、新たな合成法の提案を目的とした。第 1 章で用いた <math>d^{10}</math> 金属イオンとシアン化物イオン、トリフェニルホスフィンからなる一次元鎖状 CP 結晶を用い、結晶内部に存在する結晶溶媒を加熱によって除去することに由来するガラス化の手法 (脱溶媒法) を提案した。結晶溶媒を一次元鎖間に持つ結晶を加熱し、脱溶媒を促すことで、ガラス相を直接得られることを見出した。ガラスの構造は放射光 X 線、熱分析、分光を用いて複合的に解析した。このガラスは高いフラジリティ (粘度の非アレニウス温度依存性) を示し、示差走査熱量測定および動的粘弾性分析によってその挙動を定量的に評価した。これら特性の理解のもと、無加圧で透明かつ粒界を持たないモノリスの調整が可能であることを示した。ガラスが示す高いフラジリティは、代表的なガラスであるシリカガラスよりも大幅に低く、一方で汎用的な有機高分子ガラスの値と同等であることが分かった。ガラスに内在する一次元性がもたらす力学特性としてその独自性を示した。</p> <p>第 5 章では、結晶性 CP で最も用いられる架橋性ジカルボン酸配位子を組成として有する CP ガラスの合成を試みた。架橋性カルボン酸は遷移金属イオンとの結合力および指向性が強いことから結晶構造の形成には有利であるが、内部自由度の高いガラスを形成するには不利とされてきた。本章ではジカルボン酸配位子および様々な遷移金属イオンで架橋された多孔性 CP ガラスの合成を目的とし、第 4 章で開発した脱溶媒法を水和された CP 結晶前駆体に適用することで、様々なガラスの合成を実現した。脱溶媒過程で起こる結晶→ガラス構造転移は <i>in-situ</i> 粉末 X 線回折、赤外分光法、放射光 X 線 (吸収・全散乱) 等の分析を併用することによって明らかとした。この脱溶媒法を元に、広く結晶構造データベース (CCDC) から 6 つの前駆体を抽出し、適用したところ、それぞれジカルボン酸からなるガラスの合成に成功した。いずれも粒界のない緻密なモノリスをセンチメートルスケールで調製でき、さらにガラスの構造と組成に起因したマイクロ多孔性構造および力学特性 (ヤング率・硬度) を示すことを明らかとした。</p>			

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、ガラスを形成するための Coordination polymer (CP) 結晶の合理的な設計・選択指針と、CP ガラスの光学特性と多孔性機能についてその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.  $d^{10}$  金属イオン、シアン化物イオンとトリフェニルホスフィンからなる一次元鎖状構造のガラスは常温で強い緑色発光を示すとともに、透明度 80%以上のバルクモノリスガラスを形成することを見出した。またモノリス表面では光熱効果により結晶化を局所的に誘起できることを示した。

2.  $Cu^+$ および 4,5-ジシアノイミダゾールからなる三次元配位高分子結晶に対してボールミルを用いてガラスを合成した。ガス吸着測定実験により、前駆体である多孔性結晶構造が緻密な非多孔質構造のガラスに変化することが分かった。またガラス-結晶転移を起こす外部刺激として溶媒蒸気との接触実験を各種検討したところ、アセトニトリル蒸気への暴露によって、ガラス-結晶転移を誘起できることを見出した。

3. CP の一次元鎖間相互作用をガラス化の過程で減少させることにより、マイクロ多孔性を発現させる手法を提案した。 $Ag^+$ からなる一次元鎖状構造の非多孔性 CP 結晶を前駆体としたとき、ボールミルによって誘起されるガラス化において、鎖同士のパッキングが緩和されることにより、ガス吸着能を示す多孔性構造に変化することを見出した。得られたガラスはその内部相互作用により、アセチレンを吸着するが、同等の特性・サイズを示す二酸化炭素を吸着せず、高い選択性を発現した。

4. 第 1 章で用いた  $d^{10}$  金属イオンからなる一次元鎖状構造を持つ CP 結晶に対し、従来用いられてきたメルトクエンチやボールミルによるミリング法ではなく、新たなガラス化の手法開発を行った。前駆体結晶に含まれる溶媒を適切な条件で脱溶媒させることで、直接ガラス相を合成する手法を見出した。得られた一次元性のガラスは高いフラジリティを示し、代表的なガラスであるシリカガラスよりも大幅に低い一方、汎用的な有機高分子と同等の値を示すことを確かめた。

5. 第 4 章でその有用性を確認した脱溶媒法を拡張し、架橋性ジカルボン酸配位子および第一遷移金属イオンからなる各種ガラスの系統的合成を行った。結晶溶媒を含む前駆体の組成や形状を適切に選択することにより、得られた合計 6 種類のガラスは様々なマイクロ多孔性や力学特性を制御できることを示した。この結果は広く CP 結晶で用いられるジカルボン酸構造のガラス化に成功した初めての例である。

本論文は、配位高分子ガラスのライブラリの拡張および光学特性や多孔性の機能制御において合成、評価両面において重要な知見を与えるものであり、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、令和 5 年 12 月 19 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。