

論文審査の結果の要旨

氏名 邢 俊飞

本論文は六章から構成されており，原子分解能電子顕微鏡（電顕）を用いた金属有機構造体(MOF)合成における反応中間体の動画撮影，および MOF 形成機構の解明について論じている．

第一章では，はじめに核形成と結晶成長からなる結晶化機構について論じており，これまでの様々な分析手段を用いた MOF 形成機構研究について，これまでの研究成果，および従来手法の問題点を論じている．そして，単分子実時間原子分解能電子顕微鏡(SMART-EM)イメージング法について，その特徴と利点を概説し，化学修飾カーボンナノホーンを化学釣り針として用い MOF 形成における微小中間体を捕捉し，SMART-EM 法により観察することで MOF の核形成機構を明らかにするという本研究の目的を説明している．

第二章では，亜鉛イオンとテレフタル酸から合成される MOF である MOF-2-DMF について，化学釣り針を用いた核前駆体クラスターの捕捉と，SMART-EM イメージングによる構造解析について述べている．二次元シート構造が溶媒分子を介して積層した結晶構造をもつ MOF-2-DMF の反応中間体を捕捉するため，テレフタル酸を釣り針部位として結合したカーボンナノホーンを合成した．合成したカーボンナノホーンを MOF 合成の溶液に共存させ，反応後に濾過，乾燥し原子分解能電子顕微鏡で観察することで，線形および四角形の構造をもった核前駆体クラスターの構造を観察することに成功した．四角形の像については分子モデリングと電顕像シミュレーションを用いて構造解析を行い，tetragonal knot を含む正方形構造であることを同定した．また観察されたクラスターのサ

イズの統計分析を行い、理論的に提唱される二段階核形成機構に従っていることを明らかにした。

第三章では、MOF-2-DMF 同様亜鉛イオンとテレフタル酸から合成され、三次元ネットワーク構造をもつ MOF-5 の核前駆体クラスターの SMART-EM イメージングについて述べている。MOF-2-DMF の時と同じ化学釣り針を用いて MOF-5 合成の反応溶液から核前駆体クラスターを釣り上げ、SMART-EM イメージングにより観察を行った。まず、MOF-5 合成の反応溶液中のクラスターサイズについて動的光散乱で分析した結果、1 nm サイズのクラスターが生成していることが示唆された。SMART-EM イメージングによる観察の結果、MOF-5 の核前駆体として、MOF-2 の場合と同様の線形、四角形のクラスターに加え、立方体型のクラスターが観察された。このクラスターについては、分子モデリングと電顕像シミュレーションを用いた構造解析により、三核の亜鉛部位からなる trigonal knot を含む立方体構造であることが示された。さらに、2-ヨードテレフタル酸を原料として同様の実験を行い、12 個の配位子と 24 個の亜鉛イオンからなる立方体型核前駆体クラスターを 1 オングストロームの位置精度で構造決定することに成功している。さらにヨウ素を含むクラスターについては SMART-EM 動画において非秩序構造から秩序構造へのダイナミックな構造変換が観察され、二段階核形成における構造再配列に対応する過程を可視化した。

第四章では、MOF-5 形成における核前駆体構造の経時変化を SMART - EM により追跡することで、MOF-5 の形成機構について述べている。また、MOF-2-DMF の解析結果を含めて総合的に解析し、亜鉛イオンとテレフタル酸からなる二種類の MOF の形成分岐のメカニズムについて考察した。

第五章では、SMART-EM 法で得られる分子動画の解析技術として、画像ブレを定量解析する手法の導入による高品質フレームの抽出方法について述べている。また、分子電顕像に近い視覚的印象を与える新しい分子モデリングのパラメータを考案し、Z2A モデルとして提唱した。

第六章では本論文のまとめと SMART-EM 法の将来展望について述べている.

なお, 本論文における各章の研究は中村栄一博士, 原野幸治博士, シュバイクハウザールカ博士, 岡田賢博士との共同研究によるものであるが, 研究計画および検討の主体は論文提出者であり, 論文提出者の寄与が十分であると認められる.

以上のように, 本論文は原子分解能電顕により MOF 形成の微小反応中間体の構造決定を行い, 分子レベルでの反応機構を明らかにした点で合成化学の観点から興味深いものである. また, 化学釣り針法による構造解析は化学反応中間体をひとつひとつ解析する新しい分析手法として, 社会的にも意義の大きいものであるといえる. したがって, 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.