

論文審査の結果の要旨

氏名 松岡 亮太

本論文は全 5 章からなる。第 1 章は研究の学術背景と目的、第 2 章は液液界面を利用したビス（ジピリン）一次元配位高分子の整列合成と単分子一次元鎖への分離および熱電・光電変換への応用、第 3 章は炭素—炭素結合のカップリング形成に基づく結晶性グラフィジインナノシートの液液界面合成および気液界面合成、第 4 章はトリフェニレンを主骨格内に組み込んだ炭素—炭素結合性 π 共役ナノシートの液相界面合成、第 5 章は研究結果の総括と今後の展望を述べている。以下に各章の概要を記す。

第 1 章は研究の学術背景と目的について説明している。近年様々な分野で新材料として期待される低次元ナノ物質が、その構築法で細かく分類され、応用例とともに網羅的に紹介されている。その中で、液相と液相、あるいは液相と気相の界面を利用したボトムアップ的構築法（＝液相界面合成法）が他の手法と比べ構造・機能性の拡張性に優れる点について、具体例を踏まえて述べられている。しかし一方で、液相界面で用いられたことのある構造モチーフが未だ少なく、本合成法の強みを十分に活かしていないことが指摘されている。論文提出者はこれを解決すべき問題点として掲げ、いくつかの新規構造モチーフに基づく低次元ナノ物質の液相界面合成に着手した。

第 2 章は、液液界面を利用したビス（ジピリナト）金属一次元配位高分子の整列合成と単分子一次元鎖への分離および熱電・光電変換への応用について述べている。液液界面合成法により、ジピリン配位子と亜鉛、銅、およびニッケルイオンを用いた一次元配位高分子の単結晶合成に成功し、X 線構造解析により整列構造を確認している。さらにこの単結晶から一次元配位高分子の単分子鎖をコロイド溶液として剥離できることを示した。またワイヤの高い分散性を活かし、分子ワイヤを電極に塗布すると光電変換素子の活物質として利用でき、一方でカーボンナノチューブに巻き付け複合材料とすると熱電変換素子の活物質として利用できることを見出している。

第 3 章は炭素—炭素結合のカップリング形成に基づく結晶性グラフィジインナノシートの液液界面合成および気液界面合成について述べている。モノマー有機溶液と銅触媒水溶液とで液液二相系を作製し、界面でアルキンホモカップリングを進行させることにより、グラフィジイン多層膜の室温下合成に成功した。さらに気液界面合成法を駆使することにより、世界最薄となる 3 nm 厚のグラフィジイン単結晶を合成した。単結晶シートは高さやサイズが揃っており、酸素含有量が少ないことが定量的に明らかにされている。いずれのグラフィジインも顕微・分光・回折の観点から多角的に同定が行われており、特に回折測定からはグラフィジインのスタッキング構造が初めて示された。

第 4 章はトリフェニレンを主骨格内に組み込んだ炭素—炭素結合性 π 共役ナノシートの液相界面合成について説明している。*o*-ジクロロベンゼンとエチレングリコールの液液界面を利用し、ジイン結合形成に基づく π 共役炭化水素薄膜の合成に成功した。X 線光電子分光により薄膜内に銅触媒が残存していないことを明らかにし、ラマン分光によりジイン結合が形成していることが確かめられている。また、電子顕微鏡および原子間力顕微鏡

によって薄膜が平滑なシート構造を有することも明らかとされた。

第5章では、本論文全体の総括と今後の展望について述べられている。

以上、本論文では、液液界面および気液界面を駆使し、一次元配位高分子の整列合成および炭素—炭素結合に基づく結晶性ナノシートの合成を達成している。本博士論文の成果は、液相界面合成法の低次元ナノ物質合成に対する高い汎用性を実証するものであり、新たな機能性ナノ物質開拓の可能性を切り拓くインパクトの高い成果である。なお、本論文の第2章は豊田良順、坂本良太、土屋瑞穂、星子健、永山達弘、野々口斐之、杉本邦久、西堀英治、河合壯、西原寛との共同研究、第3章は坂本良太、星子健、佐々木園、増永啓康、長汐晃輔、西原寛との共同研究であり、一部はすでに学術誌に発表したものであるが、論文提出者が主体となって実験・解析を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。