

論文審査の結果の要旨

氏名 SUN Xinsen (孫 欣森)

本論文は全6章からなる。第1章は本研究の概要及び学術的な背景、第2、3章はそれぞれビス(イミノチオラト)ニッケルナノシート(**NiIT**)、ビス(アミノチオラト)ナノシート(**NiAT**)の合成および同定、第4章は2種の材料の導電性測定や相互変換、水素発生反応の触媒としての応用について、第5章はビス(イミノフェノラト)ニッケルナノシート(**NiIP**)の合成および同定、第6章は研究結果の包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章は研究の学術的な背景および目的について述べられている。近年注目を集めている低次元物質について、グラフェンのようなカーボン材料から無機材料まで幅広く紹介されている。また、材料の合成・調製法についても説明されており、特にボトムアップ的構築法(二層界面合成法)については詳細な記述がなされている。配位ナノシートはその将来的な発展への期待から著しく研究が行われてきた材料である一方、その合成法であるボトムアップ法の最大の利点である、構造の多様性といった点において未だ可能性を残している。そこで本研究では架橋配位子にアミノ基やチオール基、ヒドロキシ基などの置換基を複数種導入することで、配位ナノシートの構造の多様性の拡充を図ることを目的としている。

第2章は、アミノ基とチオール基を含む配位子を構成要素とした**NiIT**の合成および同定について記されている。本章では単一層中のバルク合成と液体と液体による二層界面合成が試みられ、分光学的手法によって目的とした錯体構造となっていることを示した。さらに、電子顕微鏡や原子間力顕微鏡による観察の結果、材料の二次元的な構造を確認したほか、透過型電子顕微鏡の電子線回折によって規則構造の同定にも成功している。物性については、二層界面により合成された**NiIT**の導電性測定による評価が行われ、類似構造の配位ナノシートとの比較がされている。

第3章では、前章と同様の配位子・異なる反応条件による**NiAT**の合成と同定、また、**NiIT**との各種測定結果の比較が行われている。同定は前章と同様の手法が用いられているほか、X線構造解析にも成功し、計算によるシミュレーションと一致することを確認している。また、原子間力顕微鏡により得られた像から、最も薄いシートは厚みが0.6 nmであり、単原子層の合成に成功した。分光分析による結果は**NiIT**のものと比較されており、アミノ基とイミノ基を選択的に作り分けることが可能であることを示している。導電性は**NiIT**と比べ著しく低く、わずかな化学構造の違いによって物理特性が大きく異なる可能性を示した。

第4章では、各種ナノシートの応用を見据え、**NiIT**・**NiAT**間の相互変換やバンド構造

も含めた導電性に関する詳細な議論、水素発生触媒としての研究結果が述べられている。相互変換は化学的酸化還元により試みられ、赤外分光分析の結果から、ナノシートの合成後であっても変換が可逆であることが示された。さらに本章では、それぞれの材料のバンド構造が計算されており、**NiIT** と **NiAT** では導電性が全く異なることを計算化学の側面からも明らかにしている。電気化学測定においては各シートのレドックス特性のほか、水素発生触媒としての性能の調査も行い、触媒としても応用へ期待できる材料であることを見出している。

第5章はアミノ基とフェノール基を含む配位子を構成要素とし、より高い結晶性の高い配位ナノシートを志向した **NiIP** の合成および同定について記されている。合成法としては、これまでの単一層や二層界面法に加え、LB 法も試みられており、いずれの手法においても二次元状の構造が観察できるような薄膜の合成に成功している。また、X 線構造解析ではシミュレーションと非常に一致性の高い明瞭なピークが得られており、配位ナノシートにおいても化学構造のデザインによって高い結晶性の材料を作製することが可能であると示したと言える。

第6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、多様な配位構造を有する複数種の配位ナノシートを合成し、それらの化学構造が材料の特性に多大な影響を与えることを明らかにした。本博士論文の成果は、ボトムアップ的構築法により合成される低次元物質の多様性の広がりや発展といった点においてインパクトの高いものである。なお、本論文の第2章は Wu Kuo-Hui、坂本良太、草本哲郎、前田啓明、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。