

## 審査の結果の要旨

氏名 黄虎彪

多孔質材料は、吸蔵・分離・触媒といった様々な細孔機能を示し、日常生活から工業的利用にわたる様々な場面で重要な役割を果たしている。また、細孔機能の制御を目的として外部刺激に応答する多孔質材料の開発が最近盛んに行われている。しかし、外部刺激と細孔構造・細孔内環境の変化、細孔機能改変との関連については未だ定性的な議論が多く、明確な設計指針と定量的な研究は大きな課題となっていた。本論文では、有機配位子と金属イオンから構築可能な結晶性多孔質材料に着目し、結晶性多孔体に光物理的および光化学的機能を合理的に付与する手法を提案し、その実証及び応用に関する研究について述べている。

第一章では、まず一般的な多孔性材料、続いて結晶性多孔体として知られる金属-有機構造体 (MOF) の紹介をそれぞれ行った上で、結晶性多孔体における光物理および光化学的機能のこれまでの例と現状、課題について詳述している。さらに、本論文における各章の関連、概略についてまとめている。

第二章では、光刺激によって細孔の構造と化学的性質を可変させることができる MOF の設計と合成について述べている。MOF の構成ユニットである有機配位子部分にアゾベンゼン部位を導入した配位子の合成、構造同定、基本的な光異性化能を検討している。アゾベンゼン修飾配位子を用いた MOF 合成においては、配位結合の可逆性を活かした配位モジュレーション法を適用することで熱的・化学的に安定な光応答性 MOF の単結晶試料の合成に成功している。単結晶構造解析により、アゾベンゼン部位によって修飾された大きさの異なる 2 種類の細孔を有することを明らかにしている。続いて、結晶相におけるアゾベンゼン部位の光異性化能を調べ、可逆的な *cis-trans* 異性化能が結晶相においても保たれていることを確認している。さらに、*cis-trans* 異性化に伴う細孔内の極性変化を調べる目的で、環境に応じて吸収スペクトルが変化することが知られている色素分子を細孔内に導入し、*cis* 体の割合が増えると細孔内がより極性の

高い環境へと変化することを明らかにしている。

第三章では、前章で開発したアゾベンゼン修飾 MOF におけるガス吸着特性について詳述している。光照射前後の MOF それぞれについて、動的分子径がよく似たアルゴンおよび二酸化炭素の吸着等温線および吸着速度測定を行うことで、*cis-trans* 異性化がガス吸着に与える影響を詳細に調べている。アルゴン吸着に対しては光照射によって *cis* 体の割合を変化させても吸着挙動がほとんど変化しなかったのに対し、二酸化炭素吸着では *cis* 体の割合が大きい試料において吸着量および吸着速度の減少を観測している。吸着に関わる熱力学的・速度論的パラメータの解析から、光照射に伴うアゾベンゼン部位の *cis-trans* 異性化による立体的な効果に比べ、細孔内の極性変化が吸着特性に対して主だった影響を与えると結論づけている。

第四章では、ポルフィリン系配位子を用いて光機能を有する 2 次元 MOF ナノシートの合成を試みる中で偶然見出した、コア-シェル型 MOF 結晶についてその生成機構および光物理的挙動について述べている。3 次元ネットワーク構造を有する MOF を想定し、金属イオン、2 次元方向に延びたカルボン酸部位を有するポルフィリン系配位子、および補助配位子を用いて合成を行ったところ、異なる結晶構造からなるコア-シェル型結晶が得られることを見出している。詳細な検討により、亜鉛イオンとポルフィリン系配位子から正方形板状のシェル部分として結晶化した後、亜鉛イオンとポルフィリン系配位子および補助配位子からなる柱状結晶がシェル結晶の中央部にコア結晶として成長することを明らかにしている。得られたコア-シェル構造体のシェル部分はポルフィリン配位子に由来する蛍光を示すのに対し、コア部分は蛍光を示さなかった。しかしながら興味深いことに、シェル部分と分離させたコア部分は、結晶面選択的な異方的な蛍光特性を示すことを見出している。

以上、本論文において、著者は有機配位子、配位構造および細孔構造を設計・合成することにより結晶性多孔質材料に新たな光物理的・光化学的機能を付与する手法を提案し、実験的に証明した。結晶性多孔質材料における現象を定性的、定量的な観点両面から議論しており、基礎化学的に興味深い知見を提供するものである。これらの成果は、今後の多孔性材料の応用に新たな指針を提供する意義深いものであり、当該分野の発展に大きく貢献するものであると考えられる。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。