

氏名	片岡 啓介
授与した学位	博士
専攻分野の名称	工学
学位授与番号	博甲第4561号
学位授与の日付	平成24年 3月23日
学位授与の要件	自然科学研究科 機能分子化学専攻 (学位規則第5条第1項該当)
学位論文の題目	Study on Crystal Engineering and Application Based on Trifluorolactates (トリフルオロ乳酸エステルを用いた結晶工学及びその物性に関する研究)
論文審査委員	准教授 片桐利真 教授 酒井貴志 教授 高井和彦

学位論文内容の要旨

結晶は分子を規則的かつ周期的に並べることによって構築されるものである。結晶構造を制御することは結晶を利用した機能の制御につながる。本研究はトリフルオロ乳酸エステルを用いた、結晶構造の制御と、得られたトンネル細孔型結晶の機能評価に関するものである。

- 1) 芳香環を持つ2頭型トリフルオロ乳酸エステルの結晶構造を系統的に解析し、結晶工学的見地から考察した。トリフルオロ乳酸エステルは結晶中で分子を1次元に並べた超分子構造を構築し、これを束ねることで2次元的なタイル並べのようにして結晶構造を構築することを明らかにした。さらに3頭型、4頭型のトリフルオロ乳酸エステルの解析も行い、これらのものも2頭型と同様に2次元的なタイル並べのようにして結晶構造を構築することを明らかにした。
- 2) トンネル細孔を持つトリフルオロ乳酸エステルの結晶を水素ガスの吸蔵に応用できることを示した。水素ガスの吸蔵は物理吸着とは異なり、トンネルの形状によって機械的にとどめられたものであることを示した。また、トンネル内へ溶媒分子を含む結晶の熱量測定からトリフルオロ乳酸エステルのトンネルに含まれるゲストは物理吸着ではなく、機械的にとどめられたものであることを確認した。
- 3) トンネル細孔をもつトリフルオロ乳酸エステルの結晶へアントラセンを導入し、アントラセンの分布が変化することを蛍光観察及び単結晶 X 線構造解析により確認した。
- 4) 補足としてピレンを含むトリフルオロ乳酸エステルの結晶を作成し紫外線照射下での蛍光の様子を検討した。この結晶は末端部分のみ発光することから、結晶内の欠陥部分の検出の可能性を示唆する。さらに融解前後での蛍光の様子は可逆的なものであったことから結晶の自己修復能の可能性を示唆した。

以上、本研究ではトリフルオロ乳酸エステルの結晶における超分子構造と階層性の関係を示した。また、得られたトンネル細孔を持つ結晶の物性を評価することで、トリフルオロ乳酸エステルの結晶は結晶内の細孔の微細構造に由来する機能を持つことを明らかにした。

論文審査結果の要旨

本論文は一連の二頭型トリフルオロ乳酸エステル合成・結晶構造の解析・分類・整理を経て、これを水素貯蔵機能や分子輸送機能などの細孔機能の開発までの一連の研究をまとめたものである。研究の成果は以下の3項目に要約できる。

1. 二頭型トリフルオロ乳酸エステル合成・結晶構造の解析・分類・整理：ジオール部分に芳香族環をもつ二頭型トリフルオロ乳酸エステルを合成し、その単結晶X線構造解析を行い、この分子が結晶中で構築する3種類の超分子構造（リボン、チューブ、シート）を、超分子の対称性により合理的に整理・説明した。これにより、以前の二頭型トリフルオロ乳酸エステルを含め、分子構造からの結晶構造の設計を可能にした。
2. 細孔を利用した水素ガス貯蔵：吸着現象では貯蔵の難しい水素ガスを、マクロ長のトンネル細孔中でその動きを阻害することにより貯蔵できることを示し、その詳細な挙動を基に貯蔵および放出の機構を議論している。この貯蔵原理は、これまでのガス分子の貯蔵法とは異なる新奇なものであることを示した。また、新しい貯蔵原理としての実用化の可能性を有する。
3. 異方性の構造を持つ細孔の分子輸送機能：上記1に記載の結晶工学的知見から、壁面に傾きを持ったベンゼン環を配した分子サイズのトンネル細孔を構築し、その中に蛍光分子を閉じ込め、その分布変化からこの異方性細孔の熱振動を利用した分子輸送を議論している。この分子輸送はナノサイズの1次元トンネル空間の異方的な構造により初めて達成できるものであり、ツール・ナノテクノロジーの目標の一つである

以上述べたごとく、上記の研究成果は学術的に優れており、新しいナノテクノロジーの端緒となる可能性を持つものであるため、博士（工学）に値すると認める。