

氏 名 野 呂 真 一 郎  
 学位(専攻分野) 博 士 (工 学)  
 学位記番号 工 博 第 2240 号  
 学位授与の日付 平成 15 年 3 月 24 日  
 学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当  
 研究科・専攻 工学研究科合成・生物化学専攻  
 学位論文題目 Crystal Engineering of Functional Coordination Polymers  
 (機能性配位高分子の結晶工学)

論文調査委員 (主査) 教授 北川 進 教授 村上正浩 教授 光藤武明

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、配位高分子錯体の合理的合成及びその構造と多孔性機能との相関関係について研究をまとめたものであり、緒論及び本編 6 章からなっている。

緒論では、本研究の目的と意義ならびに内容についての概略が述べられている。

第一章では、4,4'-bpy 及び azpy 配位子を用いた鉄(II)配位高分子錯体の合成・構造とその性質について検討している。その結果、鉄に配位している配位溶媒分子を除去することで 1 次元鎖構造  $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{L})(\text{solvent})_2] \cdot \text{L}$  が 2 次元シート構造  $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{L})_2]_n$  へと結晶相—結晶相構造相転移を起こすことを明らかにすると共に、それに伴うスピン転移挙動の変化を明らかにしている。

第二、三章では、錯体配位子  $[\text{Cu}(2,4\text{-pydca})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{Et}_3\text{NH}$  を用いた配位高分子錯体の合理的合成について検討している。

第二章では、錯体配位子の特徴の一つである異種金属イオンを導入できることを利用し、細孔壁面に金属イオンを取りこんだ新規多孔性配位高分子錯体  $[\text{ZnCu}(2,4\text{-pydca})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DMF})] \cdot \text{DMF}$  を二段階の自己集積法により合成できることを報告している。この錯体は錯体配位子内の金属イオンがゲストとの相互作用サイト、二段階目に導入した金属イオンが骨格の節の部分として機能を分担しており、金属サイトを利用した新たな多孔体構築にこの合成法が有用であることを初めて報告している。

第三章では、金属イオンの導入によって形成した錯体配位子の異なる配位サイトを利用した配位高分子錯体の結合制御に関する検討を行っている。その結果、Irving-Williams 系列に従って第 1 遷移 2 価金属イオンに対する結合選択性が観測され、合理的合成における錯体配位子の有用性を証明している。

第四章では、高メタン吸着能を有する安定な 3 次元多孔性配位高分子錯体の合理的合成について検討している。架橋ユニットとしてアニオン性  $\text{AF}_6^{2-}$  ( $\text{A}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$ ) を新たに加えることにより、合理的に 3 次元四角格子型構造を有する多孔性配位高分子錯体  $[\text{Cu}(\text{AF}_6)(4,4'\text{-bpy})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  を合成することに成功している。この錯体は、極めて空隙率の高い構造となっており、細孔内の溶媒分子を取り除いた後もその骨格構造を安定に維持することを明らかにしている。また、そのメタンガス吸着量はゼオライトの中でメタン吸着能が高いゼオライト 5A を大幅に上回る非常に高い吸着活性を示し、多孔性配位高分子錯体が新たな吸着剤として有用な物質であることを見いだしている。

第五章では、アニオン及び溶媒分子による銅(II)-4,4'-bpy 配位高分子錯体の動的挙動について検討している。3 次元多孔性配位高分子錯体  $[\text{Cu}(\text{SiF}_6)(4,4'\text{-bpy})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  を水蒸気下に静置しておくことにより細孔内にアニオンを取り込んだ新規動的 2 次元多孔性配位高分子錯体  $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{SiF}_6$  に構造転移することを見いだしている。さらに、この構造転移後の錯体がアニオン交換反応に於いて、導入したアニオンの価数・形状を認識し、細孔構造を動的にかつ柔軟に 1 次元から 3 次元まで変化させ、さらにその色が顕著に変化することを明らかにしている。

第六章では、架橋配位子として azpy を用いることにより、相互貫通型多孔性配位高分子錯体  $\{[\text{Ni}_2(\text{NCS})_4(\text{azpy})_4] \cdot \text{alcohol}\}_n$  (alcohol=MeOH, EtOH) を合成することに成功している。この錯体は2次元シート同士が相互貫通することによって非常に小さい細孔径 ( $2\text{\AA} \times 2\text{\AA}$ ) を有しており、その細孔内に細孔径よりも大きいサイズの各種 alcohol 分子や超臨界  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  ガスを取りこむことができ、新しいタイプの動的多孔性配位高分子錯体を見いだしている。

#### 論文審査の結果の要旨

本研究では配位高分子の合理的合成法の開拓およびその機能を目指した多孔性配位高分子の合成・構造・機能とその関係に関する研究を行った。得られた結果の概要は以下のようにまとめることができる。

1) 申請者は Spin-Crossover 挙動に重要なファクターを与える金属の配位環境を配位溶媒分子によって合理的に制御することに成功した。また、新規錯体配位子  $\{[\text{Cu}(2,4\text{-pydca})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{Et}_3\text{NH}\}_n$  (2,4-pydca=pyridine-2,4-dicarboxylate) を合成し、この配位子を用いた配位高分子の合理的合成法を検討した。

2) 申請者は高安定・高空隙率な3次元四角格子型構造を有する多孔性配位高分子  $\{[\text{Cu}(\text{AF}_6)(4,4'\text{-bpy})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$  (A=Si, Ge, Ti) を合理的に合成することに成功した。さらにこの錯体のメタンガス吸着量はゼオライトの中でメタン吸着能が高いゼオライト 5A を大幅に上回り、非常に高い吸着活性を有することを見出した。

3) 申請者は3次元多孔性配位高分子  $\{[\text{Cu}(\text{SiF}_6)(4,4'\text{-bpy})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$  を水蒸気下に静置しておくことにより細孔内にアニオンを取り込んだ新規動的2次元多孔性配位高分子  $\{[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{SiF}_6\}_n$  を得ることに成功した。この錯体はアニオン交換反応に於いて、導入したアニオンの価数・形状を認識し、細孔構造を動的にかつ柔軟に1次元から3次元まで変化させ、さらにその色が顕著に変化することを見いだした。更に、新しいタイプの動的多孔性配位高分子 (“guest-induced vibrating” framework) の合成にも初めて成功した。

以上本論文は、配位高分子の合理的合成及びその多孔性機能について系統的に研究を行い、新しい多くの知見を得たものであり、その成果は学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成15年1月22日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。