

京都大学	博士 (工学)	氏名	福島 知宏
------	---------	----	-------

論文題目	集合系としての多孔性金属錯体の機能設計に関する研究
------	---------------------------

(論文内容の要旨)

本論文は、ドメイン・クラスターなどの集合系に基づく多孔性金属錯体の新奇機能性材料の展開を目標に研究した結果をまとめたものであり、序論および本論5章から構成される。第1章では柔軟な多孔性金属錯体の系統的合成とその吸着挙動の分光的解析、第2、3章では多孔性金属錯体内部でのドメインの集合状態の制御とそれに伴う性質変換、第4、5章ではゲスト同位体の多孔性金属錯体への集合化による機能発現について述べている。

序論では多孔性金属錯体の機能設計に関して、機能性分子を構成要素とする結晶工学について記述し、分子設計の多孔性錯体への応用について述べている。それらを踏まえて、集合系としての多孔性金属錯体の開発に関し、その構造の階層性と協同性に関し概略を記述している。従来の分子設計では得られない機能性材料開発のための基礎的・応用的展望について述べている。

第一章では、相互嵌合錯体 $[M(R-ip)(bpy)]_n$ ($R-ip = 5-R-isophthalate$; $bpy = 4,4'$ -bipyridyl) の系統的合成とゲート型吸着過程における過渡的な構造ドメインの振る舞いについて述べている。本研究では一連の相互嵌合錯体を系統的に合成し、構造化学の観点から、錯体の有する構造柔軟性への影響について検討を行った。また赤外分光法を用いその過渡的な吸着過程について検討したところ、気体様分子の表面吸着の後に、ホスト骨格の逐次的な構造変化、付随するゲスト分子の拡散現象を観測した。これにより多孔性金属錯体の吸着過程の時空間的ダイナミクスの階層性の重要性を提示した。

第二章では、多孔性金属錯体の固溶体の合成と、吸着挙動の精密制御について述べている。本研究では、構造柔軟性の異なる相互嵌合錯体を基盤として、異なる配位子が一樣に分布した固溶体型錯体 $[Zn(NO_2-ip)_{1-x}(MeO-ip)_x(bpy)]_n$ ($NO_2-ip = 5-nitroisophthalate$; $MeO-ip = 5-methoxyisophthalate$) を合成し、単結晶ならびに粉末 X 線構造解析によりその構造を解析した。固溶体型錯体は水や二酸化炭素に代表される様々な気体種に対して吸着挙動が精密に制御可能であることが明らかとなった。またゲート型吸着の精密制御により二酸化炭素/メタン混合系からの二酸化炭素の高選択的吸着を可能であることを示し、吸着分離材の設計指針を提示した。

第三章では、多孔性金属錯体におけるドメインの集合状態の合理的合成戦略と、ドメインの集合状態に依存した非線形的吸着特性について述べている。本研究では、混合金属イオン系の相互嵌合錯体を用い、錯体前駆対の反応性の違いを利用する結晶化速度の違いを利用することによる固溶体型錯体、相分離型錯体の

京都大学	博士 (工学)	氏名	福島 知宏
<p data-bbox="172 275 1415 443">合理的合成を検討している。固溶体型錯体においては親錯体の中間的な特性を示したのに対し、相分離型錯体では親錯体の中間をとらない非線形的な吸着挙動を明らかとなった。これは単一相の錯体ではなしえない非線形機能の創出が可能であることを明示している。</p> <p data-bbox="172 499 1415 846">第四章では、多孔性金属錯体を用いた同位体の情報伝達系の構築について述べている。本研究では、相互嵌合錯体 $[Cd(ip)(bpy)]_n$ の空隙が宿主骨格のイソフタル酸により構成されていることを利用し、π-カラムナー状構造の電子状態の違いを通じた情報伝達系の構築手法を提示している。ベンゼン同位体 (C6H6、C6D6) における吸着構造のわずかな違いが、幾何学的同位体効果により誘起されていることを実証し、宿主-ゲスト間における交互積層構造を通じて相互作用することにより、その吸着状態において異なる電子状態をとることが可能であることを提示した。</p> <p data-bbox="172 902 1415 1249">第五章では、多孔性金属錯体への適合的クラスター現象を基盤とする同位体の認識機構に関して述べている。本研究では、ゲスト分子として水同位体、宿主骨格に構造柔軟性を有する相互嵌合錯体 $[Zn(NO_2-ip)(bpy)]_n$ を用いることにより、水素結合の量子効果を熱的・双安定なクラスター形成の摂動として用いることで、D2O の選択的吸着を実証した。柔軟性錯体内部の特殊な空間では H2O、H218O は五量体、D2O は四量体を形成していることがわかった。水同位体の適合的クラスター現象を利用することにより、従来では不可能とされてきた同位体の認識に成功した。</p>			

氏名	福島 知宏
----	-------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、集合系での多孔性金属錯体の機能設計に関するものであり、ドメインの集合状態の制御手法、また集合系を利用した同位体の認識機構を提案するものである。得られた主な成果は次のとおりである。

(1) 多孔性金属錯体におけるドメインの集合状態の合成戦略と、ドメインの集合状態に依存した物性変換を提案した。具体的には固溶体型錯体を用いることで、吸着特性の精密制御に成功し、吸着分離材の設計指針を提案した。また結晶化過程に着目することで固溶体型錯体と相分離型錯体を合理的に合成することに成功した。これらの錯体が同一の組成を有しながらも、そのドメインの集合状態に依存して、異なる吸着特性を示すことを見出した。相分離型錯体の階層的構造を利用することで非線形的な吸着挙動の創出に成功した。

(2) 集合系を活用した同位体の新たな認識機構の提案に成功した。具体的にはベンゼン同位体の吸着における幾何学的同位体効果を利用することにより、吸着された分子の相互作用を変化させ、電子状態を変化させることに成功した。また動的錯体における水同位体のクラスター化における水素結合の量子効果を認識機構として利用することで、室温での重水の選択的吸着を実証した。多孔性錯体内部の特殊な場では軽水は五量体、重水は四量体を形成していることが明らかとなった。水のクラスター構造を利用することで、軽水、重水を効率よく認識する材料の創出に成功した。

以上本論文は、多孔性金属錯体における集合状態と機能発現について論じており、その成果は今後の材料設計に関し基礎的な知見を得たものであり、学術上、實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26年1月20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。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公開可能日： 2014年 6月 24日以降