

京都大学	博士 (工学)	氏名	門田 健太郎
論文題目	Studies on Syntheses and Reactivity of Coordination Polymers using Borohydride (ボロハイドライドを用いた配位高分子の合成と反応性)		
(論文内容の要旨)			
<p>本博士論文は、高活性なボロハイドライドを利用した配位高分子の合成、並びに反応性の制御についての研究をまとめたものである</p> <p>高活性なアニオン種を固体骨格中に配置、制御することは、固体材料に多彩な機能性を付与する。剛直で安定な酸化物骨格においては、ヒドリドイオンをはじめとする活性アニオンを構造中に組み込み、反応性・運動性を制御することで還元触媒やイオン伝導体への展開が広く検討されている。一方で、分子性骨格においては活性アニオンの導入の試みは限定的である。これは、一般に分子性骨格は酸化物に比べ熱的・化学的に不安定であることに起因する。しかし、構造の多様性と緻密な分子設計が可能である観点から、活性アニオンを有する分子性骨格の構築は興味深く、新たな物性・機能発現が期待される。</p> <p>配位高分子 (Coordination polymers, 以後 CP) は金属イオンと架橋性配位子の自己集積から組み上がる結晶性の分子性骨格である。これまで多彩な構造・機能が報告されている一方で、アニオンに着目した構造設計、並びに機能発現は決して多くない。本博士論文では、活性アニオンとしてボロハイドライドイオン (BH_4^-) に着目し、CP 骨格中への導入を検討した。BH_4^- は、塩基性・還元特性・水素放出特性を示す錯体水素化物イオンである。本博士論文では、BH_4^- を CP 骨格中に導入する合成手法を見出し、組み込まれた BH_4^- の還元・水素放出特性・安定性の制御に成功した。また、BH_4^- の反応性を CP 構造の形成に利用した新たな CP 合成手法も検討した。</p> <p>本論文は序章と本編五章から構成される。第一章では、金属ボロハイドライドの高い反応性を利用して、報告例の少ない配位構造を骨格中に構築した。第二章では、BH_4^- を構造中に組み込むことで、構造安定性と水素放出活性を両立した。第三章では、CP 構造に応じた BH_4^- と CO_2 の還元反応を明らかにした。第四章では、BH_4^- の反応性を利用して、CO_2 を直接的な出発物質として用いて、多孔性配位高分子 (Porous coordination polymers, 以後 PCP) を合成した。第五章では、環状アミンと CO_2 から、高い細孔表面積を示す新規 PCP を合成する手法について述べる。以下にその概略を示す。</p> <p>第一章では、BH_4^- の高い塩基性に着目し、架橋配位子を非可逆的に脱プロトン化することで、かさ高い置換基を用いなければ単離できない稀有な配位構造を持つ PCP を合成した。副生成物が気体として系外に速やかに放出され、速度論的に高分子構造が形成したことで、配位構造が安定化を受けたことに起因する。不安定な局所構造から構築されている一方、全体構造としては安定な多孔性構造を保持していることを示した。</p> <p>第二章では、BH_4^- を構造中に含有する CP の系統的な合成に成功した。高活性な BH_4^- による合成的な制約から、BH_4^- 含有 CP の合成はこれまで数例に限られていた。厳密な禁水条件のもと、金属イオンと架橋性配位子の組み合わせを精査することではじめて、BH_4^- 含有 CP の合成に成功した。また、従来の金属ボロハイドライドでは両立が困難であった大気安定性と水素放出活性の双方を示した。これは、水素放出反応を促進する</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	門田 健太郎
<p>ために BH_4^- を隣接させる配位構造を採用し、水分子の拡散を阻害するために疎水性配位子を使用した結晶構造設計によるものである。</p> <p>第三章では、CO_2 をプローブ分子として用いて、CP 構造中に組み込まれた BH_4^- の還元特性を検討した。金属イオンのみが異なる同型構造を示す BH_4^- 含有 CP を合成し、金属イオンの電気陰性度に応じて CO_2 に対して反応性が変化することを明らかにした。金属イオンと BH_4^- 間の方向性を持った配位結合により、BH_4^- を異方的に固定化することで、CO_2 と反応する BH_4^- の水素原子数を制御できることを見出した。</p> <p>第四章では、第三章で見出した BH_4^- と CO_2 の反応特性を PCP 合成へと展開した。BH_4^- は CO_2 と温和な条件で反応し、ギ酸イオン (CHO_2^-) やホルミルヒドロホウ酸イオン ($[\text{BH}_{4-x}(\text{OCHO})_x]^-$) を形成し、$\text{CO}_2$ 由来の架橋性配位子として働き PCP 構造を構築することを示した。また、合成時の CO_2 圧力を変化させることで、PCP の細孔径を制御できることを見出した。</p> <p>第五章では、第四章で見出した CO_2 を用いた PCP 合成手法を、より多彩な構造設計が可能なアミンに展開した。アミンは容易に CO_2 と反応し、カルバメートを形成することが知られている。架橋性カルバメート種を与える環状ジアミンのピペラジンに着目し、PCP 合成を検討した。CO_2 は常温常圧という温和な条件でカルバメート種に変換され、高い比表面積を示す PCP 結晶を形成できることを見出した。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

活性なアニオンを固体骨格中に導入・制御することは、固体材料に多彩な機能性を与える。本博士論文は、配位高分子 (Coordination Polymers, CP) 骨格への活性なボロハイドライドイオン (BH_4^-) の導入と反応性の制御について研究した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

(1) CP 結晶の高い構造設計性に着目することで、 BH_4^- の化学環境を系統的に制御し、従来相反する水素放出活性と大気安定性の両立を実現した。これまで BH_4^- を含有する CP 結晶は限られていたが、金属イオンの電気陰性度と架橋配位子の電荷に着目することで、 BH_4^- 含有 CP の合成に成功した。従来の BH_4^- 含有固体では構築できる構造が限定的であり、水素放出活性と大気安定性を同時に制御すること困難であった。X線構造解析・熱分析・固体 NMR 測定を駆使することで、水素放出反応機構を明らかにした。 BH_4^- と隣接する架橋配位子との静電相互作用により水素放出反応性を示しながら、高い大気安定性を示していると分かった。これらは BH_4^- の反応性を固体中で制御する上での有用な知見である。

(2) CP 結晶中に固定された BH_4^- と二酸化炭素 (CO_2) の還元反応の構造依存性を示した。 BH_4^- は配位結合を介して CP 結晶中で異方的に固定されており、その局所構造が CO_2 の還元反応経路を左右することを見出した。

(3) BH_4^- の還元特性を利用し、 CO_2 を多孔性配位高分子 (PCP) の架橋配位子へと変換した。また、合成時の CO_2 圧に応じて細孔サイズが制御できることを示した。これまで CO_2 を直接的な原料とする PCP の合成例はほとんどなく、本研究で得られた知見は CO_2 資源化と PCP の新たな合成手法への有用な合成・構造設計の指針を与えるものである。

本論文は活性な BH_4^- の CP 骨格への導入手法とその反応性の制御を論じており、その成果は、今後の固体錯体化学および分子貯蔵・変換材料に関し基礎的な知見を与えるものであり、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、令和 2 年 1 月 21 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、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。