

氏名	うえむらかずひろ 植村一広
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	工博第2402号
学位授与の日付	平成16年3月23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	Studies on Crystal Structures and Functions of Amide Group-Containing Coordination Polymers (アミド基を有する配位高分子の結晶構造と機能に関する研究)
論文調査委員	(主査) 教授 北川 進 教授 青山安宏 教授 田門 肇

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、柔軟な配位高分子の合理的設計指針の確立を目指して、水素結合を用いて各種機能性新規配位高分子の研究をまとめたものであり、緒論および本編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、Ag(I)とアミド基を有する架橋配位子との自己組織化から、1次元鎖型配位高分子の合成と構造解析を行っている。ピリジンの配位方向を、メタ位、パラ位と系統的に変えることで、1次元鎖の全体構造を追跡している。その結果、架橋配位子が*N*-(3-picolyl) isonicotinamide (3-pcia) のときは1次元鎖間でアミドが相補的に水素結合したβ-シート構造を形成し、*N*-(4-picolyl) nicotinamide (4-pcna) のときは螺旋構造を形成し、擬似生体高分子であることを見出している。

第二章では、2種類の新規配位高分子を4,4'-bipyridylethane (bpe)と4,4'-dipyridyldisulide (dpds)から合成し、その単結晶構造を行っている。いずれも、菱形状のチャンネルを有した1次元鎖構造をとっているが、架橋配位子がレドックス活性なdpdsを含んでいるもののみ、配位高分子中でもレドックス活性であることを見出している。同じ基本骨格を持つ配位高分子でも、架橋配位子を修飾することで性質を変えることができることを照明している。

第三章では、4-pcnaとCoCl₂、Co(SCN)₂、Co(NO₃)₂のそれぞれから、3種類の菱形状のチャンネルを有した1次元鎖構造を持つ配位高分子を合成し、その単結晶構造解析に成功している。3種類は同じモチーフを形成しているが、熱的安定性は異なり、Co(NO₃)₂を有しているものは、ゲスト分子吸脱着に対して可逆的構造変化を示すことを見出している。この構造変化は、多点の水素結合に起因することを、熱力学的解析により明らかにしている。

第四章では、Co(SCN)₂と*N*-(3-pyridyl) isonicotinamide (3-pia)から、2次元シート状の配位高分子を合成し、その単結晶構造解析を行っている。構造解析の結果、シート内のキャビティに、ゲスト分子がアミド基との水素結合によって、包接されていることを明らかにしている。ゲスト分子の吸脱着に応じて、可逆的に結晶構造を変化することを見出し、アミド基の水素結合が、ゲスト分子と、もしくは相補的水素結合でスイッチすることに起因することを見出している。また、水素結合能の有無と分子の形状が関与した、高選択的ゲスト分子包接能を有していることを見出している。

第五章では、Co(SCN)₂と*N*-(2-pyridin-4-yl-ethyl) isonicotinamide (4-peia)から、2次元シート状の配位高分子を合成し、その単結晶構造解析に成功している。この2次元シートはシート間のアミド基の相補的水素結合によって、3次元骨格を形成し、ゲスト分子を内包したチャンネルを有していることを見出している。この配位分子は、ゲスト分子の脱着によって、骨格は崩壊するが、ゲスト分子を吸着しながら構造を再生でき、熱力学的解析によって、そのメカニズムを解明している。

第六章では、7.4×7.4Åもしくは4.0×4.0Åの空孔を安定に維持する、2種類の3次元多孔性配位高分子に対して、ペンタンとイソプレン吸着を行っている。吸着質は、類似した分子量・沸点を持つにもかかわらず、それぞれの吸着量には差が

見られ、温度依存性があることを見出している。この吸着量の差は、低級アルカンの分離材料として有用であることを見出している。

論文審査の結果の要旨

本論文は柔軟な配位高分子の合理的設計指針の確立を目的とし、水素結合を用いて各種機能性新規配位高分子の合成と解析についてまとめている。得られた結果の概要は以下のとおりである。

- (1) 相補的水素結合をするアミド基を導入した架橋配位子と、金属との自己組織化によって組みあがる配位高分子は、無限骨格間に水素結合を形成する。つまり、配位結合で構築された1次元鎖同士、2次元層同士を水素結合で連結することで、それぞれ2次元、3次元へと次元性を向上させ、結晶内での無限骨格の積層を制御することに成功している。
- (2) アミド基を有する2次元層型配位高分子は、水素結合能のあるゲスト分子の吸脱着により可逆的に結晶構造を変換し、それは、アミド基がゲスト分子をトラップする水素結合と、2次元層間での相補的水素結合とのスイッチングに起因することを明らかにしている。このスイッチングによって、ゲスト分子の高選択的取り込みに成功している。また、疎水的空孔を有する3次元多孔性配位高分子で、炭化水素異性体の吸着実験と解析を行った結果、性質の類似したイソブレンとペンタンの吸着量に差があることを発見している。
- (3) 柔軟な配位高分子には、結晶構造再生型、可逆的結晶構造変換型、不均一結晶構造変化型の3種類があることを提示し、従来の頑強な配位高分子に替わる新材料になることを示している。これら柔軟な配位高分子は、未だ配位高分子では開発段階にある「分離」に有効であることを示している。

以上、本論文は、配位高分子に水素結合を導入して、高機能性の柔軟な他校生固体を合理的に構築したものであり、学術学術上、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16年2月18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。