

氏名	まつ だ りょうた ろう 松 田 亮 太 郎
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2554 号
学位授与の日付	平成 17 年 5 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 Syntheses, Structures and Porous Properties of Microporous Coordination Polymers (多孔性配位高分子の合成と構造及び細孔特性に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教授 北 川 進 教授 村 上 正 浩 教授 宮 原 稔

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、新規多孔性配位高分子の合成を行うとともに、細孔の機能と多孔性構造の関係を詳細に調べ、機能的多孔性物質を合成するための合理的な設計指針を得ることを目標に研究した成果をまとめたものであって、5章からなっている。

緒論では、本研究の背景について述べた後、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1章では、ジャングルジム型の構造を有した多孔性配位高分子 $[\text{Cu}_2(\text{L})_2\text{dabco}]$, ($\text{dabco}=1,4\text{-diazabicyclo [2. 2. 2] octane}$), ($\text{L}=\text{Dicarboxylate Ligands}$) を合成し、粉末 X 線結晶構造解析によりその構造を詳細に明らかにしている。その結晶、フレームワークを構成する配位子の置換基の効果により、フレームワーク分子の配向を変化させ、空間構造を精密に制御し得ることを明らかとしている。また窒素の吸着機能はその細孔空間の次元性に依存して変化することを示し、吸着機能を制御した多孔性配向分子を合成し得る事を示している。

第2章では、約 $5 \times 7 \text{ \AA}$ の大きさの1次元細孔を有する多孔性配位高分子 $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{bpy})] \cdot (\text{pzdc}=\text{pyrazine-2, 3-dicarboxylate}, \text{bpy}=4, 4'\text{-bipyridine})(\text{CPL-2})$ において、窒素、酸素、二酸化炭素、キセノンの吸着測定をおこない、単位細孔あたりに非整数個の分子が取り込まれる場合の吸着挙動を詳細に検討している。また X 線回折のその場測定により、吸着に伴う結晶構造の変化を検討し、単位細孔はそれぞれの吸着分子に対して異なった様式でゲスト分子に応答して構造変化をおこす事を示している。

第3章では、約 $5 \times 4 \text{ \AA}$ の大きさの1次元細孔を有する多孔性配位高分子 $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{pyz})] \cdot (\text{pzdc}=\text{pyrazine-2, 3-dicarboxylate}, \text{pyz}=\text{pyrazine})(\text{CPL-1})$ において、窒素、酸素、メタン、アルゴンの吸着測定を行い、単位細孔あたりにすべて2個の分子が吸着する事を示し、単位細孔あたりに整数個の分子が取り込まれる場合の吸着挙動を詳細に検討している。また X 線回折のその場測定を行った結果 CPL-1 はゲストの取り込みに際して、急激な構造変化を伴うことを明らかにし、ゲスト分子が細孔構造と整合性のとれた状態で細孔中に取り込まれる際には結晶全体が共同的に構造変化を起こすことを明らかにしている。

さらに CPL-1 に水素を吸着させた場合の粉末 X 線回折パターンから MEM/Rietveld 法により電子密度分布を見積もり、水素の存在位置を決定している。この結果、水素も他のゲスト分子と同様に、細孔中に2つの吸着サイトが存在することを明らかにしている。

第4章では、柔軟な多孔性配向分子 CPL-2 に平面分子であるベンゼンを取り込ませると、その細孔を収縮する現象を見出し、吸着実験、X 線構造解析からその原因を詳細に検討している。柔軟な多孔性配位高分子にゲスト分子が充填する時、通常細孔が膨張するが、それと逆の特異な現象である。吸着測定実験と吸着熱の解析から、この構造変化によってベンゼンが細孔表面とより有利に相互作用している事を示している。この構造変化は、フレームワークを構成する銅周りの配位環境が5配位から4配位へと変化することにより引き起こされており、銅の配位形態の柔軟性がこの特異的な吸着現象に重要な役割を果たしている事を示している。

第5章では、アセチレンをCPL-1に吸着させ、アセチレンの沸点からは考えられないほどの高温、低圧で吸着が起こる現象を見出し、吸着実験、X線構造解析からその原因を詳細に検討している。アセチレンは安定に高密度で細孔に充填されており、それはアセチレンの室温での爆発限界の200倍にも相当する事を示している。アセチレン分子は、細孔表面の酸素原子と両側から水素結合をなして、安定化している事を明確に示し、多孔性配位高分子の細孔表面に官能基を適切に配置すれば、特定の分子に対して強い相互作用を示す吸着物質を合成できる事を示している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、新規多孔性配位高分子の合成を行うとともに、細孔の機能と多孔性構造の関係を詳細に調べて、合理的な設計指針を得ることを目標に研究した成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. ジャングルジム型骨格を持つ多孔性配位高分子の配位子設計を精密に行い、細孔中での壁分子の配向を制御して、細孔空間の次元性を自在に制御した。またその空間的次元性に依存する窒素の吸着特性の違いを明らかにした。
2. 細孔構造と吸着分子との周期的整合性の観点から、細孔中へのゲスト分子の吸着現象を、「非整合的分子取り込み」と「整合的分子取り込み」の2つに分類して、それぞれに特徴的な吸着挙動を示すことを見出した。さらに、前者の場合についてはホスト骨格の応答性をX線回折の手法により明らかにし、後者に関しては、細孔中でのゲスト分子の精密構造決定に成功した。
3. 遷移金属、有機配位子及び、それらによる金属錯体素子を活用して、多孔性配位高分子による2つの特異的吸着現象を見出した。1つは2価銅を用いた多孔性配位高分子において、配位形態の柔軟性に着目し、形状異方性の大きなベンゼンを取り込む際に、結晶性固体であるにも関わらず細孔構造を収縮させて効率的に分子を取り込むこと示した。もう1つは、細孔中に適切に配置された塩基性点により、アセチレン分子を安定かつ高密度に充填する事が可能であることを初めて実証した。

本論文は、多孔性配位高分子の合理的な設計に基づき構造構築が可能である事を示すとともに、すぐれた細孔機能の起源についての詳細な解析と考察から明確な答えを得たものであり、その成果は学術上、実際に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17年4月25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。