

|             |                                                                                                            |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏 名         | きた うら りょう<br>北 浦 良                                                                                         |
| 学位(専攻分野)    | 博 士 (工 学)                                                                                                  |
| 学 位 記 番 号   | 工 博 第 2290 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 | Studies on Syntheses and Functions of Novel Microporous Coordination Polymers<br>(新規多孔性配位高分子の合成と機能性に関する研究) |
| 論文調査委員      | (主 査)<br>教 授 北 川 進 教 授 青 山 安 宏 教 授 三 浦 孝 一                                                                 |

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、配位高分子を用いた新規多孔性材料を目指した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、ピラードレイヤー構造を利用して、安定な骨格を持つ多孔性材料の系統的、合理的合成を行った。その結果、 $4 \times 6 \text{ \AA} \sim 10 \times 6 \text{ \AA}$ の細孔を有する一連の多孔性配位高分子の合成に成功した。これらは非常に安定な構造を持ち、細孔中に取り込まれている水分子を取り除いてもその骨格が安定に保たれることをX線構造解析から明らかにした。

第二章では、1,2-di(4-pyridyl)glycol (dpyg)と2,3-pyridinedicarboxylate (pzdc)を用いることによって新規銅錯体 $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2\text{dpyg}]_n$ を合成する事に成功した。この錯体が、合成時にチャンネルに取り込まれている水分子を取り除くと、カルボン酸—銅の結合が組変わる事によってレイヤー間が劇的に縮小し、細孔サイズが $4 \times 2 \text{ \AA}$ に縮小すると共に格子体積が28%も減少する事を明らかとした。この錯体の298Kにおけるメタノール蒸気の吸脱着等温線は、レイヤー間の伸縮による構造変化に由来する非常に大きなヒステリシスを示すことを明らかとした。

第三章では、2,5-ジヒドロキシ安息香酸 (dhba), 4,4'-bipyridine (bpy) および $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を用いて、2次元シートがdhba部位で $\pi$ - $\pi$ スタッキングをすることによって積層した3次元構造を持つ銅錯体 $[\text{Cu}_2(\text{dhba})_2\text{bpy}]_n$ を合成することに成功した。この配位高分子は合成時に細孔に取り込まれている水分子を取り除くと $\pi$ - $\pi$ スタッキングがずれることにより、2次元シート間が劇的に収縮し、細孔が $3.6 \times 4.2 \text{ \AA}$ から $1.5 \times 4 \text{ \AA}$ へと収縮することが明らかとなった。この錯体の298Kにおけるメタン吸着等温線は、8 atmまではまったく吸着が起らないのに反して、まるで閉じていたゲートが開いたかの様に8 atmを境に急激な吸着を示すことが明らかとなった。

第四章では Schiff 塩基型の配位子、N,N'-o-phenylenebis(salicylideneimine-5,5'-dicarboxylate ( $\text{H}_4\text{salphdc}$ )), を用い、キレートサイトへの金属導入とカルボン酸部位を用いた配位高分子骨格の構築という二段階で合成を行った。その結果、 $14 \times 14 \text{ \AA}$ の巨大な細孔を有する配位高分子、 $[\text{Zn}_3\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{salphdc})_2]_n$ の合成に成功した。細孔壁の中央には配位不飽和なCuサイトが存在し、チャンネル方向(c軸)に $6.1 \text{ \AA}$ の間隔で整然と並んでいた。この骨格は523Kでも骨格が安定に保たれ、さらに中心金属にCoなど他の金属も導入にも成功した。

第五章では、 $4 \times 6 \text{ \AA}$ の一次元細孔を持つ多孔性配位高分子を用い、細孔中に吸着された酸素分子をシンクロtron光源を用いた in situ 粉末 X 線回折測定によって直接観測することに成功した。細孔中では、酸素分子が平行に配列したダイマー構造を形成しており、そのダイマーが一次元に配列したラダー構造を形成していることが明らかとなった。(図5) 吸着酸素の磁化率の測定から、バルクの固体酸素よりも強い反強磁性相互作用(−50K)が存在すること、ラマン散乱の測定結果から細孔中の酸素が約2GPaの圧力を感じていることが明らかとなった。

## 論文審査の結果の要旨

本研究では、多孔性配位高分子の構造の均一性・多様性・設計性さらには柔軟性という特長を活かした新規多孔性配位高分子の合成およびその機能に関して研究を行った。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) 申請者はピラードレイヤー型構造に注目し、細孔サイズおよび表面特性を分子レベルで制御した新規多孔性配位高分子の系統的合成に成功した。また、その結晶構造をゲスト分子がある場合および無い場合について決定し、安定な細孔を構築する重要な指針を得た。

2) 申請者は、ヤーンテラー効果による銅の弱い軸位を利用し、メタノールや水分子の吸脱着に応答して、銅-カルボン酸の配位結合の切断・生成が起こり、結晶格子体積が28%も可逆的に膨張・収縮する新しい化合物を合成することに成功した。

3) 申請者は、配位高分子骨格中に芳香族同士の $\pi$ - $\pi$ スタッキング相互作用を導入することによって、超臨界状態の $N_2$ 、 $CH_4$ や $O_2$ の吸脱着に応答して結晶構造が劇的に変化し、細孔の開閉が起こる(分子ゲート効果)新しい化合物の合成に成功した。

4) 申請者は、配位高分子が均一な周期構造(結晶)を持つことに注目し、細孔中に取り込まれた酸素分子がホストの周期性に沿って特異的な集合構造(ダイマーが配列したラダー構造)を取っていることをin situ 粉末X線回折測定から初めて明らかとした。さらに常圧下で細孔に吸着されている酸素分子のラマンスペクトルがバルク酸素の2GPaに相当するシフトを示すことを明らかとした。

以上本論文は、配位高分子錯体の合理的合成及びその多孔性機能についての系統的知見を得たものであり、その成果は学術上、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。平成15年2月24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。