

氏 名	たなか だいすけ 田 中 大 輔
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2957 号
学位授与の日付	平 成 20 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 Sorption Properties of Porous Coordination Polymers (多孔性配位高分子の合成と吸着挙動に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 北 川 進 教 授 青 山 安 宏 教 授 宮 原 稔

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、従来の多孔性物質では実現困難な吸着特性を目指した新規多孔性配位高分子の合成手法と、その吸着特性に関する研究成果をまとめたものであり、序論と本論五章からなる。

序論では、現在までの広範な多孔性材料に関する研究の概要と、その流れにおける多孔性配位高分子の位置づけを述べている。特に、多孔性配位高分子の特徴を、合成的な知見と多孔性配位高分子特有の3つの特性（均一なナノ細孔由来の強い束縛効果、細孔表面の修飾性、構造柔軟性）から俯瞰し、機能発現の戦略として π 電子に由来する相互作用を導入することを提案している。

第一章では、多孔性配位高分子の細孔表面の修飾性を利用して、広い π 共役系を細孔表面に導入した銅（I）錯体 $\{[\text{Cu}^{\text{I}}_3(\text{CN})_3\{\text{hat}(\text{CN})_3(\text{OEt})_3\}] \cdot 3\text{THF}\}_n$ (hat = hexaazatriphenylene) に関する研究を行った。この錯体中では電子欠乏性の π 平面（HAT）が酸点として働き、ゲスト分子の塩基点を認識した選択的吸着を示す現象が観測された。単結晶X線構造解析を、ゲスト交換後に行うことで、細孔内に働く相互作用の詳細を決定することに成功している。さらに、 ^2H NMRの測定から、ゲスト分子の運動状態が、細孔構造に由来した束縛を受けていることを明らかとした。このような電子欠乏性の π 平面が酸点として働き、吸着特性を決定した例はこれまでになく、多孔性配位高分子の機能設計に寄与することのできる結果と考えられる。

第二章では爆発性のアセチレン分子を大量に吸着、安定化する6種類の多孔性金属錯体 $\{[\text{M}_2(\text{L})_2\text{dabco}]\}_n$ (dabco = 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octane; L = 1,4-benzendicarboxylate (bdc), 1,4-naphthalenedicarboxylate (ndc), 9,10-anthracenedicarboxylate (adc) ; $\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$). に関する研究を報告している。これらの多孔性配位高分子の細孔サイズと細孔表面の特性は、配位子 L を変えることで自在に制御できるため、従来研究が遅れてきたアセチレンの吸着現象を非常に系統的に研究することが可能となった。これらの多孔性金属錯体の吸着等温線を195Kで測定したところ、I型の等温線が見られた。興味深いことに、低圧部での吸着開始圧に錯体間で大きな違いが観測された。特に、 $\{[\text{Zn}_2(\text{adc})_2\text{dabco}]\}_n$ はアセチレンに対して高い親和性を示した。298Kのアセチレン吸着では $\{[\text{Zn}_2(\text{adc})_2\text{dabco}]\}_n$ が1気圧で101 ml g $^{-1}$ という高い吸着量を示した。これはadcのアントラセンがアセチレンに高い親和性を持つことが原因のひとつであると考えられる。ここで得られた結果は、多孔性錯体のアセチレンガス貯蔵に関する新たな知見を与えるものである。

第三章では光誘起のホスト-ゲスト相互作用を多孔性配位高分子 $\{[\text{Zn}_2(\text{adc})_2\text{dabco}]\}_n$ において観測した。 π 電子系の超分子集合体は新たなエネルギー変換材料として現在高い注目を集めている。多孔性配位高分子を π 電子モジュールを使って構築すれば、理想的な集合体を構築できる可能性がある。特に、多孔性配位高分子のナノ細孔は取り込んだゲストとホストの間でナノ構造体を形成することを可能にする。本章では $\{[\text{Zn}_2(\text{adc})_2\text{dabco}]\}_n$ のナノ細孔に N,N -dimethylaniline (DMA) を吸着させ、電子ドナー（DMA）と電子アクセプター（アントラセン）のナノ複合体を合成した。さらに、この複合体に光を照射することで、DMAとアントラセンの間に励起状態において電荷移動相互作用が誘起されることを見いだした。こ

の結果は多孔性配位高分子の化学にとどまらず、超分子集合体の光化学にも新たな知見を与えるものである。

第四章では構造柔軟な多孔性配位高分子 $\{[\text{Cd}(\text{bpndc})(\text{bpy})]\}_n$ (bpndc = benzophenone-4,4'-dicarboxylate; bpy = 4,4'-bipyridyl) を合成し、その吸着速度に関する研究を行った。構造柔軟な多孔性錯体に見られるシグモイド型の吸着等温線は、複合体系性の相平衡を与える結果であるといわれている。しかしながら、いくつかの多孔性配位高分子では、速度論的な要因と思われる巨大なヒステリシスと、不連続な等温線が観測されている。このことは、構造変化を伴う吸着において、速度論的な解釈が非常に重要な意味を持つことを示唆している。しかしながら、構造柔軟な多孔性配位高分子の吸着における速度論は詳細に研究されて来なかった。 $\{[\text{Cd}(\text{bpndc})(\text{bpy})]\}_n$ は酸素、窒素、アルゴンの吸着で非常に特徴的なヒステリシスと非連続な等温線を示した。この現象を速度論的に解析したところ、中間体を生成しながら吸着現象が進行する吸着モデルで説明することに成功した。構造柔軟な多孔性配位高分子の速度論は、今後吸着現象に新たなメカニズムを与えるものと考えられる。

第五章では構造柔軟な多孔性配位高分子 $\{[\text{Cd}(\text{bpndc})(\text{bpy})]\}_n$ の多段階吸着に関する研究を行った。一般的に構造柔軟な多孔性配位高分子の合成戦略は、大きく二つに分けられる。(1) アルキル鎖や柔軟な配位構造など、やわらかいモチーフを用いて構造体を作る。(2) 硬い構造体を π スタックや水素結合などの弱い相互作用でつなぐ。今回、この2つの手法を用いて、やわらかい構造体を弱い相互作用でつなぐことに成功した。この非常にやわらかい多孔性配位高分子の吸着等温線を測定したところ、特徴的な多段階の吸着等温線が観測された。さらに、粉末 X 線回折のその場測定と吸着熱の解析から、この多段階の吸着等温線のメカニズムの解明を試みた。このような特殊な吸着現象の発見は、新たな多孔性材料開発に重要な知見を与えるものと考えられる。

論文審査の結果の要旨

金属イオンと架橋配位子から組上げられる「多孔性配位高分子」は、その構造多様性に加え、興味ある機能を示すことから近年高い注目を集めている。本論文は、従来物質では実現困難な機能を有する新規多孔性配位高分子の合成手法を開発し、その細孔特性に関する研究結果をまとめたものである。得られた成果を次に示す。

- (I) 多孔性配位高分子の細孔表面に電子欠乏性の π 共役系分子を導入することによって、塩基性ゲスト分子が選択的に吸着されることを見出した。この結果は、 π 共役系分子が酸点として分子を認識することを、多孔性固体で初めて実験的に証明したものである。
- (II) アントラセン誘導体を導入した新規物質は、細孔中に吸着された電子ドナー性のアニリン誘導体と、光照射下で電荷移動相互作用を示した。このナノ複合体は、電子ドナー及びアクセプター分子の配列を制御する新たな手法となると考えられる。
- (III) 多孔性配位高分子に、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン誘導体を導入し、そのアセチレン吸着特性を系統的に評価した。等温線の詳細な解析から、特にアントラセンがアセチレンに対して強い親和性をもつことが明らかとなった。これらの結果は、爆発性アセチレン分子の低圧大量貯蔵材料の設計に重要な知見を与えるものである。
- (IV) 構造柔軟性を有するインターデジテイト構造錯体の吸着現象を速度論的に解析した。ゲスト吸着の前段階で構造変化に由来する「速度論的ゲート効果」と呼べる現象が存在することを発見した。また、二酸化炭素及びメタノール吸着で4段階の吸着状態を示すことを明らかにし、単一の吸着質に応答して構造柔軟な多孔性配位高分子が4つ以上の状態を取りうることを初めて証明した。

上記のように本論文では、近年発展目覚ましい多孔性配位高分子の分野に、新たな合成的知見をあたえ、さらに吸着挙動に関する新現象を報告している。これらの結果は、黎明期にある多孔性配位高分子の化学の方向性に影響を与えるのみならず、吸着・界面現象の科学にも大き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、平成20年2月28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。