

京都大学	博士（工学）	氏名	高嶋 洋平
論文題目	Studies on Topology-Directed Functions of Porous Coordination Polymers （多孔性配位高分子のトポロジーに由来した機能に関する研究）		
（論文内容の要旨） 本論文は、金属イオンと有機配位子から合成される多孔性金属錯体の中でも特に合成のコントロールが困難であるトポロジー異性体に注目し、その選択的合成とそのトポロジーに由来する機能の発現を目標に研究した結果をまとめたものであり、序論および本論8章から構成される。第1章および第2章ではトポロジー異性体の合成に先立ち、多孔性配位高分子の成長過程をみるための新しい方法論の確立およびそれを用いた成長過程の解明に成功している。第3章、第4章では、第1章および第2章の知見を踏まえたうえで、トポロジー異性体の選択的合成に成功している。第5章から第8章では、多孔性配位高分子の中でもっともよく見られるトポロジー異性体の一つである相互貫入型構造に着目し、この異性体特有のガス吸着および発光特性の発現に成功している。以下に、その概要を示す。 第1章では、結晶の成長を阻害することが可能な単座有機配位子を反応系に共存させることにより、これまで知られていなかった、多孔性配位高分子の結晶成長過程を明らかにしている。さらに、異方性を有する結晶を用い、その特定の面の成長を単座有機配位子でコントロールすることにより、多孔性配位高分子ナノロッドの合成にも成功している。 第2章では、第1章で確立した方法を用いることで、そのサイズを精密にコントロールすることに成功している。これまでの結晶サイズ制御の報告と比較して、そのサイズ分布は非常に狭く、さらにそのサイズは単座有機配位子の量を調節することにより、系統的にコントロールできることが明らかになった。さらにそのサイズが制御された多孔性配位高分子の吸着測定をおこなうことにより、吸着と結晶サイズとの関係についても明らかにしている。 第3章では、結晶の核成長をその反応条件を精密にコントロールすることにより、2種類のトポロジー異性体の選択的合成に成功している。本研究では、特に、2つの異性体の結晶構造の小さな差異から、その2つの構造の安定性を推測し、それに基づき反応条件の最適化をおこなうことでその選択的合成を達成している。 第4章では、配位子デザインによるトポロジー異性の制御に成功している。二座配位子の配位部位同士が180°と120°のほぼ真ん中である152°の角度をなしている有機配位子を用いることにより、トポロジー異性が生じることを明らかにしている。これは、配位結合の柔軟さゆえにこの配位子が180°の角度を有する配位子と120°の角度を有する配位子の両方の役割を果たしていることが鍵となっている。さらに、それらの構造体にゲスト分子と電荷移動型錯体を形成することが可能な有機配位子を導入することにより、その錯形成のトポロジー依存性も明らかにしている。			

第5章では、相互貫入構造を用いた分子ボックスの創製とそのボックスを用いたガス分子の整数個捕捉に成功している。多孔性配位高分子はその細孔の次元性の高さから、一般的に整数個のガス分子を選択的に捕捉するのが困難であったが、相互貫入型構造が噛み合うことで形成される擬似 0D ボックスを用いることでそれを達成している。実際、吸着測定により 8 個の酸素分子が選択的にボックスの中に捕捉されることが明らかとなった。このガス分子の整数個捕捉は相互貫入していない構造では得られない特性である。

第6章では、2 種類の発光性配位子が導入された相互貫入型多孔性配位高分子の合成とその発光のゲスト応答性に関して述べている。ゲスト応答性を向上させるため、本研究では、ゲスト分子とフレームワークが相互作用することで生じる励起錯体(exciplex)発光に注目している。励起錯体を形成させるうえでは、フレームワーク上の発光部位とゲスト分子との位置関係が非常に重要であり、ゲスト分子に応じてその構造を容易に変化させることが可能な相互貫入型構造を用いることによりその問題を解決している。結果として、2 種類の異なる発光性配位子を導入することで、ゲスト分子に応じた 2 種類の励起錯体発光のスイッチングに成功している。

第7章では、相互貫入型多孔性配位高分子のガス吸着特性に関して述べている。相互貫入型構造はその構造の自由度の高さから、ガス吸着下において大きな構造変化を伴うことが知られているものの、これまでその構造変化をコントロールするための設計指針が示されていなかった。本研究では、相互貫入型構造のもつれ(フレームワーク間相互作用)を有機配位子によりコントロールすることにより、その構造変化とそれに伴う吸着特性の制御に成功している。この知見は、今後、ガス分離などの機能発現を目指す上での非常に重要になると考えられる。

第8章では、相互貫入型多孔性配位高分子を用いたゲスト分子による OFF-ON 型発光スイッチングについて述べている。これまで、さまざまな発光性多孔性配位高分子が報告されているものの、それらはすべて、それ自体で発光を示す有機配位子もしくは遷移金属を多孔性配位高分子の中に組み込むことにより達成されている。しかしながら、この手法では、ゲスト分子の導入による発光特性の変化は小さく、発光センサー等に用いるには不向きである。本研究では、芳香族ゲスト分子の導入に伴って発光を示す相互貫入型多孔性配位高分子の合成に初めて成功し、さらにその発光センサーへの可能性を示している。特筆すべきことに、このような機能は相互貫入していない類似構造体では得られず、この相互貫入型構造特有の機能である。さらに、この発光センサーはゲスト応答性が非常に高く、このセンサーを用いることで、ゲスト分子の芳香環上の置換基の小さな差を目で識別できるレベルの発光波長の差として検出することが可能となっている。

(論文審査の結果の要旨)

金属イオンと有機配位子が自己集合的に組み上がることで構築される多孔性配位高分子は、その合成の容易さと設計性の高さから近年、精力的に研究が展開されている。本論文はその中でも特に合成のコントロールが困難であるトポロジー異性体に注目し、その選択的合成とそのトポロジーに由来する機能の発現をめざした研究の成果をまとめたものであり、ここで得られた結果の概要は以下にまとめられる。

1. トポロジー異性体の選択的合成に先立ち、すでに報告されている 2 種類の多孔性配位高分子に関して、単座有機配位子を用いてその反応速度をコントロールするという新たな手法を導入することにより、その生成反応機構を詳細に解析した。その結果、多孔性配位高分子の結晶サイズおよび形状の精密制御にも初めて成功した。
2. 1 で得られた知見にもとづき、2 種類のトポロジー異性体の選択的合成に成功した。得られたトポロジー異性体はゲスト分子を取り込む際に異なる構造変化を示し、ホスト-ゲスト間相互作用がトポロジーによってコントロールできることを明らかにした。
3. 相互貫入させる構造体のトポロジーを制御することにより、多孔性配位高分子では困難な 0D 細孔を形成させることに成功した。さらに、その細孔を用いることにより、ガス分子の整数個捕捉にも成功した。
4. 相互貫入型構造を有する多孔性配位高分子において、そのフレームワーク間の絡み合いが、ガス吸着特性に大きく影響することを明らかにした。さらに、その絡み合いを有機配位子によりデザインすることで、その吸着挙動の制御にも成功した。
5. 相互貫入型構造に光応答性有機配位子を組み込むことにより、ゲスト分子の吸着に伴って発光を示す多孔性配位高分子の合成にはじめて成功した。さらに、その発光のゲスト分子応答性を調べることにより、揮発性有機化合物 (VOCs) を検出するための発光センサーとしての可能性も示した。

以上、本論文では、多孔性配位高分子のトポロジー異性体に着目しその選択的合成と性質に関して詳細な解析と考察を行い、機能性多孔性配位高分子の合理的な設計指針に関する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みとめる。また、平成 22 年 10 月 14 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。