

氏 名	ほり け さと し 堀 毛 悟 史
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2827 号
学位授与の日付	平 成 19 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	Syntheses and Dynamic Properties of Functional Porous Coordination Polymers (機能性多孔性錯体の合成法および動的挙動に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 北 川 進 教 授 青 山 安 宏 教 授 田 中 庸 裕

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、金属イオンと有機配位子から自己集積的に合成される多孔性錯体に関して、ゲストと化学的相互作用が可能な部位を持つ多孔性錯体の新規合成法およびその吸着状態の運動性について論じており、general introduction と各章（1～6章）の全7章からなっている。特に多孔性構造を形成する有機配位子の特性に着目し、自己集合過程における金属イオンと配位子の親和性および酸塩基度を事前に制御することで、ルイス酸点や塩基点を密に持つ細孔構造の合成を可能にした。またそれら多孔性錯体の吸着挙動の解析において、固体 NMR を始めとする動的情報を得る手法を適用することで、様々な吸着挙動を定量的に考察する手法を開発した。以下にその概要を示す。

第1章 Cu²⁺ イオンとカルボキシレート、ピラジンを構成素子とする、極めて小さな細孔を有する多孔性錯体に取り込まれたメタノール分子の運動を高輝度 X 線によるリートベルト解析および固体重水素 NMR 法から定量的に評価した。その際、常磁性に対応した測定法を導入し詳細な検討を行ったところ、メチル基の早い回転運動と C-O 軸のぶれ運動の二種類の運動のみが存在していることが明らかとなり、その結果、室温においても他の吸着材には見られない強い束縛を伴う異方的な振る舞いを取ることを確認した。また同時に多孔性錯体におけるゲストの運動性を評価する有用な手法の確立を行った。

第2章 常磁性対応固体 NMR 法を用い、分離や触媒の面で重要な芳香族分子（ベンゼン、トルエン、キシレン）の Cu²⁺ ミクロ孔中における挙動の解析を行った。ベンゼン分子は C₆ 軸周りの早い回転運動のみを室温で既に取り込んでいるのに対し、トルエン、キシレンに関してはメチル基の早い回転運動が支配的に起こっていることを確認した。すなわちいずれも互いに異なる運動モードを取っており、用いた細孔の形・サイズがゲストの形状にどれだけ合致するかが多孔性錯体中の吸着分子の運動を決定する上で大きな要素となることを見出した。特にベンゼンでは強くトラップされることにより、室温でもバルク状態における固体と同じ振舞いを取る事が明らかとなった。

第3章 有機配位子としてカルボキシル基とスルフォネート基を併せ持つ多座配位子 2-sulfonylterephthalate を用い、自己集合過程により反応させる金属イオンとして Cd²⁺ と Na⁺ の二種類を反応させることによって、Cd²⁺ とカルボキシル基の結合で三次元構造を形成し、スルフォネート基によって補足された Na⁺ イオンが密に細孔表面に担持された多孔性錯体の合成に成功した。この多孔性錯体はゲスト除去後も 350 度まで安定であり、5×5 Å² の一次元細孔が規則的に並んでいる。またこの細孔表面の Na⁺ サイトはルイス酸点として働き、アセトンやベンゼンなどの塩基性ゲストに対して強い捕捉能を示すことを固体 ¹³C NMR や DR 解析から示された。

第4章 カルボキシル基とスルフォネート基を併せ持つ配位子 2-sulfonylterephthalate および 4,4'-bipyridine を用い、金属イオン (Zn²⁺) と自己集積させる際に反応溶液の pH を高めに調整することにより、配位子の持つスルフォネート基を金属イオンに配位させずにフリーで三次元細孔中に残すことに成功した。この部位はルイス塩基点として働き、アルコールなどの酸性分子に対して水素結合を伴って吸着する。吸着測定からも二酸化炭素、メタノールに対して高い吸着能を示すこ

とがわかった。またピラーのサイズを変えることでルイス塩基点を保持しながら細孔サイズを制御できることがわかった。

第5章 多孔性錯体の骨格を構築する有機部位に、それ自体が回転運動の可能な部位を導入した多孔性錯体を合成し、その固体状態におけるダイナミクスを固体 NMR および DSC 測定によって追跡した。適切な位置に運動可能部位を配置することによって室温、結晶状態で非常に高い運動性を有する化合物を見出し、またゲストの吸脱着においてその運動がどのような変化をするか観測した。多孔性錯体の運動性は X 線解析から得られるディスオーダーの情報と良く一致しており、また Zn^{2+} 多孔性錯体においては分子の吸脱着に伴い骨格中の早い回転運動が急激に開始・停止することがわかった。この運動変化は協同的に起こり、その運動変化時の熱量変化を DSC 測定から見積もることに成功した。

論文審査の結果の要旨

金属イオンと有機配位子からなる多孔性錯体は、優れた構造の設計性と多様性から新しい多孔性材料として注目を集めている。本申請者は本論文において、細孔表面を化学的に修飾し、新規吸着能を持つ多孔性錯体の設計・合成を行うと共に、その複雑な吸着挙動の解析法として固体 NMR を導入し、多孔性錯体における吸着現象を動的な視点から解明する研究を行った。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) 銅(II)多孔性錯体に取り込まれたメタノールの詳細な運動状態を、常磁性に対応した重水素固体 NMR 測定法を適用することによって定量的に評価し、室温吸着においても高い束縛を受けた異方的な吸着挙動を示すことを明らかにした。またわずかに形状が異なる芳香族ゲスト(ベンゼン、トルエン、*p*-キシレン)を、一次元チャンネルを有する銅(II)多孔性錯体に吸着させ、運動を固体 NMR で評価することで、チャンネルの構造とゲストの形状の相関がゲストの運動にどのような影響を与えるかを考察した。そして細孔の周期性とゲストのサイズが合致するときに特異的に強い束縛力を受け、室温において固体と同様の振舞いを示すことを明らかにした。

(2) カルボキシル基とスルフォネート基を併せ持つ配位子を用いることで、 Cd^{2+} イオンで多孔性骨格を形成し、さらに細孔表面に Na^+ イオンを密に担持した多孔性錯体の合成に成功した。この錯体は熱的に安定であり、細孔上の Na^+ イオンがルイス酸点として働くことを吸着測定および NMR 測定によって明らかにした。また一方で同様の配位子を用い、合成時に pH を制御することによってルイス塩基性部位(スルフォネート基)を細孔表面に露出させた Zn^{2+} 多孔性錯体の合成に成功した。この錯体は細孔中のスルフォネート基によりアルコール分子と強い水素結合を形成しながら取り込むことが吸着測定から示された。

(3) 多孔性錯体の高い空隙率を利用し、骨格中に回転運動が可能な置換基を導入した三次元ポーラス化合物を合成した。固体 ^2H NMR で運動性を評価したところ、これら化合物は室温ですでに高い回転を示す一方、ゲストの吸脱着によって回転運動のオン・オフを可逆的に制御できることを見出した。

以上より、本論文では化学修飾された多孔性錯体の合成法、および吸着ダイナミクスの解析法を開発し、かつ新規吸着材を合成した。本研究で得られた知見は、ターゲット分子に特異的な吸着能を示す多孔性錯体、あるいは他の物理特性を併せ持つ多機能性多孔体の創製に貢献し得るものと考えられ、学術上、實際上寄与するところがすくなくない。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19年2月21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。