

京都大学	博士 (工 学)	氏名	坂本 裕俊
論文題目	studies on Syntheses and Porous Properties of Coordination Polymers Constructed by Dicarboxylate and Pyridyl Derivatives (ジカルボン酸およびピリジン誘導体からなる配位高分子の合成と構造、およびその細孔特性に関する研究)		
(論文内容の要旨) 本論文では、多孔性配位高分子の新規合成プロセス、細孔を機能化する手法、およびその結果得られた新規多孔性配位高分子の構造と細孔特性に関する研究成果をまとめたものであり、序論と本論六章からなる。 序章においては、まずこれまでの多孔性材料について概観し、続いて多孔性配位高分子の性質、機能、機能化の手法、および合成法について述べている。 第一章では、ジピリジル型の銅錯体架橋配位子 $\text{Cu}(\text{pyac})_2$ とピラジンジカルボン酸 pzdc を組み合わせることによって、ピラードレイヤー型の多孔性配位高分子について報告している。細孔内の配位水の脱着がトリガーとなって、配位結合の組み換えを伴う単結晶－単結晶構造変換が起こり、その結果、細孔内に配位活性な銅イオンサイトを生成することを明らかにした。この活性サイトに、配位性ゲスト分子は高いアフィニティで取り込まれ、配位結合の交換による骨格の変換で、もとの骨格構造に戻っている。それに対し、非配位性のゲストは、骨格の変換を伴わずに細孔内に取り込まれることがわかった。本結果は、細孔内にアクセス可能な金属イオンサイトを生成する新たなメカニズムを提唱し、これにより、ゲスト選択的な吸着・分離が可能であることを示唆するものである。 第二章では、第一章と同様のジピリジル型の銅錯体架橋配位子とテレフタル酸を組み合わせることによって合成した、細孔内に銅イオンサイトを持つ新規多孔性配位高分子 $[\text{Zn}_3(\text{tpa})_3\{\text{Cu}(\text{pyac})_2\}]_n$ について報告している。この多孔性配位高分子は、亜鉛3核クラスターがテレフタル酸によって架橋された構造をもつトリゴナルな2次元シートが、$\text{Cu}(\text{pyac})_2$ によってさらに架橋され、ピラードレイヤー型の3次元細孔構造をもつ。細孔内には $\text{Cu}(\text{pyac})_2$ に由来する銅イオンサイトが細孔表面に規則的に露出していることが分かった。錯体架橋配位子による骨格構築の有用性を示した。脱ゲストにより結晶性を失うが、合成溶媒を加えることにより結晶性を回復する柔軟な多孔性配位高分子であることがわかった。この柔軟性のため、アモルファスであるが、二酸化炭素ガス吸着能をもつことがわかった。 第三章では、エチレングリコール部位を側鎖に持つジピリジル架橋配位子とピラジンジカルボン酸を組み合わせることによって合成したピラードレイヤー型の多孔性配位高分子 $[\text{Cd}_2(\text{pzdc})_2\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5(\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_n$ について報告している。この多孔性配位高分子の細孔内のゲスト分子の脱離-再取り込みのプロセスにおいて、細孔内の金属イオンサイト露出による構造変化、レイヤー方向のずれによる構造変化、およびピラー配位子のエチレングリコール鎖間の水素結合の生成・開裂による構造変換を伴って、細孔が開閉する様子を X 線結晶構造解析により明らかにした。この多孔性配位高分子が示すゲスト選択的な吸着特性は、メカニズムによって説明出来る。以上のように、本結果は、細孔の開閉をコントロールできるインテリジェントな多孔性材料の可能性を示唆するものである。 第四章では第4章では静電相互作用部位としてピリジニウムカチオン部位をもつ架橋配位子と、テレフタル酸を組み合わせることによって合成した、2次元の2層レイヤーが相互貫入した多孔性配位高分子 $[\text{Zn}_2(\text{tpa})_2(\text{cpb})]_n$ の合成に成功した。この多孔性配位高分子は、ピリジニウムカチオン部位に起因する静電相互作用により、高い吸着熱を伴って、メタノールを吸着することを示し、カチオン性細孔表面の有用性を示した。			

氏 名	坂本 裕俊
-----	-------

第五章では直線型のジピリジル型架橋配位子と、ピラジンジカルボン酸を組み合わせることによって、共通のトポロジーを有する二つのピラードレイヤー型新規多孔性配位高分子 $\{[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2\text{L}]\cdot m\text{H}_2\text{O}\}_n$ (L = 2,7-diazapyrene、および 1,2-azopyridine) を系統的に合成できたことを報告している。これらの結晶構造は粉末X線回折パターンにリートベルト解析を行うことによって得られ、ピラー部位以外は共通の構造であった。ガス吸着測定より、細孔のサイズや細孔表面の化学的性質を、ピラー部位に導入する官能基によってコントロールできることを示した。

第六章では、多孔性配位高分子の溶液プロセスに変わる合成法として、固相におけるメカノケミカル合成を検討した。多孔性配位高分子は、構成要素を溶液状態で混合するというのが、従来からの合成法であるが、導入する架橋配位子によっては、溶解度が極めて低く、自己集合的な反応にとっては不利であるという問題がある。そこで、構成要素を固相のまま混合し反応させるプロセスを検討した。その結果、第五章で示したタイプのピラードレイヤー型多孔性配位高分子が系統的に固相反応によって生成することを見出し、また、この固相プロセスにおいては水分子が反応物間のメディアおよび多孔構造構築のテンプレートとして重要な役割を担っていることが示唆された。この結果は、溶媒低減、操作の簡便性といった実用的な利点はもちろん、多孔性配位高分子の生成メカニズムへの手がかりを示唆するものである。

氏名	坂本 裕俊
----	-------

(論文審査の結果の要旨)

金属イオンと有機配位子から自己集合的に合成される多孔性配位高分子は、その高い設計性と大きな表面積、高い規則性などの吸着材としての優れた性質から、新たな多孔性材料として注目を集めている。本論文では、細孔表面を機能化する合理的アプローチとして、ジカルボン酸と機能部位を導入したピリジン誘導体との混合架橋配位子系を採用し、新規吸着能を持つ多孔性配位高分子の合成を行った。また、溶液合成プロセスで直面する溶解度の問題を克服するために、固相における多孔性配位高分子の合成法を開拓した。得られた主な成果は以下のとおりである。

(1) ジピリジル型の銅錯体架橋配位子とピラジンジカルボン酸を組み合わせることによって、ピラードレイヤー型の銅(II)多孔性配位高分子の合成に成功した。この化合物は細孔内の配位水の脱着がトリガーとなって、配位結合の組み換えを伴う単結晶→単結晶構造変換を起こし、その結果、細孔内に配位活性なルイス酸性サイトを生成した。この活性サイトは、ゲスト分子を鋭敏に認識しうる能力を持ち、特徴ある吸着プロセスをとることを吸着等温線を精密に測定することから明らかにした。

(2) 直線型のジピリジル型架橋配位子と、ピラジンジカルボン酸を組み合わせることによって、共通のトポロジーを有する二つのピラードレイヤー型新規多孔性錯体を系統的に合成することに成功した。これらの結晶構造は粉末X線回折パターンをリートベルト解析することによって得られ、ピラー部位以外は共通の構造であった。ガス吸着測定より、細孔のサイズや細孔表面の化学的性質を、ピラー部位に導入する官能基によってコントロールできることを示した。

(3) 多孔性配位高分子は、構成要素を溶液状態で混合することが、従来からの合成法であるが、導入する架橋配位子によっては、溶解度が極めて低く、自己集合的な反応にとっては不利であるという問題がある。そこで、構成要素を固相のまま混合し反応させるプロセスを検討した。その結果、上記(2)で示したタイプのピラードレイヤー型多孔性配位高分子が系統的に固相反応によって生成することを見出した。この成果を基にして多孔性金属錯体の新しい合成法を提案した。

以上より、本論文では多孔性配位高分子の細孔表面を合理的に機能化する設計法を探索し、新規合成法を開拓した。本研究で得られた知見は、選択的吸着能を示す多機能性多孔体の創製に貢献し得るものと考えられる。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22年2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。