

学 位 論 文 題 名

Recognition Properties of Calixarene-Polyoxometalate Porous Crystals

(ポーラスなカリックスアレン／ヘテロポリ酸複合結晶の分子認識作用)

学位論文内容の要旨

多孔性材料を利用した特定分子の選択的分離および吸着は、有害物質の除去や工業的な生産効率の向上など、環境に調和した社会発展の基幹となるグリーンサステナブルケミストリーの観点から注目を集めている。中でも、有機物と無機物からなる複合型多孔性材料は、それぞれに固有の特性を合わせ持つのみならず、両者の間にはたらく協同効果による新しい機能の発現が期待出来ることから、近年注目されている。

申請者は、ヘテロポリ酸化合物を無機ユニットに、カリックスアレン誘導体を有機ユニットにして構築された分子性複合結晶が、 $4 \times 8 \text{ \AA}$ の断面を持つ一次元のマイクロ細孔を有することを見いだした。この多孔性結晶について、様々な有機物蒸気の吸着挙動を調べたところ、炭化水素、ハロメタン、ケトン、アルデヒドをはじめとする広範な有機物（ゲスト）が、効率的に細孔内部に吸着されることが明らかになった。ここで、この吸着活性は、カリックスアレン末端部位の構造を設計することでチューニング可能であり、それを通じて高度な選択性が発現する。例えば、炭化水素類についてはわずかな形状の違いや分子の大きさを認識し、直鎖アルカンでは効率的にそのポア内部に吸着される一方で、枝分かれアルカンに対しては、吸着活性をほとんど示さなかった。また、ほぼ同じ分子構造を持つベンゼンとシクロヘキサン、アルケンのシス／トランス異性体、アルカンとアルケンの認識も可能である。吸着ポテンシャルエネルギーの検討から、上記の形状・立体特異的吸着においては、ゲストあるいは細孔壁内のベンゼン環部分が関与する π 相互作用が重要な役割を果たしていることが示唆された。

また、本多孔性複合結晶は、熱的に不安定な物質をそのゲストの大きさに適した細孔径を有する複合体に収納させることで、安定化し長期間保持できることがわかった。さらに、ニトリル、ケトン、エステル基を有する有機ゲストの吸着においては、結晶構造の変化にともなう色の変化が観測されたことから、センシング材料等への展開の可能性も示唆された。

この様に本研究では本多孔性複合結晶が、様々な有機ゲストの蒸気を効率的にその細孔内部にとりこむことが明らかにし、揮発性有機化合物（VOC）の除去や物質生産における精製過程などに応用できる可能性を示した。このような分離および保存機能はこれまでにない特異なものであり、次世代の材料素材として有用であると考えられる。

学位論文審査の要旨

主査	助教授	小西克明
副査	教授	松田冬彦
副査	教授	嶋津克明
副査	教授	古月文志

学位論文題名

Recognition Properties of Calixarene-Polyoxometalate Porous Crystals

(ポーラスなカリックスアレン／ヘテロポリ酸複合結晶の分子認識作用)

多孔性材料を利用した特定分子の選択的分離および吸着は、グリーンケミストリーの観点と関連した工業的な生産効率の向上や有害物質の除去と関連した重要な技術である。

申請者が見いだしたヘテロポリ酸 ($\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}=[\text{PW}]$) とカリックスアレン (C2) からなる有機/無機複合結晶 C2-PW は、X線結晶構造解析より一次元のマイクロポア構造 (4 x 8 Å) を有していることが明らかになった。様々な有機物蒸気を用いて、複合体のポアに対する吸着活性を測定したところ、炭化水素、ハロアルカン、カルボニル化合物、アルコールなどの広範な有機ゲストに対して高い吸着活性を示す一方で、親油性基を持たない水、およびアルゴン、窒素に対しては、吸着活性が著しく低いことを見いだした。従って、C2-PW 複合体のポアは、親油部との van der Waals 的な相互作用を駆動力として、ゲストを内部に取り込むものと考えられた。さらに無極性炭化水素の吸着を詳細に検討したところ、わずかな形状の差異や分子の大きさを高度に識別できることがわかった。例えば、直鎖状のヘプタンおよび2-ヘプテンに対する吸着活性は非常に大きかったものの、枝分かれのある2-メチルヘキサンに対する吸着活性はほとんど示さなかった。さらに、ヘプタンと2-ヘプテンについてその吸着ポテンシャルエネルギーを算出したところ、2-ヘプテンの吸着ポテンシャルエネルギーが大きかったことから、ゲストの π 電子も吸着活性に影響を与えることが示唆された。また、鎖状炭化水素のみならず、環状炭化水素に対しても高い選択性を示し、例えばベンゼンとシクロヘキサン、およびキシレン異性体の分離も可能であることが明らかになった。

申請者はまた、C2-PW の内壁にカリックスアレン末端のエチルエステル部位が配置されている点に着目し、エステル置換基の設計に基づいた吸着特性の制御を試みた。その結果、

エチル基をイソプロピル基 (IC3)、ブチル基 (C4) などに変換した一連の類似の複合体の吸着活性を調べたところ、有機ユニットの構造に大きく依存することがわかった。すなわち、これら複合体の有機ユニット側の微細チューニングを通じて、ゲスト選択性、取込み量を大きく変化させることが可能であることを示した。また、本複合体は不安定物質の安定化にも効果的であり、一般的に 2 量化が起こりやすいシクロペンタジエンをポア内部で長期間安定に保存できた。申請者はまた、C2-PW 複合体に対するケトン、ニトリル、エステル基を有するゲストの吸着が、結晶構造の変化を誘起し、結果として複合体が色変化を示すことを見いだした。その一方で、炭化水素、及びアルコールはそのような変化は観察されず、官能基選択的な応答であることが明らかになった。このことは、センシング材料へのポテンシャルを示唆するものである。

以上申請者は、自らが見いだした複合体を用いて、有機部位のチューニングを通じた種々のゲストに対する吸着活性の制御を実現することで、高機能な分離・保持材料としてのポテンシャルを明示した。このような材料は世界で初めてであり、申請者の業績は高く評価される。審査員一同は、これらの成果を高く評価し、また、研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位等もあわせ、申請者が博士（地球環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。