報告番号	甲　第　14041　号

主　論　文　の　要　旨

論文題目　Studies on Creation of Metal Complex Nanospaces Incorporating Chemically Active Species and Their Selective Molecular Adsorption Functions
(化学活性種を導入した金属錯体ナノ空間の創製と選択的分子吸着機能に関する研究)

氏　　名　原田　悠生

論　文　内　容　の　要　旨

現代のエネルギー事情の推移を見ると、石炭や石油、天然ガスといった化石資源が主なエネルギー源として利用され、これらを利用した製品は今や日常生活に溢れている。これらの資源は、採掘時には数百もの分子が含まれた混合物である。そのため、これらの資源を利活用するうえで、特定の物質のみを効率的かつ低コストで分離・貯蔵できる技術が重要となる。これら分離技術は年々発展している一方で、未だに多くのエネルギーが物質を分離するために使用されている。省エネルギー化が求められている中で、分離技術のさらなる向上を達成すべく、特定の分子のみを選択的に分離できる材料の開発が喫緊の課題である。このような社会的要請から、活性炭、ゼオライト、メソポーラスシリカに代表される多孔性材料が中心的な役割を果たす材料として注目されている。これらの材料は、内部に無数のナノ空間を有しており、その大きな表面積と細孔空間の深い吸着ポテンシャルを利用して、ゲスト分子が細孔に吸着される。さらにその細孔径を制御することで、ゲスト分子の大きさの違いを認識し、特定のゲスト分子のみを選択的に吸着させることが可能である。しかし、現行の多孔性材料の細孔径や物理的特性は、材料に固有のものであり、ナノレベルの精密な細孔空間設計は難しいことから、その応用範囲は限られている。したがって、多孔質材料の細孔をナノレベルで制御できれば、物性の近い物質同士でも特定の物質だけを選択的に分離することが可能になり、エネルギー問題の解決に大きく貢献することが期待される。

本博士論文では、これらに代わる新たな多孔性材料として、金属イオンと有機配位子からなる多孔性金属錯体(MOF)に着目した。MOF は他の多孔性材料とは大きく異なり、構成要素を適切に選択することで、細孔径や形状、化学的性質を自由に調整したり、活性種を容易に導入したりすることができるため、次世代の分離材料として注目されている。現在 MOF を利用したゲスト分子の選択的吸着は主に、①細孔空間の緻密な制御と②活性点導入によって達成されており、従来材料では困難な物性の類似した C_2H_2/C_2H_4 からの C_2H_2 分離等が報告されている。しかし、MOF の細孔構造を正確に制御することは、時に容易ではない。例えば①の場合、有機配位子として同じ分子を用いても、金属イオンや合成条件を少し変えるだけで、細孔径や形状が大きく変化してしまい、設計通りの細孔空間を創製できないことが多くある。また有機配位子の長さを変えることで、容易に細孔径を変えることができる一方で、構造が相互貫入したり、構造の柔軟性が変化したりしてしまう。また②の活性点導入に関しても、高活性種の導入によりゲスト分子の選択性は向上する一方で、構造安定性が大きく低下し、骨格構造を維持できないという問題点がある。そのため、MOF を用いた選択的吸着材料の創成には、細孔空間の緻密な制御や活性種導入の新たな方法の確立が必要であるといえる。本博士論文では、金属イオン、有機配位子の微小変化や外的刺激によって細孔空間物性の制御や活性種導入を行うことで、従来は困難であった安定骨格を維持しながら MOF 細孔の活性化を達成できる新たな方法を確立すると同時に、それを利用したゲスト分子への選択性評価、特に通常活性種導入した MOF 骨格が不安定である液相中からのゲスト分子の選択的吸着の達成及び応用展開を目的に研究を実施した成果をまとめたものである。本論文は 6 章より構成され、各章の概要は以下の通りである。

第 1 章では、導入として、MOF の特徴や物性を他の多孔性材料と比較しながら論じている。次いで、MOF を利用したゲスト分子の選択的分離に関する研究を、細孔サイズ制御、活性点導入及び合成後修飾を利用したものについて各々例を挙げて論じている。最後にそれらの背景を踏まえたうえで本博士論文と位置づけを明確し、導入とした。

第 2 章では、MOF 骨格の緻密な制御を目的とし、MOF の特徴的な物性である構造柔軟性に着目し、有機配位子に原子をたった 1 つ加えるだけで、構造柔軟性を制御することを試みた。本研究ではまず、フルオレン配位子を有する$[Zn_2(FDC)_2(bpy)]$ (LMOF-202; FDC: fluorene-2,7-dicarboxylate, bpy: 4,4′-bipyridine) に対して、O 原子を 1 つだけ加えた$[Zn_2(OFDC)_2(bpy)]$ (LMOF-201;OFDC: 9-fluorenone-2,7-dicarboxylate)の合成を行った。これらの MOF は単結晶 X 線構造解析(SXRD)の結果から同一の構造であり、フルオレン配位子と bpy が π-π 相互作用を通じて、互いに重なり合った相互貫入構造をもつ。2 種の MOF について 195 K における二酸化炭素(CO_2)の吸着測定を行ったところ、LMOF-202 は圧力に応じて吸着量が増大する、IUPAC の定める I 型の吸着等温線をとることから剛直な骨格であった一方で、LMOF-201 はある圧力において急激に吸着量が増大する、ゲートオープン型吸着を示すことから柔軟な骨格であることが分かった。また、LMOF-201 の CO_2 吸着測定下 *in situ* 粉末 X 線回折(PXRD)測定を行ったところ、ゲートオープン吸着前後で骨格構造が変化

していることが明らかとなった。さらにメラー＝プレセット法(MP2)による計算により、LMOF-201 は LMOF-202 に比べて、骨格内の有機配位子の π-π 相互作用が 3.4 kJ/mol 小さいことが分かり、それによる束縛力の緩和が構造柔軟性に起因していることが示された。以上第 2 章では、微小な有機配位子の修飾により π-π 相互作用を変化させることで、母体の骨格を変えることなく系統的に MOF の構造柔軟性の制御ができることを明らかにしたことを述べた。

第 3 章では、構造安定な MOF 内への高活性点導入を目的として、合成後修飾(PSM)法を用いた MOF ナノ細孔内でのラジカル種の安定化について述べた。本研究では、ヨウ化アルコキシ基を有する有機配位子(H_2Iip; 5-(2-iodoethoxy)isophthalic acid)を用いて新規 MOF、[Zn_2(Iip)$_2$(H_2O)] (ZnIip)の合成を行った。光照射下電子スピン共鳴(ESR)測定により、光照射に伴って 320 mT~330 mT に有機ラジカル特有のシグナルが現われたことから、MOF 細孔内においてラジカルが生成することを確認した。有機配位子と MOF 内で誘起されたラジカルの安定性を各々確認したところ、有機配位子内のラジカルは 200 K で失活していたのに対し、MOF 内で誘起されたラジカルは 250 K においても安定に存在しており、50 K 以上温度安定性が向上することを明らかとした。さらに酸素(O_2)雰囲気下においても、MOF 内のラジカルは 300 min 以上安定に存在し、高い化学的安定性を有することが明らかとなった。さらに MOF 中では有機配位子では観測されていないアルキルラジカルのスペクトルが観測され、それに由来する光生成物が核磁気共鳴(NMR)測定により同定された。以上第 3 章では、MOF 細孔内で高活性種であるラジカル種を熱的、化学的に安定化させることに成功したのと同時に、有機配位子では確認されない新奇な反応を示すことを見出したことについて述べた。

第 4 章では、構造安定な MOF の一部を、配位数の異なる金属に置換することで、構造内に OMS を創成し、それにより構造安定性と O_2 選択性を両立する吸着材料の開発を目的とした。本研究では、6 配位構造を有する銅イオン(Cu^{2+})からなる MOF、[Cu(SiF_6)(bpy)$_2$] (SIFSIX-1-Cu)に対して、Cu^{2+}の一部を平面 4 配位構造のパラジウムイオン(Pd^{2+})に置換した、[$Cu_{1-x}Pd_x$(SiF_6)(bpy)$_2$] (SIFSIX-1-CuPd-*n*)の合成を行った。SIFSIX-1-CuPd-*n* は PXRD 測定により SIFSIX-1-Cu と同じ骨格であり、構造が安定であることが確認された。またエネルギー分散型 X 線分析(EDX)により、SIFSIX-1-CuPd-*n* の構造内には Cu^{2+}及び Pd^{2+}が構造内に幅広く分散していることが分かった。さらに X 線光電子分光(XPS)測定の結果から、MOF 構造内には Pd^{2+}しか存在せず、Pd^0 や Pd^{4+}が含まれないことから、Pd^{2+}が Cu^{2+}と置換して骨格に組み込まれたことが示唆された。これらの MOF に対して、77 K における酸素(O_2), 窒素(N_2), アルゴン(Ar)の吸着測定を行ったところ、SIFSIX-1-Cu の吸着量はいずれのガス種も同程度であったが、SIFSIX-1-CuPd-*n* は O_2 吸着量が他と比べて大きく、高い O_2 選択性を有することが明らかになった。加えて 2 の O_2 選択性は、Pd^{2+}の導入量が増加するにつれて大きくなることが確認された。さらに密度汎関数法(DFT)計算により、導入した Pd^{2+}の OMS の安定化エネルギーは、N_2, Ar (−14.8 kJ/mol , −13.1 kJ/mol)と比較して O_2 (−15.4 kJ/mol)が最も大き

いことから、Pd-OMS は O_2 を大きく安定化し、高い O_2 選択性に寄与することを明らかにした。以上第 4 章では、骨格中の金属イオンの一部を置換する独自手法で、OMS の活性と構造安定性を両立させ、高酸素選択性を示す MOF の開発に成功したことについて述べた。

第 5 章では，活性種を有する MOF を利用した複数種の物質存在下での吸着能を評価するために、白金系抗がん剤であるシスプラチンをゲスト分子として、血清中から選択的吸着できる材料の開発を目指した。本研究ではアミノ基とシスプラチン間の強い相互作用に着目し，ジアミノ基を有する新規 MOF、$[Zr_6O_4(OH)_4(L\text{-}2NH_2)_8]$ (UiO-68-$2NH_2$; H_2L-$2NH_2$: 1,2-diamino-3,6-bis(4-carboxyphenyl)benzene)を合成した。この MOF は紫外・可視分光(UV-Vis)スペクトルの結果から、MOF 内において、シスプラチンがジアミノ基と化学反応を起こし、錯体を形成していることが明らかとなった。その後実際に MOF と医療用球状活性炭をシスプラチン溶液に浸漬し、誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-OES)測定によりシスプラチンの吸着量を算出した結果、UiO-68-$2NH_2$ は、550 ppm 溶液下で 31.6 μg /mg の吸着量を示し、活性炭(21.6 μg/mg)と比較し 1.5 倍吸着することが明らかとなった。さらに、UiO-68-$2NH_2$ はウシ胎児血清(FBS)中においても、36.8 μg/mg と活性炭の 26.3 μg/mg と比較して高い吸着量を維持しているのと同時に他の金属イオンの濃度がほとんど変化していないことから、UiO-68-$2NH_2$ はシスプラチンのみを選択的に吸着することが明らかとなった。以上第 5 章ではアミノ基を導入した MOF において、生体溶液中においても選択的ゲスト分子吸着を達成できることを明らかとし、MOF の新たな応用展開をするうえでの設計指針を示した。

第 6 章では、本博士論文の結論を述べた。本論文では、MOF の構造設計と活性種導入のための新たな手法を確立すると同時に、実用化まで見据えたゲスト分子の選択的吸着能の評価を行った。省エネルギーという社会的要請から、ゲスト分子に対して高い選択性を有する吸着材料の開発は、今後も喫緊の課題である。その中で、本論文は、吸着剤の設計や多孔質材料の実用化に対して明確な指針を与えるものである。