

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 14041 号
------	---------------

氏 名 原田 悠生

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)

論文審査担当者

主査	名古屋大学	工学研究科	教授	松田 亮太郎
委員	名古屋大学	工学研究科	教授	薩摩 篤
委員	名古屋大学	工学研究科	教授	大槻 主税
委員	藤田医科大学	研究支援推進本部	教授	藪内 光
委員	名古屋大学	物質科学国際研究センター	教授	唯 美津木

論文審査の結果の要旨

原田悠生君提出の論文「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)」は、有機配位子や金属イオン部位に化学的な活性サイトを導入したナノポーラス金属錯体の合成とその結晶内部に形成されたナノ空間を活用した選択的な分子吸着機能に関する研究を行った成果をまとめたものであり、各章の概要は以下の通りである。

第1章では、ナノポーラス金属錯体の中でも無限骨格を有する、金属有機構造体 (Metal-Organic Framework : MOF) の一般的な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。また、選択的なゲスト分子吸着や分離機能に関する先行研究について例を挙げ、細孔サイズ制御や活性点導入の手法について述べ、その機能に対する効果について述べている。最後に、これらの研究背景を踏まえ、本博士論文の位置づけと意義を述べている。

第2章では、フルオレン誘導体を配位子とする $[\text{Zn}_2(\text{FDC})_2(\text{bpy})]$ (LMOF-202) に対して、フルオレン部位にO原子を1つ加えたフルオレン誘導体を配位子とする新規ナノポーラス金属錯体 $[\text{Zn}_2(\text{OFDC})_2(\text{bpy})]$ (LMOF-201) の合成と物性について述べている。単結晶X線構造解析によって、LMOF-202とLMOF-201が同一の構造を有することを明らかにしている。一方、195Kにおける二酸化炭素吸着測定の結果から、LMOF-202とLMOF-201はそれぞれI型吸着とゲート型吸着という全く異なった吸着挙動を示すことを明らかにしている。粉末X線回折のその場測定や計算科学的実験によってその違いの起源を骨格間の π - π 相互作用に由来することを明らかにしている。以上の結果は、配位子中の原子1個の違いによって、MOF骨格の柔軟性と吸着機能を大きく変化させられる事を示す重要な知見である。

第3章では、新規MOF、 $[\text{Zn}_2(\text{lip})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (ZnIip) の合成を行い、光照射によって構造内部で有機配位子由来のラジカル種を発生させ、光照射下電子スピン共鳴測定によりその物性や反応性について検討を行っている。このMOFに用いられている有機配位子そのものに光照射を行って発生させたラジカルは、200 Kで失活したのに対し、この有機配位子をMOF内に組み込んで光照射した場合、そのラジカル種は250 Kにおいても安定に存在することを明らかとした。また、酸素雰囲気下でも、高い化学的安定性を有することも明らかにしている。さらにMOF中で発生させたラジカルを反応させると通常では見られない特異な生成物を与えることも発見している。以上、本章ではMOFのナノ空間においてラジカル種が熱的および化学的に安定化することや、新奇な反応性を示すことを明らかにしている。

第4章では、MOF骨格内部の金属イオンを結晶状態で他の金属イオンと置換することによって、構造安定性と吸着特異性を両立させた物質の合成とその吸着機能が述べられている。具体的には、6配位構造を有する銅イオン (Cu^{2+}) を含むMOF、 $[\text{Cu}(\text{SiF}_6)(\text{bpy})_2]$ (SIFSIX-1-Cu) に対して、Cuイオンの一部を平面4配位構造のパラジウムイオン (Pd^{2+}) に置換した、 $[\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x(\text{SiF}_6)(\text{bpy})_2]$ (SIFSIX-1-CuPd-n) を合成し、その構造と吸着物性の評価がなされている。SIFSIX-1-CuPd-nは母体の構造と同一であるが、Pdイオンは結晶中に幅広く分布していることを明らかにしている。この吸着実験により、MOF中のCuイオンをPdイオンに置換することで、酸素に対する吸着特性が向上することを明らかにし、また、そのメカニズムを計算科学的に詳細に検討している。以上の結果は、酸素を選択的に吸着可能なナノ空間材料を開発するための重要な知見を与えるものである。

第5章では、活性種を有するMOFを用いて、白金系抗がん剤であるシスプラチンを血清中から選択的吸着除去する研究が述べられている。ジルコニウム系MOFであるUiO-68の骨格にアミノ基を導入したUiO-68-2NH₂について、様々な条件下でシスプラチンの吸着除去能力を医療用球状活性炭と比較検討した実験結果が示されている。UiO-68-2NH₂のシスプラチン吸着除去能力は鉄イオン等の様々な不純物に阻害されることがなく、ウシ胎児血清 (FBS) 中においても36.8 $\mu\text{g}/\text{mg}$ という高い値を示すことを明らかにしている。本研究結果はMOF材料が、生体溶液中において薬剤分子を吸着除去できることを示すものであり、今後の生体関連分野への応用研究を展開するための重要な知見を与えるものである。

第6章では、本博士論文の結論が述べられている。

以上のように本論文では、有機分子や金属イオン由来の様々な活性種をナノ空間内に有するMOFの合成と選択的な分子吸着機能に関する実験的研究成果がまとめられており、ナノ空間内への活性種を導入した多孔性金属錯体の設計指針を与えるとともに、これらの活性種が選択的分子吸着機能の発現に有効であることを明らかにしている。得られた結果は、MOFをはじめとした多孔性物質の学術発展と応用展開のために重要であり、工学の発展に寄与するところが大きいと判断できる。よって、本論文の提出者である原田悠生君は博士 (工学) の学位を受けるに十分な資格があると判断した。