

平成30年2月15日

崇城大学大学院  
工学研究科委員会

研究科長 小 野 長 門 殿

論文審査委員  
主査 草壁 克己



論文審査結果の報告（甲）

論文提出者	道 田 航 （ 1 6 1 4 D 0 1 ）
論文題名	同時包接結晶化法で調製したシクロデキストリン系金属有機構造体の機能化に関する研究
審査委員	主査 教授 草 壁 克 己 (印) 副査 教授 友 重 竜 一 (印) 副査 教授 米 村 弘 明 (印) 副査 教授 田 丸 俊 一 (印)

論文審査結果の要旨

論文題名

同時包接結晶化法で調製したシクロデキストリン系金属有機構造体の機能化に関する研究

論文の要旨

結晶性多孔質材料として金属イオンと剛直有機配位子の錯形成により得られる金属有機複合体(Metal-Organic Framework, MOF)はナノ空間を設計できる点で触媒やガス吸着材として注目されるが、結晶性が低く、多くは高温高压条件で合成されることや高価な有機物が原料であることから実用化が遅れている。最近、8個のブドウ糖が環状に結合した $\gamma$ -シクロデキストリン( $\gamma$ -CD)とアルカリ金属塩を用いて合成したシクロデキストリン系MOF(CD-MOF)は、安全で生分解性、生体適合性に優れ、結晶性が高く常温常圧で合成でき、低コストなので機能性材料として期待されている。CD-MOFは6分子の $\gamma$ -CDからなる基本構造ユニット、( $\gamma$ -CD)<sub>6</sub>が体心立方構造をとった結晶であり、内部に疎水性空隙を持つ $\gamma$ -CDの2分子が向き合った構造をとるため、その空間は疎水性ナノ孔となる。一方、( $\gamma$ -CD)<sub>6</sub>の中心には $\gamma$ -CDのOH基が存在するために親水性ナノ孔が生成する。従って、CD-MOFは従来の多孔質材料にない両親媒性ナノ孔結晶としての特色を持つ。本論文はCD-MOFへ

の機能性分子の導入とその複合材料としての機能化、及び CD-MOF の特異なナノ孔構造を反応器(ナノリアクター)に利用することで得られるシングルスナノ材料の創成を目的として、蛍光分子を導入した複合化 CD-MOF の蛍光特性を解析し、さらに導電性高分子のモノマーである親水性チオフェンを導入した後に酸化的重合を行い、生成するオリゴマーの特性について論じたものである。第 2 章では CD-MOF の合成法について詳細な検討を行い、これまでに報告例がない中性条件下における CD-MOF の結晶化法を開発している。さらに、CD-MOF の原料溶液中に水溶性のゲスト分子を添加しておくことで CD-MOF の結晶化と同時にゲスト分子が取り込まれた CD-MOF が得られる同時包接結晶化法について検討している。第 3 章では同時包接結晶化法を用いて生理活性分子であるフェルラ酸を複合化した FA/CD-MOF 結晶を合成し、FA/CD-MOF 中の FA の導入率から、FA は疎水性ナノ孔に優先的に導入された後、親水性ナノ孔に導入されることを明らかにしている。さらに CD-MOF に導入された FA は、粉末 FA に比べて高い蛍光性を示すことから、FA は高度に分散化した状態で CD-MOF のナノ孔に取り込まれることを明らかにしている。CD-MOF のナノ空間を反応場として利用するためには、CD-MOF 結晶に取り込まれたゲスト分子の分散性に関する定量的な知見が必要である。そこで第 4 章では、CD-MOF の親水性ナノ孔にドナー・アクセプター関係の蛍光分子であるフルオレセイン(Flu)とローダミン B(RhB)の両分子を導入した Flu-RhB/CD-MOF 結晶を合成し、その蛍光強度を調査した結果、Flu-RhB/CD-MOF 結晶で蛍光共鳴エネルギー移動(FRET)現象が起こることを明らかにしている。このことは Flu-RhB/CD-MOF 内の Flu 分子と RhB 分子は  $(\gamma\text{-CD})_6$  ユニットに相当するナノスケールで近接することを示している。CD-MOF は結晶性に優れ、規則性の高いナノ孔からなり、結晶欠陥も少ないなどの特徴を持ち、導入したゲスト分子は CD-MOF のナノ孔に均一に高密度で隣接して存在できるために、導入した分子-分子間の反応を行うナノリアクターとして活用できると考察し、第 5 章では、導電性高分子として知られるポリ 3,4-エチレンジオキシチオフェン(PEDOT)のモノマーである 3,4-エチレンジオキシチオフェン(EDOT)を CD-MOF 内に導入し、CD-MOF 内での EDOT の酸化重合について検討している。EDOT/CD-MOF に導入された EDOT は、 $(\gamma\text{-CD})_6$  ユニット当たり約 6.4 個存在し、これを重合すると、90% の反応率で重合が進行することを明らかにしている。さらに MALDI-TOF-MS を用いて測定した重合後の PEDOT/CD-MOF の質量から、5 量体の EDOT オリゴマーの生成を確認している。CD-MOF は疎水性ナノ孔を挟んで親水ナノ孔が存在する両親媒性ナノ孔結晶であるために、親水性ナノ孔内に存在する EDOT 分子のみで重合するため、高分子化が抑制できることを明らかにしている。以上要するに本論文は、CD-MOF は機能性分子を高密度、高分散で結晶内のナノ空間に孤立して導入できるので、蛍光性分子を導入した場合には濃度消光の影響が喪失するために蛍光増幅が起こること、さらに CD-MOF は欠陥が少なく、その特異なナノ孔構造を活かすことで、オリゴマーなどのシングルスナノ材料の創成を目的とした高性能反応器(ナノリアクター)として利用できることを明らかにしており、機能性ナノ材料工学および化学反応工学上、寄与するところが極めて大きい。よって本論文は学位論文に値すると認める。

#### 最終試験結果の要旨

本論文は審査委員および専攻教員より (1) 機能性分子導入時の CD-MOF の X 線回折、(2) 蛍光共鳴エネルギー移動現象、(3) 機能性分子と導入したナノ孔の関係などについて種々の質問がなされたが、いずれも論文提出者の的確な説明により質問者の理解が得られた。以上の結果より著者は最終試験に合格したものと認める。