

## 論文要旨

区分	甲	氏名 永井杏奈
<p data-bbox="197 562 325 595">論文題名</p> <p data-bbox="197 607 1262 640">シクロデキストリン系金属有機構造体への分子の導入と反応に関する研究</p> <p data-bbox="197 703 357 736">論文の要旨</p> <p data-bbox="150 748 1445 2024">シクロデキストリン系金属有機構造体(CD-MOF)は<math>\gamma</math>-シクロデキストリン(<math>\gamma</math>-CD)とアルカリ金属の錯形成で結晶化する多孔質ナノ孔結晶体であり、比表面積が大きく、生体適合性、生分解性、結晶性に優れるなどの特徴を持つ。<math>\gamma</math>-CD はグルコースが環状に結合した化合物であり、分子構造の外側が親水性、内側が疎水性である。CD-MOF の結晶構造は、6 個の<math>\gamma</math>-CD から構成された立方体状の(<math>\gamma</math>-CD)<sub>6</sub>ユニットが体心立方構造をとっている。ユニット中央部には径 1.7 nm の空間が形成される。この空間は<math>\gamma</math>-CD の外側の水酸基から形成されるため親水性ナノ孔となる。一方、(<math>\gamma</math>-CD)<sub>6</sub>ユニット同士の接合部は、<math>\gamma</math>-CD が 2 分子会合した構造が形成されるため径が約 1.0 nm の疎水性ナノ孔となる。そのため、CD-MOF は親水性ナノ孔と疎水性ナノ孔が相互に連結した両親媒性ナノ孔結晶である。CD-MOF の結晶化はモル比を<math>\gamma</math>-CD : KOH = 1 : 8 で調製した強塩基性水溶液を常温でメタノール蒸気と接触させる蒸気拡散法によって、数日から数週間静置することで白色の結晶が析出する。CD-MOF 結晶はその体積の約半分が空間であり、規則的にナノチャネルが貫通しているために、機能性分子を高分散高密度で導入できれば高性能複合材料として期待される。一方、導入した分子が反応する系を構築できれば、ナノ空間を利用した超微細反応器(ナノリアクター)として使用できる。第 1 章では、CD-MOF 結晶について、これまでに報告された CD-MOF に関する研究動向の解説を行った。第 2 章では吸着法により CD-MOF 結晶に分子を導入するための基礎知見を得るため、種々の芳香族カルボン酸を用いて CD-MOF 結晶内への吸着特性を明らかにした。CD-MOF 結晶内ではフェルラ酸が親水性ナノ孔と疎水性ナノ孔を交互に拡散するため、初期吸着速度は市販の活性炭やゼオライトに比べて遅かった。しかしながら、CD-MOF への飽和吸着速度は、これらの吸着材の中で最も高い値となった。また、芳香族カルボン酸の中では水中での解離定数が大きいほど、吸着量が大きいことがわかった。第 3 章では CD-MOF 結晶化の原料溶液に水溶性ポルフィリン(TCPP)を溶解させ、メタノール蒸気拡散過程で分子導入と結晶化を同時に進む共結晶化法によって親水性ナノ孔に TCPP を導入できた。疎水性のフラーレン C60 については、<math>\gamma</math>-CD との包接による水溶化を目的として、機械的混合と超音波照射を組み合わせた方法により、従来法に比べて高濃度包接錯体を形成することに成功した。この包接錯体を水に溶解させ、メタノール蒸気拡散法で C60 を疎水性ナノ孔に導入することができた。CD-MOF 結晶内のナノ孔に孤立して存在するこれらの分子は、濃度消光の影響がないために、固体状態で強い蛍光を発することがわかった。さらに C60 と TCPP を同時に導入した場合には、TCPP の励起状態でも TCPP から C60 への電子移動により蛍光が減衰することから、両者の分子がナノオーダーで近接していることがわ</p>		

かった。ここまでの研究から、CD-MOF 結晶はメソ孔などの欠陥の少ない結晶であることを明らかにし、親水性ナノ孔と疎水性ナノ孔に分子を導入する手法を開発した。第4章では CD-MOF 結晶内で親水性分子と疎水性分子の反応を行うことを目的として、吸着法によって CD-MOF 内へ導電性モノマーとして知られる親水性の 3,4-エチレンジオキシチオフェン(EDOT)と疎水性のテルチオフェン(TTh)の同時導入を行い、ヨウ素を用いた気相酸化重合を行った。重合前には親水性ナノ孔当たり平均 4.3 分子の EDOT が導入された。TTh は分子サイズから判断して疎水性ナノ孔に孤立して存在することを確認した。CD-MOF 内に同時に導入した EDOT と TTh との共重合を行い、その質量分析を行った結果、4 ないし 5 分子の EDOT が重合し、その両端に TTh が結合することで、チオフェン環が 10 ないし 11 個結合したオリゴマーが合成できた。このことから CD-MOF 結晶は、その特異なナノ孔構造によって重合度の制御が可能なナノリアクターとして機能することを明らかにした。これまでに分子導入法として吸着法あるいは共結晶化法を使用した。水や極性溶媒に不溶な疎水性分子の導入は困難である。そこで、第5章では疎水性分子の新規導入法を開発するとともに、これまでに CD-MOF 内に導入した分子導入数に関して考察を行った。水への溶解性が低い 1-ピレンメチルアミン(PMA)を導入する方法として、共溶媒としてテトラヒドロフラン(THF)を CD-MOF 結晶化の原料溶液に溶解させた後、メタノール蒸気拡散法により PMA を導入した CD-MOF 結晶の合成に成功した。また、新規結晶化法(THF 揮発法)として、この原料溶液を静置して THF が揮散するとともに結晶が生成することを見いだした。最後にこれまでに CD-MOF 結晶に導入した種々の分子について計測した( $\gamma$ -CD)<sub>6</sub>ユニット当たりの導入分子数について整理した結果、モル質量が 150-200 g/mol 程度の小さい分子は親水性ナノ孔の空間の約半分を占有できることが分かった。一方、疎水性分子やモル質量が約 400 g/mol 以上の親水性分子では、ナノ孔内への占有率が低かった。

以上、本論文は CD-MOF 結晶への分子導入法に関して、数多くの知見を得ることができ、その蛍光挙動などの計測から単一分子あるいは数個の分子が孤立した状態で、他の多孔質材料に比べて近接した状態で高密度に導入できることを明らかにしている。そこで、ナノ孔内に導入したモノマーを重合すると、制御された重合数のオリゴマーが得られることから、CD-MOF 結晶をナノリアクターとして利用できることを明らかにした。これらの研究は CD-MOF 結晶の複合化・機能化を進展させる内容を含んでおり、反応工学や材料工学への応用に寄与する。