





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	永井杏奈（1814D01）
論文題名（和文）	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
審査委員	主査 教授 草壁 克己  副査 教授 池永 和敏  副査 教授 友重 竜一  副査 教授 黒岩 敬太 

論文審査結果の要旨

シクロデキストリン系金属有機構造体 (CD-MOF) は γ -シクロデキストリン (γ -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。 γ -CD はグルコースが環状に結合した化合物で、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 γ -CD から構成された立方体状の (γ -CD)₆ 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 γ -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、(γ -CD)₆ ユニット同士の接合部は、 γ -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 は親水性と疎水性のナノ孔が相互に連結した両親媒性ナノ孔結晶である。蒸気拡散法によって結晶化した CD-MOF 結晶はその体積の約半分が空間であり、規則的にナノチャンネルが貫通している。本論文では CD-MOF 結晶に導入した機能性分子が孤立化した、高分散化および高密度化した高性能複合材料を創成することを目的として、機能性分子の導入法である吸着法および共結晶化法を進展させ、CD-MOF 結晶内に親水性及び疎水性分子を同時に導入する手法を確立し、同時に機能性分子を導入した CD-MOF の蛍光特性を評価している。また、結晶内での重合反応について論じている。最後に疎水性分子の導入法として共溶媒を用いた蒸気拡散法あるいは CD-MOF 結晶化法として THF 揮散法を新規に開発している

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について検討している。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いが、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ことを明らかにしている。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 を導入すること、疎水性のフラーレン C60 については、 γ -CD と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に成功している。CD-MOF 結晶内のナノ孔に孤立しているこれらの分子は、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を明らかにしている。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を明らかにしている。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である親水性の 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検討している。その結果、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の生成を確認している。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ている。第 5 章では疎水性分子の新規導入法の開発を目的として、水への溶解性が低く疎水性である 1-ピレンメチルアミン (PMA) に対して、共溶媒としてテトラヒドロフラン (THF) を加えることで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ている。また、THF を溶解させた原料溶液を静置すると THF が揮散するとともに CD-MOF 結晶が生成する新規結晶化法 (THF 揮発法) を見いだしている。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 (γ -CD)₆ ユニット当たりの導入分子数について整理し、モル質量が 150-200 g/mol 程度の親水性分子は親水性ナノ孔の空間の約半分を占有できるが、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いことを明らかにした。

以上、本論文は CD-MOF 結晶への分子導入法に関して、数多くの知見が得られており、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ている。これらの研究は CD-MOF 結晶の複合化・機能化を発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。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。