

## 論文の内容の要旨

論文題目      Elaboration of nanoporous materials by bottom-up approaches

(精緻なナノ空孔を有する有機材料のボトムアップ構築)

氏    名      山岸   洋

**【研究1. 精緻ならせん構造を有する金属有機ナノチューブの構築】**      金属イオンと有機配位子からなる金属有機錯体は、金属イオンの配位構造を反映した対称性の高い幾何学的構造を有する。例えば本系で用いる銀イオンは直線2配位構造をとることが知られており、曲がった構造を有する有機配位子と組み合わせることで閉じた多角形を構築することができる。加えて、広い $\pi$ 平面を有する分子はその平面同士を平行にして重ね合う $\pi$ スタッキングにより1次元に集積する性質をもつ。これらの非共有結合を利用することで、これまで多様な1次元分子集合体が溶液中において構築されてきた。我々の研究室では、ピリジル基を末端に持つアーム部位を4つ導入した新規4官能性フェロセン配位子**FcL**を用いたナノチューブ合成を報告している。**FcL**と銀イオンを有機溶媒中で混合し錯形成させたところ、単体状態で動的に配座を変えていたフェロセン配位子はある一定の角度をもった配座をとり、銀イオンと共に環状錯体を經由することなく直接ナノチューブ状に集積した(ストキヤスティック機構)。結果的に生成したナノチューブ**FcNT**は7.5 nmの均一な直径を有しており、10個のフェロセン配位子と20個の銀イオンが配位結合により結びつくことで形作られる正10角形の環状錯体が1次元に集積した構造をもつ。環状錯体同士は $\pi$ スタッキングなどの非共有結合により結びついている。

**FcNT**の壁面には銀イオンの正電荷を中和するように対アニオンが付着している。本研究を進めるに当たり、もともと銀塩由来のアキラル分子であったこの対アニオンを光学異性体へと交換することで、右巻きらせんと左巻きらせんの一方を選択的に合成できるのではないかと考えた。不斉源としてメントール骨格を有するスルホン酸塩の光学異性体**MS\***を加えたアセトニトリル・ジクロロメタン混合溶媒中において、**FcL**および銀塩を混合した。得られた分散液の電子顕微鏡像から、先行研究同様、直径7.5 nmの均一な構造を有するナノチューブが生成していることを確認した。**FcNT**分散液の円二色性(CD)スペクトルにおいて、芳香環の吸収体およびピリジンと銀イオンとの錯形成に伴う吸収体の波長領域に強いコットン効果が現れた。これは生成した**FcNT**が光学活

性であることを意味する。光学活性FcNT分散溶液を乾固させ作成した配向フィルムの2次元X線回折を測定したところ、その回折像にはらせん構造に特徴的なX型に分裂した4つの回折ピークが現れた。得られた回折パターンをコンピュータシミュレーションにより解析したところ、FcNT内において正10角形の環状錯体は4度という微小角度ずつ一方向にずれながら重なることでらせんナノチューブ構造を形作っていることが明らかになった。すなわち、銀イオンの対イオンとしてMS\*<sup>-</sup>（キラルアニオン）を不斉源として導入することで、C<sub>10</sub>という高い対称性からなる環状錯体が右巻き、または左巻きの一方向にずれてかさなったららせんナノチューブを合成できることが明らかになった。

**【研究2. 結合を再生する多孔性結晶の発見】** 1951年、Chang, Readらによって発見されたAu-Cd合金の形状記憶現象は、その後Ni-Ti合金へと展開され汎用化に至る。現在では合金材料のみならず、その分子機構を模倣した有機高分子材料においても形状記憶が実現されている。一般に形状記憶を担っているのは化学的または物理的なクロスリンク構造である。例えば形状記憶ポリマーにおいて、高分子鎖は共有結合または非共有結合により強固にクロスリンクされている。これらクロスリンクは材料の形状変形により開裂することはないため、変形した材料を加熱すると、高分子鎖はそのクロスリンクによるひずみを最小化するよう拡散し、元の形状を復元する。近年では微少な空隙を有する多孔性結晶材料においても分子サイズでの形状記憶現象が報告されている。これら形状記憶多孔性結晶は、適切な化学的刺激により分子を再配列させることにより、孔構造が崩壊した結晶から元の多孔性構造を再生できる。形状記憶ポリマー同様、これら結晶においても分子はお互いに強く結びつき網目状の構造を作っている。孔構造がつぶれた後も網目状の結合は保たれており、もとの形状を記憶している。一方、本研究では結合が完全に開裂するにもかかわらず形状記憶を発現する初めての結晶を見いだした。

壁面に窓を有する金属有機ナノチューブを合成すべく、6つのピリジル基を導入したD<sub>3h</sub>対称のメスチレン誘導体Py<sub>6</sub>Mesを新規に設計・合成した。この有機配位子とパラジウム塩をアセトニトリル中で混合したところ、結晶性固体Py<sup>open</sup>が得られた。Py<sup>open</sup>の単結晶X線構造解析を行ったところ、Py<sup>open</sup>は金属イオンを含まない有機配位子単体から成る分子結晶であった (Fig. 4b)。Py<sup>open</sup>において、Py<sub>6</sub>Mesはb軸に平行な2<sub>1</sub>らせん軸に沿って1次元に並びピラーを構築している。このピラーはc軸に沿って逆平行に敷き詰められており、それらの間にはb軸と平行に直径6 Åほどの1次元に連続したジグザグ状の空隙が形作られる。Py<sub>6</sub>Mes同士を結びつけているのは、炭素に直接結合した水素原子と窒素原子との間に形成されるC-H⋯Nという極めて弱い結合である。C-H⋯N結合により多孔性結晶を構築した報告は本系が初めてである。

Py<sup>open</sup>の結晶性粉末を徐々に加熱すると同時に随時X線回折測定を行ったところ、200度という高温域においても、Py<sup>open</sup>粉末の回折パターンは単結晶構造から予想されるパターンと一致した。これは結晶の合成段階で孔内部に取り込まれていた溶媒分子が脱離

した後も多孔性構造が保たれていること、および**Py<sup>open</sup>**が200度という多孔性分子結晶としては極めて高い熱安定性を有することを意味する。**Py<sup>open</sup>**がC-H $\cdots$ Nという弱い結合から成ることを考慮するとこれは極めて興味深い結果である。**Py<sup>open</sup>**を200度以上に加熱したところ、異なる結晶多形**Py<sup>close</sup>**へと相転移した。**Py<sup>close</sup>**の結晶構造は粉末X線回折像をリートベルト法により解析することで得られた。**Py<sup>close</sup>**において**Py<sub>6</sub>Mes**は**Py<sup>open</sup>**同様1次元のピラーを形作っているものの、そのピラーは傾むいており、ピラー間に存在していた隙間を埋め非多孔性構造となっていた。**Py<sup>open</sup>**および**Py<sup>close</sup>**の構造は77 Kにおける窒素の吸着等温線からも支持されている。**Py<sup>open</sup>**において得られた曲線は、I型と呼ばれる低い $P/P_0$ 領域において急激な吸着を示すものであり、これはミクロ孔をもつ多孔性材料に特徴的な曲線である。一方、**Py<sup>close</sup>**は全く窒素を吸着しなかった。また、**Py<sup>open</sup>**から**Py<sup>close</sup>**への相転移は不可逆であり、加熱後室温まで冷却しても元の**Py<sup>open</sup>**へと戻ることはなかった。これは大気下において**Py<sup>open</sup>**が準安定状態、**Py<sup>close</sup>**が熱力学的安定状態であることを意味する。

**Py<sup>close</sup>**において特筆すべき点として、**Py<sub>6</sub>Mes**を結びつけていたC-H $\cdots$ N結合を含む全ての分子間相互作用 (C-H $\cdots$  $\pi$ ,  $\pi$  $\cdots$  $\pi$ ) が開裂していることが挙げられる。それにもかかわらず、**Py<sup>close</sup>**をアセトニトリル蒸気に晒したところ、その結晶は常温常圧という穏やかな条件下で固体状態を保ったまま元の多孔性構造を復元した。上述したとおり、分子間結合は多孔性構造を保つ上で不可欠なものであり、分子間結合の開裂と共に失われた多孔性構造を再生することはこれまで極めて困難であった。実際、結合レベルで構造が崩壊した多孔性材料を自己修復させたのは本研究が初めてである。本系において形状記憶が達成できたのは、本結晶がC-H $\cdots$ Nという弱い、しかし容易に再形成できる結合から構築されており、結合の再形成に必要な活性化エネルギーが室温でも賄えるほど小さかったためであると考えられる。