



Title	中空型金属酸化物クラスター内部に構築された特異なナノ空間の機能特性 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	村田, 千夏
Citation	北海道大学. 博士(環境科学) 乙第7183号
Issue Date	2023-09-25
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/90727">http://hdl.handle.net/2115/90727</a>
Rights(URL)	<a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a>
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	Chinatsu_Murata_review.pdf (審査の要旨)



[Instructions for use](#)

# 学位論文審査の要旨

博士 (環境科学)

氏名 村田 千夏

審査委員	主査	教授	小西 克明
	副査	教授	小野田 晃
	副査	教授	野呂真一郎
	副査	准教授	七分 勇勝

## 学位論文題名

中空型金属酸化物クラスター内部に構築された特異なナノ空間の機能特性  
(Functional properties of unique nanospace constructed within a hollowed metal-oxide cluster)

科学技術の発展した現代において、大量に生産・消費されている化学製品は人々の生活を便利なものに変えた一方、それらから放出される化学物質による汚染は環境問題の根源となっている。持続可能な社会を実現するためには、こうした汚染化学物質を認識し捕捉、除去する必要があるが、このためのツールとして生体分子を模倣した化学物質の認識・保持・放出をコントロールするホストゲスト化合物に注目が集まっている。これまでに有機物を基盤として数多くのホスト化合物が合成され、任意の分子やイオンをゲストとして選択的に包接することができるようになってきた。しかしながら、こうした有機ホストは合成が煩雑で何ステップにもおよぶことが多く、さらに様々な配座、高次構造が可能であることから望んだ性能を発揮できない場合もある。このような点をふまえ、本学位論文では金属を構成要素とする堅牢な無機骨格で構成された中空型ホストに注目している。具体的には、閉じたかご状構造をもつモリブデン酸化物クラスター  $[\text{Mo}_{132}\text{O}_{372}(\text{H}_2\text{O})_{72}(\text{L})_{30}]^{42-}$  (以下:  $\{\text{Mo}_{132}\text{-L}\}$ ,  $\text{L} = \text{carboxylate}$ ) を用い、内壁上に配置された配位子を利用して内部環境を設計するとともに、分子包接挙動から  $\{\text{Mo}_{132}\text{-L}\}$  の物質を捕捉するホストとしての可能性を模索している。

第1章では  $\{\text{Mo}_{132}\text{-L}\}$  ( $\text{L} = \text{OAc}$ ) の内壁に展開されているアセテート配位子を、トリフルオロアセテート配位子へと配位子交換することによって、内部に 90 個ものフッ素原子が導入されたナノ環境の構築に成功している。単結晶X線構造解析から、内壁の7割近くをフッ素が占めると見積もられ、ユニークなフッ素リッチな環境が形成されたことが示された。さらにこの配位子交換の手法を用いてフッ素数が異なる内部空間の構築に成功しており、ワンステップで複雑なナノ構造体を構築する手法が確立された。

第2章では、アセテート型のホスト  $\{\text{Mo}_{132}\text{-L}\}$  ( $\text{L} = \text{OAc}$ ) を用いて、一連の一置換ベンゼンゲストの水中での内包挙動を<sup>1</sup>H-NMR によって追跡し、電子求引基が芳香環に直結した場合に内包活性が大幅に増大することが見出している。こうした電子求引性置換基が直結したベンゼン化合物においては分子全体が  $\pi$  共役していることから、ホストと一置換ベンゼンゲストの芳香環の間における特異的な相互作用が想起されると考察している。DFT 計算を用いて

ゲスト分子の静電ポテンシャル分布を算出したところ、電子求引基を有する場合には総じて芳香環中央部に  $\delta+$  性が現れることが判明し、ホストと電子求引性基で置換されたベンゼンゲスト種との間には、分散力に加えてアニオン- $\pi$ 相互作用がはたらき、結果として大幅な内包活性の向上を示したと推定している。一般にアニオン- $\pi$ 相互作用は電子欠乏性が極めて大きい芳香族特有の現象とされており、電子欠乏性がそれほど大きくない単純な一置換ベンゼンで観察された明確な傾向は、ポリアニオンである  $\{\text{Mo}_{132}\text{-L}\}$  ホストのユニークな特性を示している。

第 3 章では、第 1 章で新たに合成された配位子末端にトリフルオロ基を有する  $\{\text{Mo}_{132}\text{-TFA}\}$  のフッ素環境に関する知見を得るために、水中での環状炭化水素の内包特性について  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ -NMR による追跡をおこない、配位子末端が従来のメチル基  $\{\text{Mo}_{132}\text{-OAc}\}$  との比較、検討を行っている。 $\{\text{Mo}_{132}\text{-OAc}\}$  がほとんど内包活性を示さないシクロペンタジエンやシクロヘキサジエンをはじめとする分子構造中に二重結合を有するゲスト種に対して  $\{\text{Mo}_{132}\text{-TFA}\}$  は特に高い活性を観測している。また内壁に存在するフッ素原子数に対する取り込まれるゲスト数の依存性を調べたところ、非線形的な傾向が観察されている。これらの結果から、内壁上に密に配置された陰性の強いフッ素原子集団の効果によって  $\pi$  電子を好む性質が発現したものと考察している。さらにこの特性を利用し、内包されたシクロペンタジエンをジエノフィルと Diels-Alder 反応させることで、不可逆的、非共有結合的に内部空間に物質を閉じ込めることに成功している。

以上のように、本学位論文では配位子交換法で中空型構造をもつポリアニオン性金属酸化物クラスターの内壁修飾を実現するとともに、水中でのゲスト分子の取り込み挙動を通じて内部空間の特性を評価することで、 $\{\text{Mo}_{132}\text{-L}\}$  自身が有するポリアニオン性が特異な分子間相互作用を引き起こすこと、フッ素原子を密に配置した内部空間がユニークなゲスト捕捉特性をもたらすこと、を明らかとした。これらの結果に基づいて、当該中空型ポリアニオンホストが提供する内部ナノ空間の性質およびそれに基づく物質捕捉機構をより深く理解することができ、合目的な化学センサーや環境浄化材料へと展開するための基盤を確立することができた。

審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士（環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。