



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Fabrication of Functional Metal-Organic Frameworks by Polymer-Modification [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	永田, 俊次郎
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第12325号
Issue Date	2016-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/61845
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Shunjiro_Nagata_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 永田 俊次郎

審査担当者	主査	教授	武田 定
	副査	教授	佐田 和己
	副査	教授	石森 浩一郎
	副査	教授	長谷川 靖哉
	副査	教授	加藤 昌子

学 位 論 文 題 名

Fabrication of Functional Metal-Organic Frameworks by Polymer-Modification
(ポリマー修飾による機能性 Metal-Organic Frameworks の創製)

ナノ細孔を有する多孔質材料は吸着剤などの利用を主として、古くから産業界において重要な位置を占めている。その中でも有機配位子と金属イオンが配位結合することで形成される Metal-Organic Framework (MOF) は高い空隙率と設計性を有しており、ガスおよび医薬品の貯蔵、細孔径に応じた分子ふるい、触媒作用など様々な用途への応用研究が報告されている。さらに、アミド化やクリック反応など温和な環境下で定量的に進行する反応を用いて、MOF を形成後に有機配位子に機能性官能基を共有結合により導入する手法（事後修飾法）が開発され、MOF の応用の幅は格段に広がっている。しかしながら、事後修飾法により導入される官能基はそのほとんどが低分子であり、様々な特性を有した高分子を事後修飾した例は非常に少ないのが現状である。そこで著者はアジド基やアミノ基といった反応性官能基を有した有機配位子を用いて MOF を形成させ、機能性高分子を用いた事後修飾法を利用することで結晶形態の変化の誘起および高分子の特性に応じた新規機能の発現を目的とした研究を行っている。

第一章では、研究背景として MOF および高分子の基本的な物性と機能を概説し、本研究の位置づけを明確に示している。特に MOF においては選択的なガス貯蔵や薬剤輸送などの例を述べており、また高分子においては熱、pH、あるいは光によって応答する機能性高分子の研究について述べている。さらに事後修飾法が MOF の機能化において重要な概念であり、MOF と機能性高分子の複合体について新たな可能性と取り組むべき課題を明らかとしている。

第二章では、MOF の結晶成長段階において有機配位子と高分子を反応させることで数百 nm 程度の一定のサイズで格子欠陥を形成させ、結晶成長後にその格子欠陥部位がエッチングされることにより立方体の MOF の表面に自己相似型である立方体の窪みが形成される現象を見いだしている。従来、MOF の結晶形態を制御する手法として結晶成長を阻害するモジュレータを用いる手法が報告されているが、従来の手法とは全く異なるメカニズムで自発的に MOF の表面構造を変化させることが可能であり、非常に興味深い。本手法ではボトムアップ的に数百 nm オーダーかつ自己相似型の窪みが自発的に形成されることから、Menger-Sponge に代表される 3D フラクタル構造体の構築に繋がる研究であるとみられる。

第三章から第五章にかけては、熱、pH、光によって溶液中で相転移挙動を示す刺激応答性高分子と MOF の複合化に焦点を当て、これらの刺激により MOF のナノ細孔に包接されたゲストの放出を制御する系の構築を試みている。MOF への反応部位として末端に活性エステルを有した各刺激応答性高分子をそれぞれ RAFT 重合により合成し、アミノ基を有した有機配位子を用いて構築した MOF とアミド化による事後修飾を行っている。MOF にゲストを内包させ、MOF に包接したゲストの放出量を吸収スペクトル測定により追跡した結果、熱、pH、光によって、MOF に内包したゲストの放出を制御することに成功している。従来の MOF と比較して、著者の研究では溶液中における各刺激に応じた高分子の鋭敏な伸張・凝集挙動を利用しているため、ゲストの種類によらず精密に放出を制御することが可能な点が大変興味深い。したがって新たな輸送材料として刺激応答性高分子と MOF の複合体は有用であり、幅広い分野での応用が期待できる。

これを要するに、著者は MOF と機能性高分子の複合体の創製に成功し、超分子化学および材料化学に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。