



# HOKKAIDO UNIVERSITY

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 [全文の要約]
Author(s)	村田, 千夏
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。 <a href="https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/">https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/</a>
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	乙第7183号
Issue Date	2023-09-25
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/90743">https://hdl.handle.net/2115/90743</a>
Type	doctoral thesis
File Information	Chinatsu_Murata_summary.pdf



# 学位論文内容の要約

博士 (環境科学)

氏名 村田 千夏

## 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、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。一方でその過程で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、そ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。これまでシクロデキストリンやカリックスアレーンをはじめとする有機物を基盤とした数多くのホスト化合物が合成されており、任意の小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た。しかしながら、こうした有機分子で構築されたホスト化合物は、合成が煩雑で何ステップにもおよぶことが多く、またその過程で汚染化学物質を放出する。さらに柔軟な構造であることから様々な配座、高次構造が可能であるために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、本学位論文では有機物ではなく金属を構成要素とする堅牢な無機骨格を有する、中空型ホスト分子の設計に取り組んだ。具体的には、閉じた中空型の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:  $\{\text{Mo}_{132}\text{-L}\}$ 、 $\text{L}=\text{carboxylate}$ 、Figure 1) を用い、内壁上に配置されたカルボキシレート配位子を利用して内部環境を設計するとともに、分子包接挙動を通じて内部ナノ空間の特性を評価することで、 $\{\text{Mo}_{132}\text{-L}\}$  をベースとした任意の物質を捕捉するホストとしての可能性について模索した。

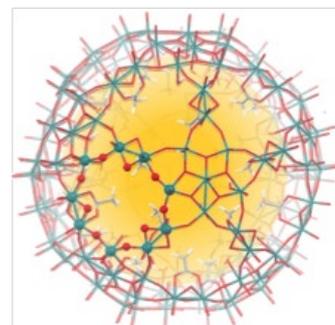


Figure 1. 中空型モリブデン酸化物クラスター  $[\text{Mo}_{132}\text{O}_{372}(\text{H}_2\text{O})_{72}(\text{L})_{30}]^{42-}$ .

第 1 章では  $\{\text{Mo}_{132}\text{-L}\}$  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た。これまでにケーススタディでしか報告されてこなかった内部配位子の影響を単結晶 X 線構造解析によって調査したところ、外径の変化はほとんどない一方、内部空間のサイズについては構成原子のサイズに相応した内径の減少がみられた。さらに分子モデリングを用いて内部環境を推測したところ内壁の 7 割近くをフッ素が占めると見積もることができ、ユニークなフッ素リッチなナノ環境を得ることができた。さらにこの配位子交換の手法を用いて、配位子が有するフッ素の数を変更して配位子交換を行うことで、内部空間に存在するフッ素の数を自由にコントロールすることにも成功した。これまで複雑な化合物を形成する際には綿密な分子設計と何ステップにも及ぶ合成過程が必須であったが、本研究では配位子交換のみを伴うワンステップでのポリフルオロ化が可能である。

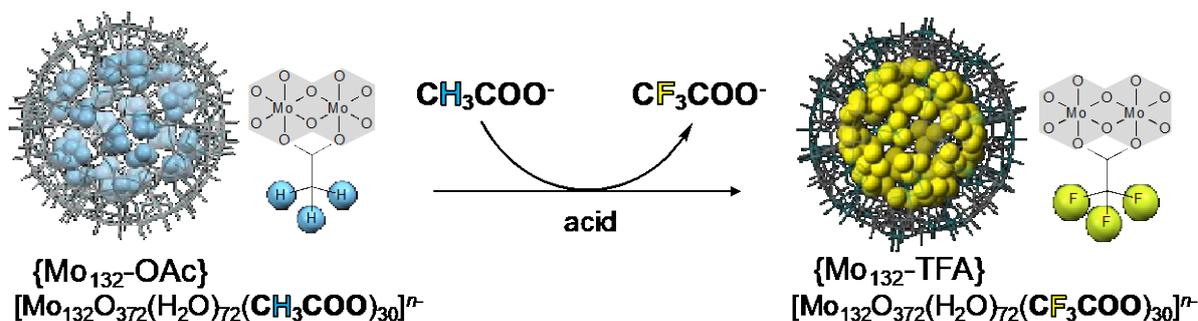


Figure 2. 配位子交換を伴った  $\{\text{Mo}_{132}\}$  内部空間の修飾.

続いて第 2 章では、アセテート配位子を有する  $\{\text{Mo}_{132}\text{-L}\}$  ホスト ( $\text{L}=\text{OAc}$ ) を用いて水中での一置換ベンゼンの内包挙動を追跡した。先行研究を基に  $^1\text{H-NMR}$  にて包接に伴う新たなピークの出現を確認した。さらに定量 NMR により、 $\{\text{Mo}_{132}\text{-OAc}\}$  ホスト1分子あたりのゲスト包接数を算出した。汎用的に用いられる 13 種の一置換ベンゼンの包接を系統的に調査したところ、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を見出した。こうしたゲスト種は分子全体が  $\pi$  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。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た。この知見から、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考察した。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に特有の現象とされており、単純な一置換ベンゼンゲストの相互作用を示した本結果は、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

を示したものと言える。

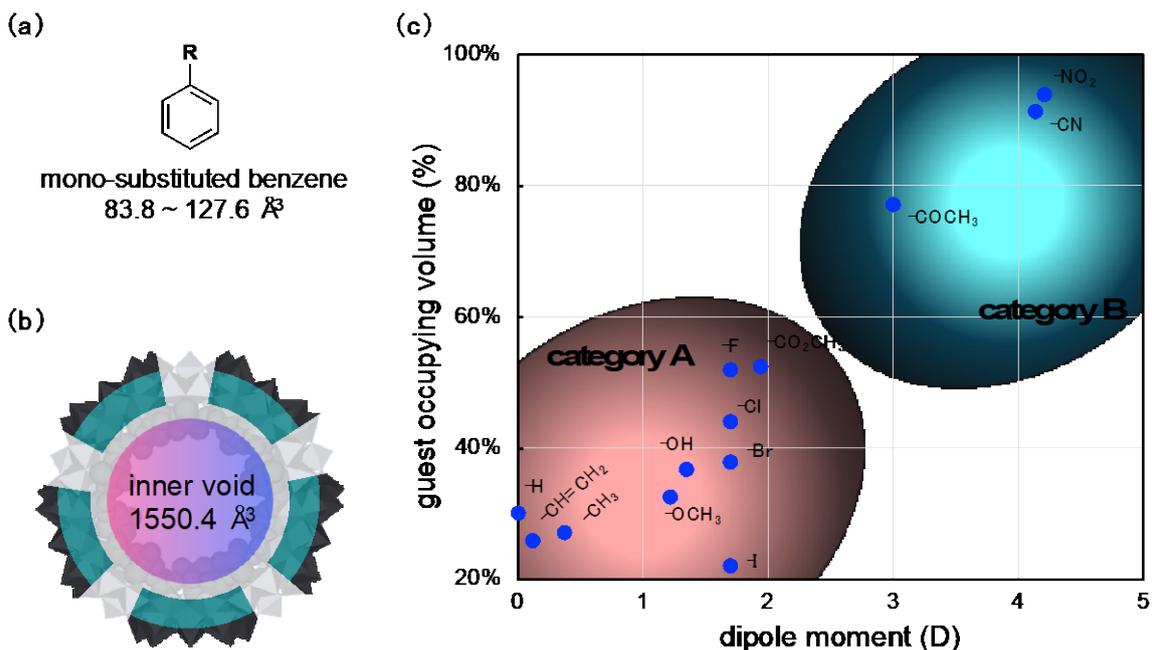


Figure 3. (a) 各一置換ベンゼンゲストの体積見積, (b) 分子モデリングから推測した {Mo<sub>132</sub>-OAc} 内部空間体積, (c) 各一置換ベンゼンゲストの双極子モーメントとそれぞれの占有率の相関図.

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 {Mo<sub>132</sub>-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 <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F-NMR による追跡をおこなった。ゲスト包接時において、{Mo<sub>132</sub>-TFA} をホストに用いた系を <sup>19</sup>F-NMR で追跡したところ、配位子に帰属されるピークが高磁場シフトするなどといった、ゲストの取り込みに起因するフッ素環境の変化が見出された。さらに配位子末端が従来のメチル基 {Mo<sub>132</sub>-OAc} とゲスト内包数の違いを比較したところ、{Mo<sub>132</sub>-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 {Mo<sub>132</sub>-TFA} は特に高い活性を示した。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たことから、内壁上に密に配置された陰性の強いフッ素原子集団的効果によって π 電子を好む性質が発現したものと考察した。さらに本章ではこの内包の特性を利用して、シクロペンタジエンをジエノフィルである *N*-メチルマレイミドと Diels-Alder 反応させることで、{Mo<sub>132</sub>-TFA} の内部空間に生成物を不可逆的、非共有結合的に閉じ込める「Ship-in-a-bottle 合成」に成功した。

以上のように、本学位論文では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行うとともに、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した。その結果、 $\{Mo_{132}-L\}$  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を明らかとするとともに、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引き起こすことを見出した。これらの検討を通じて、当該ポリアニオン無機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、配位子のデザインによる内部環境の戦略的設計を通じて、高機能な化学センサーや環境浄化材料へと展開する上でための基盤を確立することができた。