

# MERIT 長期海外派遣報告書

工学系研究科・化学生命工学専攻・相田研究室

博士 3 年 山岸 洋

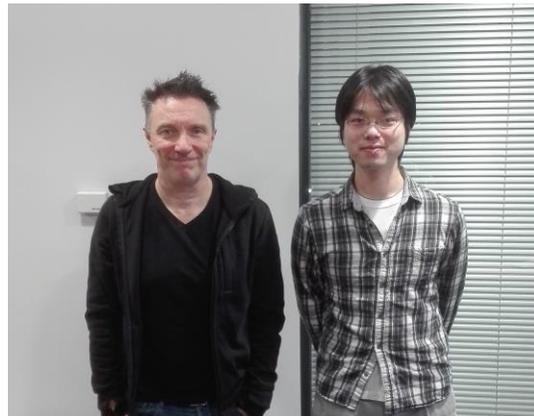
## 1、概要

2017 年 9 月 1 日～ 2018 年 1 月 18 日にかけて、イギリス・リバプール大学に所属する Andrew I. Cooper 教授の研究室に滞在し、新規多孔性材料の合成およびその構造評価を行った。

## 2、研究・渡航背景

多孔性材料とは一般に、材料内部に連続した微細な空隙（数マイクロメートルから数ナノメートルほどの直径）を有する固体材料を指す。それらは大きな表面積と大きな吸着エネルギーを有するため、環境中に拡散して存在する種々の微粒子や有機小分子を効率的に孔内部へと取り込む性質を持つ。代表的な例としては、空気中の水分を吸着するゼオライトや、空気中または液中の微粒子・有害物質を吸着する活性炭などが挙げられる。これらの中でも近年特に注目を集めているのが、有機多孔性結晶である。有機多孔性結晶は、有機小分子に適切な官能基を導入し、分子を精緻に配列させることにより得られる。特筆すべきことに、その極微細な孔は結晶粒のどの場所においても化学的に均一な構造を有する。これは、活性炭に代表される通常多孔性材料がマイクロスケールからナノメートルスケールまでの多様な孔構造を有していることと対照的である。それ故、有機多孔性結晶は厳密な分子ふるいとして振る舞い、気体・液体の特性成分の濃縮・精製や不純物除去への応用が期待されている。

私は博士課程の研究において、全く別の目的で新規に設計、合成したメシチレン誘導体がアセトニトリル中で有機多孔性結晶を与えることを偶然見いだしている。得られた結晶はこれまで多孔性結晶構築に用いられたことのない特異な結合様式 (C-H $\cdots$ N 結合) により支えられていることを明らかになっている。また、有機多孔性結晶としては非常に高い熱安定性を有することが明らか



になっている。私はこの結晶材料の更なる物性探索を行うため、またこの結晶材料の化学構造を変化させ種々の誘導体を合成し新たな材料を見いだすため、有機多孔性結晶のフロントランナーの一人である Andrew I. Cooper 教授 (イギリス リバプール大学) のもとで長期海外派遣を行った。

### 3、現地での研究内容

本海外派遣では、主に新規多孔性液体の合成・評価 (課題 3. 1) および新規多孔性結晶の合成・評価 (課題 3. 2) を行った。

3. 1 新規に合成したメシチレン誘導体を酸性気体に晒しピリジニウム塩へと変換すると、結晶の構造が失われアモルファスとなる。特に 3 等量のギ酸を用いた場合、常温で粘性液体を与える。有機分子が立体的に嵩高いことから、得られた液体は内部に空隙を含んでいる可能性がある。この知見を元にメシチレン誘導体をアルキル化剤と反応させピリジニウムカチオン種を合成したところ、常温で粘性液体の化合物が得られた。この化合物の多孔性を評価するため二酸化炭素等温吸着測定を行ったところ、期待に反し有意な吸着は認められなかった。これは得られた液体が内部に空隙を含まないことを意味する。

3. 2 新規に合成したメシチレン誘導体を多価スルホン酸と混合したところ、すぐさま白色沈殿を生じた。これは不溶性の塩を形成することを意味する。この知見を生かし、多価スルホン酸との混合条件を種々試したところ、適切な溶媒下数日かけてゆっくりと混合することで結晶性固体を形成することを見いだした。得られ

た結晶の単結晶 X 線回折測定を行ったところ、2種の結晶性固体の結晶構造が明らかになった。両者において結晶構造中、メシチレン誘導体のピリジル基とスルホ基の数が等しいこと、およびその二つの官能基が隣接していることから、メシチレン誘導体と多価スルホン酸は等量で反応し塩を形成していると思われる。また、メシチレン誘導体の立体的な嵩高さから予想されるとおり、新規に得られた塩もまた結晶構造中に連続した空隙を有する。今後、更なる結晶性固体の結晶構造解析、および得られた結晶の多孔性の評価を共同研究として進める予定である。

#### 4、謝辞

私の受け入れを快諾し現地で研究・生活の両面で支えてくださった Andrew I. Cooper 教授・Marc Little 氏をはじめとする研究室の皆さま、本海外派遣を承諾し数々の有益なご助言をいただいた相田卓三教授をはじめとする東京大学の先生方、そしてこのような貴重な機会を与えてくださった MERIT プログラムにこの場をお借りし深く感謝の意を表します。