



Title	Hierarchical Construction of Porous Organic Salts Composed of Ammonium Sulfonates Based on Supramolecular Approach
Author(s)	山本, 淳志
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/59913">https://hdl.handle.net/11094/59913</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	山 本 淳 志
博士の専攻分野の名称	博 士 (工学)
学 位 記 番 号	第 2 6 1 4 7 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 25 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科生命先端工学専攻
学 位 論 文 名	Hierarchical Construction of Porous Organic Salts Composed of Ammonium Sulfonates Based on Supramolecular Approach (スルホン酸アミン塩を用いた多孔質有機塩の超分子アプローチによる階層的構築)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 宮 田 幹 二 (副査) 教 授 金 谷 茂 則    教 授 福 住 俊 一    教 授 菊 地 和 也 教 授 伊 東 忍    教 授 高 井 義 造    教 授 伊 東 一 良 教 授 渡 部 平 司    教 授 兼 松 泰 男

## 論 文 内 容 の 要 旨

本博士論文は、スルホン酸とアミンからなる超分子集合体を核構造として、機能性有機多孔質構造を階層的に設計・構築することを目的として行われた研究をまとめたものである。本論文は、緒言、第一章～第六章および総括より構成される。

緒言では、本研究の背景および目的、意義について述べた。

第一章では、ナフタレン-2-スルホン酸と $\alpha$ -ブチルアミンの有機塩が形成する超分子集合体の、外部刺激応答的な動的挙動について述べた。変化前後の集合体はいずれも電荷補助型の水素結合によるシート状ネットワークから形成されており、すり潰しおよび熱によって可逆的に集合様式と発光色調を変化させた。これらの結果から、スルホン酸アミン塩を用いた集合体設計の有用性を示した。

第二章では、トリフェニルメチルアミンと種々の多環式芳香族モノスルホン酸からなる超分子集合体の集積による、非共有結合性の有機多孔質構造の階層的な構築手法について述べた。本手法では、スルホン酸アミン塩が形成するキューブ状の電荷補助型水素結合ネットワークを有した分子集合体（超分子クラスター）を核構造として用いた。モノスルホン酸をリンカーとしてこの核構造を集積させることで、ダイヤモンド状ネットワーク構造を有した有機多孔質構造(多孔質有機塩)を多様な機能性分子から系統的に構築できる革新的な手法を示した。

第三章では、9,10-ジクロロアントラセン-2-スルホン酸を用いた多孔質有機塩の、包接分子依存的な構造と発光特性について述べた。包接分子を変化させることで、青から黄色までの幅広い発光色調を示す多孔質有機塩を同一の核構造から得た。発光特性と構造の比較から、発光色調が包接分子の大きさに応じて変化する構造の違いに依存していることを明らかにした。これらの結果から、優れた多様性を有する多孔質構造を構築できる階層的な設計手法の有用性と、構造多様性が付随する光電子特性にも影響を与えることを示した。

第四章では、アントラセン-2-スルホン酸を用いた多孔質有機塩の、水蒸気暴露による包接分子の放出および発光挙動の制御について述べた。超分子クラスター内の水素結合ネットワークへの水分子の特異的な付加が、クラ

スターの形状変化を通じて多孔質有機塩の構造全体へと伝播していることを、単結晶X線構造解析から明らかとした。この結果から、超分子クラスターが多孔質構造の核構造としてだけでなく刺激応答部位としても有用であり、外部刺激応答的な特性を構造に与えていることを示した。

第五章では、相補的な水素結合部位を有する8-ヒドロキシキノリン-5-スルホン酸を用いた、水素結合での超分子クラスターの集積による多孔質有機塩の構築について述べた。強さ、指向性などに優れた非共有結合である水素結合を用いることで、包接分子の脱離吸着に応じて構造が可逆的に伸縮するしなやかな多孔性有機塩を構築した。この結果から、多孔質有機塩は多様なリンカー分子の導入によって構造特性や柔軟性を幅広く変化させることが可能であることを示した。

第六章では、単純な蛍光性ジスルホン酸であるスチルベン-4,4'-ジスルホン酸をリンカー分子として用いた多孔質有機塩について述べた。モノスルホン酸に代えてジスルホン酸を用いて核構造同士を連結することで、極めて安定な細孔構造による可逆的な気体吸着特性と、吸着分子応答的な発光特性を示す多孔質有機塩を構築した。このように多様な有機多孔質構造を系統的に構築した例は本系が初めてである。以上のような研究結果から複合および新規機能を有した様々な有機多孔性物質の創出の新しいアプローチについて示すことができた。

総括では、本研究によって得られた成果を要約し、本論文の結論とした。

## 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、有機低分子を用いた多様な機能性多孔質構造の構築を大きな目的としている。この目的に対し、スルホン酸アミン塩からなる超分子集合体を核構造とした階層的なアプローチを行っている。このアプローチにより多様な有機多孔質構造を構築し、その結果に基づいて新しい設計手法を確立している。本研究は、有機固体中における分子配列の「階層性」を巧みに利用した設計であり、結晶工学の分野において重要な知見を与えるものであるとともに、有機多孔質構造の「空間と機能のデザイン」を可能とする革新的なものである。本論文の主な成果を以下に要約する。

(1) ナフタレン-2-スルホン酸と $\alpha$ -ブチルアミンの有機塩を用いることで、水素結合を核構造とした二種類の超分子集合体を構築し、これらの構造間で外部刺激に応答した可逆的な転移が起こることを明らかにしている。

(2) アントラセン-2-スルホン酸のような種々の多環式芳香族モノスルホン酸とトリフェニルメチルアミンを組み合わせた有機塩を用い、超分子集合体を核構造とした有機多孔質構造(多孔質有機塩)を階層的に構築している。スルホン酸の種類によらず特異的に形成する電荷補助型水素結合性の核構造を、多環式芳香族部位間での相互作用によって集積させることで、多様な多孔質有機塩の構築手法を確立している。

(3) 階層的な設計手法をもとに、多環式芳香族スルホン酸の一つである 9,10-ジクロロアントラセン-2-スルホン酸をトリフェニルメチルアミンと組み合わせることで、取り込んだ分子に応じた構造を有した多孔質有機塩を構築している。この多孔質有機塩では、多様な構造に起因した青から黄色までの発光色調も達成しており、取り込んだ分子に応じた構造に由来する発光色調変化を初めて達成している。

(4) 多環式芳香族モノスルホン酸に代えて 8-ヒドロキシキノリン-5-スルホン酸を用い、相補的な水素結合による核構造の集積による多孔質有機塩の構築している。この多孔質有機塩は分子の脱離・吸着に応じて構造が伸縮するしなやかな構造特性を有している。このように水素結合を階層的に用いた有機多孔質構造を初めて構築し、設計手法の高い汎用性を実証している。

(5) さらなる構造設計に基づき、モノスルホン酸に代えてジスルホン酸を用いた多孔質有機塩を構築している。この多孔質有機塩は、非常に高い構造安定性と発光特性を兼ね備えており、選択的な気体吸着および分子応答的な発光特性を有機多孔性物質において初めて実現している。

以上のように本論文は、スルホン酸アミン塩からなる超分子集合体を利用した階層的な構造設計を提案することで、細孔構造の構築だけでなく光電子特性を融合した機能性有機多孔質構造の系統的な構築を行っている。これらの成果は、有機固体化学、超分子化学、結晶工学や光化学など幅広い分野の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。