

# Development of Novel Near-Infrared Light Responsive Metal-Organic Frameworks Based on N- Confused Porphyrin

楊, 雨峰

<https://hdl.handle.net/2324/2236189>

---

出版情報 : 九州大学, 2018, 博士 (工学), 課程博士  
バージョン :  
権利関係 :

氏 名 : 楊 雨峰

論 文 名 : Development of Novel Near-Infrared Light Responsive Metal-Organic Frameworks Based on N-Confused Porphyrin (N-混乱ポルフィリンを基体とした近赤外応答性を有する金属有機構造体の開発)

区 分 : 甲

## 論 文 内 容 の 要 旨

金属有機構造体 (Metal-Organic Framework, MOF) は、多様な金属イオンと有機架橋配位子の組み合わせによって形成される多孔性の配位高分子構造体であり、ガス状分子等の分離や貯蔵、触媒などの空間を活用する機能性材料として近年注目されている。一般に MOF を構成するビルディングブロックとしてカルボン酸を配位サイトに有する配位子誘導体を用いることが多く、適切なルイス酸性の金属イオンを選択することで多孔質配位構造の安定化が期待できる。本論文では、比較的 Hard な金属種であるジルコニウム (IV) オキシクラスターを選択し、幅広い pH 条件下で取り扱うことのできる安定な「Zr-MOF」に着目した。また MOF の光機能化の観点から、天然の光合成アンテナ模倣モデルを志向して、ポルフィリン (TPP) カルボン酸誘導体を用いることで、MOF のような規則的配列構造が組織化されることを期待した。その可視光吸収特性および発光能を有する Zr-MOF の開発において、著者はさらなる光捕集能の向上を期待して、N-混乱ポルフィリン (N-Confused Porphyrin; NCP) と呼ばれる  $\alpha$ ,  $\beta$  位で連結したピロール環を有するポルフィリンの構造異性体を構成配位子に用いた新規 Zr-MOF の合成と物性解明について検討した。N-混乱ポルフィリンは、固有の  $18\pi$  共役サーキットの構造摂動により狭小な HOMO-LUMO エネルギー差を有しており、近赤外光領域での光吸収・発光機能の附与が可能である。またポルフィリンと同様に種々の金属イオンを環内に配位することで、光励起時におけるダイナミック過程が制御可能となる。以上の  $\text{NCP}_{\text{MOF}}$  および  $\text{TPP}_{\text{MOF}}$  の光物性の違いに着目し、MOF 内の光励起エネルギー移動過程の解明を志向した、TPP および NCP カルボン酸配位子を構成素子とする、階層的コアシェル構造を有するハイブリッド MOF 異性体の合成および光物性について検討した。一方、生体内において重要な役割をしているアニオン類の細胞膜上の選択的アニオン輸送システムの構築が注目されている。そこで、著者はカリックスピロール等のポルフィリン類縁体構造にヒントを得た三脚型キャリアー分子の開発を行い、アニオンの脱溶媒効果とキャリアー分子の結合選択性および輸送選択性との構造相関について検討した。

以下、論文の内容について記述すること。

第二章では、NCP を基本骨格とする近赤外光応答性 Zr-MOF の開発に成功した。対応する NCP カルボン酸誘導体とジルコニウム金属塩との水熱合成法において、反応条件の最適化を行い、立方体状の  $\text{ftw}$  トポロジー結晶構造を有する Zr-MOF の合成を行った。走査型電子顕微鏡 (SEM) および粉末 X 線回折 (PXRD) のシミュレーションをもとに  $\text{NCP}_{\text{MOF}}$  が既報の  $\text{TPP}_{\text{MOF}}$  (MOF-525: 既報名称) と類似した結晶構造をとることを確認した。 $\text{TPP}_{\text{MOF}}$  と同様に、高い熱・化学安定性を有

することを熱重量分析 (TG) により確認した。紫外可視吸収スペクトルおよび近赤外蛍光スペクトルを測定し、 $\text{TPP}_{\text{MOF}}$  と比べ、NCP 固有の電子構造に由来する吸収 ( $\sim 800$  nm) および発光 ( $\sim 900$  nm) が確認された。

第三章では、階層的な規則構造を有するコアシェル Zr-MOF を基盤として、光増感物性の構造相関について調査した。前章でまとめた  $\text{NCP}_{\text{MOF}}$  をシード結晶として用いることで、結晶成長合成法を応用し、TPP カルボン酸誘導体をシェル配位子とした階層構造を有するハイブリッド MOF ( $\text{NCP}_{\text{MOF}}@ \text{TPP}_{\text{MOF}}$ ) の開発を行った。反対に  $\text{TPP}_{\text{MOF}}$  をコアに  $\text{NCP}_{\text{MOF}}$  をシェル部位とするハイブリッド MOF ( $\text{TPP}_{\text{MOF}}@ \text{NCP}_{\text{MOF}}$ ) も併せて合成に成功した。PXRD や SEM、透過型電子顕微鏡 (TEM) 測定からハイブリッド MOF は、コア結晶の ftw トポロジー構造に反映されて、単一位相のマイクロ結晶であること確認した。さらにポルフィリン環状構造の金属配位能を利用して、対応する亜鉛  $\text{TPP}_{\text{MOF}}$  および銀 (III)  $\text{NCP}_{\text{MOF}}$  の EDX 元素分析によりコアシェル構造の分布について明らかにした。さらに、TPP と NCP 誘導体の分光特性の違いを利用した励起光エネルギー移動過程について時間分解分光測定によって検討し、コアシェル構造間の隣接色素間のエネルギー移動が生じることが示唆された。この光励起過程は、光増感一重項酸素能の制御において重要な役割をしていることを明らかにした。

第四章では、生体内アニオンと水素結合相互作用部位を有する尿素/チオ尿素/四角酸アミドを基盤骨格とする 6 種類のキャリアー分子を合成し、アニオン結合選択性とベシクルの輸送選択性について構造相関について検討した。イオン選択性については、アセトニトリル溶液の滴定実験によって、塩化物イオン ( $\text{Cl}^-$ ) への高い選択性を見出し、リン脂質ベシクルに基づいた三種類の異なるアニオン輸送実験を用いることにより、三脚型チオ尿素キャリアー分子が  $\text{Cl}^-$  に対し脱溶媒効果が最も強いこと、反ホフマイスターシリーズの  $\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$  の選択性を示すことを明らかにした。

以上、要するに本論文では、ポルフィリンおよび N 混乱異性体を基盤骨格とした Zr-MOF 類の自在合成が達成され、可視および近赤外光捕集能に基づく光機能性材料応用として低エネルギー光を活用した光触媒として有望であることを示した。また、アミン性多点水素結合相互作用がアニオン膜貫通輸送選択性において重要な役割を果たしていることが明らかとした。今後のキャリアー分子設計において、機能性超分子科学分野の発展に寄与すると期待される。

〔作成要領〕

1. 用紙はA4判上質紙を使用すること。
2. 原則として、文字サイズ10.5ポイントとする。
3. 左右2センチ，上下2.5センチ程度をあげ，ページ数は記入しないこと。
4. 要旨は2,000字程度にまとめること。  
(英文の場合は，2ページ以内にまとめること。)
5. 図表・図式等は随意に使用のこと。
6. ワードプロ浄書すること（手書きする場合は楷書体）。  
この様式で提出された書類は，「九州大学博士学位論文内容の要旨及び審査結果の要旨」  
の原稿として写真印刷するので，鮮明な原稿をクリップ止めで提出すること。