

令和 元年 5 月 23 日現在

機関番号：24402

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2017～2018

課題番号：17H07020

研究課題名(和文) 外部刺激により小分子の吸脱着が可能な骨格を持つシアノ架橋金属錯体ポリマーの合成

研究課題名(英文) Storage and Release of Small Molecules with a Cyano-Bridged Polynuclear Metal Complex

研究代表者

田部 博康 (Tabe, Hiroyasu)

大阪市立大学・大学院工学研究科・特任助教

研究者番号：50803764

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)： プルシアンブルー型構造を有するシアノ架橋錯体ポリマー $\{M'[M(CN)_6]\}_n$ のうち、一部のCN配位子をアンモニア(NH<sub>3</sub>)分子に置換した錯体ポリマー $\{M'[M(NH_3)(CN)_5]\}_n$ を合成した。得られた錯体ポリマーを緩衝溶液に浸漬させたところ、NH<sub>3</sub>分子が錯体ポリマーから放出されることをインドフェノール呈色法により明らかとした。NH<sub>3</sub>分子を放出後の錯体ポリマーは、元々NH<sub>3</sub>が結合していたMCイオンに配位不飽和サイトが発生する点で興味深い。そこで、MCをルイス酸点として用いたリン酸エステルの加水分解反応を行った。その結果、本錯体ポリマーが加水分解反応の良好な固体触媒となることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでも配位高分子を用いた小分子放出材料が開発されてきたが、配位高分子を合成後に小分子を固定するため手間がかかる、担持体の体積が大きく小分子の密度が小さい、小分子の精密制御が困難であるといった問題があった。本研究は、配位高分子の骨格自体の一部をガス分子で置換するという、従来の問題を解決しうる材料を得るための分子設計手法を開発した点に学術的意義がある。

また近年、ガス状小分子の生理活性物質としての機能に注目が集まっている。本材料を利用すれば、将来、生理活性物質の濃度や量と細胞活性の関連の解明といった研究に繋がり、医薬品開発などのための基礎技術になる点で社会的に意義がある。

研究成果の概要(英文)： Attempts have been made to release small molecules such as NH<sub>3</sub>, NO and CO because these molecules are pleiotropic signaling gas molecules with biological functions. Partial replacement of CN ligands of cyano-bridged polynuclear metal complexes with NH<sub>3</sub>, NO and CO would result in efficient immobilization of these small molecules. A series of  $M'[M(CN)_5(NH_3)]$  (M and M' represent the metal ions) complexes were obtained as precipitates by mixing aqueous solutions containing a corresponding precursor complexes, Na<sub>2</sub>[M(CN)<sub>5</sub>(NH<sub>3</sub>)] and M'(NO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>.  $M'[M(CN)_5(NH_3)]$  was dispersed in the buffer solution. The content of NH<sub>3</sub> in the resulting solution was determined by the indophenol method, suggesting that the NH<sub>3</sub> ligand was liberated from the polynuclear metal complexes. Lack of some ligands from the polynuclear metal complexes results in formation of coordinatively unsaturated sites on M, where enhancement of catalytic activity per unit area was observed.

研究分野：錯体化学、生体関連化学

キーワード：シアノ架橋錯体ポリマー プルシアンブルー アンモニア 一酸化窒素 放出 シグナル分子

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

アンモニア (NH<sub>3</sub>) や一酸化窒素 (NO)、一酸化炭素 (CO) といった有害ガス分子が、生体中では、情報伝達分子 (シグナル分子) となることが知られている。したがって、適切な量のシグナル分子を、適切な量、タイミングで生体に導入することで、分子生物学研究や医療といった用途に利用できる。そこで、ガス分子を大量かつ安定に固定し、望みの位置で外部刺激によって放出できる材料が必須である。これまでも多孔性材料を用いたシグナル分子放出材料が開発されてきたが、多孔性材料を調製後にガス分子を固定するため手間がかかる、担持体の体積が大きくガス分子の密度が小さい、ガス分子放出の精密制御が困難であるといった問題があった。

### 2. 研究の目的

新たなシグナル分子放出材料を設計するため、シアノ架橋錯体ポリマーに注目した。シアノ架橋錯体ポリマーはプルシアンブルー型錯体とも呼ばれ、ジャングルジム型の分子ネットワークは金属イオン同士を繋ぐ CN 配位子で構築されている。この CN 配位子の構造や大きさは、シグナル分子である NH<sub>3</sub> 分子や NO 分子、CO 分子に類似している。したがって、本研究では、CN 配位子の一部をこれらの分子に置換することで、高密度にシグナル分子を固定化した錯体ポリマーの調製を目的とした。

### 3. 研究の方法

シアノ架橋金属錯体ポリマーは、溶液中でアニオン性の [M<sup>C</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sup>n-</sup> (CN 配位子の C 原子が配位する金属を M<sup>C</sup> と表記、以下同様) と適当な金属カチオン M<sup>N</sup> (CN 配位子の N 原子が配位する金属を M<sup>N</sup> と表記、以下同様) を反応させることで、三次元的に M<sup>C</sup>-CN-M<sup>N</sup> の構造を作りながらポリマー化する。本研究では、シアノ架橋錯体ポリマーの前駆体として [M<sup>C</sup>(CN)<sub>5</sub>(NH<sub>3</sub>)]<sup>n-</sup> や [M<sup>C</sup>(CN)<sub>5</sub>(NO)]<sup>n-</sup> を用いる方法により、NH<sub>3</sub> 分子や NO 分子を骨格に含むシアノ架橋錯体ポリマー {M<sup>N</sup>[M<sup>C</sup>(CN)<sub>5</sub>(NH<sub>3</sub>)]<sub>n</sub>、{M<sup>N</sup>[M<sup>C</sup>(CN)<sub>5</sub>(NO)]<sub>n</sub> をそれぞれ合成することを試みた。

### 4. 研究成果

初年度目には、M<sup>C</sup> として Fe<sup>2+</sup> イオンを、M<sup>N</sup> として Fe<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup> の各イオンを、シグナル分子として NH<sub>3</sub> と NO を含むシアノ架橋錯体ポリマーをそれぞれ合成した。目的とする構造をもつシアノ架橋錯体ポリマーが得られたことを各種分光測定により確認した。

2年度目には、シアノ架橋錯体ポリマーからのシグナル分子放出実験を行った。NH<sub>3</sub> を含むシアノ架橋錯体ポリマーを緩衝溶液に分散させたところ、NH<sub>3</sub> 分子が錯体ポリマーから放出されることがインドフェノール呈色法により明らかとなった。また、NO を含むシアノ架橋錯体ポリマーに還元剤を添加したところ、NO 分子が放出されることが分かった。これは、還元剤をトリガーとしたシグナル分子放出システムに応用できる。

シグナル分子を放出後の錯体ポリマーは、元々シグナル分子が結合していた M<sup>C</sup> イオンに配位不飽和サイトが発生する点で興味深い。そこで、M<sup>C</sup> をルイス酸点として用いたリン酸エステルの加水分解反応を行った。その結果、本錯体ポリマーが加水分解反応の良好な触媒となることが明らかとなった。

### 5. 主な発表論文等

#### [雑誌論文] (計2件)

Hiroyasu Tabe, Chihiro Terashima, Yusuke Yamada, Effect of Surface Acidity of Cyano-Bridged Polynuclear Metal Complexes on the Catalytic Activity for the Hydrolysis of Organophosphates, Catalysis Science & Technology, 査読有, Vol. 8, 2018, pp.4747 - 4756  
DOI: 10.1039/C8CY01015C.

Hiroyasu Tabe, Hikaru Takahashi, Satoshi Abe, Takafumi Ueno, Yusuke Yamada, Photocatalytic Hydrogen Evolution Systems Constructed in Cross-Linked Porous Protein Crystals, Applied Catalysis B: Environmental, 査読有, Vol. 237, 2018, pp.1124 - 1129  
DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.01.046.

#### [学会発表] (計35件)

山根真理・寺島千尋・田部博康・山田裕介、シアノ配位子の一部が欠損したシアノ架橋金属錯体を触媒としたリン酸エステル加水分解の反応機構、第123回触媒討論会、2019年

北瀬輝・田部博康・山田裕介、水分解光触媒系の構築を目指したプルシアンブルー類縁体の複合化、第123回触媒討論会、2019年

松島正明・田部博康・山田裕介、Co イオンを含むチオシアネート架橋多核金属錯体の水の光酸化反応に対する触媒活性、第123回触媒討論会、2019年

高橋光・田部博康・山田裕介、金ナノ粒子を用いた光触媒水素発生系の構築、第123回触媒討論会、2019年

Hiroyasu Tabe, Chihiro Terashima, Mari Yamane, Shoma Yorozu, Yusuke Yamada, Preparation of

Nanoparticles Assembly of Cyano-Bridged Polynuclear Metal Complexes for Adsorption and Catalytic Hydrolysis of Organophosphates、第 99 日本化学会春季年会、2019 年

坂本弦太郎・田部博康・山田裕介、ボトムアップ型メソ多孔性シリカに担持した水酸化イリジウムの水の光酸化反応に対する触媒耐久性の向上、第 99 日本化学会春季年会、2019 年

Shoma Yorozu, Mari Yamane, Hiroyasu Tabe, Yusuke Yamada、Preparation of Mesoporous Assembly Composed of Size-Controlled Prussian Blue Nanospheres、第 99 日本化学会春季年会、2019 年

Mari Yamane, Hiroyasu Tabe, Yusuke Yamada、pH-dependent Catalytic Activity of Prussian Blue Analogs with CN-deficient Sites for Hydrolysis of Organophosphates、第 10 回 OCARINA 国際シンポジウム (国際学会)、2019 年

Genaro Sakamoto, Hiroyasu Tabe, Yusuke Yamada、High Stability of Ir(OH)<sub>3</sub> Supported on a Bottom-Up Mesoporous Silica During Photocatalytic Water Oxidation、第 10 回 OCARINA 国際シンポジウム (国際学会)、2019 年

Hiroyuki Oshima, Hiroyasu Tabe, Shusaku Ikeyama, Yutaka Amao, Yusuke Yamada、Immobilization of Enzymes in a Bottom-up Mesoporous Silica Nanoparticles Assembly、第 10 回 OCARINA 国際シンポジウム (国際学会)、2019 年

Yuka Kimoto, Hiroyasu Tabe, Yusuke Yamada、Synthesis of Coordination Polymers Involving 1,10-phenanthroline-5,6-diolate Iron(III) Complex as a Monomer Unit、第 10 回 OCARINA 国際シンポジウム (国際学会)、2019 年

Mayu Maetani, Hiroyasu Tabe, Yusuke Yamada、Structure analyses of the solid organic molecule-hydrogen peroxide adducts、第 10 回 OCARINA 国際シンポジウム (国際学会)、2019 年

Shoma Yorozu, Mari Yamane, Hiroyasu Tabe, Yusuke Yamada、Preparation of Mesoporous Assemblies Composed of Prussian Blue Nanospheres、第 10 回 OCARINA 国際シンポジウム (国際学会)、2019 年

山根真理・田部博康・山田裕介、シアノ配位子の一部が欠損した配位高分子の有機リン酸エステル加水分解反応に対する触媒活性、第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018、2018 年

北瀬輝・田部博康・山田裕介、シアノ架橋金属錯体ポリマーを利用した光触媒的酸素または水素発生反応、第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018、2018 年

坂本弦太郎・田部博康・山田裕介、水の光触媒的酸素発生における水酸化イリジウム触媒の担体効果、第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018、2018 年

田部博康、多孔性タンパク質結晶を利用した複合型固体触媒、第 122 回触媒討論会 (招待講演)、2018 年

Hiroyasu Tabe, Chihiro Terashima, Yusuke Yamada、Heterogeneous Catalysis of Cyano-Bridged Polynuclear Metal Complexes for Organophosphate Hydrolysis、The 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (国際学会)、2018 年

Mari Yamane, Chihiro Terashima, Hiroyasu Tabe, Yusuke Yamada、Enhanced Catalysis of Prussian Blue Analogs with CN-deficient Sites for Hydrolysis of Organophosphates、The 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (国際学会)、2018 年

Akira Kitase, Hiroyasu Tabe, Yusuke Yamada、Activity of Core-Shell Nanoparticles Composed of Cyano-Bridged Metal Complexes Containing Co Ions for Photocatalytic Water Oxidation、The 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (国際学会)、2018 年

①松島正明・寺島千尋・田部博康・山田裕介、Pt を含むチオシアネート架橋金属錯体ポリマーの合成と有機リン化合物の加水分解に対する触媒活性、錯体化学会第 68 回討論会、2018 年

②寺島千尋・田部博康・山田裕介、ピリジン昇温脱離法を用いたプルシアンブルー類縁体の固体酸性の評価、第 121 回触媒討論会、2018 年

③坂本弦太郎・田部博康・山田裕介、メソ多孔性シリカナノ粒子集合体を担体とする複合型水分解光触媒系の構築、第 121 回触媒討論会、2018 年

④山根真理・寺島千尋・田部博康・山田裕介、シアノ配位子の一部が欠損したプルシアンブルー型錯体の有機リン酸エステル加水分解反応に対する触媒活性、第 121 回触媒討論会、2018 年

⑤北瀬輝・田部博康・山田裕介、白金やニッケルを含むシアノ架橋金属錯体ポリマーの光触媒的水素発生への利用化、日本化学会第 98 春季年会、2018 年

⑥田部博康・高橋光・安部聡・上野隆史・山田裕介、Accumulation of metal nanoparticles and photosensitizers in a cross-linked lysozyme crystal for photocatalytic hydrogen evolution、日本化学会第 98 春季年会、2018 年

⑦Hikaru Takahashi, Hiroyasu Tabe, Satoshi Abe, Takafumi Ueno, Yusuke Yamada、Photocatalytic Hydrogen Generation Systems Inside Cross-Linked Crystals of Hen Egg White Lysozyme、第 9 回 OCARINA 国際シンポジウム (国際学会)、2018 年

⑧Masaaki Matsushima, Mari Yamane, Hiroyasu Tabe, Yusuke Yamada、Catalytic Activity of Thiocyanato-Bridged Polynuclear Metal Complexes for Hydrolysis of Organophosphates、第 9 回 OCARINA 国際シンポジウム (国際学会)、2018 年

⑨Chihiro Terashima, Hiroyasu Tabe, Yusuke Yamada、Hydrolysis of Organophosphates Catalyzed by Prussian Blue Analogs、第 9 回 OCARINA 国際シンポジウム (国際学会)、2018 年

- ③⑩ Akira Kitase, Hiroyasu Tabe, Yusuke Yamada, Light-Driven Water Oxidation Reaction Catalyzed by Cyano-Bridged Metal Complexes with Core-Shell Structure, 第9回 OCARINA 国際シンポジウム(国際学会)、2018年
- ③⑪ Gentaro Sakamoto, Hiroyasu Tabe, Yusuke Yamada, Construction of Composite Photocatalysts for Water Oxidation Using Silica Nanoparticles Assembly as a Mesoporous Support, 第9回 OCARINA 国際シンポジウム(国際学会)、2018年
- ③⑫ 北瀬輝・田部博康・山田裕介、コバルトイオンを含むプルシアンブルー類縁体コアシェルナノ粒子を用いた水の光触媒的酸化反応、錯体化学会 第67回討論会、2017年
- ③⑬ 寺島千尋・田部博康・山田裕介、プルシアンブルー類縁体のルイス酸性を利用した有機リン化合物の加水分解反応、錯体化学会 第67回討論会、2017年
- ③⑭ 松島正明・寺島千尋・田部博康・山田裕介、Ir<sup>III</sup>, Fe<sup>III</sup> イオンを含むチオシアネート架橋金属錯体ポリマーの有機リン化合物加水分解に対する触媒活性、
- ③⑮ 高橋光・安部聡・上野隆史・田部博康・山田裕介、架橋化蛋白質結晶の内部空間を利用した複合型可視光応答性光触媒系の構築、第120回触媒討論会、2017年

〔産業財産権〕

○出願状況(計2件)

名称：多孔質構造体

発明者：山田裕介、田部博康、山根真理

権利者：公立大学法人大阪市立大学

種類：特許

番号：特願 2019-035332

出願年：2019年

国内外の別：国内

名称：有機リン化合物分解触媒

発明者：山田裕介、田部博康、寺島千尋

権利者：公立大学法人大阪市立大学

種類：特許

番号：特願 2017-165594

出願年：2017年

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号(8桁)：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。