

令和 3 年 6 月 23 日現在

機関番号：17201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05277

研究課題名(和文) 双安定性を有する多孔性配位高分子を用いたゲスト分子の吸脱着制御

研究課題名(英文) Desorption Control of Guest Molecules Using Bistable Porous Coordination Polymers

研究代表者

米田 宏 (Yoneda, Ko)

佐賀大学・理工学部・助教

研究者番号：50622239

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、多孔性材料として配位高分子に注目し、磁気的双安定性を示す金属イオンを組み込んだ磁気特性と細孔機能が連動した動的で柔軟なホスト骨格  $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$  を合成した。双安定領域においてこの骨格は、細孔サイズ、並びにスピン状態を光照射により能動的に変換が可能であった。ゲストとして二硫化炭素を用いると熱力学的に不利な低スピン相が安定化されることを見出した。ゲスト包接体に室温で光照射を行うと、相転移に伴う骨格の膨張とゲスト分子の徐放を観測された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

多孔性材料を利用した分子吸着において、吸脱着挙動を自在に制御することは大きな目的である。本研究では、骨格のスピン状態を光照射により能動的に変換することにより、ホスト-ゲスト相互作用、長じて吸脱着挙動を制御することを試みた。これにより従来の加熱によるゲスト分子の脱着と異なる外部刺激による徐放が期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, we focused on coordination polymers as porous materials and synthesized a dynamic and flexible host framework  $\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ , which incorporates metal ions showing magnetic bistability and has both magnetic properties and pore functions. In the bistable regime, the pore size and spin state of this framework can be actively converted by light irradiation. The use of carbon disulfide as a guest stabilizes the thermodynamically unfavorable low-spin phase. When the guest inclusion was irradiated with light at room temperature, expansion of the framework and slow release of the guest molecules were observed due to the spin transition.

研究分野：錯体化学

キーワード：多孔性配位高分子 スピン転移 光照射 徐放

### 1. 研究開始当初の背景

多孔性材料を利用したゲスト吸着において、ゲスト分子の吸脱着や選択性を自在に制御することは、大きな目的である。これまでも、細孔サイズやホスト骨格の動的な構造変化を利用した制御が検討されてきた。中でも金属イオンと架橋性の有機配位子が自己集積した多孔性配位高分子 (Porous Coordination Polymers: PCPs) は、ナノサイズの規則的細孔を有する新たな多孔性材料として、近年活発に研究が展開され、世界的に大きな注目を集めている。PCPs は「金属イオンの優れた単一性能」と「有機物の多様性と性質の柔軟さ」を併せ持つ。加えて、構成要素の多彩な組み合わせが可能であるため、無限に近い設計性と拡張性を有し、様々な機能発現、およびそのファインチューニングが可能である。また、骨格を構築する配位結合は適度な柔軟性を持つため、ゲスト分子の吸脱着に応答した骨格の変形など、従来の多孔性材料では実現が困難な特徴も示す。これまでの研究では、細孔自体のデザインとガス分子等の吸着特性に関する研究が先行していたが、最近では複合機能化の研究も進みつつあり、金属イオンの性質を積極的に利用した磁気特性や伝導性の付与、触媒活性の評価等が試みられている。これにより、内部空間におけるゲストの吸脱着能と骨格の物性が連動、相関して機能する高機能材料の開発や、骨格の性質を積極的に活用した、特異的・選択的吸着の研究が行われてきた。

### 2. 研究の目的

本研究課題は、多孔性配位高分子を基盤として、外場応答部位を骨格構造の構築素子として組み込んだ化合物の系統的合成とゲスト分子の能動的な徐放を目的とした。今回、外場応答性部位としてスピン転移に注目した。スピン転移とは温度、圧力、光などの外部摂動により金属イオンの電子配置が高スピン (HS) 型と低スピン (LS) 型の間で可逆的に転移する現象であり、この相転移に伴って磁性、光学特性、誘電性や構造が変化する。スピン転移部位を PCP に組み込むことにより、ホスト骨格のスピン状態変換に伴い、細孔サイズが変化することに加えて、ホスト-ゲスト相互作用の変化も期待される。研究代表者は外場に応答可能な双安定性を有し、転移に伴い細孔サイズや壁面の性質を変換可能なホスト骨格を用いて、ゲスト分子の吸脱着特性の制御、および選択性の発現への応用を試みた。今回これらの制御に骨格のスピン状態の差異を利用し、さらに骨格の相転移を照射によって誘起することで、従来物質では実現しにくい照射によるゲスト分子の徐放を目指した。これにより、ゲスト分子のデリバリーシステムの構築や反応基質の徐放による反応の on-off を組み合わせたオンデマンドな反応機構の開発が期待される。

### 3. 研究の方法

研究代表者は図 1 に示す化合物 {Fe(pz)[M(CN)<sub>4</sub>] (M = Pt(1), Ni(2); pz = pyrazine) を用いて、1) 室温付近でヒステリシスを伴うスピン転移を示す、2) スピン転移に伴い内部細孔のサイズが約 30%変化すること、3) 様々な溶媒分子の吸脱着が可能であり、化学的刺激によるホスト骨格のスピン状態の可逆的変換が観測されたことにより、電子状態と構造の柔軟性を有する特異な相互作用空間を構築することに成功した。加えてゲスト分子に二硫化炭素 (CS<sub>2</sub>)、およびアクリロニトリル (ACN) を用いると、いずれも熱力学的に不利な低スピン相が安定化されることを観測した。

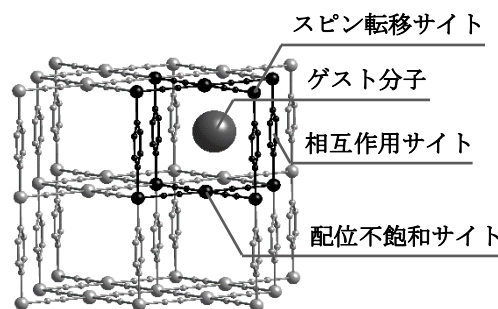


図 1 化合物 1 の構造

本研究課題実現に際して、化合物 1、2 の各種ゲスト包接体を用いて、照射による骨格のスピン転移誘起とゲスト分子の放出制御を検討した。以下にスピン転移による構造と電子状態の変化を介した相互作用サイトとゲスト分子間の相互作用の連動について示す。スピン転移は、電子配置が競合する基底状態 (HS 相 と LS 相) 間を熱、圧力、光などの外部刺激によって変化する現象である。両電子状態を比較すると、反結合性の e<sub>g</sub> 軌道をより多くの電子が占める HS 相では、金属-配位子間の結合長が長くなり、鉄イオンからの π 逆供与も弱くなる。このスピン転移に伴う細孔のサイズの変化と、鉄イオンからの π 逆供与の寄与の変化を通して、相互作用点のルイス酸性を変化させることで、ゲスト分子との相互作用の制御、長じてゲスト分子の吸脱着制御へと発展させる。相互作用の詳細は、包接体の単結晶 X 線構造解析、および各分光測定から明らかにした上で、相互作用部位を最適化して、骨格のスピン転移と関連したゲスト分子の吸着・放出の能動的制御を追求する。

#### 4. 研究成果

##### (1) 光照射によるゲスト分子の徐放

化合物 **1** は室温で LIESST 挙動が観測され、光照射によるスピン状態の変換が報告されている。 $\text{CS}_2$  包接体 ( $\mathbf{1} \cdot \text{CS}_2$ ) の共鳴ラマンスペクトルを測定することにより、532nm の励起光の強度に応じて、HS 相への転移を確認した。この光誘起スピン転移を利用して、ゲスト分子である  $\text{CS}_2$  の放出制御を検討した。テープに張り付け薄膜状にしたサンプルに室温で 6 時間、540nm の光を照射すると、サンプルの色調は HS 相への転移を示す黄色に変化した (図 2)。測定後のサンプルの熱重量測定から、スピン転移に伴い約 40% の  $\text{CS}_2$  が放出されたことを確認した。また、 $\text{CS}_2$  と同様に室温で LS 相を安定化する ACN 包接体についても光誘起による HS 相への転移を試みたが、LIESST 挙動が観測されず、ゲスト分子である ACN の放出も観測されなかった。さらに骨格中の Pt サイトを Ni に変化した化合物 **2** においても  $\text{CS}_2$ 、ACN 両包接体に関しても光照射を行ったが、これらのゲスト包接体も相転移が観測されなかった。この挙動の違いを DSC を測定し考察した。**1**、**2** の ACN 包接体では室温以上の領域に一つの吸熱反応のピークが観測され、ACN 分子の脱離と骨格の相転移が同時に起こっていると考えられる。一方、 $\text{CS}_2$  包接体では 2 本の吸熱反応のピークが観測され、一旦 HS 相に転移後、 $\text{CS}_2$  分子の脱離が起こったと考えられる。また、ゲスト分子が同じであれば、これらのピークは **2** より **1** の方がより低温側で観測され、より HS 相が安定であることが示唆された。その為、ゲスト脱離と相転移が協奏的に起こる ACN 包接体では LIESST 挙動が観測されず、 $\text{CS}_2$  包接体のみ LIESST 挙動を示したと考えられる。また転移後の骨格と  $\text{CS}_2$  との相互作用が依然として強く  $\mathbf{2} \cdot \text{CS}_2$  では  $\text{CS}_2$  は放出されず、 $\mathbf{1} \cdot \text{CS}_2$  でも約 40% の放出にとどまったと考えられる。今後は包接体の単結晶 X 線構造解析、および in situ 測定から相互作用の詳細の解明を目指す。さらに光強度や粒子サイズ等照射条件を最適化して、より完全な光誘起スピン転移による放出の制御を試みる。

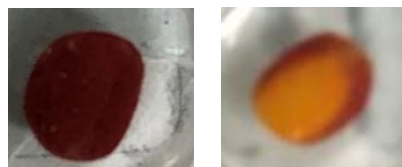


図 2  $\mathbf{1} \cdot \text{CS}_2$  の光照射前後の色調

##### (2) ホスト-ゲストの相互作用の制御

ホスト骨格とゲスト分子間の相互作用が強く、ゲスト分子の放出に至らないことが示唆されたため、ホスト-ゲスト相互作用を制御することを試みた。**2** の Fe サイトを Ni もしくは Co に変化したホスト骨格を合成した。これらの骨格は **2** と同様であり、細孔サイズや、 $\text{CS}_2$  分子の吸着特性に大きな変化は観測されなかった。しかし、 $\text{CS}_2$  吸着に伴い、いずれの骨格も細孔の収縮が観測されたものの、その収縮幅は Fe、Ni、Co を用いた骨格の順に減少した。また TG 測定による  $\text{CS}_2$  の脱離温度は Fe、Ni、Co を用いた骨格の順に高く、 $\text{CS}_2$  との相互作用は Fe、Ni、Co を用いた骨格の順に小さくなることが示唆された。以上を踏まえて、**2** の Fe サイトを Ni、もしくは Co で一部固溶し相互作用を減少させることを試みた。合成時に Fe 塩と Ni、もしくは Co 塩を任意の割合で混合し、 $\{\text{Fe}_x\text{M}_{(1-x)}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$ ) を新規に合成した。いずれの固溶体も  $\text{CS}_2$  の脱離温度は **2** 比較して減少し、また固溶させたモル比と相関が観測された。しかし、Co を固溶させた化合物では、スピン転移の転移温度も Co/Fe のモル比に応じて低下した。今後は Ni を固溶させたホスト骨格を用いて光照射による LIESST 挙動の観測、および転移に伴う  $\text{CS}_2$  分子の放出制御を検討する。

##### (3) 反応気質の放出制御

化合物  $\mathbf{1} \cdot \text{CS}_2$  は室温で LIESST 挙動が観測され、光照射により一部の  $\text{CS}_2$  が放出されたことを確認したため細孔中に取り込まれている  $\text{CS}_2$  の徐放を反応制御に応用することを検討した。 $\text{CS}_2$  を反応基質とするキサントゲン酸の合成において、系中に放出される反応基質の量を制御することを目的にメタノール、もしくはエタノール中で、 $\text{CS}_2$  包接体に 540nm の光を照射した。光照射後の溶液の  $^{13}\text{C}$  NMR 測定より、系中には、 $\text{CS}_2$ 、キサントゲン酸イオンともに観測されず、 $\text{CS}_2$  分子の放出ならびに、反応の進行は観測されなかった。また、 $\text{CS}_2$  を反応基質とする他の反応、チオ炭酸やジチアカルバミン酸の合成に関しても基質の徐放による反応制御を試みたが、骨格の安定性等に課題が残った。今後は反応条件の検討とともに、PCP の内部空孔に、補因子として活性剤や阻害剤を導入し、スピン状態に応じた包接体の安定化・不安定化により、反応活性サイトに対する寄与を変化させ、反応性を制御することも検討する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 米田 宏・山崎洸亮・原 拓也・山田泰教・鯉川雅之
2. 発表標題 磁気的双安定性を有する多孔性配位高分子に包接された ゲスト分子の光照射による脱着制御
3. 学会等名 錯体化学会 第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 原 拓也・米田 宏・山田泰教・鯉川雅之
2. 発表標題 Fe(II)M(II) (M = Ni, Pt) 多孔性配位高分子を用いた光によるゲスト分子の放出制御
3. 学会等名 錯体化学会 第68回討論会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	山田 泰教  (Yamada Yasunori)  (20359946)	佐賀大学・理工学部・教授    (17201)	
研究分担者	鯉川 雅之  (Koikawa Masayuki)  (90221952)	佐賀大学・理工学部・教授    (17201)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------