

令和 3 年 4 月 7 日現在

機関番号：24402

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15591

研究課題名(和文) 複数の小分子の逐次的放出機能をもつ階層型配位高分子の合成

研究課題名(英文) Hierarchically Assembled Coordination Polymers for Sequential Release of Small Molecules

研究代表者

田部 博康 (Tabe, Hiroyasu)

大阪市立大学・人工光合成研究センター・特任講師

研究者番号：50803764

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)：研究計画に掲げた階層型配位高分子を合成するためには、コアおよびシェル双方に反応活性を持たせることが重要である。1年度目では、様々なシアノ架橋錯体ポリマーのコアシェル型微粒子を合成し、その反応特性について評価した。具体的には、反応不活性なシアノ架橋金属錯体ポリマーをコア、活性な錯体ポリマーをシェルとすることで、コア部位とシェル部位の相互作用、および外部環境に応答するシェルの厚さについて詳細に評価した。2年度目には、小分子を単座配位子として含むシアノ架橋金属錯体ポリマーを合成し、小分子の放出機能に深く関連する単座配位子の配位子交換反応活性について評価した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

アンモニア、一酸化窒素、一酸化炭素といったガス状小分子は産業上有用であるのみならず、生体内の情報伝達物質として医療分野からも注目が集まっている。近年、様々な多孔性物質による小分子吸脱着機能について研究が多くの研究がなされているが、複数の小分子を選択的あるいは逐次的に吸脱着できる材料はほとんど報告されていない。本研究成果は、新たな機能をもつ小分子吸脱着材料の調製法として産業上有用である。また、多孔性材料のどの部分(再外表面・表面近傍・内部)から小分子が放出されるか、吸脱着活性点となる配位不飽和サイトの電子状態をどのように制御するか、といった点について基礎的知見を得た点で学術的意義がある。

研究成果の概要(英文)：Core-shell nanoparticles of CN-deficient cyano-bridged polynuclear metal complexes, $[MN(H_2O)_x]_y[MC(CN)_5(L)]$ (MNMC-L; L = NH₃, CO, or NO), are candidate for materials with successive gas-release functions. The formation of open metal sites by the release of Ls from the MC ions can be easily assessed by the heterogeneous catalysis of MNMC-Ls. The heterogeneous catalysis of the core-shell nanoparticles employing MNMC-L as the catalytically inactive core but isostructural to the active shell was examined to determine the thickness directly involved in the catalytic reaction, suggesting the involvement of metal ions at the subsurface up to 7 nm. Then, MNMC-Ls having various MN ions were synthesized and examined as heterogeneous catalysts. Spectroscopic measurements of a series of MNMC-Ls after the catalytic reactions clarified that release of Ls from MC ions and catalysis of the coordinatively unsaturated MC ions were tuned by the MN ions through metal-metal interaction.

研究分野：錯体化学、触媒化学

キーワード：プルシアンブルー 配位高分子 ナノ粒子 コアシェル構造 配位子交換反応

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

アンモニア、一酸化窒素、一酸化炭素といったガス状小分子は産業上有用であるのみならず、生体内の情報伝達物質として医療分野からも注目が集まっている。近年、様々な多孔性物質を用いた小分子の貯蔵と放出について研究が多く、複数の小分子を貯蔵し逐次的に放出できる材料はほとんど報告されていない。

2. 研究の目的

本研究では、ガス状小分子とほぼ同じ大きさのシアノ配位子を架橋配位子として有するシアノ架橋金属錯体ポリマー(プルシアンブルー型錯体)に着目した。シアノ配位子の一部を単座配位子に置き換えることで小分子を錯体に固定する。さらに、錯体ポリマーを階層(コアシェル)化することで、異種小分子を逐次的に放出可能である材料を合成する。

3. 研究の方法

研究計画に掲げた階層型配位高分子を合成するためには、コアおよびシェルの双方に配位子交換反応活性を持たせることが重要である。1年目は、様々なシアノ架橋錯体ポリマーのコアシェル型微粒子を合成し、その反応特性について評価した。具体的には、反応不活性なシアノ架橋金属錯体ポリマーをコア、活性な錯体ポリマーをシェルとすることで、コア部位とシェル部位の相互作用、および外部環境に反応するシェルの厚さについて詳細に評価した。2年目は、小分子を単座配位子として含むシアノ架橋金属錯体ポリマーを合成し、小分子の放出機能に深く関連する単座配位子の配位子交換反応について評価した。

4. 研究成果

(1) 様々なシアノ架橋錯体ポリマーのコアシェル型微粒子の合成とその反応特性評価

目的のコアシェル型シアノ架橋金属錯体ポリマーを得るためには、コア、シェル共に外部刺激に反応して小分子を放出する性質を付与することが重要である。特に、下層にあるコア部に反応性を付与する手法はこれまでに解明されていない。そこで、小分子放出機能に先立ち、既によく知られているシアノ架橋金属錯体ポリマーの固体触媒機能に着目し、コアシェル型シアノ架橋金属錯体ポリマーの反応特性を評価することとした。ここでは、コバルトイオンによって構成され、水の光酸化触媒として機能する $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]_{1.5}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ (CoCo)をシェル、反応不活性なシアノ架橋金属錯体ポリマーをコアとすることで、コア部位とシェル部位の相互作用、および外部環境に反応するシェルの厚さについて詳細に評価した。

不活性な $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]_{1.5}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ (CuFe)をコア部分に、活性を示すCoCoをシェル部分として、シェルの厚みの異なるコアシェルナノ粒子CuFe@CoCoを合成した。CuFe@CoCoを水の酸化触媒、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{SO}_4$ を光増感剤、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ を犠牲的酸化剤として、これらを含むリン酸緩衝溶液(pH 8.0)を攪拌させながら可視光($\lambda = 450 \text{ nm}$)を照射した。シェルの厚みが7 nmより薄い場合、触媒活性が劇的に低下した。したがって、CoCoの高い触媒活性は、最表面のみならず7 nm程度の下層までが触媒反応に関与することで得られていることを見出した[引用文献]。逆に、下層にあるコアを積極的に反応に寄与させたい場合は、シェルの厚みを7 nm以下とすればよいと言える。以上の知見は、逐次的に反応するコアシェル型シアノ架橋金属錯体ポリマーの合成に際し非常に重要である。

(2) 小分子を単座配位子として含むシアノ架橋金属錯体ポリマーの合成と小分子の放出機能評価

シアノ架橋金属錯体ポリマー($[\text{M}^{\text{N}}(\text{H}_2\text{O})_x]_y[\text{M}^{\text{C}}(\text{CN})_6]$)には、通常、ガス状小分子の配位サイトは存在しない。そこで、 M^{C} イオンに配位したシアノ配位子の一部を単座配位子に置換したシアノ架橋金属錯体ポリマー $[\text{M}^{\text{N}}(\text{H}_2\text{O})_x]_y[\text{M}^{\text{C}}(\text{CN})_5(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{NH}_3$ or H_2O)を合成することを試みた。 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{n-}$ ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3$)水溶液と $\text{M}^{\text{N}}(\text{NO}_3)_n$ 水溶液を混合し、シアノ架橋金属錯体ポリマー $[\text{M}^{\text{N}}(\text{H}_2\text{O})_x]_y[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]$ を得た。粉末X線回折測定より、CN配位子の一部が欠損しているにもかかわらず、 $[\text{M}^{\text{N}}(\text{H}_2\text{O})_x]_y[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ と同じ立方晶構造を有することが分かった。水溶液中に $[\text{M}^{\text{N}}(\text{H}_2\text{O})_x]_y[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]$ を分散させたのち、錯体ポリマーの赤外吸収測定を行ったところ、 $\text{M}^{\text{N}} = \text{Cu}^{\text{II}}$ のときは Fe^{II} から NH_3 が脱離したのに対し、 $\text{M}^{\text{N}} = \text{Co}^{\text{II}}$ ときは NH_3 が脱離しないことが分かった。これは、CN配位子を介し Fe^{II} の電子状態が変化したためである[引用文献]。今後、新たに科学研究費補助金に申請することで、 Fe^{II} の電子状態や配位子交換反応のメカニズムについて詳細に検討する予定である。

<引用文献>

H. Tabe, A. Kitase, Y. Yamada, "Utilization of Core-shell Nanoparticles to Evaluate Subsurface Contribution to Water Oxidation Catalysis of $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2]_{1.5}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ Nanoparticles", *Appl. Catal. B*, 2020, **262**, 118101.

M. Yamane, H. Tabe, M. Kawakami, H. Tanaka, T. Kawamoto, Y. Yamada*, "Single Open

Sites on Fe^{II} Ions Stabilized by Coupled Metal Ions in CN-Deficient Prussian Blue Analogues for High Catalytic Activity in the Hydrolysis of Organophosphates”, *Inorg. Chem.*, 2020, **59**, 16000-16007.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 TABE, Hiroyasu, KITASE, Akira, YAMADA, Yusuke	4. 巻 262
2. 論文標題 Utilization of Core-Shell Nanoparticles to Evaluate Subsurface Contribution to Water Oxidation Catalysis of [CoII(H ₂ O) ₂] _{1.5} [CoIII(CN) ₆] Nanoparticles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Catalysis B: Environmental	6. 最初と最後の頁 118101-118101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apcatb.2019.118101	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 TABE, Hiroyasu, MATSUSHIMA, Masaaki, TANAKA, Rika, YAMADA, Yusuke	4. 巻 48
2. 論文標題 Creation and Stabilisation of Tuneable Open Metal Sites in Thiocyanato-Bridged Heterometallic Coordination Polymers to Be Used as Heterogeneous Catalysts	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 17063-17069
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9DT03679B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamane Mari, Tabé Hiroyasu, Kawakami Masami, Tanaka Hisashi, Kawamoto Tohru, Yamada Yusuke	4. 巻 59
2. 論文標題 Single Open Sites on FeII Ions Stabilized by Coupled Metal Ions in CN-Deficient Prussian Blue Analogues for High Catalytic Activity in the Hydrolysis of Organophosphates	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 16000-16009
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c02528	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sakamoto Gentaro, Tabé Hiroyasu, Yamada Yusuke	4. 巻 10
2. 論文標題 Immobilization of Ir(OH) ₃ Nanoparticles in Mesospaces of Al-SiO ₂ Nanoparticles Assembly to Enhance Stability for Photocatalytic Water Oxidation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Catalysts	6. 最初と最後の頁 1015 ~ 1015
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/catal10091015	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yoshinari Nobuto, Meundaeng Natthayam, Tabe Hiroyasu, Yamada Yusuke, Yamashita Satoshi, Nakazawa Yasuhiro, Konno Takumi	4. 巻 59
2. 論文標題 Single Crystal to Single Crystal Installation of Ln4(OH)4 Cubanes in an Anionic Metallosupramolecular Framework	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 18048-18053
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202008296	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoshinari Nobuto, Meundaeng Natthayam, Tabe Hiroyasu, Yamada Yusuke, Yamashita Satoshi, Nakazawa Yasuhiro, Konno Takumi	4. 巻 132
2. 論文標題 Single Crystal to Single Crystal Installation of Ln4(OH)4 Cubanes in an Anionic Metallosupramolecular Framework	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie	6. 最初と最後の頁 18204-18209
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ange.202008296	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 田部 博康	4. 巻 63
2. 論文標題 細胞内での触媒科学	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 触媒	6. 最初と最後の頁 57
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 田部 博康	4. 巻 76
2. 論文標題 配位不飽和サイトを意図的に導入した配位高分子の合成と触媒機能	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bulletin of Japan Society of Coordination Chemistry	6. 最初と最後の頁 12-13
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計27件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 山口涼太, 田部博康, 山田裕介
2. 発表標題 水素結合性小分子に結合した過酸化水素の安定性評価
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 向井美樹, 田部博康, 山田裕介
2. 発表標題 カウンターカチオンによるアニオン性配位高分子トポロジーの制御
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 萬昇馬, 田部博康, 山田裕介
2. 発表標題 種々のシアノ架橋金属錯体ポリマーのリン酸エステル吸着特性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大島滉主, 田部博康, 山田裕介
2. 発表標題 アミノ基で表面修飾されたシリカナノ粒子集合体のメソ空間への酵素の固定化
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田部博康, 山田裕介
2. 発表標題 意図的に欠陥部位を導入した配位高分子の固体触媒機能評価
3. 学会等名 2020年度大阪市立大学人工光合成研究センター活動報告会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 関優介, 田部博康, 山田裕介
2. 発表標題 2価金属イオンの添加によるシアノ架橋金属錯体の触媒耐久性の向上
3. 学会等名 2020年度大阪市立大学人工光合成研究センター活動報告会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 向井美樹, 田部博康, 山田裕介
2. 発表標題 カウンターカチオンによるアニオン性配位高分子トポロジーの制御
3. 学会等名 2020年度大阪市立大学人工光合成研究センター活動報告会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山口涼太, 田部博康, 山田裕介
2. 発表標題 水素結合性小分子に結合した過酸化水素の安定性評価
3. 学会等名 2020年度大阪市立大学人工光合成研究センター活動報告会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田部博康
2. 発表標題 可視光応答型水分解を目指したCoII含有配位高分子 白金担持硫化物複合体の調製
3. 学会等名 新学術領域研究「革新的光物質変換」第3回公開シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田部博康
2. 発表標題 可視光応答型水分解を目指した配位高分子 白金担持硫化物複合体の調製
3. 学会等名 新学術領域研究「革新的光物質変換」C班班会議
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 関優介, 田部博康, 山田裕介
2. 発表標題 NiIIイオンを添加したFeIII[CoIII(CN)6]の有機リン酸エステル加水分解における触媒安定性
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山口涼太, 田部博康, 山田裕介
2. 発表標題 ジペプチドを利用した低濃度の過酸化水素の吸着分離
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 萬昇馬, 田部博康, 山田裕介
2. 発表標題 希土類元素を含む配位高分子のリン酸エステル加水分解触媒活性
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大島滉主, 田部博康, 池山秀作, 山田裕介
2. 発表標題 酸性ホスファターゼを固定化したメソ多孔性シリカナノ粒子集合体の耐久性向上
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松岡 輝, 富田 修, 田部 博康, 鈴木 肇, 坂本 良太, 山田 裕介, 阿部 竜
2. 発表標題 酸化化物光触媒の可視光酸素生成を促進するコバルトシアノフェレート助触媒
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 IKEYAMA, Shusaku; TABE, Hiroyasu; OSHIMA, Hiroyuki; YAMADA, Yusuke; AMAO, Yutaka
2. 発表標題 Ammonia Pproduction with Nitrite Reductase Immobilized in a Mesoporous Silica Nanoparticles Assembly and Artificial Co-enzyme
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名	分子ナノワイヤーを用いて電極表面に固定化された単核コバルトクロリン錯体による電気化学的過酸化水素合成
2. 発表標題	坂本弦太郎・田部博康・周聖穎・正井宏・寺尾潤・木下雄介・民秋均・山田裕介
3. 学会等名	日本化学会第100春季年会
4. 発表年	2020年

1. 発表者名	アミノ酸およびジペプチドを利用した過酸化水素の吸着分離
2. 発表標題	山口涼太・前谷真由・田部博康・山田裕介
3. 学会等名	日本化学会第100春季年会
4. 発表年	2020年

1. 発表者名	TABE, Hiroyasu; YAMADA, Yusuke
2. 発表標題	Contribution of Enlarged Micropores to Photocatalytic Water Oxidation Catalysis of Cyano-Bridged Coordination Polymers
3. 学会等名	NTU-Osaka CU Workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年	2020年

1. 発表者名	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を触媒としたリン酸エステル加水分解の反応機構
2. 発表標題	山根真理・田部博康・山田裕介
3. 学会等名	第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年	2019年

1. 発表者名 ボトムアップ型メソ多孔性シリカナノ粒子集合体への酵素の担持による耐久性の向上
2. 発表標題 大島滉主・田部博康・池山秀作・天尾豊・山田裕介
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 萬 昇馬・山根 真理・田部 博康・山田 裕介
2. 発表標題 サイズ制御された球状プルシアンブルーナノ粒子を用いたメソ多孔体の調製
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 TABE, Hiroyasu; KITASE, Akira, YAMADA, Yusuke
2. 発表標題 Subsurface Contribution to Photocatalytic Water Oxidation Catalysis of Cyano-bridged Coordination Polymer Nanoparticles
3. 学会等名 3rd International Solar Fuels Conference (ISF-3) International Conference on Artificial Photosynthesis-2019 (ICARP2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 TABE, Hiroyasu, TAKAHASHI, Hikaru, ABE, Satoshi, UENO, Takafumi, YAMADA, Yusuke
2. 発表標題 Photocatalytic H ₂ -evolution Systems Constructed in Porous Protein Crystals
3. 学会等名 3rd International Solar Fuels Conference-Young (ISF-Young) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 SAKAMOTO, Gentaro, TUBE, Hiroyasu; YAMADA, Yusuke
2. 発表標題 High Stability of Ir(OH) ₃ Supported on a Bottom-up Mesoporous Silica for Photocatalytic Water Splitting
3. 学会等名 3rd International Solar Fuels Conference-Young (ISF-Young) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大島滉主・田部博康・池山秀作・天尾豊・山田裕介
2. 発表標題 メソ多孔性シリカナノ粒子集合体への担持による酸性ホスファターゼの耐久性向上
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山根真理・田部博康・山田裕介
2. 発表標題 シアノ配位子の一部が欠損したシアノ架橋金属錯体ポリマーを触媒とした有機リン酸エステル加水分解反応
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 Packwood D. M., Wang D. O. Eds.	4. 発行年 2021年
2. 出版社 Springer International Publishing	5. 総ページ数 284
3. 書名 Cell-inspired materials and engineering	

1. 著者名 日本化学会 編	4. 発行年 2020年
2. 出版社 化学同人	5. 総ページ数 224
3. 書名 光エネルギー変換における分子触媒の新展開 天然光合成を凌駕する反応系の構築を目指して	

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 ペプチド-過酸化水素付加物及びその製造方法	発明者 山田裕介・田部博康	権利者 公立大学法人大阪
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-036881	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 金属酸化物 - 酵素複合体の製造方法	発明者 山田裕介・田部博康・天尾豊・池山秀作・大島滉主	権利者 公立大学法人大阪
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-163690	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------