

令和 4 年 5 月 30 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K22214

研究課題名(和文)多孔性配位高分子を鋳型とした相互貫入ジャングルジム型高分子の精密合成

研究課題名(英文) Template synthesis of interpenetrating jungle-gym-type polymers in a porous coordination polymer

研究代表者

田代 省平 (Tashiro, Shohei)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・准教授

研究者番号：80420230

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、非対称大環状化合物ベンズイミダゾール[3]アレーンを配位子に用いて、銀塩との錯体形成により複雑な細孔構造を有する多孔性配位高分子を合成し、その細孔内での様々なゲスト分子の認識・配列構造について単結晶X線回折測定によって明らかにした。また、結晶を浸漬する溶媒に応じて多孔性配位高分子の構造が柔軟に膨張するとともに、それに伴って細孔壁面の分子認識サイトの構造も微細に変化することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で合成された多孔性配位高分子は、既存のMOFやPCP、COFなどの多孔性結晶と比べて非常に複雑な細孔および細孔壁面構造を有していることから、本成果は多孔性結晶の機能化における可能性を広げるものであり、実際に、複雑な細孔構造を反映した優れた分子配列能や構造柔軟性を有することが単結晶X線回折測定を中心とした分析によって明らかとなった。したがって、複雑構造の自己集合という学術的意義とともに、多孔質材料のより高次の機能化への展開を示したことによる社会的意義も有すると考えられる。

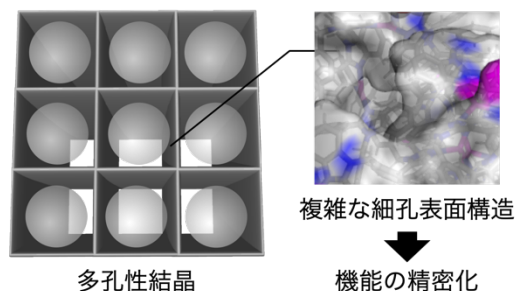
研究成果の概要(英文)： In this research, we synthesized a new porous coordination polymer with a complex porous structure by the complexation of a silver salt and an asymmetric macrocyclic ligand, benzimidazole[3]arene, and revealed the arrangement structure of several guest molecules in the pore by single-crystal X-ray diffraction. In addition, it was found that the crystal and its recognition sites on the pore surfaces were flexibly expanded depending on the type of soaking solvents.

研究分野：超分子化学、錯体化学

キーワード：多孔性配位高分子 多孔性結晶 分子認識 鋳型合成

1. 研究開始当初の背景

活性炭などの多孔質材料は、脱臭や脱色などの古くからの用途に加え、近年では触媒や分離などの様々な用途に活用されることから、重要な機能性物質群の一つである。特に最近では、金属イオンと有機配位子を組み合わせる合成される多孔性配位高分子 (Porous coordination polymers: PCPs or Metal-macrocycle frameworks: MOFs) や、共有結合・非共有結合によって有機化合物が規則配列した共有結合性有機構造体 (Covalent organic frameworks: COFs)・水素結合性有機構造体 (Hydrogen-bonded organic frameworks: HOFs) など、周期的かつ秩序だった構造を持つ多孔性結晶が新たな機能性物質群として大きな注目を集めている。これらの多孔性結晶の用途は、ナノメートルサイズの細孔構造を活用した分子吸蔵や化合物分離、電子・イオン輸送、物質輸送、触媒、高分子合成、結晶スポンジ法など、現在では多岐に渡っている。これらの機能をさらに洗練されたものとするための一つの方向性は、細孔構造を精密に設計して意のままに機能設計できるナノ空間をデザインすることであり、例えば金属イオンと有機配位子からなる MOF では、有機配位子の構造や組み合わせ、また金属イオンからなる二次構造単位の構造制御などの手法により、得られる多孔性構造を合理設計することが進められている。中でも挑戦的なターゲットは、生体分子を手本としたより複雑かつ非対称な細孔表面構造を設計することであるが、これは既存のアプローチでは難しい標的であり、配位子と金属イオンの自己集合により MOF を構築するという性質上、基本的には対称性の高い構造が熱力学的に安定な生成物として得られることがほとんどである。そこで、酵素を範とするような複雑かつ非対称な細孔表面構造を持つ MOF を設計することができれば、多孔性結晶の様々な機能をより精密化することが可能となる。例えばその一つに高分子合成が挙げられ、二種類の異なる細孔が独立して、かつ相互貫入する形で存在する場合、これらの細孔内を高分子合成場として活用することにより、複雑なトポロジーを有する高分子 (相互侵入高分子網目など) を精密合成することが可能となることから、このような特性を有する MOF の合成は重要なターゲットとなる。



2. 研究の目的

本研究では、非対称なパネル状 tritopic 配位子を用いて MOF を合成することにより、既存の MOF と比べて複雑かつ低対称な細孔表面構造を有する多孔性結晶を合成し、この細孔特性を活用した分子認識、分子配列、高分子合成に展開することを目的とする。

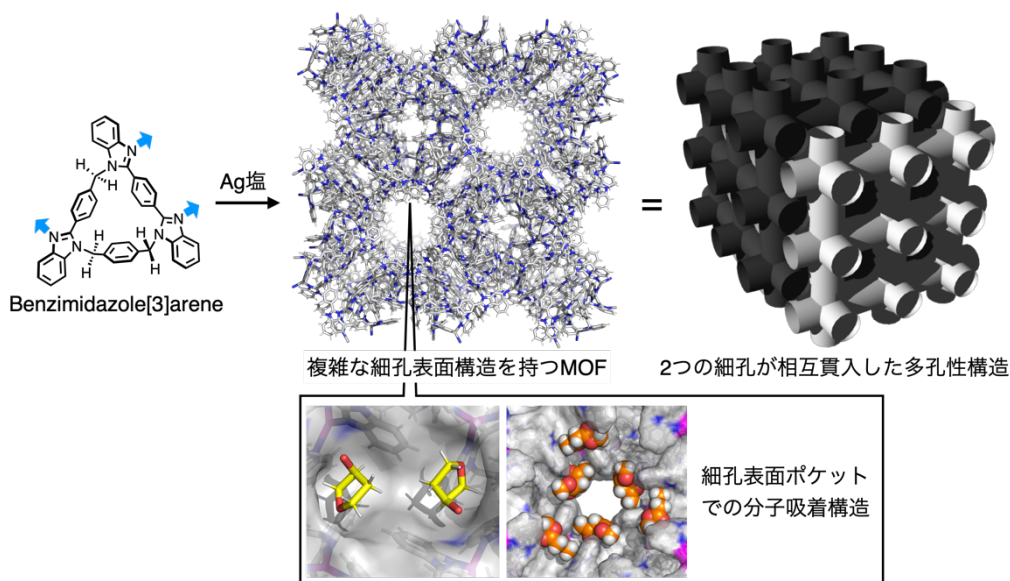
3. 研究の方法

本研究で用いる非対称なパネル状 tritopic 配位子として、我々が先の研究で開発したベンズイミダゾール[3]アレーンを用いる (*Chem. Sci.* **2018**, *9*, 7614)。ベンズイミダゾール[3]アレーンは、市販原料から二段階で合成できる大環状ヘキサアミンから銅触媒によって一段階で合成できる。得られるベンズイミダゾール[3]アレーンは、環状骨格に 3 つのベンズイミダゾール部位を非対称に配列した C_1 対称構造を持つことから、環外周部には金属配位能を有するベンズイミダゾール窒素が非対称に配置されている。そこで、ベンズイミダゾール[3]アレーンと様々な金属イオンを反応させることにより、多孔性結晶の合成を検討した。得られた結晶は、元素分析や粉末 X 線、溶解後の NMR 測定などにより同定したとともに、単結晶 X 線回折測定によってその構造を明らかにした。合成した多孔性結晶へのゲスト分子の包接については、結晶をゲスト液に一定時間浸漬したのち、単結晶 X 線回折測定を行うことによって細孔内での分子配列について評価した。また高分子合成については、基質となるモノマーの配列化などを検討するとともに、重合条件についても検討を行った。

4. 研究成果

ベンズイミダゾール[3]アレーンと様々な金属塩の反応を検討したところ、銀塩と反応させた場合に結晶が得られることが分かった。単結晶 X 線回折測定の結果、期待通り配位子であるベンズイミダゾール[3]アレーンと銀イオンが配位高分子構造を形成していることが明らかとなった。生成した多孔性結晶のトポロジーを解析したところ、かなり稀な *rhr-a* トポロジーを有することが分かり、用いた配位子の非対称性を反映した複雑な多孔性構造が形成されたことが示された。また、PLATON プログラムによる解析の結果、50%強の porosity を有することが示唆された。一方で、溶媒の乾燥や力学的刺激によって結晶性が容易に損なわれることも分かった。

得られた結晶構造を詳細に解析したところ、二つの三次元細孔ネットワークが相互貫入した珍しい細孔構造を有することが明らかになった。また、細孔壁面には配位子であるベンズイミダゾール[3]アレーンの非対称性を反映して、様々なタイプの分子認識サイトが備わっていたことから、本多孔性結晶が分子認識や分子配列において優れた特性を示すことが期待された。そこで、得られた多孔性結晶を様々な溶媒に浸漬したのち、単結晶 X 線回折測定を行ったところ、溶媒分子が細孔壁面の分子認識サイトに吸着されることが明らかとなった。例えば、細孔内の樽型キャビティー内壁に存在する N 字形ポケットでは、様々な溶媒分子が効果的に認識されることが分かった。これは、ホスト-ゲスト間の効果的な接触によるファンデルワールス相互作用、およびベンズイミダゾール[3]アレーンの電子供与性や銀イオンの正電荷などの静電的性質に由来するゲストとの多点相互作用の形成によるものである。また、キラルなゲスト分子の場合でも効果的に分子認識することができ、吸着されたキラルゲストの立体構造を明らかにすることができた。このことから、本結晶は結晶スポンジとしても優れた性能を示すことが示唆された。さらに、種々の溶媒に浸漬した多孔性結晶の格子定数を比較検討したところ、溶媒に応じて結晶構造が大きく膨張することが示唆された。この結晶膨張に応じて、細孔表面に存在する分子認識ポケットのサイズや形状も変形することにより、良好な分子認識場として機能することが示された。



また、重合反応について検討すべく、様々なモノマーの吸着や、重合反応条件について検討を行ったところ、試した汎用的な条件下では、結晶性が安定に保てない可能性が示唆された。したがって、高分子合成場として活用するためには、これらの弱点を改善する必要がある。

本研究では、非対称なパネル状 *tritopic* 配位子ベンズイミダゾール[3]アレーンを活用することにより、複雑な細孔表面構造を有する多孔性結晶を合成することに成功した。またその複雑性由来する優れた分子認識能を示すことが単結晶 X 線回折測定により明らかとなった。加えて、溶媒の種類に応じて構造が大きく膨張する柔軟な多孔性結晶であることも見出された。これらの結果は、本結晶が結晶スポンジ法や触媒反応、高分子合成などの様々な機能に活用できる優れたプラットフォームになり得ることを示しており、本研究成果を基盤としてさらなる機能開拓を進めたい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 岡島 喜希・田代 省平・塩谷 光彦
2. 発表標題 非対称ベンズイミダゾール[3]アレーンからなる多孔性金属錯体Metal-Benzimidazole[3]Arene Framework-1 (MBAF-1) の構築と分子吸着特性
3. 学会等名 第10回 CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岡島 喜希・田代 省平・塩谷 光彦
2. 発表標題 非対称ベンズイミダゾール[3]アレーンからなる多孔性金属錯体Metal-Benzimidazole[3]arene Framework-1 (MBAF-1)の分子吸着特性と構造変化
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 岡島 喜希・田代 省平・塩谷 光彦
2. 発表標題 非対称ベンズイミダゾール[3]アレーンからなる多孔性配位高分子の合成と分子吸着特性
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020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
---------------------------	-----------------------	----

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