

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2014

課題番号：23245014

研究課題名(和文) 刺激応答性金属錯体の創製：分子吸着・放出の自在制御と高感度センシング

研究課題名(英文) Creation of stimulation responsive metal complexes: control of molecular uptake and release, and high sensitive molecular sensing

研究代表者

大場 正昭 (Ohba, Masaaki)

九州大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00284480

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 38,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、(a) 機能性金属錯体の組織化構造と相互作用部位の配置を合理的に制御して、柔軟な構造と電子状態を持つ相互作用空間の構築法の確立、(b) 骨格構造とゲスト分子の動的かつ協同的な運動による特異なゲスト応答性の発現、(c) ゲスト雰囲気下 in situ 物性測定による応答機構の解明、を推進した。主に化学的刺激への応答性に着目して、(1) 骨格構造とゲスト分子の相互作用によるスピン状態の制御と機構の解明、(2) メソ粒子化による応答性向上、(3) 発光性骨格の構築とゲスト応答性の発現およびその機構の解明、(4) 親脂質性の導入による配位高分子とリポソームとの複合化に成功した。

研究成果の概要(英文)：In this research project, we promoted (a) the establishment of construction method of the interaction space having flexible structure and electronic state by reasonable controlling the organized structure of functional metal complexes and the placement of interaction parts, (b) the expression of specific guest-responsivity by cooperative coupling between framework and guest molecules, and (c) the elucidation of the mechanism of guest responsivity by in situ physical property measurements under the guest atmosphere. We mainly focused on the responsivity to chemical stimulation, and succeeded in (1) the control of spin state through host-guest interaction and the elucidation of its mechanism, (2) the improvement of responsivity by meso-crystallization, (3) the creation of guest-responsive luminescent porous frameworks, and (4) the creation of composites between coordination polymers and liposome by introducing lipophilicity into the building unit.

研究分野：錯体化学

キーワード：多孔性配位高分子 機能性金属錯体 ゲスト応答性

1. 研究開始当初の背景

ボトムアップ式分子化学において、「個々の分子の空間配列を制御して高次組織化し、それらを動的かつ協同的に機能させる」ことは、一つの目標である。「無機物の優れた単一性能」と「有機物の多様性と性質の柔軟さ」が分子レベルで融合した「金属錯体」では、従来の無機材料にはない物性・機能の発現が期待される。この金属錯体分子を規則的に連結して多次元構造に展開した「配位高分子」は、金属錯体の物性・機能を連動させて高度化する高次組織体形成の基盤となりうる。この15年で、配位高分子、特に分子サイズ程度の細孔を有する「多孔性金属錯体」の研究が国内外で精力的に展開されている。多孔性金属錯体は、金属錯体の特性に規則的な多孔性構造による細孔機能を加えた高次組織体と言える。従来の多孔性金属錯体の研究では、気体や小分子の選択的吸着、貯蔵など吸着材料への応用に向けたものが大多数を占めていた。そこで、我々は、多様な金属錯体分子を高次組織化により、柔軟な構造と電子状態を持つ特異な相互作用空間を構築して、金属錯体の機能・物性が連動する刺激応答機能の発現と制御の着想に至った。

我々は、これまでに金属錯体と架橋能を有する金属錯体を交互に集積化する「金属錯体分子の高次組織化」の手法を開発した。この手法は、金属塩と有機架橋配位子を一気に反応させる従来法と比べて合理的な分子設計が可能であるため、系統的な合成および構造と物性・機能の制御を実現できた。さらに、10年前より多孔性骨格構造に磁気特性を組み込み、細孔機能と磁気特性の連動の研究を進め、ゲスト分子の吸脱着による磁気特性の可逆的変換を達成した。その中で、スピנקロスオーバーによる磁気双安定性を有する多孔性金属錯体を用いて、室温で可逆的なスピン状態の化学的変換を見出し、常温常圧で機能する金属錯体開発に成功した。これらの結果を基に、金属錯体を合理的に高次組織化して、刺激応答機能、特に化学的刺激に対する応答機能の制御を目指した。

2. 研究の目的

本研究では、金属錯体の組織化構造と相互作用部位の配置を合理的に制御して、多様な金属錯体分子が動的かつ協同的に機能する

相互作用空間をボトムアップ的に自在に構築する手法の確立を推進した。分子間の相互作用と物性・機能の相関を精細に解析して、電子状態と構造が柔軟な相互作用空間を構築することで、多様な金属錯体の機能・物性が連動する化学的刺激への応答機能の発現と制御を目指した。

3. 研究の方法

本課題では、構造内にスピン状態を変換可能な Fe^{II} とゲストと相互作用可能な π 共役型の配位子 pz ならびに配位不飽和な Pt^{II} を相互作用部位として配置した多孔性金属錯体 $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ (1; pz = pyrazine, 図1) を基軸化合物として、(1) 骨格構造とゲスト分子の相互作用によるスピン状態の制御と機構の解明、(2) メゾ粒子化による応答性向上、(3) 発光性骨格の構築とゲスト応答性、(4) 親脂質性の導入とリポソームとの複合化を展開した。

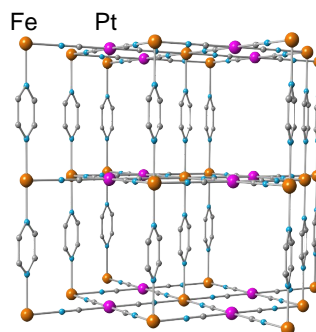


図1 $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ (1) の構造

(1) 骨格構造とゲスト分子の相互作用によるスピン状態の制御と機構の解明

図1に示した化合物1は、Hofmann型と呼ばれる $\text{Pt}-\text{CN}-\text{Fe}$ 結合による二次元シート構造が、 $\text{Fe}-\text{pz}-\text{Fe}$ 結合で連結された三次元多孔構造を形成している。この化合物は、三次元構造の高い協同性により室温でスピン転移による磁気双安定を示す ($T_c^{\text{up}} = 304 \text{ K}$, $T_c^{\text{down}} = 285 \text{ K}$)。さらに、この細孔構造内には多様なゲスト分子を包接可能であり、室温でゲスト分子を吸着させると、ゲスト分子(化学的刺激)によりスピン状態が可逆的に変換される。このスピン状態は吸着分子に大きく依存し、細孔サイズと分子サイズの兼ね合いにより、ゲスト分子の吸着量や細孔内での配列構造に依存したスピン状態の制御も可能である。(1)では、化合物1のNOおよび類縁体 $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}$ (2)の I_2 吸着特性

とそれに伴う構造と磁性の変化を、放射光を用いた in situ 測定により検討した。

(2) メゾ粒子化による応答性の向上

化合物 **1** のメゾサイズ結晶化により、ナノ結晶とバルクの長所を活かして、その特性を保持しながら、高速かつ高感度なゲスト応答性の実現を目指した。NaAOT (sodium bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinate) を用いて、水/オクタン分散系による逆ミセル法により **1** のメゾ結晶を作成した。オクタン/水/界面活性剤の比率を最適化することで、粒径分布が揃ったメゾサイズ結晶が効率よく作成された。このメゾ結晶の固体および水中におけるゲスト応答性を評価した。

(3) 発光性骨格の構築とゲスト応答性

多孔性骨格の構築素子を $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ から発光性の $[\text{ReN}(\text{CN})_4]^{2-}$ に代えて、新規発光性多孔性金属錯体 $\{\text{Zn}[\text{ReN}(\text{CN})_4](\text{sol})\}$ (**3**) を合成した。種々のゲスト分子に対する発光波長の変化を調べ、発光特性と構造変化の関連を検討した。

(4) 親脂質性の導入とリポソームとの複合化

動的な脂質二分子膜上に金属錯体を集積化するために、配位子 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]octane- $(\text{CH}_2)_{17}\text{-CH}_3$ cation (L_{18}^+) を導入した親脂質性の構築素子 $[\text{Mn}(\text{N})(\text{CN})_4(\text{L}_{18})]^-$ (**4**) を合成し、逐次合成によるリポソームとの複合化を検討した。

4. 研究成果

(1) 骨格構造とゲスト分子の相互作用による磁性の制御と機構の解明

化合物 **1** の NO 吸脱着を 121.5 K および 293 K で測定すると、121.5 K では、1 ユニットあたりに 4 分子吸着された。一方、293 K では、0.8 分子程度吸着されて化学吸着を示唆するヒステリシスを示した。293 K において NO 雰囲気下で磁化率の in situ 測定を行うと、NO の吸着に伴って低スピン状態 (LS; 赤色) から高スピン状態 (HS; 黄色) のへ速やかなスピン状態の変化が確認された (図 2)。この変化を高輝度放射光を用いた NO 雰囲気下粉末 X 線回折 (XRPD) in situ 測定により追跡すると、NO 吸着に伴って LS 状態から HS 状態の構造への変化が確認された。NO 雰囲気下 XRPD の温度変化からは、温度の低下に伴い HS 相から新た

な相の形成を経て LS 相に移ることを示唆する回折ピークが観測された。NO 雰囲気下 IR スペクトルの温度変化では、NO の pz との相互作用、ならびに構造変化の中間相と一致する温度域で NO の二量体の形成が示唆された。これらの結果より、NO の骨格との強い相互作用と可逆的な構造変化が示唆された。現在、NO 吸着体の各温度域における精密な構造解析を進めている。

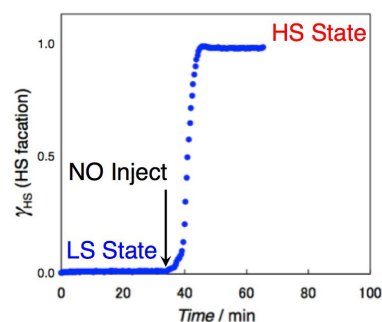


図 2 NO 吸着に伴う **1** のスピン状態変化

一方、Open-metal-site を Pd に変えた化合物 **2** の粉末をヨウ素蒸気に曝すことで、均一なヨウ素包接体 $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pd}(\text{CN})_4]\text{I}_{1.9}\}$ (**2-I**) を得た。構造解析より、ヨウ素は I_2 分子として細孔内に取り込まれていることがわかった。磁化率の温度依存性において、**2-I** は 94 K の広いヒステリシスを伴うスピン転移を示した ($T_c^{\text{up}} = 310 \text{ K}$, $T_c^{\text{down}} = 216 \text{ K}$)。これは、**2** のヒステリシス幅と比較して約 5 倍である。このヒステリシス幅の拡大の原因について、放射光を用いた XRPD とラマンスペクトルの同時測定とその温度依存性から検討した。ラマンスペクトルでは、HS 状態においては 160 cm^{-1} 付近にブロードなピークが観測されたのに対して、LS 状態ではそれに加えて 97 cm^{-1} に I_2 の libration mode に相当する新たなピークが現れた。これらの結果と MEM / Rietveld 法を用いた LS 状態の構造解析結果より、**2-I** の吸着された I_2 は、HS 状態では細孔内でディスオーダーしているが、低温になると I_2 が再配列して、Pd を挟んだ $\text{I}_2 \cdots \text{Pd} \cdots \text{I}_2$ の擬似 dimer の形成によるラマンピークが出現したと結論付けた。ラマンスペクトルと XRPD の温度変化から、降温過程では、 I_2 の配列変化が LS 状態への転移よりも先に起きるが (図 3a)、昇温過程では同じ温度で転移が完了することがわかった (図 3b)。この結果から、ヒステリシス幅の増大は、骨格のスピン転移 (fast dynamics) と

ゲスト分子 I_2 の再配列 (slow dynamics) の synergistic transition における enslaving principle に基づく機構で説明された。この機構は、DSC の昇温過程において、ゲストフリー体 **2** の ΔS と ΔH に I_2 の構造変化に由来する ΔS と ΔH が上乘せされたピークが観測されたことから裏付けられた。

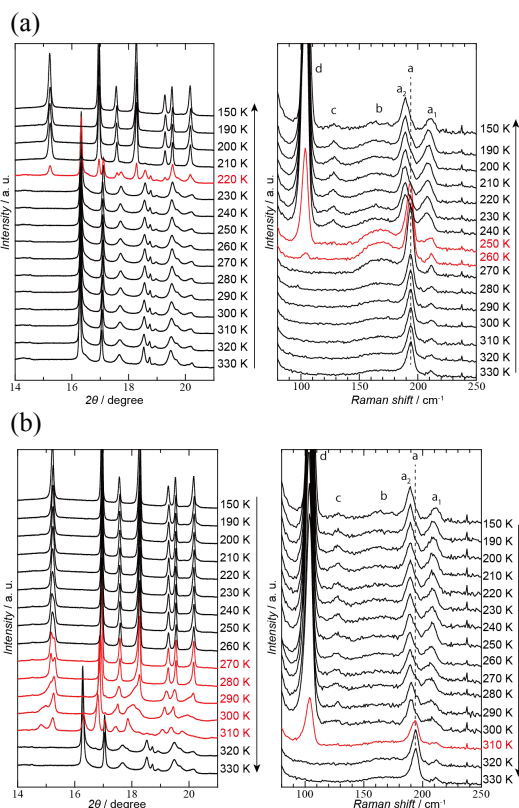


図3 **2-I** の粉末 X 線回折 (左) とラマンスペクトル (右) の温度変化 (a: 降温過程、b: 昇温過程)

(2) メゾ粒子化によるゲスト応答性の向上

逆ミセル法による合成において、オクタンに対する水と NaAOT の濃度比が 5/1 の場合に、200 – 250 nm の粒径分布のメゾ結晶 (**1-meso**) を得た。TEM 測定からも結晶サイズを確認した。**1-meso** とバルク結晶 **1** の磁気挙動を比較すると、結晶サイズの減少に伴う協同性の低下により昇温過程でスピン転移温度が 15 K 低下し、磁気双安定領域も減少した (T_c^{up} : 304 K – 288 K, T_c^{down} : 284 K – 275 K)。さらに粒径分布が 50 – 100 nm の結晶 (**1-meso2**) では、スピン転移温度は一層低下し、磁気双安定領域は消失した ($T_c = 234$ K)。これらのサンプルの固体に室温で CS_2 を吸着させると、**1** と **1-meso** では LS 上体が安定化されたが、**1-meso2** では色調の変化およびスピン転移は観測されなかった。これ

は、結晶サイズの大幅な減少による協同性と吸着能の低下が主要因である。**1** と **1-meso** は水中でも CS_2 に応答した (図 4)。サンプルを水に分散させた懸濁液において、吸収スペクトルにより CS_2 への応答性を室温で追跡すると、**1-meso** は **1** と比べて2倍以上の速さ、かつ3倍以上の感度で応答した (図 5)。また、懸濁液の温度を 313 K に上げると CS_2 が放出されて HS 状態の透明な溶液に変化した。この懸濁液を室温に戻すと、再度 CS_2 を吸着して LS 状態の色を呈した。以上、メゾサイズ化により **1** のゲスト応答性の向上、および水中における可逆的な CS_2 の捕捉・放出に成功した。

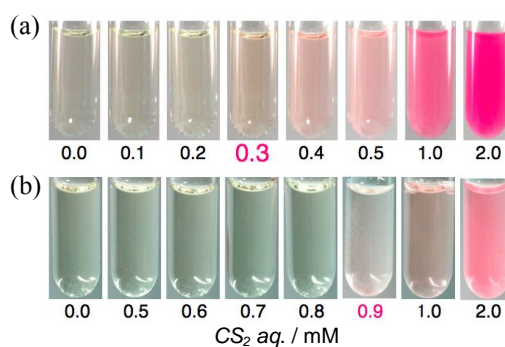


図4 **1-meso** (a) および **1** (b) の懸濁液の CS_2 への応答性 (サンプル濃度は 1.0 mM)

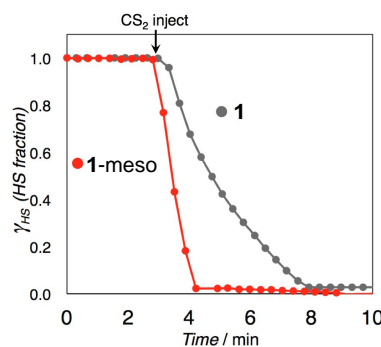


図5 **1-meso** および **1** の懸濁液の CS_2 への応答速度 (HS 種の吸光度より HS 種の割合を算出して、その時間変化をプロット。)

(3) 発光性骨格の構築とゲスト応答性

$\{Zn[ReN(CN)_4](sol)\}$ (**3**) は、 $K_2[Re(N)(CN)_4]$ と $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ の $H_2O/EtOH$ 混合溶媒中の反応で合成した。単結晶 X 線構造解析より、 $[Re(N)(CN)_4]^{2-}$ が 4 つの Zn^{2+} 結合し、四面体型 Zn^{2+} を結節点として Re–CN–Zn 結合が三次元に展開した閃亜鉛型構造の形成が確認された。

3 は紫外光照射 ($\lambda_{ex} = 365$ nm) により、黄緑色 ($\lambda_{max} = 530$ nm) の発光を常温常圧で示した。**3** に蒸気拡散によって MeOH, EtOH,

MeCN, Acetone などの溶媒分子を吸着させて発光波長の変化を調べると、**3** は幅広い発光変化 ($\lambda_{\max} = 493\text{-}531\text{ nm}$) を示した (図 6)。ゲスト吸着体の XRPD のピークシフトとパターン分析より求めた格子定数から、ゲストのサイズに応じて骨格内の $[\text{Re}(\text{N})(\text{CN})_4]^{2-}$ が大きく笠型に歪曲する構造変化が示唆された。Walsh-diagram から、この C-Re-C 角が小さくなる構造変化より基底状態 $^3[(d_{xy})^2]$ と励起状態 $^3[(d_{xy})^1(d_{\pi^*})^1]$ とのエネルギー差が大きくなることで、発光波長がブルーシフトする機構が支持された。骨格中に発光性構築素を組み込むことで、骨格の構造変化と連動したゲスト応答性の発現に成功した。現在、応答性の高感度化を進めている。

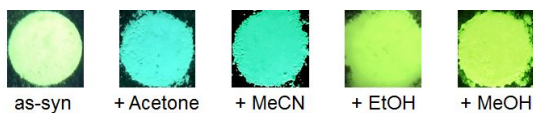


図 6 **3** の固体発光のゲスト依存性

(4) 親脂質性の導入とリポソームとの複合化

X 線単結晶構造解析より、**4** が L_{18}^+ のアルキル鎖、ならびに脂質膜上で平面方向に配位結合を展開できる $[\text{Mn}(\text{N})(\text{CN})_4]^{2-}$ の基本構造を保持していることを確認した (図 7)。

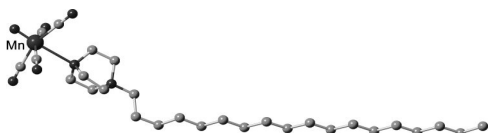


図 7 **4** のアニオン部の構造

cryo-TEM 像から、**4** と 1,2-dipalmitoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine (DPPC) の複合化によりベシクルが形成されることを確認した。この複合体に Mn^{2+} イオンを加えると、多面体型リポソームが得られた (図 8)。この多面体構造は、**4** と Mn^{2+} イオンの比率によって変化した。これらの結果より、脂質二分子膜表面でのシアノ架橋配位高分子によるラフトドメインの形成、ならびに配位高分子による膜の曲率の支配が示唆された。シアノ架橋の形成については、 ^{13}C -HR-MAS NMR および IR スペクトルからも確認した。この配位高分子とリポソームの複合体を、CPsome と名づけた。 Mn^{2+} に代えてシアノ窒素とより強い結合を作る Ni^{2+} を添加すると、 Mn^{2+} の場合と比べてラフトドメインのサイズが小さくなり、添加量が増えると CPsome が不安定化して崩壊した。以上の結果より、

CPsome の多面体構造は配位高分子形成によるラフトドメインのサイズに大きく依存しており、ラフトドメインのサイズは **4** と DPPC の比率、ならびに添加する二価金属イオンの種類と量により制御できることを見出した。この結果は、脂質膜上での配位高分子膜形成の新技术を提案し、脂質と配位高分子を基盤とする新しいソフト機能性材料の開発に繋がると期待される。

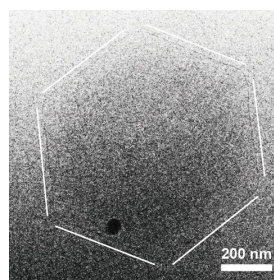


図 8 Mn^{2+} を添加した CPsome の cryo-TEM 像 (白線はガイド)

以上、機能性金属錯体を合理的に集積させて柔軟な電子状態と構造を持つ相互作用空間を構築した。骨格構造ならびにゲスト分子が動的かつ協同的に機能することで、特異なゲスト応答性が発現し、ゲスト雰囲気下 in situ 測定等により、その機構を解明した。また、化合物をメゾ粒子化することで、ゲスト分子 (化学的刺激) への応答性の向上と水中におけるゲスト分子の捕捉・放出の制御に成功した。さらに、金属錯体に親脂質性を付与することで、配位高分子とリポソームとの複合化にも成功した。本課題で開発した化合物や技術は、化学的刺激に応答する金属錯体による標的分子のセンシングや、リポソーム内への特定物質の透過制御による濃縮など、構成分子の機能・物性が連動する高度な刺激応答機能を基盤とする新材料の開発につながると期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 16 件)

R. Ohtani, M. Inukai, Y. Hijikata, T. Ogawa, M. Takenaka, M. Ohba, S. Kitagawa, Sequential Synthesis of Coordination Polymersomes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53, 1139-1143 (2014). 査読有, DOI: 10.1002/anie.201408101

M. M. Deshmukh, M. Ohba, S. Kitagawa, S. Sakaki, Absorption of CO_2 and CS_2 into the

Hofmann-Type Porous Coordination Polymer: Electrostatic vs. Dispersion Interactions, *J. Am. Chem. Soc.*, *135*, 4840-4849 (2013). 査読有, DOI: 10.1021/ja400537f

K. Kajitani, T. Koshiyama, A. Hori, R. Ohtani, A. Mishima, K. Torikai, M. Ebine, T. Oishi, M. Takata, S. Kitagawa, M. Ohba, Guest Responsivity of a Two-Dimensional Coordination Polymer Incorporating a Cholesterol-Based Co-Ligand, *Dalton Trans.*, *42*, 15893-15897 (2013). 査読有, DOI: 10.1039/C3DT51465J

R. Ohtani, M. Arai, H. Ohba, A. Hori, M. Takata, S. Kitagawa, M. Ohba, Modulation of the Interlayer Structures and Magnetic Behaviors of 2D Spin-crossover Coordination Polymers [Fe^{II}(L)₂Pt^{II}(CN)₄], *Eur. J. Inorg. Chem.*, *5-6*, 738-744 (2013). 査読有, DOI: 10.1002/ejic.201201204

J. A. Rodriguez-Velamazán, M. A. González, J. A. Real, M. Castro, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, R. Ohtani, M. Ohba, K. Yoneda, Y. Hijikata, N. Yanai, M. Mizuno, H. Ando, S. Kitagawa, A Switchable Molecular Rotator: Neutron Spectroscopy Study on a Spin-Crossover Compound, *J. Am. Chem. Soc.*, *134*, 5083-5089 (2012). 査読有, DOI: 10.1021/ja206228n

R. Ohtani, K. Yoneda, S. Furukawa, N. Horike, S. Kitagawa, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, J. A. Real, M. Ohba, Precise Control and Consecutive Modulation of Spin Transition Temperature Using Chemical Migration in Porous Coordination Polymers, *J. Am. Chem. Soc.*, *133*, 8600-8605 (2011). 査読有, DOI: 10.1021/ja111674c

〔学会発表〕(計 75 件)

M. Ohba, Specific Behavior of Guest Molecules in Magnetically Bistable Porous Coordination Polymers, 口頭発表, *MOF2014*, 2014.9.30, Kobe.

M. Ohba, M. Honjo, A. Mishima, T. Koshiyama, Construction of Functional Space Based on Metal Complexes and Liposome, 口頭発表, *ICCC41*, 2014.7.24, Singapore.

M. Ohba, Effect of Mobility of Guest Molecules on the Spin State, 依頼講演, *ICCC41*, 2014.7.22, Singapore.

M. Ohba, Functional Coupling between Magnetic Properties and Porosity, 招待講演 (Keynote), *ICMM2014*, 2014.7.5, Saint Petersburg (Russia).

M. Ohba, R. Ohtani, A. Mishima, A. Hori, M. C. Muñoz, J. A. Real, S. Kitagawa, Chemo-Responsive Porous Compounds Interlocking Magnetic Properties, 口頭発表,

ACIN2013, 2013.7.18, Namur (Belgium).

M. Ohba, R. Ohtani, K. Yoneda, A. B. Gaspar, J. A. Real, S. Kitagawa, Correlation between Porous and Magnetic Properties in Porous Magnets, 口頭発表, *ICMM2012*, 2012.10.9, Orlando (USA).

M. Ohba, R. Ohtani, K. Yoneda, A. B. Gaspar, J. A. Real, S. Kitagawa, Magnetic Bistability Interlocking with Porous Functions in Porous Coordination Polymers, 口頭発表, *ICCC40*, 2012.9.12, Valencia (Spain).

M. Ohba, R. Ohtani, K. Yoneda, A. B. Gaspar, J. A. Real, S. Kitagawa, Functionally-programmed Magnetic Porous Coordination Polymers, 招待講演, *EuAsC₂S-12*, 2012.4.20, Corfu (Greece).

M. Ohba, Precise Control and Consecutive Modulation of Spin Transition Temperature Using Chemical Migration in Porous Coordination Polymers, 口頭発表, *ACIN2011*, 2011.9.13, Namur (Belgium).

〔図書〕(計 2 件)

大場正昭, 空間を使うスピン化学, スピン化学が拓く分子磁性の新展開 設計から機能化まで (CSJ カレントレビュー 16), 日本化学会 (編), 化学同人, 2014.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 多孔性金属錯体およびその製造方法
発明者: 大場正昭、三島章雄、三浦大樹、田中咲久弥

権利者: 同上、有川節夫、宇田川憲一

種類: 特許

番号: 2014-174969

出願年月日: 2014 年 8 月 29 日

国内外の別: 国内

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.scc.kyushu-u.ac.jp/Sakutaibussei/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大場 正昭 (OHBA, MASA AKI)

九州大学・大学院理学研究院・教授

研究者番号: 0 0 2 8 4 4 8 0

(2) 研究分担者

堀 彰宏 (HORI, AKIHIRO)

京都大学・物質 - 細胞統合システム拠点・
研究員

研究者番号: 5 0 5 9 5 0 6 4