

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 3 日現在

機関番号：14301
 研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2011～2012
 課題番号：23750157
 研究課題名（和文） 酸性・塩基性官能基の配列を光によって時間的、空間的に制御する多孔性配位高分子
 研究課題名（英文） Spatiotemporal control of arrangements of acidic and basic functionalities in porous coordination polymers
 研究代表者
 佐藤 弘志（SATO Hiroshi）
 京都大学・物質-細胞統合システム拠点・特定拠点助教
 研究者番号：20598586

研究成果の概要（和文）：本研究では、多孔性配位高分子が与える細孔表面への光反応性部位の導入、光活性化（ナイトレン生成）を鍵とする新規物質合成を目指した。様々な光反応性部位を有する細孔材料の合成、機能開拓に成功した。

研究成果の概要（英文）： This research project aimed at the development of new materials for on-demand surface activation and modification of porous materials. We successfully introduced photochemically active sites and observed the photochemical reactions through various direct methods such as single crystal X-ray structural analyses.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：機能物質化学

科研費の分科・細目：

キーワード：多孔性物質、光反応、細孔、ナイトレン

1. 研究開始当初の背景

ゼオライトや活性炭を代表とする、マイクロ孔（直径2ナノメートル以下）を有する多孔性材料は、分離、吸蔵、触媒といった実用的用途を目的として古くから研究がなされてきた。それら多孔性材料の機能は、ゲスト分子との相互作用の場である細孔表面の性質によって決定づけられる。近年、遷移金属イオンと有機配位子からなる多孔性配位高分子（PCP）または金属-有機構造体（MOF）と呼ばれる新たな材料が登場し、盛んに研究が行われている。PCPやMOFの最も大きな特徴は、設計性の高さである。金属イオンと有機配位子の組み合わせにより、細孔のサイズや形状をオングストローム単位で自在に制御することができ、細孔機能の改変を目的とする細孔表面への様々な官能基導入も試みられて来た。例えば、Yaghiらは、合成の際にそれぞれ異なる官能基を有する8種類の有機配位子を同時に用いることで、一度に

様々な官能基を細孔表面に導入することに成功している（*Science* **2010**, **327**, 846.）。しかしながら、このようなワンポット合成の手法では置換基は細孔表面にランダムにしか配置できないという制限がある。別のアプローチとして、いったんフレームワークを構築した後に、細孔表面の置換基を修飾する、合成後修飾が盛んに行われている（*Chem. Soc. Rev.* **2009**, **38**, 1315.）が、この手法でも複数の官能基導入を行おうとすると、やはりランダムに配置されることになる。

2. 研究の目的

上述した確率論的な手法では、空間特異的な官能基配置は不可能である。それに対して、本申請者は、光反応を用いることで、従来のいかなる手法を用いても困難であった、高活性種の反応性を保ったままマイクロ孔表面へと導入することに成功し、その手法の有用性を以下の論文において既に示している。

(*Nature Materials* **2010**, *9*, 661–666.)この論文では、従来困難であった、開殻種（ナイトレン）の細孔表面への効率的導入に成功しただけでなく、その場所とタイミングを光照射によって制御できることを示した点で、大変意義深い成果であった。そこで、本研究では、結晶性フレームワーク中での光活性化という特性を活かし、複数種の酸性、塩基性官能基を細孔表面に時間的、空間的に制御した形で導入し、高選択的固体触媒の開発を最終的な目標とする。

3. 研究の方法

官能基の空間特異的配列制御に最も重要な課題は、官能基配置のテンプレートとなる多孔性配位高分子の合成である。官能基固定には、光によって発生可能な極めて反応性の高い開殻種を用いる。開殻種としては、ラジカル、カルベン、ナイトレンが知られているが、それぞれの光反応性前駆体としては、ベンズイン、ジアゾ、アジドなどが知られている（図1）。これら前駆体を多孔性金属錯体の細孔表面へと導入するためには、ピリジル基やカルボキシル基などの配位サイトを複数有した有機配位子が必要である。初めに、配位サイトを有する光反応性前駆体を有機合成化学的手法により合成し、さらにこれら光反応性前駆体及び遷移金属カチオン（具体的には、銅、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛などを想定している）を用いて多孔性金属錯体合成の検討を行った。錯体化学の分野における過去の膨大な検討から、配位子および金属カチオンのどのような組み合わせがどのような細孔を持つ多孔性金属錯体を与えるかをある程度予想できることから、サイズおよび次元の異なる細孔を有する多孔性金属錯体を合成する。光反応性有機配位子を設計する上で重要な点は、（1）励起に必要な光の波長と（2）光反応性の違いを考慮することである。例えば、ジアゾやアジド基は300 nm程度の波長の光で活性化されるが、配位子2（図2）のジアジリン部位はより長波長の光によって活性化できる。さらに、同じアジド基でもアリール基に直接結合したアジドとベンジルアジドとでは反応に必要な光強度、時間が異なる（ベンジルアジドのほうが光反応性ははるかに低い）。異なる波長によって活性化可能なユニットを含む配位子を用いた場合には、照射する光の波長を変えることで、または照射時間を変えることで、細孔表面の多彩な修飾が可能となる多孔性配位高分子の合成が可能である。

4. 研究成果

以前報告した芳香族アジド基を有するPCP1に加え、細孔表面の自在修飾の足場となる新規光反応性PCPの合成、細孔構造の分析を行った。具体的には、光照射によって

細孔表面に高活性種であるナイトレンを発生する光反応性PCPの合成を中心に行った。ナイトレン前駆体であるアジド基を有する種々の新規光反応性有機配位子を合成し、様々な金属イオン（銅、亜鉛、カドミウムイオンなど）、異種配位子（4,4'-ピピリジン、テレフタル酸誘導体、イソフタル酸誘導体など）との組み合わせを検討することで、新規光反応性PCPを得ることに成功した。その例を図1に示す(PCP2および3)。重要な点は、光反応性の異なるアジド基（異なる波長の光によって別々に光活性化可能である）を、次元性の異なる細孔表面（細孔内部への物質拡散現象の制御可能である）に導入することに成功した点である。すなわち、PCP1におい

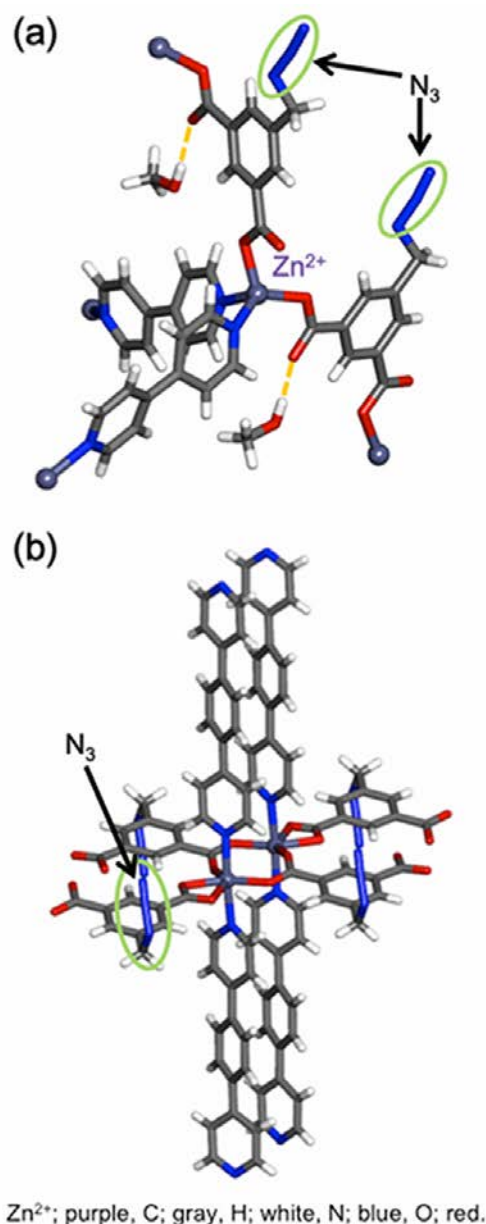


図1 (a) PCP 2 および(b)PCP 3 の結晶構造

てはアリルアジド基、PCP2 および 3 においては、ベンジルアジド基を導入する事に成功した。

これら光反応性 PCP を用いることで、複数種の酸性、塩基性官能基を細孔表面に時間的、空間的に制御した形で導入することが可能となる。また、ガス吸着実験によりこれら光反応性 PCP は期待通りマイクロ孔を有していることも明らかにした。

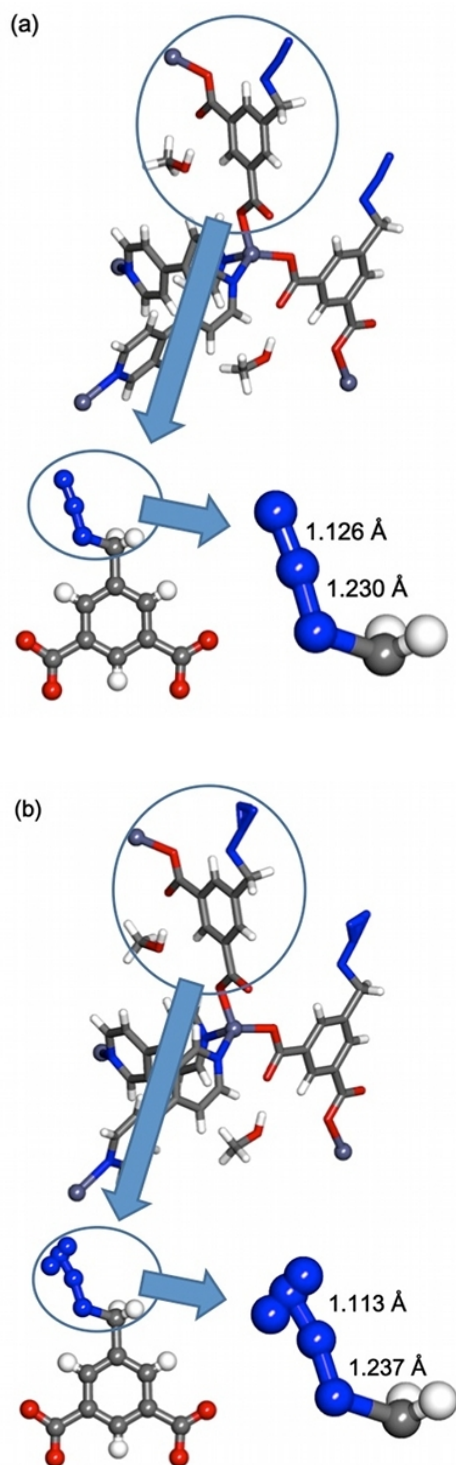


図2 PCP 2 の照射射(a)および(b)後の結晶構造

続いて、PCP 2 の光反応性を調べる目的で、PCP 2 の単結晶に対して -180°C 窒素気流下で、紫外光照射を行ったところ、明確な構造変化が観測された。光反応率40%のときの、照射前後の構造解析結果を図2に示す。この構造変化は、図7に示すように未反応のアジド基(状態A)と反応により生じたナイトレンおよび窒素分子(状態B)がディスオーダーとして観測されたものと考えている。この結果は、細孔中に捕捉されたガス分子の直接観察という観点からも大変興味深い結果である。

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1件)

(1) 佐藤弘志、松田亮太郎、Mohammad Hedayetullah Mir、北川進、Photochemical Cycloaddition on the Pore Surface of a Porous Coordination Polymer Impacts on the Sorption Behavior、*Chemical Communications*、査読有、48巻、2012、7919-7921

DOI: 10.1039/C2CC31083J

[学会発表] (計11件)

(1) 国際学会

①MOF2012、佐藤弘志、松田亮太郎、北川進、Stepwise and Hysteretic Sorption Behavior of Porous Coordination Polymers with Soft Secondary Building Units、2012年9月、エジンバラ、イギリス

②ZMPC2012、佐藤弘志、松田亮太郎、北川進、Photochemical Modifications of Porous Coordination Polymers to Control Sorption Behavior、2012年7月、広島

③PBAST6、佐藤弘志、松田亮太郎、北川進、Stepwise Sorption Behavior of Porous Coordination Polymers with Soft Secondary Building Units、2012年5月、台北、台湾

④MDF International Workshop: Open-shell Organic Molecules -Synthesis and Electronic Structure Freedom-、佐藤弘志、松田亮太郎、北川進、Accessible nitrenes decorate the micropore surface of a porous coordination Polymer、2011年10月、大阪

⑤IUCr2011、佐藤弘志、松田亮太郎、北川進、Photo-responsive Pores of Porous Coordination Polymers、2011年8月、マドリッド、スペイン

(2) 国内学会

①日本化学会第93春季年会、2013年3月、滋賀

②第26回日本吸着学会研究発表会、2012年11月、筑波

③錯体化学会第62回討論会、2012年9

月、富山

④日本化学会第92春季年会、2012年3月、神奈川

⑤第25回日本吸着学会研究発表会、2011年11月、沖縄

⑥錯体化学会第61回討論会、2011年9月、岡山

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 弘志 (SATO HIROSHI)

京都大学・物質-細胞統合システム拠点・
特定拠点助教

研究者番号：23750157