

機関番号：17102

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2012～2013

課題番号：24108102

研究課題名(和文)機能性分子ユニットの合理的集積による高次機能の創発

研究課題名(英文)Emergence of novel high-order functions by rational integration of functional molecules

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) 7,700,000円、(間接経費) 2,310,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、配位高分子の骨格内に機能性分子ユニット(FMU)を合理的に配列させて、複数の FMUs の機能が相乗・連動する高次機能の現出とその機構の解明を目指した。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 共役型の配位子 pyrazine (pz) ならびに配位不飽和な Pt(II) を FMUs として配置した多孔性金属錯体 {Fe(pz)[Pt(CN)4]} 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、更に、(2) メソ粒子化によるゲスト応答性向上および (3) 親脂質性の導入とリポソームとの複合化を推進した。

研究成果の概要(英文)：The research project targeted creating novel high-order functions by strategic integration of the functional molecular units (FMUs) in the coordination frameworks. A porous coordination polymer {Fe(pz)[Pt(CN)4]} (pz = pyrazine) was used as a key material. The compounds are rationally incorporated different FMUs, Fe(II) as a spin crossover center, p-conjugated ligand pz and coordination unsaturated Pt(II), in the porous framework to interlock the physical properties of FMUs and structural function of the framework. In the project, we succeeded in the following points for creating new multifunctional compounds, (1) control of the spin state through host-guest interaction and elucidation of its mechanism, (2) enhancement of guest responsiveness by meso-particulation and (3) preparation of liposome-metal complex compound site.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：金属錯体化学 多孔性配位高分子

1. 研究開始当初の背景

金属イオンと有機架橋配位子からなる分子サイズ程度 (0.3~3 nm) の細孔を有する「多孔性金属錯体」の研究が、この10年あまりで精力的に展開されている。多孔性金属錯体は、従来の多孔性物質(ゼオライト、活性炭)のカテゴリーには属さない新規な物質群であり、配位子と金属イオンとの無限の組み合わせから、従来物質では実現しにくい細孔のサイズ、形状、性質の設計および変換が可能であり、動的柔軟骨格や複合機能をもつナノ空間の実現が期待される。まさに分子レベルの情報が精密にプログラムされたナノ空間の創出である。しかし、多孔性金属錯体の研究では、気体や小分子などの吸着材料への応用に向けたものが大多数を占める。高い吸蔵性能の達成のために、空間の持つ情報としては空隙率のみに焦点が当てられており、空間機能をほとんど活かしていないのが現状であった。そこで、機能性金属錯体を合理的に配列させて空間を形成し、多孔性構造により発現する機能と骨格自体の有する物性の相乗・連動により創発的な機能を現出させる着想に至った。

2. 研究の目的

本研究では、多孔性金属錯体の骨格内に「機能性分子ユニット (FMU)」を合理的に配列させて、多孔性構造を利用した FMUs とゲスト分子間の相互作用、および FMUs とゲスト分子の構造と電子状態変化より、FMU 単独では発現しない創発的な機能の現出とその機構の解明を目指した。最適な FMUs を組み合わせた機能性空間の構築により、複数の機能が相乗する高度な機能を探求した。

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 FMUs 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**) 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、更に、(2) メゾ粒子化によるゲスト応答性向上および (3) 親脂質性の導入とリポソームとの複合化へと展開した。

(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

Hofmann 型多孔性金属錯体 **1** は、図 1 に示すように、Pt-CN-Fe 結合が伸展した二次元シート構造を Fe-pz-Fe 結合で連結した pillared-layer 型三次元多孔構造を形成している。この細孔構造内に多様なゲスト分子を包接できる。また、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 ($T_c^\uparrow = 304 \text{ K}$, $T_c^\downarrow = 285 \text{ K}$)。さらに、室温でゲスト分子を吸着させると、ゲスト分子に応じて高スピンまたは低スピン状態が安定化され、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。このスピン状態変換の機構を、固体 $^2\text{H-NMR}$ 、準弾性中性子散乱ならびに理論計算から検討した。

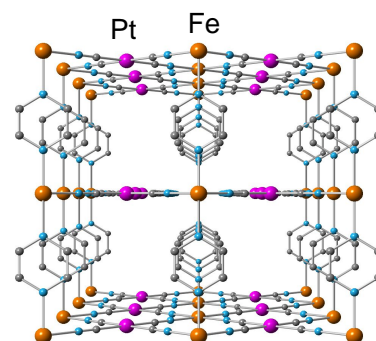


図 1 Hofmann 型多孔性金属錯体 $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ (**1**) の構造

(2) メゾ粒子化によるゲスト応答性の制御

化合物 **1** のバルクの性質を保持しつつ、高速かつ高感度なゲスト応答性の実現を目指して、ナノ結晶とバルクの長所を併せ持つメゾサイズ結晶の合理的な制御形成を進めた。NaAOT (sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate)) を用いて、水/オクタン分散系の逆ミセル法により **1** を合成した。オクタンに対する水と界面活性剤の濃度比を最適化することで、粒径が揃ったメゾサイズ結晶が効率よく得られた。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) 親脂質性の導入とリポソームとの複合化

リポソームの柔軟かつ階層的な構造は、機能性分子を集積する足場となりうる。ここでは、金属錯体とリポソームの複合化を目指して、まずは親脂質性の配位子を開発し、多孔性金属錯体に補助配位子として組み込むことで、親脂質性の骨格構造を構築した。この親脂質性金属錯体のゲスト応答性を評価し、さらに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 にゲスト分子を吸着させると、殆どのゲスト分子は構造を膨張させて (Fe^{II} 周りの配位子場を弱めて) 常磁性の高スピン状態 (HS) を安定化するが、 CS_2 は例外的に反磁性の低スピン状態 (LS) を安定化した。これまでの研究で、 CS_2 と pz および Pt^{II} 間の van der Waals 相互作用に加えて、骨格内のピラー配位子である pz の回転運動が LS 状態を安定化に寄与すると分かってきた。この pz の運動のスピン状態依存性を、準弾性中性子散乱と固体 $^2\text{H-NMR}$ を用いて $10^{-13} - 10^{-3}$ s のタイムスケールで解析すると、HS 状態では pz は Fe-pz-Fe 結合を軸とする 4-fold jump 運動をするが、LS 状態では pz-Fe 間距離の収縮により、その回転運動が大きく抑制されることが明らかとなった (図 2)。回転に伴うポテンシャル変化を DFT(B3LYP) 法で評価すると、pz の回転障壁は HS 状態では $1.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ 、LS 状態では $6.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ であり、両スピン状態間の回転エントロピーの差は $1.90 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と見積もられた。この計算値は実験値と良く一致しており、pz の回転運動のみで、スピン転移による総エントロピー変化 $20.3 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ の 9.4 % もの利得があることが示された。適切なサイズかつ pz と相互作用可能な CS_2 分子による pz の回転運動の抑制が、回転エントロピーの損失を通して低スピン状態を安定化したと言える。配位子の回転運動は、内部空間を有する多孔性金属錯体の特徴の一つである。以上、実験と理論計算の両面から、多孔性機能と物性を連動する一つの機構の解明に成功した。

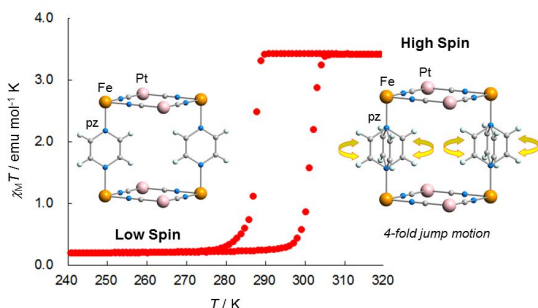


図 2 化合物 1 の磁気挙動とスピン状態による pz の運動の変化の模式図

(2) メゾ粒子化によるゲスト応答性の制御

逆ミセル法による合成において、オクタンに対する水の濃度と NaAOT の濃度比 W により、結晶サイズを制御できた。 $W = 5$ の場合 (1-W5) は $200 - 250 \text{ nm}$ 、 $W = 3$ の場合 (1-W3) は $50 - 100 \text{ nm}$ の粒径分布のメゾ結晶を得た。TEM 測定からもそれらの結晶サイズを確認した。図 3 にそれぞれの磁気挙動を示す。メゾ結晶 1-W5 とバルク結晶 1-bulk 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スピン転移温度が昇温過程で 15 K 低下し、磁気双安定領域も減少した (T_c^{\uparrow} : $304 \text{ K} \rightarrow 288 \text{ K}$, T_c^{\downarrow} : $284 \text{ K} \rightarrow 275 \text{ K}$)。さらにサイズの小さな 1-W3 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 ($T_c = 234 \text{ K}$)。それぞれの固体状態のサンプルに室温で CS_2 を吸着させると、1-bulk、1-W5 では LS が安定化されたが、1-W3 ではゲスト吸着による色調の変化およびスピン転移は示さなかった。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-bulk と 1-W5 のゲスト包接体を室温で減圧してゲスト分子を取り除くと、1-bulk では LS が保持されるメモリー効果が現れるのに対して、1-W5 では速やかに HS へと戻る可逆的な変化が観測された。これは、磁気双安定領域外でゲスト応答性を発現させた効果である。

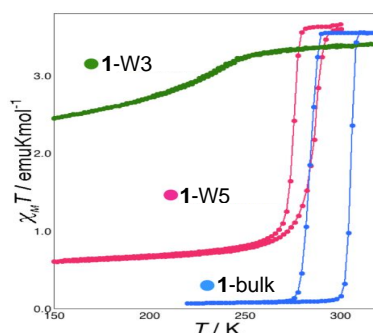


図 3 化合物 1 のバルク結晶とメゾ結晶の磁気挙動

また、1-bulk と 1-W5 が水中でも CS_2 に応答することを見出した。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 への応答性を追跡することで、1-W5 が 1-bulk と比べて 2 倍以上の速さ、かつ 3 倍以上の感度で応答することを明らかにした。以上、1 の磁気挙動の協同性の比較から結晶の微細化の影響を明らかにし、メゾサイズ化によりゲスト応答性の向上に成功した。

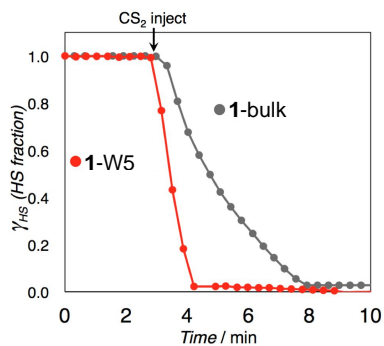


図 4 化合物 1 のメゾ結晶およびバルク結晶の懸濁液の CS₂ への応答性 (HS 種の吸光度より HS 種の割合を算出し、その時間変化をプロットしている。)

(3) 親脂質性の導入とリポソームとの複合化

まずは、コレステロールの親水部に金属配位部位としてピリジンカルボキシル基を導入した親脂質性配位子 Cholest-5-en-3-yl-4-pyridinecarboxylate (Cholpy) を合成した。Cholpy、CoCl₂·6H₂O と K₂[Ni(CN)₄] を 2: 1: 1 の比率で反応させると、橙色の粉末が得られた。IR スペクトルにおけるシアノ基の吸収のシフトと Cholpy の吸収の存在、粉末 X 線回折パターン、蛍光 X 線分析および元素分析の結果から、Ni-CN-Co 結合が 4 方向に展開した 2 次元シート構造を有する配位高分子 {Co(Cholpy)₂[Ni(CN)₄]H₂O} (2·H₂O) の形成が確認された。これは、化合物 1 の金属イオンが異なる類縁体の構造を、軸配位子を変えることで 2 次元化し、さらに親脂質性を組み込んだものに相当する (図 5)。

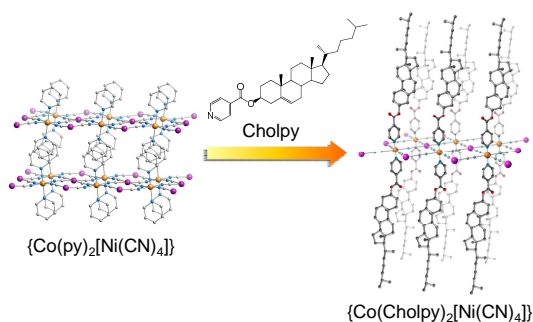


図 5 化合物 2 の構造の模式図

化合物 2 は、図 6 に示す複雑なゲスト応答性を示した。ここでは、代表的な応答を説明する。2·H₂O の色は、アルコール等の溶媒を吸着させると黄色に変化した ([3] の過程)。また、脱溶媒すると紫色に変わり ([1] または [4] の過程)。無水物 2 は溶媒の再吸着により、黄色 ([10] [11] の過程) および橙色 ([2] の過程) に戻った。さらに、CHCl₃ ま

たは CH₂Cl₂ を吸着させると、緑色を呈した ([5] の過程)。この緑色のサンプルは、脱溶媒しても 2 とは異なる反射スペクトルを示す 2' となり ([7] の過程)。2' に水を吸着させても 2·H₂O には戻らなかった ([8] の過程)。これらの一連の応答性は、反射スペクトル、ラマンスペクトル、IR スペクトルおよび粉末 X 線回折により追跡した。緑色のサンプル 2·H₂O·CHCl₃ (または CH₂Cl₂) の IR およびラマンスペクトルから、Cholpy のステロイド骨格の変化が示唆された。2·H₂O·CH₃Cl から配位子を抽出して ¹H- および ¹³C-NMR と MALDI-TOF-MS から同定したところ、図 7 に示す反応が起きた事が明らかとなった。コレステロールで囲まれた空間において、Cl⁻ と OH⁻ によるラジカル反応が効率的に起きることで、選択的な応答性を示すことがわかった。

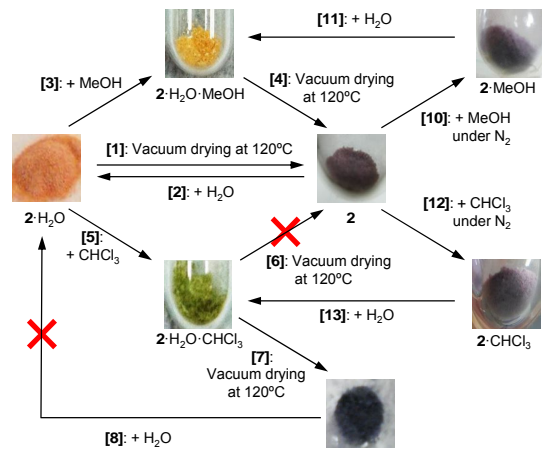


図 6 化合物 2 のゲスト応答性

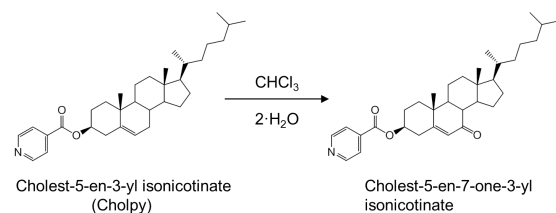


図 7 Cholpy と CHCl₃ の反応

Cholpy を導入した POPC リポソームに、CoCl₂·6H₂O と K₂[Ni(CN)₄] の水溶液を順次添加して錯形成反応を行うと、リポソーム表面における金属錯体の形成を示唆する着色が観測された。表面の蛍光 X 線分析では、Ni と Co の存在が確認された。この結果より、Cholpy がアンカー配位子としてリポソームの外表面に導入され、これを足場として逐次的に化合物 2 がリポソーム外表面に形成さ

れたことが示唆された。現在 TEM を用いた詳細な評価を進めている。

以上、機能性分子ユニットを合理的に配列させた多孔性金属錯体において、特異なゲスト応答性の発現と、その機構の解明ならびに応答性の向上に成功した。さらに、骨格構造に親脂質性を組み込むことで、リポソームとの複合化への展開も可能となった。本課題で開発した化合物や技術は、外場応答性金属錯体による特定物質の透過制御およびリポソーム内への濃縮や、リポソーム内への反応活性金属錯体の組み込みによる高効率触媒反応の達成など、新しい生体親和性新材料や高効率触媒の開発につながると期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計9件)

M. M. Deshmukh, M. Ohba, S. Kitagawa, S. Sakaki, Absorption of CO₂ and CS₂ into the Hofmann-Type Porous Coordination Polymer: Electrostatic vs. Dispersion Interactions, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 4840-4849 (2013). 査読有り, DOI: 10.1021/ja400537f

Z. Arcís-Castillo, F. Muñoz-Lara, M. C. Muñoz, D. Aravena, A. B. Gaspar, J. Sánchez-Royo, E. Ruiz, M. Ohba, R. Matsuda, S. Kitagawa, J. A. Real, Reversible Chemisorption of Sulfur Dioxide in a Spin Crossover Porous Coordination Polymer, *Inorg. Chem.*, 52, 12777-12783 (2013). 査読有り, DOI: 10.1021/ic4020477

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). 査読有り, 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). 査読有り, DOI: 10.1002/ejic.201201204

F. J. Muñoz-Lara, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, M. Arai, S. Kitagawa, M. Ohba, J. A. Real, Sequestering Organic Pollutants by a Spin Crossover Fe(II) Microporous Coordination Polymer, *Chem. –Eur. J.*, 18, 8013-8018 (2012). 査読有り, DOI: 10.1002/chem.201200377

〔学会発表〕(計35件)

M. Ohba, T. Koshiyama, R. Ohtani, A. Mishima, A. Hori, M. Takata, S. Kitagawa, Programmed Functional Space: from Porous Coordination Polymers to Liposome, 口頭発表, International Symposium on Coordination Programming 2014 (ISCP2014), 2014.1.21, Tokyo.

T. Koshiyama, M. Ohba, Construction of a Novel Reaction System using Liposome Space, 招待講演, International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, 2013.9.28, Sendai.

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, International Symposium on Advanced Complex Inorganic Nanomaterials (ACIN2013), 2013.7.18, Namur (Belgium).

M. Ohba, Interlock Protocol between Magnetic and Porous Properties, 招待講演, Germany-Japan Bilateral Meeting on Coordination Programming, 2012.10.25, Münster (Germany).

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, The 13th International Conference on Molecular-based Magnets (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, 40th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC40), 2012.9.12, Valencia (Spain).

M. Ohba, Guest-responsive and Magnetically Bistable Porous Coordination Polymers, 招待講演, 9th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, 2012.8.15, Fukuoka.

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

〔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)連携研究者

越山 友美 (KOSHIYAMA, TOMOMI)
九州大学・大学院理学研究院・助教
研究者番号 : 3 0 4 6 7 2 7 9

米田 宏 (YONEDA, KO)
佐賀大学・大学院工学系研究科・助教
研究者番号 : 5 0 6 2 2 2 3 9

堀 彰宏 (HORI, AKIHIRO)
理化学研究所・放射光科学総合研究センター・特別研究員
研究者番号 : 5 0 5 9 5 0 6 4