

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 4月 30日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550059

研究課題名（和文）チューブ状チャンネルに固有な機能発現を目的とした配位高分子の合成

研究課題名（英文）Synthesis of coordination polymers which show functions based on the tube type channels.

研究代表者

近藤 満 (KONDO MITSURU)

静岡大学・機器分析センター・准教授

研究者番号：80254142

研究成果の概要（和文）：金属錯体ユニットの水素結合による連結や一次元型配位高分子の集積を利用したチューブ状チャンネルを構築した。これらの金属錯体を用いて、メタノールの除去と接触に応答したチャンネル骨格の崩壊と再構築、メタノールの添加を契機としたより大きなゲスト分子の捕捉に成功した。一方、一次元型配位高分子を用いて、温度に応答してチャンネル構造を可逆的に変化させる相転移挙動を発現させることに成功した。

研究成果の概要（英文）：Tube-like channels were constructed by two methods; one was by connections of metal complexes with intermolecular hydrogen bonds, and the other was by assemblies of 1D polymer complexes. The former compound showed collapse and reconstructions of the channel structures responding to the removal and re-contact of methanol, which was a part of building block of the tube frameworks. Particularly, this function was useful for adsorption of larger guest molecules induced by addition of methanol. The latter compound showed reversible structural changes of the tube-like channels responding to temperature-variation. The phase-transition properties were dependent on kinds of metal ions and guest molecules in the channels.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：超分子錯体・チャンネル構造

## 1. 研究開始当初の背景

ゼオライトや活性炭は、その細孔骨格内に小分子を取り込むことで、物質貯蔵や分子精製、不均一触媒活性などの機能を発現することが知られている。また、カーボンナノチュ

ーブも同様の小分子を取り込む活性を示すが、ゼオライトや活性炭とは異なった高い水素気体貯蔵など新しい吸着挙動を示す。この異なる機能の発現には、カーボンナノチューブの共役系で囲まれた一次元チューブ細孔

が寄与していると考えられている。

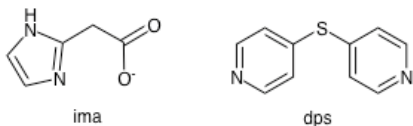
配位高分子は、金属イオンを有機架橋配位子で連結することにより得られる高分子型の錯体である。この 10 年間程で、ゼオライトや活性炭様の多孔性骨格をもつ配位高分子が数多く合成されてきた。これらの化合物の中には、ゼオライトや活性炭様の細孔骨格を有するだけでなく、それらの無機固体と同様の吸着特性を発現するものも見いだされて来た。とりわけ、いくつかの化合物は、ゼオライトや活性炭を凌駕する小分子の選択的な吸着や貯蔵活性を発現することが明らかにされてきた。

## 2. 研究の目的

配位高分子の特徴は、金属イオンと有機架橋配位子の無限の組み合わせから多様なチャンネル構造を形成することができる点にある。この特性を利用することで、例えば、外部刺激に応答してチャンネル構造を変化させるような多孔性固体の構築が可能となる。

申請者は、イミダゾールとカルボン酸サイトを有する二座配位子 (ima) (スキーム 1) がキレート配位したニッケル錯体  $[\text{Ni}(\text{ima})_2(\text{MeOH})_2]$  (ima = 4-イミダゾール酢酸) (化合物 1) を合成し、この化合物が、共役平面で囲まれた隔離型の一次元細孔を有することを見い出して来た。

また、屈曲性の高い架橋配位子 4,4'-ジピリジルスルフィド (dps) (スキーム 1) を用いて、温度変化によって一次元チャンネルが可逆的に開閉する配位高分子の合成に世界で初めて成功した (Kondo et al. *Chem. Lett.* **2004**, 514)。この研究において、一次元細孔は高次元型の細孔をもつゼオライトや活性炭には見られない機能を発現することを見い出し、それ以降、一次元型の細孔を有する配位高分子の合成を精力的に展開している。



スキーム 1. 本研究で用いた配位子の構造

これらの化合物のチャンネル骨格は分子レベルで均一なチューブ状チャンネルを形成している。また、ゼオライトや活性炭に比べて高い柔軟性を有すると期待される。本研究では、これらのナノチューブ状チャンネルを有する化合物に注目して、その一次元細孔に由来する新しい機能の発現と、その機能発現のメカニズムの解明を目的として進めた。

## 3. 研究の方法

チューブ状細孔をもつ化合物 Ni-ima 錯体、および Ni-dps 錯体機能評価は、このチャンネル空間内へ気体や低分子などを吸着させて行った。特に、溶媒分子や温度変化などの外部刺激によりチャンネル構造を変化させ、それに伴って上記の機能がどのように変化するかを評価した。チャンネル構造の変化は、単結晶構造解析、粉末 X 線回折、および示差走査熱量分析を用いて測定した。

## 4. 研究成果

### (1) 水素結合で構築された柔軟なチューブ状チャンネルの機能

金属錯体を水素結合で連結することにより、チューブ状チャンネルを有する金属錯体の合成と機能評価を行った。イミダゾール酢酸 (ima) を酢酸ニッケルと反応させることで、ima をキレート配位子に有するニッケル錯体  $[\text{Ni}(\text{ima})_2(\text{MeOH})_2]$  (1) を得た。結晶構造解析の結果、この化合物は分子間が水素結合で連結された三次元骨格を有し、およそ 8 Å の有効サイズを持つチューブ状チャンネルを形成していることが分かった (図 1)。

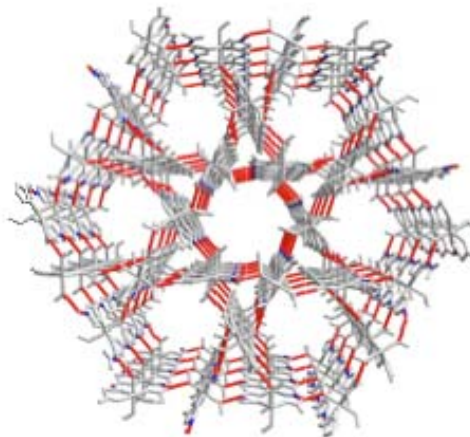


図 1. 化合物 1 のチューブ状チャンネル骨格

このチャンネル内にはメタノールがゲスト分子として取り込まれているが、ほとんどは空のまま、他の小分子の取り込みに有効な空間として残っていた。そこで、気体状ゲストとして二酸化炭素の吸着実験を行った結果、ゼオライトや活性炭に比べると吸着量は低いものの、二酸化炭素の吸着活性が確認された。

二酸化炭素の吸着量は結晶構造を基に予想される量よりも少なく、これは、チャンネル骨格に組み込まれたメタノールが真空条件下で取り除かれ、その骨格が崩壊していることに由来するものと考えられた。実際、化合物 1 の固体サンプルを真空下にさらすこ

とで、粉末X線回折パターンのピーク強度の減少が確認された。

化合物1は真空条件下で、骨格に組み込まれているメタノールが取り除かれ、チャンネル骨格が崩壊することが示唆された。この挙動を詳細に検討するため、化合物1を真空条件、130°Cで処理し、 $[\text{Ni}(\text{ima})_2]$  (2)をアモルファスとして得た。粉末X線回折測定の結果、この化合物2はメタノールとの接触に伴いチューブ状骨格を再生することが分かった。特に、この再生はメタノールに選択的で、水やエタノール、プロパノールでは、チューブ状チャンネルを再生しなかった。

このメタノールの接触に伴った化合物1の再生挙動は、メタノール蒸気の吸着等温線を測定することで評価した。その結果、2段階におけるメタノールの吸着が観測された。これは、化合物2がメタノールの添加に伴って、8Åのチューブ状チャンネルを有する化合物1を再生し、さらに、その細孔内部にメタノールが取り込まれることを示している。これは、ニッケルイオンに対して、2倍当量のメタノールが吸着されることによるチューブ状チャンネルの再生と、さらにそのチャンネル内へのメタノール蒸気の吸着に対応している (図2)。

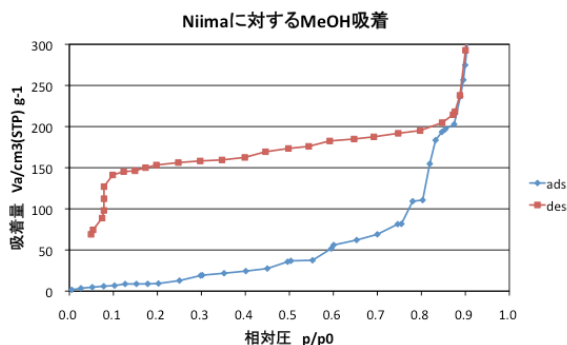


図2. 化合物2のメタノール蒸気に対する吸着等温線

化合物2から化合物1への再構築はメタノールにより選択的に誘起されることから、メタノールの添加を“鍵”とする細孔機能構造の発現について検討を行った。その結果、化合物2は、メタノールの接触に伴って、8Åの細孔をもつ化合物1を形成し、続いて、このチャンネル内にエタノール分子が捕捉されることを見いだした。つまり、化合物2はエタノールを吸着しないにも関わらず、より小さな分子のメタノールの接触 (添加) に伴って、エタノールの吸着が誘起される現象を見いだした。

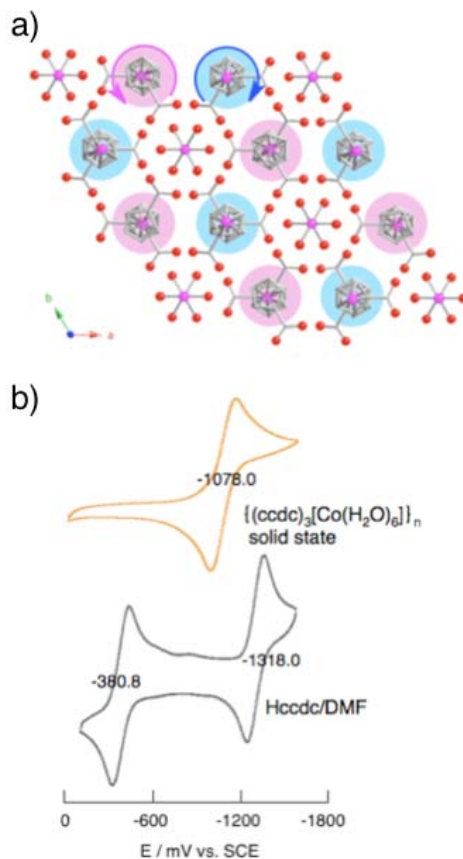


図3. 酸化還元活性な ccdc ユニットが水素結合で連結したチューブ状骨格 (a) と、この骨格の酸化還元挙動 (b)

また、水素結合を介するチューブ骨格を形成した化合物として、酸化還元活性なコバルトセンユニットを用いて、チューブ骨格を形成させることに成功した (図3)。この化合物は、コバルトセンユニットが一次元状に積層した構造を形成しており、これらの一次元鎖が六角形状に配置することでチューブ状のチャンネルを形成している。ccdcユニットのカルボン酸は結晶学的に120度ずつ螺旋型に回転しており、チューブ状空間に取り込まれた $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]$ ユニットの水と水素結合を形成している。また、固体状態におけるサイクリックボルタモグラムの測定から、この化合物は高い酸化還元活性を持つことが分かった。

#### (2) 温度に応答して変化するチューブ状チャンネル

さらに、硫黄原子を骨格中に有する架橋配位子である4,4'-dipyridylsulfide (dps)を用いてチューブ状チャンネルを有する配位高分子 $[\text{Ni}(\text{dps})_2(\text{NO}_3)_2]\text{EtOH}$  (3)の合成と構造決定、並びに機能評価を行った。この配位高分子は温度に応答したチャンネル構造の変化を示し、低温でエタノールなどのガス

ト分子をメカニカルに捕捉することが明らかとなった。またこのチューブ状チャンネルが示す構造変化の転移温度に対して高い相関関係があることを見出した。

表 1.  $[\text{Ni}(\text{dps})_2(\text{NO}_3)_2]\text{G}$  (G = guest molecules) の構造相転移の温度 (G = 1-PrOH の場合は、2段階で相転移が見られたが、第一段階目の転移温度を標記)

Guest Molecules	Transition Temperature
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$-6^\circ\text{C}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$-15^\circ\text{C}$
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$-21^\circ\text{C}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$-38^\circ\text{C}$
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	—

つまり、Ni-dps 錯体の合成を各種アルコール中で行うことにより、チューブ状チャンネル内に異なるゲスト分子が充填された化合物を得ることができた。表 1 中にまとめたゲスト分子をもつ Ni-dps 錯体は、いずれも構造相転移を示し、その転移温度はゲスト分子の分子量増加に伴い、低温側にシフトしていることが分かった (表 1)。

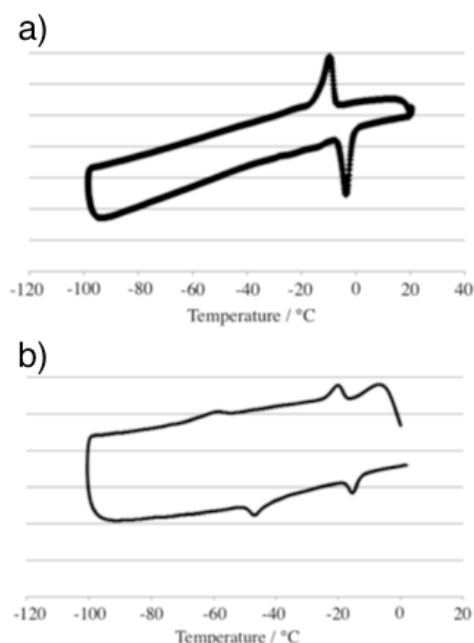


図 4. ゲスト分子に 1-プロパノールをもつ Ni-dps 錯体の温度に応答した構造変化

これらの Ni-dps 錯体の中で、チャンネル内が 1-PrOH で充填された化合物  $[\text{Ni}(\text{dps})_2(\text{NO}_3)_2]1\text{-PrOH}$  (4) は、化合物 3 と同様の骨格構造を持ちながら、2段階の構造相転移を示すことが分かった (図 4)。

この相転移挙動を明らかにすべく、低温での単結晶構造解析を行ったが、結晶の劣化のため、2段階目の相転移を経て生成する構造を決定することができなかった。そこで、反応溶媒に EtOH と 1-PrOH の混合溶媒を用いることで、チャンネル内に 1-PrOH と EtOH がと込まれた Ni-dps 化合物  $[\text{Ni}(\text{dps})_2(\text{NO}_3)_2](1\text{-PrOH}/\text{EtOH})$  (5) を合成した。この化合物は化合物 4 と同様に、2段階の構造相転移を示し、転移後のそれぞれの構造を決定することにも成功した。その結果、1段階目の構造相転移により、一次元鎖が abbabb パターンで配列した相 ( $\beta$ ) に変化し、さらに続く相転移によって、一次元鎖の配列は abab パターンを持つ相 ( $\gamma$ ) に変化することが分かった。

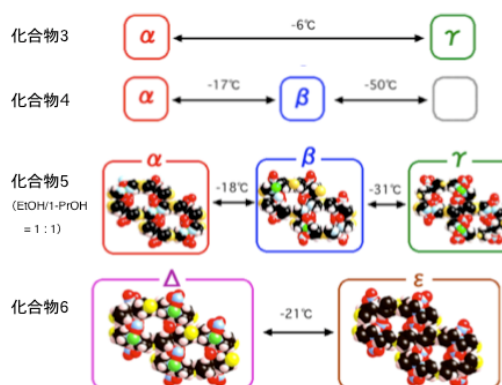


図 5. Ni-dps 錯体のゲスト分子の種類に依存した構造相転移挙動。

また、ゲスト分子に 2-メトキシエタノール (2-MeO-EtOH) をもつ化合物  $[\text{Ni}(\text{dps})_2(\text{NO}_3)_2](2\text{-MeO-EtOH})$  (6) の合成と構造決定に成功した。この化合物は化合物 3 と同様に 2段階の相転移挙動を示すが、転移後の構造は化合物 3 のものとは全く異なる新しい配列構造 ( $\epsilon$ ) を取っていることが分かった (図 5)。

さらに、化合物 3 を真空条件下で  $130^\circ\text{C}$  で処理することにより、その乾燥固体を得ることに成功した。この乾燥固体はエタノールに対する選択的な吸着活性を示し、元のチューブ状チャンネルを再生することが分かった。また、化合物 3 をメタノールに浸すと、チューブ状チャンネルに捕捉されていたエタノール分子が徐々に放出し、加熱乾燥して得た場合とは異なる化合物が生成することが分かった。

同様の化合物をコバルトイオンを用いて合成したところ、同様のチューブ状チャンネルを持つ化合物  $[\text{Co}(\text{dps})_2(\text{NO}_3)_2]\text{EtOH}$  (4) を得ることに成功した。この化合物は、対応する化合物 3 と異なり 2段階の相転移挙動を示した。また、その相転移挙動は化合物 4

と同様のパターンで進むことが見い出された。

これら一連の化合物において、室温以下での相転移により生成する構造では、チューブ状チャンネル空間内に硝酸イオンが突き出すことで、チャンネル空間が狭まることが分かった。その結果、低温ではゲスト分子がメカニカルにチャンネル内に捕捉され、室温付近の相転移に伴って、いわゆるチャンネルが“開いた”構造となり、ゲスト分子が放出されることが分かった。

## 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4件)

② K. Yamanishi, M. Miyazawa, T. Yairi, S. Sakai, N. Nishina, Y. Kobori, M. Kondo\*, F. Uchida, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50 巻、**2011**、6583-6586.

③ M. Kondo, \* H. Takahashi, H. Watanabe, Y. Shimizu, K. Yamanishi, M. Miyazawa, N. Nishina, Y. Ishida, H. Kawaguchi, F. Uchida, *Int. J. Mol. Sci.*, 11 巻、**2010**、2821-2838.

④ M. Miyazawa, Y. Irie, K. Kashimoto, N. Nishina, M. Kondo, S. Yasue, K. Maeda, and F. Uchida, “Syntheses, characterizations, and redox behaviors of new self-assembled metal complexes with bridging ligands incorporating chalcogen sites” *Inorg. Chem. Commun.*, 査読有、12 巻、**2009**、336-339.

[学会発表] (計3件)

① 山田祐介・高橋英明・近藤 満、温度変化に応答して配列構造を可逆的に変化させる配位高分子の合成と構造、第 61 回錯体化学討論会、2011 年 9 月 17 日、岡山市

② 山田裕介・近藤 満、外部刺激に応答して細孔構造を変化させる多孔性配位高分子の小分子吸着、第 60 回錯体化学討論会、2010 年 9 月 28 日、大阪市

③ 松本洋明・望月奨太・坂本健太・仁科直子・近藤 満、11 族金属イオンを用いた歪んだ金属中心を有するシッフ塩基錯体の合成と構造、第 59 回錯体化学討論会、2009 年 9 月 26 日、長崎市

[図書] (計1件)

M. Kondo\* “Functions Based on Dynamic Structural Changes of Coordination Polymers” in Volume 7 (Soft Matter) *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*; Edited by Philip A. Gale, Jonathan W. Steed, John Wiley & Sons, **2012**,

pp. 3205-3220.

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

近藤 満 (KONDO MITSURU)

静岡大学・機器分析センター・准教授

研究者番号：80254142