

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 2 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13771

研究課題名(和文)動的ナノ空間をもつ錯体ソフトマテリアルの創成

研究課題名(英文)Coordination soft materials possessing dynamic nanopores

研究代表者

古川 修平 (Furukawa, Shuhei)

京都大学・物質-細胞統合システム拠点・准教授

研究者番号：90452276

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、「構造柔軟性を有する動的空間錯体分子の合成」、「ナノ空間錯体分子の連結によるソフトマテリアル化」の両方の課題に取り組み、特にソフトマテリアル化の関して全く新しい成果を得ることに成功した。

まず、溶液状態においても固体状態においても安定なナノ空間を有する分子である金属錯体多面体(MOP)の合成に成功し、固体状態においても大量のガスを吸着できることを明らかにした。さらに、MOPをイミダゾール系配位子をもちいて連結し超分子重合することによって、様々なサイズを有するコロイド粒子を形成すること、その重合反応の速度論制御により新しいソフトマテリアルである多孔性錯体ゲルを創製することに成功した。

研究成果の概要(英文)：In this project, we aimed to tackle two main goals: the synthesis of supramolecular coordination molecules with dynamic and stable microporosity and the fabrication of soft materials by linking these molecules. We in particular succeeded in the unexpected progress of soft materialization. First, we achieved the synthesis of metal-organic polyhedra (MOP) with stable microporosity, which were unambiguously characterized by gas sorption experiments at the solid-state. Further, these MOPs were linked by supramolecular polymerization with imidazole-type linkers, leading to colloidal particles with a variety of sizes in controlled manner. By regulating thermodynamics and kinetics of supramolecular polymerization, we achieved the fabrication of soft materials as gels based on these MOPs and its permanent porosity was determined by gas sorption experiments.

研究分野：錯体化学

キーワード：金属錯体 カゴ状物質 ソフトマテリアル

1. 研究開始当初の背景

ゼオライトやメソポーラスシリカ、ポーラスカーボンに次ぐ、新しい多孔性材料として、金属錯体を骨格に有する多孔性配位高分子(PCP/MOF)は近年大きな注目を集めている。その特徴は、金属錯体特有の多彩な配位構造と有機配位子の設計性からくる、細孔の大きさ、形、修飾などの設計性であり、2000年代以降、爆発的なブームを生み、近年の化学の中でも大きな研究領域となっている。PCP/MOFは、金属錯体構造が高次元(2次元や3次元)に連結された構造でありバルクとしては結晶性固体である。合成時に細孔中に存在するゲスト分子を取り除いても(活性化しても)、構造骨格を安定に保つことができることから、多孔性材料としての大きなポテンシャルを示すことに成功した。しかしながら、その高次元構造体であるがゆえに、薄膜化、ファイバー化といった形態制御が大変難しいのが現状であった。研究代表者も、結晶成長手法を駆使して、様々な形態制御に関する研究をこれまで行ってきており、様々な成果を上げてきたが、より一般的な解決法があるのではないかと思考をめぐらしていた。

2. 研究の目的

本研究では、PCP/MOFと同様に、安定で設計性の高い多孔性材料を構築すると同時に、より溶液プロセッシングといった簡単な方法で形態制御可能な多孔性ソフトマテリアルを創製することを目的とした。そのために、下記の二つの課題を遂行した。

(1) 溶液状態、固体状態でも安定な内部空間を有するMOPの合成

PCP/MOFの高次元構造のうち、一番小さい細孔ユニットを合成化学的に切り出し、内部空間(細孔)を有するゼロ次元金属錯体として切り出す。このような分子は、金属錯体多面体(Metal-organic polyhedral: MOP)と呼ばれている。このMOPを固体状態、活性化後でも安定に内部空間に維持できるように設計し、空間の基本単位となるMOPとして合成する。これまでの先行研究により、銅を中心金属とするMOPは多数合成されている。しかしながらその固体状態での安定性に関する議論に関して、統合的に調べられたものではなく、多孔性材料として用いるには、一般的な設計指針がかけていた。実際には銅二核パドルウィール錯体を用いるものが大半であった。研究代表者は、この銅二核錯体自体の安定性がMOP構造全体の安定性を支配していると考え、より安定な同様の構造へと置き換えることを試みた。すなわち、金属-金属間に結合を有するロジウム二核パドルウィール錯体への置き換えである。ロジウム間には安定な金属-金属間単結合が存在するため、空気、水、熱、圧力に対しても銅二核パドルウィール錯体にくらべてより安定である。しかしながら、ロジウム二核錯体を連

結し、MOPを合成することは錯体化学的観点からも難しく、いまだ報告例はなかった。

(2) MOPの有機配位子での連結によるソフトマテリアル化

MOPという空間の基本単位を別の有機配位子により連結し、アモルファス性の配位高分子とすることで、ソフトマテリアルとし、形態制御が簡単に行える、新しい多孔性材料を合成することを目的とした。

実際には、MOPに配位している溶媒分子と、イミダゾール系連結配位子との配位子交換反応によりMOPを次々と超分子重合し、結晶ではなく、アモルファス化させた超分子ポリマーを形成させることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 酢酸ロジウムを原料とし、イソフタル酸($H_2bdc = 1,3\text{-benzenedicarboxylic acid}$)やその類縁体と、メタノールで反応させることでロジウム二核パドルウィール錯体がイソフタル酸で架橋され、立方八面体構造を有する新しいMOPである、 $[Rh_2(bdc)_2]_{12}$ (HRhMOP)を与えることを見出した。その構造は単結晶X線構造解析によって明らかにした。また、活性化後の内部空間の安定性は、窒素や二酸化炭素、一酸化炭素、一酸化窒素などのガス吸着測定により明らかにした。

(2) 上記で合成した、HRhMOPは汎用的な有機溶媒や水に不溶であったため、溶解性の高い新しいMOPである $[Rh_2(bdc-C_{12})_2]_{12}$ (C12RhMOP)を合成した($bdc-C_{12} = 5\text{-dodecyloxy-1,3-benzenedicarboxylate}$)。この分子は汎用性溶媒に溶解できることを確認した。

さらに、イミダゾール系連結配位子である1,4-bis(imidazol-1-ylmethyl)benzene (bix)とDMF溶液中で反応させると、超分子重合しコロイド粒子を形成することを確認した。NMR測定よりその組成は $\{[Rh_2(bdc)_2]_{12}\}(bix)_n$ ($0 < n \leq 6$)であり、加えるbixの量でnを制御可能であることが示された。

連結配位子であるbixの量を更に増やして12当量以上で反応させると、準安定状態の分子である $\{[Rh_2(bdc)_2]_{12}\}(bix)_{12}$ が存在し、超分子重合が起こらないことがわかった。さらに80度付近まで加熱すると超分子重合が起こり、コロイド粒子形成を経て、ゲルが合成されることが動的散乱や、NMRの測定から明らかになった。

4. 研究成果

(1) 溶液状態、固体状態でも安定な内部空間を有するMOPの合成

上記の手法の項でも述べたように、立方八面体構造を有するMOPであるHRhMOP様々な合成条件検討の結果得ることに成功した。

単結晶 X線構造解析の結果、立方八面体構造の頂点部位にロジウム二核パドルウィール錯体が位置し、辺の部分がイソフタル酸になっていることが明らかになった (図1)。

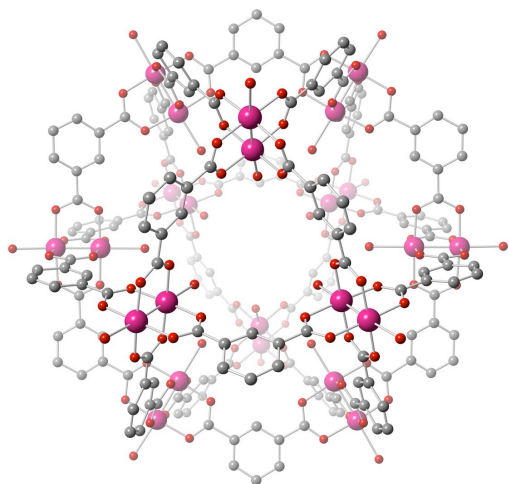


図1. HRhMOPの結晶構造

実際にこのHRhMOPの分子は合成直後では結晶性を維持しているが、溶媒であるゲスト分子を取り除いた後は、アモルファスへと変化することがわかった。しかしながら、赤外分光測定の結果から、ロジウム二核パドルウィール構造は維持されていることが示唆された。そこで、77Kにおいて窒素吸着等温線測定を行ったところ、相対圧0.1において130 cc/gという大きな吸着量を示し、マイクロ孔を有していることがわかった (図2)。

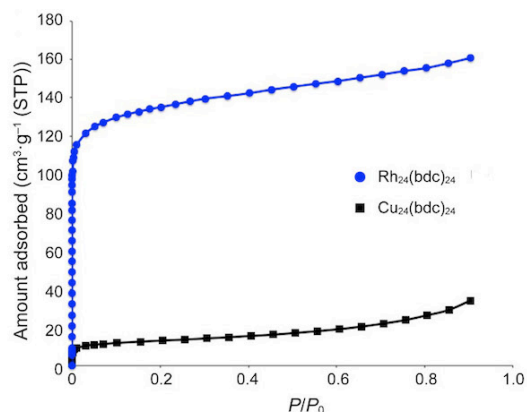


図2. HRhMOPの窒素吸着等温線

また、アモルファスにも関わらず大きな吸着量をしめしたことから、立方八面体構造を維持していることも明らかになった。一方で、銅二核錯体を有する類似構造である $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2]_{12}$ (HCuMOP) では、非常に少ない吸着量しか示さず、活性化過程において構造が崩壊しアモルファス化していることが示唆された。これは、ロジウム二核パドルウィール錯体を基本部位とするHRhMOPが、

安定な空間基本単位として利用できることを明らかにした結果である。

(2) MOPの有機配位子での連結によるソフトマテリアル化

ロジウム二核パドルウィール錯体を構築素子とすることで安定な空間基本単位を構築できることが明らかになり、このMOPを別の有機配位子で連結させることができれば、空間が連結したポリマーの合成が可能である。しかしながら、HRhMOPは汎用性有機溶媒に不溶であるため、さらなる錯形成が困難であるという問題点があった。そこで、溶解度を向上させるために、イソフタル酸の5位に長鎖のアルコキシ基で修飾した、 $\text{H}_2\text{bdc-C}_{12}$ を用い、新しい溶解性MOPであるC12RhMOPを合成した。NMR測定によりその合成は同定した。

立方八面体構造を有するMOPにおいて、ロジウム二核パドルウィール構造のエカトリアル部位にある4つのカルボキシレートはイソフタル酸であり、MOP骨格形成に寄与している。一方で、アキシャル部位は骨格形成には関与しておらず、溶媒分子が配位している (DMF溶液ではDMF)。そのアキシャル部位に対して、DMFより強い配位能を有する分子を配位させることができれば、MOPを連結させうる。そこで、イミダゾール部位を2つ有するbixを連結配位子として用いた。C12RhMOPのDMF溶液に対しbixを徐々に加えていくと、即座に超分子重合が開始され、MOPが連結し、コロイド粒子になることが動的光散乱測定、走査型電子顕微鏡測定により明らかになった (図3)。

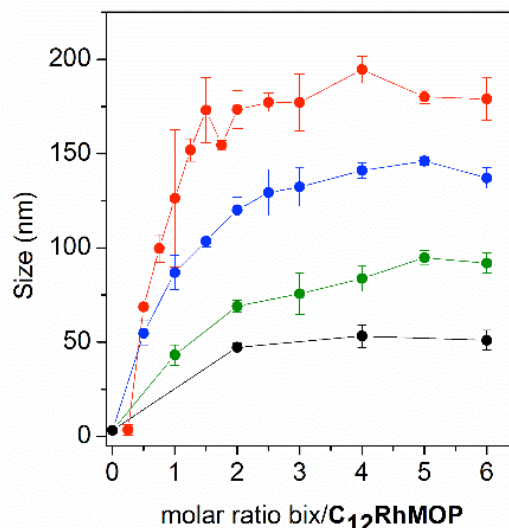


図3. 動的光散乱測定により見積もったサイズと加えたbixの量の相関プロット。0.25当量 (赤)、0.5当量 (青)、1.0当量 (緑)、2.0当量 (黒) 間隔で加えた。

RhMOPには、12個の連結アキシャル部位が存在し、bixには2つのイミダゾールが存在するので、最大でMOPあたり6つの配位子で架橋でき、MOPのポリマーである

C12RhMOP(bix)₆ が最終的な生成物として合成されることが NMR 測定からも明らかになった。また、加えていく bix の量を変化させることでコロイド粒子のサイズ制御も可能になることが明らかになった。

一方で、大量 (12 当量程度) の bix が存在する DMF 溶液の中に MOP の DMF 溶液を加えると、室温では超分子重合が起こらず、準安定な分子である C12RhMOP(bix)₁₂ が溶液中で存在することがわかった。これは、大量の bix 存在下では、すぐに C12RhMOP のアキシャル部位に bix のうちの一つのイミダゾールが配位し、すべてのアキシャルサイトが bix で連結されることなく、占められるためである。すなわち bix のもう一つのイミダゾール部位は配位可能なアキシャル部位がないため MOP を連結できない。そこで温度を室温から 80 度上昇させたところ、ロジウムイミダゾール結合の配位結合の解離が起こり、bix を排出しながら超分子重合がおこることでコロイド粒子を形成した。そのコロイド粒子は、非常に表面での反応性が高いため (大量の bix が表面についており解離することで反応が進む)、超分子重合反応が伸長するよりも粒子同士の凝集がおこり、溶媒を含んだままコロイドゲルとなることが明らかになった。これは、全く新しい錯体のソフトマテリアルの創製である (図 4)。

実際に超臨界二酸化炭素によって活性化し、エアロゲルとした後、二酸化炭素吸着測定を行ったところ、マイクロ孔の存在が確認されたことから、MOP 内部空間への吸着がおこり、多孔性材料として利用可能であることが示された。

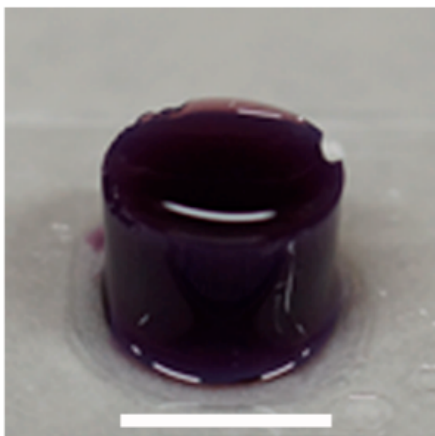


図 4. 錯体ソフトマテリアルであるゲル

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 2 件)

① “Metal-Organic Cuboctahedra for Synthetic Ion Channels with Multiple Conductance States”
Ryuji Kawano, Nao Horike, Yuh Hijikata, Mio Kondo, Arnau Carné-Sánchez, Patrick Larpent,

Shuya Ikemura, Toshihisa Osaki, Koki Kamiya, Susumu Kitagawa, Shoji Takeuchi, Shuhe
Furukawa

Chem **2017**, 2, 393-403.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chempr.2017.02.002>

② “Rhodium–Organic Cuboctahedra as Porous Solids with Strong Binding Sites”

Shuhe
Furukawa, Nao Horike, Mio Kondo, Yuh Hijikata, Arnau Carné-Sánchez, Patrick Larpent, Nicolas Louvain, Stéphane Diring, Hiroshi Sato, Ryotaro Matsuda, Ryuji Kawano, Susumu Kitagawa

Inorg. Chem. **2016**, 55, 10843–10846.

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02091

[学会発表] (計 6 件)

① “Supramolecular porous polymers based on metal-organic polyhedral”

Shuhe
Furukawa, Arnau Carne-Sanchez, Patrick Larpent, Susumu Kitagawa

5th International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds
2016 年 9 月 13 日、Long Beach (USA)

② 金属錯体ソフトマテリアルの創製

古川修平

第 3 回機能化学研究会

2016 年 8 月 30 日、名古屋大学 (名古屋)

③ 多孔性錯体材料でガスバイオロジーに挑む

古川修平

第 3 回物性化学セミナー

2016 年 6 月 22 日、熊本大学 (熊本)

④ “A photoactive metal-organic framework for controlled release of carbon monoxide towards gas biology applications”

Shuhe
Furukawa

錯体化学会第 65 回討論会

2015 年 9 月 22 日、奈良女子大学 (奈良)

⑤ 多孔性配位高分子によるガスバイオロジーへの挑戦

古川修平

日本セラミック協会第 28 回秋季シンポジウム

2015 年 9 月 16 日、富山大学 (富山)

⑥ “Metal-organic frameworks towards gas biology applications”

Shuhe
Furukawa

IUPAC2015

2015 年 8 月 11 日、Busan (South Korea)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況（計 0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計 0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古川 修平 (FURUKAWA, Shuhei)
京都大学・物質-細胞統合システム拠点・
准教授
研究者番号：90452276

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()