

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13960

研究課題名(和文) レオロジーを利用したアキラル分子を構成要素とするキラル空間の構築

研究課題名(英文) Chiral network formation using an achiral ligand by rheology

研究代表者

河野 正規 (Kawano, Masaki)

東京工業大学・理学院・教授

研究者番号：30247217

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：多点相互作用が可能な配位子とヨウ化銅錯体を溶媒中で加熱した後、結晶化のスピードを制御することで2種類の細孔性ネットワーク錯体を合成した。小さな細孔を有するネットワーク錯体の空隙率は18%であり、空間群は所望のキラルな空間群ではなかった。一方、細孔が大きいほうのネットワーク錯体の空隙率は80%で、相互作用部位が細孔表面に露出しており、キラルな空間群を有していることが分かった。さらに界面活性剤などを加えてレオロジーの効果を利用してネットワークを選択的に合成することを検討した結果、より大きな温度勾配を利用することで、主にキラルネットワークの合成に成功したが、効果を慎重に検証する必要がある。

研究成果の概要(英文)：Two kinds of microporous network complexes were synthesized by heating the ligand capable of multipoint interaction and the copper iodide complex in a solvent and then controlling the speed of crystallization. The porosity of the network complex with small pores was 18%, the space group was not the desired chiral space group at P-1. On the other hand, the void ratio of the network complex with the larger pore was 80%, the interaction site was exposed on the pore surface, and it was found that it has the chiral space group of P212121. Furthermore, we investigated selective synthesis of network using rheology effect by adding surfactant etc. As a result, it succeeded mainly in synthesis of chiral network by utilizing larger temperature gradient, but the rheology effect should be necessary to carefully verify.

研究分野：錯体化学

キーワード：配位高分子 結晶化学 キラル レオロジー

### 1. 研究開始当初の背景

これまで配位高分子は熱力学的支配下で合成されることが多く、最終的に対称心を有する構造が生成することが一般的である。しかしながら、申請者は、速度論的にネットワーク合成を行うことにより対称心を有さない構造が頻繁に生成することを予備的知見としてすでに見出していた。

もしキラルな空間を有する細孔体を安価な材料から簡便にかつ選択的に合成できれば、キラル触媒の開発や光学分割、キラル磁性など様々な応用が可能になる。しかしながら、現状ではキラル空間は、高額なキラル配位子を用いて、複雑な過程を経て合成されてきた。その場合、大量合成が難しく実際に応用化することは難しい。しかし、自然界ではシリコン単結晶に代表されるようにアキラルなユニットから巧みにキラル結晶が作られている。そこでこのポイントは速度論的効果の寄与である。

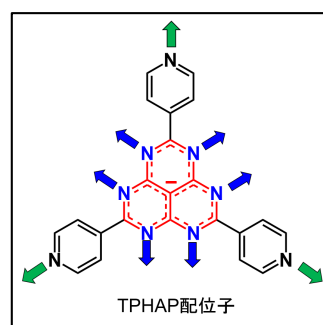
### 2. 研究の目的

レオロジーを利用したアキラル分子を構成要素とするキラル空間の構築：溶媒中でブラウン運動に打ち勝つことができる程度の大きさを有する鎖状分子やオリゴマーをマトリックスとして、溶媒中で高速攪拌することによりマトリックス分子を配向させ、その中でマトリックス分子を鑄型として金属イオンと架橋配位子を錯形成することにより、配位結合を駆動力としてキラル空間を有するネットワークを形成する。また、配位子と金属イオンの溶液中での拡散を速度論的に制御することによりアキラル配位子からキラル細孔体を構築する。

### 3. 研究の方法

非平衡系では、原理的に最安定構造が形成される前に速度論的に骨格が組みあがるため、通常よりホスト骨格内の分子間相互作用の少ない構造が必然的に生成する。結果として、より大きな細孔が生成し、かつ細孔表面に細孔体の特性を決定付ける相互作用を有する部位を露出させることができるため、従来法では達成できない機能性細孔空間を創生できる (*Chem. Commun.* 2017, 53, 8818)。非平衡系で生成する配位高分子の準安定相の存在を現在まで多くの研究者は認識してきたにもかかわらず、非平衡系での速度論的生成物の研究は体系的にほとんど研究されてこなかった。その理由として、速度論的生成物は微結晶粉体として得られることが多く、単結晶 X 線構造解析と比較して非経験的未知粉末構造解析が一般的でなく、未だにルーチンの解析手法とは言い難い技術的問題がある。それゆえ、構造が分からない物質の研究を進めることが難しいため、多くの研究者から速度論的生成物は避けられてきたと言える。また、速度論的生成物は準安定相のため

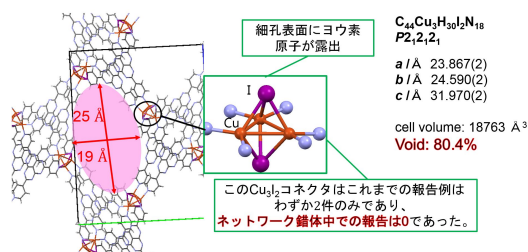
に熱力学的に不安定で応用に不適切だと思われてきた。しかしながら、我々はそのような非平衡系で生成する細孔性配位高分子でも実用に耐えうる十分な安定性を有するものが得られること、また細孔内の相互作用部位のためにこれまでに見られない化学反応やゲスト包接挙動を見出してきた。非平衡系を利用した配位高分子の研究は、いまだ未開拓の領域であり、大きなブレークスルーが期待される。そこで、申請者らは準安定な細孔性ネットワークを選択的に生成するために相互作用部位を配位子に導入することで自己集合の過程で分子間に相互作用が生まれ、準安定な状態のポテンシャルが深くなることにより選択的にその準安定相が捕捉できると着想した。そのために、次図に示す多点で相互作用することが可能な配位子 TPHAP を



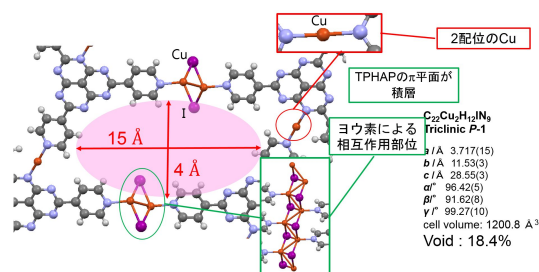
合成した。本課題では TPHAP とヨウ化銅錯体を DMSO 中に溶解し、添加物を共存させることで速度論的にネットワーク化することによりキラル空間群を有するネットワーク錯体の構築を検討した。

### 4. 研究成果

TPHAP とヨウ化銅錯体を DMSO 中で加熱した後、結晶化のスピードを制御することで 2 種類の細孔性ネットワーク錯体の合成に成功した。単結晶 X 線構造解析により予備的な構造解析を行ったところ、次図のような構造を有していることが分かった。小さな細孔を有するネットワーク錯体 (下図) の空隙率は 18% であり、相互作用部位として TPHAP の窒素原子およびヨウ化物イオンが細孔表面に露出して



いる。空間群は P-1 であり所望のキラルな空間群ではなかった。一方、細孔が大きいほうのネットワーク錯体 (次図) の空隙率は 80% で、TPHAP の窒素原子およびヨウ化物イオンが細孔表面に露出しており、P<sub>2</sub><sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> のキラルな空間群を有していることが分かった。



さらにアルキル鎖の長い化合物や界面活性剤などを添加剤として加えてレオロジーの効果をj利用して上記二種類のネットワークをj選択的に合成することを検討した。添加物を加えると、空隙率の小さなネットワークが主に生成する傾向が見られたが、温度勾配を均一に変えられるように反応容器を工夫することにより、キラルネットワークを主成分として合成することに成功した。現在のところ、反応中間体として生成すると考えられる銅の三核錯体がネットワーク化する時にキラリティが発生していると考えられ、今後バルク状態でホモキラルな状態になるような条件を検討する予定である。レオロジーの効果について今後慎重に検討する必要がある。

## 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 19 件)

T. Kojima, F. Ogishima, T. Nishibu, H. Kotani, T. Ishizuka, T. Okajima, S.Nozawa, Y. Shiota, K. Yoshizawa, H. Ohtsu, M. Kawano, T. Shiga, H. Oshio, “Intermediate-Spin Iron(III) Complexes Having a Redox-Noninnocent Macrocyclic Tetraamido Ligand”, *Inorg. Chem.* 2018, accepted. (査読有)

.P. Kaewmati, Y. Yakiyama, H. Ohtsu, M. Kawano, S. Haesuwannakij, S.Higashibayashi, H. Sakurai,\* “Tris(2-hydroxyphenyl)triazasumanene: Bowl-shaped excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) fluorophore coupled with aggregation-induced enhanced emission (AIEE)” *Mater. Chem. Front.*, 2018, 2, 514 -519. (査読有)

.J. Y. Ha, J. Y. Koo, H. Ohtsu, Y. Yakiyama, K. Kim, D. Hashizume, M. Kawano,\* “An Organic Mixed-Valence Ligand for Multistate Redox-Active Coordination

Networks”, *Angew. Chem. Int. Ed.* Accepted manuscript online: 16 FEB 2018 01:10AM EST | DOI: 10.1002/anie.201713035. (査読有)

.R. J. Walwyn, B. Chan, P. M. Usov, M. B. Solomon, S. G. Duyker, J. Y. Koo, M. Kawano, P. Turner, C. J. Kepert, D. M. D'Alessandro, “Spectroscopic, electronic and computational properties of a mixed tetrachalcogenafulvalene and its charge transfer complex”, *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6, 1092-1104. (査読有)

.J. Kim, J. Y. Koo, Y. H. Lee, T. Kojima, Y. Yakiyama, H. Ohtsu, J. H. Oh, M. Kawano,\* “Structural Investigation of Chemiresistive Sensing Mechanism in Redox-Active Porous Coordination Network”, *Inorg. Chem.* 2017, 56, pp8735-8738. (査読有)

.T. Ito, S. Otobe, T. Oda, T. Kojima, S. Ono, M. Watanabe, Y. Kiyota, T. Misawa, S. Koguchi, M. Higuchi, M. Kawano, Y. Nagase “Polymerizable Ionic Liquid Crystals Comprising Polyoxometalate Clusters toward Inorganic-Organic Hybrid Solid Electrolytes”, *Polymers* 2017, 9, 290. (査読有)

.S. Hishikawa, Y. Okabe, R. Tsuruoka, S. Higashibayashi, H. Ohtsu, M. Kawano, Y. Yakiyama, H. Sakurai, “Synthesis of a C70 Fragment Buckybowl C28H14 from a C60 Fragment Sumanene”, *Chem. Lett.* 2017, 46, 1556. doi:10.1246/cl.170612. (査読有)

.H. Ohtsu,\* T. D. Bennett, T. Kojima, D. A. Keen, Y. Niwa, M. Kawano,\* “Amorphous-amorphous transition in a porous coordination polymer”, *Chem. Commun.* 2017, 53, 7060-7063. (査読有)

.H. Ohtsu,\* M. Kawano,\* “Kinetic assembly of coordination networks”, *Chem. Commun.* 2017, 53, 8818-8829, DOI:

10.1039/C7CC04277A. (査読有)

.X. Shang, I. Song, H. Ohtsu, Y. H. Lee, T. Zhao, T. Kojima, J. H. Jung, M. Kawano, J.H. Oh,\* "Supramolecular Nanostructures of Chiral Perylene Diimides with Amplified Chirality for High-Performance Chiroptical Sensing", Adv. Mater. 2017, 29, 1605828. (査読有)

.T. Yoshida, G. Cosquer, D. C. Izuogu, H. Ohtsu, M. Kawano, Y. -H. Lan, W. Wernsdorfer, H. Nojiri, B. K. Breedlove, M. Yamashita, "Field-Induced Slow Magnetic Relaxation of Gd(III) Complex with Pt-Gd Heterometallic Bond" Chem. Eur. J. 2017, 23, 4551-4556. (査読有)

.K. Igawa, N. Yoshinari, M. Okumura, H. Ohtsu, M. Kawano & T. Konno\* "Crystalline-Amorphous-Crystalline Transformation in a Highly Brilliant Luminescent System with Trigonal-Planar Gold(I) Centers" Scientific Reports 6, Article number: 26002 (2016);doi:10.1038/srep26002. (査読有)

H. Kitagawa, H. Ohtsu,\* A.J. Cruz-Cabeza and M. Kawano\* "Isolation and Evolution of Labile Sulphur Allotropes via Kinetic Encapsulation in Interactive Porous Networks" IUCrJ, 2016, 3, 232-236. (査読有)

.J. Y. Koo, Y. Yakiyama,\* G. R. Lee, J. Lee, H. Choi, Y. Morita, M. Kawano,\* "Selective Formation of Conductive Network by Radical-Induced Oxidation". J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 1776-1779. (査読有)

.W. Choi, H. Ohtsu, Y. Matsushita, M. Kawano,\* "Safe P4 reagent in a reusable porous coordination network", Dalton Trans., 2016, 45, 6357 - 6360. (査読有)

.T. Yoshida, S. Takaishi, H. Iguchi, H.

Okamoto, H. Tanaka, S. Kuroda, Y. Hosomi, S. Yoshida, H. Shigekawa, T. Kojima, H. Ohtsu, M. Kawano, B. K. Breedlove, L. Guerin, M. Yamashita "Optically Visible Phase Separation between Mott-Hubbard and Charge-Density-Wave Domains in a Pd-Br Chain Complex", ChemistrySelect, 2016, DOI: 10.1002/slct.201600065.(査読有)

.Z. -Y. Li#, H. Ohtsu#, T. Kojima, T. Yoshida, B. K. Breedlove, J. -W. Dai, W. -X. Zhang, H. Iguchi, S. Kenegawa, O. Sato, M. Kawano, M. Yamashita, "Direct Observation of Ordered [4HS-2LS] and [2HS-4LS] Intermediate States of an Iron(III) Three-Step Spin-Crossover Complex", Angew. Chem. Int. Ed., 2016, DOI: 10.1002/anie.201511281R1 (#: contributed equally).(査読有)

.G. Lee, H. Ohtsu, J. Koo, Y. Yakiyama,\* M. J. Park, D. Inoue, D. Hashizume, M. Kawano\* "Crystallinity-dependence of ionic conductivity in ion pairs of multi-interactive anion" Chem. Commun., 2016, 52, 3962 -3965. (査読有)

.H. Ohtsu, M. Kawano \* "Br<sub>2</sub> induced oxidative pore modification of a porous coordination network" Dalton Trans., 2016, 45, 489-493. (査読有)

[学会発表](計15件)

大津 博義・北川 白馬・Aurora J.Cruz-Cabeza・河野 正規, "Kinetic Assembly of Porous Coordination Networks Using Labile Cu-Halide Units" 錯体化学シンポジウム, 2016/9/11

Jaejun KIM・Jin Young Koo・Hojeong Yu・焼山 佑美・小島 達弘・大津 博義・Joon Hak Oh・河野 正規, "Chemiresistive Sensor based on Redox-active Porous Coordination Networks", 2016/9/11

Masaki Kawano, “Redox-Active Coordination Networks”, International Workshop on Porous Coordination Compounds, Altay, Russia, 2016/9/19

Masaki Kawano, “Ion Conduction System Based on Multi-Interactive Molecules”, 2nd Korea-Japan Joint Symposium on Hydrogen in Materials, Gachon Univ., Seongnam-si, 2016/11/19

Jaejun Kim, Jin Young Koo, Hojeong Yu, Yumi Yakiyama, Tatsuhiro Kojima, Hiroyooshi Ohtsu, Joon Hak Oh and Masaki Kawano, “Chemiresistive Humidity Sensor based on Redox-active Porous Coordination Networks”, AsCA2016, Hanoi, 2016/12/5

(Keynote) Masaki Kawano, Kinetic Assembly Of Porous Coordination Networks- A CCC6, Melbourne, Australia, 2017/7/26

Hiroyooshi Ohtsu, Miho Takakusagi, Nozomu Odagawa, Masaki Kawano, “Kinetic Assembly of Porous Coordination Networks with Copper Halide Clusters”, 錯体化学会第 67 回討論会, 札幌, 2017/9/18

高草木 美穂, 大津 博義, 河野 正規, “Kinetic Assembly of Porous Coordination Networks Using C3-symmetric Ligands”, 錯体化学会 第 67 回討論会, 札幌, 2017/9/16

小田川 望, 大津博義, 河野 正規, “The synthesis of porous coordination networks using a multi interactive ligand” 錯体化学会第 67 回討論会, 札幌, 2017/9/18

田 泰然, Kim Jaejun, 大津博義, 河野 正規, “Syntheses of Coordination Networks with a Redox-Active Ligand” 錯体化学会第 67 回討論会, 札幌, 2017/9/18

Jaejun Kim, Masaki Kawano, “Tunable physical properties of redox-active porous coordination network via post-synthetic modification” KCS2017, Guwangju, Korea 2018/

10/19

河野正規, “非平衡系を利用した結晶空間の設計” 日本結晶学会, 広島, 2017/11/23

河野正規, “細孔性配位高分子の速度論的合成” 27th Annual Meeting of MRS-J 2017, 横浜, 2018/12/6

河野正規, “刺激応答システムの設計と構造物性の相関の解” 分子研研究会, 分子研, 岡崎, 2018/3/4.

河野正規, “結晶性細孔を利用した反応のその場観察” 日本化学会第 98 春季年会, 船橋日大, 2018/3/21.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

[http://www.chemistry.titech.ac.jp/~kawano/flame\\_home.html](http://www.chemistry.titech.ac.jp/~kawano/flame_home.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

河野 正規 (KAWANO Masaki)  
東京工業大学・理学院・教授  
研究者番号: 30247217

### (2) 研究分担者

大津 博義 (OHTSU Hiroyoshi)  
東京工業大学・理学院・助教  
研究者番号: 10547087