

令和元年6月12日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14458

研究課題名(和文)速度論的制御に基づく細孔体および活性ナノ空間の創生

研究課題名(英文)Creation of active nano-space by kinetic control

研究代表者

大津 博義(Ohtsu, Hiroyoshi)

東京工業大学・理学院・助教

研究者番号：10547087

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、銅キュバン錯体と四面型配位子を種々に工夫することにより、新たな活性ナノ空間の創製に成功した。とくに臭化銅クラスターから作り上げた細孔性ネットワーク錯体は加熱により強発光性のネットワーク錯体に相転移するなど、速度論的生成物にしかない特有の性質が明らかになった。また、柔軟な配位子を用いることにより、ヨウ素の化学吸着にも成功し、放射性ヨウ素の吸着材料として使用できる可能性も明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により相互作用性をもつ細孔性ネットワーク錯体の合成法として速度論的生成が有効であることを明らかにした。これは従来では得られない活性ナノ空間が得られることを示しており、今後、触媒などに利用できる空間の設計に有効である。とくに、小分子の活性化による触媒機能の発現に効果があると考えられる。また、このような活性ナノ空間はヨウ素など、特定の分子を吸着できるため、吸着材やセンサとして広く活用できるようになる。そのための基礎的な知見を提供することができた。

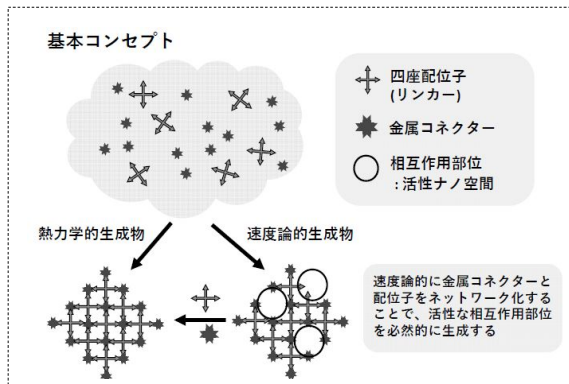
研究成果の概要(英文)：In this work, I clarified the formation of active nano spaces using copper cubane type cluster and Td symmetrical ligands. I succeeded in creating highly emissive coordination networks by heating kinetically assembled porous coordination networks. Furthermore, I revealed the possibility as adsorbents for radioactive iodine using a flexible ligand.

研究分野：錯体化学、結晶化学

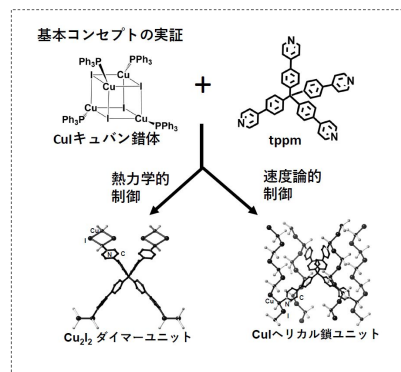
キーワード：細孔 ネットワーク錯体 X線結晶構造解析 MOF ヨウ素

1. 研究開始当初の背景

細孔性ネットワーク錯体、もしくは多孔性配位高分子(PCP および MOF)は金属イオンと架橋配位子からなる有機無機ハイブリッド化合物であり、そのナノ細孔の高い比表面積や結晶性から新たな機能性材料として期待されている。これまで、細孔性ネットワーク錯体は、そのほとんどが熱力学的支配により合成されたものであり、準安定な速度論的支配により合成されたものは偶発的に報告されてきただけである。しかし、速度論的支配でできるネットワーク錯体は、最安定構造が形成される前に骨格が組み上がり、ネットワーク形成に相互作用部位が使われないため、大きな細孔が生成し、かつ細孔体の特性を決定付ける細孔表面に相互作用部位を露出させることができ、従来では達成できない活性ナノ空間を創生できる(右図)。



研究代表者らはこれまで、速度論的制御に基づくネットワーク錯体の合成を行い、相互作用を有する活性ナノ空間を創出できることを実証し、その活性空間の利用を行ってきた。実際、CuI キュバン錯体 $Cu_4I_4(PPh_3)_4$ および四面体配位子 tppm を用いることで、ヨウ化物イオン I^- を活性点とする細孔表面を作り出すことに成功している(右下図)。これまで、研究代表者らはその活性ナノ空間が特異な場として、不安定化合物である硫黄同素体の安定化やその反応に用いることができることを見出してきた。(H. Kitagawa, H. Ohtsu, et al. Angew. Chem. 2013; (H.Kitagawa, H.Ohtsu, et al. IUCrJ, 2016))



このような活性ナノ空間は特異な場として小分子の活性化や不安定化合物の安定化に活用できると考えられる。しかし、その例は未だに限られており、様々に応用できるとは言い難い。そこで、本研究では、様々なネットワーク錯体を速度論的制御により合成し、活性ナノ空間を創出し、その特異な反応場としての活用を試みることを当初の目的とした。具体的には、小分子活性化、特に C-H 結合の活性化や水の酸化などの酸化還元反応への応用を試みることにした。また、不安定化合物の安定化、例えば硫黄同素体やセレン同素体などのカルコゲン元素同素体の捕捉およびその反応の検討を目的とした。これらはすべて結晶性であるため、検討はすべて X 線回折により行うことができ、小分子活性化やその反応または不安定同素体の反応を X 線により可視化し、これまで明らかにならなかった反応機構を詳細に知ることができ、触媒開発などへの指針となると考えた。

2. 研究の目的

上記の背景およびこれまでの研究成果をもとに、本研究は速度論的に細孔性ネットワーク錯体を合成することで活性ナノ空間を創出し、それを利用した小分子活性化およびその反応の開発、また X 線による反応機構解明を目的とした。さらに、硫黄およびセレンの不安定同素体の捕捉およびその構造、反応の研究を進めた。研究期間内には以下のことを明らかにすることを当初の目的とした。

- (1) 研究代表者らがこれまで合成した速度論的ネットワーク錯体である CuI および CuBr を基本ユニットとするネットワーク錯体を小分子の活性化に活用する。特に、C-H 活性化によるアルコールの生成や、水の酸化反応などの酸化還元反応への活用を進める。
- (2) 速度論的制御により、様々な活性ナノ空間を有するネットワーク錯体を合成する。すなわち、多座配位子(リンカー)と様々な金属イオン(コネクター)を用いて速度論的にネットワーク化することにより細孔内に相互作用部位を有する結晶性細孔性ネットワークを合成する。金属イオンとしては、鉄、銅、亜鉛を中心に検討する。また、新しい配位子の設計合成も行う。
- (3) 新たに得られた活性ナノ空間を利用した小分子の活性化およびその反応を検討する。
- (4) 細孔内の活性小分子の反応の X 線によるその場観察を行い、その反応機構を解明する。
- (5) 活性ナノ空間に不安定元素同素体を捕捉し、その構造、反応性を明らかにする。

3. 研究の方法

3.1. CuBr ネットワーク錯体を用いた活性ナノ空間の創製

(1) CuBr ネットワーク錯体の合成および利用

4-TPPM とキュバン型臭化銅クラスター $[Cu_4Br_4(PPh_3)_4]$ を用いて細孔性ネットワーク錯体の合成を試みた。合成法はキュバン型ヨウ化銅クラスター $[Cu_4I_4(PPh_3)_4]$ を用いた場合に準じ、ジメ

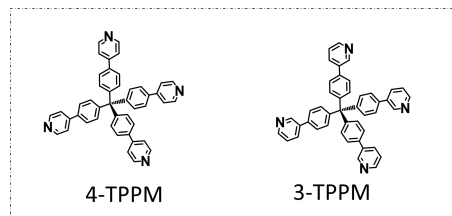
チルスルホキシド(DMSO)中、180 °Cで混合物を反応させ、その高温溶液の冷却速度を制御することで速度論的合成と熱力学的合成に作り分けた。すなわち、急冷により速度論的生成物が、徐冷により熱力学的生成物が得られる。このそれぞれの生成物を単結晶 X 線構造解析により構造の決定を行い、その構造の確認を行った。

さらに、この構造の安定性、物性を調べるために熱分析、分光測定を行った。また、その熱的挙動を鑑み、加熱による発光体の創製を行った。

3.2 新規配位子を用いたネットワーク錯体の速度論的合成

(1)新規配位子 3-TPPM の合成

さらにネットワーク錯体の種類を増やし、ネットワーク錯体自身に柔軟性を持たせるためにピリジル基の窒素原子の位置を 4 位から 3 位に変えた 3-TPPM を設計し、新規に合成した。合成は鈴木宮浦カップリングを用いた既知の方法を転用することで行うことができると考えた。



(2)3-TPPM を用いたネットワーク錯体の合成

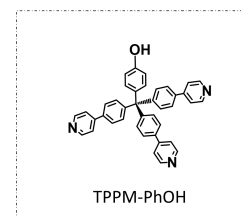
新規に合成した 3-TPPM を用いてネットワーク錯体の合成を試みた。この場合、4-TPPM で行われているものと同様の方法を用いることで新規にネットワーク錯体が合成できると考えた。

(3)新規活性ナノ空間の利用

新たに合成されたネットワーク錯体には新しい活性ナノ空間が存在するため、これを用いてヨウ素の吸着実験を行うことで活性ナノ空間の利用を図った。ヨウ素は放射性廃棄物としてもその吸着が望まれており、より良いヨウ素吸着剤が望まれていることもこの実験の意図の一つである。

3.3 協奏的活性ナノ空間の創製

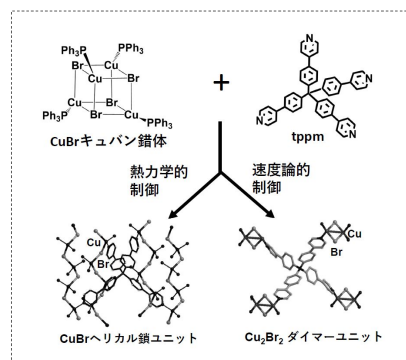
さらに活性ナノ空間に活性を付与するために、配位子混合による協奏的ナノ空間を作成した。すなわち、図のような TPPM-PhOH という配位子を合成し、それと 4-TPPM とを混合することにより新しいネットワーク錯体内に協奏的ナノ空間を生み出すこととした。



4. 研究成果

4.1 CuBr ネットワーク錯体の合成とその性質

4-TPPM とキューバン型臭化銅クラスター $[Cu_4Br_4(PPh_3)_4]$ を用いて細孔性ネットワーク錯体の合成を試みた。合成法はキューバン型ヨウ化銅クラスター $[Cu_4I_4(PPh_3)_4]$ を用いた場合に準じ、ジメチルスルホキシド(DMSO)中、180 °Cで混合物を反応させ、その高温溶液の冷却速度を制御することで速度論的合成と熱力学的合成に作り分けることに成功した。すなわち、急冷により、速度論的生成物である Cu_2Br_2 ダイマーをユニットに持つ細孔性ネットワーク錯体が、徐冷により、熱力学的生成物である CuBr ヘリカル鎖をユニットにもつ細孔性ネットワーク錯体が得られた(右図)。速度論的生成物は Br を細孔表面に向けており、当初の目的通り、臭化物イオンを活性点とする活性ナノ空間が得られた。また、その熱安定性は熱分析により確認し、速度論的生成物は 300 °Cまで、熱力学的生成物は 350 °Cまで安定であることを確認した。さらに、速度論的生成物を DMSO 中 100 °Cで加熱すると熱力学的生成物に変換することから、速度論的生成物が準安定であることを確認した。



さらにこの速度論的ネットワーク錯体を 300 °Cに加熱すると、強い発光を示す相に相転移した。この相は結晶性が高かったため、粉末 X 線未知構造解析によりその構造を決定した。すると、Cu と TPPM からなるネットワーク錯体に $CuBr_2$ がゲストとして取り込まれていることが明らかとなった。この発光の起源について現在検討中である。

4.2 新規配位子を用いたネットワーク錯体の速度論的合成

(1)新規配位子 3-TPPM の合成

ピリジル基の窒素原子の位置を 4 位から 3 位に変えた 3-TPPM は鈴木宮浦カップリングを用いることで適切な収率で得ることが出来た。

(2)3-TPPM を用いたネットワーク錯体の合成

新規に合成した 3-TPPM を用いてネットワーク錯体の合成を試みた。この場合、4-TPPM で行われているものと同様の方法を用いた、すなわち、キューバン型ヨウ化銅クラスター $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4]$ を用いた場合に準じ、ジメチルスルホキシド(DMSO)中、180 °C で配位子との混合物を反応させ、その高温溶液の冷却速度を制御することで速度論的合成と熱力学的合成に作り分けた。速度論的生成物としては Cu_2I_2 ダイマーをユニットにもつネットワーク錯体、熱力学的生成物としてはCuI ヘリカル鎖をユニットにもつネットワーク錯体を得ることに成功した。これらは配位子の柔軟性からどちらも活性ナノ空間を有していた。

(3)新規活性ナノ空間の利用

新たに合成されたネットワーク錯体には新しい活性ナノ空間が存在するため、これを用いてヨウ素の吸着実験を行った。CuI ヘリカル鎖をユニットにもつネットワーク錯体にヨウ素を吸着させたところ、化学吸着が観測され、銅とヨウ素からなる無限次元ネットワークが得られた。この場合銅は 5 配位となっており、配位子の柔軟性が効果的であった。

4.3 協奏的活性ナノ空間の創製

さらに活性ナノ空間に活性を付与するために、配位子混合による協奏的ナノ空間を作成した。すなわち、TPPM-PhOH という配位子を合成し、それと 4-TPPM とを混合することにより新しいネットワーク錯体内に協奏的ナノ空間を生み出すこととした。

TPPM-PhOH は低収率ながらも合成に成功した。これと 4-TPPM を混合することで PhOH 基と銅の不飽和サイトの双方を併せ持つ活性ナノ空間の創製に成功した。この活性ナノ空間は種々の基質の取り込みに有効であることを見出しつつある。

5 . 主な発表論文等

上記の成果に対して、以下の発表を行っている。

〔雑誌論文〕(計 17 件)

- [1] X. Shang, I. Song, J. H. Lee, W. Choi, **H. Ohtsu**, G. W. Jung, J. Ahn, M. Han, J. K. Koo, M. Kawano, S. K. Kwak, J. H. Oh, “Heterochiral Doped Supramolecular Coordination Networks for High-Performance Optoelectronics”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, accepted. (査読有)
- [2] R. Ohtani, R. Yamamoto, **H. Ohtsu**, M. Kawano, J. Pirillo, Y. Hijikata, M. Sadakiyo, L. F. Lindoy, S. Hayami, “Consecutive oxidative additions of iodine on undulating 2D coordination polymers: Formation of I-Pt-I chains and inhomogeneous layers”, *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 7198-7202. (査読有)
- [3] Y. Yamazaki, J. Rohacova, **H. Ohtsu**, M. Kawano, O. Ishitani, “Synthesis of Re(I) Rings Comprising Different Re(I) Units and Their Light-Harvesting Abilities”, *Inorg. Chem.*, **2018**, 57, 15158-15171. (査読有)
- [4] K. Tashiro, **H. Ohtsu**, M. Kawano, T. Kojima, T. Kato, “A Pt(II) Terpyridine Complex Switches Its Photochemical Reactivity in Response to Its Chromic Behavior in the Crystalline State”, *Inorg. Chem.*, **2018**, 57, 13079-13082. (査読有)
- [5] M. Yasui, **H. Ohtsu**, M. Kawano, K. Hanaya, T. Sugai, S. Higashibayashi, “Dearomative Oxidative Rearrangement of [3]Cyclo-1,8-carbazolyene”, *Chem. Lett.*, **2018**, 47, 1357-1359. (査読有)
- [6] X. Shang, I. Song, G. Y. Jung, W. Choi, **H. Ohtsu**, J. H. Lee, J. Y. Koo, B. Liu, J. Ahn, M. Kawano, S. K. Kwak, J. H. Oh, “Chiral Self-Sorted Multifunctional Supramolecular Biocoordination Polymers and Their Applications in Sensors”, *Nat. Commun.*, **2018**, 9, 3933. (査読有)
- [7] J. Y. Ha, K. Deekamwong, **H. Ohtsu**, K. Kim, D. Hashizume, M. Kawano, “Stepwise Synthesis via Mechanochemical Reaction for Multistate Redox-Active 2D Zinc (II) Coordination Network”, *Chem. Lett.*, **2018**, 47, 1184-1186. (査読有)
- [8] 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**, *57*, 9683-9695. (査読有)
- [9] 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.*, **2018**, *130*, 4807-4811. (査読有)
- [10] P. Kaewmati, Y. Yakiyama, **H. Ohtsu**, M. Kawano, S. Haesuwannakij, S. Higashibayashi, H. Sakurai, “Tris(2-hydroxyphenyl)triazasumanene: bowlshaped excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) fluorophore coupled with aggregation-induced enhanced emission (AIEE)”, *Mater. Chem. Front.*, **2018**, *2*, 514-519. (査読有)
- [11] 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*, 1556-1559. (査読有)
- [12] 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*, 8735-8738. (査読有)
- [13] **H. Ohtsu**, M. Kawano, “Kinetic assembly of coordination networks”, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8818-8829. (Corresponding Author) (査読有)
- [14] **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. (Corresponding Author) (査読有)
- [15] X. Shang, I. Song, **H. Ohtsu**, J. Tong, H. Zhang, J. H. Oh, “Morphogenesis and Optoelectronic Properties of Supramolecular Assemblies of Chiral Perylene Diimides in a Binary Solvent System”, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 5508. (査読有)
- [16] 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)
- [17] 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**, 1605828. (査読有)

〔学会発表〕(計 9 件)

『招待講演 (Invited Lecture)』

- [1] **大津博義**, “細孔性ネットワーク錯体が明らかにする新しい元素の化学”, 結晶学若手の会, 2018年11月, 東京工業大学
- [2] **H. Ohtsu**, “X-ray Snapshots of Labile Elemental Allotropes in Interactive Porous Coordination Networks”, 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC), Sendai, July, 2018, S-17, A0052-HO.
- [3] **H. Ohtsu**, “Elemental Allotropes in Interactive Porous Coordination Networks”, International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) 2018, Siem Reap, Cambodia, March, 2018, ICC19.
- [4] **H. Ohtsu**, “Chemistry of Labile Small Sulfur Allotropes in Interactive Coordination Networks”,

24th Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Hyderabad, India, August, 2017, MS-056.

『国内学会発表』

- [1] **H. Ohtsu**, N. Odagawa, M. Kawano, “Porous Coordination Networks from Multi-interactive Ligand and Labile CuI clusters”, 日本化学会第 99 春季年会, 神戸, 2019 年 3 月, 2C1-51.
- [2] **大津博義**, 高草木美穂, 金丸達也, 河野正規, “Cu-Halide クラスタを有する細孔性ネットワーク錯体の速度論的組立”, 日本結晶学会平成 30 年度年会, 東京, 2018 年 11 月, OB-II-04.
- [3] **H.Ohtsu**, “Structural Investigation of Crystalline and Amorphous Phase in Kinetically Assembled Coordination Polymers”, 日本結晶学会平成 29 年度年会, 広島, 2017 年 11 月, 23-OB-07.
- [4] **H. Ohtsu**, M. Takakusagi, N. Odagawa, M. 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 年 9 月, 3Ab-05.
- [5] **H.Ohtsu**, M. Kawano, “Kinetic Assembly of Porous Coordination Networks Utilizing Cu-Halides Clusters”, 日本化学会第 96 春季年会, 神奈川, 2017 年 3 月, 2G4-29.

〔図書〕(計 1 件)

- [1] **大津博義**, 河野正規, “非晶質の配位高分子 結晶性の向こうにあるものとは?”, 化学, 2018, 73, 7 月号, 66-67.

〔産業財産権〕

出願状況(計 2 件)

名称: 細孔性ネットワーク錯体、結晶構造解析用試料の作成方法および分子構造決定方法

発明者: 河野正規、**大津博義**

権利者: 東京工業大学

種類: 特許

番号: 特願 2019-045997

出願年: 2019

国内外の別: 国内

名称: 可変抵抗デバイスおよびその製造方法

発明者: 河野正規、**大津博義**、キムジェジュン

権利者: 東京工業大学

種類: 特許

番号: 特願 2019-096797

出願年: 2019

国内外の別: 国内

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<https://researchmap.jp/read0144806/>

6. 研究組織

本研究は研究代表者個人の研究である。

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。