

機関番号：63903

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20350059

研究課題名（和文） 光・磁気スイッチング配位高分子の設計と機能

研究課題名（英文） Design and Functions of Photo and Magnetic Switching Coordination Polymers

研究代表者

江 東林 (JIANG DONGLIN)

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・准教授

研究者番号：40302765

研究成果の概要（和文）：

本研究では、配位高分子の新しい機能、特に光・磁気機能の開拓を目指して、いくつかの新規な配位化合物を合成し、配位高分子による特異な機能開拓を行った。特に、(1) 多核共役シッフ塩基錯体を新規に合成し、高度制御されたナノ集合体の構築に成功した。ナノ構造体の光・電子・磁気機能について検討し、特異な光伝導を有することを見いだした。(2) 金属ポルフィリン錯体を用いたナノ構造体の構築及び機能開拓に成功した。

研究成果の概要（英文）：

In this project, we focused on the development of new functions especially the photo and magnetic functions of coordination polymers, synthesized several new coordination compounds and explored their unique functions. (1) Multinuclear Schiff base complexes were newly synthesized and utilized for the successful construction of precisely controlled nano assemblies with belt shape. The belt-shaped nano assemblies exhibited novel photoconductive function and allowed the repetitive on-off switching of photocurrent many times. (2) Porous conjugated polymer frameworks from metalloporphyrins were newly synthesized by condensation reaction. The catalytic activity originating from large surface area was explored based on the characters of metalloporphyrin units. The catalytic activity was extremely high, which is comparable to that of enzyme. The porous conjugated polymer frameworks exhibited high selectivity, good chemoselectivity, broad applicability and excellent reusability.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	5,600,000	1,680,000	7,280,000
2009 年度	5,100,000	1,530,000	6,630,000
2010 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
総計	12,700,000	3,810,000	16,510,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：機能性高分子

1. 研究開始当初の背景

配位高分子は有機ユニットと金属サイトを持ち合わせることができるユニークな高

分子で、これまでに様々な合成法が開拓され、種々の構造を検討された。特に、構成ユニットの配列を制御して配位高分子を作ること

ができれば、新しい機能性材料の開拓に繋がると期待される。これまでに、水熱法などの合成方法を用いて、様々な結晶性配位高分子が合成されている。しかしながら、結晶性高分子は溶媒や熱などには弱く、また、一度溶解するとせっかくできた構造が壊れてしまうという欠点があります。それは結晶性配位高分子のさらなる応用展開を難しくする構造的な原因であると考えられる。

もし配位高分子に結晶性を持たせず、鎖に沿って特異な分子配列を制御することができれば金属の持つ多種多様な光・電子機能を最大限に引き出すことができると期待される。このような観点から、これまでに、有機小分子を用いた自己組織化アプローチでは様々なナノ構造体が構築されている。これらのソフト材料が結晶性材料とは異なり、優れた加工性を持つことがすでに実証されている。本研究では、結晶性を持たない新規な配位高分子の構築を目指して、新しい集積型金属錯体を有する有機小分子の自己組織化による新規なソフト材料の開拓及び新しい骨格構造を有する配位高分子の構築を狙った。

2. 研究の目的

本研究では、二つの側面から、新規な配位高分子の合成及び機能開拓を検討した。具体的に、(1) 集積型金属錯体の自己組織化によるナノ集合体の構築と機能開拓、及び(2) 新しい骨格構造を有する配位高分子の合成及び機能の発現について検討した。いずれの場合、ナノレベルで金属錯体の配列を制御して高分子構造体を構築することで、構造に由来する特異な機能を発現させることが目的であった。項目1では、自己組織化を用いて、分子配列制御すると共に、ベルト状高分子の合成に成功し、特異な光伝導を有するを見いだした。また、項目(2)では、縮重合反応により、ナノサイズのチャンネル構造を有する共役多孔性金属ポルフィリン高分子を合成した。金属ポルフィリンの特性を生かして、大きな内部表面を介した触媒機能の開拓を検討した。その結果、酵素と匹敵できる極めて高い触媒機能を有するを見いだした。また、基質に対する選択性が高く、他の官能基が共存してもほしい部位を標的に反応させることができる。また、三次元架橋しているため、多孔構造が物理的に安定し、それゆえ、触媒を何度も繰り返す利用できることを明らかにした。

3. 研究の方法

本研究では、集積型金属錯体に着目し、特に金属サイトが互いに共役している新しい共役多核金属錯体の合成を目指した。それを用いて、自己組織化により新規なベルト状高分子を構築した。これらのベルト状高分子は共役多核金属錯体が積層して形成されて

いるため、優れたキャリア移動能を示すことを明らかにした。また、面内及び面間には極めて大きな異方性を示すことを突き止めた。ベルト状高分子は高い光伝導性や反強磁性を有するを見いだした。本研究では、さらに、金属ポルフィリン錯体をモノマーとして用い、縮合反応により、共役多孔性ポルフィリン高分子の合成に成功した。金属ポルフィリンの特異な機能を活かし、本研究では酵素に匹敵する高い活性と選択性を示す新規な機能性配位高分子触媒の開拓に成功した。

4. 研究成果

本研究では、新規な配位高分子の合成及び機能開拓を目指して、(1) 集積型金属錯体の自己組織化によるナノ集合体の構築と機能開拓、及び(2) 新しい骨格構造を有する配位高分子の合成及び機能の発現について検討した。

(1) 集積型金属錯体の自己組織化によるナノ集合体の構築と機能開拓

具体的に、新規な共役多核金属錯体を合成し、自己組織化によりナノ構造を構築し、その特異な光・電子・磁気機能を検討した。図1のように、フェニレン骨格を有するサロフェンを設計し、二つの銅錯体がベンゼン環を介して共役する新規な錯体を得ることができた。銅錯体は、長鎖アルキル鎖を持つため、

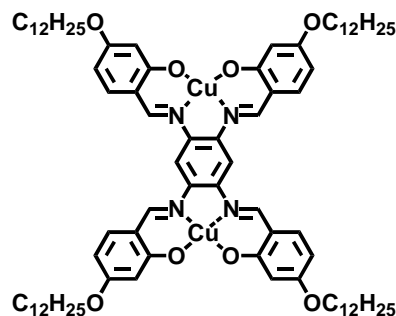


図 1

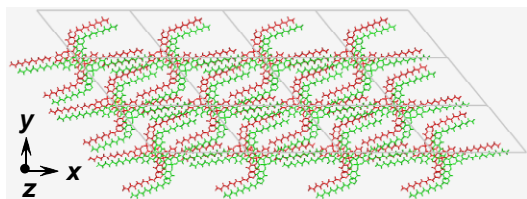
有機溶媒に可溶である。一方、分子中心のサロフェン2量体は硬直な構造を有するため、平面な分子構造を維持することができる。

銅錯体の吸収スペクトルでは吸収バンドが457, 489及び522 nmに位置し、これは単核錯体に比べて、約122 nmレッドシフトしていることが分かった。すなわち、二つの銅錯体が共役していることが分かった。また、モル吸光係数も2.6倍も増大していることが分かった。CV測定から、銅錯体は酸化及び還元の種類2種類のピークが観察された。これに対して、単核錯体では、酸化ピークしか観察されなかった。これらの結果から、銅錯体は酸化及び還元に対して活性であることが示唆された。

銅錯体は自己組織化し、長さが数百マイク

ロメートルのベルトを与えることを見いだした。X線解析を用いて構造を同定した結果、銅錯体が図2のように配列してベルトを形成していることが分かった。図2のように、

Top View



Side View



図2

アルキル鎖がパッキングしていることが分かった。このベルトは高い半導体特性を示すことが分かった。また、ドーピングすることにより、p型とn型のいずれにもなることが可能である。

ベルトは極めて高い光伝導性を示し、可視光を照射すると、大きな光電流が生まれることが分かった。また、ベルト軸に沿った方向と垂直した方向を比較すると、垂直方向に電流がより流れやすく、顕著な伝導異方性を有することを明らかになった。キャリア移動度を測定したところ、 $0.068 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と極めて大きな移動度を有することを明らかにした。また、磁気測定から、ベルトが反強磁性を示すことが明らかになった。

(2) 新しい骨格構造を有する配位高分子の合成及び機能

具体的に、金属ポルフィリン錯体をモノマーとして用い、重縮合反応により、金属ポルフィリン錯体を高密度に集積した共役多孔性配位高分子を合成した(図3)。図4のように、窒素吸着等温線から、金属ポルフィリン配位高分子は極めて大きな表面積($1260 \text{ m}^2/\text{g}$)を持ち、また、ナノポアを有することを明らかになった。金属ポルフィリンが骨格に位置していることから、外部からポアを経由してアクセスすることが容易である。金属ポルフィリン錯体は触媒として機能することが知られているが、これまでの殆どの例は均一系で行ったもので、非均一系で開拓は未踏の分野である。これに対して、本研究では、この多孔性共役金属ポルフィリン高分子を非均一系触媒としての可能性を開拓した。その結果、酸素の存在下、優れた酸化反応を触

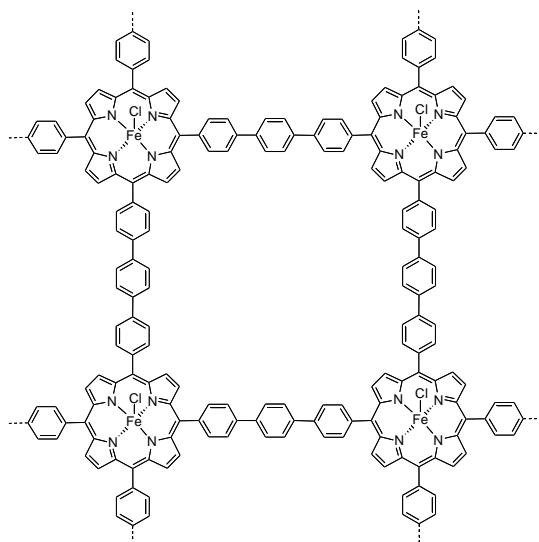


図3

媒することを見いだした。すなわち、多孔性共役金属ポルフィリン高分子は酸素を活性化し、効率的に基質を酸化することができることを突き止めた。また、酸化反応は空気下でも効率良く進行することから、応用の観点からも魅力的である。

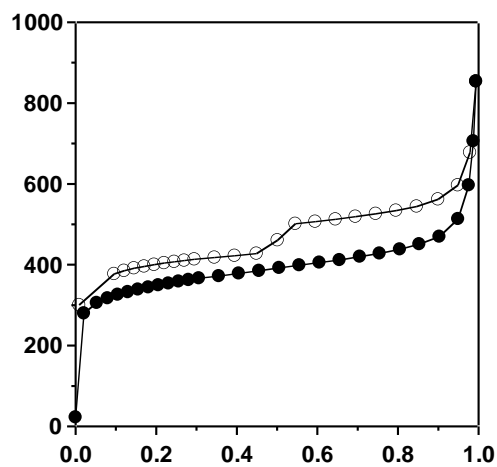


図4

基質としてスルフィド類を用いて検討した結果、99%の効率でスルホキドに変換することが分かった。また、様々の置換基を有する基質を用いて検討したところ、アルキル族、芳香族、環状スルフィドのいずれに対しても高い触媒機能を示した。すなわち、多孔性共役金属ポルフィリン高分子は広い基質の適応性を有することが分かった。触媒点が共有結合で架橋しているため、極めて高い物理安定性を示す。実際、多孔性共役金属ポ

ルフィリン高分子は何度も繰り返して再利用することが可能な触媒である。

以上とは関連して、多孔性共役金属ポルフィリン高分子を用いて、オレフィン類の酸素による選択的なエポキシ化に成功した。種々のオレフィンに対して高い触媒機能を示した。アルキル類、芳香族類及び環状オレフィンに対して、選択的にエポキシを与えることができる。反応機構を検討した結果、ラジカル種が活性中心に関与していることが示唆された。スケールアップの実験から、多孔性共役金属ポルフィリン高分子は酵素と匹敵する高い触媒活性を示すことが分かった。これは、多孔性共役金属ポルフィリン高分子において高密度の触媒サイト、三次元的な多孔構造、さらに大きな比表面積という三つの構造要素が協同し、優れた触媒機能を生み出したと結論される。これらの特徴は決して従来の非均一系触媒では実現困難であった。

以上のように、本研究では、配位高分子に新しい多核共役金属錯体の自己組織化及び多孔性共役配位高分子という独自の発想のもと、新規な物質群を創製し、特異な機能の開拓に成功した。

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2件)

- ① Long Chen, Yong Yang, Zhaoqi Guo and Donglin Jiang、Highly Efficient Activation of Molecular Oxygen with Nanoporous Metalloporphyrin Frameworks in Heterogeneous Systems、*Adv. Mater.*、2011年23巻、DOI:10.1002/adma.201100974 (査読有り)。
- ② Long Chen, Lu Wang, Xingfa Gao, Shigeru Nagase, Yoshihito Honsho, Akinori Saeki, Shu Seki, and Donglin Jiang、The Non-Covalent Assembly of Benzene-Bridged Metallosalphen Dimers: Photoconductive Tapes with Large Carrier Mobility and Spatially Distinctive Conduction Anisotropy、*Chem. Commun.*、2009年、3119-3121ページ (査読有り)。

[学会発表] (計2件)

- ① Long Chen, Tomaya Ishizuka, and Donglin Jiang、共役シフ塩基多量体：多核金属錯体および自己集積化金属クラスターを目指した構造基盤の創製、第57回高分子年次大会、2008年5月29日、横浜。
- ② 江 東林、二次元高分子の設計と機能、

Hangzhou Symposium on Functional Supramolecular Systems and Biomaterials、2010年10月31日、Hangzhou、China

6. 研究組織

(1) 研究代表者

江 東林 (JIANG DONGLIN)

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・准教授

研究者番号：40302765