

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15333

研究課題名（和文）ヘリセン骨格を導入した新奇キラル多孔性材料の開発

研究課題名（英文）Development of Novel Chiral Porous Materials with Helicene Substructures

研究代表者

藤川 鷹王（Fujikawa, Takao）

京都大学・高等研究院・特定研究員

研究者番号：70839688

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：動的な不斉構造を埋め込んだ多孔性材料を開発し、分子吸着過程の解析を通じて新たなメカニズムに基づく分子認識システムの構築に取り組んだ。酵素タンパク質のような生体分子の活性部位は、全方位的かつ揺らぎのある不斉空間であるが故に高い分子認識能力と機能性を発現している。キラル有機配位子の合成を出発点としたボトムアップ設計により、生体分子を想起させるような動的でアシンメトリック空間を金属有機構造体（MOF）内部に再現し、ガス分子吸着材料としてはこれまでにない非対称吸脱着過程の発見に至った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

物質の変換・分離・精製プロセスは現代の物質社会を根幹から支えるインフラ技術である。特にエネルギー資源、ポリマー材料、医薬品源薬などといった分子性資源の加工には膨大なエネルギーが必要とされている。高い精度でこれらの分子性資源を吸着できる分子認識場を開発できれば、高効率で低コストな物質変換プロセスの構築が可能となる。本研究は、新たな分子メカニズムに基づく分子認識場の構築手法を提案するものであり、次世代の物質分離技術や物質変換技術の開発に資するものである。

研究成果の概要（英文）：We have developed porous materials embedded with dynamic asymmetric structures and worked on the construction of a molecular recognition system based on a new mechanism through the analysis of the molecular adsorption process. The active sites of biomolecules, such as enzyme proteins, are omnidirectional and fluctuating chiral spaces, and thus have high molecular recognition ability and functionality. By bottom-up design starting from the synthesis of chiral organic ligands, we have reproduced a dynamic and asymmetric space inside metal-organic frameworks (MOFs) reminiscent of biomolecules and discovered an asymmetric adsorption/desorption process unprecedented for gas molecule adsorption materials.

研究分野：錯体化学、有機化学

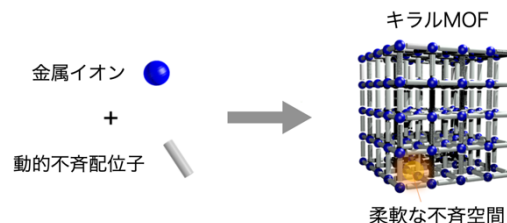
キーワード：多孔性材料 不斉空間 分子認識

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、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

金属有機構造体 (MOF) は金属イオンと有機配位子を組み合わせることで構築される配位高分子の一種である。高い周期性と多孔性を併せもった三次元マイクロポーラス材料であり、その内部空間を活用することでガスの貯蔵・分離材料や不均一系触媒などへの応用が期待されている。MOFの分子吸着材料としての機能に着目すると、近年では特に外部刺激やゲスト分子の有無に依存した柔軟な構造変化を示すフレキシブル MOF に注目が集まっている。構造変化に起因した段階的な吸脱着プロセスのメカニズム解明は、従来研究のようなガス分離機能の効率化に資するだけでなく、有害低分子化合物の選択的な除去や化学センシング、または低分子薬剤の徐放担体などの、複雑な分子認識過程を伴う機能性材料の創出に繋がると考えられる。このようにフレキシブル MOF はとりわけ有望な多孔性材料の一群であるが、その柔軟な構造変化を自在に設計することは極めて難しい。そこで本研究では、柔軟なキラル有機配位子にフォーカスを当てることで、新たな構造変化メカニズムに基づいたフレキシブル MOF を創出できるのではないかと考えた。

一般的に鏡像異性体の混合物 (ラセミ体) を結晶化させる場合、鏡像異性体が自然分晶することは稀であり、各々のエナンチオマーが 1:1 で結晶化したラセミ結晶が得られやすい。この現象はヴァラッハ則と呼ばれ、各鏡像異性体が相補的に空間を埋めることでより高密度な結晶を与えることに起因する。この経験則を逆に捉えると、キラル結晶はラセミ結晶と比較して、低密度で緩い分子間力で形成される結晶であると解釈できる。すなわちキラルで柔軟な有機配位子を元にキラル MOF を作製することで、吸着分子に対する特殊な適合性を示す多孔性材料を得ることができると考えた。研究開始時点において 5 万種類を超える MOF が報告されていたが、その中でキラルな構造をもつものは僅か 100 種類 (0.2%) に満たず、柔軟なキラル MOF の分子認識メカニズムに対する研究は皆無といって良い。動的でアシンメトリックな空間をボトムアップアプローチにより設計することで、酵素タンパク質などの生体分子が時折見せる複雑で洗練された分子認識機構を想起させるような、高機能フレキシブル MOF の開発に繋がるはずである。



2. 研究の目的

本研究では動的な不斉部位を導入したキラル多孔性材料の構築とその性質解明に取り組んだ。上述したようにキラル MOF の報告例はアキラルな MOF に比べて極めて少ない。これは MOF 合成に用いることのできるキラル有機配位子のポートフォリオがそもそも少ないため、充分な研究が進められていないのが遠因である。そこで本研究ではキラルで動的な柔軟性を有する新規有機配位子の合成からスタートすることとした。研究の鍵となるキラリティーを与える不斉構造として、中心性不斉を有したペンダント型不斉配位子、面性不斉を与えるシクロファン配位子、動的な螺旋不斉を与えるヘリセン配位子などが考えられる。これらの非典型的なキラル有機配位子の合成と、そこから得られる多様なキラル多孔性材料の網羅的合成、及び機能解明を行うことで、新規メカニズムに基づいた空間構造変化過程の発見を目指した。

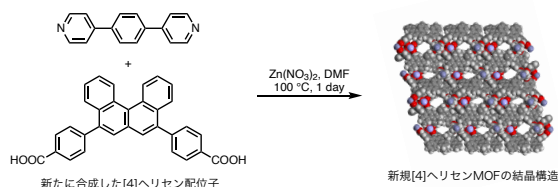
3. 研究の方法

研究の進め方は、(A) 動的なキラル有機配位子の設計・合成、(B) キラル配位子を組み込んだ多孔性材料の開発、(C) 開発した多孔性材料の分子認識機能の解明の三段階に分類できる。(A) では点不斉、面不斉、螺旋不斉を組み込んだ新規キラル配位子の設計と合成を行った。また (B) では (A) で合成した配位子を組合せて多孔性材料の作製に取り組んだ。(C) ではガス分子や有機溶媒蒸気などの吸脱着等温線の測定、in-situ 単結晶構造解析、透過電子顕微鏡による構造変化過程の観察などを通して、得られたキラル MOF の吸着メカニズムの解明に取り組んだ。

4. 研究成果

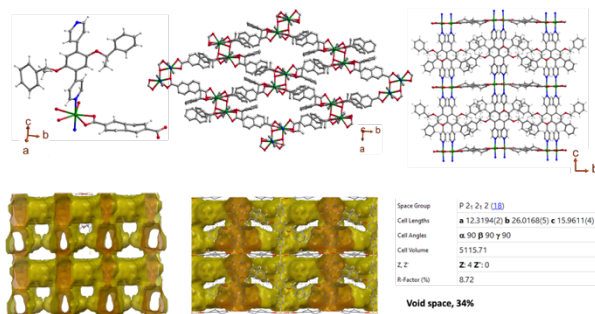
本研究では当初、不斉構造として螺旋状の π 共役系分子であるヘリセンを有機配位子としたキラル MOF の作製と機能解明を進めていた。ヘリセンはキラルな分子構造をもちながらも、2つの鏡像異性体間を螺旋反転挙動により構造変化できるという特徴を有する。このような一般的なキラル分子には存在しない特有の性質を MOF に付与することで、キラル環境や外部環境に応答した構造変化を誘起できるのではと考えた。しかしながら、次図に示すようなヘリセン配位子

を実際に合成し、ヘリセン構造を組み込んだ MOF を多数作製することには成功したが、結晶空間内では分子運動が強く束縛されることから期待したような構造変化過程は認められなかった。[4]ヘリセンのような立体障害の比較的小さいヘリセンは溶液中では高速で螺旋反転を繰り返しているが、結晶構造中では密なパッキング構造により運動が束縛されるため、狙ったような運動性の付与に至らなかった。そこで研究方針を転換し、螺旋不斉以外の柔軟な不斉部位を導入したキラル有機配位子を合成し、多種多様なキラル MOF の作製と性質解明に取り組んだ。なかでも中心性不斉を有したペンダント型不斉配位子を組み込んだキラル MOF がこれまでにない特殊な非対称ガス吸脱着過程を示したので報告する。

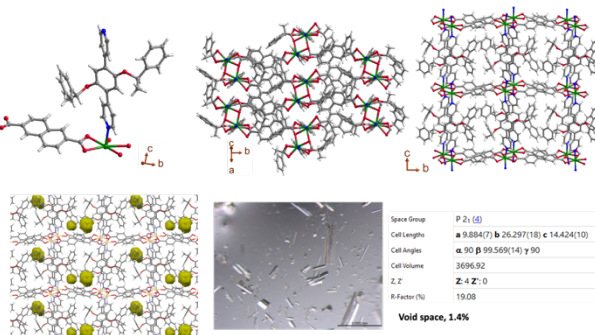


ペンダント型の有機配位子を組み込んだ MOF は、母骨格が与える内部空間を柔軟な側鎖が埋めるように配向するため、外部刺激に応答した構造変化を誘起しやすい。ここでペンダント部位に不斉構造を導入することができれば、対称的な内部空間を側鎖構造により非対称化することが可能となるため、ゲスト分子を認識する際に取りうる配座が複雑化するはずである。そこで不斉側鎖で修飾したビピリジルベンゼン配位子を新規に合成し、ナフタレンジカルボン酸配位子とカドミウムイオンからなる Coordination Pillared Layer (CPL) 型の新規キラル MOF (CPL-1) を合成した。CPL-1 の結晶構造を示す。合成直後は CPL-1 の内部空間は溶媒で満たされており空隙率は 34%であった(右図 A)。一方で CPL-1 を真空加熱条件で活性化した構造では溶媒分子は取り除かれ、空隙率は 1.4%と細孔構造の消失を確認した。CPL 型の MOF は金属イオンとカルボン酸配位子からなるシート構造がビピリジル系配位子によって積層した構造をもつ。ピラー部位に当たるビピリジル系配位子のシート面に対する結合角が変化することで母骨格の構造変化が誘起されるフレキシブル MOF として数多くの研究がなされてきた。この母骨格自身の可動性とキラルペンダント部位の分子運動を組み合わせた新たなフレキシブル MOF が得られるのではないかと期待した。

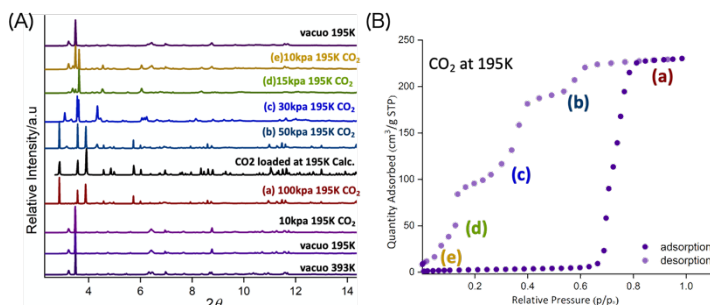
(A) As-synthesized phase of CPL-1



(B) Activated phase of CPL-1



活性化した CPL-1 の 195 K における CO₂ の吸脱着等温線を下図 B に示す。CPL-1 の CO₂ 吸着過程は相対圧 0.7 付近で Gate-Opening 挙動を示し、230 cm³/g の吸着量を示した。特筆すべきは CPL-1 の脱着過程であり、Full-Loaded 状態(a)から活性化状態(e)の間に 3 ステップの段階的なガス放出過程が存在することが分かった。脱着過程の PXRD による解析から徐々に結晶構造変化の様子が見て取れる。Gate-Opening 挙動を示す MOF は多数報告されているが、(1) 1 段階の Opening 過程と 1 段階の Closing 過程、(2) 多段階の Opening 過程と多段階の Closing 過程、のどちらか一方の挙動を示す。興味深いことに CPL-1 は (3) 1 段階の Opening 過程と多段階の Closing 過程という非対称な吸脱着過程を示す初めての MOF である。CO₂ 以外のガス分子でも同様の挙動が見られることから、ペンダント型配位子に起因するアシンメトリックで柔軟な空間デザインがこのような特殊な脱着過程を与えたものと推測される。現在は各脱着過程の単結晶構造解析によるメカニズム解明を進めており、特殊な吸脱着過程を示す MOF 材料として論文化の準備を進めている。



(A) CO₂吸着過程の粉末X線回折測定による追跡 (B) 195 KにおけるCPL-1のCO₂吸脱着等温線

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------