

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 19 日現在

機関番号：17201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24750060

研究課題名(和文) 双安定性を有する多孔性配位高分子を用いた不均一触媒の創成と触媒能の能動的制御

研究課題名(英文) Synthesis of the heterogeneous catalyst and active control of the catalytic activity using a porous coordination polymers shows magnetic bistability

研究代表者

米田 宏 (Yoneda, Ko)

佐賀大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：50622239

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、スピン転移サイトを有する多孔性配位高分子を基本骨格とし、スピン状態の外場応答性を反応系の制御に相関させた機能発現を目的とした。

室温で磁気安定性を示す多孔性配位高分子 {Fe(pz)[Pt(CN)₄]} を用いて内部細孔を利用した反応基質の分子認識ならびに放出制御を行った。また、触媒活性なポルフィリンを含む錯体配位子を用いて新規錯体の合成を試み、機能性サイト間の相互作用と電子状態制御に基づく触媒能の能動的制御を目指した。

研究成果の概要(英文)：This study was subjected to molecular recognition and controlled release of the reaction substrate using a porous coordination polymer showing a magnetic bistability at room temperature. Moreover, attempts to synthesize new complexes using a complex ligand containing a catalytic active porphyrins, aimed at active control of the catalytic activity which is based on the electronic state control by spin state of host framework.

研究分野：錯体化学

キーワード：スピン転移 ホスト - ゲスト

1. 研究開始当初の背景

多孔性材料を利用したゲスト吸着において、ゲストの吸脱着や選択性を自在に制御することは、大きな目的である。これまでに、細孔サイズや動的な構造変化を利用して、それらの制御を検討されてきた。中でも金属イオンと架橋性の有機配位子が自己集積した多孔性配位高分子 (Porous Coordination Polymer: PCP) は、ナノサイズの規則的細孔を有する新たな多孔性材料として、この 10 年で活発に研究が展開され、世界的に大きな注目を集めている。PCP は「金属イオンの優れた単一性能」と「有機物の多様性と性質の柔軟さ」を併せ持つ。加えて、構成要素の多彩な組み合わせが可能であるため、無限に近い設計性と拡張性を有し、様々な機能発現およびそのファインチューニングが可能である。また、骨格を構築する配位結合は適度な柔軟性を持つため、ゲスト分子の吸脱着に応答した骨格の変形など、従来の多孔性材料では実現が困難な特徴も示す。これまでの研究では、細孔自体のデザインとガス分子等の吸着特性に関する研究が先行していたが、最近では複合機能化の研究も進みつつあり、金属イオンの性質を積極的に利用した磁気特性や伝導性の付与、触媒活性の評価等が試みられている。これにより、内部空間におけるゲストの吸脱着能と骨格の物性が連動、相関して機能する高機能材料の開発や、骨格の性質を活かした特異的吸着の研究が行われてきた。

2. 研究の目的

本研究課題は、多孔性配位高分子を基盤として、外場応答サイトと反応活性サイトを骨格構造の構築素子として用いた化合物の系統的合成と新しい不均一系触媒の開発を目的とする。外場応答部位としてスピン転移に注目した。スピン転移とは温度、圧力、光などの外部摂動により金属イオンの電子配置が高スピン (HS) と低スピン (LS) の間で転移する現象であり、それに伴って磁性、光学特性、誘電性や構造が変化する。スピン転移サイトを骨格中に組み込むことにより、ホストのスピン状態変換による細孔サイズならびに、ホスト - ゲスト相互作用の制御が期待され、ゲストの吸着特性、および選択性の発現への応用を試みる。さらにスピン状態の転移を架橋配位子を介して、反応活性サイトの電子状態の変化に反映させることで、触媒活性の制御を試みる。各機能性サイトを合理的に組み合わせることで空間の性質を制御し、外場による基質の取り込みと放出の制御、および外場による反応中間体の安定性制御を推進して、能動的な触媒活性のスイッチングを目指す。これにより、反応中間体の安定化と、反応性のスイッチングを組み合わせた新たな反応機構の開発と、オンデマンドな触媒の創成が期待される。

3. 研究の方法

研究代表者は図 1 に示す化合物 {Fe(pz)[Pt(CN)₄] (1; pz = pyrazine) を用いて、1)室温付近でヒステリシスを伴うスピン転移を示す、2)スピン転移に伴い内部細孔のサイズが約 30%変化すること、3)様々な溶媒分子の吸脱着が可能であり、化学的刺激によるホスト骨格のスピン状態の可逆的変換が観測されたことにより、電子状態と構造の柔軟性を有する特異な相互作用空間を構築することに成功した。加えてゲスト分子に二硫化炭素 (CS₂) を用いると、は低スピン相が安定化されることを観測した。

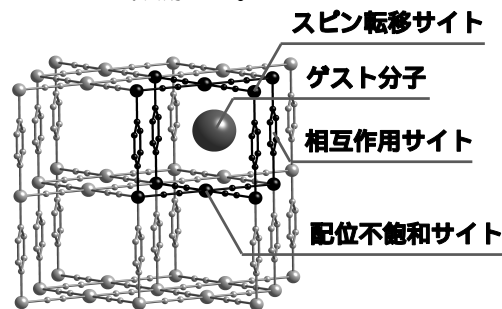


図 1 化合物 1 の構造

本研究課題実現に際して、化合物 1 を雛型とし、配位不飽和サイト (OMS) の反応性を高め触媒機能を発現させることを発案した。より活性なヘム類似の金属錯体に複数の配位可能部位を付加した錯体配位子を骨格構造の構築素子として用いることで、細孔表面に反応活性サイトを導入した反応空間を構築する。加えて得られた化合物に対して、光、熱による骨格のスピン状態変換に連動したホスト - ゲスト相互作用変化を、詳細な in situ X 線回折や各種分光測定ならびに、理論計算により明らかにして、外場による基質の吸着特性の制御を通じた能動的な基質、および補因子の放出 (不安定化) へ応用する。また、水中での炭化水素の酸化反応の不均一触媒としての活性を評価し、反応中間体の安定性を外場により空間的、電子的に制御することで、触媒活性の能動的変換の達成を目指す。

4. 研究成果

(1) 新規 PCP の合成

化合物 1 はゲスト分子との相互作用点として pz に挟まれた空間と配位不飽和な Pt に挟まれた空間が存在する。OMS の反応性を高めるため酵素モデルや酸化触媒として報告が行われているヘム類似のポルフィリン錯体に注目した。架橋部位として 5,10,15,20-位にピリジル基を導入した M-5,10,15,20-tetra(4-pyridyl)-21H,23H-porphine; (M = Mn, Ni, Fe, Zn) を合成し、反応活性サイトを組み込んだ 2 次元レイヤーと、相互作用部位を備えたピラー配位子からなる、3 次元ピラーレイヤー型の PCP の合成を検討した。しかし、目的とする化合物の

合成にはいならず、ポルフィリン錯体のみが架橋した多核もしくは一次元錯体が得られた。今後も合成手法を改良して化合物の合成を進め、OMS を Lewis 酸点として、酸触媒反応を検討するとともに Fe(II) イオンのスピン状態を外場で変化させて、OMS に電子状態の変化を反映させることで、触媒活性の制御を試みる。

また、ピラー配位子を pz からイミダゾール (Him) に換えた新規 PCP に関しても合成を行った。相互作用サイトを負の電荷を有する im⁻ に置換することで、ホスト骨格のスピン転移とホスト-ゲスト相互作用の相関の詳細な検討を試みたが、Him が単座で配位した二次元シート構造であり、目的とする架橋構造が得られなかった。加えてスピン転移も観測されなかった。現在配位子の修飾による、スピン転移挙動の発現を試みるとともに、得られた 2 次元シートを基に逐次架橋して目的の構造の合成を進めている。さらに、ポストシンセシスにより軸位のイミダゾールの-NH 末端に金属ポルフィリンを導入し、生体中のヘム中心を模した酸化反応の触媒作用の研究を行っている。

(2) 反応気質の放出制御

化合物 **1** は室温で LIESST 挙動が観測され、光照射によるスピン状態の変換が報告されている。この光誘起スピン転移を利用して、CS₂ の放出制御を検討した。540nm の緑色光照射下で、CS₂ 包接体は色調の変化が観測されず完全なスピン転移は観測されなかったが、光照射後のサンプルの熱重量測定から、光照射により約 10% の CS₂ が放出されたことが示唆された。光照射の詳細な条件検討、もしくは加熱等の外部刺激による骨格の完全なスピン転移の実現と、高スピン相への転移に伴う構造変化と同期した、CS₂ 分子の放出量の向上を試みている。

加えて細孔中に取り込まれている CS₂ の徐放を反応制御に応用することを検討した。CS₂ を反応基質とするキサントゲン酸の合成において、系中に放出される反応基質の量を制御することを目的にメタノール、もしくはエタノール中で、CS₂ 包接体に 540nm の光を照射した。光照射後の溶液の ¹³C NMR 測定より、系中には、CS₂、キサントゲン酸イオンとともに観測されず、CS₂ 分子の放出ならびに、反応の進行は観測されなかった。また、CS₂ を反応基質とする他の反応、チオ炭酸やジチアカルバミン酸の合成に関しても基質の徐放による反応制御を試みたが、骨格の安定性等に課題が残った。今後は反応条件の検討とともに、PCP の内部空孔に、補因子として活性剤や阻害剤を導入し、スピン状態に応じた包接体の安定化・不安定により、反応活性サイトに対する寄与を変化させ、反応性を制御することも検討する。

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 5 件)

1. Guest modulation of spin-crossover transition temperature in a porous Iron(II) metal-organic framework: Experimental and periodic DFT studies, Daniel Aravena, Zulema Arcís Castillo, M. Carmen Muñoz, Ana B. Gaspar, Ko Yoneda, Ryo Ohtani, Akio Mishima, Susumu Kitagawa, Masaaki Ohba, José A. Real, Eliseo Ruiz, *Chem. -A Euro. J.*, 査読有り, **20**, p12864-12873 (2014). DOI:10.1002/chem.201402292
2. Reversible solid-state hydration and dehydration process involving anion transfer in a self-assembled Cu₂ system, Tsubasa Washizaki, Ryuta Ishikawa, Ko Yoneda, Susumu Kitagawa, Sumio Kaizaki, Akira Fuyuhiko, Satoshi Kawata, *RSC Advances*, 査読有り, **2**, p12169-12172 (2012). DOI:10.1039/C2RA21865H
3. Water adsorption-desorption property of stable porous supramolecular assembly composed of discrete tetranuclear iron(III) complex using $\pi-\pi$ interactions, Ryuta Ishikawa, Kyonosuke Nishio, Akira Fuyuhiko, Ko Yoneda, Hirotohi Sakamoto, Susumu Kitagawa, Satoshi Kawata, *Inorg. Chim. Acta*, 査読有り, **386**, p122-128 (2012). DOI:10.1016/j.ica.2012.02.002
4. Porous protein crystals as reaction vessels for controlling magnetic properties of nanoparticles, Satoshi Abe, Masahiko Tsujimoto, Ko Yoneda, Masaaki Ohba, Tatsuo Hikage, Mikio Takano, Susumu Kitagawa, Takafumi Ueno, *Small*, 査読有り, **8**, p1314-1319 (2012). DOI:10.1002/smll.201101866
5. A switchable molecular rotator: Neutron spectroscopy study on a polymeric spin-crossover compound, J. A. Rodriguez-Velamazán, Miguel A. Gonzalez, José A. Real, Miguel Castro, M. Carmen Muñoz, Ana B. Gaspar, Ryo. Ohtani, Masaaki Ohba, Ko Yoneda, Yuh. Hijikata, Nobuhiro Yanai, Motohiro Mizuno, Hideo Ando, Susumu Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有り, **134**, p5083-5089 (2012). DOI:10.1021/ja206228n

6 . 研究組織

(1)研究代表者

米田 宏 (YONEDA, Ko)

佐賀大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：50622239