

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：34406

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420719

研究課題名(和文) 固体表面への結晶性ナノ多孔質構造の固定

研究課題名(英文) Immobilization of crystalline nano-porous structures on the surface of solid materials

研究代表者

野村 良紀 (NOMURA, Ryoki)

大阪工業大学・工学部・教授

研究者番号：00156233

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：アミノ酸から誘導し配位子末端にカルボキシル基をもつ亜鉛(II)ジチオカーバマート錯体が架橋配位子として機能し、溶液中での亜鉛(II)イオンおよびニッケル(II)イオンとの反応によって柔軟な構造をもつ多孔性配位高分子を与えることを見いだした。

さらに、これらの錯体とプロトン受容性官能基をもつポリビニルピリジンおよびポリビニルピロリドンとは、水素結合を介して分子間相互作用し、その結果、多孔質無機/有機複合体を形成した。また、高分子表面上での錯体の結晶成長の可能性を見出した。

研究成果の概要(英文)：Zinc(II) dithiocarbamate complexes having terminal carboxyl moieties which were derived from amino acids behave as a bridging ligand, and can give a novel porous coordination polymer with flexible structure from the reaction with zinc(II) or nickel(II) ions in solution.

Further, novel porous inorganic/organic hybrids can be obtained from the reactions of these zinc complexes with polymers possessing hydrogen acceptors such as polyvinylpyridine or polyvinylpyrrolidone through intermolecular hydrogen bonding. It is also found that crystals of the complexes can be grown onto the surface of such polymers.

研究分野：錯体化学

キーワード：柔軟な多孔性配位高分子 アミノ酸骨格 相補的水素結合 ジチオカーバマート錯体 ポリビニルピリジン ポリビニルピロリドン 無機/有機複合体

1. 研究開始当初の背景

近年、多座配位子によって金属イオンを架橋接続することで構成できる多孔性配位高分子(PCPsやMOFs)に関して、幅広い研究が行われている。その理由は、このようなナノ多孔質結晶の成長に際して、それを構成している金属あるいは/また配位子中の特定原子の空間的配置を意図的に制御し、それによって例えば、自在にチャンネル構造などを実現できることにある。このような特長を活かし、多孔性配位高分子を気体の貯蔵や触媒として利用する研究はすでに実用化レベルに達していると言うことができる。

このような多孔性配位高分子は、通常溶液中で金属イオンと特定の配位子イオンとの反応によって生成し、直ちにその溶媒系に不溶な結晶として析出する。したがって、上記のような貯蔵あるいは触媒としての利用は析出沈殿したナノメートルサイズからマイクロメートルサイズの微粉末によって行うことになる。しかしながら、通常析出した結晶は溶解性に乏しく、再結晶による精製を行うことはもちろん、薄膜形成などの高度な成形加工は大きな困難を伴い容易には実現できない。

多孔性配位高分子には上記のような機能以外にも、物質認識能や光学的特性、あるいは電氣的・磁氣的特性などを示すことが報告されており、このような特性を利用し実用化していくためには固体の下地基板上的薄膜化や繊維化など、実用的な形状を実現する高度な加工法の開発が必要である¹。

その目的に沿いサファイヤのような無機結晶の表面をシランカップリング剤処理により官能基化することで、配向性をもった配位高分子結晶の成長が可能になっている。同様に、シリコン基板上をカルボキシルアルキル終端化し、その表面に存在する電荷を手がかりに配位高分子結晶成長を行った例もある。これらの方法はある程度の汎用性を備えているものの、下地基板と配位高分子結晶間にシロキサン層やアルキル鎖が介在することで、例えば電荷移動などの現象が阻害される欠点を持ち、センシング材料などとして用いる場合には感度の低下や応答速度の低下をもたらすことが指摘できる²。

さらに、このような配位高分子は、多くの場合いずれも芳香族環を主体とした多官能性分子を配位子として利用している。それは配位子中のコンホメーション変化を少なくし、結晶化を容易にするためであり、微細な3次元構造を安定化する働きを担うためである。しかし、このような剛直配位子のみで多様性を維持した上で、さまざまな形状を実現していくことには大きな困難が生じることが指摘されており、架橋配位子にこれまでより可撓性高い特質を付加した多孔性配位高分子の実現に関しての新たな展開が望まれている³。

可撓性と多官能性を併せ持った配位子の有力な候補として、アミノ酸骨格を挙げることができる。アミノ酸残基、およびその重縮合体であるポリペプチドは、生体組織の中で金属との錯形成によって多様な機能を実現している。したがってこれらを直接に架橋配位子として利用し、多孔性配位高分子を形成することができれば、その応用範囲はさらに拡がると思われる。

さらにまた、上に示したようにアミノ酸残基と金属との相互作用は錯形成の駆動力以外にも利用することが可能である。すなわち、アミノ酸の多官能性により特定の金属との配位結合形成が容易であることから、成長した配位高分子結晶と有機高分子あるいは金属や半導体下地基板との結合形成が見込め、それが多孔性配位高分子と下地基板との間のアンカーとして機能する可能性をもっている。

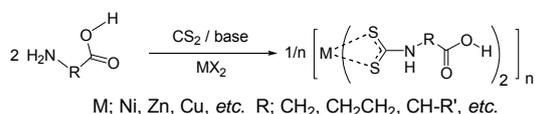


図1 アミノ酸骨格をもつジチオカーバマート錯体

これに対し報告者は図1に示すようにアミノ酸をジチオカーバマート配位子へ変換することで、相補的水素結合を基盤とした層状構造を持つ配位高分子が実現できることを明らかにしている。このような錯体およびその集積体を用いることにより多孔性配位高分子結晶を下地基板上で成長できる可能性がある。そこで本研究では、アミノ酸ジチオカーバマートを基本モチーフとする新たな配位高分子合成と、さまざまな固体基板、例えば有機高分子、金属あるいはエレクトロニクスセラミックス上でのこのような錯体形成、さらにそれをアンカーとする多孔性配位高分子構築をめざす。

2. 研究の目的

これまでに報告者は、配位子中にアミノ酸骨格をもつ遷移金属ジチオカーバマート錯体の集積化を検討し、可撓性をもった配位子による多孔性配位高分子の可能性を開拓してきた⁴。また、高分子あるいは半導体表面の官能基化に関して、新しい可能性を示してきた。したがって、このような知見をもとに、本研究では錯形成を通し固体表面上での多孔性配位高分子結晶成長を目指した検討を行う。すなわち、有機高分子や半導体あるいはエレクトロニクスセラミックス基板などの固体表面上へ結晶方位を制御しながら、このようなナノ多孔質結晶成長の実現をめざす。その際には、当該結晶を固体表面と共有結合を通じて連結し、加えてそれを元にした高機能ハイブリッド材料の開発への展開を図る。

3. 研究の方法

図2に示すようなアミノ酸分子から誘導した金属ジチオカーバマート錯体が多孔性配位高分子形成に有用な架橋配位子であることを実証する。

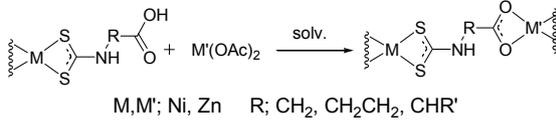


図2 新たな配位高分子合成の概念

その上で、このような錯体が固体基板として用いる官能基をもった有機高分子、金属あるいはエレクトロニクスセラミクス表面との相互作用によって、結晶成長の種として機能することを明らかにすることを旨とする。

4. 研究成果

(1) アミノ酸から誘導した金属ジチオカーバマート錯体を用いた多孔性配位高分子合成

下図に示す亜鉛ジチオカーバマート錯体と酢酸亜鉛との反応を用いて新たな多孔性配位高分子合成を行った。

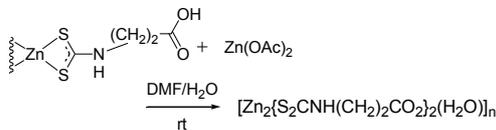


図3 β-アラニン骨格をもつ亜鉛錯体を用いた配位高分子合成

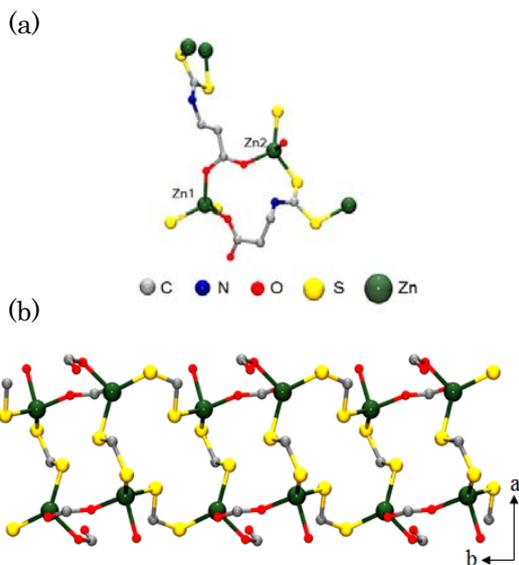


図4 合成した亜鉛を含む層状配位高分子の構造 (a)非対称性単位, (b) c軸方向から見た層構造

このようにして得た配位高分子は単斜晶系の結晶として析出するが、単結晶X線構造解析の結果、詳細な分子構造が明らかとなり、また層状構造をとることを見出した。図4にこの配位高分子の非対称単位と層構造を示す。

さらに図5に示す亜鉛ジチオカーバマート錯体と酢酸ニッケルとの反応により、亜鉛-ニッケルからなる異核配位高分子を得ることができた。このことは、アミノ酸骨格をもつジチオカーバマート錯体が架橋配位子として機能し、新たな配位高分子合成のツールとして利用できることを示している。

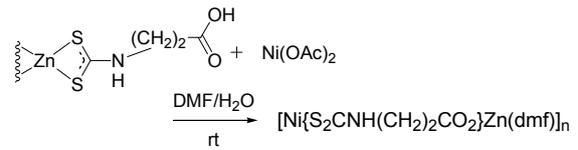


図5 異核配位子分子合成

このようにして得た異核配位高分子は上記の亜鉛配位高分子と同様に単斜晶系の結晶として析出し、図6に示す単結晶X線構造解析の結果、反応中にZn-S結合がNi-S結合に変化することを示している。この現象は金属それぞれのS親和性に基づくものと考えられることができる。

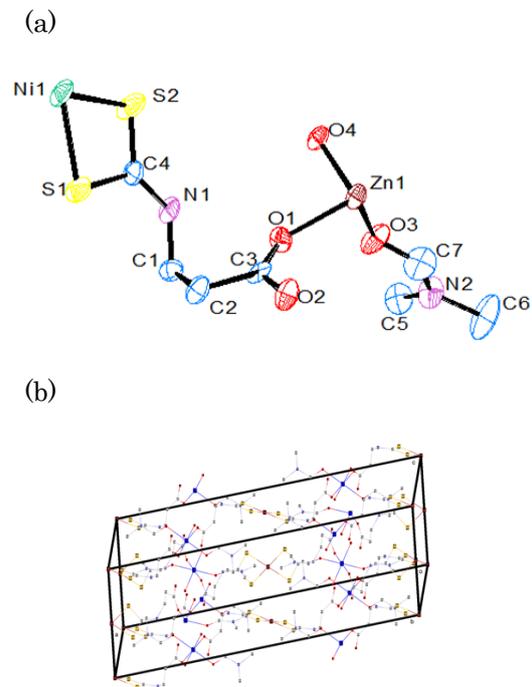


図6 異核配位高分子の構造 (a)非対称性単位, (b)パッキング図

以上の結果は錯体を架橋配位子とする多孔性配位高分子合成に対する新たな方法論

を導いたということができる。

(2) 固体基板とジチオカーバマート錯体との相互作用形成

上記のようにアミノ酸骨格をもち末端にカルボキシル基がある亜鉛ジチオカーバマート錯体が、それ自身で集積体を形成するとともに他の金属イオンを架橋し、新たな配位高分子を与えることが明らかとなった。そこで、このような錯体と図7に示す官能基をもった高分子、ポリビニルピリジン(PVPy)、およびポリビニルフェノール(PVPhOH)、ポリ(N-ビニルピロリドン)(PVP)との相互作用に関して検討した。

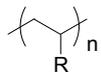
| | R | Py | C ₆ H ₄ OH | N(CH ₂) ₃ CO |
|---|---------------------|------|----------------------------------|-------------------------------------|
|  | 10 ⁻⁴ Mw | 16 | 1.1 | 1.0 |
| | abr | PVPy | PVPhOH | PVP |

図7 検討に用いた官能基をもつ高分子

亜鉛錯体およびPVPyのメタノール溶液を混合すると、ただちに沈殿が析出した。このことは錯体の末端カルボキシル基と高分子のピリジル基間で水素結合形成が生じていることを示している。この場合、錯体と高分子(モノマーユニット)のモル比を変えて検討し、その影響を観察した。その結果、高分子過剰の条件で沈殿生成量が多くなることを確認した。このことは錯体が高分子を架橋している可能性を示唆している。さらに錯体のメタノール溶液中に沈殿を加え1 d程度静置することで沈殿の質量が増加することを認め、高分子/錯体の複合体表面へ錯体が析出することが推測できる。このような変化が水素結合形成によることは、図8に示したIRスペクトルからも確認できる。

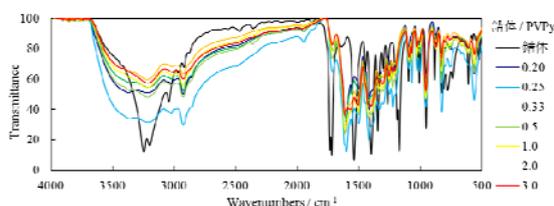


図8 沈殿生成物のIRスペクトル

また、錯体およびPVPyの融点はそれぞれ133.0 – 135.5, 184.0 – 186.0 °Cであるが、沈殿形成によって不融になることから、上記のようなネットワーク形成を支持している。

同様な溶液中での錯体/高分子間の相互作用に関する検討を高分子としてPVPを用いた場合についても検討した。この系では瞬時に沈殿を生じることはなかったものの、同様に1 d程度の時間をかけることにより水素

結合形成によるものと考えられる生成物を得ることができた。そこで、両者のモル比(高分子についてはモノマー単位)を種々変えて観察を加えた。

その結果、PVP量が多いほど沈殿も多くなりカルボキシルおよびカルボニルの吸収極大のシフトも大きくなった。

このような結果を受け、この系についてはさらに、錯体溶液と固体PVP間の相互作用を検討した。この場合、錯体大過剰の系、すなわちPVP/錯体比が1/15以下では、IRスペクトルは錯体自身のもので一致し、錯体の結晶成長が高分子表面で促進されていることを示唆している。

一方、比が1/10より大きくなると、図9に示すようにカルボキシル基およびカルボニル基の吸収極大が区別できなくなり、水素結合形成を検知することができた。

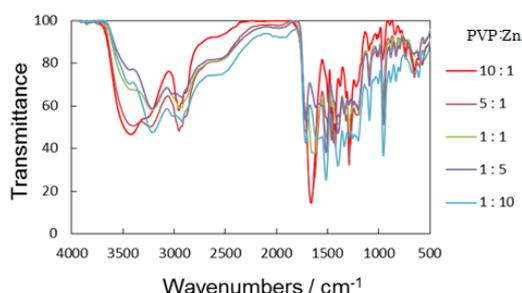


図9 錯体/PVP系での沈殿のIRスペクトル

この時、図10に示す沈殿の¹H NMRスペクトルにおいては、図中bで示す錯体のメチレンプロトンシグナルの低磁場側への顕著なシフトを検出し、水素結合形成を支持している。

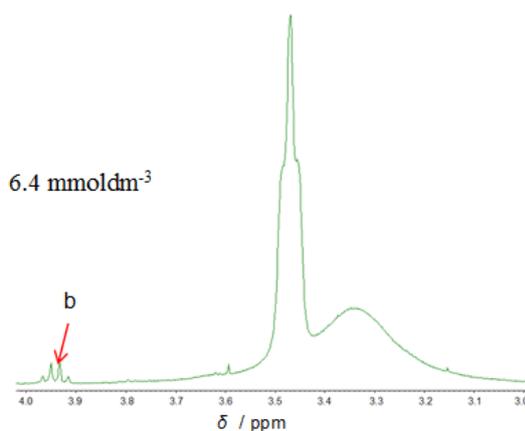


図10 錯体/PVP系の¹H NMRスペクトル

続いて錯体とPVPhOHとの溶液中での複合化を検討したが、この場合には沈殿の生成を認めることはできなかった。また溶液につ

いてのスペクトル的な検討でも水素結合などの相互作用の存在は検出できなかった。したがって、プロトン受容性の高いPVPyおよびPVPでは、錯体との間でプロトン授受が存在し、その結果、複合化していることが明らかとなった。

これらの結果を踏まえて、PVPyおよびPVPと錯体との相互作用の様式に対しては、それぞれ図11aおよびbのように推測できる。

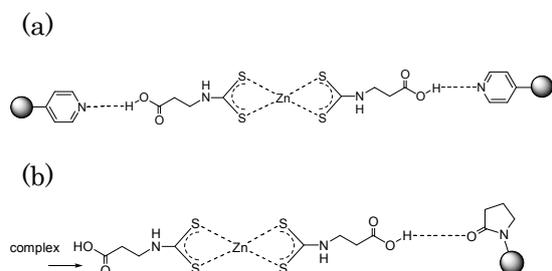


図11 PVPy(a)およびPVP(b)と錯体との相互作用についての模式図

以上、末端カルボキシル基をもつアミノ酸から誘導した亜鉛ジチオカーバマート錯体が架橋配位子として亜鉛およびニッケルイオン架橋し新規配位高分子を形成することを明らかにした。さらに、この錯体がPVPyやPVPのようなプロトン受容性官能基をもつ高分子と水素結合し、複合化することと、相互作用時のモル比によっては高分子表面上で結晶成長が可能である点を明らかとし、多孔性配位高分子の利用を促進する方法論を見出した。

参考文献

1. M.-Y. Yoon, R. Srirambalaji, and K.-M. Kim *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1196; D. Zacher, R. Schmid, C. Wöll and R. A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 176.
2. K. Szelagowska-Kunstman, P. Cyganik, M. Goryl, D. Zacher, Z. Puterova, R. A. Fischer and M. Szymanski, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14446.
3. X. Zhang, H. Chena and H.-Y. Zhang, *Chem. Commun.* **2007**, 1395.
4. R. Nomura, K. Tominaga, A. Ohtaka, O. Shimomura, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **2011**, *36*, 509-512; R. Nomura, H. Mitsukuri, A. Ohtaka and O. Shimomura, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **2008**, *33*, 399-402; R. Nomura, K. Tominaga, A. Ohtaka, O. Shimomura, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **2008**, *33*, 1285-1288.
5. A. Ohtaka, T. Yamaguchi, T. Teratani, O. Shimomura, R. Nomura, *Molecules*, **2011**, *16*, 9067-9076; A. Ohtaka, Y.

Tamaki, Y. Igawa, K. Egami, O. Shimomura, R. Nomura, *Tetrahedron*, **2010**, *66*, 5642-5646.

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計8件)

① NOMURA, R.; KAWAMOTO, K.; SAWANO, T.; FUKUI, Y.; OHTAKA, A.; SHIMOMURA, O. Investigation on intermolecular interaction of dithiocarbamate complex bearing function to hydrogen bonding with polymers, 96th Spring Annual Meeting of CSJ, 3PA140, 2016/3/26, Doshisha University(Kyoto, Kyotanabe).

②野村良紀・ブイタンティエン・川本和貴・萬祐輔・大高敦・下村修, アミノアルコール骨格をもつジチオカーバマート錯体の分子間相互作用, 日本化学会第95春季年会, 2PA-067, 2015/3/27, 日本大学(千葉県, 船橋市).

③野村良紀、ブイタンティエン、箕作仁志、大高敦、下村修, アミノ酸エステル骨格を持つジチオカーバマート錯体の共結晶化, 第24回日本MRS年次大会 I-P10-001, 2014/12/10, 横浜情報文化センター(神奈川県, 横浜市).

[その他]

ホームページ等

http://www.oit.ac.jp/japanese/systemp/course/uptemp/201011004_3.pdf

6. 研究組織

(1)研究代表者

野村 良紀 (NOMURA Ryoki)

大阪工業大学工学部 教授

研究者番号： 00156233