

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630333

研究課題名(和文) 光に応答する多孔性単結晶を利用した異方的能動輸送

研究課題名(英文) Anisotropic Active Transport by Photo-responsive Porous Single Crystals

研究代表者

佐藤 弘志 (SATO, HIROSHI)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：20598586

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではアゾベンゼン部位を有する配位子を用い、結晶性かつミクロ孔を有する配位高分子の合成に成功した。結晶性細孔表面におけるアゾベンゼンの異性化効率を定量するとともに、極性変化に応じて吸収スペクトルを変化させることが知られている色素を用い、光異性化に伴う細孔内の極性変化を明らかにした。また、二酸化炭素およびアルゴン吸着測定により、極性変化が分子吸着特性に与える影響を明らかにした。本成果は、ミクロ孔における極性変化と細孔機能の相関を明らかにすると共に、新規応答性細孔の設計指針を与えるものである。

研究成果の概要(英文)：We demonstrated the impact of photo-switchable polarity on the guest accommodation in a Zr-based MOF containing azobenzene pendants (AzoMOF). Upon exposure to light or heat, the azobenzene moieties in this AzoMOF exhibit a reversible and reproducible switching behavior in the crystalline nanopores. The prominent polarity alteration induced by cis/trans isomerizations of azobenzene groups is visualized for the first time directly by using the polarity-sensitive dye erythrosine B as a molecular probe. This remarkable change of polarity in the crystalline nanopores is further reflected on the sorption events of CO<sub>2</sub> in the AzoMOF. Our findings therefore shall provide a more profound understanding of the photochemical behavior of azobenzene moieties in porous crystalline materials.

研究分野：錯体化学

キーワード：光異性化 アゾベンゼン 細孔 極性変化 配位高分子

1. 研究開始当初の背景

光によってナトリウムイオンやプロトンの効率的輸送、すなわち異方的かつ能動的な物質輸送を可能にするタンパク質が存在する(図1)。この光応答タンパク質が異方的な能動輸送を実現するために取った戦略は、「光に応答する異方的な動的空間を作り上げる」という点に集約される。

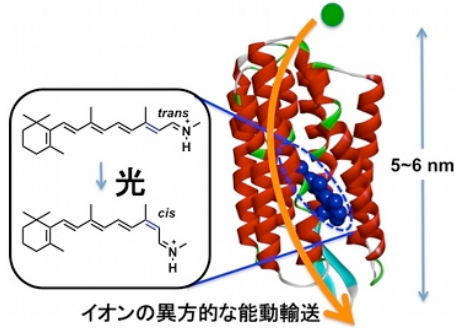


図1 光駆動イオンポンプ

一方、多孔性配位高分子(PCP)は、金属イオンと有機配位子の配位結合に立脚したマイクロ孔結晶材料である。配位結合の柔軟性を活かし、マイクロメゾ-マクロ領域にわたるサイズ制御および形態制御を合理的に行うことが可能となりつつある(Reboul *et al. Nature Mater.* 2012)。本申請者は、PCPの設計性の高さを活かし、光照射によって細孔内表面の化学的性質を劇的に変化させる(*Nature Mater.* 2010)こと、光誘起構造変化により吸着挙動を制御する(*Chem. Commun.* 2012)ことに成功している。それら光応答性細孔の研究を行う中で、「結晶が有する異方性」と「光に応答する動的空間」から、「異方的な動的空間を構築し、多孔性単結晶による物質の能動輸送が可能となる」との着想に至った(図2)。

2. 研究の目的

本研究では以下の3段階のステップを通じ、「光に応答する多孔性単結晶を利用した異方的能動輸送」を目指した。

(1) 光応答する細孔を有する多孔性単結晶を合成し、光によるマイクロ孔のサイズ・形状変化および細孔表面の物性変化を明らかにする。

(2) 光に応答するマイクロ孔中で物質がどのように拡散していくかを明らかにする。

(3) 光に応答する多孔性単結晶のサイズ・形態制御お

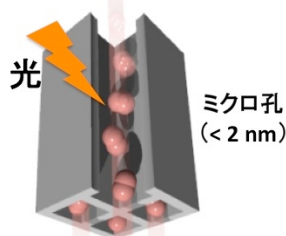


図2 本研究目的の概念図

よび異種材料とのハイブリッド化により、マイクロ-メゾ-マクロ領域での能動的物質輸送を実現する。

3. 研究の方法

(1) 光に応答して構造を変化させる有機配位子を用いて多孔性結晶合成を行う。

(2) 光誘起構造変化と物質輸送現象の相関を明らかにするために、結晶構造解析、光異性化効率の定量および吸着測定を行う。

(3) 試料の結晶性やサイズを変化させ、異性化挙動や吸着挙動への影響を調べる。

4. 研究成果

(1) 紫外光照射によって構造的、化学的性質を可逆的に変化させるアゾベンゼンを組み込んだカルボン酸系有機配位子を設計するとともに、水に対して高い安定性を有するジルコニウムクラスターをユニットとするPCPの設計を行った。続いて、目的配位子をグラムスケールにて合成し、ジルコニウム塩と種々の条件で反応させることにより、目的とするアゾベンゼンユニットをフレームワークに組み込んだPCP単結晶の作成に成功した。単結晶X線構造解析(図3)、熱重量分析測定より、得られた単結晶の構造および安定性を評価した。

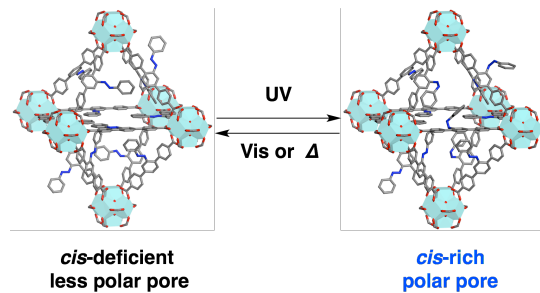


図3 アゾベンゼンを細孔内にぶら下げたPCP結晶(単結晶X線構造)および光異性化による細孔内極性変化

また、配位子のみとPCP結晶の光異性化挙動を紫外可視吸収スペクトル測定および<sup>1</sup>H NMR測定(図4)により調べたところ、いずれの場合も可逆的な異性化挙動を確認できた。

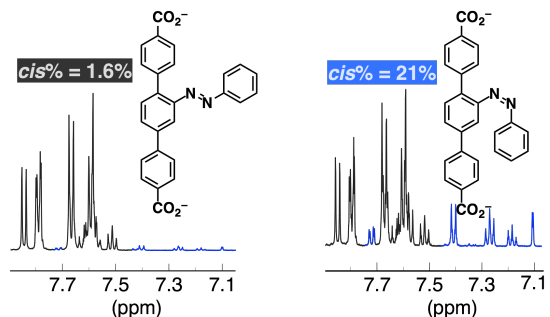


図4 <sup>1</sup>H NMR スペクトル測定によるPCP結晶内での光異性化効率の定量

(2) 細孔壁に導入したアゾベンゼン部位の光異性化効率とそれに伴う極性変化を、極性に敏感に応答する色素分子を用いてスペクトル変化として捉えることに成功した。具体

的には、高極性環境下で吸収極大が短波長シフトすることが知られている色素分子 (erythrosine B) を取り込ませた PCP の紫外可視吸収スペクトル測定を行ったところ、紫外光照射を行った PCP 結晶中と未照射の結晶中とは、吸収極大が明らかに変わること、いったんゲスト分子を取り込ませたのちに紫外光照射を行うと段階的に細孔内極性を変化させられることを見いだした (図 5 a)。また、アゾベンゼンを含まない PCP 結晶では、紫外光照射によるスペクトル変化は全く観測されなかった (図 5 b)。本研究は、PCP が与えるマイクロ孔内の極性変化を直接捉えた初めての例である。

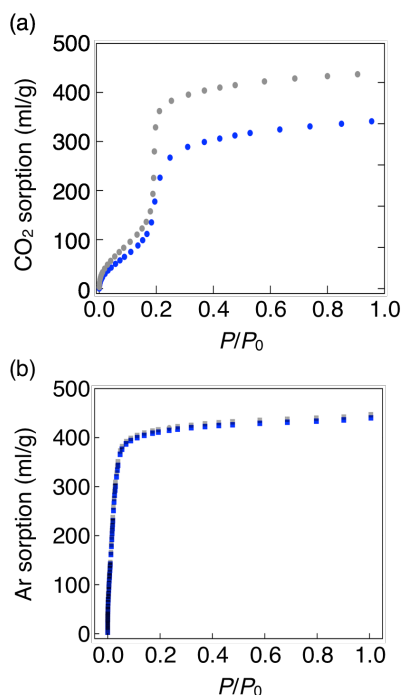


図 4 Erythrosine B の吸収極大変化 (a) アゾベンゼンユニットを組み込んだ PCP。pink dots: 可視光照射によって  $cis\% = 20\% \rightarrow 6\%$  と変化させた試料。black dots:  $cis\% = 2\%$ ; red dots:  $cis\% = 6\%$ ; blue dots:  $cis\% = 21\%$  (b) アゾベンゼン部位を持たない PCP

(3) 細孔内極性変化がガス吸着挙動に与える影響を調べる目的で、二酸化炭素 ( $CO_2$ ) およびアルゴン (Ar) 吸着測定を行った。 $CO_2$  吸着等温線 (195 K) 測定において、アゾベンゼンを組み込んだ PCP は 2 段階の吸着ステップを示した。UV 照射により  $cis\% = 21\%$  とした試料については、2 段階目の  $CO_2$  吸着量が顕著に減少した。また、光照射前後で吸着速度測定を行ったところ、UV 照射後には  $CO_2$  吸着速度が明らかに遅くなっていることを確認した。一方、Ar 吸着等温線 (87 K) においては、光照射の有無による吸着特性変化は観測されず、吸着速度測定においても変化は見られなかった。これらの結果は、先の色素を用いた実験同様、細孔内の極性変化が吸着機能に顕著な影響を与えていることを示している。

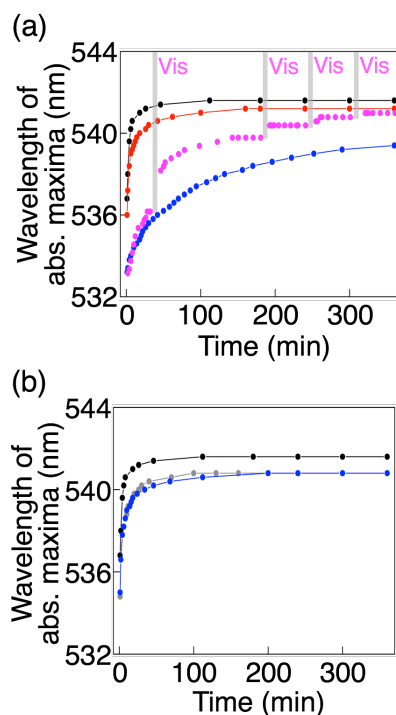


図 5 光照射が吸着機能に与える影響。(a)  $CO_2$  吸着等温線 (195 K) . Gray dots:  $cis\% = 1.6\%$ . Blue dots:  $cis\% = 14.5\%$ . (b) Ar 吸着等温線 (87 K) . Gray dots:  $cis\% = 1.6\%$ . Blue dots:  $cis\% = 14\%$ .

(4) 光に応答して極性を変える結晶性多孔体の構築に成功したことから、高次構造体の構築に向けた結晶性および結晶サイズ制御を試みた。結晶サイズ・結晶性を同時に制御する方法として、PCP 合成時に用いる溶媒 (DMF) への添加剤として、酢酸および水を添加したところ、サイズおよび結晶性の著しい変化が認められた。これら結果は、今後の脂質膜との複合化や異方的メゾ構造体への展開に向けて重要な知見である。

## 5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 4 件)

- ① 黄虎彪, 佐藤弘志, 相田卓三、Photo-switchable polarity in the crystalline nanopores、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月、京都
- ② 吉永宏佑, 佐藤弘志, 相田卓三、Photochemically Reactive Metal-Organic Frameworks、International Supramolecular System Symposium (ISSS) 2015、2015 年 9 月、長春 (中国)
- ③ 黄虎彪, 佐藤弘志, 相田卓三、On-Demand Water Adsorption in Photoresponsive Metal-Organic Frameworks、Gordon Research Conference: Artificial Molecular Switches & Motors、2015 年 6 月、イーストン (USA)
- ④ 松井俊弥, 佐藤弘志, 相田卓三、光に反応する結晶性ナノ空孔の構造と機能、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月、京都

[その他]

ホームページ等

[http://macro.chem.t.u-tokyo.ac.jp/Group\\_Leaders\\_and\\_Postdocs\\_JP/Hiroshi\\_SATO\\_JP.html](http://macro.chem.t.u-tokyo.ac.jp/Group_Leaders_and_Postdocs_JP/Hiroshi_SATO_JP.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

佐藤 弘志 (SATO, Hiroshi)

東京大学大学院工学系研究科・講師

研究者番号：

20598586