

令和 2 年 7 月 1 日現在

機関番号：32403

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K05756

研究課題名(和文) ポルフィリン配位高分子ナノチャンネルへの分子導入・配列制御に基づく新規機能開拓

研究課題名(英文) Molecular arrangement control and function development utilizing one-dimensional porous coordination polymers based on Metalloporphyrin

研究代表者

秋田 素子 (Akita, Motoko)

城西大学・理学部・教授

研究者番号：30370125

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：トランス位に配位部位である4-ピリジル基を有するポルフィリン11種を合成し、遷移金属イオンとの溶媒熱合成を行うことにより、一次元細孔を有する多孔性配位高分子(PCP)11種類を得た。得られたPCPの一次元細孔内部には溶媒分子が一次元配列していることが単結晶X線構造解析により明らかになった。熱測定により合成したPCPの骨格が350℃まで安定に存在すること、空孔内部には水分子が可逆的に吸脱着し、その吸脱着挙動が一次元細孔内部の環境により異なることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

トランス位に4-ピリジル基をもつテトラアリアルポルフィリンの合理的かつ高収率な合成法を確立した。ポルフィリンは超分子構造体の構成要素として多用されている化合物群であることから、合成法の確立によりこの分野の発展に寄与できると考えられる。また、熱的に安定な多孔性配位高分子の空孔内部の環境を配位子の設計により変化させ、それにより異なる水分子の一次元配列および吸脱着挙動を実現したことから、新たな一次元性物質を合成するテンプレートとして利用できる可能性を見出した。

研究成果の概要(英文)：Porous Coordination Polymer (PCP) is a material with a porous coordination network structure composed of metal ions and organic ligands, and is expected to be applied to gas adsorption, separation technology, catalysts, etc. Porphyrins form stable complexes with many metal ions and can introduce an interaction site such as a coordination bond in a peripheral portion, thus they are used as a component of various PCPs. we synthesized eleven porphyrins having two pyridyl groups at 5, 15-position as ligating sites. The reaction of Mn(II) with these porphyrins under solvothermal conditions produced PCPs. In all cases, the single crystal X-ray structural analysis revealed these PCPs had isostructural hexagonal type networks possessing channels occupied by solvent molecules. Thermogravimetric analysis of PCPs revealed the guest molecules were liberated below 100 °C and the crystal lattice was stable up to 350 °C. The vacant PCPs were rehydrated fully or partially in a constant flow of air.

研究分野：構造有機化学

キーワード：多孔性配位高分子 一次元fチャンネル 溶媒熱合成 ポルフィリン 包接体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年の多孔性配位高分子 (PCP), 金属有機構造体(MOF)化学の発展はめざましく、ガス貯蔵・ガス分離、触媒反応、高分子の選択的合成など多彩な機能を有する PCP, MOF が報告されている。これらはいずれも PCP, MOF の骨格が形成する「空間そのものが示す機能」に着目し各方面への応用を図ったものである。これに対し本研究では、PCP, MOF の新たな機能開拓の方法として「空間に閉じ込められた分子が示す機能」に注目し、分子を規則的に配列させるために配位高分子のナノチャンネルを用いることを考えた。金属錯体がつくり出す一次元チャンネル内に水素結合ドナーとアクセプターを取り込ませプロトン伝導性を発現させた例、カーボンナノチューブ内に水分子を配列させ、強誘電性を発現させた例はあるが、本研究のように PCP の内部空間を活用した例は未報告であった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、構造設計可能な配位高分子化合物を用いて一次元ナノチャンネルを合成し、その内部空間に配列された分子により機能を発現させることである。具体的には、トランス位に配位部位としてピリジル基をもつポルフィリンを配位子として用い、チャンネル内に水分子を包接する PCP を合成し、誘電性・プロトン伝導性の発現を目指した。

3. 研究の方法

図 1. (a) に示すトランス位にピリジル基を持つ金属ポルフィリンを構成単位とした(b)に示すような一次元チャンネル構造をもつ PCP を合成し、一次元細孔内部にとりこまれたゲスト分子による機能発現を目指した。PCP の構成要素であるポルフィリンとしては、図 2. に示す一連の 5,15-ジ(4-ピリジル)ポルフィリン $1_H_2 \sim 9_H_2$, 空孔サイズを拡大するためにメソ位の置換基を無くした 10_H_2 , 5,15-位のピリジル基の腕を伸ばした 11_H_2 を合成した。PCP の合成には主に溶媒熱合成法を用いた。溶媒熱合成法は沸点よりも高温・高圧の溶媒存在下で行う化合物合成法であり、通常結晶化条件で生えられない準安定相が合成可能である、溶媒に難溶な有機化合物も可溶化できるなど、機能性錯体の構造構築に利点が多いことからこの方法を用いた。得られた単結晶の構造決定は単結晶 X 線構造解析により行った。1 次元チャンネル構造をもつ PCP が得られた場合には、TG-DTA 測定及び温度可変の単結晶 X 線構造解析により、包接された水分子の吸脱着挙動について検討した。

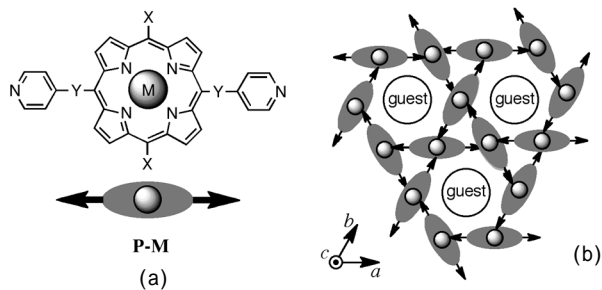
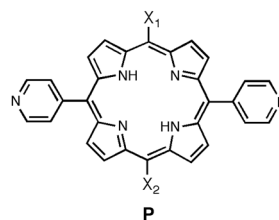


図 1.

4. 研究成果

$1_H_2 \sim 9_H_2$ はピロールと対応するアルデヒドからそれぞれ収率 1.7-28% で合成した。ただし 9_H_2 については、ヒドロキシ基をアセトキシ基で保護した化合物 10_H_2 を合成し、次に述べる溶媒熱合成の条件下で脱保護し 9_Mn とした。本研究の研究成果の一つは、このようにトランス位に 4-ピリジル基をもつ一連のテトラアリアルポルフィリン類の合理的かつ比較的高い収率の合成法を確立したことである。

$1_H_2 \sim 8_H_2$ および 10_H_2 と酢酸マンガ四水和物を用いた溶媒熱合成により、目的の一次元チャンネル構造をもつ PCP $1_Mn \sim 9_Mn$ が得られた。溶媒としてエタノール-水混合溶媒を用い、塩基として DMF を用いた条件で良質な結晶が得られ、条件により目的の一次元チャンネルを有するもの、チャンネルを有さないものが作り分けられることができた。この一次元チャンネル構造の構築手法を確立したことが本研究の第二の研究成果である。得られた一次元チャンネル内にはいずれも溶媒分子が包接された構造をとっていた。例として、 $1_Mn(EtOH)(H_2O)_2$ の単結晶 X 線構造解析の結果を図 3. に示す。溶媒分子であるエタノールと水は、一次元チャンネル内で互いに水素結合しており、一次元に配列していた。



- 1_ H₂: X₁ = X₂ =
- 2_ H₂: X₁ = X₂ =
- 3_ H₂: X₁ = X₂ =
- 4_ H₂: X₁ = X₂ =
- 5_ H₂: X₁ = X₂ =
- 6_ H₂: X₁ = X₂ =
- 7_ H₂: X₁ = X₂ =
- 8_ H₂: X₁ = X₂ =
- 9_ H₂: X₁ = X₂ =

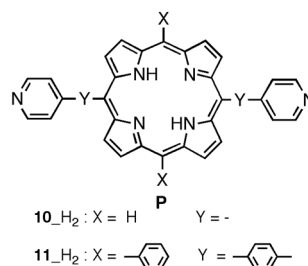


図 2.

1_Mn(EtOH) (H₂O)₂ の室温から 450 までの TG-DTA 測定の結果、70 付近から質量の減少が見られ、一次元チャンネル内の溶媒分子の脱離に対応した。さらに温度を上昇させると 350 付近で急激な質量減少と吸熱ピークが見られ、分解に対応した。以上より、この PCP の一次元チャンネル構造は 350 付近まで安定な非常に堅牢な構造であることが分かった。続いて 1_Mn(EtOH) (H₂O)₂ の TG-DTA 測定を空気流下、室温から 100 までの昇温と 100 から室温までの降温を 1 サイクルとして複数回繰り返す測定を行ったところ、昇温によって溶媒が脱離し、降温過程では空気中の水分子を吸着してほぼ元の質量に戻ることが分かった。この水分子の吸脱着は再現性があり、吸着した水分子は 1_Mn 一分子あたり三分子であった。この昇温による溶媒分子の脱離と降温による空気中の水分子の再吸着は、温度可変単結晶 X 線構造解析によっても確かめられた。すなわち、水以外の溶媒分子を包接した一次元ナノチャンネルも昇温して溶媒を脱離させた後、水分子を再吸着させれば、チャンネル内に水分子の一次元鎖を形成させることが可能であるといえる。この再吸着された水分子は、水素結合により空孔内で一次元鎖を形成しており、プロトン伝導性を示す可能性があることが示唆された。さらに、前述した水分子の吸脱着挙動は一次元チャンネルの内側を向く置換基の種類によってことなり、チャンネル内の環境が疎水性のより高い 3_Mn, 6_Mn, 7_Mn では水分子の再吸着は全く起こらなかった。一方、2_Mn, 4_Mn, 5_Mn, 8_Mn, 9_Mn では部分的な吸着が見られた。このように、一次元チャンネルの空孔内部の環境の違いにより、水分子の吸脱着挙動に違いがみられることが明らかになった。

一方、空孔サイズの拡大を目標として合成した 10_H₂, 11_H₂ と金属酢酸塩との溶媒熱合成では、一次元ナノチャンネルを有する目的の PCP は得られなかった。また、プラーレンとの共結晶化を目指して、10_H₂, 11_H₂ とプラーレン、金属酢酸塩を用いた拡散法による単結晶化を試みたが、いずれの場合の粉末試料の生成にとどまり、構造決定には至らなかった。

以上のように、本研究の目的とする一次元チャンネル内に水分子が配列した一連の PCP の合成方法の確立とチャンネル内水分子の配列の決定に成功した。しかしながら、研究期間内に誘電性・プロトン伝導性等の電子物性の測定には至らなかった。

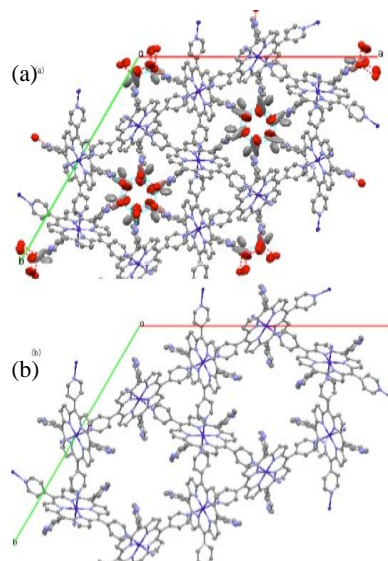


図3. (1-M)₆(solvent)_nの結晶構造
 (a) virgin sample, 93 Kで測定
 (b) 343 K, N₂, 2h吹付後 173 Kで測定
 単結晶を保ったまま溶媒が脱離する

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 安達裕紀、秋田素子
2. 発表標題 ソルボサーマル法による一次元ナノチャンネルを有する金属ポルフィリン超分子の合成と構造決定
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 安達裕紀、秋田素子
2. 発表標題 5,15-ジ(4-ピリジル)-10,20-ジアリアルポルフィリンを構成要素とする多孔性配位高分子の溶媒熱合成
3. 学会等名 第99日本化学会春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 安達裕紀、鈴木光明、秋田素子
2. 発表標題 ソルボサーマル法による金属ポルフィリン超分子の合成と構造決定
3. 学会等名 第11回有機 電子系シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 宮本吉佳哉、秋田素子
2. 発表標題 5,15-ジ(4-ピリジル)-10,20-ジアリアルポルフィリンを構成要素とする多孔性配位高分子の合成
3. 学会等名 第11回有機 電子系シンポジウム(秩父)、2017年12月
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 花井章博、秋田素子
2. 発表標題 溶媒熱合成法を用いた金属ポルフィリン配位高分子の合成とその包接挙動
3. 学会等名 第25回有機結晶シンポジウム
4. 発表年 2016年

〔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