

研究報告書

「超活性種の自在発生による未知化学種の実現と吸着・物質科学の新展開」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成26年10月～平成30年3月

研究者: 松田 亮太郎

1. 研究のねらい

多孔性金属錯体(PCP: Porous Coordination Polymer)のナノ空間は、単純なガス吸着可能な場として、多くの研究がなされてきたが、新反応、新物質、新分子凝集体を創製する場としてとらえた研究は限られている。PCPは様々な有機配位子と金属イオンから構築される結晶性の化合物であるため、規則的かつ均一な構造のナノ空間を有しており、そのナノ空間の表面の性質や形状は様々に変えられる。さらに、PCPのナノ空間は外部から分子がアクセスできるが、結晶表面近傍の空間よりも結晶内部の空間の方が圧倒的に多いので、そのナノ空間は外界からほぼ孤立しており、ナノサイズレベルで立体的に制限された特殊な空間である。このような特異な空間は従来のガス吸着の化学においても魅力的なものではあるが、新たな化学反応場や新物質創製の場としても非常に興味をもたれるものである。

本研究ではこのような背景のもと、化学的な活性種に着目し、「活性種をPCPのナノ空間に置いたとき、どのような科学が展開できるか？」という視点で研究を立案したものである。化学的活性種は反応化学、触媒化学、生命科学、吸着化学、物性科学において、重要な役割を果たしており、しばしば分子変換や分子移動現象を理解するうえで鍵となる。しかしながら化学的活性種の多くは本質的に不安定であり、高度に組織化された生体分子中においてしか役割を発揮できなかったり、反応系中で非常に短寿命しか存在できないため、その活性種の利用が限定されていたりする。本研究課題では、通常空間では安定に存在し得ない超活性種をナノ空間中に規則的あるいは階層的に発生させ、空間中に取り込まれたゲスト分子との相互作用によって、未知の化学種を創出し、未知化学種発生のプロセスに基づく吸着化学や分子変換化学へ展開するとともに、未知化学種を利用した新物質創製のプラットフォームを創出するガイドラインを得る事を研究のねらいとした。

2. 研究成果

(1) 概要

研究のねらいに述べたように、ナノ空間の特異性を利用した、新反応、新物質、新分子凝集体の創製を念頭に、以下の3つのテーマを柱に研究を行い成果を得た。

研究テーマ A 「ナノ空間における超活性種の光発生」

研究テーマ B 「ナノ空間中での未知化学種の創出」

研究テーマ C 「ナノ空間の光反応場としての応用」

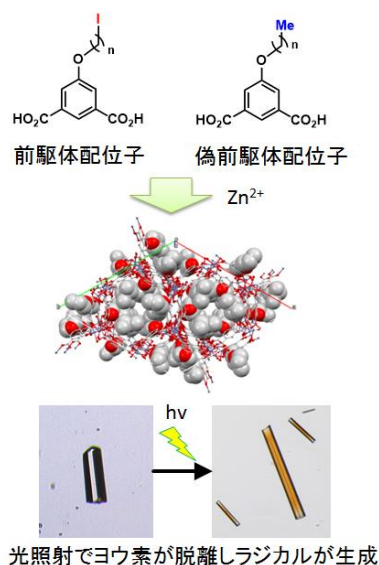
研究テーマ A では、ナノ空間内で非常に活性な化学種として知られるラジカル種やカルベン種を光照射によって細孔内部に自在に発生させることに成功した。また光活性化させた物質はマイクロ孔物質にもかかわらず、メソ孔物質でみられるような吸着挙動を示すことを明らかにした。研究テーマ B では、細孔内部の表面に活性種である、非配位状態の窒素原子を露出させたナノ空間を作り、この窒素原子を起点として、「アセチレン六量体クラスター」が生成することを見出し、X 線構造解析によってその状態を可視化した。また、クラスター化によって疑似的なゲート型吸着を実現できることを発見した。研究テーマ C では、ナノ空間を新しい光反応場として利用することを多角的に検討した。ジアリールエテン部位を骨格に組み込んだ PCP では、光による空間構造変換と、それに基づく吸着機能変換を実現した。また[2+2]光環化付加反応に着目し、ナノ空間内で系統的な反応を実施したところ、芳香環とビニル基の間で環化付加反応するという、非常に特殊な反応が進行することを確認し、この反応によって、ナノ空間で合成可能な新分子を創出した。

(2) 詳細

研究テーマ A 「ナノ空間における超活性種の光発生」

ナノ空間内で非常に活性な化学種であるラジカル種を発生させ、そのラジカル種が規則正しく配列した新しいナノ空間物質を創製した。また、この光活性化によって、吸着能をスイッチできることを実証した。さらに、光活性化後の物質はマイクロ孔細孔物質にもかかわらず、従来 2nm 以上のメソ細孔物質によって見出されるようなヒステリシスを伴った分子吸着挙動を示すことを発見した。以上のように光活性種を発生させるという本テーマの目的を達成し、さらにそれに基づく吸着能変換という新しい機能を見出した。

ラジカル種のような、非常に活性な化学種を PCP のナノ空間内に付与するためには、従来型の合成手法では不可能であった。そこで、本研究課題ではまず、活性種の前駆体となるヨウ化アルキル基を有するイソフタル酸配位子(前駆体配位子)を設計して、これを用いて PCP を合成し、その後光照射によってヨウ素をかい離させ、ラジカル種を発生させる戦略を用いた。実際に新規に合成した PCP は開口径が約 0.8nm の蜂の巣状の 1 次元ナノ空間を有し、ヨウ素が空間に張り出した構造であった。これに、光照射をするとヨウ素の脱離に伴った結晶の色の変化が観測された。また、本課題で ESR そ



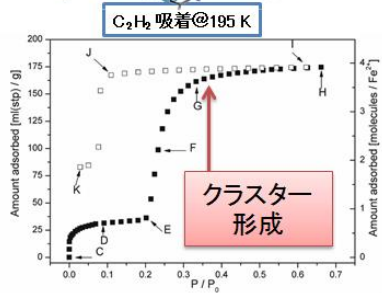
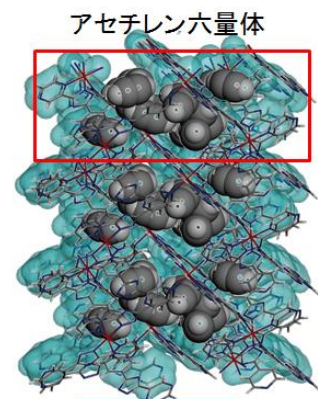
の場測定システムを開発し(*J. Phys. Chem. C* 120, 27462 (2016).)このシステムによって、ラジカル種の発生を確認した。配位子中のヨウ化アルキル基の鎖長を様々に変化させ、発生したラジカルがナノ空間内で失活しないような、空間構造の検討を行った。また、ヨウ素を有しない偽前駆体配位子を結晶骨格中に配列させた物質を合成し(特許出願中/出願番号: 2017-13527)、アルキル鎖長が 2 で偽配位子を 90%含有する PCP において、光照射によって、吸着挙動をスイッチでき、ヒステリシスのある吸着挙動を示すことを明らかにした。また、上記の成果をもとにジアゾ基を有する配位子を前駆体とすることで、超活性種であるカルベン種をナノ空間に発生させ、室温で安定に維持できる事も発見した。

本テーマで実現した、ラジカル種をナノ空間内で安定に発生させる技術は触媒反応などへ応用することが期待される。また、ミクロ孔物質によって、メソ孔のような吸着挙動を示す物質に関しては、メカニズムを明らかにすることで、従来の細孔物質のカテゴリーにない、新しいカテゴリーに分類される物質群となるものと期待される。

研究テーマ B 「ナノ空間中での未知化学種の創出」

細孔内部の表面に、活性種である非配位状態の窒素原子を露出させた新規のナノ空間物質を合成し、この窒素原子を起点としてナノ空間内に未知の化学種といえる「アセチレン六量体クラスター」を作り出すことに成功し、X 線構造解析によって可視化した。また、本物質はゲート型と呼ばれる吸着現象を示すことも発見した。ゲート型吸着は従来、PCP の動的構造特性に起因するものと理解されてきたが、活性種を起点とした分子クラスター化によってもゲート型様の吸着が実現できること示す重要な現象を発見し、当初期待していた成果を得ることができた。(*J. Am. Chem. Soc.* 137, 15825 (2015))。

吸着等温線はその形状によって、国際純正・応用化学連合 (IUPAC) で I 型から VI 型までに分類されている。近年 PCP においてみられるゲート型吸着はそのどれにも当てはまらない新しい型の吸着として、基礎学術および応用利用の両面から注目されている。このゲート型吸着の発現機構は、PCP の動的構造変化によって実現されるものとして、研究が進んでいる。しかしながら本研究課題では活性サイトを利用することで、分子クラスター形成を誘起し、それによって高相対圧下においてゲート型吸着のような急激な分子捕捉が可能であることを明らかにした。この新しいメカニズムによる疑似的なゲート型吸着が、従来型のものと比較して優れている点は結晶のマクロスコピックな体積変化が小さいことである。吸着剤として利用するには、容器内に PCP を充填する必要があるが従来型のソフト PCP では、この体積変化が大きく、容器に対する負荷がかかるため、社会実装に向けた取り組みの中で大きな課題であった。本研究ではそれを克服することが可能であることを示すものであり、この結果を契機に層状物質や他の活性サイトを有する化合物でもマク

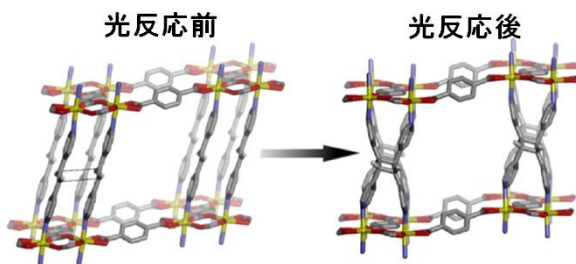


口な体積変化の小さいゲート型吸着を発見している。(J. Am. Chem. Soc. 139, 904 (2017), Angew. Chem., Int. Ed, 2017 submitted)

研究テーマ C 「ナノ空間の光反応場としての応用」

PCP ナノ空間をあらたな光反応場として応用する検討を行った。ジアリールエテン部位を PCP 骨格に組み込み、配位子内開環・閉環反応を利用して、空間構造変換を実現した(Nat. Commun. 2017 8)。また、スチリルピリジン骨格を空間内に配列させ、配位子間距離をゲスト分子で制御することにより、その[2+2]光環化付加反応を制御することに成功した。特に、ベンゼン環とビニル基が環化付加反応を起こす特異な反応を見出し、それによって、まさに未知の化学種である分子を見出した。さらに、光増感作用を示す配位子を組み込んだ PCP を合成し、光照射により溶存酸素を除去可能な新物質を創製した。以上のように本テーマの目的を十分に達成した。

PCP のナノ空間に捕捉された分子や、ナノ空間形成のために組み込まれた分子は、外の空間から孤立し、立体的な制限による負荷をうけ、特殊な状態に置かれている。従って、ナノ空間ではこれまで見られない未知の化学反応を開拓することが期待され、この観点から反応探索を行った。1)ジアリールエテンは光によって分子内開環・閉環反応が可能な機能性分子として知られている。このジアリールエテン部位を有する配位子を硬い PCP 骨格に組み込んだ場合、立体規制のため通常起こる反応が起こらなくなるが、柔らかな PCP 骨格の場合は反応が進行し、吸着挙動を変化させられることを明らかにした。2)炭素-炭素二重結合を有する 2つの分子は光照射によって分子間で二量化してシクロブタン環を形成するが、その反応性は二重結合間の距離および配向に大きく依存する事が知られている。本研究では PCP 骨格中に二重結合を有する 1,2-Di(4-pyridyl)ethylene (bpe)や 4-styrylpyridine (4sp)を組み入れ、ナノ空間内でどのような反応が実現されるか検討を行った。まず、bpe を組み込んだ PCP では、bpe が分子両末端で固定され、その炭素-炭素二重結合部位の距離を適切に配置することにより、結晶状態で[2+2]光環化付加反応が進行することを見出した(J. Am. Chem. Soc. 138, 3022 (2016))。一方、4sp を組み込んだ PCP では、ゲスト分子が存在しない状態では、bpe の場合と同様に、炭素-炭素二重結合間距離が十分近くなり、定量的に反応が進行しシクロブタン環が形成された。特筆すべきは、通常の場合には 4種類の異性体が同時に生成することが報告されているが、PCP 内では特異的に単一の分子が生成した。さらに、DMF 等のゲスト分子を取り込ませると、2つの 4-styrylpyridine 間の距離が変化し、炭素-炭素二重結合とベンゼン環との間で結合が生成することを見出し、新分子の合成に成功した。3)酸素は光増感剤によって基底三重項から励起一重項に励起されることが知られている。また、その酸素分子は反応活性であることが知られている。本研究では光増感作用を有し、かつ光反応活性な有機配位子を設計して、PCP を構築し、光増感・酸素励起・酸素捕捉をナノ空間内で効率的に行うことで、液体中の溶存した酸素を捕捉・除去することが可能な新物質を創製した。



bpeのナノ空間における[2+2]環化付加反応

3. 今後の展開

本研究課題では、PCP の特異なナノ空間(外部から隔絶され、ナノサイズレベルで立体的に制限された空間)を用いて、新反応、新物質、新分子凝集状態を見出すことができた。従来の反応場で実現できないことが、ナノ空間を反応場として利用することで、未知の物質を合成できることを実証した。今後は、どのようなナノ空間を設計すれば、目的の反応が実現できるかを明確化していくことで、ナノ空間を利用した物質合成化学が幅広く展開されるものと期待される。また、本研究において、ラジカルやカルベンといった不安定な化学種でも、ナノ空間内に閉じ込めることで、安定にその状態を維持できることを示した。通常的环境下では利用できなかった不安定種を含むナノ空間物質を新たな機能性材料として応用することも期待される。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

外部から隔絶され、ナノサイズレベルで立体的な制限をあたえる PCP のナノ空間を、新反応、新物質、新分子凝集体を創製する場としてとらえ、新しい化学の学問領域を開拓するという目的に対し、各テーマごとに具体的な反応あるいは物質を発見することができ、目的を達成することができた。PCP は錯体化学や構造化学からのアプローチが多くなされてきたため、非常に多くの物質と構造の報告があり、かなり成熟してきた分野と見られるようになってきたが、反応化学や物理化学的な視点での研究は十分なされているとは言い難い。その点で、本研究において PCP のナノ空間が未知物質の合成化学や新しい物性化学において、新たなフィールドとして注目に値するものであることを実証した事は、これまで PCP にかかわってきた分野の研究者のみならず、異分野の研究者からも興味が得られる成果であり、非常に価値のあるものといえる。実際、成果として挙げたベンゼン環の光反応、カルベン種の安定的発生、クラスター化によるゲート吸着は錯体化学の分野でなく、有機化学や物理化学的な観点から大きな驚きをもって評価されるものである。今後は PCP のナノ空間の化学をより一層学際的な連携によって推し進めることで、新学術の創製だけでなくイノベーション創出においても重要になると信じている。ガス吸着材料やガス分離材料としての PCP の応用研究は世界中で行われ、特定の用途に関しては既存材料を代替する技術として確立しつつあり、社会実装への推進速度は、技術的な背景よりも、化石燃料の価格変動等の経済的な影響の方が大きくなっている。一方、本研究で示した、新物質の合成などのシーズは、従来技術の置き換えを目指すものではなく、新技術を示して新しいニーズを掘り起こし、イノベーション創出を目指す事が可能なものであり、そのためには、積極的に広範な産業界に対して本成果を知ってもらうようアプローチする必要がある。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

PCP/MOF ナノ空間を反応場として利用し、バルクとは異なる特異的な化学種/化学状態の

形成を利用した機能発現を目指す研究目的を達成し、これまでの知見を超える成果を生み出しました。不安定な化学種の安定化、立体選択性、特異な吸着等、いずれも学術的に興味深いものであり、関連分野の研究者を引き付ける内容とインパクトのある成果を挙げ、規則的ナノ空間の意義を示しました。研究成果はレベルの高い雑誌に掲載されており、効果的な情報発信も行っています。さきがけ期間中の異動では研究環境が大きく変わり、研究の遂行に困難が生じたと思われませんが、これらを乗り越えた点も評価に値します。今後は新しい研究の方向性、独自性の探索も期待しています。

基礎的な研究課題ですが、新規な化学種や特異的な現象が、従来の材料では不可能とされていた機能を発現した時、社会・経済への大きな波及効果が期待できると思います。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

著者, 発表論文タイトル, 掲載誌名, 発行年, 巻号, 始頁-終頁, その他
1. Y. Zheng, H. Sato, P. Wu, H. J. Jeon, R. Matsuda, S. Kitagawa Flexible interlocked porous frameworks allow quantitative photoisomerization in a crystalline solid <i>Nature Communications</i> 8 (2017)
2. K. Baerwinkel, M. M. Herling, M. Riess, H. Sato, L. Li, Y. S. Avadhut, T. W. Kemnitzer, H. Kalo, J. Senker, R. Matsuda, S. Kitagawa, J. Breu Constant Volume Gate-Opening by Freezing Rotational Dynamics in Microporous Organically Pillared Layered Silicates <i>Journal of the American Chemical Society</i> 139, 904-909 (2017).
3. M. L. Foo, R. Matsuda, Y. Hijikata, R. Krishna, H. Sato, S. Horike, A. Hori, J. Duan, Y. Sato, Y. Kubota, M. Takata, S. Kitagawa An Adsorbate Discriminatory Gate Effect in a Flexible Porous Coordination Polymer for Selective Adsorption of CO ₂ over C ₂ H ₂ <i>Journal of the American Chemical Society</i> 138, 3022-3030 (2016).
4. Y. Ma, R. Matsuda, H. Sato, Y. Hijikata, L. Li, S. Kusaka, M. Foo, F. Xue, G. Akiyama, R. Yuan, S. Kitagawa A Convenient Strategy for Designing a Soft Nanospace: An Atomic Exchange in a Ligand with Isostructural Frameworks <i>Journal of the American Chemical Society</i> 137, 15825-15832 (2015)
5. M. Simenas, R. Matsuda, S. Kitagawa, A. Poepl, J. Banys Electron Paramagnetic Resonance Study of Guest Molecule-Influenced Magnetism in Kagome Metal-Organic Framework <i>Journal of Physical Chemistry C</i> 120, 27462-27467 (2016).

(2)特許出願

研究期間累積件数:1件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

受賞:

2015年4月15日:文部科学大臣表彰 若手科学者賞

基調講演(Keynote Lecture):2件

2016年8月21日:

学会名(場所)「7th International Zeolite Membrane Meeting」(大連/中国)

講演題目「Flexible Coordination Compounds with Efficient Molecular Separation Functions」

2017年7月26日:



学会名(場所)「6th Asian Conference on Coordination Chemistry」(メルボルン/豪州)
講演題目「Functions integration in flexible MOFs for selective gate opening adsorption」

招待講演(Invited Lecture): 16 件