SURE 静岡大学学術リポジトリ
Shizuoka University REpository

カプセル分子に変換する配位高分子の合成と機能

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学 公開日: 2019-05-09 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 近藤, 満 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10297/00026492

様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成　３０　年　　６　月　２０　日現在

機関番号：　１３８０１
研究種目：　基盤研究(C)（一般）
研究期間：　2015～2017
課題番号：　１５Ｋ０５４５０

研究課題名（和文）カプセル分子に変換する配位高分子の合成と機能

研究課題名（英文）Syntheses and functions of coordination polymers that transform to molecular capsules

研究代表者

近藤　満（Kondo, Mitsuru）

静岡大学・グリーン科学技術研究所・教授

研究者番号：８０２５４１４２

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　3,800,000円

研究成果の概要（和文）：カプセル分子に変換する配位高分子として、1,4-bis(imidazol-1-ylmethyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzene (bitb)と臭化銅(II)を反応させ [Cu(bitb)2Br2]を得た。この配位高分子は、過塩素酸イオンを捕捉したM2L4カプセルに構造変化を起こすことが明らかとなった。出発物質の配位高分子、ならびに生成するカプセル分子が水に不溶であるため、水溶液中から選択的に過塩素酸イオンを除去できることが分かった。また、速度論的に安定な配位高分子と、熱力学的に安定な配位高分子を単離し、それらの構造的な安定性と構造変換の活性の関係を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：　For coordination polymers that transform to the molecular capsules, new coordination polymers have been synthesized by using 1,4-bis(imidazol-1-ylmethyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzene (bitb) as bridging ligand. Reaction of CuBr2 with bitb gave [Cu(bitb)2Br2] It has been shown that this compound transforms to M2L4 molecular capsule that trap perchlorate ion within it when their compounds are immersed in an aqueous solution that contains the anion. Because both starting materials and the produced compounds are insoluble in water, the perchlorate ion was selectively removed from the solution.
For other coordination polymers, three new coordination polymers, [Cu(bie)2(MeOH)]SO4, [Cu(bie)2(SO4)]MeOH, and [Cu(bie)(CH3COO)2], have been synthesized by using bis[2-(1H-imidazol-1-yl)ethyl] ether (bie). Compound [Cu(bie)2(SO4)]MeOH is a kinetically controlled compound, while the others are thermodynamically controlled compounds.The structural transformations among them were clarified.

研究分野：　無機化学

キーワード：　配位高分子　カプセル分子　過塩素酸イオン　陰イオン除去　構造変化

１．研究開始当初の背景

陰イオンを認識-捕捉するアニオンホストは、対象イオンの検出、あるいはその定量や分離などに有用であるが、その活性を水溶液中で発現させることは困難とされてきた。これは、陰イオンの認識に利用される配位結合や水素結合が水分子によって、極めて容易に切断されるためである。

これに対して研究代表者は 1,4-bis(imidazol-1-ylmethyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzene（bitb）を架橋配位子に用いて合成した配位高分子が銅イオンと組み合わせることで、水溶液中でさえ過塩素酸イオンを選択的に捕捉したカプセル分子を形成させることに成功してきた。特に、bitb と硫酸銅から合成した配位高分子は水に不溶であるにも関わらず、過塩素酸イオンを含む水溶液に浸すと、このカプセル分子に自発的に変換することを見出してきた。

２．研究の目的

アニオンホストは、配位結合や水素結合を利用して陰イオンを認識する。しかし、これらの相互作用は水分子により容易に阻害されるため、水溶液中で陰イオンを認識-捕捉するアニオンホストの合成は極めて困難である。本研究では、水に不溶な配位子を用いたアニオンホストの自己集積反応を用いて、水溶液中でさえ、アニオンを捕捉したカプセル分子を生成させることに成功してきた。本研究ではカプセル分子に自発的に変換する種々の配位高分子を合成し、水溶液中から陰イオンを選択的に捕捉-除去する新しいアニオンホストシステムを確立する。さらに、架橋配位子に負電荷を持たせることで、正味の電荷が中性な配位高分子を合成し、カプセル内に捕捉される陰イオンと併せて、陽イオンが（対イオンとして）同時に除去されるイオンペアレセプターシステムを実現する。

３．研究の方法

カプセル分子への変換を介して水溶液中の陰イオンを認識–捕捉する配位高分子の合成、およびその活性評価を行う。これまでに確立してきた ClO_4^-, BF_4^- に加え、NO_3^-, SO_4^{2-} および Cl^-などのハロゲン化物イオンを選択的に捕捉–除去しうる配位高分子を合成し、それらの配位子に負電荷を持つ置換基を導入し、電荷が中性の配位高分子を合成する。これらの配位高分子のカプセル分子への変換を利用して、陰イオンとだけでなく陽イオンとの同時除去を実現する。研究期間内に、新しい海水の淡水化技術に応用できる活性を実現する。具体的には、1 mol/L の塩化ナトリウム水溶液（海水の塩分濃度の２倍）から Na^+ と Cl^- を除去し、飲用に十分耐えうる 0.05mol/L 以下（ミネラルウォーター程度）の水を生成できる活性を実現する。

４．研究成果

（１）カプセル型錯体に変換する配位高分子の合成とその変換反応を利用した ClO_4^- の選択的除去

bitb（0.883 g, 1.5 mmol）を DMF（100 ml）に、臭化銅（0.335 g, 1.5 mmol）を水（100 ml）にそれぞれ溶解させ、これらの溶液を一気に反応させ、約一週間静置することで紫色の沈殿として新規配位高分子 $\{[CuBr_2(bitb)_2]\cdot 2H_2O\}_n$(**1**)を収量 691 mg（収率 53 %）で得た。

化合物 **1** の構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにした。この結果、この化合物は、銅イオンを２つの bitb が架橋することで、ジグザグ型の一次元構造を形成し、さらに一次元鎖の間に臭化物イオンを取り込んだ構造を形成していることが明らかになった(Figure 1)。

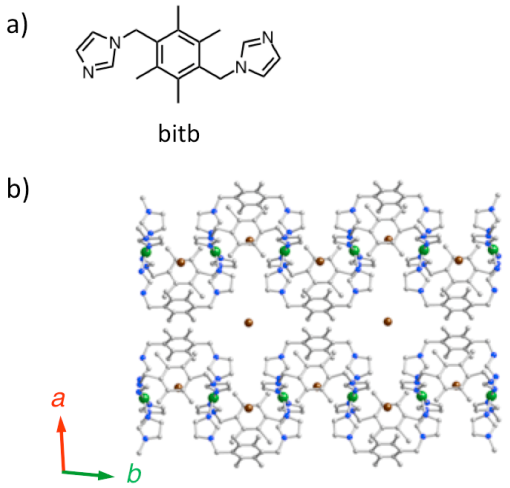


Figure 1. bitb の構造（a)と、配位高分子 **1** の結晶構造（b). 緑；Cu^{2+}、灰色；C、青色；N、茶色；Br^-.

この配位高分子のカプセル分子への変換に伴う、水溶液中からの陰イオンの選択的除去活性を検討した。この配位高分子は水に不溶であるにも関わらず、水溶液中で過塩素酸イオンが存在する場合、この陰イオンを捕捉したカプセル分子 $[ClO_4 \subset Cu_2(bitb)_4(ClO_4)_2]ClO_4$（**2**）に変換することが見いだされた。

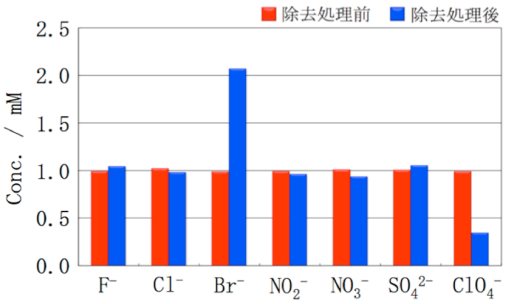


Figure 2. 配位高分子 **1** を種々の陰イオンを含む水溶液に添加し、24 時間反応させた後の各々の陰イオンの濃度変化.

生成したカプセル分子も水で不溶で、かつ過塩素酸イオンを選択的に捕捉するため、種々の陰イオンが共存する水溶液から過塩素酸イオンを選択的に捕捉除去できることが明らかとなった（Figure 2）。

また、bitb と硫酸銅およびチオシアン酸ナトリウムを MeOH / H_2O 混合溶媒中で反応させ、一次元構造をもつ配位高分子 $\{[Cu(bitb)_2(NCS)](NCS)\cdot 2MeOH\cdot H_2O\}_n$（**3**）を得た。この配位高分子も、水溶液中において、過塩素酸イオンとの接触により、カプセル分子 **2** に変換することが見いだされた。過塩素酸イオンの捕捉に対して高い選択性が見られたものの、除去量は、配位高分子 **1** に比べて低いことが分かった。

（２）配位高分子の変換を引き起こすメカニズム

配位高分子からカプセル分子への変換反応を利用して水溶液中から過塩素酸イオンが選択的に捕捉されることが見いだされた。この変換反応は、過塩素酸イオンによって引き起こされている。そこで、カプセル分子が示す過塩素酸イオンの選択的捕捉に対するメカニズムを明らかにした。

架橋配位子に bitb のベンズイミダゾール誘導体、1,4-bis(benzimidazol-1-ylmethyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzene（bitb）（Figure 3a）を硫酸銅と反応させると、カプセルの中と外に硫酸イオンを有するカプセル分子 $[SO_4 \subset Cu_2(bbitb)_4]SO_4$ が得られる。このカプセル分子を、過塩素酸ナトリウム水溶液に数日浸すことで、対イオンとして存在するカプセル分子の外の硫酸イオンのみが過塩素酸イオンと交換した錯体 $[SO_4 \subset Cu_2(bbitb)_4](ClO_4)_2$（**4**）が得られる。

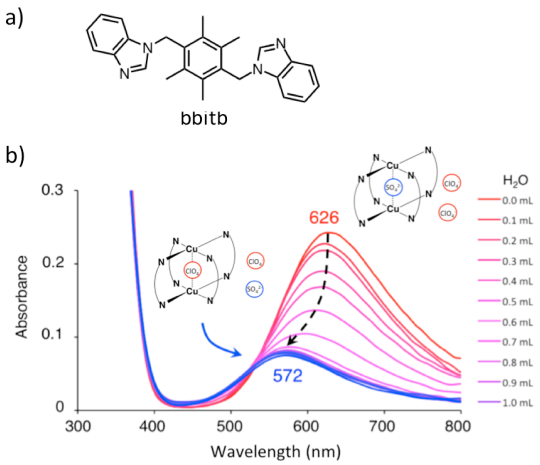


Figure 3. bbitb の構造(a)とカプセル分子 **4** のアセトニトリル溶液に水を加えていった際の分光スペクトル変化(b). 水の添加に伴ったカプセル分子 **4** の生成に由来する短波長シフトが観測される.

このカプセル分子 **4** のアセトニトリル溶液に水を滴下していくと、対イオンの過塩素酸イオンが、カプセル内の硫酸イオンとの交換反応が進行し、銅中心の d-d 遷移のシフトが観測された（Figure 3b）。溶液の成分のおよそ 30%が水になった段階で、反応がほぼ終了した。これは、カプセル分子を取り囲む溶液の疎水性の低下、つまり親水性の増加に伴い、疎水的な表面をもつ過塩素酸イオンが、新水滴な表面をもつ硫酸イオンと交換することを示している。つまり、カプセルを取り囲む環境が親水的になる場合、過塩素酸イオンはより疎水的な環境が強いカプセル内に取り込まれ易くなることを示している。この結果は、カプセル分子の選択的な過塩素酸イオンの捕捉は、その疎水的な空間が過塩素酸イオンに対して高い親和性を示すことに由来することを示している。

（３）カプセル分子が骨格に組み込まれた配位高分子の合成

配位高分子のカプセル分子への変換に伴う過塩素酸イオンの選択的な捕捉−除去は、カプセル分子の疎水的な表面、つまり、カプセル分子が形成する疎水的な空間に由来することが明らかとなった。この効果を確認するために、カプセル分子を組み込んだ配位高分子を合成し、そのカプセル分子とカプセル分子の間に形成される空間を使うことで、水溶液中の過塩素酸イオンを捕捉−除去することに成功した。

配位高分子やカプセル分子は自己集積と呼ばれる過程で選択的に特定の骨格が生成することが多い。配位高分子とカプセル分子という異なる骨格を同一の高分子骨格に組み込むことは非常に困難である。本研究では、試行錯誤の結果、bbitb を塩化銅と反応させることで、このような複合的な構造をもつ配位高分子 $[Cu(bbitb)_2(-\mu-Cl-[Cl\cdot(H2_0)_2 \subset Cu_2(bbitb)_4])]Cl_4$（**5**）を合成することに成功した。

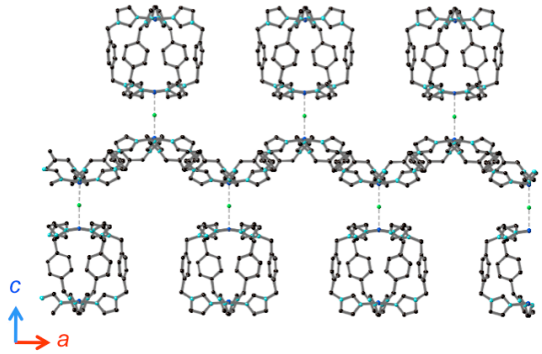


Figure 4. 単結晶 X 線解析により決定した、配位高分子 **5** の基本骨格. bbitb のメチル基を省略して図示.

構造は単結晶 X 線解析により決定した。銅イオンと bbitb により形成された２次元シートの上下に、bbitb と銅イオンから構築さ

れたカプセル分子が、塩化物イオンの架橋を介して結合した構造を取っていることが分かった（Figure 4）。

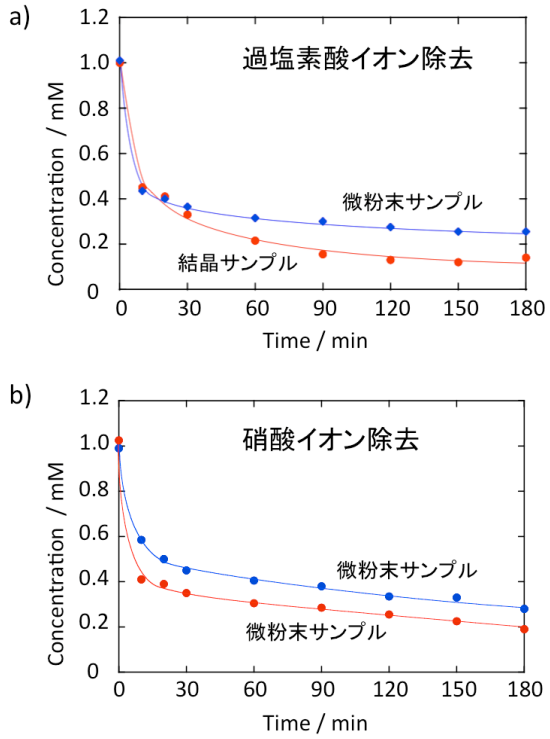


Figure 5. 微粉末サンプルと結晶サンプルを用いた配位高分子 **5** による過塩素酸イオン(a)と硝酸イオン(b)の時間に対する除去過程. 細孔構造をもつため、粒子径が大きい微結晶サンプルでも高い活性を示す.

この配位高分子を過塩素酸ナトリウム水溶液に添加すると、カプセル分子とカプセル分子への空間に過塩素酸イオンが捕捉され、速やかな除去が進んだ（Figure 5）。従来の化合物と異なり、配位高分子 **5** は、固体サンプルをすり潰さなくとも高い除去活性を有し、むしろ結晶サンプルの方が高い活性を示した（Figure 5）。これはこの化合物が多孔性骨格を有している点に由来する。また、研究を重ねて来た一連の化合物と異なり、硝酸イオンの除去に対しても高い活性を示した。硝酸イオンは世界的に、肥料に由来することが多い有害陰イオンで、井戸水を汚染する事例が多いが、この配位高分子 **5** は、自然界の水（陸水）と同様の成分を溶かした水溶液中の硝酸イオンに対しても、同様の除去活性を示すことも明らかとなった。

（4）速度論的に安定な配位高分子と熱力学的に安定は配位高分子の合成と構造変換

速度論的に安定な化合物は、低い活性化エネルギーに依存して生成し、一方熱力学的に安定な化合物は、反応熱に依存して生成する。速度論的に安定な化合物の生成は通常、短時間と低温条件を用いて合成される。

配位高分子の構造は、通常、単結晶 X 線構造解析によって行われる。この解析手法には、固体サンプルを単結晶として得る必要があるが、単結晶の作成には通常、数日以上の反応時間を必要とする。このため、これまで単結晶として単離されてきた配位高分子はほとんどが熱力学的に安定な化合物であった。

柔軟な骨格をもつ架橋配位子 bis[2-(1*H*-imidazle-1-yl)ethyl]ether (bie)(Figure 6a) を硫酸銅と反応させると、プレート状とブロック状の２種類の単結晶が生成することを見いだした。硫酸銅と bie を短時間でバルク合成した際には、このプレート状の化合物が生成し、この反応溶液を数日間加熱すると、ブロック状の化合物がバルク固体として得られることを見いだした。単結晶 X 線構造解析の結果、これらの化合物は、速度論的支配によって生成する配位高分子 $[Cu(bie)_2(MeOH)_2]SO_4 \cdot MeOH$ (**6**)と 熱力学的支配によって生成する配位高分子 $[Cu(bie)_2(SO_4)](MeOH)_2$ (**7**). であることが確認された。

また、酢酸銅と bie をアセトニトリル中で反応させると、３つの一次元鎖が絡まることによる、三重螺旋骨格型の配位高分子 $[Cu(bie)(CH_3COO)_2]$ (**8**) が生成していることが分かった。配位高分子 **6** は単結晶として単離された速度論的支配により生成した配位高分子の最初の例である。

これらの配位高分子の骨格の安定性と機能を評価するために、構造変換に関する活性を検討した（Figure 6）。その結果、配位高分子 **6** と **7** は酢酸イオンの接触により **8** に変換されることが分かった。また、**6** は HSO_4^- との接触に伴い、**7** に変換されるのに対して、同様の条件による **7** から **6** への変換は進行しなかった。また、**8** に HSO_4^- を接触させた結果、速度論的に安定な **6** ではなく、熱力学的に安定な **7** が選択的に生成することを見いだした。

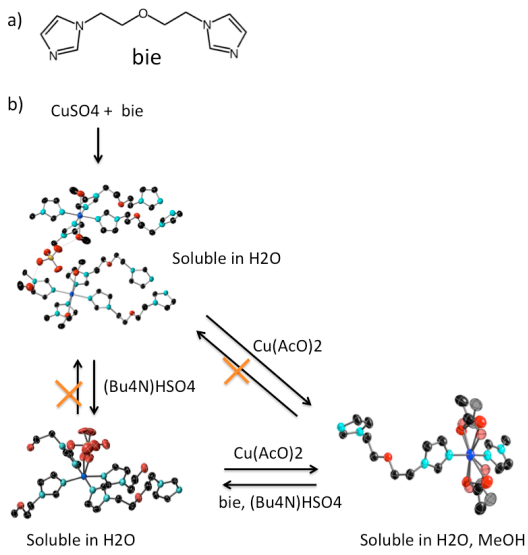


Figure 6. bie の構造 (a)、および配位高分子 **6**、**7**、**8** 間の構造変化

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　4　件）（いずれも研究代表者が責任著者）

① A. Sohmiya, T. Okuyama, R. Suzuki, K. Yamanishi, K. Sugimoto, M. Kondo“Coordination Helical Nano-tubes Constructed by Metal(II) Ions with the Indicator Chrome Pure Blue BX ”（査読有り）Chemistry Letters, 2017, 46, 485-488. [DOI:10.1246/cl.161149]

② E. Sone, M. Sato, M. Mochizuki, C. Kamio, K. Yamanishi, M. Kondo“Cationic M_2L_4 cages for perchlorate removal from aqueous solutions and preferential perchlorate incorporation in hydrophilic solutions”（査読有り）CrystEngComm, 2016, 18, 5004-5011. [DOI: 10.1039/c6ce00267f]

③ E. Sone, M. Sato, K. Yamanishi, C. Kamio, H. Takemoto, M. Kondo, “Self-assembled Construction of a Sheet-type Coordination Polymer Bearing Cationic M_2L_4 Cages: Creation of a Channel-like Space for Removal of ClO_4^- and NO_3^- from Aqueous Solutions”（査読有り）Dalton Trans., 2016, 45, 894-898. [DOI: 10.1039/c5dt03602j]

④ A. Murakami, K. Yamanishi, E. Sone, M. Kondo “ Preferential Removal of Perchlorate ion from Water by Self-assembled Construction of Cationic 3D Coordination Frameworks with Methylene Units ”（査読有り）Chem. Lett., 2015, 44, 1007-1009. [DOI:10.1246/cl.150316]

〔学会発表〕（計　19　件）

① 神尾千洋、曽根絵理子、近藤　満“非対称な内部空間を有するカプセル分子の合成と構造”錯体化学会第 67 回討論会（The 67th JSCC Symposium, 2017 年）

② 福永沙希、鈴木良平、井上達成、近藤 満、“種々のクラウンエーテルを骨格に導入したカプセル型金属錯体の合成と構造”錯体化学会第 67 回討論会（The 67th JSCC Symposium, 2017 年）

③ 成川　遼、近藤　満“ビスイミダゾール型架橋配位子を用いたケージ型錯体の合成と構造”錯体化学会第 67 回討論会（The 67th JSCC Symposium, 2017 年 9 月）

④ 小林斗彌、宗宮晃子、栗島美樹、近藤満“カルボン酸を負電荷サイトにもつ架橋配位子を用いた配位高分子の合成と構造”錯体化学会第 67 回討論会（The 67th JSCC Symposium, 2017 年）

⑤ 宗宮晃子、中山栄希、近藤 満“空配位サイトを細孔内に有する配位高分子の合成と構造” 錯体化学会第 66 回討論会（The 66th JSCC Symposium, 2016 年）

⑥鈴木良平、井上達成、栗島美樹、近藤 満“クラウンエーテルを骨格に組み込んだカプセル分子の合成と構造” 錯体化学会第 66 回討論会（The 66th JSCC Symposium, 2016 年）

⑦ 栗島美樹、鈴木良平、井上達成、近藤 満“イオン対を捕捉したカプセル分子の合成と構造”錯体化学会第 66 回討論会（The 66th JSCC Symposium, 2016 年）

⑧ M. Kondo, “Perchlorate removals from aqueous solutions by M_2L_4 type cage complexes” 42nd International Conference on Coordination Chemistry（2016 年 7 月）

⑨ K. Ishii, S. Koike, M. Sato, M. Kondo, “Syntheses and crystal structures of new M_2L_4 cage type complexes constructed by bis-imidazole type ligands” 42nd International Conference on Coordination Chemistry, Brest, France（2016 年 7 月）

⑩ C. Kamio, E. Sone, M. Sato, M. Kondo, “Self-assembly synthesis of sheet-type coordination polymer bearing cationic M2L4 cage type complexes” 42nd International Conference on Coordination Chemistry, Brest, France（2016 年 7 月）

⑪ M. Kondo, T. Inoue, S. Koike, “Coordination polymers that convert to the discrete cage complexes for anions” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 （2015 年 12 月）

⑫ M. Sato, E. Inoue, M. Kondo , “3D coordination polymer for removal of perchlorate ion from aqueous solutions” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 （2015 年 12 月）

⑬ R. Suzuki, T. Inoue, K. Yamanishi, M.

Kondo, “Molecular capsules that trap perchlorate ion and alkali cation” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 （2015 年 12 月）

⑭ A. Sohmiya, A. Handa, M. Kondo, “Self-assembled construction of M2L4 cage complex for visual detection of ClO4-“ The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 （2015 年 12 月）

〔産業財産権〕

○取得状況（計　1　件）

名 称 : Capsule-type compound, anion removing agent, and method for removing anion
発明者：M. Kondo
権利者：Shizuoka University
種類：特許
番号：Patent No. US9, 139, 533 B2
取得年月日：2015 年 9 月 22 日
国内外の別： 国外（米国）

６．研究組織
(1)研究代表者
近藤　満（KONDO, Mitsuru）
静岡大学・グリーン科学技術研究所・教授
研究者番号：８０２５４１４２