

氏名	酒田陽子
所属機関	金沢大学理工研究域物質化学系
研究題目	錯体化学的アプローチによる金属含有カーボン材料創成

1. 研究の目的

カーボンナノチューブに代表される炭素材料は、バルク材料としての特性が優れており、高い耐久性や炭素の π 共役に由来した電気伝導特性を示すため、様々なエレクトロニクス材料に利用されている。しかしながら、その細孔サイズは不均一であり、分子レベルでサイズの違いを認識することは不得手とする。一方で、多孔性配位高分子は、有機配位子と多様な配位構造をもつ金属イオンとの組み合わせに応じて分子レベルでサイズが規定された無数の細孔を提供でき、これまでに選択的な物質貯蔵、輸送、分離、変換等を可能としてきた。しかし通常これらのフレームワーク自身は絶縁体であり、酸化還元応答性には乏しいものが多い。もし、分子のサイズや形状を認識して選択的に取り込み、細孔内部で電子の授受を行なうシステムが新たに創成できれば、分子サイズや形状に応答した、導電性材料、酸化還元触媒、センサーといった、様々な応用が期待される次世代マテリアルの創成が期待できる。

そこで本研究では、「酸化還元応答性」と「分子レベルで大きさが制御された空間」を兼ね備えた新奇な空間空隙材料として、「金属含有カーボン材料」を創製することを目的とする。具体的には、酸化還元応答性の金属錯体を組み込んだ、 π 共役系環状分子を新規にデザイン・合成し、これをビルディングユニットとした精密集積を行うことで、「電子の授受が可能な特異な空間」を創出し、これを基にした独自の機能開拓を目指す。

2. 研究の内容(手法、経過、評価など)

本研究では、まず新たなカーボン材料と成り得る「金属埋め込み型カーボンナノリング」の合成を目指して研究を行った。これまで共有結合的に炭素原子同士を連結してカーボンナノリングを合成する試みが多数行われているが、本研究では「高効率で環状分子を合成可能な自己集合」を用いて金属イオンを含む新たなナノリング構造の構築を行った。トリプチセンは三枚羽構造を持つ剛直な分子であり、その四箇所金属に結合(配位)できる部位を導入すれば、屈曲型の配位子として振る舞うと期待される。そこで、2,3,6,7-テトラアミノトリプチセンと平面四配位構造を好むPd(II)イオンを連結することで、自己集合による効率的に構造自由度の低い剛直なベルト状構造の形成を試みた。

アセトニトリル中で、屈曲型配位子LとPd(II)イオンを1:1の割合で混合することで、三核、四核、五核のナノリングの混合物が得られることが各種スペクトルから明らかとなった。の錯形成では四核ナノリングが主成分(62%)として得られた。実際、この混合物から得られた結晶の構造解析により、四核ナノリングの結晶構造を明らかにした。四核ナノリングは、目的のベルト状構造を形成しており、また四つのPd(II)イオンは平面四配位構造をとっていた。また、四核ナノリング中においてトリプチセン部位とPd(II)-フェニレンジアミン錯体部位が理想的な角度からどの程度歪んでいるかをそれぞれ比較したところ、Pd(II)-フェニレンジアミン錯体部位の方がトリプチセン部位よりも大きく歪んでいることが明らかとなった。

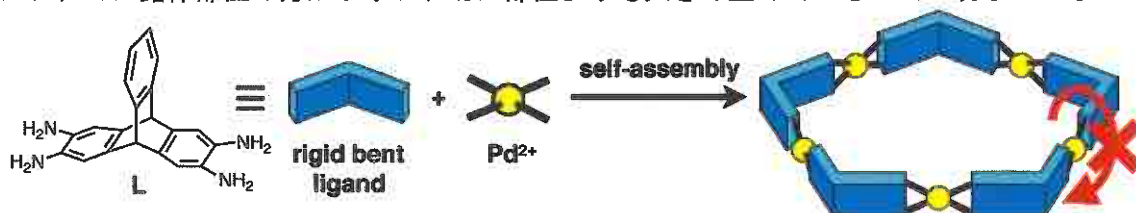


図1. 屈曲型配位子とPd(II)イオンとの自己集合による剛直な金属含有カーボンナノリング構築の概念図。

2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です)

続いて、テンプレートを用いた単一構造の選択的形成を目指して錯形成を行った。トリエチレングリコール (TEO) 鎖を導入したピラー[6]アレーン誘導体 (T-P6) をテンプレートとして用いて同条件で錯形成を行うと、T-P6 を一分子包接した五量体が定量的に得られた。一方、側鎖としてモノエチレングリコール鎖を導入したピラー[6]アレーン誘導体 (M-P6) は環状錯体と相互作用せず、テンプレート効果を示さなかった。このことから、ピラー[6]アレーンの分子サイズが適合することに加え、TEO 鎖とアミノ基との水素結合が五核ナノリングの選択的形成に重要であることが明らかとなった。

さらに、イオン性のナノリングと非イオン性の T-P6 の間でのクロロホルムに対する溶解性の差を利用することで、五核ナノリングからテンプレートを除き、76%という高収率で単離することに成功した。一般に、このような金属配位結合駆動型の自己集合により得られるマクロサイクルの環サイズ変換の平衡が速い場合、テンプレート自己集合により単一成分を選択的に形成しても、テンプレートを除くことで再び平衡混合物に戻ってしまう。しかし、本研究で合成したナノリングは、速度論的に安定なキレート型の錯体で連結されているため、平衡反応が遅く、単離した五核ナノリングは比較的安定であると期待した。実際に、重アセトニトリル中や重メタノール中における環サイズ変換に対する安定性を調べたところ、共有結合で連結された有機ベルト状分子と同等に安定な化合物として金属含有ナノリングを扱えることを見出した。

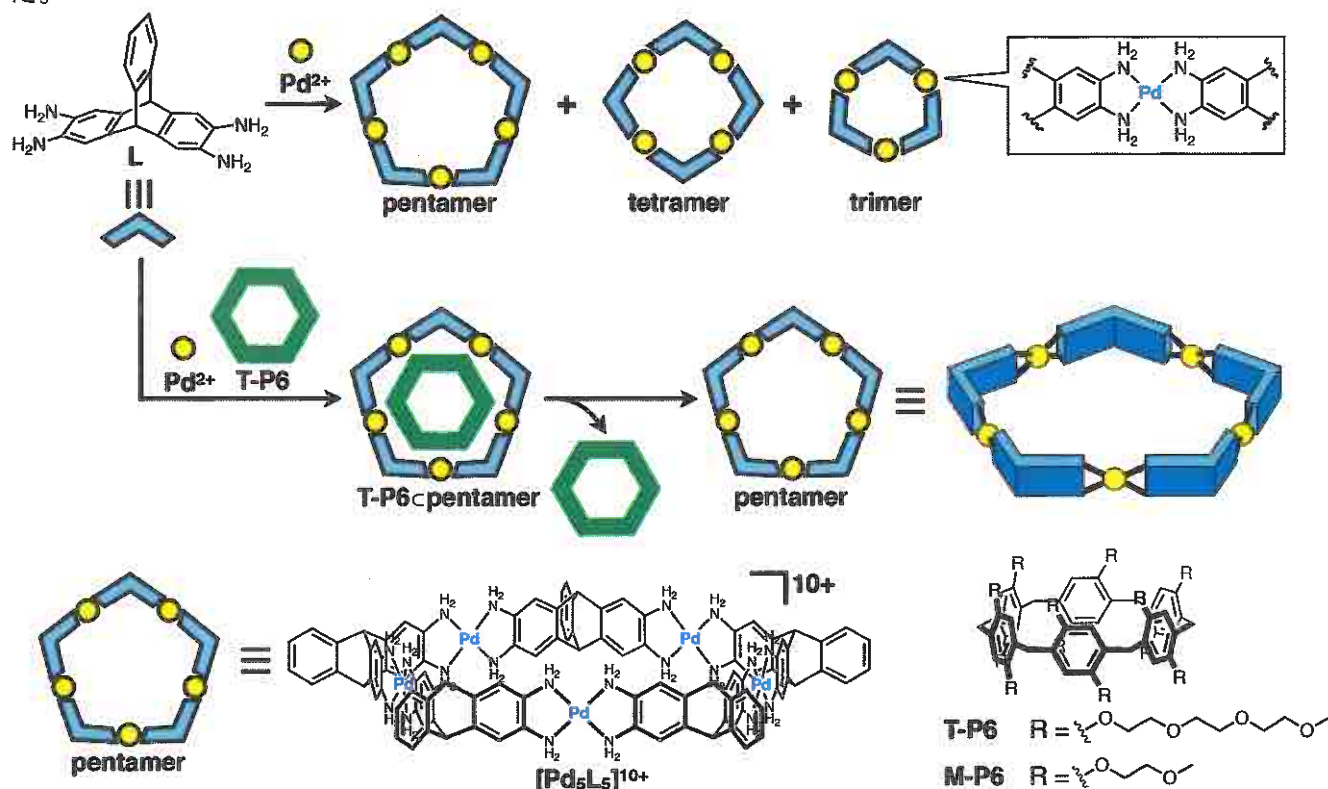


図2. テンプレートを用いた自己集合による五核ナノリングの選択的形成。

3. 研究の結論、今後の課題

本研究では、新たなカーボン材料である「金属埋め込み型カーボンナノリング」の合成に成功した。従来の共有結合による連結手法ではなく、可逆的な金属配位結合を駆動力とした自己集合により効率的にリング構造を得ることができた。単純に屈曲型配位子と Pd(II)イオンを混合するだけでは三核、四核、五核のナノリングの混合物が得られたが、適切なテンプレートを利用することで、五核のナノリングを選択的に得ることに成功した。一般に可逆的な金属配位結合により連結された自己集合型錯体は環サイズ変換に対する安定性が低いものが多いが、本研究で得られたナノリングはキレート型の錯体で連結していることから、非常に安定であることがわかった。

今後は、五核のナノリング以外にも、四核、三核、六核のナノリングなども選択的に合成可能かを検討する。また、この連結に利用した Pd(II)-フェニレンジアミン錯体は酸化還元応答性があることがわかっているため、どのような電気化学的な特性を示すかを明らかとする。さらに、この金属埋め込み型カーボンナノリングをビルディングユニットとした精密集積を行うことで新たな空間材料の創出も行っていく予定である。

4. 成果の価値(とくに判りやすく書いて下さい)

4. 1. 社会的価値

近年、多孔性材料の分野は目覚ましく発展を遂げ、ゼオライトやメソポーラスシリカ、活性炭、カーボンナノチューブといった無機材料に加え、有機配位子と金属イオンの自己集合により形成される多孔性配位高分子が精力的に研究されている。これらの材料の長所を全て持ち合わせた材料開発ができれば、導電性材料、酸化還元触媒、センサーといった、様々な応用が期待される次世代マテリアルの創成が期待できる。本研究は、「酸化還元応答性」と「分子レベルで大きさが制御された空間」を兼ね備えた新奇な空間空隙材料「金属含有カーボン材料」を創製することを目的とするものであり、その基本要素となる「金属含有カーボンナノリング」を合成できた。今後これを用いた新たな機能性多孔性材料創成が可能と期待される。

4. 2. 学術的価値

ゼオライト、メソポーラスシリカ、活性炭、多孔性配位高分子などの既製の材料に続く、次世代マテリアルの創成のためには、「無機化学」や「有機化学」という枠組みにとらわれずに、新たな材料設計を行なうことが必要不可欠である。本研究で創成した金属含有カーボンナノリングは、「錯体化学」「超分子化学」「有機化学」を融合して初めて達成が可能な新奇材料である。これは構造有機化学などの基礎学問分野において重要である上に、従来にはない特性を持つ新規材料創成につながることから材料分野においても多大な波及効果をもたらすと期待される。

4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いて下さい。未発表のものは公表予定を書いて下さい)

1. "Metallonanobelt: A Kinetically Inert Shape-persistent Belt Prepared by Reversible Self-assembly Processes"
Yoko Sakata, Ryoichi Yamamoto, Daiki Saito, Yuko Tamura, Keisuke Maruyama, Tomoki Ogoshi, and Shigehisa Akine
Inorg. Chem. in press