

保護-脱保護法による配位高分子への官能基の導入

Protection–Complexation and Deprotection Method for Introducing Functional Groups onto Porous Coordination Polymers

山田鉄兵

京都大学大学院理学研究科

Teppey Yamada

Graduate School of Science, Kyoto University

Novel procedure for synthesizing porous coordination polymer having functional groups has been designed and demonstrated. Hydroxyl groups of 2,5-dihydroxyterephthalic acid were protected by acetyl groups and the ligand was reacted with zinc ion and 4,4'-bipyridine. The crystal structure of obtained compound was determined and hydroxyl groups of the ligand were succeeded to be exposed onto the framework. The protecting groups also prevented interpenetration and the coordination polymer attained a pore with relatively large aperture.

1. はじめに

我々のグループでは、規則性多孔体として近年注目を集めている配位高分子を用いた、新しいプロトン伝導体の構築を目指して研究を行っている。具体的には配位高分子の内空間に、プロトンドナーを導入する手法を開発し[1],[2]、配位高分子のプロトン伝導性の測定を行って高プロトン伝導体を見出している[2-5]。今回は我々がプロトンドナーである酸性基を導入するため新たに開発した、保護-脱保護法について報告する。

2. 配位高分子について

配位高分子は、金属イオンと有機配位子が交互に連結された無限構造を有する材料で、近年急速にその存在に注目が集まっている[6,7]。

配位高分子の特徴として、まず第一にその多様性が挙げられる。配位高分子は以下に示すように 5 種類もの自由度を有する極めて多様性の大きい物質群である。まず構成材料の(i)種々の金属イオンと(ii)多様な有機配位子を選択することで、多様な配位高分子を作成することが出来る。さらにその構成材料の(iii)金属イオンの配位様式や、(iv)超分子的な高次構造によっても構造や性質が異なる配位高分子が得られる。(iii)についての具体例としては、八面体六配位構造を取る金属イオンとシュウ酸 3 つからなる錯体が挙げられる。単核のトリシュウ酸錯体は、光学異性体である Δ 型と Λ 型をもつ (図 1a)。金属イオンの配位様式が Δ , Λ , Δ , Λ ・・・と交互に並ぶとき、図 1b に示すような二次元の honey-comb 型のフレームワークを形成する。一方、全ての金属イオンが Δ 型 (もしくはすべて Λ 型) であるとき、図 1c に示すような三次元の立方晶構造をとる。このように組成が同じであっても、配位様式により異なる骨格構造及び細孔をもつ配位高分子がある。

(iv)の多様性は、超分子的な意味での自由度といえる。三次元のジャングルジム様の配位高分子は、ジャングルジム同士が互いに入れ子になった相互貫入構造をとりやすい(図2)。インターペネトレート構造をとるものにとらないもの、3つ以上が入れ子になったものもあり、さらには同じ相互貫入構造でも、二つのジャングルジムの配置により細孔のサイズが異なる。

最後に、(v)細孔内、層間もしくは鎖間に取り込まれたゲスト分子やカウンターイオンが異なる場合も別の配位高分子と考えることが出来る。実際、カウンターイオンのサイズにより、ジャングルジム

内部の空孔の形や大きさを制御し、ガス吸着特性をコントロールしたり、相互貫入構造を制御したりといったことが可能になると報告されている。このように配位高分子は、極めて多種の物質を含んだ物質群である。

多様な化合物群が配位子と金属を混ぜるだけで簡便に得られ、かつ規則的な構造を有することから、様々な物性に興味を持たれている。

3. 配位高分子の物性

配位高分子の中でも、特に三次元構造のネットワークをもつものは、ジャングルジムのように内部に空間を持ち、内部空間は2ナノメートル以下のマイクロ孔である場合が多く、規則性が非常に高いという特徴がある。この特徴から、気体分子の吸着特性、ガス分離特性といった物性に研究が集中している。中でも水素が次世代のエネルギー源として注目される中、低温・高圧の条件ではありながら10wt%の水素吸蔵特性を示す材料が見つかったこともあり、2000年頃から水素吸蔵特性の研究が盛んに行われてきた[8-11]。その後、窒素[9,12]、酸素[13]、CO₂[14,15]、キセノン[16,17]、CO、SO₂[15]、H₂S[18]、メタン、アルコール、アンモニア、ヘキサン、ベンゼン、アセチレン[19]、プロペン[15]、NO[15,20]、NO₂[15]など、多種多様なガスの吸着特性が報告されてきた。

ガス吸着特性における配位高分子の特徴は以下の3点と考える。

- ・細孔サイズが厳密に規定され、また細孔径が数 Å と極めて小さいため、メソ孔材料などと比べてガス分子との相互作用が大きい。
- ・ジャングルジム構造のため比表面積が極めて大きく、大きな吸蔵量が期待できる^[9]。
- ・配位子や金属イオンを選ぶことで、細孔表面の雰囲気を自在に制御できる。

これらの特徴は、特にガス分子の選択的吸着特性に大きく影響を与えられられる。

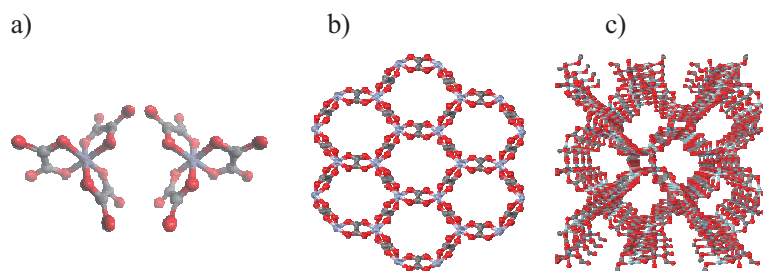


図1 a)シュウ酸錯体の光学異性体, b)honey-comb型シュウ酸金属配位高分子および c)立方晶型シュウ酸金属配位高分子の構造。

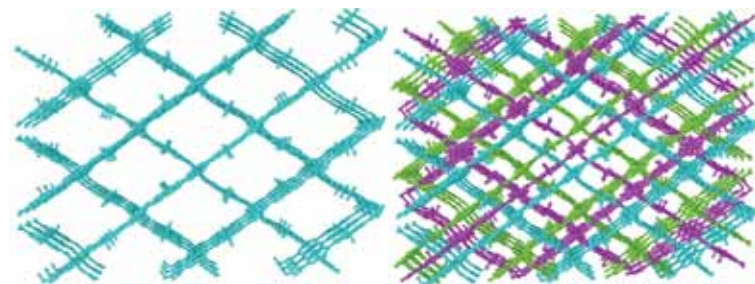


図2 ジャングルジム構造(左)と相互貫入構造(右)。色の違いは結合していないそれぞれのジャングルジムの構造を表す。

4. 配位高分子の骨格の修飾

3章に示したとおり、細孔表面の性質の制御は、ガス吸着特性に大きく影響を与えると考えられ、特に NO_x などを選択的に吸着する、プロトン性官能基を骨格表面に持つ配位高分子には興味を持たれる。しかしながら細孔表面に酸性基を導入するのは、意外に難しい。

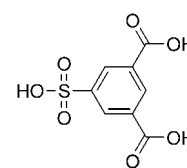


図 3 5-スルホイソフタル

例えば図 3 に示すようなスルホン酸基とカルボン酸基を有する配位子(以下 H₃sip)を用いて配位高分子を作成すると、スルホン酸とカルボン酸が共に金属に配位してしまうことが非常に多い。私が調べたところでは、The Cambridge Crystallographic Data Centre の結晶データベースには sip 配位子を用いた 68 個の結晶が登録されているが、うち 48 個は金属に配位していた。しかも残りの 20 個の全てがプロトンを持たず、プロトンが残ったままでスルホン酸基が配位していないものは皆無であった。

配位高分子ではカルボン酸基が金属に配位して骨格構造を形成するのが一般的であるが、スルホン酸などの酸性基も金属への配位能を有している。そのため、「ある特定の官能基のみ金属に配位させ、別の官能基は金属に配位させずに骨格に残す」ことが必要であるが、そのためには酸性基の塩基性などに注目して繊細な反応条件の制御が必要だった。

5. Post-Synthesis 法

上記のような状況の中で発展してきたのが Post-Synthesis 法(以下 PS 法)である。PS 法は通常 2 段階の反応であり、図 4 上に示すように、まず配位子と金属イオンとを錯形成させ、配位高分子を合成する。次に配位子内の特定の部位(しばしばタグ官能基と呼ばれる)に有機反応により種々の官能基を導入する。

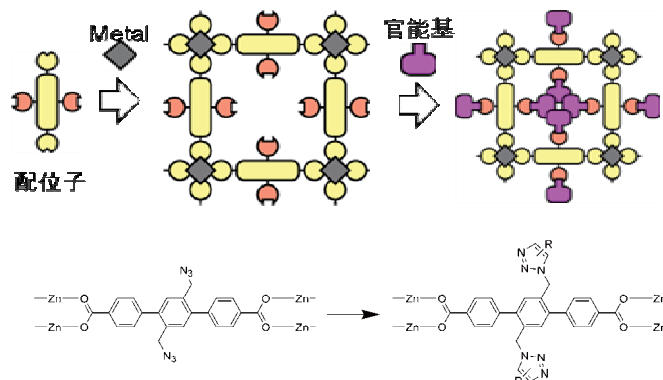


図4 PS法による官能基の修飾の模式図(上)と、PS法による官能基の修飾の例(下)

Cohen らは、2-アミノテレフタル酸を構成要素とする配位高分子に種々の基質を反応させ、様々な官能基の導入に先駆的に成功している[21-26]。佐田らは click chemistry と呼ばれる手法を用いて同様の手法を試みている(図 4 下)。“click chemistry”とは Sharpless らにより提唱された概念で、アジド(N₃)基とエチニル(C≡C)基との選択的な反応の利用を特に呼ぶことが多い。この手法により、配位高分子の側鎖にアミン、カルボン酸、ヒドロキシル基、エステル基および脂肪族アルキル基といった様々な官能基を導入することに成功している[27]。

しかしながら PS 法は、多孔性配位高分子の合成方法としては欠点を抱えている。筆者が佐田氏らと共同で、図 4 下で得られた配位高分子について、窒素吸着測定を行ったところ、この配位高分子は全く窒素吸着特性を示さなかった。図 4 に示すとおり、PS 法を用いた場合、配位高分子の細孔に新たな官能基を導入するため、細孔は反応により埋まってしまい、ガス吸蔵特性を示さなくなることが多い。また、反応途中で細孔が埋まってしまい、反応基質や副生成物が通ることが出来ずに、結晶の中まで反応が進まないこともある。

PS 法はもう一つ問題がある。PS 法においては、後で有機反応を行うための官能基を、配位高分子

の側鎖に事前に入れておかなければならない。しかしこの官能基は錯形成反応の時点で全く反応せず、かつ後反応の試薬との反応性がよいことが必要であり、側鎖としてはアルデヒド、 sp^2 アミン、エチニル基もしくはアジドに限られている。つまり後反応としては sp^2 アミンとカルボニルとのアミド化やカルバモイル化など脱水を伴うイミド化か、もしくは click 反応に限られていた。ちなみに前述した”click chemistry”とは、ある特定の部位に、選択的に反応し、副生物も少なく、反応効率が高い反応を指す言葉で、シートベルトが金具に入るように「カチッ」と反応するという反応として定義され、”click”とは、このカチッという擬音語に対応している。 ”click reaction”の例の第一は異論無くアジドとアセチレンの環化反応を指すが、第二にはアミンとアルデヒドの脱水反応を指す場合もあり、PS法で行われている反応は click 反応と一対一対応すると言えるかも知れない。

6. Protection-Complexation and Deprotection 法

5章で述べたPS法の問題点を改良するため、私は新しい配位高分子の合成スキームである保護-脱保護法(protection-complexation and deprotection method, PCD法)を考案した。これは図5のスキームに示すとおり、(i)残したい官能基をまず最初に保護しておき、(ii)その保護された官能基を有する配位子を錯形成に用いて配位高分子を合成し、(iii)最後に細孔中で脱保護反応を起こすことで望みの官能基を細孔内に露出させるという、3ステップの反応からなる。この手法を使えば、反応性の高い官能基でも金属イオンと近づくことなく露出させることが出来るし、脱保護反応により細孔が広がるため反応が進行しやすいという特徴がある。

まず、最も単純な例として、図5の左上に示した2,5-ジヒドロキシテレフタル酸($H_2dhybdc$)の2つのヒドロキシル基を、アセチル基で保護し、2,5-ジアセトキシテレフタル酸($H_2dacobdc$)を合成し、それを用いて錯形成反応を行った。

アセチル化反応は、硫酸触媒下、 $H_2dhybdc$ と無水酢酸を $50^\circ C$ で反応させることで行った。 1H NMRおよび元素分析により、99%以上の反応の進行を確認した。得られた配位子 $H_2dacobdc$ と4,4'-ビピリジン(bpy)、および硝酸亜鉛6水和物を、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)中で $55^\circ C$ で静置することで、1週間で黄色結晶を得た。

得られた配位高分子の結晶構造を図6に、結晶学的パラメータを表1に示す。結晶構造ファイルはCCDC-727233に登録されている。図6に示すとおり、3次元の細孔を有する配位高分子

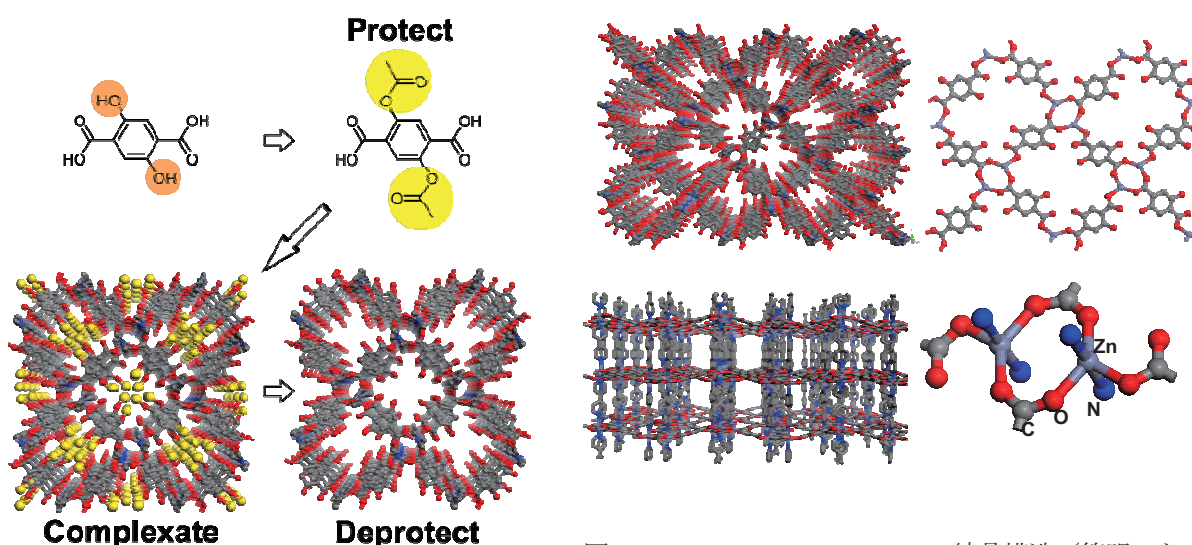


図5 PCD法の合成スキーム

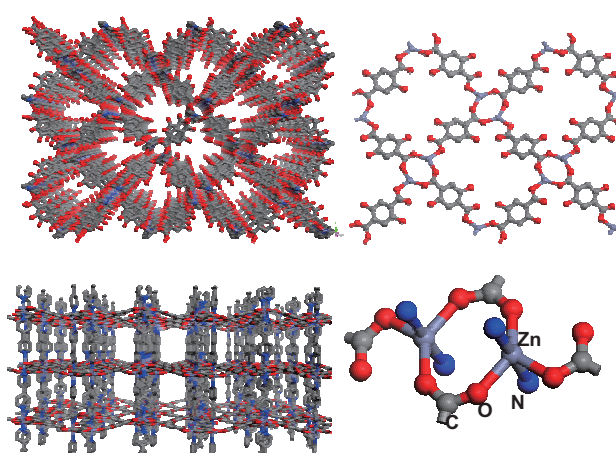


図6 $[Zn(dhybdc)(bpy)] \cdot 4DMF$ の結晶構造 (簡明のためDMF分子は除いてある)

[Zn(dhybdc)(bpy)]·4DMF が得られた。また、この配位高分子の細孔表面にはアセチル基が脱保護され、ヒドロキシル基が露出している。二次元のシート同士は bpy で架橋されている。

以上、保護された配位子 ($H_2dacobdc$) を用いて、錯形成反応を行った結果、錯形成反応と脱保護反応がワンポットで進行し、細孔表面に水酸基を露出させる ($dhybdc$) ことに成功した。そこで、錯形成反応と脱保護反応のどちらの反応が先に進行したのかを以下で確かめた。

図 7 は、NMR 用のサンプル管に重 DMF, bpy および $H_2dacobdc$ を入れ、 $55^\circ C$ で静置し、生じる配位子の割合の変化をプロットしたものである。図に示すように、脱保護反応は亜鉛イオン無しでは非常に遅く、一週間たってもアセチル基の片方が脱保護されたもの ($H_2acohydc$) が 40% 程度しかなく、両方が脱保護されたもの ($H_2dhybdc$) は 1% も存在しなかった。よって脱保護反応は、錯形成反応と同時か、もしくは錯形成反応の後に起こったことがわかった。一方、結晶中では 100% が脱保護されていたことから、脱保護反応は結晶中で加速された可能性があるとして唆された。結晶細孔中では細孔表面との相互作用により、特異的なガス吸着反応が起こったり、吸着されたゲスト分子が細孔から化学圧力 (Chemical Pressure) を感じて歪んだりすることがある。今回の脱保護反応においてもそのような影響により、脱保護反応の反応速度が大きく変化することが唆された。

表 1 [Zn(dhybdc)bpy] の結晶学的パラメータ

Empirical Formula	$ZnC_{30}H_{40}O_{10}N_6$
Crystal system	<i>tetragonal</i>
Space group	<i>P-42₁c</i> (#114)
<i>a</i> , Å	17.476(2)
<i>b</i> , Å	17.476(2)
<i>c</i> , Å	22.687(2)
<i>V</i> , Å ³	6928.8(13)
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ]	0.0546
<i>wR</i> ₂ [all reflections]	0.1538
Goodness of fit	1.030

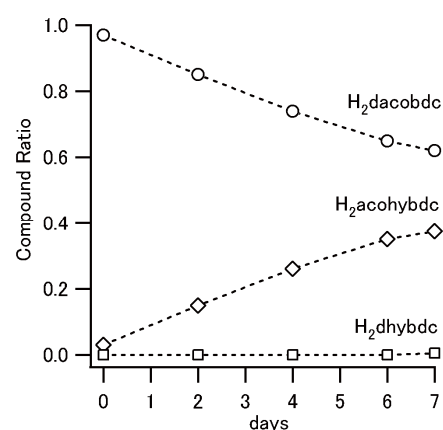


図 7 1H NMR による配位子の割合の変化

7. 終わりに

以上、PCD 法の初めての例である [Zn(dhybdc)(bpy)]·4DMF について合成を中心に記した。酸性の官能基など、金属への配位能がある官能基の導入にはこの PCD 法が適していると考えている。また、もう一つの PCD 法のメリットとして、保護基の立体障害により、錯形成の方向性や細孔のサイズを制御できることが挙げられる。実際、[Zn(dhybdc)(bpy)] の骨格の細孔径は、配位高分子としては比較的大きく、このような配位高分子は、ジャングルジム状の骨格同士が入れ子になった相互貫入構造 (図 2) を取りやすい。この配位高分子が相互貫入しなかったのは、保護基の立体障害によるものであると考えられる。さらに大きな保護基を使うことで、大きな細孔を持つ配位高分子の合成が可能になるかもしれない。これは 2 章で示した (iv) の自由度を制御する方法として数少ない報告例である。

2 章で示したとおり、配位高分子は膨大な組み合わせの数の新規物質がありえ、10 年ほど新物質探索の「ブーム」が続いてきたが、それも最近終焉を迎えつつある。今後は実際に実用化に向けた実証研究や (ライブラリの中からの) 物質探索が進むと思われる。一方、分子 1 ~ 数個分の大きさの規則細孔というものは他にはなく、この小さな細孔を利用したサイエンスも今後盛んになるであろう。

最後に、この研究は本学理学研究科化学専攻 北川宏教授との共同研究であり、ここに感謝の意を表す。

参考文献

- [1] T. Yamada, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6312-6313 (2009).
- [2] M. Sadakiyo, T. Yamada, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 9906-9907 (2009).
- [3] T. Yamada, M. Sadakiyo, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 3144-3145 (2009).
- [4] S. Morikawa, T. Yamada, H. Kitagawa, *Chem. Lett.*, **38**, 654-655 (2009).
- [5] T. Yamada, S. Morikawa, H. Kitagawa, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **in press** (2010).
- [6] O. M. Yaghi, M. O'keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, **423**, 705-714 (2003).
- [7] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-I. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2334-2375 (2004).
- [8] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, **300**, 1127-1129 (2003).
- [9] L. J. Murray, M. Dinca, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1294-1314 (2009).
- [10] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 4670-4679 (2005).
- [11] A. Dinca, J. R. Long, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 6766-6779 (2008).
- [12] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble, I. Margiolaki, *Science*, **309**, 2040-2042 (2005).
- [13] R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, T. C. Kobayashi, K. Kindo, Y. Mita, A. Matsuo, M. Kobayashi, H.-C. Chang, T. C. Ozawa, M. Suzuki, M. Sakata, M. Takata, *Science*, **298**, 2358-2361 (2002).
- [14] A. R. Millward, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 17998-17999 (2005).
- [15] W. Mori, T. Sato, T. Ohmura, C. Nozaki Kato, T. Takei, *J. Solid State Chem.*, **178**, 2555-2573 (2005).
- [16] T. Ueda, K. Kurokawa, T. Eguchi, C. Kachi-Terajima, S. Takamizawa, *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 1524-1534 (2007).
- [17] B. D. Chandler, G. D. Enright, K. A. Udachin, S. Pawsey, J. A. Ripmeester, D. T. Cramb, G. K. H. Shimizu, *Nat Mater*, **7**, 229-235 (2008).
- [18] L. Hamon, C. Serre, T. Devic, T. Loiseau, F. Millange, G. R. Férey, G. D. Weireld, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 8775-8777 (2009).
- [19] R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, Y. Mita, *Nature*, **436**, 238-241 (2005).
- [20] B. Xiao, P. S. Wheatley, X. Zhao, A. J. Fletcher, S. Fox, A. G. Rossi, I. L. Megson, S. Bordiga, L. Regli, K. M. Thomas, R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 1203-1209 (2007).
- [21] Z. Wang, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 12368-12369 (2007).
- [22] J. S. Costa, P. Gamez, C. A. Black, O. Roubeau, S. J. Teat, J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 1539 (2008).
- [23] Y.-F. Song, L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 4635-4637 (2008).
- [24] M. J. Ingleson, J. P. Barrio, J.-B. Guilbaud, Y. Z. Khimiyak, M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.*, 2680-2682 (2008).
- [25] W. Morris, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. Banerjee, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 12626-12627 (2008).
- [26] T. Haneda, M. Kawano, T. Kawamichi, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 1578-1579 (2008).
- [27] Y. Goto, H. Sato, S. Shinkai, K. Sada, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 14354-14355 (2008).

著者略歴

山田 鉄兵 (Teppei Yamada)

京都大学大学院理学研究科 助教

1977年 茨城県生まれ

2003年 東京大学大学院理学系研究科化学専攻修士課程修了

2003年 三菱化学株式会社

2005年 九州大学大学院理学研究院化学部門特任助手

2006年 九州大学大学院理学研究院化学部門助手

2007年 九州大学大学院理学研究院化学部門助教

2010年 九州大学大学院理学研究院化学部門博士 (理学)

2010年 京都大学大学院理学研究科化学専攻助教 (現職)

