

細孔骨格にポルフィリン錯体を導入した高活性不均一系触媒の開発

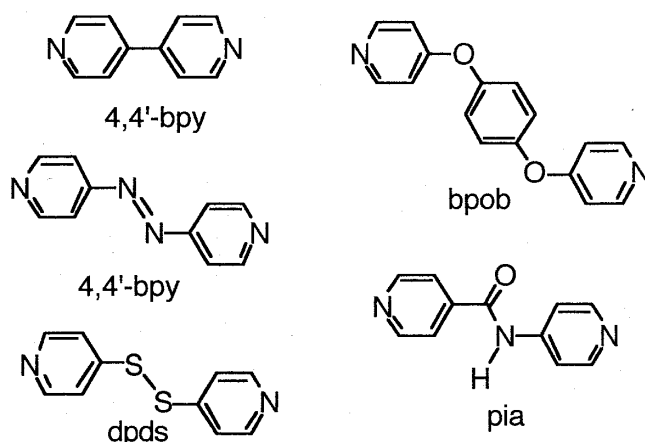
京都大学大学院工学研究科 近藤 満

序) ゼオライトの様な細孔構造を有する多孔性固体はその細孔を利用した不均一系触媒、イオン交換、小分子の吸着、あるいは小分子の精製、等といった非常に興味ある機能を発現することが知られている。金属イオンと有機架橋配位子を自由に組み合わせることにより高分子骨格を形成できる配位高分子は、新しい機能を発現する機能性多孔体となることが期待され、これまでにその合成が精力的に研究されてきた。

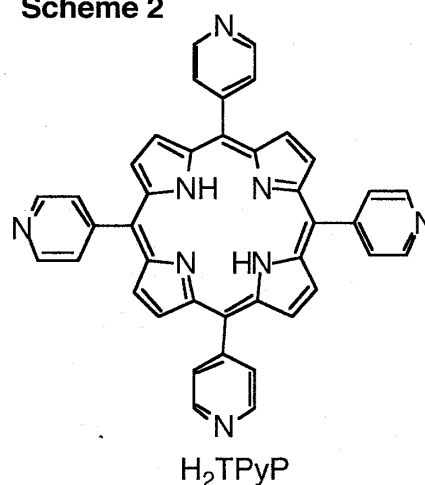
これらの合成に於いて、4,4'- **Scheme 1**

ビピリジン型の架橋配位子は新しいネットワーク構造を系統的に構築することが可能で、特に、2つのピリジン環の間に機能性有機分子を導入することで、新しいネットワーク化合物を合成することが可能である。実際、著者等はスキーム1に示す様々なビピリジン型の架橋配位子を利用することにより、

新しい細孔構造と機能を発現する多孔性型の配位高分子を数多く合成し、その機能研究を精力的に展開してきた¹。そして、これらの配位子から得られた配位高分子のネットワークは各々の配位子に基づいた興味ある構造と性質を発現することを見出してきた。特に、それらの細孔のサイズと構造は配位子そのものの性質に大きく依存することが明らかとなってきた。そこでナノサイズの基本骨格とナノサイズの細孔構造を持つ多孔性固体の合成を、今回ナノサイズで金属間を架橋するポルフィリン骨格を配位子に利用することにより検討した。



Scheme 2



結果と考察) 実際に用いた架橋配位子はスキーム 2 に示すテトラピリジルポルフィリン (H_2TPyP) で、この H_2TPyP と AgPF_6 を 1,1,2,2-テトラクロロエタン (TCE) /メタノール (MeOH) の混合溶媒中で注意深く反応させることにより、目的化合物の合成を行った。単結晶構造解析、及び元素分析の結果から得られた化合物は H_2TPyP が Ag イオンを一次元的に連結した新規多孔性配位高分子 $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{TPyP})]\text{PF}_6$ (**1**) であることが明らかとなった (スキーム 3)。

Scheme 3

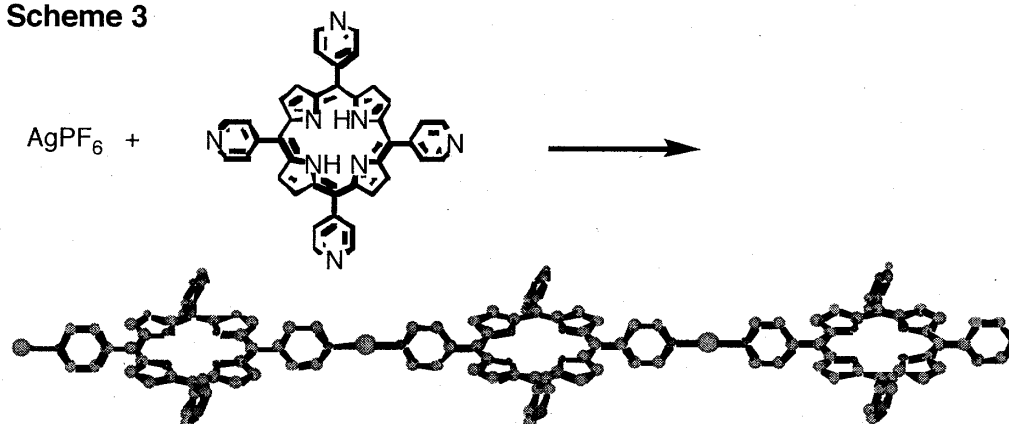


Figure 1 にこの配位高分子の基本骨格の構造を示す。 H_2TPyP 配位子のトランス位に位置する 2 つのピリジン環のみが Ag イオンと結合することにより、一次元構造が実現していることが見出された。2 つの Ag-N 距離と N-Ag-N 角は $2.137(4)\text{\AA}$ 、 $2.131(5)\text{\AA}$ 及び $178.4(2)^\circ$ で、銀イオンはほぼ直線的に H_2TPyP を連結していることが分かった。一次元骨格に含まれているポルフィリン環はねじれる

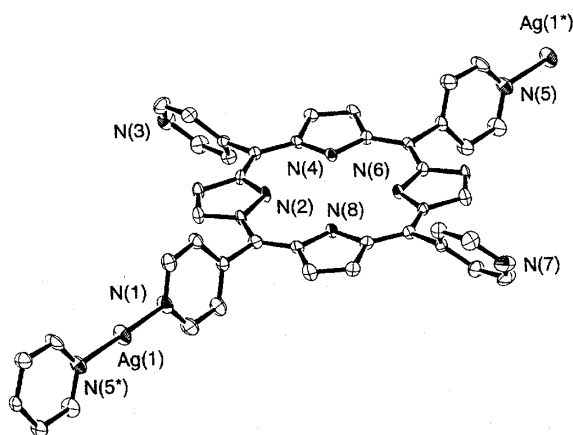


Figure 1. 化合物 1 の基本構造

ことなく、一つの平面上に位置し、全体的には fish-bone 型の一次元構造 (スキーム 3) が形成されている。これはポルフィリンを骨格に持つ配位高分子では最初のネットワークモチーフである。そしてこの配位高分子 **1** はポルフィリン骨格に基づいた約 2 nm ($20\text{\AA}$) の繰り返し周期を持っていることが分かった。

この新規配位高分子の全体構造的特徴はその一次元鎖の集積構造で、Figure 2 に示す様に、一次元鎖ががややスリップしながら規則正しく積層している点にある。これらの一次元鎖間はポルフィリン環同士の π - π 相互作用で連結されて

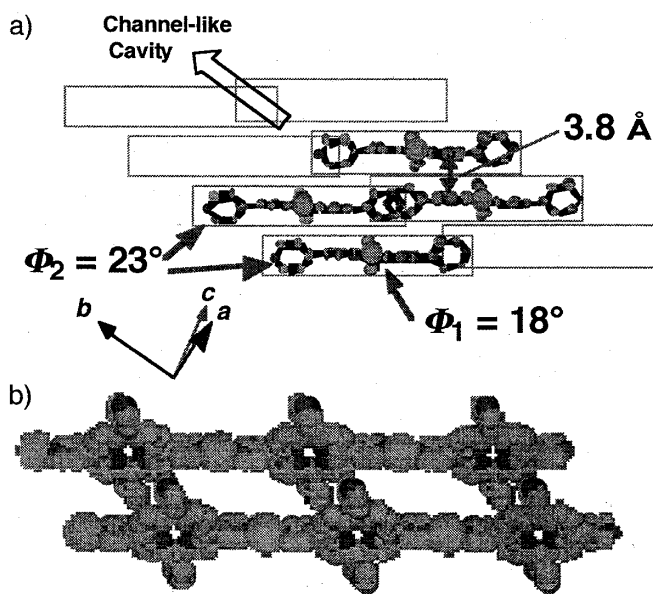


Figure 2 化合物1の積層構造(a)とそのファンデルワールス半径を考慮したチャンネル(細孔)構造(b)

面との間の立体反発の結果であることが示唆された。

この積層構造は b 軸方向に約 13×5 Åの非常に大きなチャンネル(細孔)を形成していることが分かった。実際にこの細孔には結晶溶媒として取り込まれた TCE 分子 (Ag 1つ当たり 1.5 分子) と メタノール (Ag 1つ当たり 1 分子)、水 (Ag 1つ当たり 1 分子)、及び陰イオンである PF_6^- が取り込まれていた。

広い共役系を持つポルフィリン環は一般に酸化還元活性であることが知られている。今回得られたこの化合物 1 の酸化還元挙動を固体状態でのサイクリックボルタモグラム (CV) を測定することにより評価した。Figure 3 に実際に得られた CV を示す。配位子のみで観測されたのと同様の還元波が化合物 1 でもほぼ同様に観測されたことから、この化合物はポルフィリン骨格に由来する酸化還元活性を示す多孔性化合物であることが明らかとなった。

おり(骨格間距離: 約 3.8 Å)、その結果全体として三次元骨格が形成されていることが明らかとなった。ポルフィリン環に結合している4つのピリジン環とポルフィリン平面環の角度を Φ と定義した場合、銀に連結している2つのピリジン環(約 72°)に比べて、メタルフリーのピリジン環の Φ 値はかなり小さい(約 67°)ことが分かった。これはこのメタルフリーのピリジン環とその上下に位置するポルフィリン環平

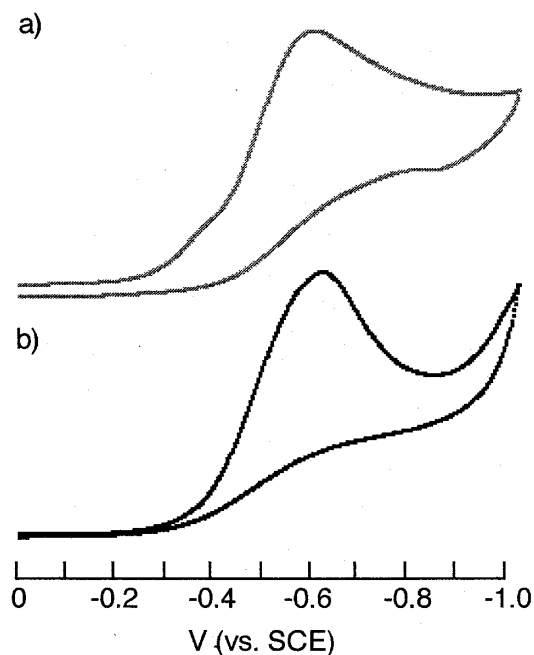


Figure 3 H_2TPyP (a) と化合物1(b)のCV

まとめと今後の課題) 今回ナノサイズの大きさを持つ配位子としてポルフィリン配位子 H_2TPyP を銀イオンで連結することによりナノサイズの基本骨格を持つ新たな多孔性配位高分子 $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{TPyP})]\text{PF}_6$ を合成することに成功した。単結晶構造解析の結果、この化合物は fish-bone 型の一次元鎖が規則正しく積層した構造を有し、特に $13 \times 5 \text{ \AA}$ の細孔構造を有する多孔性固体であることが示された。より新しい不均一系触媒としてこの化合物を利用していく有効な手段として、この化合物の細孔内部にあるポルフィリン環に金属イオンを導入が考えられる。しかし、あらかじめ金属イオンを導入した MTPyP 型の配位子を利用するとそれらの金属に隣接する MTPyP 型のピリジンが配位してしまうことが知られており、現在は化合物 1 に直接金属イオンを導入する方法を開発していく必要がある。

謝辞) 本研究は、財団法人新世代研究所の平成 12 年度研究助成により推進されました。関係者の皆様に深く感謝いたします。

参考論文) 1 a) M. Kondo, Y. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1725-1727. b) M. Kondo, T. Okubo, A. Asami, S. Noro, T. Yoshitomi, S. Kitagawa, T. Ishii, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 140-143. c) M. Kondo, A. Asami, K. Fujimoto, S. Noro, S. Kitagawa, T. Ishii, H. Matsuzaka *J. Inorg. Mat.* **1999**, 1, 73-75. d) M. Kondo, A. Asami, H. Chang, S. Kitagawa, *Crystal Engineering*, **1999**, 2, 115-122. e) M. Kondo, M. Shimamura, S. Noro, S. Minakoshi, A. Asami, K. Seki, S. Kitagawa *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1288-1299. f) M. Kondo, M. Shimamura, S. Noro, K. Uemura, Y. Kimura, S. Kitagawa *J. Solid State Chem.* **2000**, 152, 113-119.

研究成果発表

論文

1. M. Kondo, Y. Kimura, K. Wada, T. Mizutani, Y. Ito, S. Kitagawa "A New Self-Assembled Porphyrin-Silver(I) Network" *Chem. Lett.* **2000**, 818-819.

国内学会

1. 第 50 回錯体化学討論会、9 月 16 日～9 月 18 日 (草津)
2. 第 49 回高分子討論会、9 月 27 日～9 月 29 日 (仙台)

国際学会

1. 錯体化学討論会 50 回記念国際シンポジウム、9 月 18 日～20 日 (草津)