

可逆的な光二量化部位を有する多孔性配位高分子の創製と機能

(北大院総化¹, 九大院工², 北大院理³) ○永田俊次郎¹, 杉川幸太^{2,3}, 小門憲太^{1,3}, 佐田和己^{1,3}

【序】 有機配位子と金属イオンが配位結合することで形成される Metal-Organic-Framework(MOF)は、周期的な構造を有する多孔性結晶である(Fig. 1)¹。MOFは有機配位子と金属イオンの組み合わせにより、様々な形状を取ることが可能であり、この分子設計の自由度の高さから優れた多孔性材料として注目を集めている。近年では機能化へ向けた研究が盛んに行われ、事後修飾法などにより MOFs に様々な特性を有する化合物の導入を行った例が報告され始めてきている²。そこで本研究ではゲスト分子の貯蔵・放出を制御することを目的とし、可逆的な光二量化を起こす部位としてアントラセンをMOFの表面に導入することを着想した。アントラセンは、特定の波長の光に反応して二分子間で環化反応を起こし二量化し、さらに加熱またはより短波長の光を照射することで元の単分子へと開裂する(Fig. 2)³。したがってアントラセンをMOFに導入することで光や熱で開閉が制御可能なゲート機能を持つMOFの創製が可能になると考えた(Fig.3)。このゲート部位修飾MOFsの創製により、ドラッグデリバリーへの応用や高機能キャリアの創製が期待される。

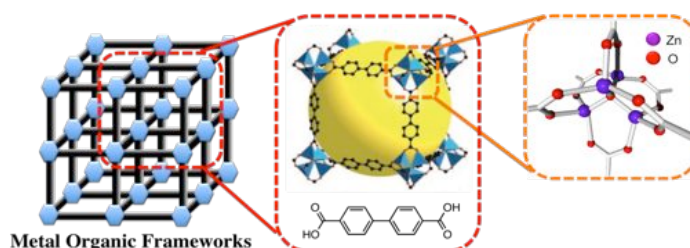


Figure 1. Structure of Metal Organic Frameworks.

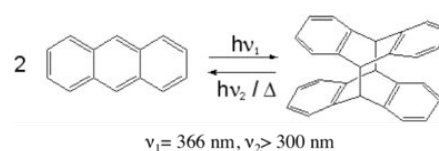


Figure 2. Photoreaction of Anthracene.

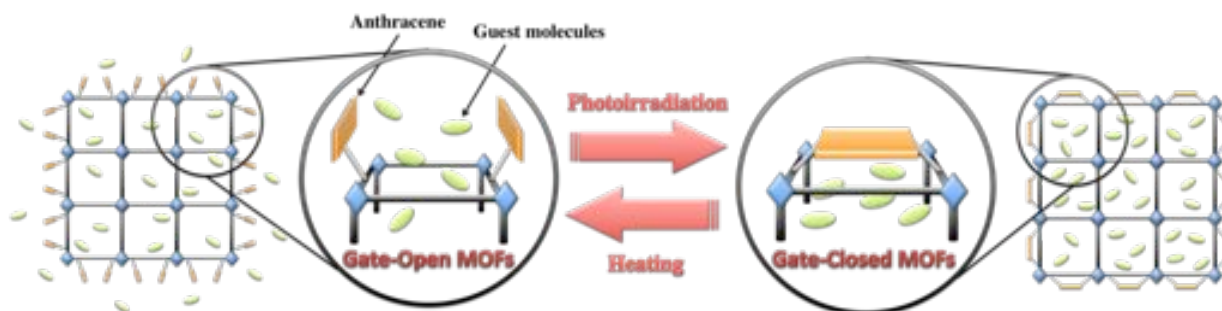
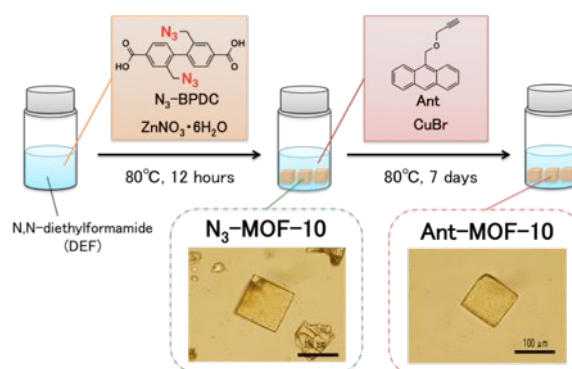


Figure 3. Schematic illustration of functionalized MOFs possessing gate ability.

【実験】 N_3 -BPDC と硝酸亜鉛六水和物を N,N -diethylformamide(DEF)に溶解させ、加熱静置させることで、MOF骨格にアジド基を有する N_3 -MOF-10 の調製を行った。得られた N_3 -MOF-10 を Ant の DEF 溶液に浸漬させ加熱静置することで、クリックケミストリーによるアントラセンのMOFへの導入を行った(Fig. 4)。このアントラセン修飾MOF(Ant -MOF-10)に対し、ATR-IR、固体吸収および 1H -NMR スペクトル測定を行うことで、 Ant の修飾の評価を行った。

Figure 4. Synthesis of N_3 -MOF-10 and Ant -MOF-10.

得られた **Ant-MOF-10** に照射 ($\lambda > 310$ nm)を行うことでアントラセンの光二量化反応を試み、固体吸収および $^1\text{H-NMR}$ スペクトルによる光二量化反応の進行の評価を行った(Fig. 5a)。また光二量化反応後の MOF(**Ant-d-MOF-10**) に対し、加熱静置することでアントラセンの開裂反応を試み、固体吸収および $^1\text{H-NMR}$ スペクトルによる開裂反応の進行の評価を行った(Fig. 5b)。

アントラセンの二量化前後の MOF(**Ant-MOF-10**→**Ant-d-MOF-10**)において、内包したゲスト分子(DEF)の放出挙動を $^1\text{H-NMR}$ 測定により追跡することで、ゲスト分子の放出の抑制を評価した。また、二量化したアントラセンの開裂前後の MOF(**Ant-d-MOF-10**→**Ant-MOF-10**)についても、同様に $^1\text{H-NMR}$ 測定によりゲスト分子の放出挙動の評価を試みた。

【結果と考察】

Ant 修飾 MOF(**Ant-MOF-10**)を分解し、 $^1\text{H-NMR}$ 測定を行うことで、**Ant** の修飾率を導出したところ、修飾率は約 13%であることが確認された。このことから MOF の表面にアントラセンの修飾が行われていることが示唆された。

この **Ant-MOF-10** を用い、アントラセンの光二量化反応前後 (**Ant-MOF-10**→**Ant-d-MOF-10**) において、ゲスト分子(DEF)の放出挙動を $^1\text{H-NMR}$ 測定による追跡で評価したところ、MOF に修飾されたアントラセンの光二量化により、ゲスト分子の放出が抑制されることが示された。さらに二量化したアントラセンの開裂反応前後 (**Ant-d-MOF-10**→**Ant-MOF-10**) において、同様にゲスト分子の放出挙動を検討したところ、アントラセンの開裂反応によりゲスト分子の放出が促進されていることが確認された(Fig. 6)。このことから MOF の表面に修飾されたアントラセンが光二量化および開裂反応することで、ゲートとして機能していることが考えられる。

本研究における MOF のゲスト分子の貯蔵・放出を制御する手法は、内包するゲスト分子の種類の中で汎用性が高いことから、高機能なキャリアーとしての働きなどが期待される。

【参考文献】

1. M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, 295, 469.
2. Y. Goto, H. Sato, S. Shinkai, K. Sada, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14354.
3. V. M. Tapilin, N. N. Bulgakov, A. P. Chupakhin, A. A. Politov, *J. Struct. Chem.* **2008**, 49, 581.

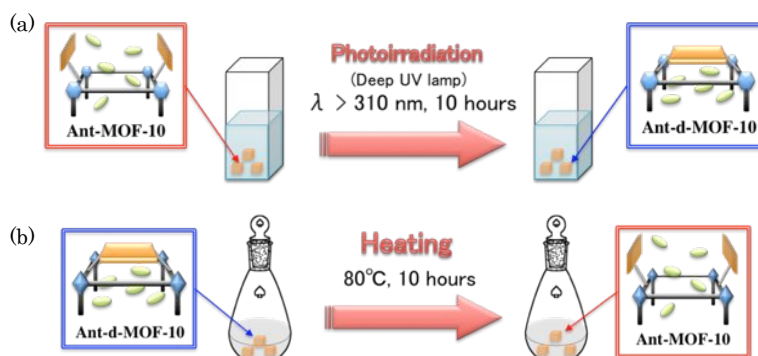


Figure 5. (a) Photoirradiation of Anthracene groups of **Ant-MOF-10**, and (b) cleavage reaction of Anthracene groups of **Ant-d-MOF-10** using heating.

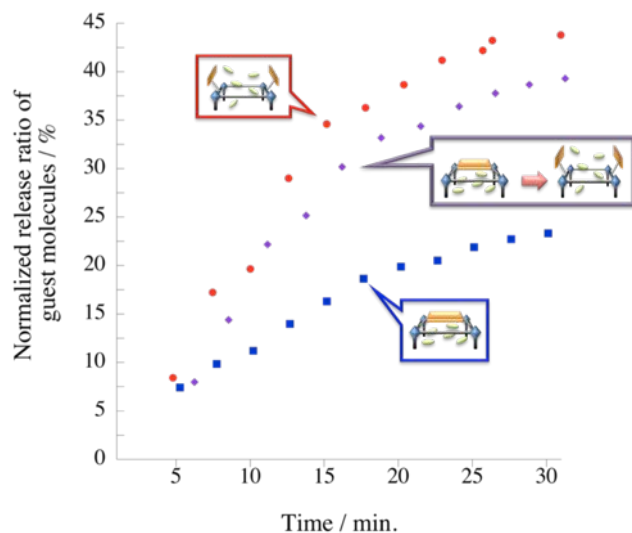


Figure 6. Time dependent change of the amount of guest(DEF) released from **Ant-MOF-10**(gate-open), and **Ant-d-MOF-10**(gate-close).