アントラセン部位を有するナノポーラス金属錯体の合成と光反応

(名大院工)○梅村 凌我・薄葉 純一・Jenny Pirillo・Liyuan Qu・日下 心平・土方優・井口 弘章・松田 亮太郎

Synthesis and Photoreaction of Nanoporous Metal Complexes with Anthracene Moieties. (Graduate School of Engineering, Nagoya University) Ryoga Umemura, Junichi Usuba, Jenny Pirillo, Liyuan Qu, Shinpei Kusaka, Yuh Hijikata, Hiroaki Iguchi, Ryotaro Matsuda

Nanoporous metal complexes (NMC), which are obtained by the self-assembly of metal ions and organic ligands, have numerous nanopores inside. NMCs are capable of expressing the functions of metal ions and organic ligands on the pore surface, and their adsorption and separation functions of various molecules has been investigated. Oxygen is widely used in industry and medical field. However, it is difficult to selectively separate oxygen from nitrogen and argon because of their similar boiling points and molecular sizes. Therefore, there is a need to develop techniques and materials that can selectively separate oxygen from air in a simple and easy manner.

In this study, we focused on anthracene, which is reversibly converted to anthracene endoperoxide by addition and desorption of a singlet oxygen. We thought that the incorporation of anthracene into NMC would enable the selective trapping of oxygen at around room temperature through the generation of singlet oxygen and its reaction with anthracene upon photoirradiation. On the other hand, as anthracene to anthracene endoperoxide show large structural change including the interconversion of the carbon atoms at positions 1 and 9 between sp2 and sp3, there should be enough spaces around anthracene. We investigated to develop such NMCs. In fact, a MOF was synthesized using ligands with anthracene moieties, investigated its reaction between the anthracene moieties and oxygen upon photoirradiation experiments in the presence of oxygen.

Keywords: Nanoporous metal complexes, Anthracene, Photoreaction, Singlet oxygen

金属イオンと有機配位子が自己集合することで得られるナノポーラス金属錯体 (NMC) は内部に無数のナノ細孔を有している。NMC は金属イオンや有機配位子が有する機能を細孔表面において発現させることが可能であり、これを利用した様々な分子の吸着や分離機能が研究されている。酸素は産業や医療などにおいて幅広く使用されている。しかし、酸素は窒素やアルゴンと沸点や分子サイズが近いため、酸素のみを選択的に分離することは難しい。そのため、簡便な方法で空気から酸素を選択的に分離可能な技術や材料の開発が必要とされている。

本研究で我々は一重項酸素の付加と脱離によりアントラセンエンドペルオキシドとの間で可逆に変化する性質を持つアントラセンに着目した。したがって、アントラセンを NMC に組み込むことで、光照射による一重項酸素の発生とアントラセンとの反応により、室温付近における酸素の選択的捕捉が可能になるのではないかと考えた。一方で、アントラセンがアントラセンエンドペルオキシドへ変化する際には 1,9 位の炭素原子が sp^2 と sp^3 の間での相互変換を含む大きな構造変化が起こるため、アントラセンの周囲に十分な大きさの空間が必要である。このような NMC の開発に向けて研究を行った。実際、アントラセン部位を有する配位子を用いて NMC を合成し、酸素存在下での光照射実験によりアントラセン部位と酸素との反応性を調査した。