

## アゾベンゼン修飾 MOF の細孔空間の設計による光異性化率制御

(豊田工大院工<sup>1</sup>・豊田工大工<sup>2</sup>) ○米田 敬史<sup>1</sup>・阿南 静佳<sup>2</sup>・小門 憲太<sup>2</sup>

Control of Photoisomerization Ratio by Designing Pore Space of Azobenzene-Functionalized MOFs (<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Toyota Technological Institute, <sup>2</sup>Faculty of Engineering, Toyota Technological Institute) ○Takashi Yoneda,<sup>1</sup> Shizuka Anan,<sup>2</sup> Kenta Kokado<sup>2</sup>

Photoresponsive metal-organic frameworks (MOFs) that respond to one of non-contact stimuli are attracting attention for drug delivery systems and sensor technology. We conceived controlling photoisomerization reaction by designing the space within the photoresponsive MOF pores. Five types of photoresponsive MOFs (Azo-MOFs) with different crystal structures composed of bipyridine analogue ligand with azobenzene side chain (Azo-bpy) and dicarboxylic acid-type ligands were obtained. Irradiation of UV or visible light to the crystals of Azo-MOFs induced photoisomerization of the Azo-bpy in Azo-MOFs. The control of photoisomerization ratio was achieved by adjusting the space surrounding the azobenzene side chains.

**Keywords** : Metal-Organic Frameworks; Stimuli-Responsivity; Photoresponsivity; Azobenzene; Photoisomerization

薬物送達やセンサー技術などの用途に向け、非接触な刺激に応答する光応答性金属-有機構造体 (MOF) が注目されている。光応答性 MOF としてアゾベンゼンやスピロピランなどの光異性化分子を用いた例が報告されている。細孔内における異性化反応の制御によって、特定の大きさのガス分子に対する選択吸着や、細孔に充填した薬剤の徐放化が実現できると期待される。我々は、光異性化する配位子からなる MOF を合成し、さらに、配位子の分子構造により MOF 細孔中の空間を系統的に設計することで、異性化反応の制御を目指した。

アゾベンゼン側鎖を持つピリジン型配位子の Azo-bpy を使用した光応答性 MOF<sup>1)</sup> に着目し、ジカルボン酸型配位子 (2,6-ndc、bdc、bpdc、tpdc、1,4-ndc) のうちいずれか 1 種類と Azo-bpy から、5 種類の結晶構造が異なる光応答性 MOF (Azo-MOF, 1-5) を得た (Fig.1)。粉末 XRD 測定および <sup>1</sup>H NMR 測定より、各 Azo-MOF の生成を確認した。1 はアゾベンゼン側鎖周囲の空間が大きく高い異性化率の発現が期待される。一方、3 と 4 では相互貫入構造により配位子間の距離が小さく、5 ではナフタレン環の存在に起因してアゾベンゼン側鎖周囲の空間が小さいため、異性化率の低下が期待される。Azo-MOF に対し紫外光照射または紫外光照射後に可視光照射を行った後、酸で分解した結晶の <sup>1</sup>H NMR 測定により、Azo-bpy の異性化率を求めた。トランス体からシス体へは 1 が、シス体からトランス体へは 1 および 2 が高い異性化率を示し、3-5 では異性化率が大きく低下した。以上より、アゾベンゼン側鎖周囲の空間を調節することによる異性化率の制御が達成された。

1) Modrow, A.; Zargarani, D.; Herges, R.; Stock, N. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4217-4222.

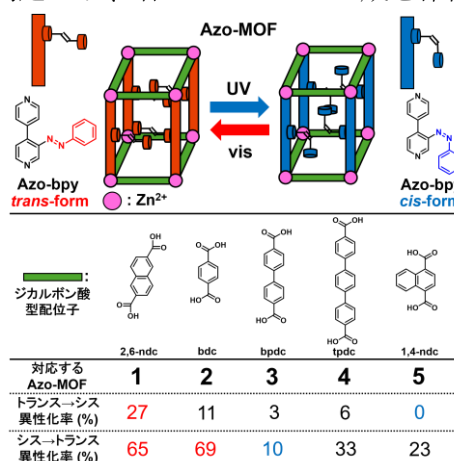


Fig.1. Schematic illustration of *cis-trans* photoisomerization of Azo-MOF.