

# 近赤外光で駆動する多孔性結晶リアクターの創製

所属：理化学研究所創発物性科学研究センター

助成対象者：佐藤 弘志

## 概要

酵素は基質を取り込み、反応を触媒、その後適切なタイミングで生成物を放出することを可能にするナノ空間を提供する。人工ナノリアクターでは生成物がリアクター内に留まるなどの阻害がしばしば問題となる。今回、反応の促進と基質・生成物の交換サイクルを効率的に促進する、近赤外光で駆動する多孔性結晶リアクターを提案した。本提案は本助成対象者が世界に先駆けて発見した近赤外光で収縮する多孔性結晶を基盤とする。この多孔質結晶では、巨大な $\pi$ 共役系分子でナノ細孔が囲まれ、近赤外光を熱へと変換することで、化学反応を促進すると同時に、結晶自体が収縮するポンプ機能によって効率的な物質循環を実現した。

## abstract

Enzymes provide the nanospace that allows them to take up substrates, catalyze reactions, and then release products at the appropriate time. In artificial nanoreactors, inhibition is often a problem, such as product retention in the reactor. In this study, we proposed a near-infrared light-driven porous crystal reactor that efficiently promotes the reaction and substrate/product exchange cycle. The proposal is based on a porous crystal that shrinks under near-infrared light, which was first discovered by the grantee. In this porous crystal, the nanopores are surrounded by giant  $\pi$ -conjugated molecules, which convert NIR light into heat to promote chemical reactions, and at the same time, the crystal itself contracts to realize efficient material circulation through its pumping function.

## 研究内容

### [背景・目的]

われわれはこれまで「柔らかさ」と「堅さ」が協奏的に働くユニークな結晶性多孔体の開拓を行ってきた。構造柔軟性モチーフと外部刺激に応答するモチーフを組み合わせ、合理的に刺激応答性結晶細孔を合成し、従来の材料科学では成し得ない吸着機能を実現してきた。その中で、巨大  $\pi$  共役系「ナノグラフェン」を用いた多孔性結晶が多段階吸着現象を示すことを示した研究 (JACS 2019, 141, 15649) に関連し、より巨大な  $\pi$  共役系分子を利用した系への展開を計る中で、縮環ポルフィリンを用いた多孔性結晶の合成に成功した。この結晶は、縮環ポルフィリンの巨大な  $\pi$  共役系に由来する近赤外領域に及ぶ吸収帯を示した。近赤外光による光熱効果を調べる目的で、波長 1064 nm の光を照射したところ、驚くべきことに、結晶外形の明らかな収縮が確認された。この収縮現象は近赤外光照射に伴い速やかに進行し、照射を止めると元の形状・サイズへと回復する。この近赤外光による多孔性結晶の収縮現象を効率的な物質循環機能を併せ持つ多孔性結晶ナノリアクターへ応用できないかと考えた。酵素は基質を取り込み、反応を触媒、その後適切なタイミングで生成物を放出することを可能にするナノ空間を提供する。酵素が与えるナノ空間を模倣した人工系のナノリアクターが開発されてきたが、

基質・生成物の取り込み・反応・放出サイクルを効率よく回すことは容易ではない。例えば、基質と生成物の構造が似通っている場合、生成物阻害により反応効率は著しく低下することが知られている (図 1)。本提案では、この反応サイクルを効率良く回すための、近赤外光で駆動する多孔性結

晶リアクターを提案する。提案

する多孔質結晶では、光熱効果を示すと期待される  $\pi$  共役系分子 (図 2) でナノ細孔が囲まれるため、近赤外光を熱へと変換し、変換反応を進行させるとともに、結晶自体が収縮することによるポンプ機能を併せ持つ。

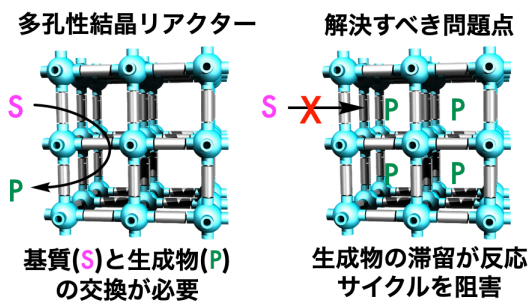
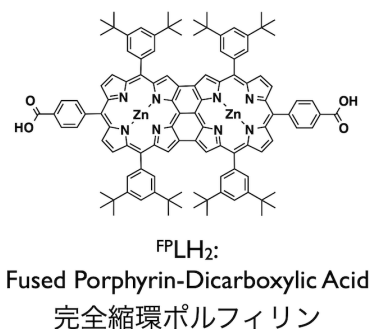


図 1. ナノリアクターの課題



UV-Vis-NIR Absorption Spectrum  
In *N,N*-Diethylformamide (DEF)

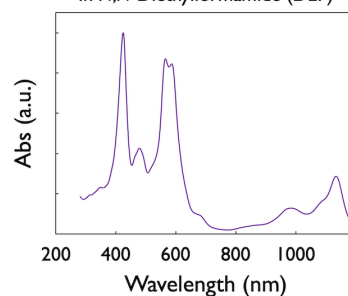


図 2. 配位子の構造ならびに吸収スペクトル

[結果]

われわれは、縮環ポルフィリン系ジカルボン酸配位子 ( $\text{H}_2\text{FPL}$ 、図 2) を合成した。 $\text{H}_2\text{FPL}$  と  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を  $N,N$ -ジエチルホルムアミド中で反応させることにより、暗紫色の単結晶試料 ( $\text{FPMOF}_{3\text{D}}$ ) を得た。

$\text{FPMOF}_{3\text{D}}$  の単結晶構造から、 $\text{FPL}^{2-}$  は  $\text{Zn}_4\text{O}$  クラスタと結合して立方格子を形成していることが明らかになった (図 3)。

興味深いことに、分子長の長い配位子を用いているにもかかわらず、嵩高い置換基 (3,5-di-tert-butylphenyl 基) のために相互貫入が起こらず、4.0 nm と 2.5 nm の 2 種類のメソ孔を有し、結晶体積の 86% に相当する巨大な空隙が形成されている。

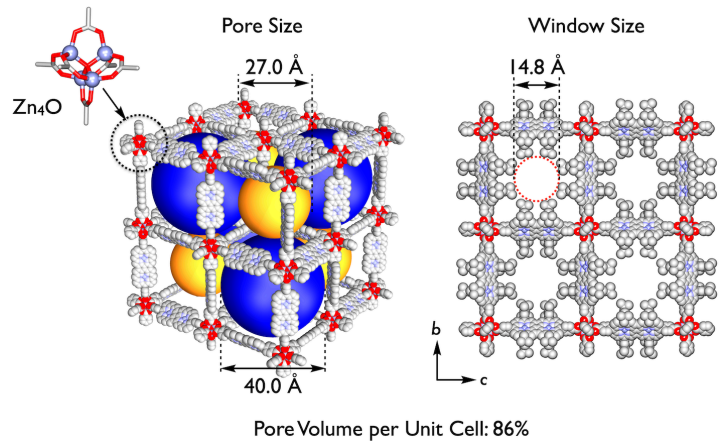


図 3. 多孔性結晶の構造

近赤外 (波長 1064 nm) レーザー照射によるその場顕微鏡観察を行った (図 4)。驚くべきことに、DMF 中に分散させた  $\text{FPMOF}_{3\text{D}}$  単結晶は、近赤外光照射によって体積が 18% も減少し、その後照射を停止すると、速やかに元の大きさと形状に回復した。 $\text{FPMOF}_{3\text{D}}$  の粉末結

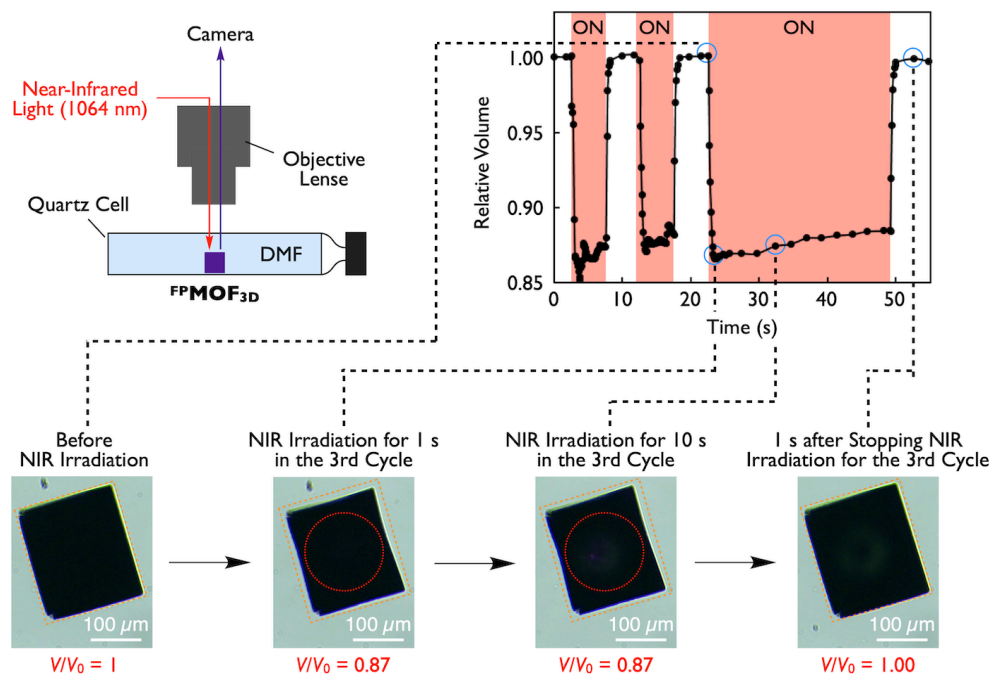


図 4. NIR 光照射による結晶外形変化の観察

晶試料をガラス板上に置き、近赤外光を照射したところ、照射部の温度は約 160° C まで上昇した。一方、近赤外領域に吸収帯を示さない MOF-5 を参照として近赤外光を連続照射した場合、温度上昇は観測されなかった。

これまで報告されてきた体積変化を示す結晶とは対照的に、**FP<sub>3</sub>MOF<sub>3D</sub>** は連続的なエネルギーの入力によって体積変化を示す。この特異な構造変化の根本的なメカニズムを探索したところ、結晶周囲の流れのダイナミクスが重要な役割を果たしていることがわかった。結晶周囲の流れを可視化するために、**FP<sub>3</sub>MOF<sub>3D</sub>** 結晶の周りにシリカマイクロビーズ (2 μ m) を分散させ、近赤外光を照射した。照射直後、マイクロビーズは結晶から弾き飛ばされるような激しい動きを示した。また、ビーズは照射面から最も遠い、結晶底面の周りに徐々に蓄積していった。これらの結果から、結晶収縮のメカニズムは次のように推測される(図 5)。近赤外光の照射によって結晶内部の溶媒分子が光熱効果によって局所的に加熱され、結晶から押し出されると同時に結晶が収縮を始める。高温の溶媒が結晶から放出されると同時に、外部溶媒によって冷却され、結晶周囲の対流によって結晶内外の温度差が保たれる。この時点で、系は近赤外光照射による加熱と外部溶媒による冷却のバランスによって決まる定常状態に達すると考えられる。可視化実験から、結晶の内外を流通する溶媒の急激な対流が収縮に重要な役割を果たしていることが示唆された。

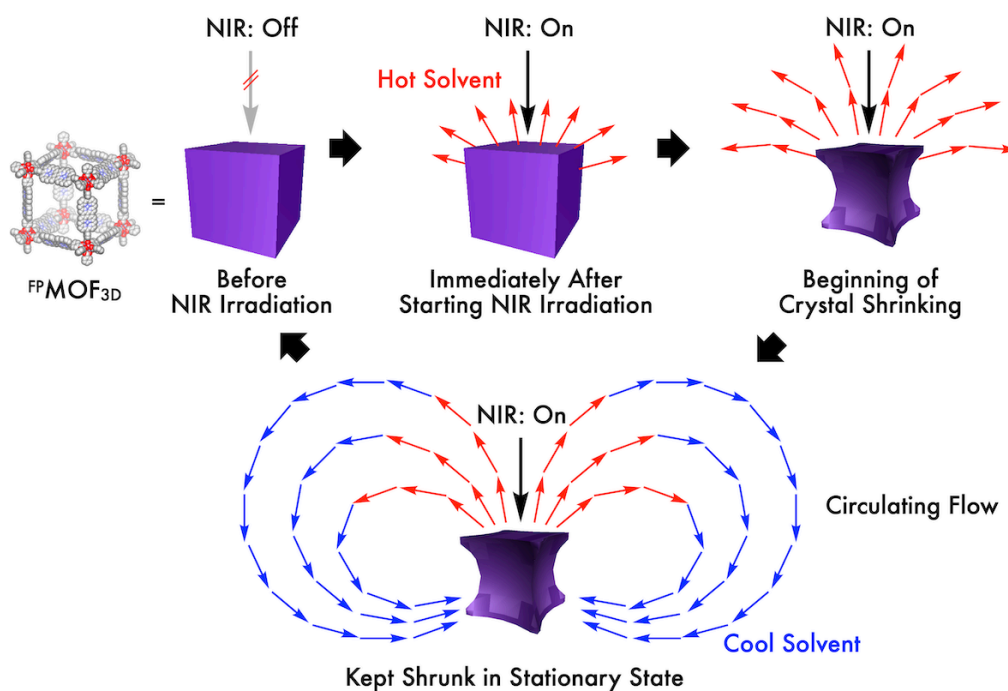


図 4. NIR 光照射による結晶外形変化の想定機構

我々は、**FPMOF<sub>3D</sub>** 結晶を近赤外光駆動型マイクロリアクターとして応用することに挑戦した (図 6)。ここでは、アゾベンゼン誘導体のシス-トランス熱異性化反応を選んだ。405 nm の光照射によって光定常状態に達した 3-(4'-dimethylaminophenylazo)pyridine の DMF-*d*<sub>7</sub> 溶液 (*cis*% = 81 %) を、**FPMOF<sub>3D</sub>** 結晶数片とともに NMR 管に入れた。次に、異性化反応の進行を <sup>1</sup>H NMR 測定法を用いてモニターし、定量した。

溶液中の結晶に近赤外光を連続的に照射すると、結晶を共存させない溶液に光照射した場合や暗所に静置した溶液と比較して、熱異性化反応が著しく促進された。一方、前述の基質のピリジル基をフェニル基に置換した 4-ジメチルアミノアゾベンゼンの異性化反応では、結晶共存化にて近赤外光照射を行っても加速効果はほぼ観測されなかった。

[今後]

ミクロとマクロの構造変化をつなぎ、結晶収縮現象ならびに反応加速効果の機構解明を行うとともに、ポンプ機能を併せ持つ多孔性リアクターの応用を展開する。例えば、近赤外光は生体透過性に優れるため、細胞や生体内で働くリアクターとしての応用は興味深い。

本助成に関わる成果物

[論文発表]

2024 年度中投稿予定

[口頭発表]

「結晶でありながら柔らかい多孔性材料」2023 年日本液晶学会討論会、東京、2023 年 9 月

“Stimuli-Responsive Porous Crystals Based on Macrocycles”, 錯体化学会第 73 回討論会、水戸、2023 年 9 月

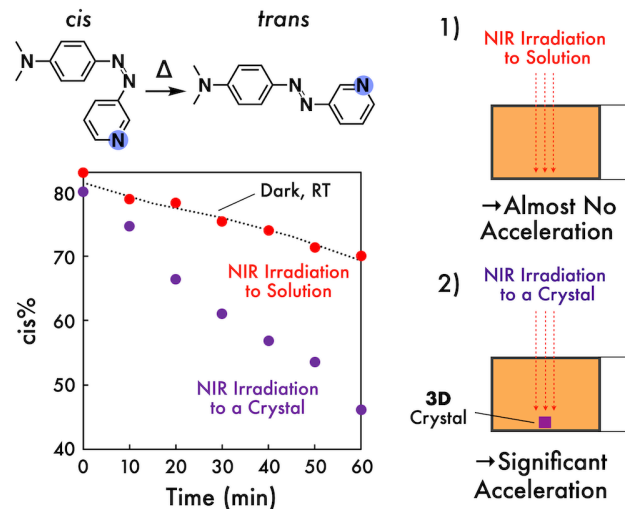


図 6. NIR 光照射による反応加速効果

「刺激に応じて劇的に形や機能を変える多孔性結晶」令和5年度日本結晶学会年会、山口、  
2023年10月

「劇的に形を変える多孔性結晶」コロイド先端技術講座2023、東京、2024年3月  
“Stimuli-responsive porous metal-organic crystals”, 13th Japan-China Joint  
Symposium on Metal Cluster Compounds、東京、2024年3月