

水素結合の指向性を利用した多孔性分子結晶のデザイン



研究ノート

久木 一朗*

Design Strategy of Porous Molecular Crystals
Using Directional Hydrogen Bonds.

Key Words : Hydrogen bonds, Organic crystals, Porous material, Supramolecular chemistry

1. はじめに

設計自由度の高い有機分子を用いて多孔質構造体を構築することにより、用途に応じた多様な空間と機能を生み出すことが可能である。現在、温暖化ガスや資源ガスの貯蔵・分離材、特定の化学種に選択的に応答するセンサー、電極の表面修飾材料など、幅広い分野で応用を視野に入れた研究が盛んに行われている。特に有機分子と金属イオンとを配位結合により連結した金属-有機構造体 (Metal-Organic Framework: MOF) あるいは多孔性配位高分子 (Porous Coordination Polymer: PCP) や、共有結合を用いて分子を高次に連結した結晶性の多孔質ポリマー (Covalent Organic Framework: COF) などが機能材料への応用・実装を目指して盛んに研究されている。

一方、非共有結合性の相互作用によって分子が集積した分子性結晶は、その弱い結合のために構造が脆弱で、多孔質構造を構築するのは困難であると認識されてきた。実際に、結晶内部の空間が溶媒分子で充填された状態ではその結晶構造は維持されるが (いわゆる包接結晶)、包接された分子を除去すると多孔質構造を維持できずに結晶が壊れてしまうことはよくある。また、分子表面全体にわたって作用する van der Waals 力を制御して分子を所望の結晶構造へと収束させることも容易ではない。しかし、

MOF や COF などの多孔質材料の研究に触発されて、多孔質分子性結晶に再び注目が集まっている。この10年あまりの間に、分子のつながり方を規定できる結合指向性の高い水素結合を利用することにより、細孔を維持できる分子性結晶が設計通りに構築できるようになってきた。このような多孔性結晶は、MOF や COF の名づけ方に準じて、水素結合性有機フレームワーク (Hydrogen-bonded Organic Framework: HOF) などと呼ばれることがある¹⁾。

筆者らは、汎用かつ高指向性の水素結合基であるカルボキシ基を導入した剛直な π 共役分子が、多孔質の堅牢な HOF を構築するためのビルディングブロックに適していると考えて研究を行ってきた。図1に、研究を始めた当初の概念図を示す。ジカルボキシ-*o*-ターフェニル (DoT) 部位を各頂点に導

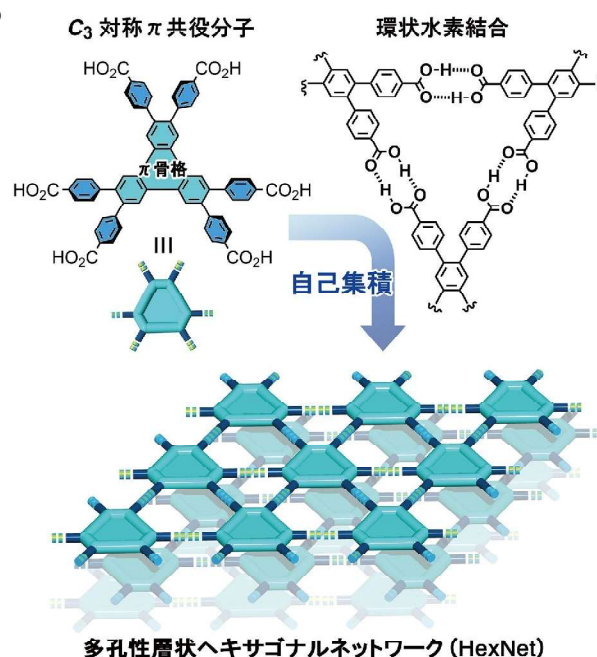


図1. DoT 基をもつ3回対称 π 共役分子の分子間水素結合を経た自己集積で形成される層状多孔質 HOF.



* Ichiro HISAKI

1977年11月生まれ
大阪大学大学院 基礎工学研究科 化学系専攻博士後期課程 (2005年)
現在、大阪大学大学院 基礎工学研究科 物質創成専攻 教授 博士 (工学)
TEL : 06-6850-6225
FAX : 06-6850-6229
E-mail : i.hisaki.es@osaka-u.ac.jp

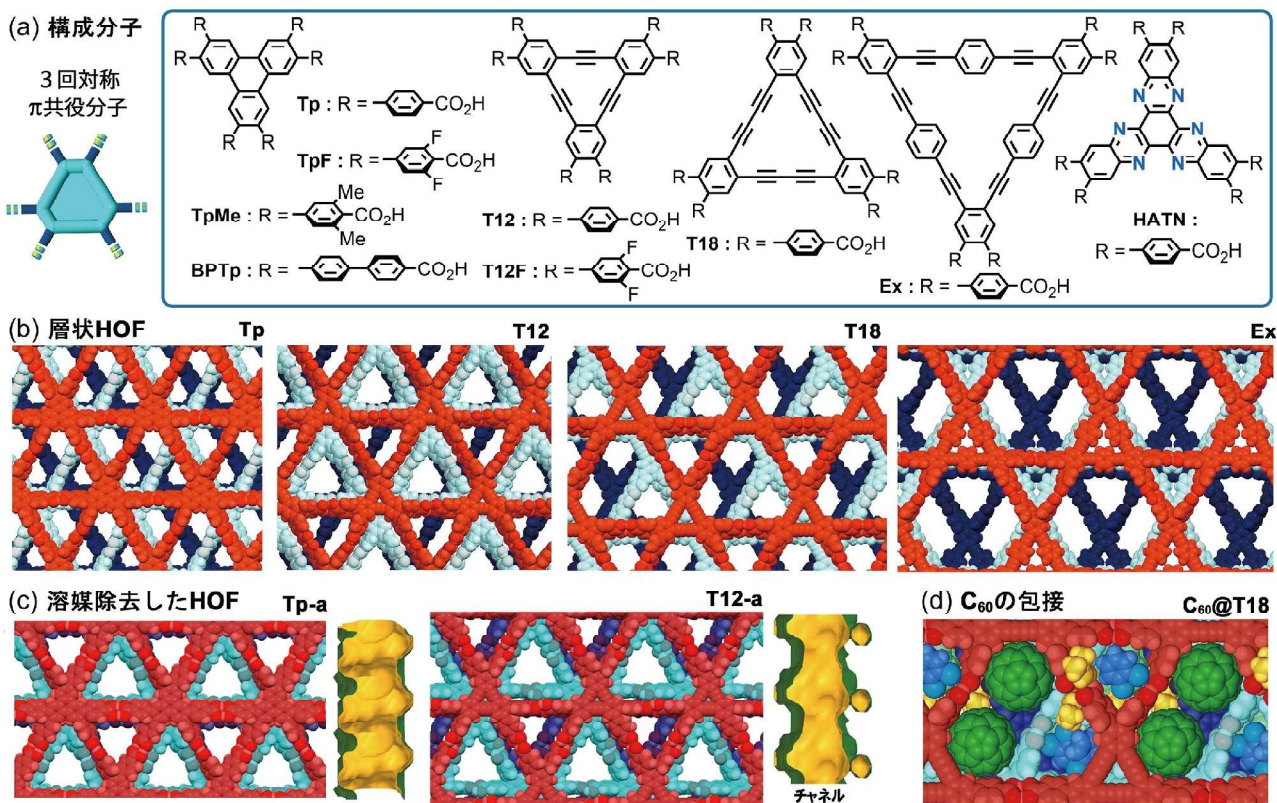


図 2. (a) 3 回対称 π 共役骨格に DoT 部位を導入した様々な構成分子。(b) 一連の π 共役分子 (Tp, T12, T18, Ex) の水素結合性 HexNet シートで構成される層状 HOF の結晶構造。(c) 溶媒を除去し活性化した HOF (Tp-a, T12-a) の結晶構造とチャンネル状空間。(d) C₆₀ 分子を包接した T18 の HexNet 積層結晶。

入した 3 回対称 π 共役分子を用いることによって、環状水素結合モチーフを経由して 2 次元ヘキサゴナルネットワーク (HexNet) が形成し、これが積層して層状 HOF を構築できると仮説を立てた²⁾。以下に、上記の仮説に端を発した一連の研究のいくつかを紹介する。

2. 2次元 HexNet を基盤とした層状多孔質構造体

種々の構造をもつ 3 回対称の π 共役分子を合成し、結晶化した。その結果、図 2a に示す分子が、DoT 部位どうしの分子間水素結合による環状モチーフの形成を経て、2 次元 HexNet シートが積層した層状多孔質 HOF を効率よく与えることを見出した³⁾。

図 2b には、例として π 共役部位の大きさが異なる 4 つの分子 (Tp, T12, T18, Ex) がそれぞれ形成する HexNet 積層 HOF の結晶構造を示す。これまで HOF の系統的な構築の報告例は極めて少なかったが、本系では共通の水素結合モジュール (DoT 部位) で種々の π 共役骨格を連結することによって、41%~59% の空隙率をもつ一連の層状 HOF の構築

に成功した。特に Tp と T12 は、空隙から溶媒分子を除去した後も高結晶性の多孔質構造体 (Tp-a, T12-a) を維持しており、粉末 X 線回折パターンを基にした結晶構造予測および Rietveld 解析によって、これらの結晶構造を推定・同定することができた (図 2c)。いずれの HOF においても、HexNet シート構造は維持されているものの、上下の HexNet 層がずれて 1 次元空孔が積層方向に形成されている。Tp-a と T12-a の BET 比表面積は、それぞれ 788 m²g⁻¹ および 557 m²g⁻¹ であった。このうち T12-a はヒステリシスを伴う二酸化炭素の吸着挙動を示し、種々の分圧における *in situ* 粉末 X 線回折から 4 種類の結晶相間で可逆的に構造転移することがわかった。これらの結果は、層状 HOF の柔軟性を示すものである。また、HOF の一粒の単結晶を用いたピコ秒蛍光分光を行い、その励起種の同定と発光機序を解明した⁴⁾。一方、T18 をフラーレン C₆₀ と共結晶化すると、C₆₀ の 2 分子会合体が規則的に離散して包接された HexNet 結晶が得られた (図 2d)。このような包接挙動は、HexNet を基盤とする層状 HOF

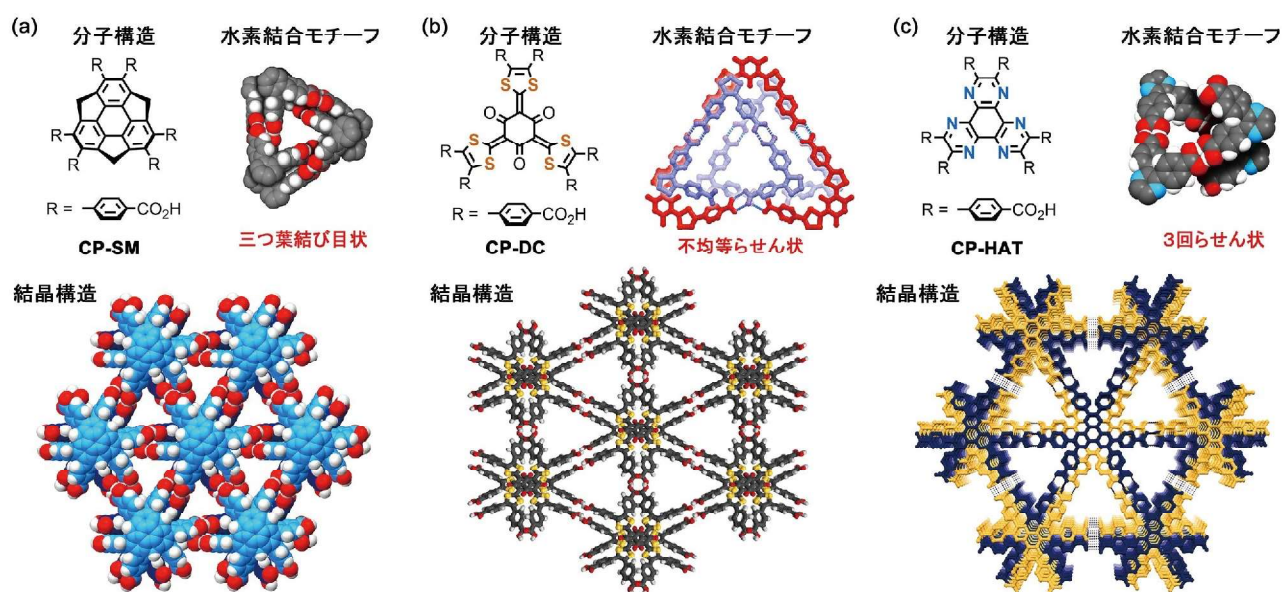


図 3. (a) お椀状分子 CP-SM, (b) トリジチオリリデン誘導体 CP-DC, (c) ヘキサアザトリフェニレン誘導体 CP-HAT が形成する非平面状の水素結合性モチーフと得られた HOF の結晶構造。

が機能性分子を特異配列させるためのプラットフォームとしても有用であることを示すものである。

3. 予想外の水素結合モチーフをもつ多孔質構造体

ところで、お椀状の3回対称性 π 共役分子スマネン誘導体 CP-SM (図 3a) を、水素結合でネットワーク化するとどのような結晶構造が得られるだろうか。CP-SM を結晶化すると、ハンバーガーのような2分子会合体が三つ葉結び目状の水素結合モチーフによってネットワーク化した2重層構造をもつ層状 HOF が得られた。この HOF の単結晶に静水圧を印加すると、凸凹シートを構成するスマネンの曲面に沿って上下の層がずり込むように構造変化することが X 線構造解析により明らかになった⁵⁾。

一方、平面状の3回対称性 π 共役分子トリジチオリリデンシクロヘキサントリオン誘導体 (CP-DC) は、Tp と同様に HexNet 構造を与えると予想した。しかし CP-DC は、水素結合性環状モチーフを経由した HexNet ではなく不均等らせん状モチーフを経由した3次元状のネットワーク構造を与えた (図 3b)。その原因は隣接する周辺置換基 (カルボキシフェニル基) のなす角 (バイト角) にあった。Tp のバイト角は60度であり、幾何学的な観点からも HexNet 構造が形成されることは想像に容易い。一方、CP-DC の対応するバイト角は70度であり、HexNet 構造を形成するためには環ひずみを許容す

る必要があるが、CP-DC はこのひずみを良しとせず、ひずみのない非環状のらせんモチーフを選択したようである⁶⁾。

最後は、Tp の類縁体であるヘキサアザトリフェニレン誘導体 CP-HAT の例を挙げる (図 3c)。CP-HAT は Tp と同様に HexNet 層状 HOF を与えるという当初の予想は、またも覆された。CP-HAT は、結晶中ではパッキング力によってプロペラ状にねじれた配座を強要される。このため、らせん状の水素結合モチーフを経て3次元ネットワークが形成される。さらにこのネットワークが相互貫入し、非常に強固な HOF を与えることがわかった。ねじれた CP-HAT はかみ合うように積層し、分子同士がずれない。この「かみ合い積層」は、堅牢な HOF を体系的に構築するための重要な構造要素となる⁷⁾。実際に、CP-HAT 結晶を加熱真空下で活性化すると、空孔が空になった単結晶が得られた。さらに339℃まで加熱しても、エタノールや塩酸などに浸漬しても、その構造を維持できる著しい安定性をもつことが明らかになった。

このように、HOF のネットワーク構造は分子の形状に大きく依存する。設計通りの HexNet 積層構造を得ることもできるが、わずかな分子構造の違いが、予想外の構造をもつ HOF をもたらすことも、また頻繁にある。

4. おわりに

本研究成果を通して、高い結合指向性を示すカルボキシ基を剛直な π 共役系に組み込み、複数の水素結合や π/π 相互作用などを協同的に作用させることで、溶媒除去後も多孔性を維持できる強固なHOFを偶然ではなく事前設計によって構築できるようになってきた。HOFの構築指針に関しては、ある程度確立できたと言える。しかし、その指針にはさらなる一般性が必要であり、今後も多様な水素結合性官能基や様々な構造の π 共役分子を用いたHOFの構築と分子設計へのフィードバックを、継続的に行っていく。さらに、永続的多孔性に加えて光物性や電子物性をも兼ね備え、それらの物性が内部空間に吸着された分子に対して精密かつ選択的に応答するような、高い機能性をもつHOFへと研究を展開していく予定である。構造と機能を精密に設計できる有機分子を用いて構築する高結晶性の多孔質構造体が真に活躍できる材料は、極論すれば1粒の単結晶で応用できる付加価値の高い機能材料であると筆者は考えるからである。

参考文献

- 1) I. Hisaki, C. Xin, K. Takahashi, T. Nakamura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 11160 (2019).
- 2) I. Hisaki, S. Nakagawa, N. Tohnai, M. Miyata, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 3008 (2015).
- 3) I. Hisaki, *J. Incl. Phenom. Macro. Chem.*, **96**, 215 (2020).
- 4) M. R. Nunzio, I. Hisaki, A. Douhal, *J. Photochem. Photobio. C: Photochem. Rev.*, **47**, 100418 (2021).
- 5) I. Hisaki, H. Toda, H. Sato, N. Tohnai, H. Sakurai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 15294 (2017).
- 6) K. I. Shivakumar, S. Noro, Y. Yamaguchi, Y. Ishigaki, A. Saeki, K. Takahashi, T. Nakamura, I. Hisaki, *Chem. Commun.*, **57**, 1157 (2021).
- 7) Y. Suzuki, M. Gutiérrez, S. Tanaka, E. Gomez, N. Tohnai, N. Yasuda, N. Matubayasi, A. Douhal, I. Hisaki, *Chem. Sci.*, **12**, 9607 (2021).

