

# 分子間相互作用に基づく新奇細孔性材料の創出

所属： 東京大学 大学院総合文化研究科 広域科学専攻

助成対象者：堀内 新之介

## 概要

近年、様々な多孔質材料が合成され、材料に介在する空隙を活用した研究が広く進められている。代表的なものでは有機金属構造体や共有結合性有機構造体があるが、それらのカテゴリーから外れる多孔質材料に関する研究は限られる。本研究では、2種類の分子コンポーネントを分子間相互作用によって複合体化させると多孔質結晶が得られることを発見し、その細孔界面が水分子の動的挙動や集合状態を可視化する分析ツールとして利用できることを明らかにした。これにより、これまで分光測定によって議論されてきた界面水の分析手法に新たな方法論を提供することができた。

## abstract

Crystalline porous material containing size- and shaped defined inner spaces have been extensively studied because their large surface area can capture gas and organic molecules. Recent progress in porous materials has been shown to visualize a molecular structure and its orientation of trapped molecules on the pore surface by a single crystal X-ray analysis. This research aimed to achieve the formation of supramolecular porous crystals based on noncovalent interaction among the components. The low symmetric structure of the crystal can visualize the orientation and the hydrogen-bonding network of the water cluster on the pore surface. This result will give a new protocol to unveil the inhomogeneity of the interfacial waters on material surfaces.

## 研究内容

### 背景

古くは活性炭やゼオライト，近年では有機金属構造体 (Metal Organic Framework : MOF)，共有結合性有機構造体 (Covalent Organic Framework : COF)，水素結合性有機構造体 (Hydrogen-bonded Organic Framework : HOF) といった多孔質材料は，様々な物質をその細孔に取り込むことから，材料科学の分野で精力的に研究が進められてきた<sup>1-3)</sup>。一方で，MOF・COF・HOF のカテゴリーに外れる細孔性結晶に関する研究例は散発的なものに限られる。網羅することは困難であるが，いずれの報告例においてもコンポーネントを結晶化させた際に偶発的にナノ細孔が形成した場合が大半である。これは結晶化の過程では通常，分子間相互作用の恩恵をもっとも受ける最密な充填構造を与えやすいためである。そのため現状，MOF・COF・HOF の既存のストラテジーとは異なる手法でナノ細孔を形成させることは難しく，新たなアプローチによる合成手法が求められている。

### 目的

我々はこれまでに，有機ホストと発光性金属錯体を複数の分子間相互作用および水素結合によって溶液中で超分子化させた分子集合体に関する研究を行ってきた<sup>4)</sup>。弱い分子間相互作用は反応条件によってそのバランスが変化するため，同じコンポーネントを用いても反応条件によって集合構造が変化する。そこで本研究では，分子間相互作用と水素結合からなる分子集合体を結晶化させることで，どのような集合構造をもつ結晶が得られるのかを調べた。そして，得られた結晶にはナノ細孔が形成していることが分かったため，その性質を明らかにした。

### 結果

有機ホストとカチオン性 Ir 錯体が溶解したエタノール-水混合溶液から結晶化を行ったところ，黄色板状結晶が得られた。単結晶 X 線構造解析によって構造を確認したところ，有機ホストと錯体が 1 : 1 の割合で複合化した超分子結晶であることが分かった。また，その 1 : 1 複合体が無限に積層することで，1 次元ナノ細孔を形成していることが分かった (図 1)。このナノ細孔構造は既存の多孔質材料とは異なり，新たな結合形成を伴わずに分子間相互作用によってのみ細孔構造を形成している点が興味深い。細孔界面には結晶化に用いたエタノール分子が多数観測された (図 1 中)。細孔の表面には有機ホストの水酸基が

露出しているため、溶媒分子はそれらと水素結合を形成している様子が確認された。

次に生成した結晶を結晶化溶媒から取り出し、純水に浸漬させたところ、結晶性を維持したまま細孔内の溶媒分子を水に交換できることが分かった。この細孔性結晶は溶媒から取り出すと速やかに溶媒分子を失い結晶性が劣化するため、結晶を速やかにキャピラリーに密閉し、室温で結晶構造解析を行った。その結果、溶媒を水分子に置換する前と同様に、細孔界面に露出している有機ホストの水酸基と水素結合を形成することで水分子が細孔界面に観測された。しかしその数は少なく、室温において細孔内部の水分子は、液体の水同様に高い流動性を持っていることが示唆された。そこで細孔に形成している1次元水チャネルの物性を調べるため、プロトン伝導度を測定した。大量の単結晶を用いてペレットを作成し、交流インピーダンス法によって様々な温度・湿度条件下で測定した。その結果、明確な湿度・温度依存性が確認され、35 °C, 95%RH の時  $3.6 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$  という値を得た。またその活性エネルギーは 0.5–0.6 eV であったことから、Vehicle 機構によるプロトン伝導メカニズムであることが分かった。これらの値はバルクの水に近いものであり、室温の結晶構造解析の結果から示唆される水分子の高い流動性を裏付ける結果となった<sup>5)</sup>。

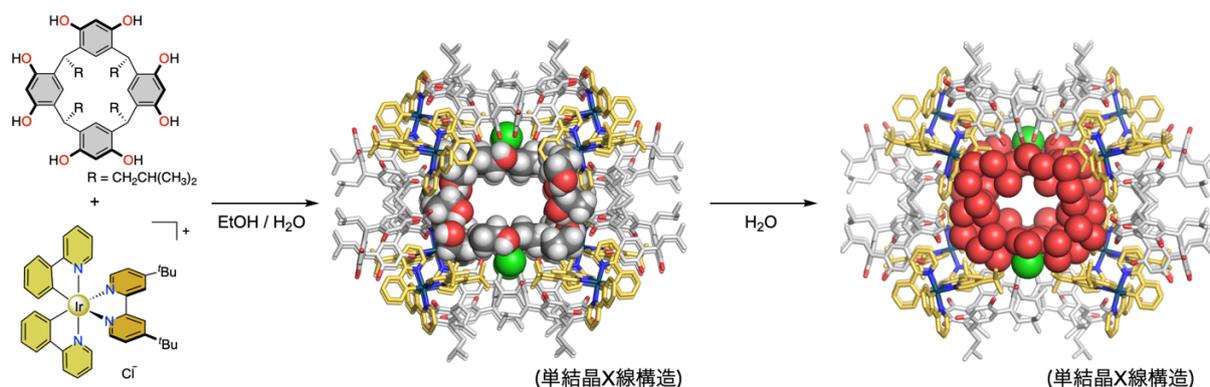


図 1. 有機ホストと金属錯体の共結晶化：細孔性結晶の創出と細孔内部の溶媒置換。

次に、測定温度を-183 °C にすることで水分子の流動性を下げ、結晶構造解析を行った。その結果、室温の時よりも多数の水分子の位置を明らかにできた(図 1 右)。その集合構造は細孔界面に存在する塩化物イオン(緑色球体)を核として水 5 量体構造を主とするものであり、細孔界面の凹凸に沿って水分子の水素結合ネットワークが発達していくことが分かった(図 2)。次に測定温度を室温から徐々に降温して結晶構造解析を行ったところ、細孔界面

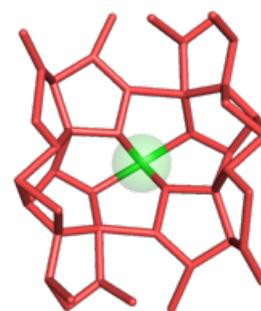


図 2. 細孔界面で観測された水クラスター

で観測される水分子の数が徐々に増え、最終的に $-183\text{ }^{\circ}\text{C}$  で測定した水クラスター構造が形成することが分かった。MOF や COF の多くは非常に対称性の高い細孔構造を形成するため、動的および静的なディスオーダーが原因となり、細孔内部の位置する分子を明瞭に観察できることは稀である<sup>6-8)</sup>。分子間相互作用に基づいた今回の細孔性結晶の場合、低対称で凹凸のある細孔構造を形成していたため、水分子の温度依存的な集合構造形成とその形成過程の可視化を達成することができた。

測定温度を徐々に降温することで細孔界面に水クラスターが形成する様子を可視化できた。そこで次に、水クラスターの溶解過程を観測する目的で昇温実験を行った。 $-183\text{ }^{\circ}\text{C}$  で冷却した単結晶を昇温し、 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  で結晶構造解析を行った。興味深いことに、昇温によって水クラスターの溶解挙動は観察されず、逆にクラスター構造が発達する様子が確認された(図3)。 $-183\text{ }^{\circ}\text{C}$  の結晶構造解析では細孔中央部の水分子は、周期的な構造を持たない静的なディスオーダーによって水分子の位置を確認できなかった。これは室温から結晶を急冷したためと考えられる。すなわち、細孔中央部の水分子は急冷によって速度論的に生成するアモルファス氷を与えた。その状態で $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  に昇温することで、周期構造の無い水素結合ネットワークをもつ水分子が、細孔界面に形成した水クラスターと熱力学的に安定な水素結合ネットワークを形成するように相転移(水分子の位置移動)を起こした。これにより細孔中央部の水分子も周期構造を獲得し、結晶構造解析によってその位置を確認できるようになったと考えられる。細孔中央部の水分子は流動性が高く、かつ温度変化に鋭敏に反応してその集合構造を変化させることを明らかにした。

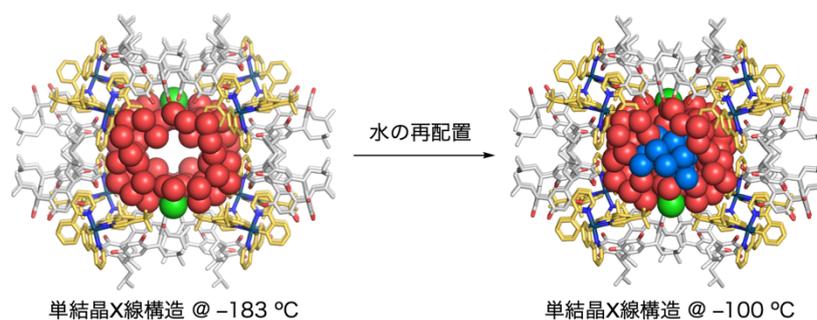


図3. 結晶構造解析の昇温実験. 細孔中央部の水分子(青色球体)の再配列が観測された.

材料界面の水分子は、材料との相互作用で特異な集合構造と性質を示すことがさまざまな分光測定によって明らかにされてきた<sup>9-11)</sup>。しかしながら材料表面の不均一性が原因となり、材料表面において水分子がどのような集合構造と動的な性質を示すのかは原子レベルの分解能では明らかにすることは困難だった。本研究では、分子間相互作用によって新

しいタイプの細孔性材料が得られること，そしてその細孔表面が水分子の集合構造と動的挙動を可視化させる分析ツールとして機能することを明らかにできた。

今後

本研究によって，細孔界面で形成する特異な水クラスター構造と細孔内部の水分子の動的な性質を可視化することに成功した。今後，細孔内部の水分子に対して分光測定を行い，特異な構造と動的な水分子のスペクトルを測定する。それにより，これまでスペクトルから構造を推定するのにとどまっていた水クラスターや界面水の本質に迫っていく。

また，複数の構成要素からなる分子集合体は，集合構造を形成することでそれぞれの構成要素の性質からかけ離れた新奇な特性を示す分子性材料を与えることもわかった。本研究で用いた化合物は，錯体化学と有機化学においていずれも古典的な化合物ではあるが，それらを複合化することで従来の利用法とはかけ離れた，界面水の分析ツールを開発できた。今後も様々な化合物を分子間相互作用によって集合化させ，特異な集合構造に基づく新奇な性質を示す分子性材料を創出していく。

引用文献

- 1) Burtch, N. C., Jasuja, H., Walton, K. S. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10575-10612.
- 2) Beuerle, F., Gole, Bappaditya. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4850-4878.
- 3) Lin, R.-B., Chen, B. *Chem* **2022**, *8*, 2114-2135.
- 4) Horiuchi, S., Hayashi, M., Umakoshi, K. *Dalton Trans.* **2023**, *52*, 6604-6618.
- 5) Light, T. S., Licht, S. L. *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 2327-2330.
- 6) Inokuma, Y., Yoshioka, S., Ariyoshi, J., Arai, T., Hitora, Y., Takeda, K., Matsunaga, S., Rissanen, K., Fujita, M. *Nature* **2013**, *495*, 461-466.
- 7) R. Kubota, Tashiro, S., Shiro, M., Shionoya, M. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 913-918.
- 8) Hanikel, N., Pei, X., Chheda, S., Lyu, H., Jeong, W., Sauer, J. Gagliardi, L. Yaghi, O.M. *Science* **2021**, *374*, 454-459.
- 9) van der Post, S. T., Hsieh, C.-S., Okuno, M., Nagata, Y., Bakker, H. J., Bonn, M., Hunger, J. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8384.
- 10) Fransson, T., Harada, Y., Kosugi, N., Besley, N. A., Winter, B., Rehr, J. J., Pettersson, L. G. M., Nisson, A. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 7551-7569.

- 11) Wang, Y.-H., Zheng, S., Yang, W.-M., Zhou, R.-Y., He, Q.-F., Radjenovic, P., Dong, J.-C., Li, S., Zheng, J., Yang, Z.-L., Attrad, G., Pan, F., Tian, Z.-Q., Li, J.-F. *Nature* **2021**, *600*, 81-85.

本助成に関わる成果物

[口頭発表]

1. 水圏で形成される有機無機複合体結晶の創出と機能開拓

堀内新之介、第13回CSJフェスタ、タワーホール船堀、2023年10月17～19日

2. 環状有機ホストとカチオン性金属錯体を用いた細孔性結晶の創出、

堀内新之介、小倉祥太、馬越啓介、平岡秀一、第20回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム、東京都立大学 南大沢キャンパス、2023年6月17～18日

3. 有機ホストと金属錯体からなる細孔性結晶の創出

堀内新之介、小倉祥太、作田絵里、有川康弘、馬越啓介、平岡秀一、令和4年度日本結晶学学会年会、関西学院大学 西宮上ヶ原キャンパス、2022年11月26～27日