水素結合でくみ上げた多孔性二次元シートの積層構造

大阪大学大学院工学研究科生命先端工学専攻 久木一朗

Ichiro HISAKI: Construction of Layered Assemblies of Two-Dimensional Porous Molecular Sheets Networked through Hydrogen Bonds

We demonstrate that a series of C_3 -symmetric systems with different pi-conjugated cores and three 4,4'-dicarboxy-*o*-terphenyl moieties (**Tp**, **T12**, **T18**, and **Ex**) form hydrogen-bonded hexagonal networks (H-HexNets) with dual or triple pores and that the H-HexNets stack without catenation to yield a low density layered assembly of H-HexNet (LA-H-HexNet) with accessible volumes up to 59 %. Their crystal structures were precisely determined by single crystal X-ray analysis. Specifically, LA-H-HexNets of **Tp** and **T12** after activation have LA-H-HexNet structures different from that of the as-formed and retain permanent porosity. A LA-H-HexNet is also demonstrated to work as a platform to achieve very unique alignment of C_{60} . We believe that the present design principle can create a pathway to the development of a new class of highly porous functional materials.

1. はじめに

近年、有機分子を基盤とした多孔性構造体が、資源ガスの分離・貯蔵材料、不均一反応場、センサー、光電子材料の観点から多大な関心を集めている。¹⁾ 構造体を構成成分の結合様式で分類すると、有機配位子と金属から構築されるMOF、²⁾ 有機分子を共有結合によってネットワーク化したCOF、³⁾ および非共有結合で有機分子を連結したnCOF⁴⁾に分けられる。さらにnCOFには、例えば水素結合で連結したHOF⁵⁾や指向性のあるイオン結合(電荷補助型の水素結合)で連結したPOS⁶⁾などが報告されている。上記の多孔性構造体は結合様式に依存した特徴を示す。MOFは多彩な有機配位子と配位環境の異なる多くの金属種を組み合わせることによってほぼ無限のライブラリーを簡便に構築できるが、同じ金属を用いても異なる二次構造単位を与えることがあり、演繹的な構造構築は難しい側面もある。COFは可逆的な共有結合形成によって有機分子が連結されるため、所望の大きさ・形の空孔をもった構造体を狙いどおりに構築できるが、形成した構造体の結晶性は低いものが多く、単結晶として得られることはまれである。一方、nCOFは再結晶などの簡便な過程で単結晶を得ることができるものの、構造をくみ上げる力は弱いのでしばしば設計とは異なる構造を与え、また得られた構造は脆弱であることが多い。

筆者らは、これらのうち特にnCOFに着目して研究を行っている。nCOFの脆弱性は裏を返せば、水素結合の可逆的な形成・解離によって構造体に動的な性質を付与でき、新たな機能材料へと展開できる可能性を秘めて

図1 共役パイ電子系コアをもつカルボン酸。(Carboxylic acids with pi-conjugated core.)

いるからである。筆者らは水素結合によるカルボン酸の2量化という凡庸な超分子シント⁷⁾を用いて分子を二次元状に連結し、それを相互貫入なく積層させることによって新しい多孔質構造体が造形できるのではないかと考えた。具体的には、3回対称性のパイ共役分子(図1)を二次元状に連結した水素結合性ヘキサゴナルネットワーク(H-HexNet)を構築し、それを積層させた多孔性集合体(LA-H-HexNet)について検討したので、以下にその研究結果を紹介する。

2. 水素結合性ヘキサゴナルネットワーク構造の積層集合体 (LA-H-HexNet)

2.1 環状水素結合モチーフ：フェニレントライアングル (PhT)

カルボン酸2量体を超分子シントンとして用いた多孔性二次元構造の先駆けはトリメシン酸 (**1**) である。R. E. マーシュらが1969年に結晶構造を報告しているが,⁸⁾ このときはシート構造が途中で折れ曲がり相互貫入した構造であった。1987年にF. H. ヘルベシュタインらはゲスト分子を適切に選ぶことによって多孔性ヘキサゴナルネットワーク構造が相互貫入することなく積層したLA-H-HexNet構造を初めて達成している。⁹⁾ しかし、例えばトリメシン酸を拡張した1,3,5-トリス (4-カルボキシフェニル) ベンゼン (**2**) は、より大きな空孔をもつLA-H-HexNetを形成すると期待されるが、実際には溶媒のDMSO分子と水素結合して所望のハニカム構造とは異なる構造を与えることが報告されており,¹⁰⁾ より普遍的方法論が望まれる (最近、H. W. H. ライによって**2**のLA-H-HexNetの構築が報告された)。¹¹⁾ 一方、2000年に小林らは、6回対称性のヘキサキス (4-カルボキシフェニル) ベンゼン (**3**) を用いて、面内に三角状の空孔を有するLA-H-HexNetを達成している。¹²⁾ われわれは、彼らによって報告された4,4'-ジカルボキシ-*o*-ターフェニル基による環状水素結合モチーフが水素結合性の多孔性ネットワーク構造を構築するためのカギ構造になると考えた。実際、4,4'-ジカルボキシ-*o*-ターフェニル基をもつ**4**や**5**も、結晶中でこの環状水素結合モチーフを形成することを確認した。¹³⁾ われわれは、このモチーフをフェニレントライアングル (PhT) と名付け、PhTモチーフと環状パイ共役系分子を組み合わせることによって空孔の形・大きさ・多重度が制御できるLA-H-HexNetを構築するための新しい戦略を提案した (図2)。¹³⁾ すなわち、辺の長さが異なる3回対称性のパイ共役環状構造に4,4'-ジカルボキシ-*o*-ターフェニル基を組み込んだ分子 (C_3 PI) は、PhTモチーフを形成してネットワーク化し、複数種の空孔を有するH-HexNetシート構造を与える。比較的複雑な構造のため、ネットワークは相互貫入せずに積層してLA-H-HexNetを与えるというものである。カルボキシ基とパイ共役コアの間にフェニレン基を挿入することは、溶解度の向上や包接空間の創出にも効果がある。¹⁴⁾

2.2 LA-H-HexNetの構築と構造解析

2.2.1 異なる C_3 PI 分子による同型H-HexNetの形成と積層構造

大きさが異なる一連の C_3 PI 分子 (**Tp**, **T12**, **T18**, および **Ex**) を合成し結晶化を行った。DMF 溶液から結晶化させた場合、DMF 分子がカルボキシル基と水素結合し、二次元状のネットワーク化が阻害された結晶を与

図2 3回対称性のパイ共役化合物(C_3 PI)を用いた多孔性ヘキサゴナルネットワーク積層体の構築。(Construction of porous layered assembly of hexagonal networks composed of C_3 -symmetric pi-conjugated system.) 複数種の空孔 (I, II, III) が存在する。

えた。一方、DMFに加えて安息香酸メチルや1,2,4-トリクロロベンゼンなどの芳香族分子を貧溶媒として添加し、比較的高温 (50 ~ 100度) で溶媒を蒸発させることによって、1日から数日のうちに目的のLA-H-HexNetの単結晶 (それぞれ**Tp-1**, **T12-1**, **T18-1**, **Ex-1**) が得られた。いずれの結晶も単結晶X線構造解析によって構造を決定することができた。すべての場合でPhTモチーフが形成されており、シート内には、I, II, およびIIIで示した2種類あるいは3種類の空孔が存在する (図3a)。IはPhTモチーフで構成され、一辺が約11 Åの三角状である。IIの空孔は用いる分子の形状によって異なり、長辺は15.8 Å、短辺は2.0 Åから11.4 Åまで変調できる。一般に、分子性結晶はMOFやCOFに比べると同型構造 (isostructure) を与えにくい。本系では分子をPhTモチーフで連結することによってすべての系で同様のH-HexNet構造を得ることができた。さらに、いずれの結晶においてもH-HexNetシートは相互貫入することなく積層している (図3b)。隣接する層どうしは反転しており、ひし形の外側の部分が重なるように積層する様式 (type-a) とパイ共役環状部分のオーバーラップが大きくなるように積層する様式 (type-b) がある (図3c)。層のずれ具合はそれぞれの結晶によって異なっている。大きな空孔を有する2D-COFではネットワーク構造が上下で完全に重なったエク립ス構造をもつことが知られているが、本系の場合はより複雑な積層パターンをもつこ

図3 LA-H-HexNetsの結晶構造。(Crystal structures of LA-H-HexNets.) (a) H-HexNetモチーフ。(b) LA-H-HexNetの積層構造(3層分)。(c) 特徴的な2層の重なり方: type-aとtype-b。空孔内に包接されている分子は省略してある。a.v.: 空隙率(プローブ半径: 1.2 Å)

とがわかった。網目状の空間には、再結晶の際に用いた芳香族分子が包接されており、その包接空間の体積比は54% (Tp-1), 41% (T12-1), 58% (T18-1), および59% (Ex-1)である。

2.2.2 配座フラストレーションがもたらすTpの結晶多形

単結晶構造解析により結晶構造がわかると、多形結晶の詳細な構造比較も可能になる。Tpは先述したTp-1に加え、合計4種類の多形結晶を与えることがわかった。このうちTp-1を含む3種類は同じ結晶化条件から気まぐれに発現し、選択的な結晶化はいまだ達成できていない(今後これらの混合結晶をTp-2Dsと表記する)。興味深いことに4種類の多形はいずれもH-HexNetシート構造をもち、そのシートの重なり方もきわめて類似している。では、何が多形発現のきっかけであろうか? 構造を精査すると、H-HexNetシート構造内における配座フラストレーションの分布のしかたが、結晶構造に多様性を与えることがわかった(図4)。すなわち、PhTモチーフにおいてそのフェニレン基の立体的な込み合いから、3か所のカルボン酸ダイマーのうち少なくとも1か所はねじれる必要がある(配座フラストレーション)。この配座フラストレーションのH-HexNet内での分布の違いによって、ネットワークポロジや積層様式が同じでも、結晶構造は異なる。このような配座のわずかな違いであっても、ゲストの包接挙動には大きく影響するため、その構造を明らかにすることは重要である。

図4 PhTモチーフの配座フラストレーションがもたらすLA-H-HexNet結晶多形の発現。(Generation of polymorphic LA-H-HexNet crystals triggered by location of conformational frustration of PhT motif.) 配座フラストレーションの位置を(*)で示す。

2.3 LA-H-HexNetの空間活性化と構造決定

多くの場合、得られた直後の多孔性構造体の空間は結晶化に用いた溶媒分子によって満たされているため、これを取り除く必要がある。これを空間の活性化という。まず加熱による活性化を検討するために、得られたLA-H-HexNet結晶の熱重量分析(TGA)を行った。その結果、いずれの結晶も200~250度ですべての包接分子が

脱離することがわかった。さらに脱溶媒過程における結晶構造変化の情報を得るために、結晶バルクを加熱しながら粉末X線回折 (PXRD) 実験を行った (図5)。いずれの結晶でも、母液から濾別したばかりの結晶バルクは非常に弱い回折パターンしか示さなかった。これは包接空間内でディスオーダーしている溶媒分子 (1,2,4-トリクロロベンゼンなど) の影響が大きい。加熱によって徐々にピークが現れ、**Tp-2Ds**と**T18-1**については中間構造を経由して、200度以上ではすべての結晶のPXRDパターンの変化が収束した。これはTGAの結果と対応している。いずれの結晶も脱溶媒後のPXRDパターンは元の結晶構造から計算されるパターンとは異なる。このことは脱溶媒により構造が変化したことを意味する。**T18-1**と**Ex-1**のそれは強度が弱いので、かなりのアモルファルスが含まれると予想される。一方**Tp-2Ds**と**T12-1**では鮮明なパターンを示しており、高い結晶性が維持されていることがわかる。この傾向は、溶媒交換法により活性化した場合でも同様であった。そこで、**Tp-2Ds**と**T12-1**の活性化で得られた**Tp-apo**と**T12-apo**の構造同定・推定を行った。

まず**Tp-apo**のPXRDパターンを用いて粉末構造解析を試みたが、残念ながら妥当な構造を得ることができなかった。そこで計算化学的手法によって予測した結晶構造のPXRDパターンを実測のパターンと比較する「結晶構造予測法」によって構造を推測した (図6)。**Tp-1**結晶と同様の配座をもったTpの分子モデルを使って、*P*-1の空間群に属する結晶について検討した。具体的には、モンテカルロ法で結晶構造を発生させ、力場計算によってパッキングを最適化させた5502個の結晶構造のPXRDパターンを実測のパターンと比較して、最もよく一致する候補構造を選んだ (図6aの矢印)。その候補構造を

図5 加熱によるLA-H-HexNetのPXRDパターンの変化。(PXRD pattern changes of LA-H-HexNet upon heating.)

さらにDFT法 (vdW-DF2 level) によって最適化し、最終候補構造**Tp-apo**を得た。**Tp-apo**のPXRDパターンは実測のそれとよく対応している。興味深いことに、**Tp-apo**は**Tp-1**と同様にH-HexNetシート積層構造を維持している。しかし脱溶媒によって上下のH-HexNet層がずれ、8.5 Åの空孔径を有する一次元状のチャンネルが形成されている。このときの空孔率は33%である。

一方、**T12-apo**の結晶構造はPXRDパターンを用いた粉末構造解析によって同定した。図7にリートベルト最適化の結果を示す。**T12-apo**もH-HexNetシート積層構造を維持している。脱溶媒によって上下のH-HexNetシート間の重なりがより大きくなるようにずれ、8.8 Åの空孔径を有する一次元状チャンネルが形成されている。このときの空孔率は38%である。

図6 結晶構造予測による**Tp-apo**の候補構造。(Candidate structure of **Tp-apo** obtained by crystal structure prediction method.) (a) 発生させた結晶構造の密度-格子エネルギープロット, (b) 候補構造と実測のPXRDの比較, (c) **Tp-apo**候補構造, (d) 空間の断面図。

図7 粉末X線解析による**T12-apo**構造の同定。(Structural determination of **T12-apo** by X-ray powder analysis.) (a) リートベルト最適化の結果, (b) **Tp-apo**候補構造, (d) 空間の断面図。

3. LA-H-HexNetの機能性

3.1 吸着材料としてのLA-H-HexNet

空間を活性化した後のapo構造の多孔性について調べるために、窒素、二酸化炭素、および水素の吸着実験を低温において行った。T18-apoおよびEx-apoでは窒素は吸着されず、水素が約2 mmol/g(STP)、二酸化炭素が4～8 mmol/g(STP)程度吸着された。このことから、部分的には多孔質構造が残っているものの、非多孔性の構造もまた多く含まれていることが示唆された。一方、Tp-apoは窒素[8.3 mmol/g(STP)], 二酸化炭素[8.7 mmol/g(STP)], 水素[5.3 mmol/g(STP)]のいずれの気体に対してもI型の吸着等温線を示し(図8a), これより計算される空孔径(7.7 Å)は、計算で推測したそれとよく一致する。また、二酸化炭素の吸着等温線から求めた表面積 EA_{BET} (CO₂)は、788 m²/gであった。T12-apoも同様に窒素[3.8 mmol/g(STP)], 水素[3.4 mmol/g(STP)]に対しては、I型の吸着等温線を与えたが、二酸化炭素の場合は、ヒステリシスを示すIV型の吸着等温線を与えた(図8b)。吸着量は、 $p/p_0 = 0.6$ において6.9 mmol/g(STP), $p/p_0 = 1$ において13.2 mmol/g(STP)となり、 EA_{BET} (CO₂)は557 m²/gであった。このようなヒステリシスは、二酸化炭素の吸着過程においてT12-apoの構造が変化していることを示唆している。さらに、Tp-apoとT12-apoの炭化水素の吸着挙

図8 Tp-apoとT12-apoのガス吸着挙等温線。(Gas sorption isotherms of Tp-apo and T12-apo.) (a) Tp-apoと(b) T12-apoのN₂(77 K), CO₂(195 K), H₂(77 K)に対する吸着等温線。(c) Tp-apoと(d) T12-apoの室温(298 K)における低分子量炭化水素の吸着等温線。黒塗り: 吸着過程, 白抜き: 脱離過程。

動を調べたところ(図8c, d), メタン(動的半径: 3.8 Å)やエタン(3.9 Å)などの短い炭化水素と比べて, ブタン(4.3 Å)やヘキサン(4.3 Å)などの比較的長い炭化水素では, 低圧領域において急激に吸着されることがわかった。またTp-apoはブタンが最も多く吸着されるのに対して, T12-apoではシクロヘキサン(6.0 Å)が最も多く吸着される。このように, 非常に類似したH-HexNetシートが積層した多孔質構造であるにもかかわらず, その吸着挙動がまったく異なるのは大変興味深い。

3.2 分子配列足場としてのLA-H-HexNet

大きさや形が異なる複数種の空孔を有する低密度なH-HexNet構造体は, 気体などの吸着材としてだけでなく, 機能性分子を配列させるための足場としても興味をもたれる。実際に, T18のLA-H-HexNet結晶を作製する際にフラーレンC₆₀を添加すると, H-HexNetシートの空間にC₆₀が包接された2種類の結晶構造T18-C₆₀-1とT18-C₆₀-2を得た(図9)。T18-C₆₀-1はvoid Iとvoid IIの一角にそれぞれ1分子ずつC₆₀が位置している。最も近接したC₆₀どうしの中心間距離は13.16 Åであり, これ

図9 T18のLA-H-HexNet内に整列させたC₆₀分子。(Alignments of C₆₀ in LA-H-HexNet frameworks of T18.) (a) T18-C₆₀-1と(b) T18-C₆₀-2の結晶構造とPhTモチーフの模式図。(c) T18-C₆₀-2中の隔離された2分子のC₆₀(両端は, 包接されたo-ジクロロベンゼン)。

はC₆₀が1分子ずつで隔離配列された状態である。一方、**T18-C₆₀-2**では、DMF分子がPhTモチーフのカルボキシル基に水素結合することによって包接空間の状態が変化し、void IIに2分子のC₆₀が包接された状態で結晶化している。この最も近接した2分子の中心間距離は11.2 Åであるのに対し、2番目に近接した分子どうしの中心間距離は15.1 Åである。つまり本系は、隔離された2分子のC₆₀が規則的な周期で配列した三次元構造とみなすことができ、有限個の分子からなる分子クラスターの配列制御という観点から興味深い。C₆₀の次元制御された集合体には、例えばナノチューブ内に一次元に配列させたもののや、界面で二次元状に配列されたものがあるが、ケンブリッジ結晶構造データベース (CSD) を調べると、C₆₀の結晶において最も多いのは1分子単位で隔離された系である。一方、2分子単位で隔離された結晶は2015年時点では7つの構造が登録されているが、本系のように構造が明確なネットワーク構造を用いて配列が達成された例はない。本系のような水素結合性のネットワーク構造は、機能性分子を特異配列させるための足場・プラットフォームとして利用できることを示している。

4. おわりに

非共有結合により多孔性構造体を構築する際、所望の多孔質構造とは異なる無孔性の構造を与える場合が多い。本稿では4,4'-ジカルボキシ-*o*-ターフェニル基が形成する水素結合モチーフ (PhTモチーフ) を鍵構造に用いることによって、3回対称性のパイ共役分子が二次元状へキサゴナル構造に連結された低密度シート構造の造形と、そのシートが相互貫入することなく積層した多孔性層状構造体の構築とについて述べた。本構造体は、吸着材および機能性分子の配列プラットフォームとして展開できる。また、4,4'-ジカルボキシ-*o*-ターフェニル基は、ほかのネットワークトポロジーをもった多孔質層状構造を与えることも見出しつつあり、今後、新しい水素結合性多孔質構造体への展開が期待できる。

謝 辞

本研究は、以下の方々と共同研究により行ったものであり、ご指導ご協力いただいたことに深く感謝申し上げます。宮田幹二教授、藤内准教授 (大阪大学)、生越友樹教授 (金沢大)、河東田道夫博士 (理研)、佐藤寛泰博士 (リガク)。また研究を遂行された学生諸君にも感謝する。本研究は科研費若手研究 (A) (24685026)、基盤研究 (C) (T15K04591) および新学術研究「パイ造形科学」(15H00998) の助成のもとに行った。本稿の結晶解析データの一部はSPRING-8利用実験課題 (2014B1976, 2014B1168, 2015A1174, 2015A1193, 2015B1685, 2015B1397, 2015B1130) において収集したものである。

文 献

- 1) A. G. Slater and A. I. Cooper: *Science* **348**, 988 (2015).
- 2) M. Li, D. Li, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi: *Chem. Rev.* **114**, 1343 (2014).
- 3) (a) X. Feng, X. Ding and D. Jiang: *Chem. Soc. Rev.* **41**, 6010 (2012); (b) S. -Y. Ding and W. Wang: *Chem. Soc. Rev.* **42**, 548 (2013); (c) P. J. Waller, F. Gándara and O. M. Yaghi: *Acc. Chem. Res.* **48**, 3053 (2015).
- 4) (a) T. Tozawa, J. T. A. Jones, S. I. Swamy, S. Jiang, D. J. Adams, S. Shakespeare, R. Clowes, D. Bradshaw, T. Hasell, S. Y. Chong, C. Tang, S. Thompson, J. Parker, A. Trewin, J. Bacsá, A. M. Z. Slawin, A. Steiner and A. I. Cooper: *Nat. Mater.* **8**, 973 (2009); (b) M. Mastalerz: *Chem. Eur. J.* **18**, 10082 (2012); (c) J. Tian, P. K. Thallapally and B. P. McGrail: *CrystEngComm* **14**, 1909 (2012).
- 5) J. Lu and R. Cao: *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 9474 (2016).
- 6) G. R. Desiraju: *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **34**, 2311 (1995).
- 7) O. Ivasenko and D. F. Perepichka: *Chem. Soc. Rev.* **40**, 191 (2011).
- 8) D. J. Duchamp and R. Marsh: *Acta Crystallogr., Sect. B* **25**, 5 (1969).
- 9) F. H. Herstein, M. Kapon and G. M. Reisner: *J. Inclusion Phenom.* **5**, 211 (1987).
- 10) E. Weber, M. Hecker, E. Koepp, W. Orlia, M. Czugler and I. Csöregi: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1251 (1988).
- 11) C. A. Zentner, H. W. H. Lai, J. T. Greenfield, R. A. Wiscons, M. Zeller, C. F. Campana, O. Talu, S. A. FitzGerald and J. L. C. Rowsell: *Chem. Commun.* **51**, 11642 (1988); (b) H. W. H. Lai, R. A. Wiscons, C. A. Zentner, M. Zeller and J. L. C. Rowsell: *Cryst. Growth Des.* **16**, 821 (2016).
- 12) K. Kobayashi, T. Shirasaka, E. Horn and N. Furukawa: *Tetrahedron Lett.* **41**, 89 (2000).
- 13) I. Hisaki, S. Nakagawa, N. Tohnai and M. Miyata: *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 3008 (2015).
- 14) (a) I. Hisaki, N. Manabe, K. Osaka, A. Saeki, S. Seki, N. Tohnai and M. Miyata: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **87**, 323 (2014); (b) I. Hisaki, K. Osaka, N. Ikenaka, A. Saeki, N. Tohnai, S. Seki and M. Miyata: *Cryst. Growth Des.* **16**, 714 (2016); (c) I. Hisaki, H. Senga, Y. Sakamoto, S. Tuzuki, N. Tohnai and M. Miyata: *Chem. Eur. J.* **15**, 13336 (2009).
- 15) I. Hisaki, S. Nakagawa, N. Ikenaka, Y. Imamura, M. Katouda, M. Tashiro, H. Tsuchida, T. Ogoshi, H. Sato, N. Tohnai and M. Miyata: *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 6617 (2016).
- 16) I. Hisaki, N. Ikenaka, N. Tohnai and M. Miyata: *Chem. Commun.* **52**, 300 (2016).
- 17) I. Hisaki, S. Nakagawa, H. Sato and N. Tohnai: *Chem. Commun.* **52**, 9781 (2016).

プロフィール

久木一朗 Ichiro Hisaki

大阪大学大学院工学研究科生命先端工学専攻
Department of Material and Life Science, Graduate
School of Engineering, Osaka University
〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1
2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan
e-mail: hisaki@mls.eng.osaka-u.ac.jp
最終学歴：大阪大学大学院基礎工学研究科
専門分野：超分子化学、構造有機化学、結晶工学
現在の研究テーマ：機能性結晶材料の開発
趣味：ツーリング、観察