かご状有機分子からなる多孔性有機結晶

小野 公輔

Porous Organic Cage Crystals

Kosuke Ono

Nanoporous materials are important in applications such as molecular separations, catalysts and gas storage. Metal-organic frameworks (MOFs), covalent organic frameworks (COFs), and nanoporous polymers have dominated this research area. By contrast, discrete organic molecules tend to pack efficiently in solid state, leaving as little empty space as possible, which leads to non-porous materials. This review will highlight the recent developments with discrete organic cage molecules that are porous in solid state.

はじめに

細孔径 2 nm 以下のミクロ孔を持つ多孔性物質は、分子ふるい、触媒そしてガス貯蔵といった応用が期待され盛んに研究されている。その研究対象は、設計性に優れ、結晶性を持ち、高い空隙率を有する、Metal-Organic Frameworks (MOFs)¹⁾ (スキーム 1) や Covalent Organic Frameworks (COFs)²⁾ といった堅固な無限周期構造体や多孔性ポリマー³⁾ が中心である。

Scheme 1 General scheme for the preparation of MOF.

一方で、多孔性物質の実現に、単分子の有機結晶は不向きであると考えられてきた⁴⁾。一般に有機分子は、固体中で密なパッキング構造 (< 25 Å³) をとる傾向があるため、設計して細孔を形成することが難しいからである。また、細孔を持つ有機結晶が得られたとしても、細孔は結晶溶媒に満たされており、多くの場合、結晶溶媒を除去すると細孔が失われてしまう。こういった背景の中で近年、内部空間を有するかご状有機分子の結晶が注目され、多孔性有機結晶は新たな展開を迎えている。2009 年、Cooper らによって、かご状有機分子が多孔性物質となりうるということが初めて報告された⁵⁾。彼らのグループは、1,3,5-トリホルミルベンゼンと各種ジアミンを縮合反応させ、様々な正八面体型かご状有機分子を構築し、その多孔性物質としての可能性を探っている。その中で本稿では、かご状有機分子 1 と 2 をとり上げ、かご状有機分子による多孔性物質がどのようなものなのかについて概説する (図 1)。

Fig. 1 Synthesis of organic cages 1 and 2.

多孔性かご状有機分子

かご状有機分子 1 の単結晶は、ジクロロメタン溶液から調製でき、結晶溶媒除去後も結晶性は失われない。その X 線回折測定の結果、隣接するかご分子どうしのシクロヘキシル基がかみ合い、かご状分子の窓が隣あった window-to-window スタック構造をとっていることがわかった。その結果、かご状分子の内部空間が繋がったダイヤモンド型の細孔が固体中で形成されている。そこで、77 K での窒素吸着を測定したところ、I 型の吸着等温線に特徴的な、極低圧領域における高い窒素の吸着量が観測され、1 がミクロ孔を持つ多孔性物質であることが明らかとなった。また、BET 法 (粉体粒子表面に吸着占有面積の判った分子を吸着させ、その量から試料の比表面積を求める方法) による比表面積は、単分子の有機結晶における当時の最高値である 624 m²g⁻¹ を記録し、かご状有機分子の多孔性物質としての潜在性を十分に示した。ここ数年のうちに、比表面積の最高値は次々と塗り替えられ、2011 年には、Mastalerz らによって、2,071 m²g⁻¹ の比表面積をもつかご状有機分子の結晶が報告されている⁶⁾。近い将来、既存のネットワーク型の多孔性物質に匹敵する比表面積を持つ多孔性有機分子が出現する可能性を十分に感じさせる。

多孔質・非多孔質の相転移

一方で、酢酸エチル溶液から調製したかご状有機分子

2の単結晶を脱溶媒した固相2 α は、かご状分子の窓部分が隣りの分子のベンゼン環で覆われた window-to-arene スタック構造をとっているため、かご状分子の内部空間が孤立している(図2)。そのため、2 α は、水素をほとんど吸着しない非多孔質である。しかし、2 α をジクロロメタンの蒸気にさらし、脱溶媒すると、かご状分子の内部空間がつながった多孔性固相2 β に相転移し、77 K, 1.2 bar において、5.9 mmol g⁻¹の水素を吸着する(図2)。さらに、2 β に酢酸エチルの蒸気をさらし、脱溶媒すると非多孔質の2 α にもどる。このような2 α , 2 β 間の相互変換が可能になっているのは、相転移前後で格子エネルギーが-173.5 kJ mol⁻¹, -173.2 kJ mol⁻¹とほとんど変わらないこと、またかご状分子の高い対称性のため、相転移によるエントロピー変化が抑えられていることが要因と考えられる。この可逆な多孔質・非多孔質の相転移は、かご状有機分子から構成される結晶の柔軟性を示しているといえる⁷⁾。

Fig. 2 “On-off” porosity switching between 2 α and 2 β .

多孔性擬ラセミ結晶

さらに、かご状分子1, 2を含む多孔性の共結晶についても報告されている。かご状分子2は、頂点にあたるエチレン部位が歪むことによって、らせんキラル構造2-*R*, 2-*S*をとれる。溶液中において、2-*R*と2-*S*は素早く変換している(活性化障壁: 35.0 kJ mol⁻¹)⁸⁾が、固体中では、2-*R*, 2-*S*が隣り合ってパッキングし、ラセミ結晶を形成している。一方、キラルなジアミンから構築した1はホモキラル化合物1-*R*である。そこで、2と1-*R*を有機溶媒中混合したところ、2の光学分割が起こり、1-*R*と2-*S*から構成される擬ラセミ結晶(1-*R*, 2-*S*)が選択的に生成した(図3a)⁸⁾。得られた共結晶の溶媒除去後のパッキング様式は、window-to-window スタック構造を取り、ダイヤモンド型の細孔が形成され、BET比表面積は、437 m² g⁻¹であった(図3b)。他のキラルなかご状分子の組み合わせからも、多孔性擬ラセミ結晶の作製に成功している⁹⁾。また、かご状分子どうしのスタック様式は、非経験的な格子エネルギーの計算によって推測可能であることも示されており、擬ラセミ結晶を利用した2種類の空間を持つ、様々な多孔性物質の創製

Fig. 3 a) Helical chirality in 2 is dynamically resolved by heterochiral co-crystallization with 1. b) packing structure of co-crystals for (1-*R*, 2-*S*).

につながると期待される。

おわりに

多孔性物質の創製において van der Waals 力を利用した有機結晶は、方向性をもった配位結合や動的共有結合を利用したネットワーク性の構造体に設計性の点で及ばない。しかし、本稿で紹介した「かご状分子により空隙を確保」する戦略は、単分子の有機結晶による多孔性物質の実現に設計性をもたせているように思える。今後は有機分子のソフトな特徴をいかした、ネットワーク構造体では実現できないような多孔性材料の出現を待ちたい。

文 献

- 1) S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, *Nature Chem.*, **1**, 695 (2009)
- 2) A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O’Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science*, **310**, 1166 (2005)
- 3) N. B. Mckeown, P. M. Budd, *Macromolecules*, **43**, 5163 (2010)
- 4) J. R. Holst, A. Trewin, A. I. Cooper, *Nature Chem.*, **2**, 915 (2010)
- 5) 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, A. I. Cooper, *Nature Mater.*, **8**, 973 (2009)
- 6) M. W. Schneider, I. M. Oppel, H. Ott, L. G. Lechner, H.-J. S. Hauswald, R. Stoll, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.*, **18**, 836 (2011)
- 7) J. T. A. Jones, D. Holden, T. Mitra, T. Hasell, D. J. Adams, K. E. Jelfs, A. Trewin, D. J. Willock, G. M. Day, J. Bacsá, A. Steiner, A. I. Cooper, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 749 (2011)
- 8) J. T. A. Jones, T. Hasell, X. Wu, J. Bacsá, K. E. Jelfs, M. Schmidtman, S. Y. Chong, D. J. Adams, A. Trewin, F. Schiffman, F. Cora, B. Slater, A. Steiner, G. M. Day, A. I. Cooper, *Nature*, **474**, 367 (2011)
- 9) T. Hasell, S. Y. Chong, K. E. Jelfs, D. J. Adams, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 588 (2012)

(2012年2月20日受理)

小野公輔 東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻・特任助教〔所属研究室教授〕岩澤伸治〔経歴〕2009年東京大学大学院工学系研究科博士課程修了, 2009年カリフォルニア大学サンタバーバラ校, JSPS 海外特別研究員2010年より現職。〔研究テーマ〕ボロン酸エステル形成を利用した動的自己組織化の化学〔連絡先〕e-mail: ono.kah@mtitech.ac.jp