

博士論文

Elaboration of nanoporous materials by bottom-up approaches

(精緻なナノ空孔を有する有機材料のボトムアップ構築)

山岸 洋

精緻なナノ空孔を有する有機材料のボトムアップ構築

Elaboration of nanoporous materials by bottom-up approaches

相田研究室 37-157150 山岸 洋

緒言

1967年のPedersenによるクラウンエーテルの合成およびその金属イオン包接能の発見は、分子に囲まれた微少な空間における分子の振る舞いがマクロスケールの空隙におけるものとは全く異なったものであることを我々に知らしめた。その後、カリックスアレーンなど様々な共有結合性環状分子の合成と共に進展してきたナノ空間構築の化学は、同時期に興ったLehnらによる超分子化学の発展、およびそれを利用した自己組織化と呼ばれる分子集合体構築法の確立により、更に進歩していくことになる。例えば藤田らは、小分子を包接できる球状空間を有する金属有機錯体の合成を^[3]、またYaghiらはタンパク質をも包摂できるほどの巨大かつ均質な空間を有する結晶性固体の合成を^[4]、それぞれ自己組織化の手法を用いて達成している。本研究では、配位結合・ $\pi \cdots \pi$ 相互作用・静電相互作用という非共有結合を介した新規フェロセン配位子および金属イオンの自己組織化を利用することで、 C_{10} という非常に高い回転対称性と片側巻きらせんという非対称な構造を併せ持つ特異な空間の創出に成功した(研究1.)。また、その研究の途上、 D_{3h} 対称な構造を有する新規メチレン誘導体単体の分子性結晶がC-H \cdots Nという弱い結合で囲まれた微少な1次元空間を創出することを偶然発見した。この1次元空間は加熱により分子間結合の開裂と共に失われるものの、適切な刺激を加えることにより再生することができる(研究2.)。

研究1. 精緻ならせん構造を有する金属有機ナノチューブの構築^{[1][2]} (JACS 2015.)

研究の独創性とインパクト：らせん構造は生体高分子に頻繁に見いだされる重要な構造モチーフであり、分子の1次元集積化を利用したらせんファイバーの合成例は多く報告されている。一方、中空構造を有するナノチューブは、1次元構造体でありながら2次元のシートを丸めた構造を有しており、その合成難易度は跳ね上がる。本研究では環状分子のずれの方向を一方向に偏らせながら積み上げる手法により、自然界にすら見られない C_{10} という高い対称性と、片側巻きらせん構造という非対称な構造を併せ持つナノチューブの合成に成功した。これは分子集合体構造制御というナノテクノロジーの基礎的技術における大きな進歩である。

研究内容：金属イオンと有機配位子からなる金属有機錯体は、金属イオンの配位構造を反映した対称性の高い幾何学的構造を有する。例えば本系で用いる銀イオンは直線2配位構造をとることが知られており、曲がった構造を有する有機配位子と組み合わせることで閉じた多角形を構築することができる。加えて、広い π 平面を有する分子はその平面同士を平行にして重ね合う π スタッキングにより1次元に集積する性質をもつ。これらの非共有結合を利用することで、これまで多様な1次元分子集合体が溶液中において構築されてきた^[6]。我々の研究室では、ピリジル基を末端に持つアーム部位を4つ導入した新規4官能性フェロセン配位子**FcL**を用いたナノチューブ合成を報告している。**FcL**と銀イオンを有機溶媒中で混合し錯形成させたところ、単体状態で動的に配座を変えていたフェロセン配位子はある一定の角度をもった配座をとり、銀イオンと共に環状錯体を經由することなく直接ナノチューブ状に集積した(ストキャスティック機構)^[2]。結果的に生成したナノチューブ**FcNT**は7.5nmの均一な直径を有しており、10個のフェロセン配位子と20個の銀イオンが配位結合により結びつく

ことで形作られる正 10 角形の環状錯体が 1 次元に集積した構造をもつ。環状錯体同士は π スタッキングなどの非共有結合により結びついている (Fig. 1a)。

FcNT の壁面には銀イオンの正電荷を中和するように対アニオンが付着している。本研究を進めるに当たり、もともと銀塩由来のアキラル分子であったこの対アニオンを光学異性体へと交換することで、右巻きらせんと左巻きらせん的一方を選択的に合成できるのではないかと考えた (Fig. 1a)。不斉源としてメントール骨格を有するスルホン酸塩の光学異性体 **MS*** を加えたアセトニトリル・ジクロロメタン混合溶媒中において、**FcL** および銀塩を混合した。得られた分散液の電子顕微鏡像から、先行研究同様、直径 7.5nm の均一な構造を有するナノチューブが生成していることを確認した (Fig. 1b)。**FcNT** 分散液の円二色性 (CD) スペクトルにおいて、芳香環の吸収体およびピリジンと銀イオンとの錯形成に伴う吸収体の波長領域に強いコットン効果が現れた (Fig. 1c)。これは生成した **FcNT** が光学活性であることを意味する。光学活性 **FcNT** 分散溶液を乾固させ作成した配向フィルム of the magnetically aligned optically active **FcNT**。2次元 X 線回折を測定したところ、その回折像にはらせん構造に特徴的な X 型に分裂した 4 つの回折ピークが現れた (Fig. 1d-f)。得られた回折パターンをコンピュータシミュレーションにより解析したところ、**FcNT** 内において正 10 角形の環状錯体は 4 度という微小角度ずつ一方向にずれながら重なることでらせんナノチューブ構造を形作っていることが明らかになった。すなわち、銀イオンの対アニオンとして **MS*** (キラルアニオン) を不斉源として導入することで、 C_{10} という高い対称性からなる環状錯体が右巻き、または左巻きの一方向にずれてかさなったらせんナノチューブを合成できることが明らかになった。

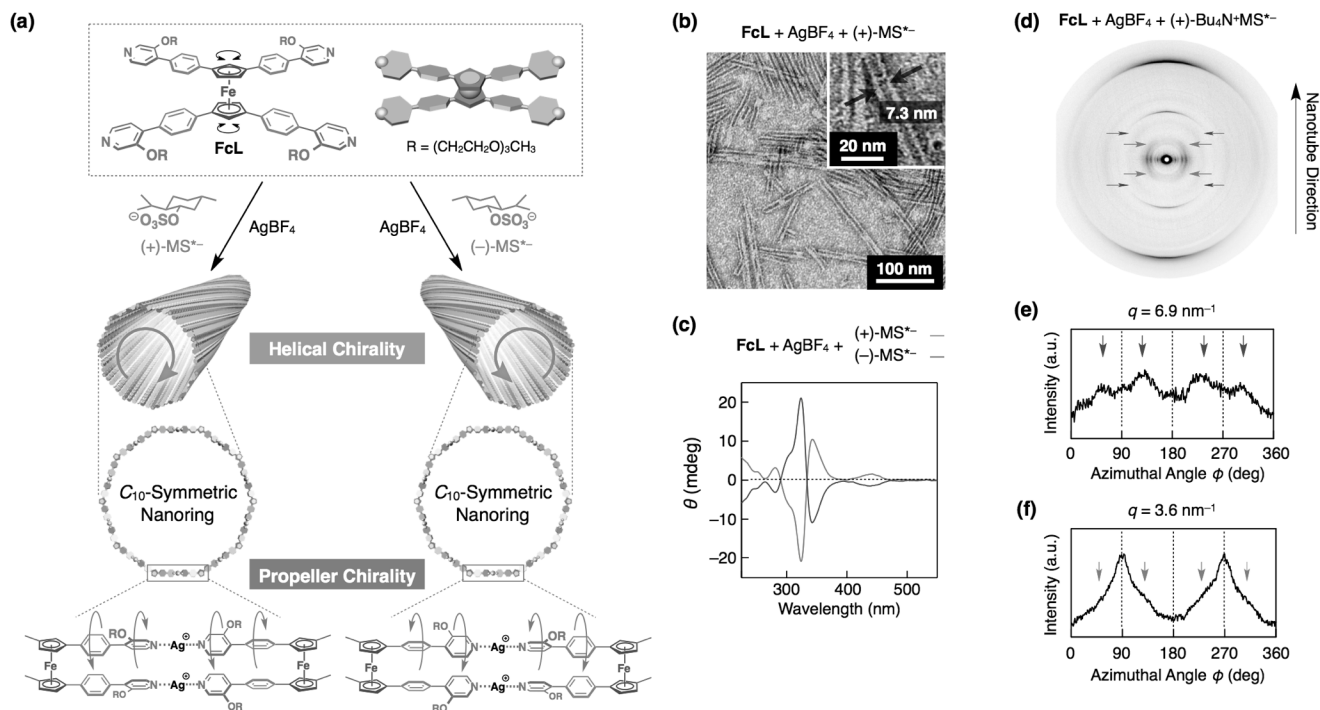


Fig 1. (a) Schematic illustrations of the formation of chiroptically active ferrocene nanotubes (**FcNT**) in the presence of chiral anions. (b) TEM images of the chirptically active **FcNT** (stained with uranyl acetate). (c) CD spectrum of the **FcNT** dispersion formed with either (+)- or (-)-menthylsulfate (**MS***). (d) A 2D XRD image of a film sample of the magnetically aligned optically active **FcNT**. (e,f) Azimuthal plots for the 2D XRD intensities at the $q = 6.9$ and 3.6 nm^{-1} as a function of the azimuthal angles (ϕ). Blue and red arrows indicate the diffraction spots split into four indicating a helical structure.

更に興味深いことに、**FcNT** 内にはらせん構造以外にも不齊な構造が存在している。**FcNT** のらせん巻き方向反転を測定する目的で、(+)-**MS*** 共存下で構築された右巻き **FcNT** を含む分散溶液に対して (-)-**MS*** を添加し、CD スペクトルの経時変化を測定した。低波長領域 (200–300 nm) のピークではピーク反転が見られたものの、長波長側の強度の大きなピーク (350–400 nm) では変化が見られなかった (Fig. 2a)。それぞれの代表的なピークとして 278, 352 nm のピークトップ強度を時間に対してプロットした図も同様の傾向を示した (Fig. 2b)。この現象は、**MS*** の光学異性体への交換に動的に応答する構造と応答しない構造の 2 つの不齊構造モチーフが **FcNT** 内部に存在していることを意味する。低波長領域のピークが消失する 0.3 時間後のスペクトルには、長波長領域にあたる 340, 322 nm にそれぞれ正と負のピークをもつ典型的な分裂型コットン効果が確認できる (Fig. 2c)。分裂型コットン効果はらせん構造に特徴的なスペクトルであることから、**MS*** の交換に応答しない静的な構造はらせん構造であると考えられる。動的な不齊構造に由来するスペクトルを抽出するため、らせん構造に由来するスペクトルを実際に観測されたスペクトルから引いた差分スペクトルを算出した結果、低波長側のピークのみが顕在化し、これらのピークが経時的に反転していくスペクトルが得られた (Fig. 2d)。動的な不齊構造はモデル錯体の構造解析により明らかになった。ナノチューブの壁面構造をなす 2 階建て環状構造のモデル分子として、フェロセンの 1,1' 位にそれぞれ 1 つずつピリジル基を導入したフェロセン配位子 **FcL'**、銀イオン、テトラフルオロボレート、および **MS*** からなる新規 2 階建て錯体を合成した (Fig. 2e)。その単結晶構造解析 (Fig. 2f)、および錯体溶液の NMR、CD スペクトルを解析した結果、銀イオンを介したアームの芳香環がプロペラ状にねじれることで不齊構造 (Propeller chirality) が生じていることが明らかになった。すなわち、**FcNT** 内部において、らせん構造は静的でアニオン交換では反転しない一方、アーム部分の芳香環のねじれは動的で、アニオンの交換に伴いその向きを反転させている (Fig. 1a)。

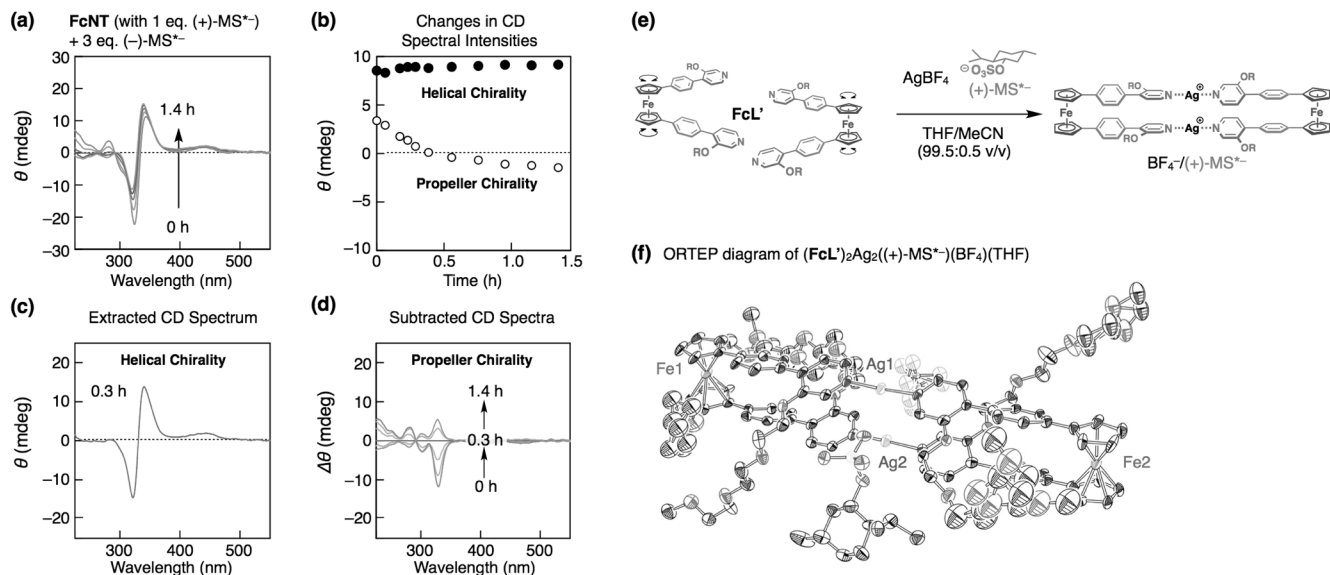


Fig 2. (a) Time dependent CD spectra of the chiroptically active ferrocene nanotube (**FcNT**) formed in the presence of (+)-menthylsulfate (**MS***) after the addition of (-)-**MS***. (b) Plots of the CD intensities at 278 (○) and 352 (●) nm as a function of time after the addition of (-)-**MS***. (c) CD spectrum of the chiroptically active **FcNT** measured in 0.3 h after the addition of (-)-**MS***. (d) Calculated CD spectra obtained by subtraction of the CD spectrum in Fig. 2c from those in Fig. 2a. (e) Schematic representation of the coassembly of the model double-decker dimeric complex. (f) An ORTEP diagram of the model double-decker dimeric complex with a probability level of 30%. Three of the four triethylene glycol (TEG) chains, BF_4^- , and a THF molecule are disordered.

研究 2. 結合を再生する多孔性結晶の発見^[3] (to be submitted.)

研究の独創性とインパクト：変形した状態から刺激により自発的に元の形へと復元する形状記憶現象は、これまでに合金、有機高分子材料、そして微少な孔の空いた多孔性結晶において報告されている^[7]。形状記憶を発現させるためのメカニズムとして、変形により開裂することのないクロスリンク構造を導入する手法がとられてきた。本系では、分子同士が C-H...N という弱い結合で結びついた多孔性分子結晶において、その結合が完全に開裂した後にも元の形状へ戻ることができることを見いだした。(Fig. 3) これは結合に依存しない形状記憶結晶の初めての報告である。

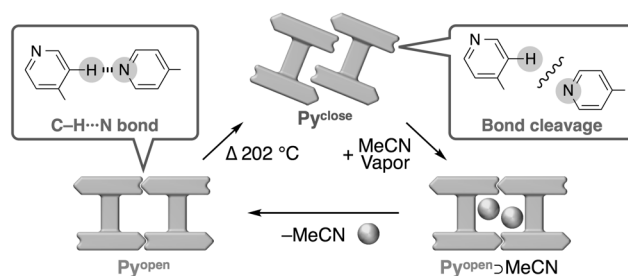


Fig 3. Schematic illustrations of the retrieval process of the porous structure (Py^{open}).

研究内容：1951年、Chang, Readらによって発見された Au-Cd 合金の形状記憶現象は、その後 Ni-Ti 合金へと展開され汎用化に至る。現在では合金材料のみならず、その分子機構を模倣した有機高分子材料においても形状記憶が実現されている。一般に形状記憶を担っているのは化学的または物理的なクロスリンク構造である。例えば形状記憶ポリマーにおいて、高分子鎖は共有結合または非共有結合により強固にクロスリンクされている。これらクロスリンクは材料の形状変形により開裂することはないため、変形した材料を加熱すると、高分子鎖はそのクロスリンクによるひずみを最小化

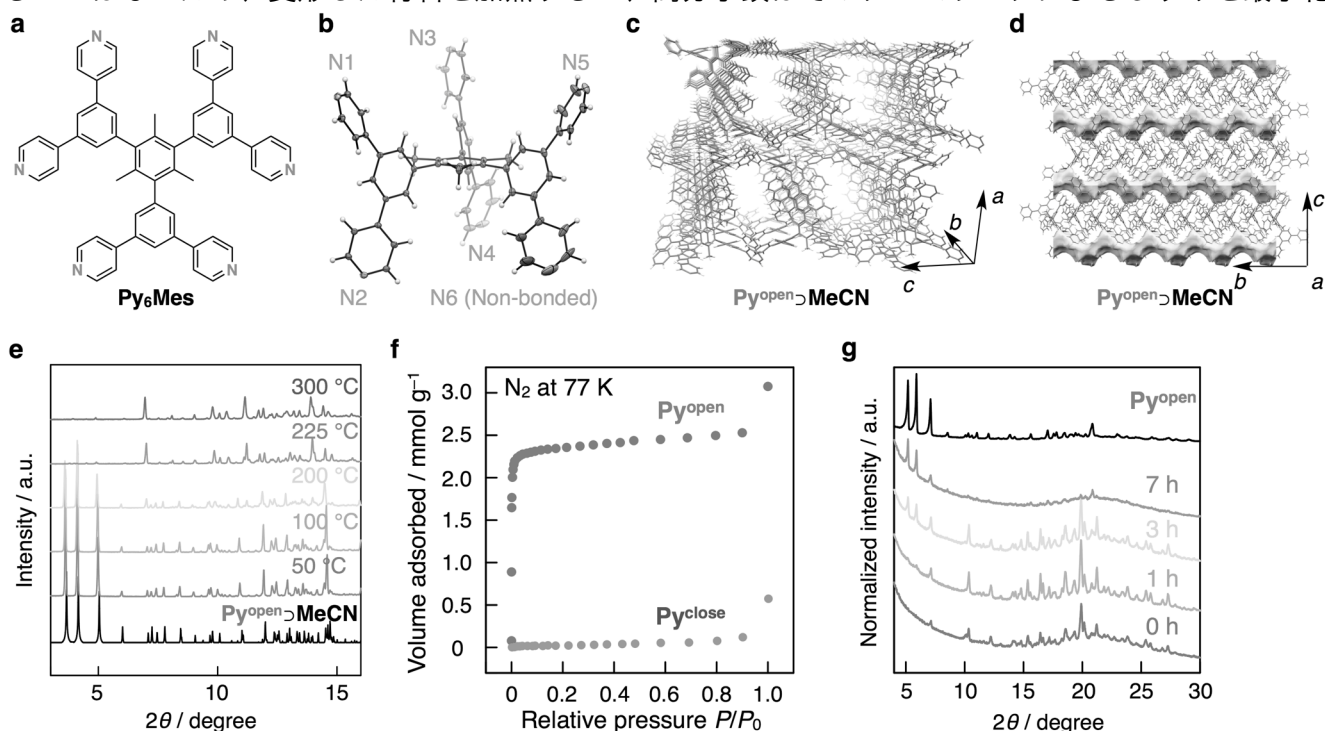


Fig 4. (a,b) A molecular structure and an ORTEP drawing (30% ellipsoid probability) of Py_6Mes . (c,d) Crystal packing diagrams of $\text{Py}^{\text{open}} \supset \text{MeCN}$. The solvent accessible surface is drawn as orange solids by Mercury software (probe radii = 1.2 Å). (e) Powder X-ray diffraction (PXRD) profiles of $\text{Py}^{\text{open}} \supset \text{MeCN}$ measured at variable temperatures. The PXRD profile calculated from the single crystal structure of $\text{Py}^{\text{open}} \supset \text{MeCN}$ is also displayed as a black curve. (f) Nitrogen adsorption isotherms at 77 K of Py^{open} (red circles) and Py^{close} (blue circles). (g) Time-dependent PXRD profiles of Py^{close} incubated in a vessel filled with acetonitrile (MeCN) vapor. A PXRD profile of Py^{open} is also displayed as a black curve.

するよう拡散し、元の形状を復元する。近年では微少な空隙を有する多孔性結晶材料においても分子サイズでの形状記憶現象が報告されている。これら形状記憶多孔性結晶は、適切な化学的刺激により分子を再配列させることにより、孔構造が崩壊した結晶から元の多孔性構造を再生できる。形状記憶ポリマー同様、これら結晶においても分子はお互いに強く結びつき網目状の構造を作っている。孔構造がつぶれた後も網目状の結合は保たれており、もとの形状を記憶している。一方、本研究では結合が完全に開裂するにもかかわらず形状記憶を発現する初めての結晶を見いだした (Fig. 3)。

壁面に窓を有する金属有機ナノチューブを合成すべく、6つのピリジル基を導入した D_{3h} 対称のメスチレン誘導体 **Py₆Mes** を新規に設計・合成した (Fig. 4a)。この有機配位子とパラジウム塩をアセトニトリル中で混合したところ、結晶性固体 **Py^{open}** が得られた。**Py^{open}** の単結晶 X 線構造解析を行ったところ、**Py^{open}** は金属イオンを含まない有機配位子単体から成る分子結晶であった (Fig. 4b)。**Py^{open}** において、**Py₆Mes** は *b* 軸に平行な 2₁らせん軸に沿って 1次元に並びピラーを構築している。このピラーは *c* 軸に沿って逆平行に敷き詰められており、それらの間には *b* 軸と平行に直径 6 Å ほどの 1次元に連続したジグザグ状の空隙が形作られる (Fig. 4c,d)。**Py₆Mes** 同士を結びつけているのは、炭素に直接結合した H 原子と N 原子との間に形成される C-H...N という極めて弱い結合である (Fig. 5a)。C-H...N 結合により多孔性結晶を構築した報告は本系が初めてである。

Py^{open} の結晶性粉末を徐々に加熱すると同時に随時 X 線回折測定を行ったところ、200 度という高温域においても、**Py^{open}** 粉末の回折パターンは単結晶構造から予想されるパターンと一致した (Fig. 4e)。これは結晶の合成段階で孔内部に取り込まれていた溶媒分子が脱離した後も多孔性構造が保たれていること、および **Py^{open}** が 200 度という多孔性分子結晶としては極めて高い熱安定性を有することを意味する。**Py^{open}** が C-H...N という弱い結合から成ることを考慮するとこれは極めて興味深い結果である。**Py^{open}** を 200 度以上に加熱したところ、異なる結晶多形 **Py^{close}** へと相転移した。**Py^{close}** の結晶構

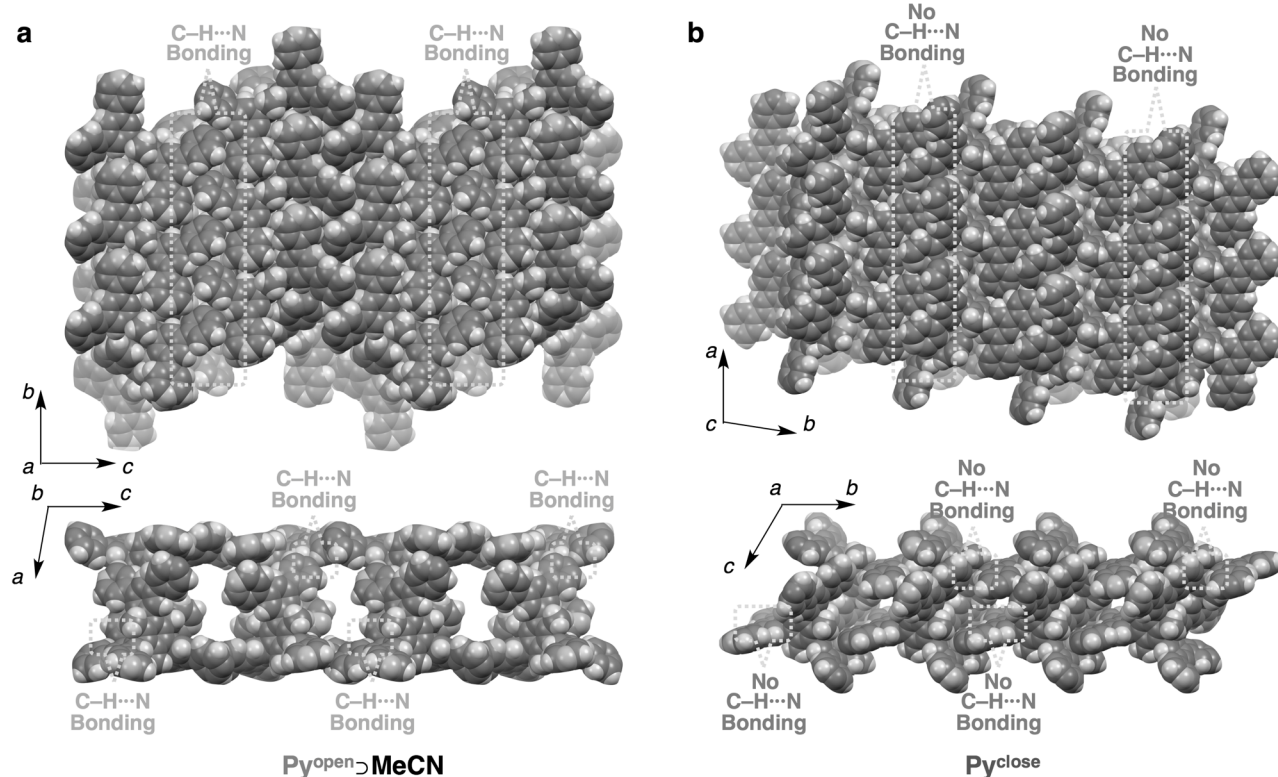


Fig 5. CPK representations of the crystal packing diagrams of **Py^{open} ⊃ MeCN** (a) and **Py^{close}** (b). Orange and green dotted squares indicate the C-H...N pairs present in **Py^{open} ⊃ MeCN** (a), and the cleaved H and N pairs in **Py^{close}** (b).

造は粉末 X 線回折像をリートベルト法により解析することで得られた (Fig. 5b)。Py^{close} において Py₆Mes は Py^{open} 同様 1 次元のピラーを形作っているものの、そのピラーは傾むいており、ピラー間に存在していた隙間を埋め非多孔性構造となっていた。Py^{open} および Py^{close} の構造は 77 K における窒素の吸着等温線からも支持されている (Fig. 4f)。Py^{open} において得られた曲線は、I 型と呼ばれる低い P/P₀ 領域において急激な吸着を示すものであり、これはミクロ孔をもつ多孔性材料に特徴的な曲線である。一方、Py^{close} は全く窒素を吸着しなかった。また、Py^{open} から Py^{close} への相転移は不可逆であり、加熱後室温まで冷却しても元の Py^{open} へと戻ることはなかった。これは大気下において Py^{open} が準安定状態、Py^{close} が熱力学的安定状態であることを意味する。

Py^{close} において特筆すべき点として、Py₆Mes を結びつけていた C-H...N 結合を含む全ての分子間相互作用 (C-H... π , π ... π) が開裂していることが挙げられる (Fig. 5b)。それにもかかわらず、Py^{close} をアセトニトリル蒸気に晒したところ、その結晶は常温常圧という穏やかな条件下で固体状態を保ったまま元の多孔性構造を復元した (Fig. 4g)。上述したとおり、分子間結合は多孔性構造を保つ上で不可欠なものであり、分子間結合の開裂と共に失われた多孔性構造を再生することはこれまで極めて困難であった。実際、結合レベルで構造が崩壊した多孔性材料を自己修復させたのは本研究が初めてである。本系において形状記憶が達成できたのは、本結晶が C-H...N という弱い、しかし容易に再形成できる結合から構築されており、結合の再形成に必要な活性化エネルギーが室温でも賄えるほど小さかったためであると考えられる。

結言

本研究では C₁₀ 対称性と片巻らせん構造を併せ持つナノチューブの合成に成功した。またその研究の途上における発見から、結合レベルでの自己修復が可能な多孔性有機分子結晶を見いだした。これらの成果は、より複雑な孤立内部空間を有する有機材料合成に新たな設計指針を与えると共に、凝集系における弱い結合に根ざした機能発現の更なる可能性を提示するものである。

発表論文

1. Yamagishi, H.; Fukino, T.; Hashizume, D.; Mori, T.; Inoue, Y.; Hikima, T.; Takata, M.; Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7628.
2. Fukino, T.; Joo, H.; Hisada, Y.; Obana, M.; Yamagishi, H.; Hikima, T.; Takata, M.; Fujita, N.; Aida, T.; *Science* **2014**, *344*, 499.
3. Yamagishi, H.; Sato, H.; Hori, A.; Sato, Y.; Kato, K.; Aida, T. *to be submitted*.

参考文献

4. Harris, K.; Fujita, D.; Fujita, M. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6703.
5. Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2013**, *341*, 1230444.
6. Aida, T.; Meijer, E. W.; Stupp, S. I. *Science* **2012**, *35*, 813.
7. Sakata, Y.; Furukawa, S.; Kondo, M.; Hirai, K.; Horike, N.; Takashima, Y.; Uehara, H.; Louvain, N.; Meilikhov, M.; Tsuruoka, T.; Isoda, S.; Kosaka, W.; Sakata, O.; Kitagawa, S. *Science* **2013**, *339*, 193.