

強酸を色で知らせる有機多孔質材料の開発に成功

～物質吸蔵性と外部刺激応答性を併せ持つ新素材開発に道筋～

ポイント

- ・強酸に対して、可逆的に色が変化する安定な水素結合性有機フレームワークの構築に初めて成功。
- ・結合の弱い水素結合で構築されたフレームワークでも、熱的・化学的に安定な多孔質材料を構築。
- ・内部空間での物質吸蔵と外部刺激応答性などを併せ持つ複合機能有機多孔質材料への応用に期待。

概要

北海道大学電子科学研究所の久木一朗准教授，中村貴義教授，大阪大学大学院工学研究科の藤内謙光准教授及びカスティーリャ・ラ・マンチャ大学（スペイン）の Abderrazzak Douhal（アブドルザク ドウハル）教授らの国際共同研究チームは，塩酸などの有害な強酸の水溶液や蒸気に対して，色や蛍光^{*1} 発光の ON/OFF が変化する外部刺激応答性の有機多孔質材料「水素結合性有機フレームワーク（HOF（Hydrogen-bonded Organic Framework））^{*2}」の開発に成功しました。この HOF は，カルボン酸^{*3} の水素結合^{*4} という弱い力で分子をつなげて構築したにもかかわらず，優れた耐熱性をも有します。

開発した HOF は，1g あたり 379 m² という中程度の BET 比表面積^{*5} を持ち，大気中で少なくとも 360 °C までその構造を維持できます。また，通常は水素結合を切断してしまうようなアルコールや濃塩酸にひたして加熱した後でも，乾かした後は元の構造に戻るなど，従来の HOF と比べ著しく安定した材料であることがわかりました。さらに，開発した HOF は，強酸にさらす（曝露する）と，黄色から赤茶色へと即座に変色し，同時に黄緑色の蛍光発光も消光^{*6} して観測されなくなります。原因となる酸を除去すると，蛍光発光性を示す元の黄色固体へと可逆的に戻ります。

これは，酸に応答する HOF の初めての例であり，内部空間での物質吸蔵と外部刺激応答性などを併せ持つ複合機能性の有機多孔質材料の開発に大きく貢献するものです。

なお，本研究成果は，2019 年 1 月 7 日（月）公開のアメリカ化学会誌 Journal of the American Chemical Society 誌にオンライン版として掲載されました。

また，本研究は，文部科学省，日本学術振興会科学研究費助成事業（15K04591，18H01966）及びスペイン財務省（MAT2014-57646-P，MAT2017-86532-R，FPU15/01362）による支援を受けて行われ，放射光を用いた X 線回折実験は，SPring-8^{*7} のビームライン BL38B1 及び BL02B2 において行われました（課題番号：2017B1322，2018A1327，2017B1325，2018A1238）。



開発した HOF を塩酸に曝露・塩酸を除去した時の色の変化

【背景】

内部に規則的に並んだナノメートルサイズの空間を持つ材料は、有機分子やガスなどの吸着・貯蔵、制限空間内での反応の立体選択性、あるいは化学物質のセンシングなどの観点から、近年非常に活発に研究されています。用途に合わせて自在に合成できる有機分子を、様々な結合（共有結合、配位結合、水素結合など）でつなぎ合わせてフレームワークを作ることによって、目的に応じた多孔質材料を構築することができます。

中でも、結合の形成と解離が可逆的に起こる水素結合を用いて有機分子をつなぎ合わせたフレームワーク（HOF）は、再結晶などの簡便な操作で、高い結晶性の多孔質材料を構築できます。また、特定の溶媒に簡単に溶解するので、使用後の回収・再生が容易です。一方、その結合の弱さゆえに、孔の開いた構造は作りやすく、また、孔の中に溜まった溶媒分子を取り除くと構造が壊れやすいなどの問題点がありました。さらに、外部からの刺激に応答する化学構造は、フレームワークを構築するための水素結合の形成を阻害するものが多く、刺激応答部位を有する HOF の研究はこれまで全く未開拓でした（図 1）。

【研究手法】

外部刺激応答性の HOF を開発するため、研究チームは、酸への応答性が期待されるヘキサアザトリナフチレンを中心構造に持ち、水素結合ネットワークの形成に必要なカルボキシフェニル基を周囲に 6 つ導入した誘導体（CPHATN）を用いて HOF を構築し（図 2 a）、外部刺激応答性の HOF の概念実証に取り組みました。

【研究成果】

CPHATN を *N*-メチルピロリドンと 1,2,4-トリクロロベンゼンとの混合溶液から 120 °C で再結晶することによって、HOF CPHATN-1 を合成しました。この段階では、HOF 内の空間に溶媒分子が残ったままなので、CPHATN-1 を真空下で 72 時間 190°C で加熱することによって、その溶媒を除去しました（これを空間の活性化という）。空間の活性化後も、フレームワークの結晶性は維持されており、図 2 b に示した結晶構造を単結晶 X 線構造解析^{*8}により明らかにしました（空間の活性化後の HOF を CPHATN-1a と呼ぶ）。フレームワーク中で、CPHATN は末端のカルボン酸同士が水素結合でつながることによって網目状の 2 次元シート構造を構築しており、このシート構造が積み重なることによって 1 次元状の空間を持つ HOF が成り立っていることが明らかになりました。CPHATN-1a は、従来の HOF よりも熱に対して安定であり、大気中で少なくとも 360°C まで構造を維持できます。また、CPHATN-1a は、1g あたり 379 m² という中程度の BET 比表面積を持ち、窒素、酸素、二酸化炭素などのいずれのガスも吸着することがわかりました。

CPHATN は、拡張された π 共役^{*9} 部位に 6 個の弱い塩基性の窒素原子を持ちます。このため、CPHATN が強酸と接触すると、酸由来のプロトン (H⁺) が CPHATN 分子中の窒素原子と結合し、その結合は π 電子によって共役した分子全体の電子状態に影響を与えられと考えられます。実際に、固体の CPHATN-1a を酸にさらすと、黄色から赤茶色へと即座に変色し、同時に黄緑色の蛍光発光も消光されて観測されなくなります（図 3a）。固体吸収スペクトル（図 3b）を見ると、塩酸にさらすと、波長が 550~700nm の時に新たな吸収帯が出現することがわかりました。また、蛍光発光スペクトル（図 3c）では、塩酸にさらすと、波長が 524nm の時にピークを持つ蛍光が著しく消光することがわかります。さらに、原因となる酸を除去すると、CPHATN-1a は蛍光発光性を示す元の黄色固体へと戻ることが明らかになりました。

【今後への期待】

今回の研究から、弱塩基性の窒素原子を含む CPHATN を用いても、安定な多孔質 HOF を構築できることがわかりました。また、この HOF (CPHATN-1a) が強酸に反応して黄色から赤茶色へと即座に変色し、同時に黄緑色の蛍光発光も消光することを見出しました。この反応は強酸の有無に応じて可逆的に観測されます。現在、有機分子を用いた様々な多孔質材料が開発され、その応用が検討されていますが、本研究成果は、内部空間での物質吸蔵と外部刺激応答性などを併せ持つ複合機能性の有機多孔質材料の開発に大きく貢献するものです。

論文情報

論文名 Acid Responsive Hydrogen-Bonded Organic Frameworks (酸応答性の水素結合性有機フレームワーク)
著者名 久木一朗¹, 鈴木悠斗², Eduardo Gomez³, Qin Ji¹, 藤内謙光², 中村貴義¹, Abderrazzak Douhal² (¹北海道大学電子科学研究所, ²大阪大学大学院工学研究科, ³カステイーリャ・ラ・マンチャ大学)
雑誌名 Journal of the American Chemical Society (化学の専門誌)
DOI 10.1021/jacs.8b12124
公表日 2019年1月7日(月)(オンライン公開)

お問い合わせ先

北海道大学電子科学研究所 教授 中村貴義 (なかむらたかよし)

T E L 011-706-9417 F A X 011-706-9420 メール tnaka@es.hokudai.ac.jp

U R L <http://fnm.es.hokudai.ac.jp/index.html>

配信元

北海道大学総務企画部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール kouhou@jimuhokudai.ac.jp

【参考図】

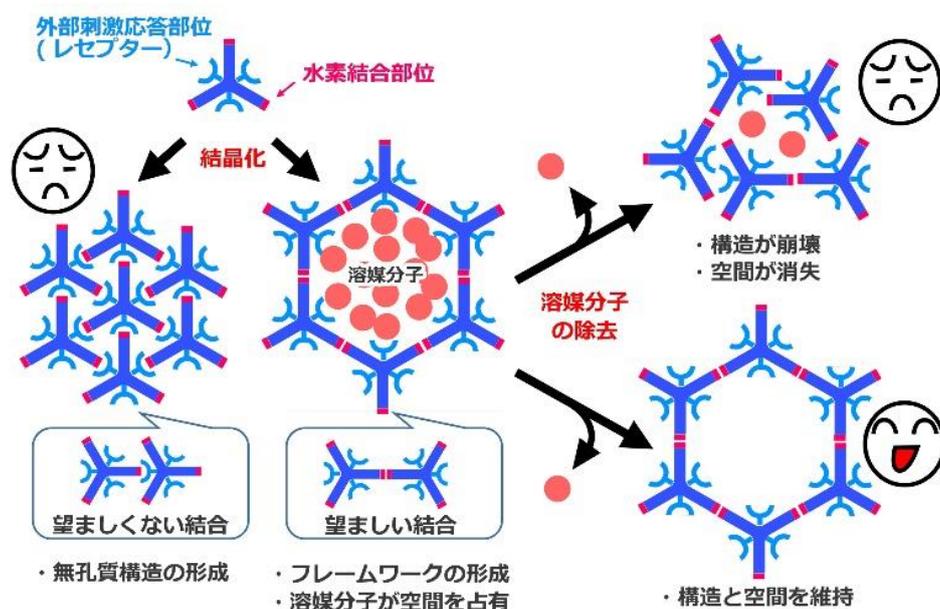


図 1. 水素結合でつなぎ合わせた外部刺激応答性 HOF の構築。刺激応答部位が水素結合部位と結合してはならず、さらに孔の中に溜まった溶媒分子を取り除いても構造が維持される必要がある。

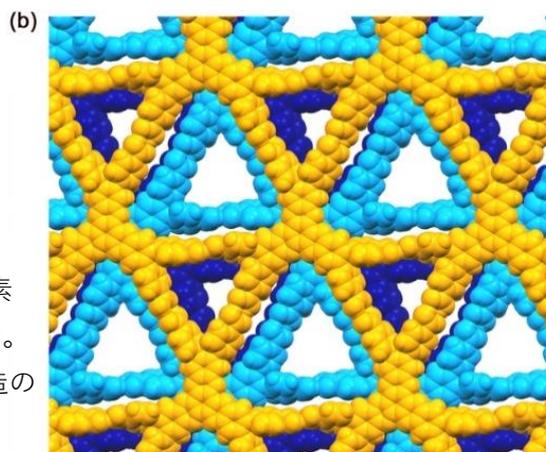
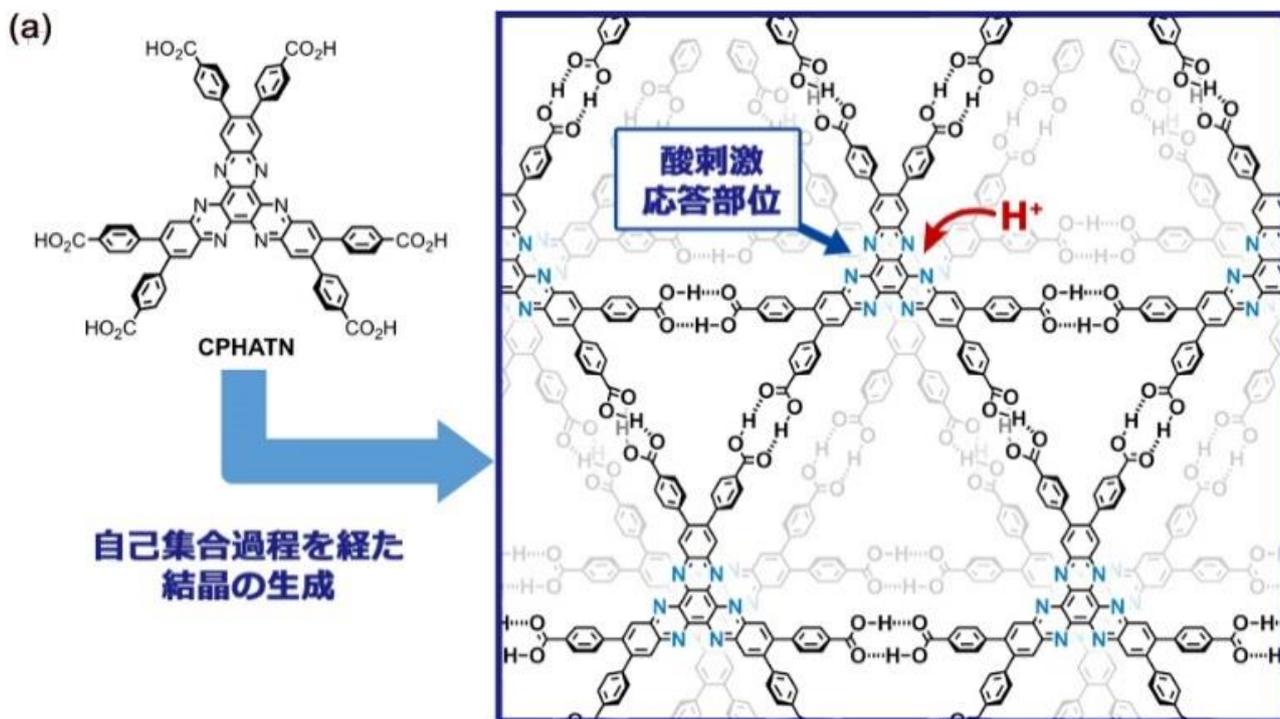


図2. (a) CPHATN 分子の自己集合により得られる水素結合でネットワーク化された多孔質構造体の模式図。
(b) 単結晶 X 線解析により明らかにした結晶構造の抜粋。

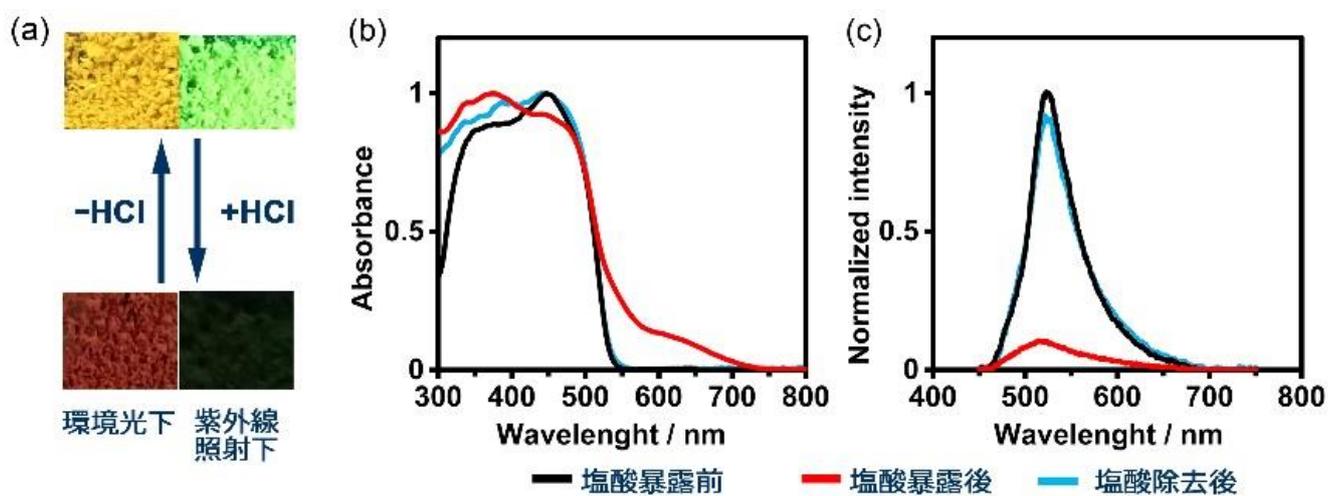


図3. CPHATN-1a を塩酸にさらした時の (a) 色の变化, (b) 固体吸収スペクトルの变化, (c) 蛍光発光スペクトルの变化。

【用語解説】

- *1 蛍光 … 光線，紫外線，X線，電子線などを吸収した物質が光を放出すること。

- *2 水素結合性有機フレームワーク (HOF (Hydrogen-bonded Organic Framework)) … 水素結合性の有機フレームワークのこと。特に内部に空間を持った構造体を指すことが多い。適切な位置に水素結合基を導入した有機分子は，溶液からの結晶化の際に，水素結合によって分子が規則的に連結された高い結晶性の構造体へと集合する。このような構造体を HOF と称する。

- *3 カルボン酸 … 少なくとも一つのカルボキシ基(-COOH)を有する有機酸のこと。

- *4 水素結合 … 電気陰性度（分子内の原子が電子を引き寄せる強さの相対的な尺度）の強い二つの原子間に水素原子が入ってできる結合のこと。電気陰性度の強い原子の例として，窒素，酸素，フッ素などが挙げられる。

- *5 BET 比表面積 … S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller の3名によって提案された多分子層吸着の理論に基づいて，実測の吸着等温線から求める多孔質材料の単位質量あたりの表面積のこと。吸着測定は，窒素などの不活性ガスを用いて低温（液体窒素の温度，-196 °C）で行われることが多い。BET 理論は，本来は比較的大きな細孔を持つ吸着材に対して適応できるが，最近は多孔性を比較する指標の一つとして幅広い系に対して用いられている。

- *6 消光 … 蛍光の強度が低下する過程のこと。

- *7 SPring-8 … 兵庫県佐用郡播磨科学公園都市内に位置する直径約 500m，全長約 1.5km の大型放射光施設。電子を加速・貯蔵するための加速器群と，発生した放射光を利用するための実験施設及び各種付属施設からなる。

- *8 単結晶 X線構造解析 … 電子密度分布から分子の構造を把握する測定法のこと。

- *9 π 共役 … 一般に π 結合（二個の π 電子（ π 結合を作る電子）からなる電子対を，二原子が共有することによって形成される化学結合）が一つおきに並んだ系では， π 結合の非局在化が生じている。このようなとき，分子が π 共役をもつという。