

# 精密分子合成を基盤とする 革新的多孔質有機結晶の創製と機能評価

石垣 侑 祐<sup>\*1</sup> 百合野 大 雅<sup>\*2</sup>  
井口 弘 章<sup>\*3</sup> 小野 利 和<sup>\*4</sup>

## Development of Innovative Porous Organic Crystals Based on Precise Molecular Syntheses and Their Functional Evaluation

Yusuke ISHIGAKI<sup>\*1</sup>, Taiga YURINO<sup>\*2</sup>, Hiroaki IGUCHI<sup>\*3</sup>  
and Toshikazu ONO<sup>\*4</sup>

Organic crystals composed of planar  $\pi$ -conjugated molecules have been widely studied due to their high potential as organic-based conductors and luminescent materials. Since their properties can be modified not only by the molecular structure but also by the arrangement and intermolecular interactions in a crystal, the development of new  $\pi$ -conjugated molecules and the control of the crystal structure and molecular assemblies are of significant importance, leading to characteristic electronic and optical properties. In particular, much attention has been focused on a methodology to drastically control the electronic and optical properties of organic crystals by nanopores introduced into the crystals, allowing the adsorption and desorption of other molecules. In this collaborative research, to synthesize novel organic crystals with nanopores and elucidate their unique properties, we conducted several studies such as polymorph-dependent color and emission of crystals.

### 1. 背景と目的

平面型  $\pi$  共役分子からなる有機結晶は、伝導体や発光体としての高いポテンシャルを有することから世界的に盛んに研究されている。その特性は分子構造そのものに加えて結晶中の配列及び分子間相互作用にも大きく依存するため、特徴的な電子・光学物性を発現させるためには、新しい  $\pi$  共役分子の開発と、分子集合体の結晶構造制御の両方を追究していくことが重要となる。特に最近では、結晶中の分子配列制御という従来の概念を超えて、結晶中にナノ細孔を導入して別の分子を吸脱着させることで、有機結晶の電気特性や光学特性をドラスティックに制御する手法に注目が集まっている (図 1)。この手法は、物性探索・制御という基礎研究の発展はもちろん、分子センサー・機能性電極・白色発光体の開発といった応用にも繋がると期待されている。本研究では、有機分子合成を得意とする百合野・石垣と、導電性の多孔質結晶を開発してきた井口、発光性の多孔質結晶を開発してきた小野の4名が協同し、個々の研究グループ単独では開発が困難な新しい多孔質有機結晶の合成と物性解明を目指して以下に示す研究を実施した。

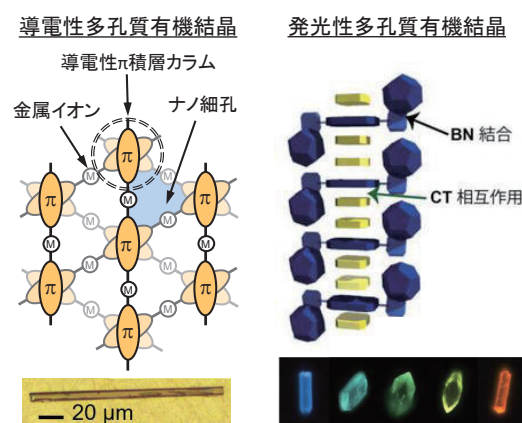


図 1 多孔質有機結晶の構造模式図と結晶写真。

### 2. 溶媒分子の包接による結晶擬多形：配座変化と物性変調

結晶中の分子構造の変化を光物性として取り出すことを目的に、C=C 二重結合周りに嵩高い置換基を複数導入した超混雑エチレン (Over Crowded Ethylene = OCE) に着目して研究を実施した。これらの OCE 類では、折れ曲がり (Folded = F) 型やねじれ (Twisted = T) 型といった分子構造をとる場合があり、その構造によって電子構造が大きく異なるため、色調や発光特性を制御できる材料になり得る。しかしながら、複数構造を結晶中で観測した例は非常に少なく、分子設計

2023年3月3日 受理

<sup>\*1</sup>北海道大学大学院理学研究院化学部門

<sup>\*2</sup>北海道大学大学院工学研究院応用化学部門

<sup>\*3</sup>名古屋大学大学院工学研究科応用物質化学専攻

<sup>\*4</sup>九州大学大学院工学研究院応用化学部門

に工夫が求められる。本研究では、各コンフォメーション間のエネルギー差が小さくなることを期待して、中央骨格上に窒素原子を導入したテトラアザ誘導体を新たに設計・合成した。DFT 計算では、T 型が最安定構造であり、F 型が準安定構造として算出され、そのエネルギー差はわずかであったことから、複数コンフォメーションの発現が期待された。実際に、アリール基の 4 位にメチル基を導入したトリル体について単結晶を作製すると、結晶化に用いる溶媒によって結晶中の分子構造が大きく異なることを見出した (図 2)。ここで、T 型と F 型に加えて、その中間ともいえる複数構造の発現を明らかにした点は特筆すべきである。詳細な解析を行った結果、結晶の細孔内に溶媒分子を取り込むことでそれぞれの分子構造が安定化され、立体配座に基づき色調や発光挙動が変化することを突き止めた。さらに、機械的刺激に応答して色調及び発光を可逆に変化可能なことも見出し、柔軟な OCE 類に基づく機能創出を実現した (図 3) <sup>1,2)</sup>。

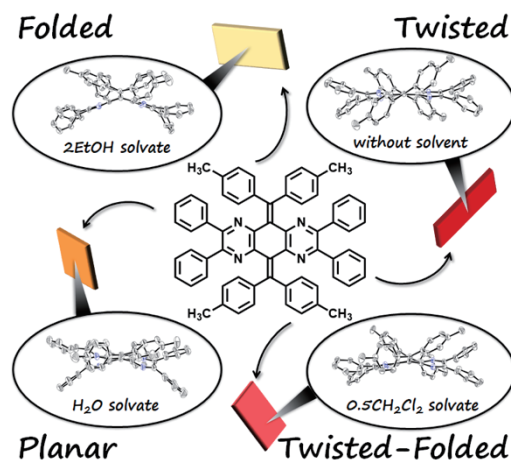


図 2 結晶中の分子構造と色調変化のイメージ図。

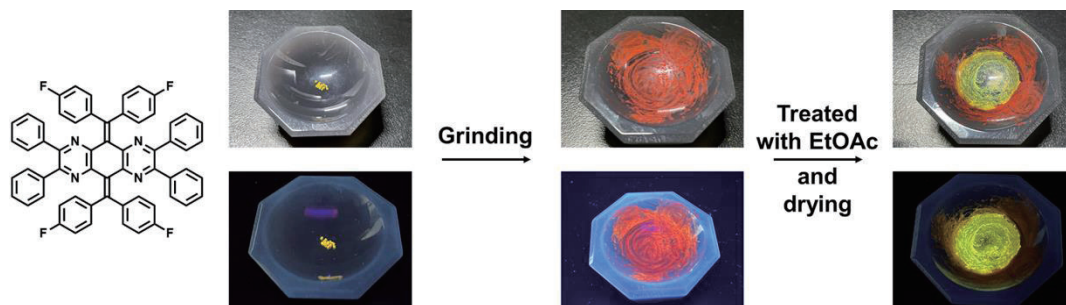


図 3 メカノクロミック挙動：(上) 可視光下の写真, (下) 紫外光下の写真。

現在、4 名での研究体制を最大限に活用し、この柔軟なキノジメタン誘導体を利用した多孔性材料への展開を進めている。新たに開発した分子は、骨格内に窒素原子を有することから、金属原子との配位による多孔質有機結晶の創出が期待され、さらにはキノジメタン上の置換基によってレドックス活性をも付与可能である。従って、非平面型  $\pi$  共役分子の集積による導電性有機結晶の開発へとつなげる狙いである。また、アリール基上にヒドロキシメチル基を導入することで、メカノクロミックポリマーの構築を目指し、研究に着手している。ここで、ヒドロキシメチル基は、イソシアノ基への誘導も可能 <sup>3)</sup>なことから、異なるアプローチでの重合が可能なることに加えて、配位能を付与することが可能である。以上のように、本設計指針の有効性及び拡張性が示された。

### 3. 水素結合有機構造体の結晶擬多形を活用した固体発光と電気伝導材料の開発

水素結合有機構造体 (HOF) は、有機化合物の自己集合によって形成される多孔質有機結晶であり、水素結合等の分子間相互作用により強固なフレームワークが形成されている。HOF は金属を含まず、軽量で、環境に優しく、多くの有機溶媒に可溶であることから注目されている。しかし水素結合の強度は共有結合や配位結合に比べて弱いため、耐久性に問題がある。そのため HOF を用いた機能性材料の開拓は、金属有機構造体 (MOF) や共有結合性有機構造体 (COF) と比べて立ち遅れている。本研究では、水素結合、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用、電荷移動 (CT) 相互作用に由来する柔軟な分子間相互作用と、ナフタレンジイミド誘導体 (NDI) の優れた光・電子機能を組み合わせた機能性結晶材料の創製を行った。具体的には、シクロペンタノール基を含むナフタレンジイミド誘導体 (cNDI) を合成し、多様な結晶擬多形の構築を通じて (1) 多色発光する固体発光材料と (2) 高い電気伝導度を示す HOF 材料の創製を行った (図 4)。(1) の

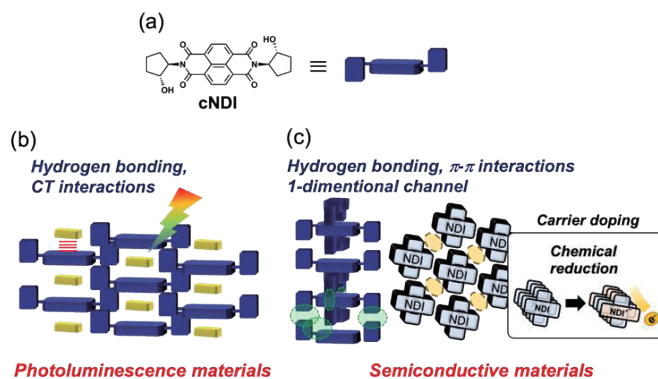


図 4 (a) cNDI の構造, (b) 固体発光材料, (c) 電気伝導材料。

構築を通じて (1) 多色発光する固体発光材料と (2) 高い電気伝導度を示す HOF 材料の創製を行った (図 4)。(1) の

研究では、cNDI とナフタレン誘導体（ゲスト）を用いた結晶擬多形の調製を行った。結果として cNDI が分子間水素結合を通じて構築するフレームワークと、cNDI とゲスト間で生じる CT 相互作用からなる多様な共結晶が得られ、紫外光照射下にて緑色～赤色発光を示す結晶材料となることが明らかとなった。(2) の研究では、結晶化条件の探索で見出された cNDI が 1 次元スタックした多孔性 HOF の細孔に還元剤であるヒドラジンを経由して結晶内部に拡散させ NDI ラジカルアニオンが安定に生成することを見出した。これらが電荷を担うキャリアとなり、還元前の電気伝導率が  $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$  程度であったのに対して、還元後には  $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$  に迫る非常に高い電気伝導率を示した。これは我々の知る限り NDI 積層型の結晶材料としては世界最高値である。以上の研究は  $\pi$  共役分子の光学的・電気的特性と HOF の多孔性・柔軟性を活用した機能性結晶材料の設計指針を与えるものである。

#### 4. 柔軟かつ剛直な配位子を活用した新規配位性高分子の創生と多孔性材料の探索

イソニトリルは一酸化炭素の等価体として知られる。遷移金属中心とイソシアノ基炭素末端との d- $\pi$  相互作用を通じてさまざまな遷移金属塩と安定な錯形成を行うことができる。そのため、種々の機能性遷移金属錯体における支持配位子として活用されてきた。多くの研究において、剛直性と電子的な共役性を兼ね備えた芳香族イソニトリルが用いられてきた。他方、 $\text{sp}^3$  炭素を含む比較的柔軟なイソニトリルを配位子として用いる配位高分子や錯体の研究は未達であった。本研究では、分子内に二つのベンジルイソシアノ基を含む分子 DBI を設計し、多孔性材料の形成を志向した錯形成挙動の確認を行った

(図 5)。DBI は対応する 1,4-ベンゼンジメタノールから 2 段階で調製した<sup>3)</sup>。得られた DBI に対し、硝酸銀との反応により配位高分子の創出を試みたところ、期待したとおり、末端のイソシアノ基が銀を挟んで直線上に連続した新規な一次元配位高分子を得ることに成功した。この配位高分子は柔軟な  $\text{sp}^3$  炭素上での折れ曲がり構造とフェニル基に由来する剛直性を併せ持っている。残念ながら、この配位高分子そのものには多孔性は見られなかったものの、複数のイソシアノ基を有する分子が特徴的な配位構造を有する有機-金属構造体 (MOF) の支持配位子となり得る知見を得た。柔軟な骨格を有する MOF では、非多孔性状態とゲスト分子を包接した多孔性状態間で可逆的な構造変化を示す例が知られており、本研究は、高い柔軟性を有する新規な多孔性材料を得るための分子設計指針を与えるものである。

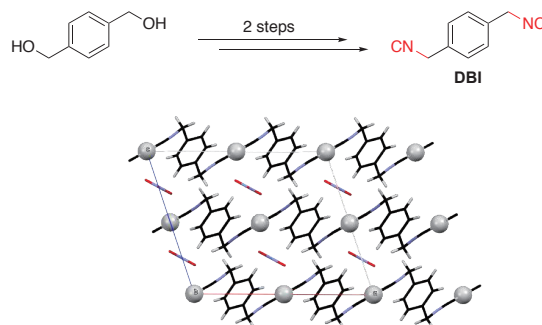


図 5 DBI の構造と新規配位高分子。

#### 5. まとめ

本研究では有機合成化学を駆使することで、電氣的・光学的機能が期待される様々な  $\pi$  共役系有機分子を開発し、水素結合や配位結合も利用して分子集合体の結晶構造制御に取り組んできた。特に、有機結晶中の分子間空隙に包接されるゲスト分子を制御することで、単一種類の分子においても多様なコンフォメーションの実現や光学特性の制御、化学ドーピングによる 9 ケタ (10 億倍) にもものぼる導電性の増大などに成功した。これらの機能発現の鍵が有機分子の持つ柔軟性にあることは間違いなく、この柔軟性を最大限に活かすには結晶中で分子が動ける空間を適切に設計する必要がある。したがって、多孔質構造を自在に組み上げる学理の構築はますます重要となっている。本共同研究期間の終了後も 4 名の協力体制は継続しており、今後も本共同研究を核として機能性多孔質有機結晶に関する研究ネットワークを拡大し、革新的な多孔質有機結晶の開発を強力に推し進めていく所存である。

#### REFERENCES

- 1) T. Ono, Y. Ishigaki, *et al.*, *Mater. Chem. Front.*, 2023, *in press*. DOI: 10.1039/D2QM01199A (open access)
- 2) T. Ono, Y. Ishigaki, *et al.*, *The 25<sup>th</sup> IUPAC International Conference on Physical Organic Chemistry*, 2022.
- 3) 百合野大雅ら, 第34回万有札幌シンポジウム, 2022.