

論文内容の要旨

1. 序論

ナノスケールで構造制御された材料はバルク状態では見られない特有の物理的・化学的・光学特性を示す。一般に金属材料や有機・高分子材料の機能と構造は密接な関係にあり、より高度な機能化および物性の向上には原子レベルでの構造制御・分析が必要となる。しかし、比較的新しい結晶材料である金属有機構造体 (MOF) の研究では、ナノ構造化がもたらす影響について調べた例は未だ少ない。そこで本研究では様々な分光学的手法を用いて MOF 結晶の構造と機能の関連性について調べた。また、構造と機能の関連性を調べる手段として新たに電子線回折法に着目した。マイクロ電子線回折は、有機系結晶の構造解析において有力な分析手段である一方、電子線照射による崩壊メカニズムに関する知見が乏しい。これらの知見を得るために、水素結合性構造体 (HOF) の新規結晶合成にも着手した。

2. 色素包摂された金属有機構造体のナノ構造制御と光物性への影響

金属イオンと有機配位子の三次元的な自己集合によって得られる MOF は、結晶構造内に「規則的・周期的なナノ空間」を有することから、ゼオライトに匹敵する高い比表面積と低い密度をもつ。従来の MOF 研究では、新たな MOF 結晶の創出とその物理的/化学的性質の解明が主流であり、MOF の精密な外形・サイズ制御に関する研究は未発展なままである。そこで、ゼオライト様トポロジーを有し、亜鉛イオンとイミダゾール系配位子から形成される ZIF (Zeolitic Imidazolate Framework)^(1,2)を用いて、nm から μm スケールの精密な空間構造制御法の確立を目指した。精密な空間制御には、ZIF-8 結晶の核生成・結晶成長速度の制御が重要である。そこで、成長速度に影響を及ぼす成長環境、温度、配位子の脱プロトン化の三因子に着目し、系統的に合成条件を検討した。その結果、成長環境に用いる溶媒の極性を変えるだけで、MOF の結晶構造を保持したまま約 10 nm から 1 μm のサイズ制御に成功した。また、反応温度の影響も大きく、いずれの溶媒でも低温ではサイズは大きくなり、高温では小さくなった。さらに、架橋配位子を活性化するために塩基を加えたところ、添加量に応じてサイズが小さくなる傾向を見出した。以上より、空間制御に必要な外的因子を明らかにし、9 nm から 1.5 μm 間での MOF ナノ結晶の精密な空間制御に成功した (Fig. 1)。

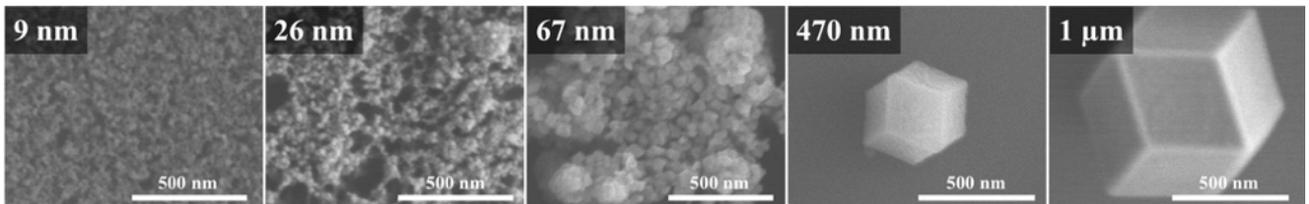


Fig. 1 SEM images of size-controlled ZIF crystals.

また、ZIF の固体ホストとしての有用性を見出すことを目的とし、細孔内に導入したゲスト分子の物性に対して ZIF の結晶サイズがもたらす影響について調べるため、以下の研究を行なった。

- ・ ZIF の結晶サイズと色素導入量の同時制御および光物性に対するナノサイズ効果

・ ZIF ナノ空間を介して生じる励起エネルギー移動効率のサイズ依存性

上記で確立した構造制御法を参考に、さらに最適化した条件における亜鉛溶液に色素を添加することで、サイズ制御しつつ有機色素を包摂する ZIF 試料 (有機色素@ZIF) を得た。なお、有機色素には ZIF の細孔サイズ・形状に適した 8-アニリノナフタレン-1-スルホン酸 (ANS) を使用し、前駆溶液の初期濃度を調節することによって包摂量を制御した。

結晶サイズが 13 nm と 130 nm に制御された 1,8-ANS@ZIF の合成に成功し、元素分析より 1 / 99 (1,8-ANS/Zn, atom/atom) と決定した。ZIF 内に包摂された 1,8-ANS の吸収/発光スペクトル形状は溶液状態のものとは一致し、1,8-ANS が溶液状態と類似した孤立状態で細孔内に包摂されたことが示唆された。一方、1,8-ANS@ZIF の発光強度および発光効率には結晶サイズ依存性が見られ、小さい結晶ほど強い発光を示すことを見出した (Fig. 2a)。これは、ZIF 結晶のナノサイズ化により光散乱や熱失活が抑制され、発光性向上に寄与したためと考えられる。

さらに上記の方法より、結晶サイズが作り分けられたローダミン B (RhB) 包摂 ZIF 結晶を調製した。RhB に対するエネルギー移動消光剤として知られるマラカイトグリーン (MG_Quencher) の水溶液 ($0 \sim 40 \times 10^{-7}$ mol/g) を試料に滴下した。MG が均一に表面吸着するよう、分散液が蒸発するまで乳鉢で攪拌し真空乾燥を経て、MG 吸着 RhB@ZIF 結晶を得た。MOF のナノ空間を通して起こる蛍光共鳴エネルギー移動 (FRET) についても顕著な結晶サイズ効果が現れた。消光剤濃度に対する蛍光消

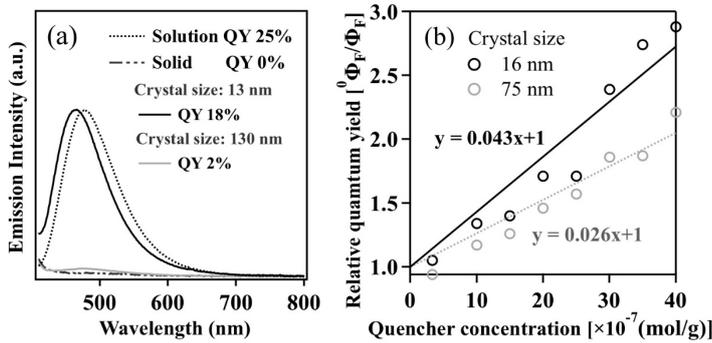


Fig. 2 (a) Emission spectra of size-controlled organic dye@MOF and organic dye (solution · solid), (b) Stern-Volmer plot.

光効率の挙動 (Stern-Volmer plot) より、結晶サイズ 16 nm と 75 nm では消光効率に明らかな差があることを見出した (Fig. 2b)。この結果は、小さな結晶ほど結晶表面に存在する MG との距離が近くなることに対応する。以上より、色素@ZIF の光物性における結晶サイズ効果が明確に示された。

3. 金属有機構造体の配位子置換による構造転移過程の解明

MOF 結晶は熱力学的に安定な状態で結晶化し始め、リジットな骨格を形成する。その一方で、準安定な状態で結晶化する MOF がある。準安定な MOF 結晶は、環境・外部刺激に応答して特異な構造変化を示すことで知られている。このような構造の柔軟性は、金属周りで多様な配位環境を許容する金属-配位子間結合の弱さに起因する。近年、エネルギー供給や環境問題に関わるガス (H_2 , CO_2 , CH_4 など) の貯蔵・分離において高いポテンシャルを有した材料として高い関心を集めている⁽³⁾。特に、フタル酸系配位子と金属塩の組み合わせからなる MOF (フタル酸系 MOF) は、フレキシブルな骨格構造を有し、魅力的な化学的・構造的特性を示す。しかしながら、フタル酸系 MOF は金属-配位子間結合力が弱いために、溶媒や空気中のわずかな水分によって容易に加水分解またはアモルフ

アスに変化してしまう。従来の研究では、フタル酸系 MOF の耐水性を改善することを主眼とし、結晶からアモルファスに構造変化する過程は不明瞭なままであった。

先行研究より、フタル酸系 MOF の一種であるオルトフタル酸 (*o*-H₄P) と亜鉛イオンから形成される MOF (Zn(*o*-H₄P)-MOF) が微量の水分子によって異なる結晶構造に転移する現象を見出した⁽⁴⁾。この発見は、フタル酸系 MOF において認知されている結晶-アモルファス転移の過程に複数の反応経路が存在する可能性を示唆している。また、Zn(*o*-H₄P)-MOF が水分子によって誘起された結晶構造は、原料から合成することができないことも確認している。このことから、フレキシブルな構造を有する Zn(*o*-H₄P)-MOF は、新たな MOF 結晶を構築するための種結晶として利用できると考えた。本研究では、Zn(*o*-H₄P)-MOF を出発結晶として水分子以外の配位性分子による置換反応を利用し、新しい結晶-結晶転移の観測および転移メカニズムの解明を目指した。

Zn(*o*-H₄P)-MOF の構造転移を誘起するために、フタル酸の分子構造と類似したテトラフルオロフ

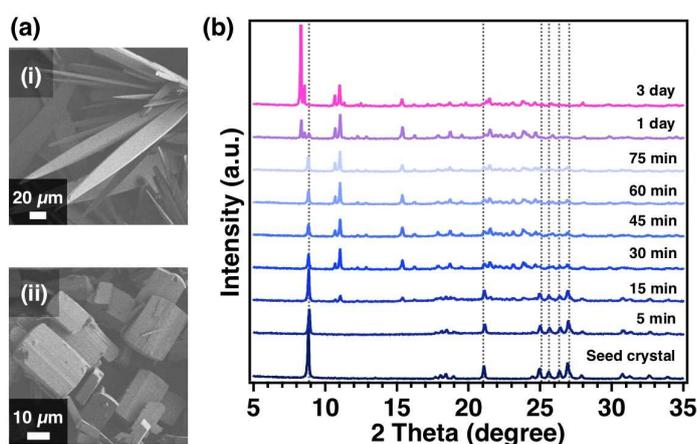


Fig. 3 (a) SEM images of samples: i_ Zn(*o*-H₄P)-MOF and ii_ a product after immersing in DMF solution with *o*-F₄PA. (b) Time-course change in PXRD patterns of samples with different dispersion times in DMF solution with *o*-F₄PA.

タル酸 (*o*-F₄PA) を用いた。*o*-F₄PA と出発結晶の Zn(*o*-H₄P)-MOF を DMF 中に分散させ、室温下で 3 日間攪拌し続けた。SEM 観察の結果、DMF 溶液に分散する前の Zn(*o*-H₄P)-MOF は笹の葉形状であったのに対して、分散後の試料は直方体形状を有していた (Fig. 3a-ii)。ダイナミックな結晶形状の変化が確認されたため、次に PXRD 測定より DMF 溶液に分散している間に起きている結晶構造の変化を追跡した。Fig. 3b より、DMF 溶液に分散した Zn(*o*-H₄P)-MOF は、時間経過に伴い連続的に構造変化していることがわかった。

転移前後で亜鉛周りの配位環境がどのように変化しているのかを知るため、単結晶 X 線構造解析 (SXRD) を行った。理想的な亜鉛の配位角 (109.5°) と転移前後の結晶構造を比較すると、Zn(*o*-H₄P)-MOF (109.0 ± 10.86°) の方が Zn(*o*-F₄P)-MOF (109.0 ± 7.23°) よりも大きなひずみ構造を有していることがわかった。これより、Zn(*o*-H₄P)-MOF を出発物質とした構造変化はひずみ構造を解消するように進行していることが推測される。そこで、*o*-H₄P と *o*-F₄PA を骨格中に含む Zn(*o*-F₄P)_n(*o*-H₄P)_{n-1} を液相合成し、SXRD 測定より構造中に生じたひずみ量を調べた。液相合成により得られた結晶は、*o*-F₄P と *o*-H₄P の比が 6.5 対 3.5 で構成され (Zn(*o*-F₄P)_{6.5}(*o*-H₄P)_{3.5})、金属周りの配位角は、Zn(*o*-H₄P)-MOF と Zn(*o*-F₄P)-MOF の間のひずみ構造を有していることがわかった (109.2 ± 7.26°)。Zn(*o*-H₄P)-MOF から別の結晶構造に変化する駆動力がひずみ構造の大きさに依存する場合、Zn(*o*-F₄P)_{6.5}(*o*-H₄P)_{3.5} から Zn(*o*-F₄P)-MOF への構造変化が予想される。構造変化とひずみ構造との関

係性を明らかにするために、 $\text{Zn}(o\text{-F}_4\text{P})_{6.5}(o\text{-H}_4\text{P})_{3.5}$ のみを DMF 中に 1 日間分散させた。PXRD の結果、部分的な $\text{Zn}(o\text{-F}_4\text{P})\text{-MOF}$ への構造変化を観測した (Fig. 4, (b) and (b'))。

また、 $o\text{-F}_4\text{PA}$ の代わりにテトラフルオロテレフタル酸 ($p\text{-F}_4\text{PA}$) を用いて同様の実験を行った。PXRD 測定より、 $p\text{-F}_4\text{PA}$ 溶液に分散した $\text{Zn}(o\text{-H}_4\text{P})\text{-MOF}$ は、時間経過に伴い連続的に構造変化していることがわかった。SXRД の結果、構造変化後の結晶は、亜鉛が正八面体構造をとる 1 次元結晶であることがわかった (Fig. 4c $\text{Zn}(p\text{-F}_4\text{P})\text{-MOF}$)。 $\text{Zn}(p\text{-F}_4\text{P})\text{-MOF}$ は、 $\text{Zn}(o\text{-H}_4\text{P})\text{-MOF}$ を出発結晶とした配位子置換反応でのみ合成可能な化合物であることを確認している。以上より、金属イオン-配位子周りに生じた局所的な歪みが、結晶全体の構造変化に寄与する重要な要因であることがわかった。また、歪んだ構造を持つオルトフタル酸型 MOF は、新しい MOF 結晶を合成するための貴重な出発材料になることを示した。

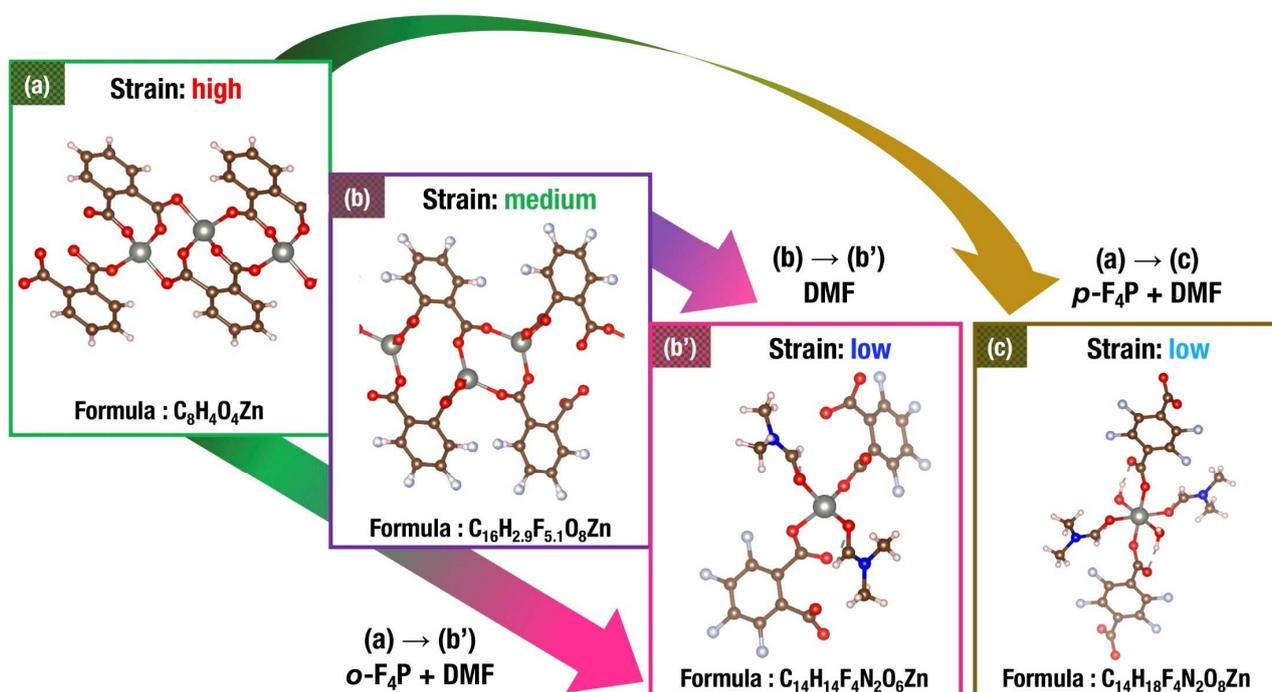


Fig. 4 Schematic illustration of samples: (a) $\text{Zn}(o\text{-H}_4\text{P})\text{-MOF}$, (b) $\text{Zn}(o\text{-F}_4\text{P})_{6.5}(o\text{-H}_4\text{P})_{3.5}$, (b') $\text{Zn}(o\text{-F}_4\text{P})\text{-MOF}$, and (c) $\text{Zn}(p\text{-F}_4\text{P})\text{-MOF}$.

4. マイクロ電子回折条件における結晶材料の局所構造解析

これまでの研究を通して、MOFの構造と機能に関する新たな知見を見出し、物性改質または機能性の向上への可能性を示してきた。その一方で、より現象の本質に近い構造と機能の関係性について議論するためには、より局所的な構造を明らかにする手段が必要である。そこで、より局所的な構造解析が可能な電子線回折法の利用に着目した。原子分解能透過型電子顕微鏡(HR-TEM)を用いた電子線回折法によるMOFの構造解析の実現は、単結晶X線回折法による構造解析では限界だったMOFの構造と機能の相関関係を紐解く重要な鍵となる。とくに、結晶構造の変化を伴う反応において局所的な変化の解析は本質的な現象への理解を深めると共に、機能向上の糸口となる。

これまでマイクロ電子回折法は、主に無機材料の構造解析に利用されてきた。その主な理由として、有機結晶およびMOF結晶が電子線に対して脆弱であることが挙げられる。しかしながら、収差補正装置の技術的向上により、電子線ダメージで観察が困難とされてきた有機結晶やMOFの観察が原理的に可能となった⁽⁵⁾。具体的には、数 nm^2 の範囲の電子(回折)像を取得することで結晶構造や界面の位置・状態を明らかにすることができる。原理的な課題は克服された一方、電子線照射によるMOF構造の崩壊は必ず起こる。崩壊には、「ノックオンによる弾き出し(点欠陥)」、「非弾性散乱によるイオン化」、「フォノンによる温度上昇」の3種類がある。各損傷への対処法として、加速電圧の低減や観察試料の冷却などが挙げられるが、解像度と反比例の関係にある⁽⁶⁾。また、電子線量の低減も考えられるが、検出強度が著しく弱くなるためより高度な操作技術が必要となる。新しい研究領域であることや上記の課題から、電子線照射によって材料がいつ、どのように崩壊するのかといったメカニズムや各材料に最適な観察条件に関する知見において不明瞭な点が多い。そこで本研究では、MOFや有機結晶のマイクロ電子回折条件を確立するために、まず電子線照射によって結晶材料が受けた電子線損傷量の定量的な評価を行った。

MOFは、骨格や組成の種類が多様である上に、先行研究より結晶サイズ・外形制御に関する知見を得ている。このことから、種々の電子線照射条件(電子線量・観察温度・加速電圧)とその結晶構造因子との関連性より、電子線損傷過程を比較・検証できると考えた。材料の電子線損傷を定量的に評価するため、低電子線照射下で一定の時間毎に回折図形を取得後、回折スポットまたはデバイリングの輝度を積分し、回折強度の経時変化を調べた。加速電圧200 kV、電子線照射率0.01-0.05 $\text{e}/\text{\AA}^2\cdot\text{s}$ の観察条件下で、種々の有機結晶の電子線回折強度の時間変化を追跡した結果、電子線照射による材料の崩壊速度は大きく異なることがわかった(Fig. 5, left)。また、いずれの電子線照射率条件でも各材料の壊れやすさは同じ挙動を示した。さらに、回折強度が半減した点($\text{peak area} = 0.5$)を結晶性の半減期($t_{1/2}$)として比較したところ、MOF結晶の種類により電子線損傷による結晶の崩壊速度 $t_{1/2}$ に顕著な差がみられた(Table 1, Fig. 5)。各MOF結晶の $t_{1/2}$ は、結晶を構成する元素や結合の種類に加えて、結晶中の非占有体積と相関があることから、有機系材料の崩壊過程においては結晶内部での電子線の多重散乱によるノックオン過程が重要な因子だと考えられる。

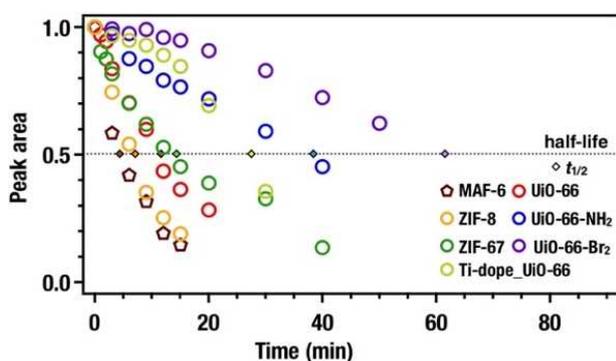


Figure 5. Time course of total diffraction peak intensity (electron dose rate: $0.05 \text{ e}/\text{\AA}^2 \cdot \text{s}$).

Table 1. Summary of half-life, unoccupied volume, and decomposition temperature for various MOF and organic crystals.

entry	half-life [$t_{1/2}$] (min)	unoccupied volume (%)	decomposition temp. ($^{\circ}\text{C}$)
MAF-6	5	64.8	450
ZIF-8	8	63.4	450-550
ZIF-67	14	61.8	450
UiO-66	12	51.7	430-500
Ti-UiO-66	28	51.7	400
UiO-66- NH ₂	32	34.4	400
UiO-66-Br ₂	60	23.2	390
L-histidine	100~	31.9	300

5. 網目状ネットワークを有する水素結合性構造体の新規結晶合成

MOF や COF のように有機分子を構造単位に用いた構造体の中には、水素結合を介して多孔質構造を形成する HOF (Hydrogen-bonded Organic Framework) がある。HOF は、可逆的な結合のみから構築されているため、他の構造体にはない柔軟性かつ構造規則性を有している⁽⁹⁻¹¹⁾。近年、結晶構造からは予想できないガス分離吸着特性も見出されており、新規結晶構造の開発が益々盛んに行われている。例えば、HOF-76 は $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ の混合ガスから選択的に C_2H_6 に吸着し 99.9% の純度で C_2H_4 を透過する。これは分子サイズのわずかな違いによって HOF-76 の細孔内壁と C_2H_4 または C_2H_6 間の π - π 相互作用の力が変化し、選択性 (捕捉力の差) が生じたためである⁽¹²⁾。このように、ガス吸着特性において均質な空間構造を構築することは重要であり、自己組織化過程で再構築が可能な HOF は適した材料であると言える。

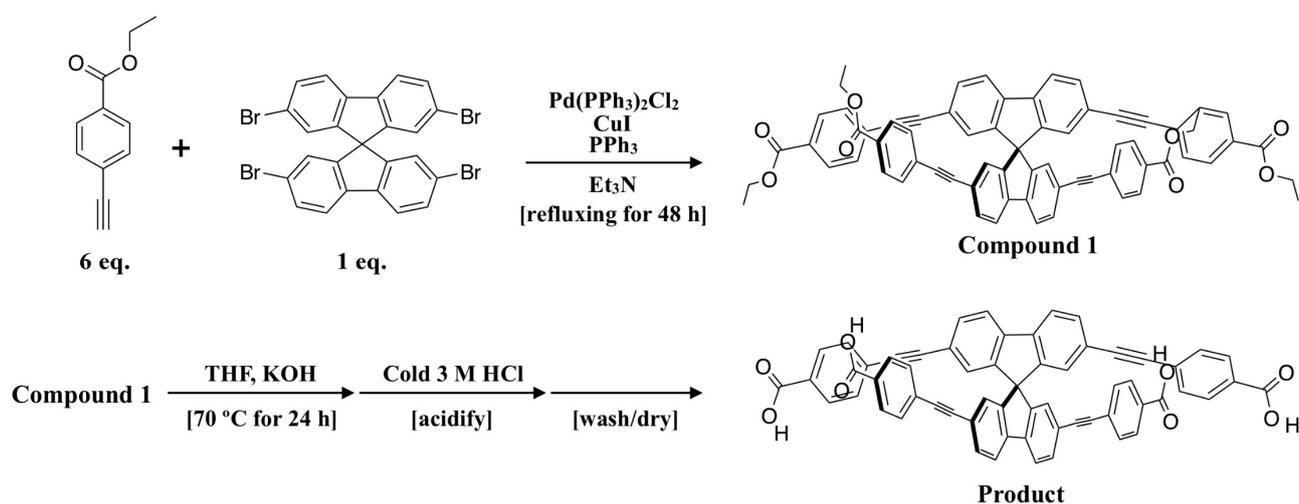
本研究では、網目状の 1 次元チャンネル構造を有する新規 HOF の合成を目指した。MOF の場合、金属の立体配座を利用した多次元構造の設計が可能である。一方、HOF を構築する水素結合は直線的に繋がるため、主に 1 次元/2 次元の HOF が得られる。構造の次元を制御するためには、分子のコア部分に立体的な構造を持つ分子を設計する必要がある。そこで、二面角 90° の折れ曲り構造を持つスピロビフルオレンをコア構造にもつ新規配位子を設計した。十時方向に水素結合を繰り返して形成された網目状構造は、その構造的な特徴から分子の吸着/脱着により細孔がオープン/クローズ状態に変化する現象の発現が期待される。MOF の例では、オープン・クローズ現象に起因してガス分子を選択的に吸着することが報告されている⁽¹³⁾。そのため、HOF の高い構造規則性に加えてオープン・クローズ現象を利用することができれば、これまでにないガス吸着特性を有する材料が開発できると考えられる。また、新規 HOF の水素結合部位に金属イオンを導入することで、金属イオンのサイズ分だけ細孔サイズを拡張することも可能であると予想される。これにより、多種多様な分子の吸着・分離に対応できる他、金属由来の性質を利用した機能材料としての応用が期待できる。そこで、

新規 HOF 結晶を形成する前駆体分子結晶、HOF 結晶、金属イオンと配位結合した MOF 結晶の 3 種類の作り分けとそれらの物性評価を目指した。

Scheme より、Compound 1 を得るために窒素雰囲気下で 2,2',7,7'-テトラブロモ-9,9'-スピロビフルオレンと 4-エチニル安息香酸エチル、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)ジクロリド、トリフェニルホスフィン、ヨウ化銅をトリエチルアミンに加え、2 日間還流加熱を行った。トリエチルアミンを留去後、溶媒への溶解度の違いを利用して黄土色の Compound 1 を精製した。Compound 1 をジクロロメタンに溶解し、蒸発法より得た黄色の単結晶を構造解析した。結晶性に課題がある一方、立体反発によってフルオレンの成す二面角が直行したエステル化合物 (tetrakis(4-ethoxycarbonylphenylethynyl)-spirobifluorene) であることが示唆された (Fig. 6)。さらに、再結晶過程を経て得られた化合物に対して $^1\text{H-NMR}$ 測定を行なった結果、化合物から scheme で示す Compound 1 の構造に帰属されるピークが確認された。このことから、上述の操作により tetrakis(4-ethoxycarbonylphenylethynyl)-spirobifluorene を調製することに成功した。

次に、エステル化合物からカルボン酸を得るために塩基条件で加水分解を試みた。THF に溶解した Compound 1 に KOH 水溶液を加え、70 °C で 1 日間加熱した。抽出した水層を 1M の HCl で酸性化し、析出した黄色の化合物を水で洗浄した後、真空乾燥を経て回収した。DMSO を良溶媒、アセトニトリルを貧溶媒として蒸気拡散法による再結晶の調製を試みている。

Scheme of a new ligand with spirobifluorene-core structure.



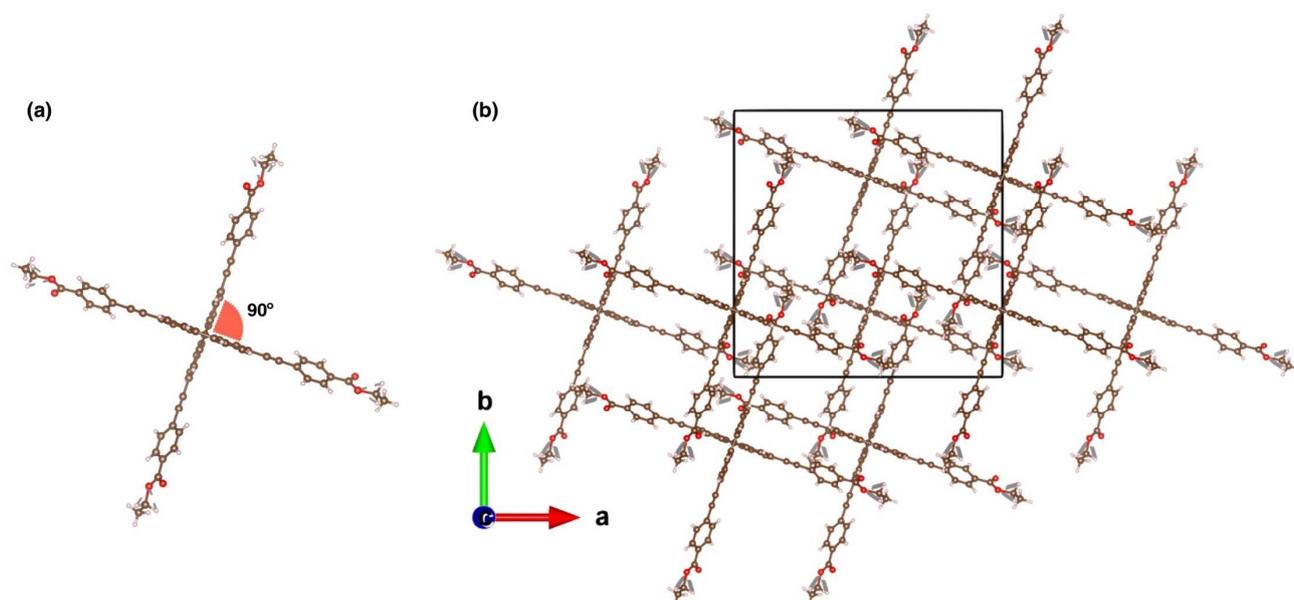


Figure 6. Crystal structure description of Compound 1. (a) View of the monomolecular structure from c -axis and (b) the stacking structure by π - π interaction.

Reference

- 1) J. Cravillon, et al. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2130–2141.
- 2) J. Yang, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10889–10893.
- 3) A. Boutin, et al., *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 8180–8188.
- 4) M. Ohtani, et al., *CrystEngComm*, **2016**, *18*, 1866–1870.
- 5) Y. Han, et al. *Commun Chem*, **2020**, *99*, 1–14.
- 6) Z. Liu, et al. *Science*, **2016**, *315*, 365–369.
- 7) K. Kamada, et al., *ChemPhysChem*, **2007**, *8*, 2671–2677.
- 8) H. Wan, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12538–12541.
- 9) B. Wang, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 14399–14416.
- 10) P. Cui, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 12743–12750.
- 11) X. Song, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 10663–10687.
- 12) X. Zhang, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 633–640.
- 13) A. Boutin, et al., *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 8180–8188.