

シックハウスガス可視化検知のための有機分子センサーの開発と構造解析

Molecular-Dependent Color Change in Vapochromism of Organic Crystals by Donor-Acceptor Control of S-Shaped Folding Molecules

高谷 光^{a,b}, 高橋 永次^c, 孫 軍^d, 芳賀 祐輔^c, 上杉 隆^c,
 斉藤 隆之^c, 尾形 和樹^c

Hikaru TAKAYA^{a,b}, Eiji TAKAHASHI^c, Jun SUN^d, Yusuke HAGA^c, Takashi UESUGI^c,
 Takayuki SAITO^c, Kazuki OGATA^c

^a京都大学化学研究所・附属元素科学国際研究センター, ^bJST さきがけ,
^c大阪大学・大学院基礎工学研究科, ^d(株) KRI

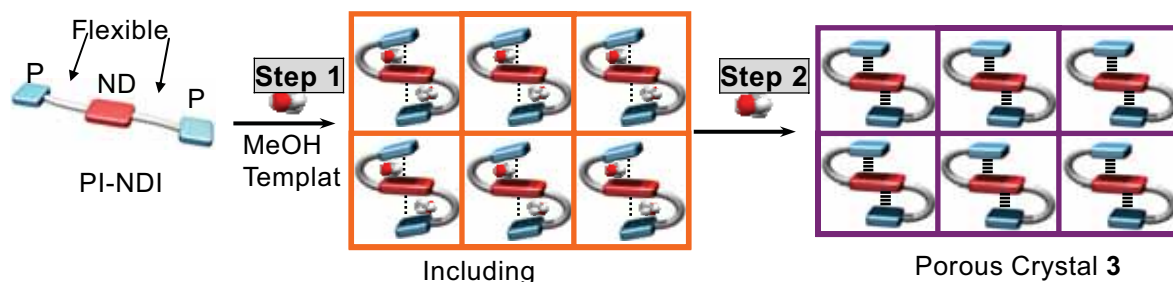
^aIRC, Kyoto University, ^bJST PRESTO, ^cGraduate School of Engineering Science,
^dOsaka University, dKRI CO. LTD.

シックハウスガス可視化検知システムへの応用を目指して、ゲストの形状に応じて柔軟に構造が変化する多孔性有機結晶の開発を目的とした研究を行った。その結果、ピロールイミン (PI) とナフタレンジイミド (NDI) を柔軟なメチレンリンカーで結合した PI-NDI (**1**) 分子が種々のガス状ゲスト分子を認識して結晶色が変わる分子センサーとして作用することを見出した。本課題では種々の条件下においてガス吸着型 PI-NDI およびゲストガス分子フリーの PI-NDI の粉末 X 線結晶構造解析を行いガス分子脱着のメカニズムについて詳細な検討を行った。

キーワード： Molecular Sensor, Sickhouse Gas, Vapochromism, Powder X-ray Structure Analysis

背景と研究目的

大気に含まれる人体に有害な揮発性有機化合物 (VOCs: volatile organic compounds) の検出に応答して光学特性や電気的特性が変化するケミカルセンサーが注目を集めている^{1,2}。その代表例として TNT センサー^{2c} やホルムアルデヒドセンサー^{2e} が報告されている。これらは専用の装置が必要であるため、簡便な検査や VOC の濃度監視が可能となるケミカルセンサーが求められている。有機蒸気の種類や濃度に応答して可逆な色の変化を示すベイポクロミック分子は、VOC の発生を容易に検知可能な材料として期待される³⁻⁸。ベイポクロミック分子のほとんどは金属錯体を用いたものであり、金属-金属間相互作用³⁻⁵、配位状態⁶⁻⁸を溶媒蒸気によって制御することで、色変化を誘起する機構が知られている。金属を含まないベイポクロミック有機分子の開発は、毒性、コスト、分子デザインのしやすさなど多くの観点から、急務の課題であるが、*d* 電子のない π 共役システムの潜在的な電子状態変化の小ささからその実現には困難が伴ってきた。これまではいくつかの π 共役有機分子において、薄膜^{9,10}、ポリマー中¹¹⁻¹³での会合状態や水素結合型有機結晶¹⁴を有機溶媒蒸気で変化させることによる、色の変化が報告されてきたが、溶媒に対する汎用性や色変化の大きさについて、改善



Scheme 1. Schematic representation of the synthetic route for the S-shaped porous organic crystal. Step 1: crystallization from solution including template molecules. Step2: removing the template molecules.

の余地がある。今回、我々は Naphthalene diimide (NDI) を柔軟なメチレン鎖で 2 つの Pyrroleimine (PI) と連結した PI-NDI **1** の合成を行った。さらに **1** から調整した S 字 porous crystal **3** が、様々な溶媒蒸気を吸着し、分子構造に依存した色変化を呈する、ベイポクロミック特性を有することを見出した。Scheme 1 にそのアウトラインを示す。**1** の溶液中において PI 部位と水素結合可能な MeOH をテンプレートとして結晶化すると、D-A (Donor-Acceptor) 相互作用¹⁵ の安定化によって S 字型の折り曲がり構造を有する含 MeOH 包接結晶 **2** を与える。この結晶からの MeOH 溶媒分子の脱離は、強い D-A interaction の働きで、S 字構造を保持した porous crystal **3** を与える。porous crystal **3** は多くの溶媒蒸気を、内部空孔に吸着可能であり、溶媒のサイズ、性質に応じて、D-A 間の距離変化の微小変化に基づく色の変化をもたらす。ここでは、この新しい有機ベイポクロミック結晶の合成と構造およびその発色とメカニズムについて述べる。

結果と考察

PI-NDI **1** を MeOH 存在下で再結晶すると、2 分子の MeOH を包接した orange crystal **2** を与える。この結晶から減圧下で MeOH を除去すると、赤紫色に変化した porous crystal **3** が得られる。Red-purple crystal **3** を、有機溶媒蒸気にさらすと以下のような様々な色の変化を示す。メタノール、エタノール、1-プロパノール、アセトン、DMSO (橙色)、2-プロパノール、2-ブタノール、*t*-ブタノール、トリエチルアミン、ホルムアルデヒド (黄色)、ベンゼン、トルエン (Figure 1)。これら色変化のうち MeOH, EtOH, 1-propanol は、減圧でもとの色へと可逆変化を示すが、それ以外の vapor では、色の変化は不可逆であった。Formaldehyde での赤紫

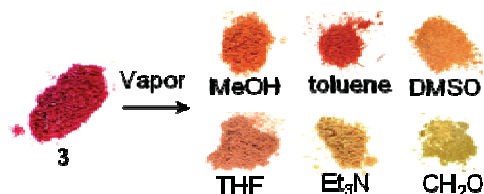


Figure 1. Powder samples of porous crystal **3** exposed to a variety of organic vapors.

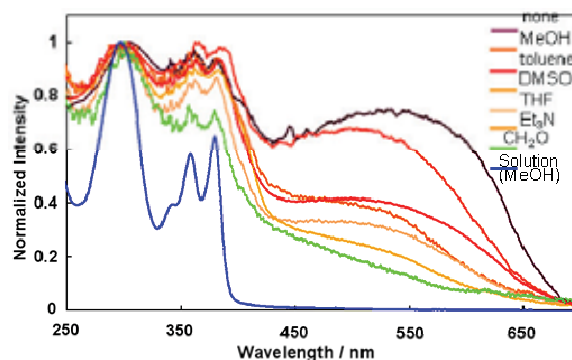


Figure 2. Normalized room-temperature solid-state UV-visible absorption spectra of porous crystal **3** exposed to a variety of organic vapor, and 0.02 mM methanol solution UV-visible absorption spectra of **1**.

から黄色への顕著な変色は sick house syndrome gas monitoring system への応用の観点から特筆される^{2e}。さらに大気中においては色の変化は見られず、水蒸気応答性はない。Figure 1,2 に種々の organic vapors に曝して色変化が生じた purple crystal **3** とそれらの solid-state UV-visible absorption spectrum を示す。固体 **3**, methanol, toluene, DMSO, THF, triethylamine の順に赤紫から黄色となる色変化は、この順に 450-650 nm の PI と NDI 間のスタッキングによる電荷移動に帰属できるブロード吸収帯¹⁵の短波長シフトと強度の減少により起こることが示される。さらに各種アルコール蒸気の吸着による色変化について実験を行った (Figure 3)。その結果、可視領域のブロード吸収帯はかさ高いアルコールになるにつれて、吸収極大の blue shift と強度の低下が観測された。

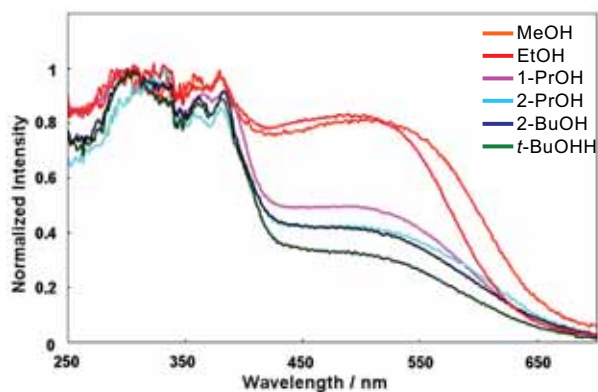


Figure 3. Normalized room-temperature solid-state UV-visible absorption spectra of porous crystal **3** exposed to a variety of alcohols vapor.

従って、溶媒蒸気の立体的な要因が色の変化に大きく影響することが示された。この色変化は固体状態でのみ生じた。化合物 **1** の各種有機溶媒の溶液ではいずれも薄い黄色を呈するのみでソルバトクロミズムは観測されない。また、例えばメチレン鎖が長い PI-NDI ($n=4$)、あるいは NDI-4 と PI-4 の混合物はベイボクロミズムや顕著な色変化を示さない。

メタノール結晶 **2** の分子構造は単結晶 X 線構造解析によって行った (Figure 5)。化合物 **1** は PI と NDI の D-A 相互作用に基づく π -スタッキング (3.322 Å) により S 字の折りたたみ構造をとっている。メタノール 2 分子は、PI のイミン部位と水素結合することにより空孔に包接されている。それぞれの分子は PI-PI と NDI-NDI のスタッキング (それぞれ 3.194 Å, 3.307 Å) により規則正しく配列されている (Figure 4)。

XRD 測定 (SPring-8, BL19B2) では、**3** およびその MeOH 2 分子吸収体である **2** で異なる XRD を与える (Figure 5)。メタノールの吸脱着に伴い **2** から **3**、**3** から **2** のスペクトル変化を繰り返すことができ、多孔質固体と包接体は吸脱着過程で異なる結晶構造となることが明らかとなった。メタノール脱離物 **3** およびその再吸収物 **2** の XRD スペクトルデータから、**2** の単結晶での分子構造を用いて simulated annealing を行い Rietveld refinement することによって、これらの分子構造と配列を確定した (Figure 6)^{16,17}。この際 **3** からの MeOH 吸着による再生物である **2** も単結晶 **2** と、誤差 1%未満で同じ構造と配列を示し、メタノール吸着によって結晶状態の再生が行われることが明示された (Figure 6B)。**3** では **2** と同様の S-shaped structure が保持されているが NDI

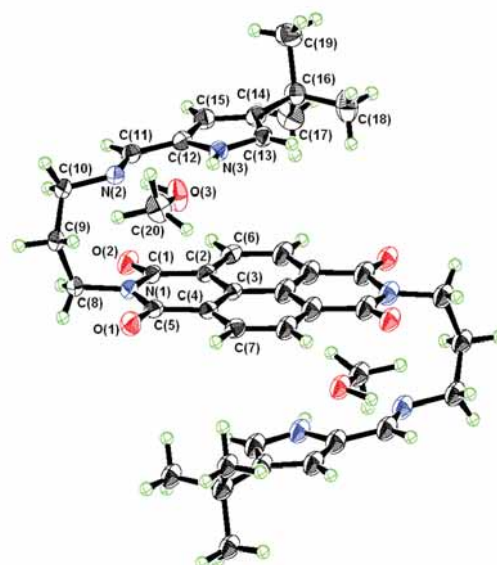


Figure 4. Single-crystal X-ray structure of PI-NDI-2MeOH (**2**) (50% probability ellipsoids). Selected bond length [Å]: C(1)-O(2) 1.214(3), C(1)-N(1) 1.395(2), N(2)-C(11) 1.281(2), N(2)-O(3) 2.753(3), N(3)-O(3) 2.953(2). Selected bond angles [deg]: O(2)-C(1)-N(1) 121.3(2), N(2)-C(11)-C(12) 123.0(2). Selected plane distance [Å]: PI-NDI 3.322, PI-PI 3.194, NDI-NDI 3.307.

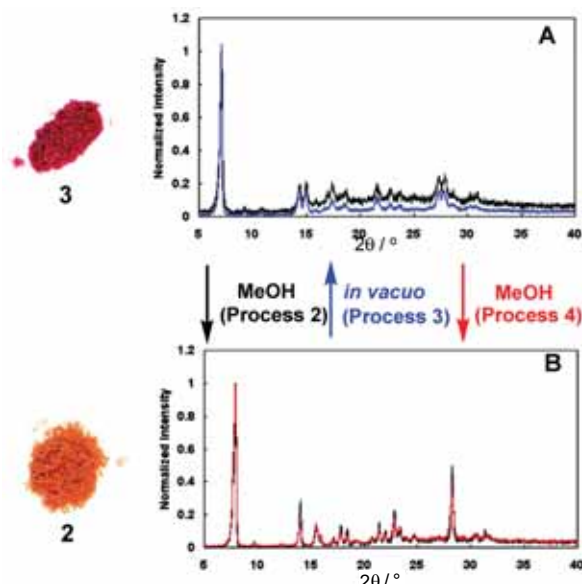


Figure 5. X-ray powder diffraction patterns for PI-NDI. (A) black line: crystal of PI-NDI-2MeOH removing the MeOH *in vacuo* (process 1), blue line: the powder of **2** given in process 2 removing the MeOH *in vacuo* (process 3). (B) black line: the powder of **3** given in process 1 exposed to MeOH vapor (process 2), red line: the powder of **3** given in process 3 exposed to MeOH vapor (process 4).

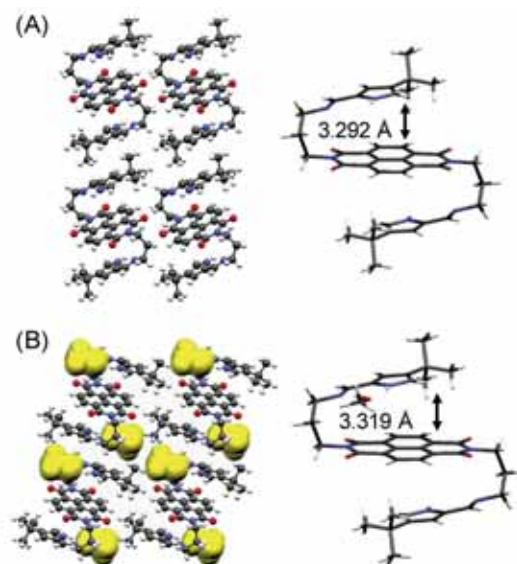


Figure 6. Powder X-ray structure analysis of (A) **3** and (B) **2**. The stacking distance of PI-NDI is 3.292 Å for **3**, 3.319 Å for **2**.

と PI 間の stacking 距離 (3.292 Å) は 2 のそれら (単結晶 3.322 Å, 再生粉末 3.319 Å) から短くなっている。このことは PI-NDI の色変化が、ゲスト分子の包接によって間接的に影響を受けた PI-NDI スタッキングの D-A 相互作用の変化によって起こることをよく表している。

2 および 3 の分子構造を基にした周期境界条件下での密度汎関数法 (GGA/RPBE) によるシミュレーションで得た電子スペクトルからも Figure 2 と同様の absorption spectra が再現できる (Figure 7)。また、3 では 2 で観測される PI-PI (それぞれ、単結晶 2: 3.194 Å, 3: none) や NDI-NDI (それぞれ、単結晶 2: 3.307 Å, 3: 3.445 Å) の π - π distance が極めて長くなっている。このことより、分子内相互作用の増大に伴い、分子間相互作用が弱まっていることが示された。

メタノール包接結晶 2 と多孔質結晶 3 の可逆吸脱着における量論関係を測定した。橙色結晶 2 が赤紫色多孔質結晶 3 に変化する過程での TGA (Thermo gravimetric analysis) では、100-110 °C で重量の 8.8% の減少が確認された (Figure 8)。この減少は、2 分子のメタノールを含む結晶からすべてのメタノールが脱離した場合の減少率 (9.0%) とほぼ一致する。さらに、重量変化過程における結晶構造の変化について、300-430 K の範囲温度可変 XRD 測定を行った。温度上昇と共に散乱ピークが低角シフトし、TG 測定において重量変化が観察された 370 K から $2\theta = 6.8^\circ$ に最大強度のピークを持つ 2 の反射強度の低下と共に、320 K から $2\theta = 6.0^\circ$ に強いピークを持つスペクトルが出現した。さらに、350 K 以上では $2\theta = 3.2^\circ$ に新たなピークが出現した (Figure 9)。この変化はメタノール分子が段階的に脱離することによって、構造変化が生じたことを示している。尚、包接結晶 2 と多孔質結晶 3 における 298 K でのメタノールの adsorption/desorption isotherms 実験を行ったところ、多孔質結晶 3 からメタノール吸着による 2 の再生過程におけるメタノール分圧の調査においても同様に 1 分子の PI-NDI 1 に対してメタノール 2 分子が 1 分子づつ 2 段階にわけて吸着される過程が明確に示された。

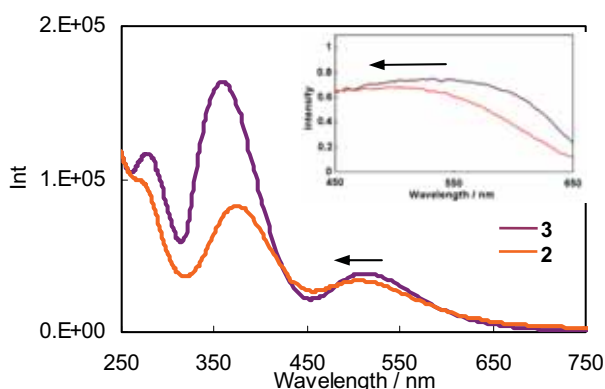


Figure 7. Calculated UV-visible absorption spectra of 2 and 3 using periodic boundary condition:GGA/RPBE with ultrasoft pseudopotential (Solid-state UV-visible absorption spectra, inset)

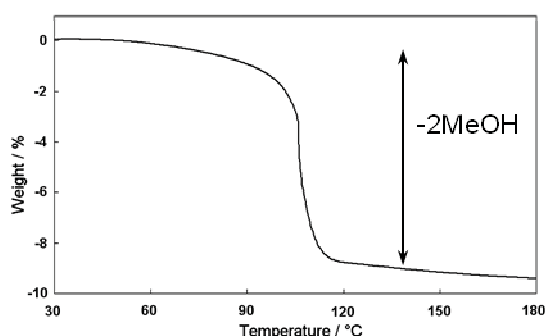


Figure 8. Thermogravimetric analysis showing the weight loss in PI-NDI·2MeOH crystal 2.

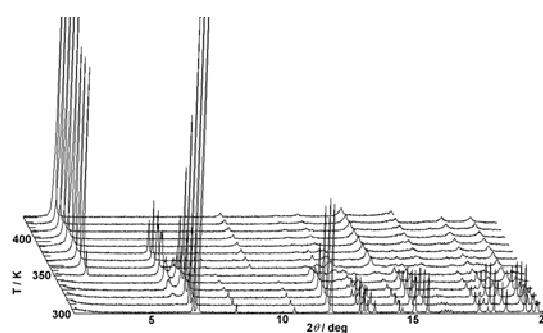


Figure 9. X-ray thermodiffractogram of PI-NDI·2MeOH crystal 2.

今後の課題など

porous 結晶 3 は MeOH, EtOH, 1-PrOH 蒸気にさらすと橙色へと可逆変化するベイポクロミズムを示し、一方で、2 級、3 級アルコールである 2-propanol, 2-butanol の蒸気では黄色へと不可逆変化をする。この事実は、PI-NDI と水素結合を介したゲスト包接の際に発生する立体障害が色変化の主因なることを強く示唆する。NDI と PI の D-A interaction が大きく阻害されて 450-650 nm の赤紫色の呈色が抑制される。また、スタッキングの大幅な破壊によって、元

の stacked S-shaped form までには戻れないほどの構造変化が起こることを示している。水素結合性を有する formaldehyde やトリエチルアミンにおいてもこれと同様の水素結合後の立体障害によるスタッキング解裂が黄色への色変化と不可逆性の主要因であろう。トルエンやベンゼンなどの非水素結合性分子ではおそらく、アミド、イミノ基の水素結合部位まではゲスト分子は侵入せず、中庸な D-A 障害が発生するために 450-650 nm の吸収強度減少による赤紫から赤色への変化にとどまると考えられる。D-A interaction にゲスト分子が直接作用する electronic effect も考えられるがこれらは今後の検討課題である。結晶構造から明らかなように、ゲスト分子の解離による分子間相互作用の弱まりが、気-固界面から固体内部の空孔への蒸気の容易な侵入を促進することで、速い吸着能をうみ、ゲスト包接後は分子間力が強まってインターロックすることでゲスト分子の強い保持力を生むと考えることはフェアである。さらなる機構の情報や応用研究は現在鋭意検討中である。

参考文献

- 1) For reviews, see: a) Keefe, M. H.; Benkstein, K. D.; Hupp, J. T. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *205*, 201-228; b) Albert, K. J.; Lewis, N. S.; Schauer, C. L.; Sotzing, G. A.; Stizel, S. E.; Vaod, T. P.; Walt, D. R. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2595-2626; c) McQuade, D. T.; Pullen, A. E.; Swager, T. M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2537-2674.
- 2) Chemical sensors: a) Dickinson, T. A.; White, J.; Kauer, J. S.; Walt, D. R. *Nature* **1996**, *382*, 697-700; b) Walt, D. R. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 267-278; c) Yang, J.-S.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5321-5322; d) Rakow, N. A.; Suslic, K. S. *Nature* **2000**, *406*, 710-713; e) Suzuki, Y.; Nakano, N.; Suzuki, K. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 5695-5700.
- 3) Pd-Pt: a) Exstrom, C. L.; Sowa, J. R. Jr.; Daws, C. A.; Janzen, D.; Mann, K. R.; Moore, G. A.; Stewart, F. F. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 15-17; b) Buss, C. E.; Anderson, C. E.; Pomije, M. K.; Lutz, C. M.; Britton, D.; Mann, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7783-7790.
- 4) Pt: a) Daws, C. A.; Exstrom, C. L.; Sowa, J. R. Jr.; Mann, K. R. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 363-368; b) Kunugi, Y.; Mann, K. R.; Miller, L. L.; Exstrom, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 589-590; c) Exstrom, C. L.; Pomije, M. K.; Mann, K. R. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 942-945; d) Kunugi, Y.; Miller, L. L.; Mann, K. R.; Pomije, M. K. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1487-1489; e) Michael, W. L.; Chan, C. W.; Cheung, K.-K.; Che, C.-M. *Organometallics* **2001**, *20*, 2477-2486; f) Drew, S. M.; Janzen, D. E.; Buss, C. E.; MacEwan, D. I.; Dublin, K. M.; Mann, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8414-8415; g) Buss, C. E.; Mann, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1031-1039; h) Grate, J. W.; Moore, L. K.; Janzen, D. E.; Velkamp, D. J.; Kaganove, S.; Drew, S. M.; Mann, K. R. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1058-1066; i) Kato, M.; Omura, A.; Toshikawa, A.; Kishi, S.; Sugimoto, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3183-3185; j) Lu, W. Chan, M. C. W.; Zhu, N.; Che, C.-M.; He, Z.; Wong, K.-Y. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 6155-6166; k) Grove, L. J.; Rennekamp, J. M.; Jude, H.; Connick, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1594-1565; l) Wadas, T. J.; Wang, Q.-M.; Kim, Y.; Flaschnreim, C.; Blanton, T. N.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16841-16849; m) Mastuzaki, H.; Kishida, H.; Okamoto, H.; Takizawa, K.; Matsunaga, S.; Takaishi, S.; Miyasaka, H.; Sugiyama, K.; Yamashita, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3240-3243; n) Kato, M.; Kishi, S.; Wakamatsu, Y.; Sugi, Y.; Osamura, Y.; Koshiyama, T.; Hasegawa, M. *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 1368-1369; o) Dylla, A. G.; Janzen, D. E.; Pomije, M. K.; Mann, K. R. *Organometallics* **2007**, *26*, 6243-6247; p) Du, P.; Schneider, J.; Brennessel, W. W.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 69-77.
- 5) Au: a) Vickery, J. C.; Olmsted, M. M.; Fung, E. Y.; Balch, A. L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1179-1181; b) Mansour, M. A.; Connick, W. B.; Lachicotte, R. J.; Gysling, H. J.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1329-1330; c) Bariain, C.; Matias, I. R.; Romea, I.; Garrido, J.; Laguna, M. *Sens. Actuators B* **2001**, *76*, 25-31; d) Rawashdeh-Omary, M. A.; Omary, M. A.; Fackler, J. P. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9689-9691; e) White-Morris, R. L.; Olmstead, M. M.; Jiang, F.; Tinit, D. S.; Balch, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2327-2336; Au-Tl: f) Fernandez, E. J.; Lopez-de-Luzuriage, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Perez, J.; Laguna, A.; Mohamed, A. A.; Fackler, J. P. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2022-2023; g) Fernandez, E. J.; Lopez-de-Luzuriage, J. M.; Monge, M.; Montiel, M.; Olmos, M. E.; Perez, J.

- Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3573-3581.
- 6) Re-Co: Beauvais, L. G.; Shores, M. P.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2763-2772.
 - 7) Cu: a) Ymada, K.; Yagishita, S.; Tanaka, H.; Tohyama, K.; Adachi, K.; Kaizaki, S.; Kumagai, H.; Inoue, K.; Kitaura, R.; Chang, H.-C.; Kitagawa, S. Kawata, S. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2647-2660; b) Ymada, K.; Tanaka, H.; Yagishita, S.; Adachi, K.; Uemura, T.; Kitagawa, S. Kawata, S. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4322-4324.
 - 8) Cu-Au: Raymond, J. L.; Batchelor, R. J.; Leznoff, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *124*, 16117-16125.
 - 9) Okuyama, K.; Ikeda, M.; Yokoyama, S.; Ochiai, Y.; Hamada, Y.; Shimomura, M. *Chem. Lett.* **1988**, 1013-1016.
 - 10) Seki, T.; Fukuchi, T.; Ichimura, K. *Langmuir* **2000**, *16*, 3564-3567.
 - 11) Matsushima, R.; Nishimura, N.; Goto, K.; Kohno, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 1279-1283.
 - 12) Mathushima, R.; Nishimura, N.; Kohno, Y. *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 260-261.
 - 13) Sadaoka, Y.; Sakai, Y.; Yamada, M. *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 877-881.
 - 14) a) Sakaino, Y.; Takizawa, T.; Inouye, Y.; Kakisawa, H. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1986**, 1623-1629; b) Tanaka, K.; Asami, M.; Scott, J. L. *New. L. Chem.* **2002**, *26*, 378-380.
 - 15) NDI-donor stacking: a) Lokey, R. S.; Iverson, B. L. *Nature* **1995**, *375*, 303-305; b) Gabriel, G. J.; Sorey, S.; Iverson, B. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2637-2640; Folding and CT, Nguyen: c) J. Q.; Iverson, B. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2639-2640. d) Zych, A. J.; Iverson, B. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8898-8909.
 - 16) DASH program David, W. I. F.; Shankland, K. *DASH* (3.01); Cambridge Crystallographic Data Centre: England, 2004.
 - 17) RIETAN-FP program: a) Izumi, F.; Ikeda, T. *Mater. Sci. Forum*, **2000**, *198*, 321-324; b) Izumi, F.; Momma, K. *Solid. State Phenom.* **2007**, *130*, 15-20.