

〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-1

2 種類の細孔を持つ有機結晶材料の開発

～右手分子と左手分子を配列することで新材料を創製～

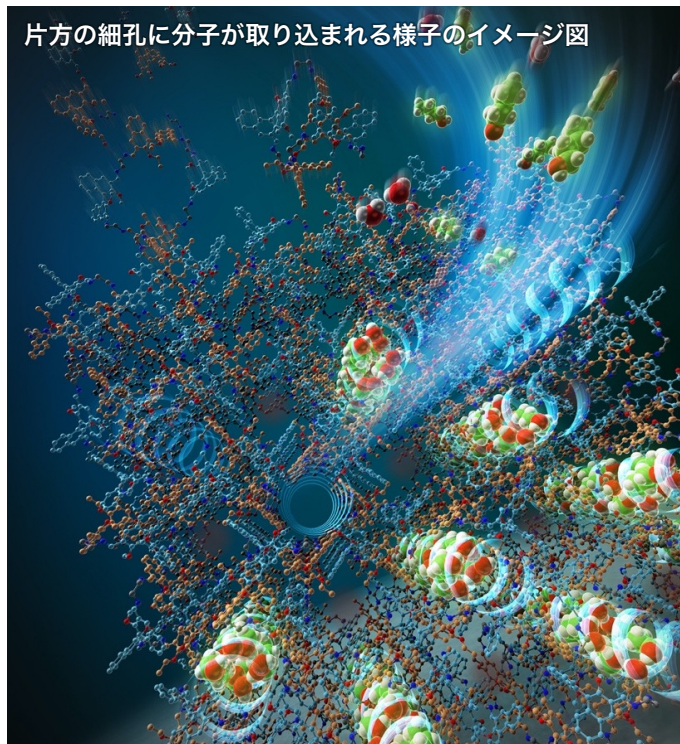
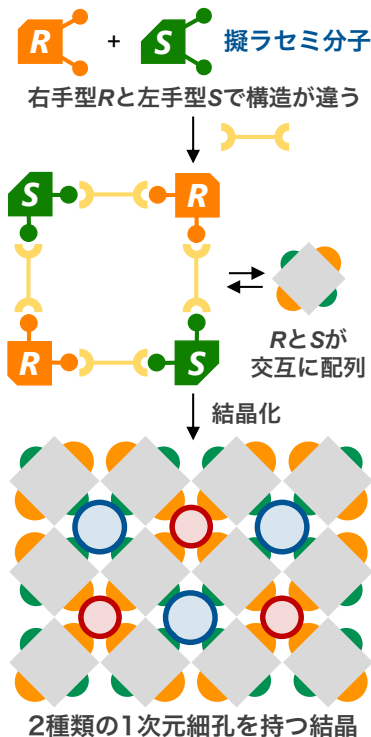
本研究のポイント

- ・ 右手型と左手型の分子が交互に並ぶ性質を利用して細孔性材料を開発
- ・ 複数の機能を持つ有機結晶材料を得るための革新的手法として有用
- ・ 次世代の分離材料や貯蔵材料、触媒などへの応用を期待

【研究概要】

横浜国立大学の伊藤 傑 准教授らの研究グループは、右手型と左手型で構造の一部が異なる「擬ラセミ分子」を交互に配列する技術に応用して、大きさの異なる 2 種類の 1 次元細孔を持つ有機結晶材料を開発することに成功しました。さらに、2 種類の細孔は、特定のアルコール分子を取り込む能力が大きく異なることを明らかとしました。本成果に応用することで、多機能な分離・貯蔵材料や触媒などに用いられる次世代材料が開発されることが期待されます。

本成果はアメリカ化学会の国際科学雑誌「Journal of the American Chemical Society」（2024 年 6 月 25 日付）のオンライン版で公開されます。本研究は、科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業 個人型研究（さきがけ）「原子・分子の自在配列と特性・機能」（課題番号：JPMJPR21A3）の支援により実施されました。



擬ラセミ分子を配列して得られる 2 種類の細孔を持つ有機結晶材料

【研究の背景】

有機分子を自在に配列するための新たな手法を確立することは、従来の方法では得られない構造や機能を持つ新材料を生み出すことに繋がるため重要です。有機分子の中には、原子の組成や原子間の結合様式は同じであるものの、原子の幾何学的配置が異なり、右手と左手の関係のように互いに重ね合わせることでできない異性体を持つものがあります。このような、右手型と左手型の分子が等量混ざったものをラセミ体と呼びます。右手型と左手型の分子は、互いに相補的な構造であるため、両者が交互に配列した環状分子や結晶が得られやすいことが知られていました。この性質を利用することで、右手型と左手型で分子構造の一部のみが異なる「擬ラセミ分子」を並べることもできます。しかし、従来の擬ラセミ分子結晶の研究は、分子を並べることで自体に焦点が当てられており、右手型と左手型の構造が異なることを活かして機能性材料を開発する研究は未開拓となっていました。

【研究成果】

本研究では、擬ラセミ分子を配列した大環状分子を選択的に得るとともに、得られた分子が結晶状態で2種類の1次元細孔を形成することを見出しました。大きさの異なる2種類の細孔は、特定のアルコール（1-ブタノール）の吸着能に顕著な違いがあり、片方の1次元細孔内に1-ブタノールと水分子が取り込まれることを明らかとしました。

擬ラセミ分子の配列には、アルデヒドとアミンにより可逆的に形成されるイミン結合を利用しています。メチル基を持つ左手型（S体）のジアルデヒド分子とエチル基を持つ右手型（R体）のジアルデヒド分子を擬ラセミ分子として用い、ジアミン分子と有機溶媒（トルエン）中、室温で2日間反応させることで、2組の擬ラセミ分子が交互に配列した単一の大環状イミン分子が結晶性の沈殿として析出することがわかりました（図1）。

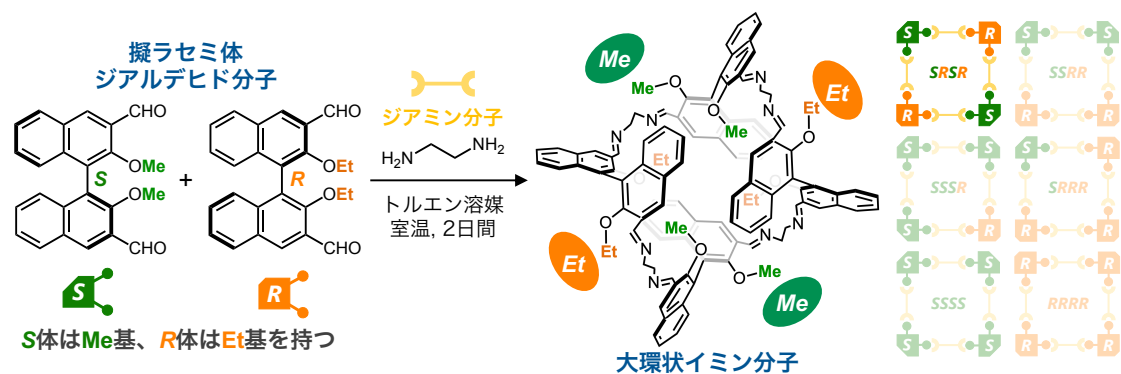


図1. 擬ラセミ体のジアルデヒド分子とジアミン分子による大環状イミン分子の形成。

結晶性沈殿を再結晶することで得た単結晶の X 線構造解析により、大環状イミン分子の結晶が、メチル基で囲まれた大きい細孔とエチル基で囲まれた小さい細孔の2種類の1次元細孔を持つことが確認されました（図2a）。細孔性結晶に対する有機分子蒸気の吸着を種々検討した結果、1-ブタノールの蒸気を室温で曝露すると、1-ブタノール分子が水分子と

一緒に大きい方の細孔内に取り込まれ、大環状イミン分子と水素結合を形成することで、らせん状に配列することが単結晶 X 線構造解析により明らかとなりました (図 2b)。

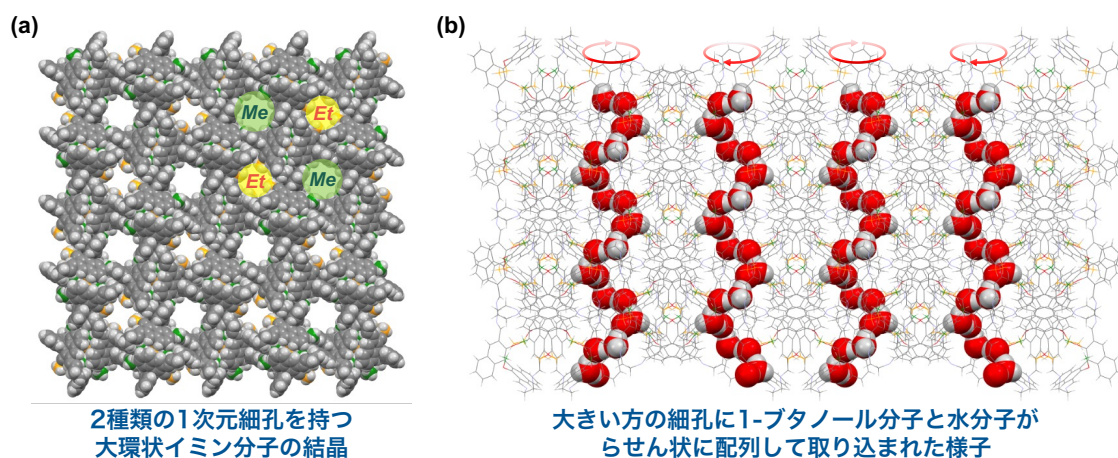


図 2. (a) メチル基またはエチル基で囲まれた 2 種類の細孔を持つ大環状イミン分子の結晶構造。(b) 大きい方の細孔にらせん状に配列して取り込まれた 1-ブタノール分子の OH 基と水分子を空間充填モデルで示した図。

【今後の展開】

細孔性有機結晶材料は、気体分子や液体分子の分離や貯蔵、触媒作用などを示す材料として有用です。特に、2 種類の細孔を持つ有機結晶材料は、1 種類の細孔のみでは実現できない高度な機能を示すことが期待されますが、その調製方法は確立されていないため、新たな手法を開発することは重要な研究課題となっています。

本成果は、擬ラセミ分子を交互に配列する手法が、2 種類の細孔を持つ有機結晶材料を創製するための新たな手法となることを明らかとしました。この手法は、2 種類の細孔を持つ有機結晶材料を得る手法として有用なだけでなく、今後、別の組合せの分子に適用することで、様々な多機能有機材料の開発に繋がることを期待されます。

【掲載論文】

- ・ 掲載誌 : Journal of the American Chemical Society (2022 年インパクトファクター : 15.0)
- ・ 題 名 : Social Self-Sorting of Quasi-Racemates: A Unique Approach for Dual-Pore Molecular Crystals (擬ラセミ体のソーシャルセルフソーティング : 二重細孔性分子結晶へのユニークなアプローチ)
- ・ 著 者 : Momoka Kimoto (木本百花), Shoichi Sugiyama (杉山翔一), Keigo Kumano (熊野圭悟), Satoshi Inagaki (稲垣怜史), and Suguru Ito (伊藤傑)*
* 責任著者
- ・ 掲載先 : <https://doi.org/10.1021/jacs.4c01654>

本件に関するお問い合わせ先

〈研究に関する問い合わせ〉

横浜国立大学 大学院工学研究院 准教授

伊藤 傑 (いとう すぐる)

E-mail: suguru-ito[at]ynu.ac.jp

〈報道に関する問い合わせ〉

横浜国立大学 総務企画部 リレーション推進課

E-mail: press[at]ynu.ac.jp

TEL: 045-339-3027

科学技術振興機構 広報課

E-mail: jstkoho[at]jst.go.jp

TEL: 03-5214-8404

〈JST 事業に関する問い合わせ〉

科学技術振興機構 戦略研究推進部 グリーンイノベーショングループ

安藤 裕輔 (あんどう ゆうすけ)

E-mail: presto[at]jst.go.jp

TEL: 03-3512-3526