

ベイポクロミック有機分子センサーの開発と構造解析：環境調和型
シックハウスガス可視化検知システムの開発
Molecular Dependent Color Change in Vapochromism of Organic Crystals
by Donor-Acceptor Control of S-Shaped Folding Molecule

高谷 光^{a,b}, 福井 貞之^a, 高橋 英次^c, 孫 軍^d, 尾形 和樹^a, 上杉 隆^c,
磯崎 勝弘^e, 中村 正治^a
Hikaru Takaya^{a,b}, Sadayuki Fukui^a, Eiji Takahashi^c, Jun Sun^d, Kazuki Ogata^a, Takashi Uesugi^c,
Katsuhiro Isozaki^e, Masaharu Nakamura^a,

^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日産化学工業(株), ^e物質材料研究機構
^aKyoto University, ^bJST PRESTO, ^cOsaka University, ^dNissan Chemical Industry, ^eNIMS

新規なベイポクロミック有機結晶センサーの開発を目的として電子リッチなヘテロ芳香族であるイミダゾリニウム化合物 SIPy (Saturated Imidazolnium bis-Pyridine) の合成に成功した。BL19B2 ラインにおける粉末 X 線結晶解析の結果、塩酸塩 SIPy・HCl の分子構造の決定に成功した。

キーワード：シックハウスガス, 有機結晶センサー, VOCs, 粉末 X 線結晶解析

背景と研究目的

人体に有害な有機溶媒蒸気(VOC)やシックハウスガスの可視化検知のための新しいセンサー材料の開発を目的とした研究を行った。その結果、電子受容および供給能力に優れた窒素含有芳香族化合物であるピロールイミン(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 分子が種々のガス状分子を取込むと分子種に応じた結晶色変化を示すベイポクロミック有機結晶センサーとなることを見出し、種々のシックハウスガスを吸着・認識して結晶色に変化するケミカルセンサーとなることを報告している(図1および課題2008B2055, 2008B1871, 2008A1829, 2007B1930, 2007A1002, 2007A1305)。提案課題では新規な有機結晶センサーの開発を目的として合成した電子リッチなヘテロ芳香族であるイミダゾリニウム化合物 SIPy (Saturated Imidazolnium bis-Pyridine) の塩酸塩 SIPy・HCl の粉末 X 線結晶解析を行った。

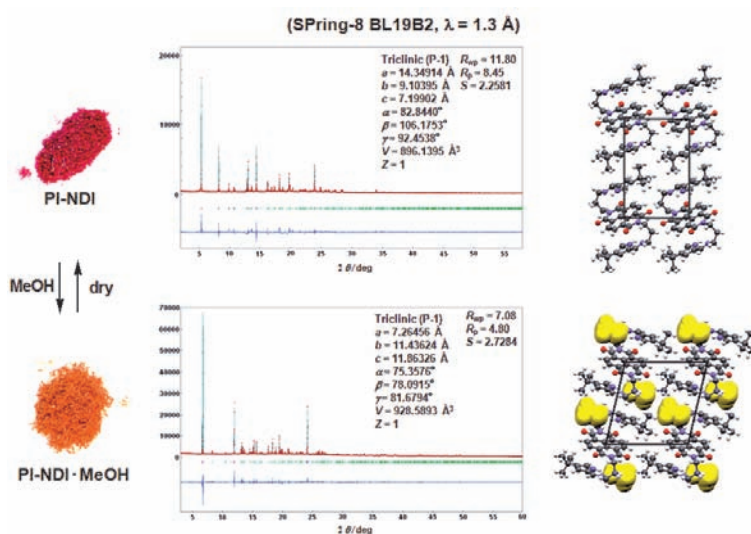


図1. PI-NDI のベイポクロミズムと粉末 X 線構造解析

実験方法と結果

アルゴン下で調製した SIPy 塩酸塩の粉末結晶を直径 0.3 mm のガラスキャピラリー（リンデマンガラス TOHO）に 1.5 cm の幅に詰めてガラスを切断・封管したものを測定用サンプルとした。回折スペクトルの測定は入射 X 線波長 1.3 Å，回転速度 2 Hz，露光時間 300-600 秒の条件下で大型デバイシェラーカメラを用いて行った。尚，SIPy 塩酸塩は水に対して不安定な化合物であり，空气中に存在する微量の水分によって容易に加水分解を受けイミダゾリニウム環が開環した副生成物を与えるため，取り扱いおよびキャピラリーへの封入はグローブボックスで行う必要がある。

得られた回折スペクトルからソフトウェア DASH を用いた simulated annealing 法によって結晶学的パラメーターおよび分子構造を決定し，さらに Rietan-FP を用いて Rietveld Refinement を行った。その結果， $R_{wp} = 8.58$ ， $R_p = 6.82$ ， $S = 2.2607$ の精度で SIPy 塩酸塩の構造決定に成功した。精密化された最終的な結晶学的パラメーターは以下の通りとなった，monoclinic (P21/n, #14)， $a = 22.05870 \text{ \AA}$ ， $b = 9.81962 \text{ \AA}$ ， $c = 6.94479 \text{ \AA}$ ， $\beta = 124.7590^\circ$ ， $V = 1235.87 \text{ \AA}^3$ ， $Z = 2$ 。

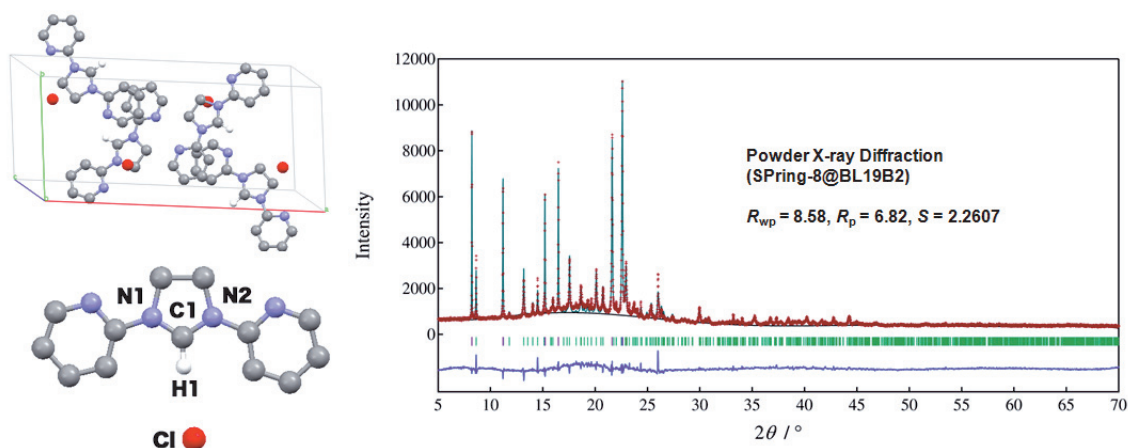


図 2. SIPy 塩酸塩の分子構造と回折スペクトル

考察

ヘテロ環部分が飽和したイミダゾリニウム塩は対応するイミダゾリウム類縁体と比べると水分や酸素に不安定な傾向があり，この性質が単結晶 X 線構造解析に必要な大きさの結晶の調製を困難なものとしている。今回 SIPy・HCl の粉末 X 線構造解析に成功したことで，BL19B2 ラインの不安定有機分子の粉末構造解析への有用性が示された。

尚，得られた SIPy・HCl を塩基処理したところ，対応するカルベン 2 量化物が得られた(図 3 参照)。これは SIPy・HCl が中性カルベン分子の前駆体となることを示す結果である。また，得られた 2 量化物の単結晶 X 線構造解析から，今回の粉末 X 線構造解析によって得られた SIPy の分子構造が正しい事が間接的に示された。

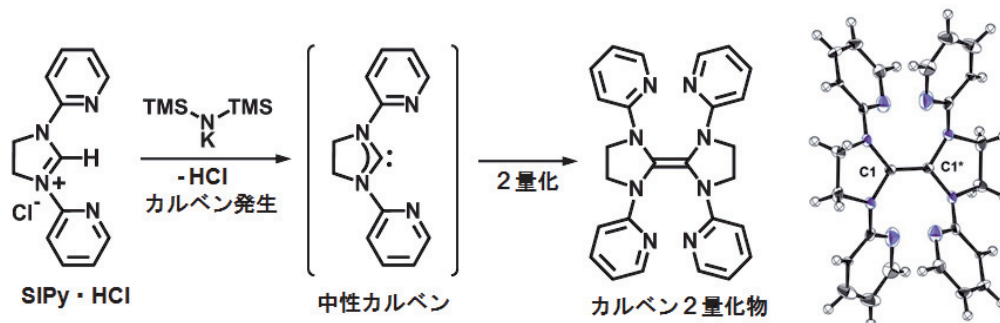


図 3. カルベン 2 量化物生成経路

今後の課題

現在，ピリジン環上に種々の電子求引性あるいは供与性置換基を導入した SIPy 分子の合成を行っている。これらの分子を足がかりに新規なベイポクロミック分子の合成を目指す。