

新規センシング材料を指向するジフェニルアントラセンスルホン酸塩 包接結晶の粉末 X 線回折による相転移解析

Analysis on Phase Transformation of Diphenylanthracene Sulfonates Complex for Novel Sensing Devices using Powder X-ray Diffraction

藤内 謙光^{a,b}, 久木 一朗^a, 山本 淳志^a, 蛭川 智史^a
Norimitsu Tohnai^{a,b}, Ichiro Hisaki^a, Atsushi Yamamoto^a, Tomofumi Hirukawa^a

^a大阪大学大学院工学研究科, ^bJST さきがけ
^aGraduate School of Engineering, Osaka University, ^bJST PRESTO

ジフェニルアントラセンジスルホン酸アミン塩(BSPA)をホストフレームワークに用い、ゲストの吸着・脱離にともなうフレームワークの動的な構造変化の精密な定性・定量的な解析、および吸着脱離のメカニズムの解明を放射光を用いて行った。これにより、これまで知られていなかったずり応力による相転移が発見された。

キーワード： 多孔質材料、結晶相転移、蛍光発光、センシング材料

背景と研究目的：

多孔性のホストフレームワーク（ゼオライト、金属-有機フレームワーク(MOF)、あるいは有機多孔性物質など）は、内部のチャンネル状や網目状の空孔に物質を内包することができる特性から、遷移金属などを担持させた不均一触媒への応用、水素や二酸化炭素などのガスの貯蔵材料や選択的透過フィルターへの応用、あるいは有害な特定の有機溶媒や化学物質の吸着・センシング材料への応用など、重要な構造体であると知られてきている。特に近年、発光（蛍光やりん光）性の有機化合物を用いたホストフレームワークの構築が活発に行われている理由は、化学物質のフレームワークへの吸着・脱離が、発光の色調や強度として容易に判別表示出来る利点からである。常温常圧の条件下で特定の化学物質を選択的に吸着し、しかも、その吸着状態の判別表示が可能なスマート材料の創出は、基礎科学分野のみならず、産業分野にとっても広範な実用性を念頭に期待されるものである。

これまで我々は有機結晶をもちいた発光制御に関する研究を行ってきた[1-3]。さらに得られた知見を元に、ジフェニルアントラセンジスルホン酸アミン塩(BSPA 図 1a)をホストフレームワークに用い、特定の有機物（ゲスト）を選択的に吸着して蛍光発光変化・呈色応答を示す特定化学物質のセンシング材料の開発を目指した。本研究では、ゲストの吸着・脱離にともなうフレームワークの動的な構造変化の精密な定性・定量的な解析、および吸着脱離のメカニズムの解明を行う。これらの実験は、効率的なセンシング材料のデザイン・合成を行うために必要不可欠である。

実験：

我々はこれまでに、互いに構造転移を起こす3つの結晶形の結晶構造を、単結晶 X 線構造解析によって明らかにしている。しかし、これらの結晶形間での動的な転移過程は未だ明らかではない。今回の実験では、BSPA アミン塩の粉末結晶の精密な構造転移過程を放射光利用の粉末 X 線回折によって昇温・冷却に伴う相転移構造変化のメカニズムを明らかにし、センシング材料の設計へと展開する。我々の研究室でも粉末 X 線回折装置を保有してはいるが、温度変化の各段階において迅速に、かつ高い分解能を保持して測定するためには、放射光を用いた SPring-8 での測定が不可欠である。実験装置には大型デバイセラーカメラ・IP を使用した汎用粉末回折データ測定システムを使用した。長い軸の結晶格子が 30 Å 程度である結晶形が推定されたため、回折ピークの分離を考慮して測定波長は 1.3 Å、露光時間は各温度点 5 分とし、代表的な温度点については、構造解析を目的とする精密測定を指向して 1 時間の長時間露光を行った。

BSPA アミン塩を 1,4-ジオキササンから再結晶した 1,4-ジオキササン包接結晶(Form I)および Form I を加熱処理した Form III の粉末結晶 2 種類(20 mg)をそれぞれ、直径 0.3 mm のリンデマン

キャピラリーに詰めて実験に用いた。含有するホスト分子で離脱する 1,4-ジオキサン分子は、引火性があり、吸入・皮膚接触注意物質であるため、漏洩しないように注意して、開口部は溶融封管した。アニーリング時間による再現性確認も含めて同じ試料を複数回測定した。

熱分析 DSC・TG 測定結果より、温度 80–150°C での吸着溶媒の離脱により Form I から II への相転移が示唆されているため、室温より 160°C 程度までの段階的温度変化観測を行った。50 °C をスタートとして、10 °C/step アニール時間 5 分程度で、11 段階昇温観測した。その後、同様に 50 度まで冷却し Form II から III への相転移を観測した。変化点周辺では 5°C/step での観測を追加して、精密測定対象温度および相転移回折パターンの再現性の確認を行った。

今回用いた系の Form I, II および III の単結晶構造解析は実験室設置の解析装置によって既に明らかにしている。(結晶パラメーターは図 1(b 右)参照) また、これらの Form 間で可逆的に構造転移が進行するという事実は、実験室設置の粉末 X 線回折装置を用いて解析したデータのパターンと結晶構造より計算したパターンを比較することにより確認できた。しかし構造精密化計算については回折ピーク重複度が大きいことにより困難であるため、より並行性の高い光学系である放射光での測定を行った。結晶相転移過程の多相混合解析に利用可能なそれぞれの結晶形の座標データはあるため、測定データのリートベルト解析も円滑に行うことができた。

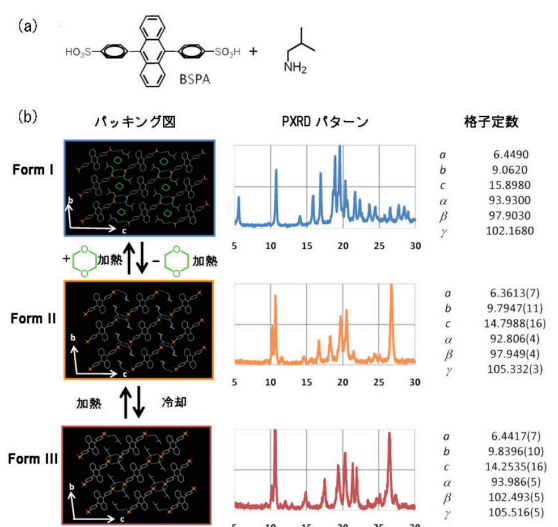


図 1. a) ジフェニルアントラセンジスルホン酸アミン塩(BSPA)
b) BSPA の結晶擬多形と X 線回折パターン

結果および考察：

本研究で用いるスルホン酸アミン塩のホストフレームワークは、スルホン酸とアルキルアミンとの間で形成される電荷補助型の強固な水素結合ネットワークと、芳香環間で作用する、弱く自由度の高い分子間力 (π - π 相互作用や van der Waals 相互作用) を巧みに組み合わせることによって構築されており、ゲストの包接空間を保持する剛直さと、ゲストの吸着により骨格の構造転移を誘起する柔軟さとを共に備えている。

実際、図 1b に示すように、ビススルホフェニルアントラセンとイソブチルアミンを 1,4-ジオキサン中で結晶化すると溶媒を包接した結晶(Form I)を与える。この結晶は毎分 5K の加熱によって 80-150 度でジオキサンが脱離し Form II へと構造転移し、さらに Form II を室温(25 度)まで冷却すると新たな Form III へと再度構造転移することをすでに明らかにしている。この Form III はおそらく準安定相であり、種々の条件下での再結晶では得られない。また、この一連の変換過程は加熱およびジオキサンへの浸漬を経ることによって可逆的に進行する。

注目すべきは、上記の構造変換過程によって、結晶の蛍光発光特性 (発光色および発光強度) も可逆的にスイッチングできることである。以上の結果をさらに発展させることができれば、本系を用いて人体に有害な有機溶媒などの特定の化学物質を、発光変化を判別表示に用いて容易にセンシングできる可能性があることを示している。

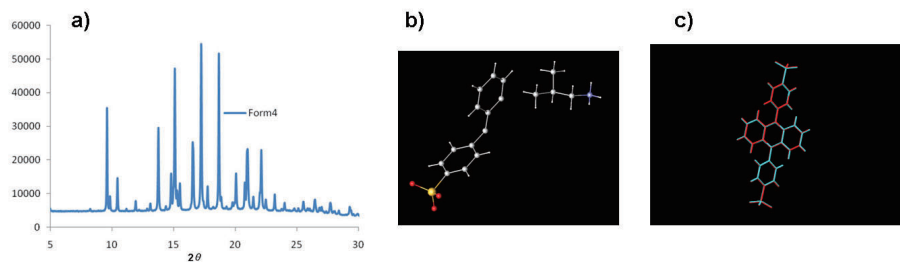


図2. BAPA の新規転移構造 a) 放射光による回折パターン
b,c) リートベルト法による解析結果

本課題では、温度変化に伴う相転移挙動を追跡した結果、Form I、Form II、Form III の間での相転移を確認することができた。特に、実験室設置の粉末 X 線回折装置では捉えられなかった Form I から Form II への転移点は、熱重量分析の結果との比較により 100°C 付近でゲスト分子である 1,4-ジオキサンが脱離するのに伴って起こることが明らかとなった。

今回 Form III を用いた加熱・冷却による Form II, I への転移挙動を解明する実験において、本来意図していた Form II への転移ではなく、偶然ずり応力によるメカニカル刺激によって Form IV に転移することを新たに発見した(図2)。Form IV は他の再結晶溶媒にて得られているゲストフリー結晶である。このような転移は申請者が所有している実験室粉末 X 線回折装置ではこれまで捉えられていなかった。これによってこれまで化学刺激および物理刺激によって構造変換とそれに伴う発光挙動の変化が得られてきたが、機械的刺激によっても構造変化が起こることがわかり、それによって発光挙動も変化した。Form IV は他の Form I, II, III とは違う発光挙動を示すことから、本研究系が、圧力などの履歴を記録できるような物質材料への応用が可能であることを示唆している。

今後の課題：

今回、実験室粉末 X 線回折装置ではこれまで捉えられていなかったずり応力のような新たな刺激によって Form IV に転移することを新たに発見した(図2)。その後の分光学的解析からこの結晶相は全く違う発光挙動を示すことがわかり、多形制御を考慮した製品製造・安定性品質評価の観点も含め、複数の結晶相に関して迅速・詳細な検討のために、引き続き放射光利用が必要である。

参考文献：

- [1] Mizobe, Y.; Hinoue, T.; Yamamoto, A.; Hisaki, I.; Miyata, M.; Hasegawa, Y.; Tohnai, N., *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8175-8184.
- [2] Yamamoto, A.; Matsumoto, M.; Hinoue, T.; Mizobe, Y.; Hisaki, I.; Miyata, M.; Tohnai, N., *Synth. Met.* **2009**, *159*, 905-909.
- [3] Tohnai, N.; Kurata, M.; Nakajima, H.; Yamamoto, A.; Hinoue, T.; Mizobe, Y.; Hisaki, I.; Miyata, M., *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 11725-11730.