

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  
包接結晶相転移の放射光粉末 X 線回折による精密解析  
Precise Analysis on Phase Transformation of Diphenylanthracene  
Sulfonates Complex for Novel Sensing Devices using Synchrotron Powder  
X-ray Diffraction

藤内 謙光<sup>a,b</sup>, 久木 一郎<sup>a</sup>, 山本 淳志<sup>a</sup>, 蛭川 智史<sup>a</sup>  
Norimitsu Tohnai<sup>a,b</sup>, Ichiro Hisaki<sup>a</sup>, Atsushi Yamamoto<sup>a</sup>, Tomofumi Hirukawa<sup>a</sup>

<sup>a</sup>大阪大学大学院工学研究科, <sup>b</sup>JST さきがけ  
<sup>a</sup>Graduate School of Engineering, Osaka University, <sup>b</sup>JST PRESTO

放射光を用いてジフェニルアントラセン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行った。これまで BPSA アミン塩は 4 つの相 (Form I-IV) の間で可逆的、不可逆的に転移することがわかっているが、どのような分子の動作によって達成されているかは不明であった。今回、Form III-I の転移では必ず中間構造である Form II を経由することがわかった。また、前回の測定によって明らかとなった Form III-IV の転移では個々の分子ではなく、形成している層が大きくスライドすることによって空間群が  $P-1$  から  $P2_1/a$  へと変換されることが解った。さらには Form I から Form IV へもずり応力によるメカニカル刺激によって相転移することを発見した。

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、ずり応力

#### 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、その吸着状態を何らかの判別表示が容易に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、互いに可逆的および不可逆的に構造転移を起こす4つの結晶形の結晶構造を、実験室装置・放射光を用いた測定により明らかにしている。しかし、これらの結晶形間での動的な転移過程（転移が更なる中間相を経て進行するのかなど）、さらには微視的な分子の挙動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、および前回の測定で明らかとなったずり応力のようなメカニカル刺激に伴う相転移構造変化のメカニズムを解明し、センシング材料、圧力履歴記録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シユラカメラ・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30Å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1.3Å、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。

1,4-dioxane を包接している Form I をより強く、長時間乳鉢にてすり潰したサンプルと Form I を再結晶法ではなく再沈澱法により微小結晶として作成し、加熱処理によって転移させた Form III の粉末結晶 (20 mg) 2種類をそれぞれ、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-dioxane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。

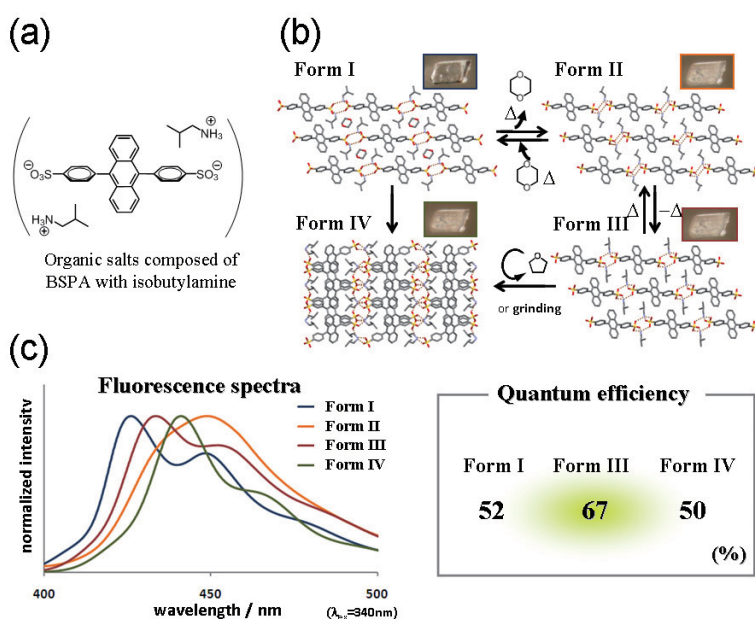


図1. a) ジフェニルアントラセンジスルホン酸アミン塩(BSPA)  
b) BSPA の相転移挙動と結晶構造 c) BAPA 各結晶相の光学的性質

熱分析 DSC・TG 測定結果より、温度80–150℃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たため、室温より160℃程度までの段階的溫度変化観測を行った。変化点周辺において5℃/stepでの観測をおこない、転移点周辺での精密な溫度変化と相転移挙動を観察した。さらにこの溫度上昇・下降のサイクルを複数回行い、相転移回折パターンの再現性確認を行った。さらに課題2010B1861の測定で明らかとなったずり応力のような機械刺激による Form IV への転移に関しても、他の Form からの転移が存在するかについて検討を行った。

## 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 ( $\pi$ - $\pi$ 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-dioxane 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 1,4-dioxane 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(図 1c)。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。

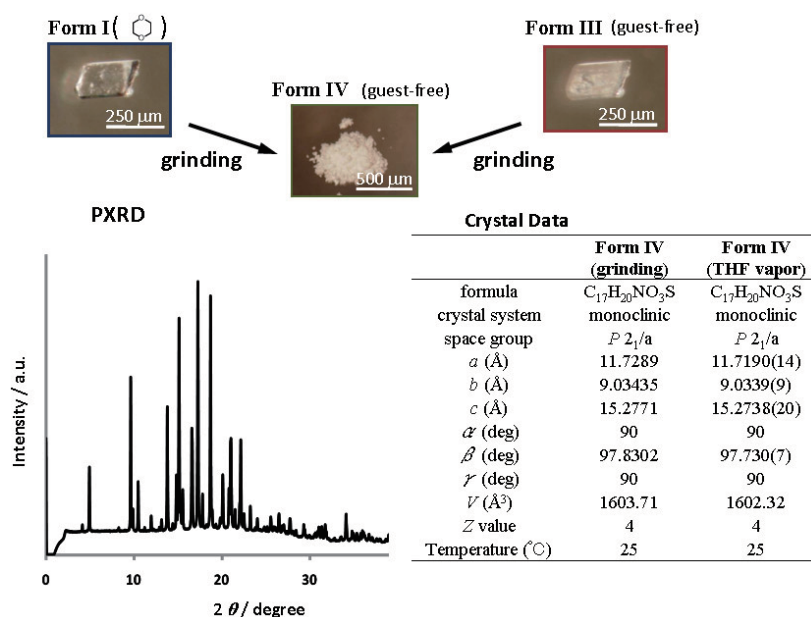


図 2. BAPA の放射光による回折パターンと化学刺激および機械刺激による結晶構造の比較

前回の採択課題[2010B1861]において、ずり応力のような機械刺激によって Form III から Form IV に転移することを新たに発見したが、詳細な検討から今回さらに直接 Form I から Form II や Form III を経由することなく、直接ずり応力によって直接 Form IV に転移することを明らかにすることができた(図 2)。このような転移も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。さらに、前回の測定によって明らかとなった Form III-IV の転移および今回発見した Form I-IV の転移では、個々の分子ではなく、形成している層が大きくスライドすることによって空間群が *P*-1 から *P*2<sub>1</sub>/a へと変換されることが解った(図 3)。

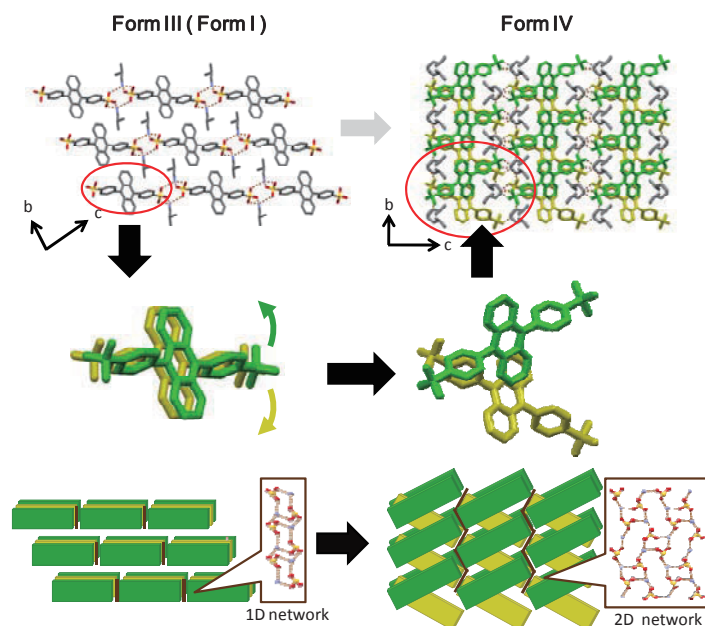


図3. Form I, III から Form IV への転移メカニズムの模式図

さらにセンシング能力の再現性、感度の評価のために非常に重要である Form III から Form I への戻り過程の詳細な解析に成功した。Form III に 1,4-dioxane を加えた状態で加熱すると、過熱に伴い、一旦 Form II の粉末回折パターンに変化し、冷却により Form III ではなく、Form I へと変化する。したがって Form III から Form I への戻り過程は直接には進行せず、必ず Form II を経由することが分かった。また、Form II からの冷却過程においては周囲に 1,4-dioxane が存在するかどうか、すなわち化学刺激と物理刺激との協同効果によって相転移がコントロールされていると結論付けることができる。これにより結晶粉末の発光挙動が、一度長波長化と発光効率の低い状態を経ることが分かり、S/N 比の大きな感度の良い材料であることが示唆される。ここで得られた BSPA の結晶相構造情報の知見を利用し、今後は更なる分子構造の最適化を行い、化学物質を発光色および強度の変化で検知するスマート材料の開発に速やかに活用する予定である。

#### 今後の課題：

今回の測定により、転移挙動の詳細なメカニズムを解明でき、さらには新しい刺激による相転移も発見した。これらの相転移は可逆および不可逆な過程を経由し、S/N 比が大きなことから高感度のセンシングデバイスへの応用が可能である。今後実用化に向けて、化学物質の吸着メカニズムを構造の観点から解明し、適応範囲の拡大を図る必要がある。

#### 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.