

# 分子集合に基づく多孔質有機結晶の創製と空間制御

## Construction and Space-Control of Self-Assembled Porous Organic Crystals

研究代表者 静岡大学理学部化学科 助教授 小林健二  
Department of Chemistry, Faculty of Science, Shizuoka University  
Associate Professor, Kenji KOBAYASHI

多孔質結晶性分子集合体（有機ゼオライト）の創製とナノ空間の制御を目指し、ヘキサ置換ベンゼンホスト分子 1-4 を合成し X 線結晶構造解析によりネットワーク構造を調べた。ヘキサキス(4-カルバモイルフェニル)ベンゼン 1 は再結晶条件に応じて、アミド基間の水素結合様式の違いに基づく 2 種類の多孔質 3 次元水素結合ネットワーク (1•12(DMSO), 1•6(*n*-PrOH)) と 1 種類の非多孔質ラセン状 3 次元水素結合ネットワーク鎖 (1•H<sub>2</sub>O) を形成した。ヘキサキス(3,5-ジヒドロキシフェニル)ベンゼン 2 も多孔質 3 次元水素結合ネットワークを形成し、ホスト 1 分子当たり 12 分子の H<sub>2</sub>O (水の水素結合ネットワークカラムを形成) と 8 分子の MeOH を包接した。拡張π共役型ヘキサキス(*p*-置換-フェニルエチニル)ベンゼン 3, 4 は、置換基の種類・数・位置の違いに応じて溶液中で興味深い吸収および蛍光スペクトル挙動を示した。

New hexasubstituted-benzene hosts 1-4 were synthesized by Co-catalyzed cyclic trimerization of diarylacetylenes or Pd-catalyzed Sonogashira-coupling reaction. Hexakis(4-carbamoylphenyl)-benzene 1 gave two types of porous 3D hydrogen-bonded networks, 1•12(DMSO) or 1•6(*n*-PrOH), or a nonporous 3D hydrogen-bonded helical network chain, 1•H<sub>2</sub>O, depending on crystallization conditions. Hexakis(3,5-dihydroxyphenyl)benzene 2 gave a porous 3D hydrogen-bonded network, 2•12(H<sub>2</sub>O)•8(MeOH), together with water columns. Hexakis(*p*-substituted-phenylethynyl)benzene derivatives 3 and 4 in solution showed a unique behavior in absorption and fluorescence spectra, depending on the types, numbers, and positions of *p*-substituents.

### 1. 研究目的

次世代科学技術の中核をなすと期待されるナノ科学の重要課題の 1 つとして、ナノ空間の構築と利用が挙げられる。ナノ空間構築のモチーフとしての水素結合に基づく多孔質結晶性分子集合体は、任意の分子設計が可能で修飾容易であり、一段階で熱力学的に最も安定な集合ネットワーク構造を構築できる点が特徴で、有機ゼオライトとして注目されている。有機ゼオライトは、環境汚染物質や有用物質の分離・抽出、有用な分子を合成する固体触媒、あるいは分子配列制御場として、物質分離・変換の高効率化と省エネルギー化および潜在機能性分子の機能発現などの可能性を秘め、また、リサイクルできるため、多機能性と環境調和性を併せ持つ材料になりえる。しかし、多孔質結晶性分子集合体の構築では、結晶構造予測の難しさとネットワーク構造の相互貫入が常に問題となる。我々は、分子設計指針として、ユニット分子へ

の水素結合部位の多点的放射状集積化および水素結合部位と母核部位の間に直交因子を導入した事前構成化を提案してきた。この分子設計指針に従い、これまでにパラ位に水酸基およびカルボキシル基を有するヘキサフェニルベンゼンが相互貫入せずに多孔質 2 次元水素結合ネットワークを形成することを見出している。

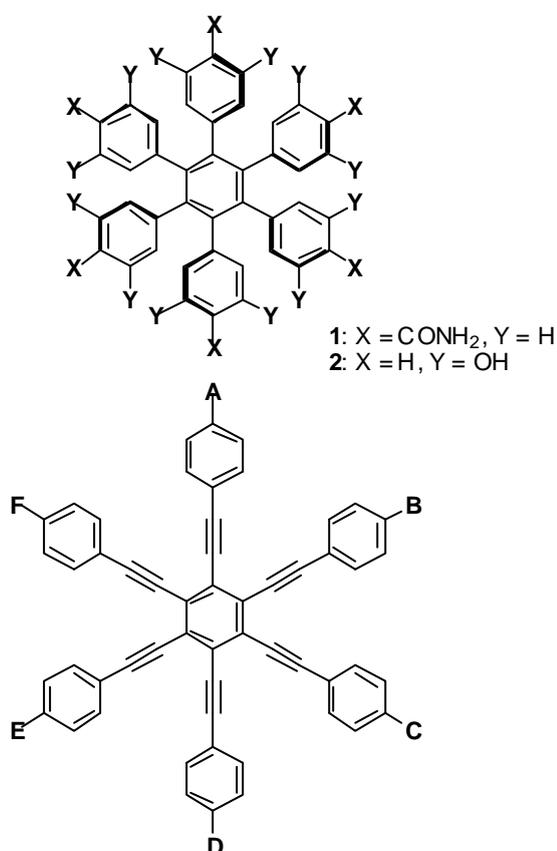
我々は、多孔質結晶性分子集合体の創り出す分子集合性ナノ空間の制御を目指し、ゲスト分子の適用範囲を広げるためのナノ空間の系統的拡張、および不斉ナノ空間の創製を目的に研究に着手した。

### 2. 研究経過

#### 2.1 ホスト分子の合成

ヘキサフェニルベンゼンをホスト分子の基本骨格とし、多孔質 2 次元水素結合ネットワークのキャビティー拡張ならびに 3 次元水素結

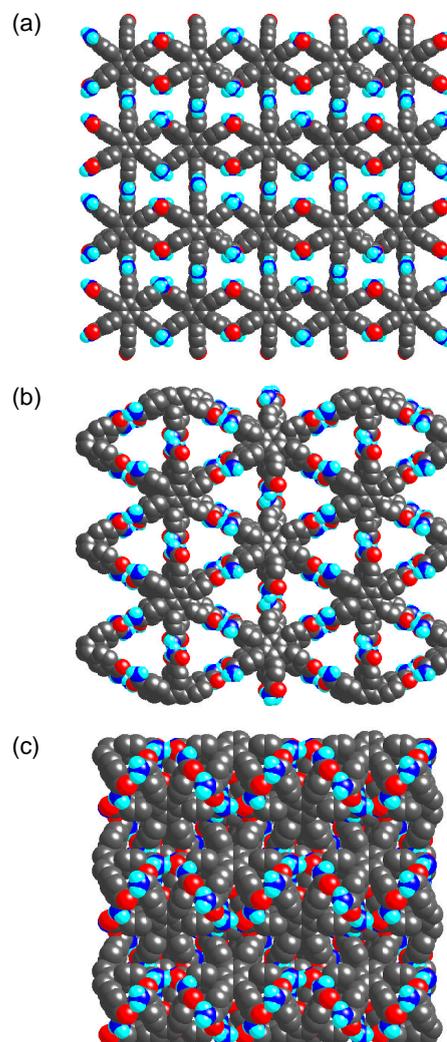
合ネットワーク化を目的として、Co 触媒を用いるジアリールアセチレンの環化三量化反応によりヘキサキス(4カルバモイルフェニル)ベンゼン **1** とヘキサキス(3,5-ジヒドロキシフェニル)ベンゼン **2** を合成した。また、多孔質2次元水素結合ネットワークのキャビティー拡張と不斉ナノ空間の構築を目的として、Pd 触媒を用いるヘキサブロモベンゼンもしくは 1,3,5-トリプロモ-2,4,6-トリヨードベンゼンとアリールアセチレンとの菌頭クロスカップリング反応により拡張π共役型ヘキサキス(*p*-置換-フェニルエチニル)ベンゼン **3, 4** を合成した。



## 2.2 アミドホスト **1** の結晶構造

第1級アミド基の特徴は、シンおよびアンチ

のアミド水素を有することである。従って、第1級アミド基の水素結合様式は、カルボキシル基と同様の環状二量体型水素結合に加えて、多様な水素結合様式を可能にする。



**Figure 1.** 3D Hydrogen-bonded networks in the crystal structures of (a) **1**•12(DMSO) of type A, (b) **1**•6(*n*-PrOH) of type B, and (c) **1**•(H<sub>2</sub>O) of type C. Guest solvents and hydrogen atoms except for NH<sub>2</sub> are omitted for clarity.

アミドホスト **1** は通常の有機溶媒や水には全く不溶である。その意味では有機ゼオライトに適していると思われる。我々は、**1** が再結晶条件に応じて様々な3次元水素結合ネットワークを形成することを見出した。熱 DMSO からは、1級アミド基のアンチ-NHとカルボニル酸素とのカテマー鎖型水素結合に基づきチャンネルとカラム状チャンバーを有する多孔質3次元水素結合ネットワーク **1**•12(DMSO) (タイプ A)

を形成した(図1)。6分子のDMSOは1のアミド基のシン-NHと水素結合していた。沸騰 *n*-PrOH-H<sub>2</sub>O 混合溶媒からは、アミド基のシン-NHとカルボニル酸素との環状二量体型水素結合に基づきチャンネルを有する多孔質3次元水素結合ネットワーク 1•6(*n*-PrOH) (タイプB)を形成した。6分子の *n*-PrOHは1のアミド基のアンチ-NHと水素結合していた。水熱法(170 °C, 48 h)からはアミド基のアンチ-NHとカルボニル酸素とのラセン状カテマー鎖型水素結合と環状二量体型・カテマー型水素結合の組合せに基づく3次元水素結合ネットワーク鎖 1•(H<sub>2</sub>O) (タイプC)を形成した。タイプAの結晶におけるアミド宿主 1 のパッキング率は35.8%であり、我々が以前報告したカルボン酸宿主の43.0%より低く、多孔質性が増大した。

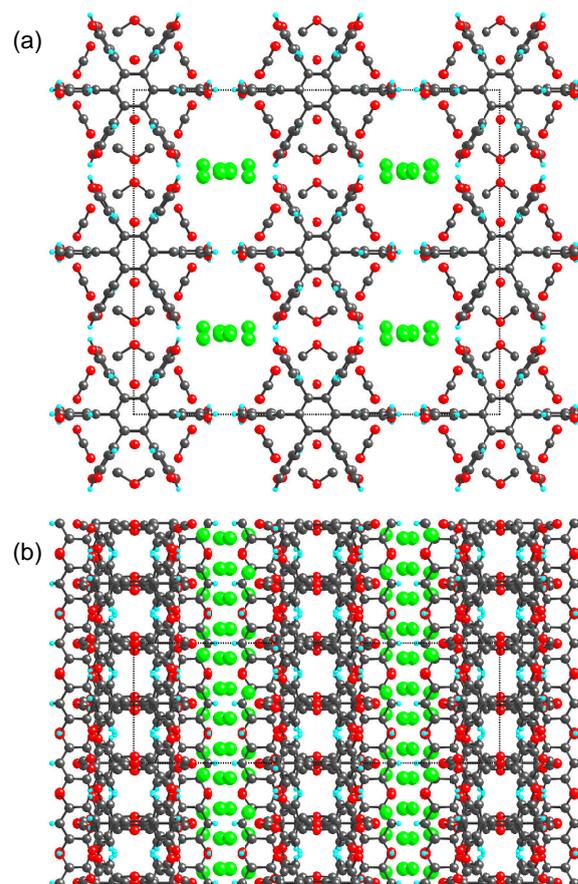
アミド宿主1の水素結合ネットワークの多形現象は、1の1級アミド水素の水素結合供与性(NH-*anti* NH-*syn*)とゲスト溶媒ならびに宿主アミド基の酸素原子の水素結合受容性(*n*-PrOH < Host-CONH<sub>2</sub> < Me<sub>2</sub>SO)との相関、および、溶媒の極性に対する宿主間の水素結合とπ-π相互作用との相関に由来すると考えられる。

### 2.3 レゾルシノール宿主2の結晶構造

レゾルシノール宿主2のMeOH-EtOAc溶液にパラキシレンを拡散させることにより、2•12(H<sub>2</sub>O)•8(MeOH)の単結晶を得た。レゾルシノール宿主2は、分子間での水酸基同士の水素結合によって互い違いに配列して、多孔質3次元水素結合ネットワークを形成し、かつ、チャンネルとカラム状チャンパーを形成していた(図2)。宿主1分子に対して包接されている12分子の水は、部分的に宿主水酸基との水素結合に支えられながら水分子同士が水素結合し、2の結晶チャンネル内で1次元水素結合ネットワークカラムを形成していた。これは水のカラム状水素結合性高分子として注目される。

### 2.4 拡張π共役型宿主3,4の吸収・蛍光スペクトル挙動

拡張型多孔質2次元水素結合ネットワークを指向する拡張π共役型ヘキサキス(*p*-置換-フェニルエチニル)ベンゼン宿主 3c, 3d, 4fの単



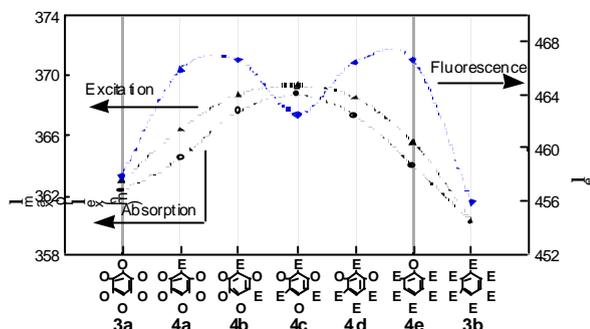
**Figure 2.** Crystal structure of 2•12(H<sub>2</sub>O)•8(MeOH): (a) front view and (b) side view of 3D porous Hydrogen-bonded network of 2 with 1D columnar hydrogen-bonded network of H<sub>2</sub>O which is shown in green.

結晶化を現在検討中である。宿主3,4は、置換基の種類・数・位置の違いに応じてCHCl<sub>3</sub>中で興味深い紫外可視吸収および蛍光スペクトル挙動を示した。

電子供与性基であるOSiMe<sub>2</sub>Bu-*t*基と電子求引性基であるCO<sub>2</sub>Et基の数と位置を変化させた宿主3a-b, 4a-eの吸収・励起・蛍光スペクトルの最大波長を図3に示す。最大吸収および励起波長は、宿主分子内の対角上の電子供与・求引性基の組を0組(3a, 3b), 1組(4a, 4e), 2組(4b, 4d), 3組(4c)とより多く有するものほど長波長シフトした。これは電子供与性基側から電子求引性基側への電荷移動に伴うπ共役の拡張によって低エネルギーで励起されるためと考えられる。一方、最大蛍光波長は、D<sub>6h</sub>対称(3a, 3b)、D<sub>3h</sub>対称(4c)、C<sub>2v</sub>対称(4a, 4b, 4d, 4e)と対称性の低い宿主ほど長波長シフトした。

宿主4c (*I*<sub>max</sub> = 368.8 nm, *I*<sub>em</sub> = 462.6 nm)に

対してより電子供与性あるいは電子求引性の置換基を有する **4g**, **4h** の最大吸収波長は、387.3, 464.0 nm と長波長シフトした。なお、**4g**, **4h** は  $\text{CHCl}_3$  中では殆ど蛍光発光を示さなかった。



**Figure 3.** Diagram for  $I_{\max}$ ,  $I_{\text{ex}}$ , and  $I_{\text{em}}$  of absorption, excitation, and fluorescence spectra, respectively, of **3a–b** and **4a–e** in  $\text{CHCl}_3$  at 23 °C, wherein **O** = *p-t*-BuMe<sub>2</sub>SiO-Ph and **E** = *p*-EtO<sub>2</sub>C-Ph.

### 3. 研究成果

ホスト **1,2** を合成し、相互貫入しない多孔質 3次元水素結合ネットワークの構築に成功した。ホスト **1** では水素結合ネットワークの多形現象を見出し、**1** の 1級アミド水素の水素結合供与性 (*NH-anti* / *NH-syn*) とゲスト溶媒ならびにホストアミド基の酸素原子の水素結合受容性 (*n*-PrOH < Host-CONH<sub>2</sub> < Me<sub>2</sub>SO) との相関に由来することを明らかにした。ホスト **2** では結晶チャンネル内に水分子の 1次元水素結合ネットワークカラムが形成されることを見出した。また、ホスト **3,4** を合成し、置換基の種類・数・位置の違いに応じて特異的な紫外可視吸収および蛍光スペクトル挙動を示すことを明らかにした。

### 4. 今後の課題と発展

ホスト **1,2** に関しては、様々なゲスト分子に対する分子認識能と分離能を検討し ( **2** に関しては特に水溶性ゲスト)、また、基質濃縮効果に基づく触媒能を検討し、真の有機ゼオライトへ発展させたい。ホスト **3,4** に関しては、1) **3c**, **3d**, **4f** の単結晶化を行い拡張型多孔質 2次元水素結合ネットワークの証明、2) 多孔質ネットワークを鋳型として C<sub>60</sub> などの分子配列制御を検討、3) 2次・3次非線形光学特性を検討、4) **4c** の合成法をもとに 1,3,5-位に水素結合しないし配位結合部位を有し 2,4,6-位に光学活性部位を有するホストを合成し不斉ナノ空間

の構築を行う。

### 5. 発表論文リスト

1. Solvent-Induced Polymorphism of Three-Dimensional Hydrogen-Bonded Networks of Hexakis(4-carbamoylphenyl)benzene. K. Kobayashi, A. Sato, S. Sakamoto, K. Yamaguchi *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3035-3045.
2. 3D Hydrogen-Bonded Porous Network of Hexakis(3,5-dihydroxyphenyl)benzene Having 1D Columnar Network of H<sub>2</sub>O. K. Kobayashi, M. Ikuta, S. Sakamoto, K. Yamaguchi ( 投稿準備中 )
3. Synthesis, Absorption, and Fluorescence Properties of Differentially Functionalized Hexakis(*p*-substituted-phenylethynyl)benzenes. K. Kobayashi, N. Kobayashi ( 投稿準備中 )