

## 湿度によって色が変わる新しい分子性多孔質結晶を開発

筑波大学数理物質系山本洋平教授、山岸洋助教、所裕子教授らは、大阪大学大学院工学研究科武田洋平准教授ら、九州大学先導物質化学研究所アルブレヒト建准教授、東京大学大学院理学系研究科大越慎一教授ら、公益財団法人高輝度光科学研究センター池本夕佳主幹研究員、東京工業大学、株式会社リガク、マラガ大学(スペイン)との共同研究により、湿度変化に応じて大きな発色変化を示す分子性多孔質結晶を開発しました。

今回、研究グループは、樹状のプロペラ部位をもつ  $\pi$  共役分子を新たに設計・合成し、これを溶液中で自己組織化させることにより、分子性多孔質結晶を作製しました。この結晶には大気中の水分を取り込んだり放出する性質があり、それに伴って結晶の色が変化することが明らかになりました。例えば、室温(25度)において、湿度40%以下では結晶は黄色ですが、50%に達すると完全に赤色に変化します。

この結晶は、プロペラのように枝分かれした樹状部位をもつ  $\pi$  共役有機分子(図1a)から成っています。この分子は有機溶媒中で60°Cで2時間加熱すると自己組織化して、多孔質結晶を形成します。結晶形成直後は孔内に有機溶媒が充填されていますが、減圧下で乾燥させ溶媒を取り除くと、結晶中に分子スケールの空洞ができます。通常、分子同士が化学結合を介したネットワーク構造で支えられていない空洞は、溶媒分子が取り除かれるとすぐに崩れてしまいますが、今回開発した結晶は、溶媒分子がない状態で、さらに60°C程度に加熱しても、多孔性の結晶構造が保持されます。

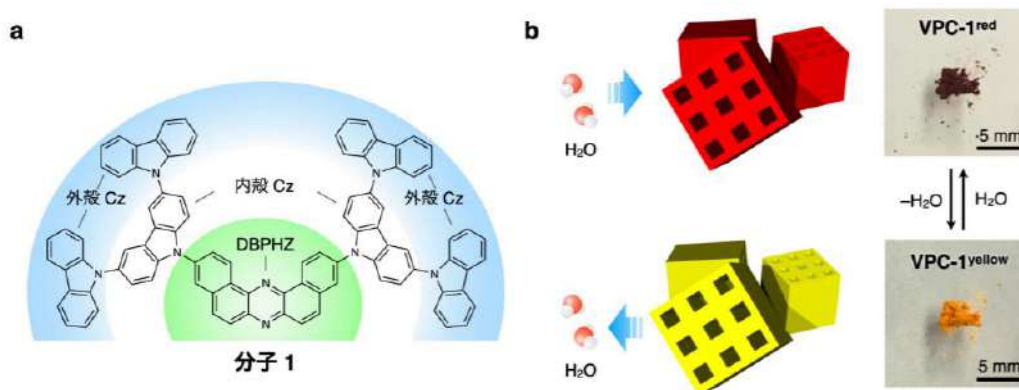


図 1 (a) 本研究で開発した多孔質結晶VPC-1を形成する分子1の構造。Cz：カルバゾール、

DBPHZ：ジベンゾフェナジン。(b)多孔質結晶VPC-1の模式図（左）、およびVPC-1粉末の吸湿（右上：VPC-1red）および脱湿（右下：VPC-1yellow）状態の写真。

この多孔質結晶の空洞は、大気中の気体分子や蒸気を、取り込んだり放出したりすることができます（図2a）。加えて、結晶を形成している分子は、電子豊富な部位（カルバゾール（Cz）部位）と電子不足な部位（ジベンゾフェナジン（DBPHZ）部位）から構成されており、周辺に存在する分子の極性を検知して色が変わるという特性をもっています。そのため、この多孔質結晶は、大気中の蒸気成分を孔の中に取り込み、その極性や濃度に応じて大きな色変化を示します（図1b）。とりわけ、極性の高い水分子に対しては鮮明な色変化を示し、乾燥状態（湿度40%以下）では黄色、湿潤状態（湿度50%以上）では深い赤色になります（図2b）。

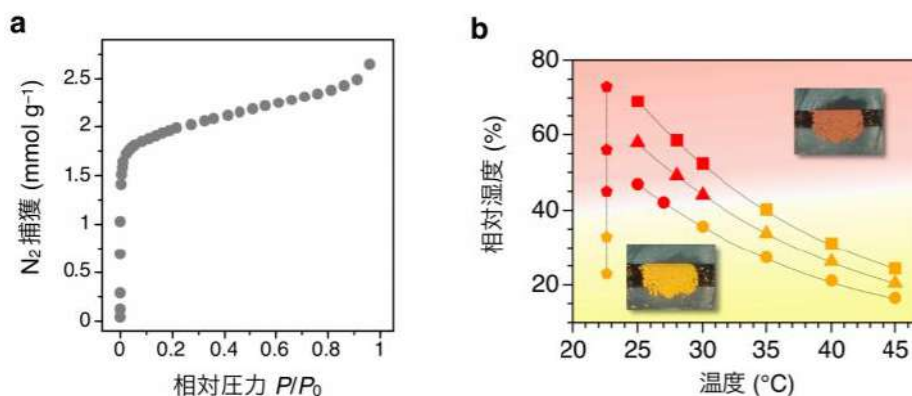


図2(a)−196°CにおけるVPC-1の窒素ガス吸着等温線。(b)多孔質結晶VPC-1の発色に関する相対湿度-温度相図。●、▲、■：25°Cにおける相対湿度47, 58, 67%の状態から湿度を制御せずに温度を変化させたときのVPC-1の色変化。五角形：温度一定（22.6°C）条件で相対湿度を変化させたときのVPC-1の色変化。内挿写真は赤色および黄色の状態のVPC-1粉末の写真。

水分子の取り込みに伴う結晶の色変化について、各種スペクトル測定（大型放射光施設SPring-8のBL43IRで実施）およびX線回折測定により詳細に解析したところ、色変化は、室温（25°C）において湿度50%近辺を境に、急激に起こることが明らかになりました（図3）。

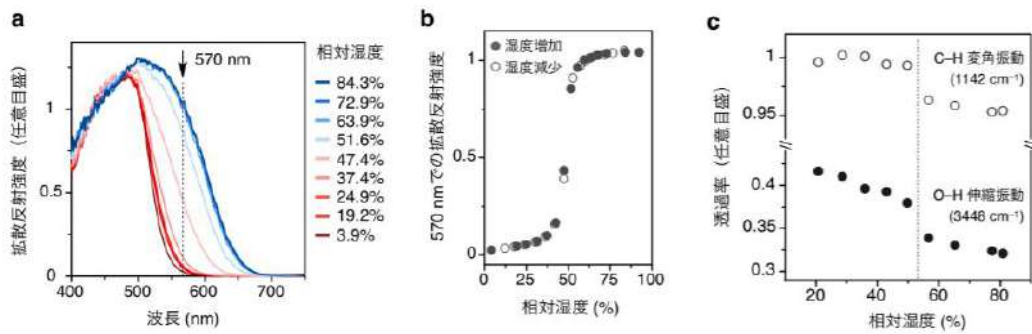


図3(a, b) VPC-1粉末の拡散反射スペクトル(a)および波長570nmにおける拡散反射強度(b)の湿度依存性。(c) VPC-1粉末のFT-IRスペクトルにおけるC-H変角振動 (○ : 1142 cm<sup>-1</sup>) およびO-H伸縮振動 (● : 3448cm<sup>-1</sup>) の湿度依存性。

また、色変化の際、結晶構造はほとんど変化しないことがわかりました。スペクトル情報とその解析から、以下のような分子の挙動が示唆されます。もともと多孔質結晶の孔の表面は疎水的であるため、本来、水分子の取り込み効率は高くありません。ところが、湿度が上昇すると、孔の表面に存在するプロペラ部位（最外殻に存在するカルバゾール部位）が回転し、親水的な表面へと変化します（図4a, b）。その結果、この結晶は大気中の湿度が一定の値を越えると急速に水分子を取り込み、それに伴い発色が変化すると考えられます（図4c）。

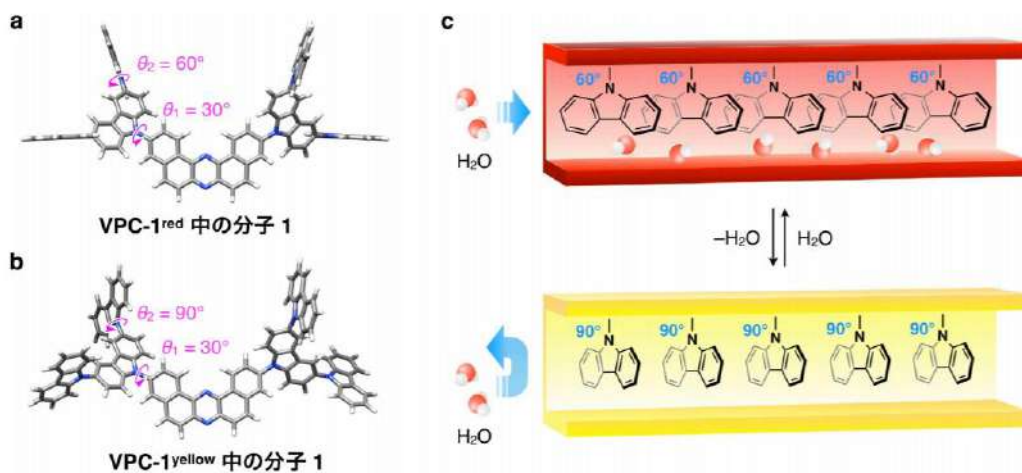


図4(a, b) FT-IRスペクトルの計算シミュレーションから予測されるVPC-1の吸湿状態 (a) と脱湿状態 (b) の分子構造。θ1およびθ2は、DBPHZ-内殻Cz間および内殻Cz-外殻Cz間の2面角を表す。(c) 外殻Czの回転に伴うVPC-1多孔質結晶の吸湿・脱湿の模式図。

**論文情報**

タイトル Sigmoidally hydrochromic molecular porous crystal with rotatable dendrons

雑誌 Communications Chemistry

DOI: 10.1038/s42004-020-00364-3

日本語原文

<http://www.tsukuba.ac.jp/attention-research/p202008191500.html>

文 JST 客観日本編集部

