



ハイドロクロミズムを示す多孔質分子結晶の構造解析

山岸 洋

筑波大学 数理物質系

キーワード：分子性結晶，多孔質結晶，ハイドロクロミズム，構造相転移

1. 背景と研究目的

分子性多孔質結晶とは、ファンデルワールス力のような極めて弱い力で支えられた分子性の多孔質結晶材料である。材料戦略的設計性や熱安定性に乏しい未熟な材料群ではあるものの、分子間力の弱さ由来する独特な性質（構造柔軟性やプロセス性など）を備えていることが最近徐々に明らかになってきている。我々は 2020 年に、カルバゾールデンドロンとジベンゾフェナジンを有する分子が分子性多孔質結晶を与えることを見出している。¹ この多孔質結晶は明瞭なハイドロクロミズムを示す。室温において湿度約 50% 以上では急激に吸湿して赤色に呈色する一方で、湿度が 50% 以下になると急激に脱水し、黄色へと変化する。この変化はヒステリシスなく進行する。ただし、この固体は結晶性が低く、X 線回折単結晶構造解析が困難であった。そのため、詳細な結晶構造・孔構造の議論が妨げられていた。そこで本研究では、粉末の X 線回折像を放射光によって取得することで、結晶構造の解析および吸湿・脱水に伴う構造変化を明らかにすることを目指す。

2. 実験内容

本研究では、ハイドロクロミズムを示す結晶 VPC-1 の粉末を直径 0.7mm の石英キャピラリー内部に詰め、所望の湿度の大気下 (0, 9, 30, 43, 53, 63, 92 %RH) で放置してサンプルを十分に吸湿・脱水し、その後にキャピラリーを封管した。BL5S2 にてこれらのキャピラリーに放射光を照射し、50–200 秒ほど露光することで粉末からの回折像を得た。また、湿度 92% の条件で封管したサンプルに高温の窒素 (25–70 °C) を吹き付けることでサンプルを昇温し、相対湿度を変化させ、各温度・湿度における粉末 X 線回折像の変化を観察した。

3. 結果および考察

各サンプルからの回折像は、どれも類似したものであった。 $2\theta = 1.8\sim 12^\circ$ の領域に明瞭な回折ピークが複数見られ、サンプルの結晶性が比較的高いことがわかる。ただし、より広角の領域には非常に幅広いピークが見られた。ベンチトップの X 線回折装置を用いて測定した際には、湿度の違いによる回折像の明瞭な変化は見られなかったが、放射光を利用した本測定においては、いくつかの回折ピークの強度変化、シフト、新たなピークの出現などが観察された。これは、水分の吸収・脱着にともなって結晶構造が変化していることを示す結果である。

XRPD の測定結果について、DICVOL プログラムを用いて指数付けを試みた。本プログラムでは、解析には XRPD の回折角 $2\theta = 30^\circ$ までのピークを選択し用いた。本試料由来のブロードなピークは温度変化しており、本試料の構造変化の特性を反映するものと考えられる。従って、このピークも含めて指数付けを行う必要があるが、DICVOL の結果、適切な格子定数を定めることはできなかった。問題のブロードなピークを除去したうえで、回折指数の消滅則から空間群を定めて Le Bail 法を用いて構造モデルを構築するプロセスを検討してみる。

4. 参考文献

1. Sigmoidally hydrochromic molecular porous crystal with rotatable dendrons. *Commun. Chem.* **2020**, *3*, 118.