

A2-04 水圏で形成される有機無機複合体結晶の創出と機能開拓

堀内新之介（東大院総合文化）

材料界面に位置する水分子はバルクの水とは異なる様相を示すため、材料表面近傍の水分子の集合構造とその性質解明は、材料設計・機能発現の理解において重要な知見を与える。原子レベルで制御された金属単結晶界面に並んだ水分子の場合、原子間力顕微鏡によってその2次元的な水素結合様式が観測されており、水5量体を主とした水素結合ネットワークの形成が報告されている¹。しかし有機材料のような凹凸のある材料の場合、界面で形成する3次元的な水素結合ネットワークを明らかにすることは依然として困難である。一方近年の錯体化学・超分子化学・結晶学の発展により、ナノサイズの細孔を持つ結晶性化合物を用いることで、細孔界面近傍に位置するゲスト分子の立体構造、動的挙動、集合構造を単結晶X線構造解析によって可視化できることが示されてきた²。本研究では、コンポーネントを分子間相互作用で複合体化させた新しいタイプの細孔性結晶が水圏で合成できることを見出し、その細孔界面に位置する多数の水分子の動的挙動や集合構造を調べた。

環状有機ホストとカチオン性Ir錯体を水圏で混合し、ゆっくりと濃縮させると板状結晶が生成した。単結晶X線構造解析を行ったところ、コンポーネントが分子間相互作用によって複合体化した超分子結晶であることが分かった (Figure 1a)。また、この結晶には1次元細孔が存在し、細孔界面近傍に水分子由来の電子密度を観察できた。そこで細孔界面近傍における水分子の性質を明らかにするため、さまざまな測定温度で単結晶X線構造解析を行った。その結果、室温では細孔界面と強く相互作用した水分子が少数観測されただけであり、細孔内部の水分子は室温ではバルクの水のように高い流動性を持っていることが分かった。次に測定温度を下げると観測可能な水分子の数が増え、包接水和物でも観測されるような水5量体の水素結合ネットワークが細孔界面の凹凸に沿って形成している様子が観察された (Figure 1b)。その後、測定温度をさらに変化させると、細孔中央部にも水素結合ネットワークが広がり、観測可能な水分子の数が増えた。この細孔性結晶の細孔界面は水圏で機能する材料界面のモデルとして理解できることから、水圏における材料界面近傍の特異な水分子の様相と3次元的な水素結合ネットワークを原子レベルの分解能で可視化することに成功した。

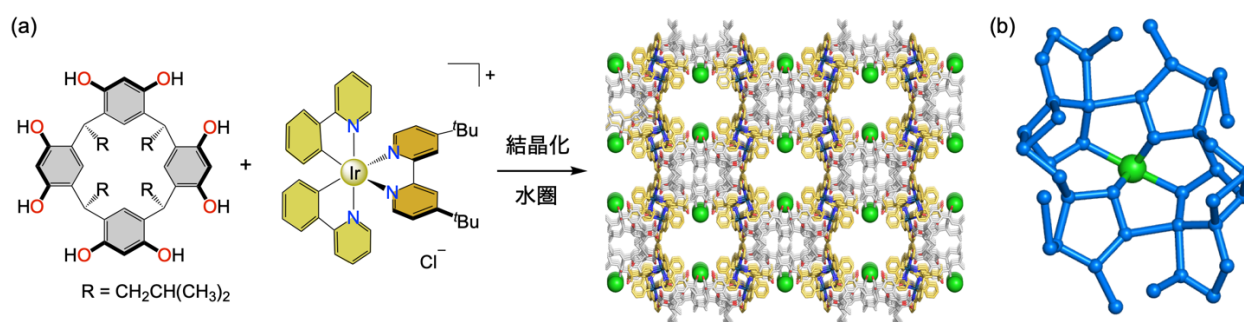


Figure 1. (a) Schematic representation of the formation of the supramolecular crystal and (b) the X-ray structure of the water cluster on the pore surface.

1) A. Shiotari, Y. Sugimoto, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14313.

2) N. Zigon, V. Duplan, N. Wada, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 25204.

PROFILE

堀内新之介（東京大学大学院総合文化研究科 講師）

2012年、東京大学大学院工学系研究科を修了、博士（工学）を取得。2013年より分子科学研究所生命・錯体分子科学研究領域にてIMSフェロー、2015年より長崎大学大学院工学研究科にて助教。この間、2018年はドルトムント工科大学にてJSPS 頭脳循環事業の派遣若手研究者を兼務。2022年より現職。専門は超分子化学・錯体化学・クラスター化学・光化学・結晶学。