

2,2'-ジアミノ-4,4'-ビチアゾール単結晶が示す ゲスト吸脱着に伴う可逆な構造変化

東北大院・工¹, 東北大・多元研², 北海道大・電子研³
○西山 浩史¹, 武田 貴志², 星野 哲久², 野呂 真一郎³,
高橋 仁徳³, 中村 貴義³, 芥川 智行²

Molecular sorption property of hydrogen-bonding layered clathrate crystal of 2,2'-diamino-4,4'-bithiazole

○Hiroshi Nishiyama¹, Takashi Takeda², Norihisa Hoshino², Shin-ichiro Noro³,
Kiyonori Takahashi³, Takayoshi Nakamura³, Tomoyuki Akutagawa²
Graduate School of Engineering, Tohoku University, Japan¹

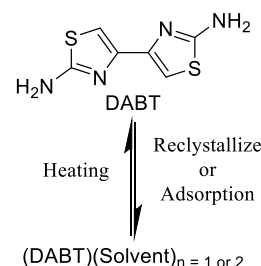
Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Japan²
Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University, Japan³

【Abstract】 Hydrogen-bonding 2,2-diamino-4,4-bithiazole (DABT) formed the host-guest molecular complexes with various kinds of organic molecules such as pyridine, benzonitrile, piperidine, DMF, THF, 1,4-dioxane, methanol, aniline, nitrobenzene, quinoline. Single crystal X-ray structural analyses at 100 K revealed the formation of DABT•(solvent) or DABT•(solvent)₂ complexes. Reversible molecular adsorption-desorption responses were observed at pyridine, benzonitrile, piperidine, DMF and dioxane at room temperature during crystal heating for the desorption and vapor exposure for the adsorption processes and the unstable crystal DABT•(THF)₂ and DABT•(CH₃OH)₂ easily eliminated the guest molecules to change crystal DABT at room temperature. All crystal structures were constructed from N-H···N double hydrogen-bonding one-dimensional chain between -NH₂ group and ring nitrogen atom of DABT, which were further interacted to form two-dimensional herring-bone and/or 2D sheet through the π -stacking and/or S···S interactions. The hydrogen-bonding one-dimensional molecular assembly resulted in the flexible crystal lattice through change in the molecular arrangements according to the size and polarity of the guest molecules.

【序】超分子有機構造体(SOF)や水素結合有機構造体(HOF)は、低分子化合物からなり、可逆な吸脱着材料への応用の観点で広く検討されている。選択的ガス吸着材料として、多孔性金属錯体や共有結合性有機ポリマーが広く検討されているが、これらは、有機溶媒に難溶であるため、溶液プロセスによる薄膜化が困難である。一方、低分子系のSOFやHOFは、有機溶媒に可溶であり、成膜が容易である利点がある。共有結合に比べて、S···SおよびS···N相互作用の結合エネルギーは小さいため、これらの相互作用を導入することで、分子を可逆に吸脱着する柔軟な材料の形成が期待できる。ジアミノビチアゾールは、水素結合性のアミノ基で修飾されたチアゾール環からなり、その金属錯体の磁性に関する検討が行われている[1]。しかしながら、DABTのゲスト分子との共晶や吸脱着に関する検討は行われていない。そこで、ピリジン、ピペリジン、1,4-ジオキサンおよびDMFを、DABT結晶に暴露し、DABTの有機溶媒に対する吸脱着特性を評価した。

【結果・考察】 Figure 1は、DABTにPyおよびピペリジン、ジオキサン、DMFをそれぞれ吸着させた試料のTG曲線を示

Scheme 1. Molecular structure of host DABT.



す。共晶の TG 曲線は、溶媒分子の脱着に対応する質量減少が観測され、DABT が溶媒蒸気を吸収し、熱処理によって脱着することが示された。Figure 2 は、(DABT)(Py)₂ 共晶および Py 脱着後、Py 再吸着後の PXRD パターン(a)および TG 曲線(b)を示す。Figure 2b より、(DABT)(Py)₂ 結晶を加熱処理することで、高い結晶性を維持したまま DABT 結晶へと構造変化することが確認された。さらに、Py 再吸着後の PXRD パターン(Figure 2a III)は、再結晶で作成した共晶の PXRD パターンと一致したことから、DABT 結晶への Py の再吸着は、(DABT)(Py)₂ 共晶への結晶構造の変化をもたらす。再吸着させた(DABT)(Py)₂ 共晶の TG 曲線(Figure 2b III)より、2 分子の Py の脱離が再び生じたことから、DABT 結晶は可逆的な構造変化を伴う Py の吸脱着が可能な材料である事が示された。以上、(DABT)(Py)₂ 結晶から 2 分子の Py 脱着が 370 K で生じ、その際、高い結晶性を保持したまま DABT 結晶への構造変化が生じ、Py の再吸着により (DABT)(Py)₂ 結晶に結晶構造が戻ることが示された。Figure 3a および 3b は、DABT および (DABT)(Py)₂ の単結晶 X 線構造解析の結果を示す[2]。DABT と 2 分子の Py を吸着した (DABT)(Py)₂ は、同様なパッキング構造をとり、DABT 分子が *bc* 面内に 2 次元のヘリングボーン構造で配列していた。両結晶の二次面内では、DABT のアミノ基とチアゾール環の窒素原子間で N-H...N 水素結合が形成し、それらの結合距離は $d_{N-N} = 3.179(4)$ Å および $d_{N-N} = 2.981(2)$ Å であった。Figure 3b より、Py はダイマーを形成し、DABT との層間で、 κ -型の分子配列を取っており、Py 環内の窒素原子と DABT のアミノ基で弱い N-H...N 水素結合($d_{N-N} = 3.011(2)$ Å)が見られた。以上から、DABT が層状構造間にゲスト分子を取り込み、結晶性を維持したまま吸脱着可能な材料であることが示された。

【参考文献】

[1] Lin, W.Sun, W.Yang, J.and Shen, Z. *J. Phys. Chem. C* **112**, 18217–18223 (2008).

[2] Liu, J.-G.Xu, D.-J.and Hung, C.-H. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **59**, o312–o313 (2003).

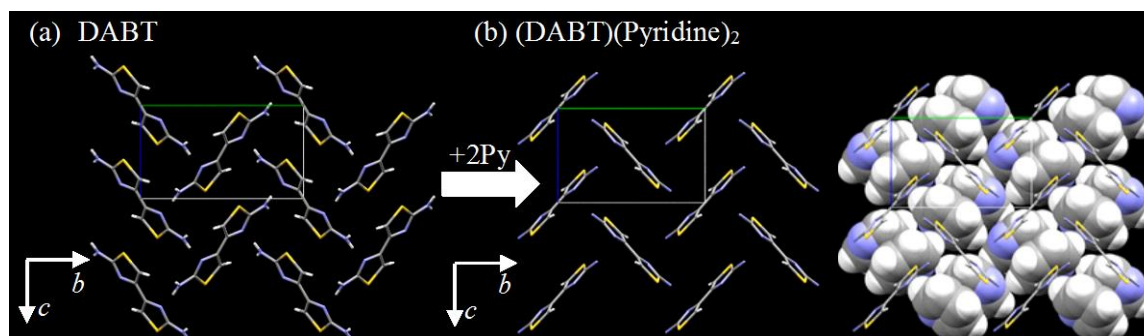


Figure 3. Structural transformation of 2D herring-born layer in crystals DABT (a) to DABT(Py)₂ (b). Guest molecules were drawn by CPK model in the right figure.

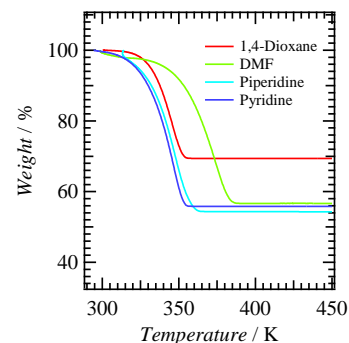


Figure 1. TG analyses of host-guest molecular complexes

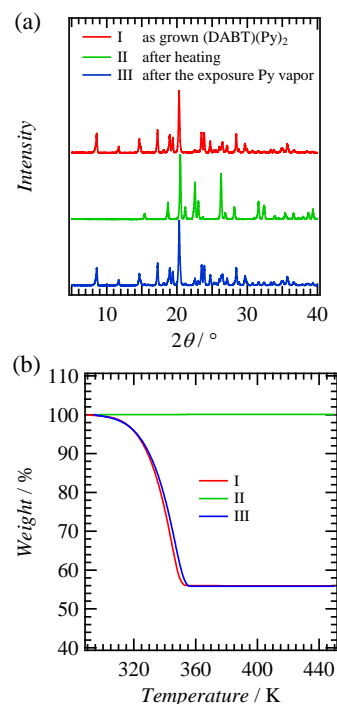


Figure 2. PXRD patterns (a) and TG analyses (b) of as-grown Py cocrystals (I) and desorption crystals (II), Py re-adsorption crystals (III).