

令和6年度 未来研究ラボシステム 研究成果報告書

研究種目：新領域開拓研究 研究期間：令和 3 年 10 月 ～ 令和 6 年 9 月

研究課題名：複合機能をもつ多孔質分子結晶の開発とコンポジット材料への展開

ラボ長

所属：大学院基礎工学研究科 物質創成専攻 機能物質化学領域

職位 教授 氏名：久木一朗

研究成果：

(概要)

弱い塩基性を示すピラジン環およびピラジノピラジン環を導入したビルディングブロック分子を用いて結晶性の超分子集積構造を構築した。これらの集積構造に与えるピラジン環の静的および動的な影響、および刺激応答性を明らかにした。

(本文)

有機分子で構成される多孔質材料は、多様な分子の選択により構造と機能を自在にデザインできるため、高度な分子認識に基づく選択的な分離・貯蔵、高感度センシングなどの機能を有する材料への展開が期待される。特に、水素結合などの可逆的で指向的な分子間相互作用によって有機分子を自己集積させた多孔質材料 (Hydrogen-bonded organic framework: HOF) は、有機分子のみからなる多孔質構造体であるため軽量であり、「回収—初期化—再構築」サイクルを簡便に実現できるため持続可能な機能材料の観点からも興味深い。本研究では、多孔性に加え光機能性を併せもつ複合機能性の多孔質材料の開発を目的に研

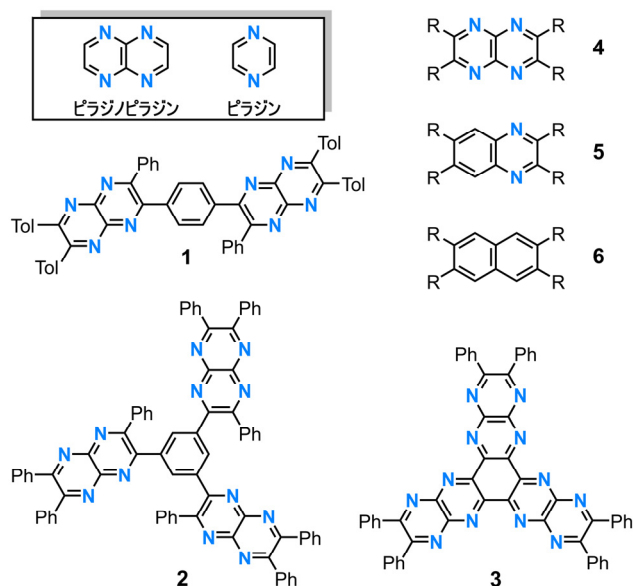


図 1. イミン性窒素原子を含む分子集合の構成分子.

究を行っている。本年度は、(1) HOF への展開を念頭に置いた図 1 に示したピラジノピラジン分子 1-3 の集積構造と物性評価、および (2) 図 1 のナフタレンおよびピラジン環をもつ一連の類縁分子 4-6 を用いた HOF の構築と溶媒脱離に伴う構造変化の解明に取り組んだ。

(1) ピラジノピラジン分子の集積構造と物性評価： 含窒素多環芳香族炭化水素は、発光性やカチオンとの相互作用、段階的な酸化還元特性などが期待されることから、機能性有機材料として近年盛んに研究されている。これらの物性は分子の幾何学的形状や導入する窒素原子の数を変えることで変調でき、さらに分子に柔軟性を付与することで、外部刺激に応答した構造的・電子的変化が期待できる。本研究では、窒素含有率の高いピラジノピラジンを分子内に単結合で集積させた配座自由度の高い分子 1 と 2 を合成し、その結晶構造を明らかにした。1 はピラジノピラジン

がほぼ同一平面上にある配座であり、分子が平行に積層した (図 2a)。**2** はピラジノピラジンの 3 次元的にねじれて配列しており、2 分子がかみ合った二量体を形成した (図 2b)。これらは、酸に対して呈色応答を示した。また、それぞれの第一還元電位は -1.51 V と $-1.46\text{ V vs Fc/Fc}^+$ であった。一方、3 つのピラジノピラジンをベンゼン環に縮環させた完全共役型のドデカアザトリナフチレン誘導体 **3** の合成に成功し、その第一還元電位が **1** や **2** よりも顕著に小さいことを明らかにした。興味深いことに、結晶中において **3** は隣接した分子が 60° 回転して重なった 1 次元状の集積構造を形成した (図 2c)。予備的な知見ながら、この結晶は電子伝導性を示すことが示唆されている。

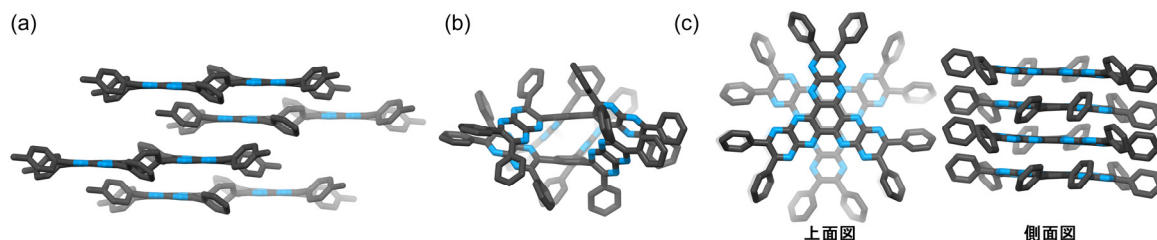


図 2. ピラジノピラジン誘導体 (a) **1**、(b) **2**、(c) **3** が結晶中で与える集積構造。

(2) ナフタレンおよびピラジン環をもつ一連の類縁分子を用いた HOF の構築：HOF は水素結合と π - π 相互作用などの弱い分子間力が協奏的に作用して形成されるため、そのフレームワークは分子構造に極めて敏感である。本研究では、異なる数のイミン窒素原子をもつ単純な分子骨格を有するテトラカルボン酸 **4**, **5**, **6** を用いて HOF を構築し、分子骨格内の窒素原子の有無が、その構造および脱溶媒における動的な構造転移に及ぼす影響について体系的に調べた。これらのカルボン酸は結晶化の直後には同型の正方格子型の層状フレームワーク (Form-1) を与えるものの (図 3 上)、包接空間から結晶溶媒が自発的に脱離するとともに水素結合の解離と再結合を経て、それぞれ異なる構造をもつフレームワーク (Form-2) へと構造転移することがわかった (図 3 下)。転移後の構造の差異は、弱いながらも水素結合受容性をもつイミン性窒素の有無に起因すると考えられる。これらのすべての構造は、単結晶を用いた X 線構造解析によって明らかにした。

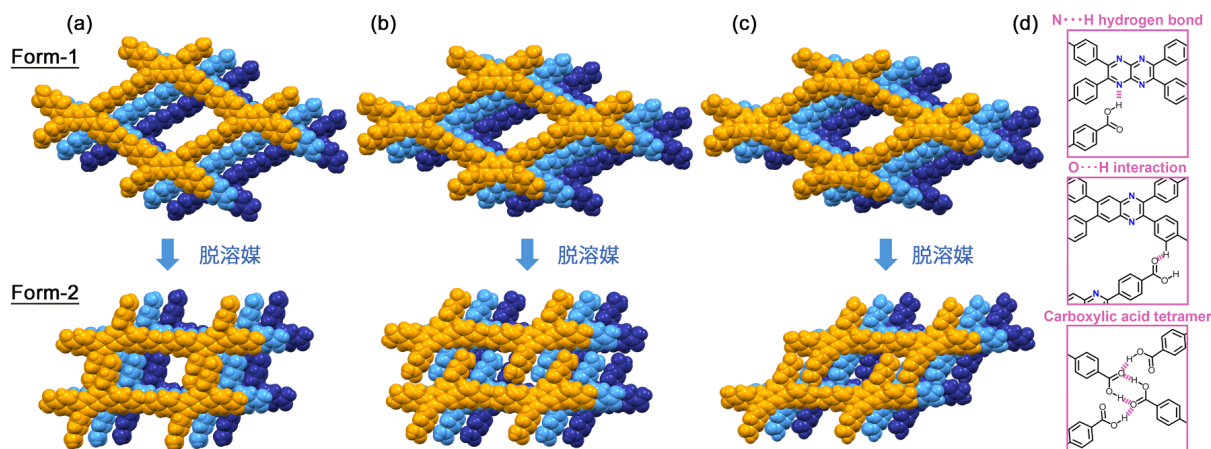


図 3. テトラカルボン酸 (a) **4**、(b) **5**、(c) **6** が形成する正方格子型の層状フレームワーク (Form-1) と脱溶媒が引き起こす構造転移によって生成するフレームワーク (Form-2)。 (d) 水素結合の受容体の有無に依存した、Form-2 で形成された新たな水素結合パターン。

研究経費（R6 年度）の内訳：

備品費	消耗品費	旅費	謝金	その他	合計
0 円	700,000 円	0 円	0 円	0 円	700,000 円

共同研究者等：

(1) 共同研究者（氏名・所属）

Abderrazzak Douhal・University of Castilla – La Mancha

Mario Gutierrez・University of Castilla – La Mancha

藤内謙光・大阪大学・工学研究科・教授

石割文崇・大阪大学・工学研究科・准教授

小西彬人・大阪大学・工学研究科・助教

桶谷龍成・大阪大学・基礎工学研究科・助教

(2) 研究協力者（氏名・所属・学年（学生の場合））

久保遥・大阪大学大学院基礎工学研究科・博士後期課程 1 年

橋本泰利・大阪大学大学院基礎工学研究科・博士前期課程 2 年

中村海渡・大阪大学大学院基礎工学研究科・博士前期課程 2 年

大村優斗・大阪大学大学院基礎工学研究科・博士前期課程 1 年

Mario de la Hoz Tomás・University of Castilla – La Mancha・博士後期課程 1 年

発表論文等（令和 7 年 3 月 31 日現在）：

〔雑誌論文〕

1. K. Kasuya, R. Oketani, S. Matsuda, H. Sato, F. Ishiwari, A. Saeki, I. Hisaki, Photo-responsive Hydrogen-Bonded Molecular Networks Capable of Retaining Crystalline Periodicity after Isomerization. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202404700.
2. M. d. l. H. Tomás, J. Á. Organero, M. R. d. Nunzio, T. Hashimoto, I. Hisaki, A. Douhal, Unravelling the Photobehavior of 2,1,3-Benzothiadiazole-based HOF and its Molecular Units: Experimental and Theoretical Insights into their Spectroscopic Properties in Solutions and Solid State. *J. Mater. Chem. C* **2024**, *12*, 9112-9129.
3. H. Kubo, S. Konishi, R. Oketani, T. Hayashi, I. Hisaki, Transition Behaviors of Isostructural Hydrogen-Bonded Frameworks Composed of Naphthalene, Quinoxaline, and Pyrazinopyrazine Derivatives. *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202401645.
4. Y. Ohmura, R. Oketani, A. Konishi, M. Yasuda, I. Hisaki, Synthesis, Solid State Structures, and Properties of Linear and Tripodal Flexible Molecules with Pyrazinopyrazine Moieties. *Chem. Lett.* **2024**, *53*, upae140.
5. T. Hashimoto, M. d. l. H. Tomás, R. Oketani, B. Cohen, M. Naruoka, N. Tohnai, A. Douhal, I. Hisaki, Single crystalline, Non-stoichiometric Hydrogen-bonded Organic Frameworks Showing Versatile

Fluorescence Depending on Composition Ratios and Distributions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, *64*, e202419992)

6. N. Murakami, R. Oketani, I. Hisaki, Conversion of Isolated Voids into Channel Spaces by Modulating The Stacking Manner of Hydrogen-Bonded Ladders. *Chem. Asian J.* **2025**, *20*, e202401317.
7. A. Fujiwara, R. Oketani, I. Hisaki, A Robust Layer-Motif Composed of Binaphthyl Dibenzoic Acid Derivatives in Inclusion Crystals. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2025**, *98*, uoaf013.
8. N. Tanaka, T. Hashimoto, Y. Suzuki, R. Oketani, I. Hisaki, Hydrogen-bonded Ladder Frameworks Composed of Low Symmetric Tricarboxylic Acids. *Cryst. Growth Des.* **2025**, in press.

〔著書〕

なし

〔学会発表〕

1. 大村優斗, 桶谷龍成, 久木一朗, ピラジノピラジン集積分子を用いた超分子集合体の構築. 第 21 回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム, 京都, 2024 年 6 月 1 日.
2. 藤井琢人, 桶谷龍成, 久木一朗, テトラキス(カルボキシビフェニル)エテン誘導体の配座変調による多様な水素結合性構造体の構築. 第 21 回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム, 京都, 2024 年 6 月 1 日.
3. 大村優斗, 桶谷龍成, 久木一朗, ピラジノピラジン集積分子を基盤とした超分子ネットワークの構築. 第 70 回高分子研究発表会, 神戸, 2024 年 7 月 11 日.
4. 田畑萌花, 桶谷龍成, 久木一朗, ピラジン縮環分子で構成する超分子フレームワークへのヨウ素導入と構造解析. 第 70 回高分子研究発表会, 神戸, 2024 年 7 月 11 日.
5. 藤井琢人, 桶谷龍成, 久木一朗, フッ素原子およびメチル基をもつテトラキス(カルボキシビフェニル)エテン誘導体を用いた水素結合性構造体の構築. 第 70 回高分子研究発表会, 神戸, 2024 年 7 月 11 日.
6. 橋本泰利, 桶谷龍成, 久木一朗, 二成分混合系水素結合性フレームワークの非化学量論的組成に依存した構造転移挙動. 第 34 回基礎有機化学討論会, 札幌, 2024 年 9 月 12 日.
7. 金只譲, 桶谷龍成, 久木一朗, ジエチニルターフェニル架橋大環状分子の合成と低密度ネットワークの構築. 第 34 回基礎有機化学討論会, 札幌, 2024 年 9 月 12 日.
8. 中村海渡, 桶谷龍成, 久木一朗, 新規骨格ドデカアザトリナフチレンの合成と構造安定性. 第 34 回基礎有機化学討論会, 札幌, 2024 年 9 月 12 日.
9. 村上尚央人, 桶谷龍成, 久木一朗, 置換基の導入による水素結合性ラダーの積層様式の変調. 第 73 回高分子討論会, 新潟, 2024 年 9 月 25 日.
10. 藤原彩乃, 桶谷龍成, 久木一朗, ビナフチル骨格を基盤とした水素結合性ネットワークの構築と構造転位挙動. 第 73 回高分子討論会, 新潟, 2024 年 9 月 25 日.
11. 久木一朗, Hydrogen Bonds for Constructing Porous Crystalline Molecular Frameworks, MOF2024, Singapore, 2024 年 7 月 17 日.
12. 久木一朗, Open Frameworks Built though Hydrogen Bonds. MOF Taiwan-2024. 台湾, 2024 年 7 月

22 日.

13. 糟谷昂毅, 桶谷龍成, 久木一朗, キラルなジヒドロジメチルベンゾ[e]ピレン誘導体で構成されるフォトクロミック分子ネットワーク結晶. 第 73 回高分子討論会, 新潟, 2024 年 9 月 25 日.

〔その他〕

なし

外部資金獲得状況・申請状況：

1. 学術変革領域 A 「高密度共役の科学」公募班 2023–2024 年度
2. 科研費 基盤研究(B) 2024–2026 年度
3. 科研費 挑戦的研究 (萌芽) 2024–2026 年度
4. 学術変革領域 A 「化学構造リプログラミング」公募班 2025–2026 年度
5. 学術変革領域 A 「超セラミックス」公募班 2025–2026 年度

参考となる HP 等：

<http://www.chem.es.osaka-u.ac.jp/mac/>