

令和3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 研究期間：令和3年10月～令和4年3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：物質創成専攻 機能物質化学領域

氏名：久木 一朗

研究成果

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、また弱い分子間相互作用を用いて分子を集わせるため、「回収—初期化—再構築」のサイクルを簡便に実現でき、持続可能な機能材料の観点からも興味深い。本研究では、多孔性のみならず光機能性および電気的機能性をも併せもつ複合機能性の多孔質材料の開発を目的に研究を行っている。本年度は、イミン性窒素原子を有する蛍光発光性のパイ共役分子であるトリキノキサリノヘキサデヒドロ[12]アヌレン誘導体 (TQ12) を用いた HOF および、比較的大きな双極子をもつベンゾチアジアゾールを基盤としたテトラカルボン酸誘導体 (BTTA) を用いた HOF の構築と物性の評価を行った。以下、それぞれの研究内容について説明する。

・ TQ12 の水素結合性フレームワークの構築と酸応答挙動

我々はこれまでに、弱い反芳香族性を示すトリベンゾデヒドロ[12]アヌレン誘導体 T12 が溶液中で 516 nm に極大をもつ黄色の蛍光発光を示し、またその結晶化によって多孔性 HOF を与えることを見出している。本研究では、T12 にイミン性窒素を組み入れた拡張パイ共役系 TQ12 を用いて、酸に応答する蛍光性 HOF の構築を行った。まず TQ12 の合成と溶液中での分光を行った。興味深いことに、TQ12 は T12 よりもより広いパイ共役系をもつにもかかわらず、予想に反して T12 よりも短波長側の 456 nm に極大をもつ青色の蛍光発光を示した。密度汎関数法 (B3LYP/6-311+G**) により T12 と TQ12 のフロンティア軌道のエネルギー準位と電子密度分布を調べると、T12 の HOMO-LUMO 遷移は禁制であるのに対し、TQ12 は HOMO と 2 重に縮退した LUMO の間で電子遷移が許容であることが示された。実際に、T12 は 400–450 nm に弱い吸収を示すのに対し、TQ12 は対応する領域で顕著な吸収を示した。また、T12 の低エネルギー発光は、反芳香族的な T12 に特徴的な安定な三重項に由来するが、TQ12 ではキノキサリン環の縮環によって中央の[12]アヌレン環の反芳香族性が弱くなっているため、蛍光が高エネルギー側にずれたと考えられる。実際に、TQ12 の環中心におけるより小さな NICS(0) 値と、より低磁場側で共鳴する芳香族プロトンの ^1H NMR 化学シフトは TQ12 の反芳香族性の低下を支持している。

TQ12 を高極性溶媒と芳香族炭化水素の混合溶媒を用いて結晶化することで、カルボキシ基同士の間水素結合により形成したヘキサゴナルネットワーク (HexNet) が層状に積層した構造

をもつ HOF (TQ12-1) の単結晶を得た (図 1)。T12 の HOF (T12-1) の構造と比較すると、TQ12-1 は積層する HexNet 骨格間の重なりが少なく、熱力学的に不安定であることが示唆された。実際に、T12-1 は 360 °C まで加熱してもその多孔質構造を維持するが、TQ12-1 は、146 °C において構造が崩壊することが温度可変 PXRD 測定により明らかになった。HOF TQ12-1 は、溶液中とは異なり黄色の弱い蛍光発光 ($\lambda_{em} = 550-600 \text{ nm}$, $\phi_F = 3.2\%$) を示した。さらに、これを塩酸蒸気に曝露すると、黄色から赤褐色へと直ちに变化し、塩酸蒸気を除くと除去に元の黄色へと戻った。拡散反射スペクトルを測定すると、塩酸に曝露することで 550-600 nm に新たな吸収帯が出現することが分かった。一方、塩酸蒸気への曝露により蛍光は著しく消光し、塩酸蒸気を除いた後もその蛍光強度はあまり回復せず、曝露履歴が残る酸応答性材料であることが分かった。

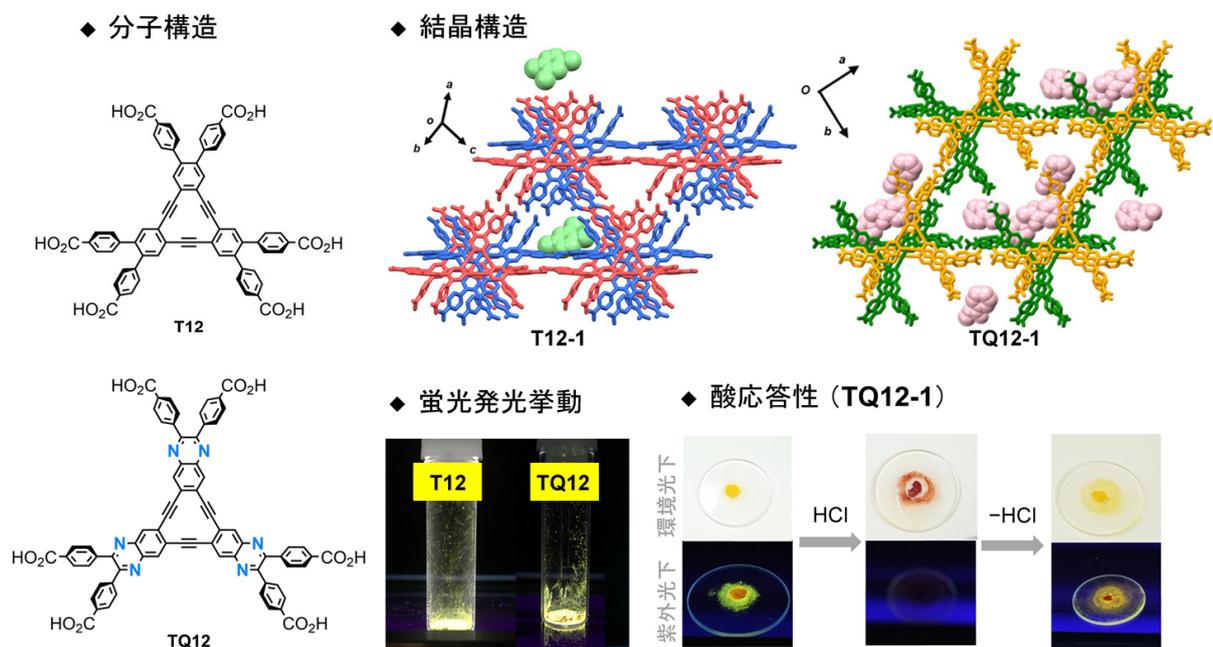


図 1. 水素結合性フレームワーク TQ12 と T12 との構築および蛍光発光の比較と TQ12-1 の塩酸への応答性。

・ BTTA の水素結合性フレームワークの構築と多孔性評価

ベンゾチアジアゾール (BT) は、高い蛍光量子収率を備えた効率的な発色団であるとともに、複素環式ユニットの強力な電子吸引能力、比較的高い還元電位を示すことから、その誘導体を用いて種々の有機半導体材料が開発されている。また近年、BT を基盤とした金属-有機構造体 (MOF) も盛んに研究され、適切な条件下で光化学的脱炭酸を引き起こすことが報告されている。本研究では BT の大きな双極子モーメント (4.8 D) に着目し、テトラカルボン酸 BTTA を基盤とした水素結合性多孔質構造体 (HOF) の構築を計画した。カルボキシ基の分子間水素結合に加え BT の双極子-双極子相互作用により、分子の配向を制御した高結晶結晶性 HOF が構築できると期待した。

BTTA は、4,7-ジブromo-2,1,3-ベンゾチアジアゾールと対応するボロン酸エステルとの Suzuki-Miyaura クロスカップリング反応とそれに続くカルボン酸エステルの加水分解により合成した。BTTA を高極性溶媒と芳香族炭化水素の混合溶媒を用いて結晶化することで、水素結合性

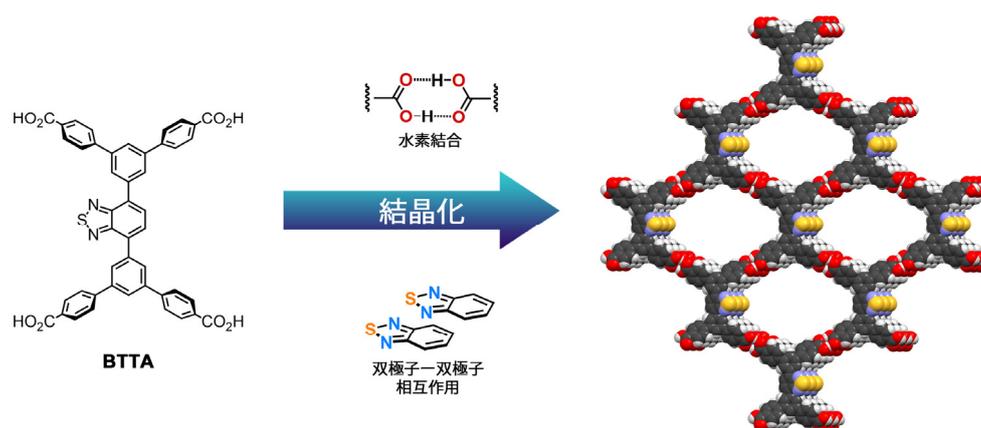


図2. ベンゾチアゾール誘導体 BTTA を用いた多孔質水素結合性有機フレームワーク(HOF)の構築.

2D ハニカムネットワークが BT 部位の双極子-双極子相互作用によって積層した層状 HOF **BTTA-1** を得た (図2)。**BTTA-1** の1次元チャンネル空間は $1.8\text{ nm} \times 2.1\text{ nm}$ のひし型開口部をもち、その空隙率は60%に及ぶ。HOF 内部に包接された溶媒を揮発性の高い溶媒へと置換した後、真空下で穏やかに加熱して溶媒分子を取り除き HOF を活性化した。粉末試料の粉末 X 線回折パターンから、活性化した HOF はそのハニカム構造を維持していることが分かった。低温下における窒素ガスの吸着実験より、活性化した HOF の Brunauer-Emmett-Teller 比表面積は $1000\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ を超えると見積もられた。

キーワード： 蛍光発光、多孔質材料、水素結合、結晶構造解析

研究経費 (R3 年度) の内訳

備品費	消耗品費	旅費	謝金	その他	合計
1,664,300 円	274,060 円	0 円	0 円	61,640 円	2,000,000 円

共同研究者等

(1) 共同研究者 (氏名・所属)

Abderrazzak Douhal・University of Castilla La Mancha・Professor

Boiko Cohen・University of Castilla La Mancha・Associate Professor

中村 貴義・北海道大学・電子科学研究所・教授

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))

鈴木 悠斗・基礎工学研究科・博士後期課程 2 年
Yang Zhuxi・北海道大学・博士後期課程 3 年
久保 遥・基礎工学研究科・博士前期課程 1 年
山口 真生・基礎工学研究科・博士前期課程 1 年
小林 茉由・基礎工学部・4 年
橋本 泰利・基礎工学部・4 年

発表論文等 (令和 4 年 3 月 31 日現在)

[雑誌論文]

1. M. R. di Nunzio, Y. Suzuki, I. Hisaki, A. Douhal, HOFs Built from Hexatopic Carboxylic Acids: Structure, Porosity, Stability, and Photophysics, *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *23*, 1929.

[著書]

特になし

[学会発表]

1. 小林 茉由, 桶谷 龍成, 久木 一朗, キノキサリン縮環デヒドロ[12]アヌレン誘導体を用いた水素結合性フレームワークの構築, 日本化学会第 102 春季年会 (オンライン開催, 2022 年 3 月 23 日)
2. 橋本 泰利, 桶谷 龍成, 久木 一朗, ピレンを基盤としたテトラカルボン酸誘導体の合成と共結晶化, 日本化学会第 102 春季年会 (オンライン開催, 2022 年 3 月 23 日)
3. 鈴木 悠斗, 桶谷 龍成, 久木 一朗, 周囲にナフチル基を導入した水素結合性有機フレームワークの構築と動的挙動, 日本化学会第 102 春季年会 (オンライン開催, 2022 年 3 月 23 日)
4. 山口 真生, 鈴木 悠斗, 桶谷 龍成, 久木 一朗, テトラフェニルエテン誘導体を基盤とした巨大空孔をもつ蛍光性水素結合性有機フレームワークの構築, 日本化学会第 102 春季年会 (オンライン開催, 2022 年 3 月 23 日)
5. Y. Suzuki, N. Tohnai, I. Hisaki, Construction of hydrogen-bonded organic frameworks with different stacking manner based on dibenzo[g,p]chrysene derivative, PacifiChem2021 (オンライン開催, 2021 年 12 月 20 日)
6. I. Hisaki, Stimuli-responsive Hydrogen-bonded Organic Frameworks, PacifiChem2021 (オンライン開催, 2021 年 12 月 20 日)

外部資金獲得状況・申請状況

本年度研究期間においては、外部資金の獲得・申請等は特になし。

参考となるHP等

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