

# 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4年4月～令和5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積させるため、「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、図1に示すビルディングブロック分子を用いて HOF を構築した。具体的には、(1) 代表的なイオノファーである 18-クラウン-6-エーテルを機能部位にもつヘキサカルボン酸 **3CT-18C6** を用いた HOF の構築とプロトン伝導性の評価、(2) 低対称性のフェナントロリン骨格を有するテトラカルボン酸 **CP-Phen** の幾何学的ミスマッチを利用した遊離水素結合部位をもつ HOF の構築とその物性評価、および、(3) 非化学量論的混和比のピレン/ヒドロピレン共結晶 HOF の構築を行った。以下、それぞれの研究内容について説明する。

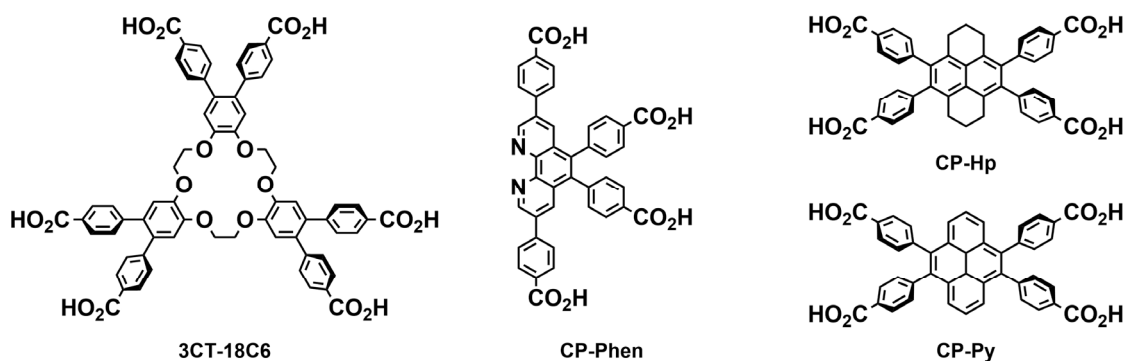


図1. 本研究で用いた一連のヘキサ/テトラカルボン酸誘導体.

### (1) HOF 3CT-18C6-I の構築とプロトン伝導性評価

我々はこれまでに、ジベンゾ 18-クラウン-6-エーテル骨格を有するテトラカルボン酸 **2CT-18C6** が無孔性ではあるものの水分子が1次元に配列した構造をもつ HOF を与えることを見出し、そのプロトン伝導性について報告している。本研究では、より多くの水素結合によって分子をネットワーク化し、より安定な多孔性 HOF を構築することを目的に、トリベンゾ 18-クラウン-6-エーテル

骨格を有するヘキサカルボン酸 **3CT-18C6** を用いて HOF の構築を行った。DMF/水/エタノール/2M-HCl (体積比:2/0.5/0.3/0.05) 混合溶媒を用いて **3CT-18C6** を 80 °C で再結晶し HOF **3CT-18C6-I** を良好な単結晶として得た (図 2a)。この HOF は、包接された溶媒を除去した後も、その多孔質構造を維持できる。**3CT-18C6-I** は、分子周囲に導入した 6 つのカルボキシフェニル基の分子間水素結合によってヘキサゴナルネットワーク 2 層シートを形成し、分子中の 3 つのベンゼン環はほぼ同一平面状にある。この 2 層シートが積層することによって HOF が構成されている。2 層シートの積層方向には 1 次元状のチャンネル空間が形成されており、そのチャンネルは 18C6 環をボトルネックとする徳利のような形状をもつ (図 2b)。高湿度下において **3CT-18C6-I** のプロトン伝導を測定したところ、相対湿度 98%におけるプロトン伝導度 (20 °C) はと  $1.12 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$  であった。この値は他の系と比較しても特筆するような値ではないが、水分子 1 つ分の幅しかもたない 18C6 ボトルネックを経由したプロトン輸送であり、その特異なチャンネル構造と物性の相関に興味もたれる。複数の温度下において測定したプロトン伝導度を基にしたアレニウスプロットより **3CT-18C6-I** のプロトン伝導の活性化エネルギーは 0.27 eV と求められた。これより、水分子で満たされた 1 次元チャンネル内を Grotthus 機構によってプロトンが伝導していることが示唆された。

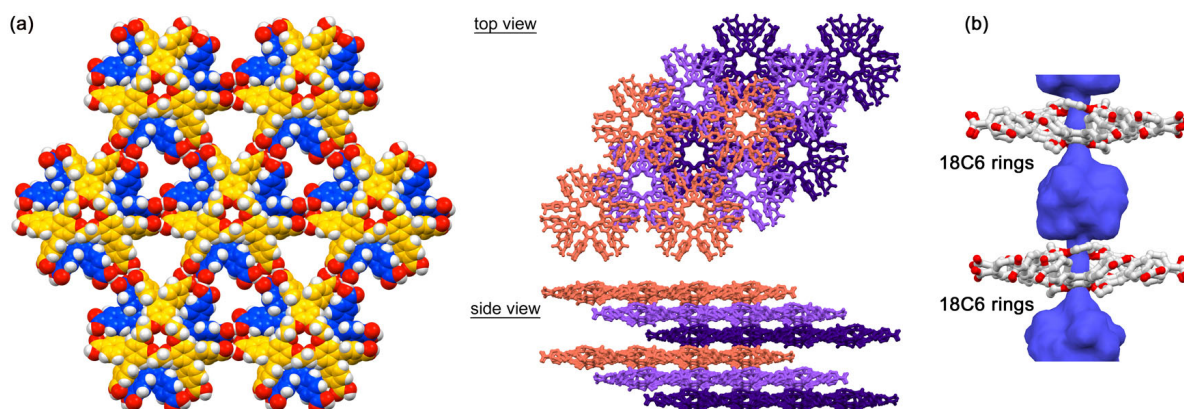


図 2. (a) HOF **3CT-18C6-I** の層状結晶構造と、(b) 18C6 環状部位をボトルネックにもつ 1D チャンネル空間。

## (2) HOF CP-Phen-1 の構築と物性評価

対称性が低い分子骨格に水素結合基を導入した分子を自己集合させると、分子の幾何学的な制約のために分子ネットワークの構築に関与できない余剰の水素結合基が生じる場合がある。この余剰官能基は、HOF の内部空間において、分子を包接するための認識部位として機能する可能性がある (図 3a)。このような仮説のもと、フェナントロリン骨格をもつテトラカルボン酸 **CP-Phen** を用いて HOF の構築を行った。その結果、カルボキシ基が互いに水素結合する際の幾何学的構造のミスマッチによって、4 つのカルボキシ基の内の 1 つがフレームワークの形成に関与せず、分子を包接するための認識部位として機能していることがわかった (図 3b)。本 HOF は、溶媒分子の除去とともに多孔性を失うが、本系で示された“幾何学的ミスマッチ”は、機能性 HOF の新たな設計戦略として有用であることが示唆された。

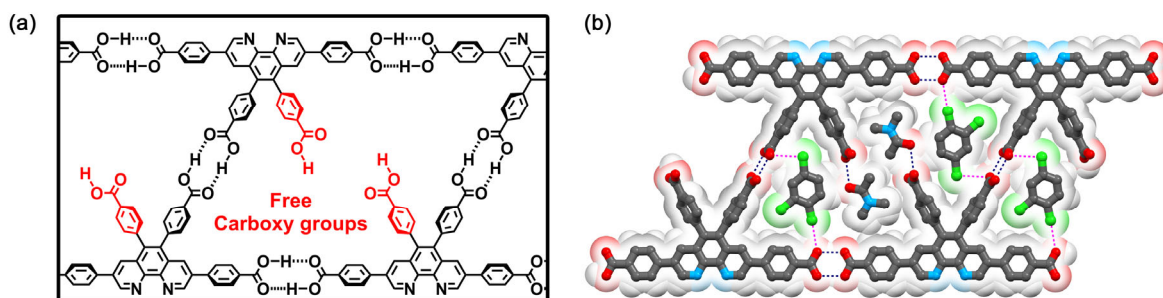


図 3. (a) CP-Phen が形成する水素結合性 1D ラダーモチーフと、(b) CP-Phen-1 の結晶構造. 幾何学ミスマッチによって空孔内部に遊離カルボキシ基が生成し、高極性の *N,N*-ジメチルアセタミド分子を水素結合によって捕捉している.

### (3) 不定組成比をもつ共結晶 HOF の構築

有機化学において「再結晶」の操作は、不純物を取り除く精製手段として用いられるように、異なる分子を任意の割合で混合して結晶化し、同一の共結晶構造へと収斂させることは未だに困難である。本研究では、任意の割合で形成できる共結晶化について知見を得るために、蛍光発光性のピレン **Py** とその類縁体であるヘキサヒドロピレン **Hp** のテトラカルボン酸からなる共結晶 HOF の構築を行い、その概念実証を行った(図 4)。親化合物の **Hp** と **Py** は構造にわずかな違いしかないが、いかなる混合比においても共結晶を与えなかった。一方、それらのカルボン酸誘導体 (CP-Hp, CP-Py) は、分子間水素結合によりネットワーク構造を形成し、共結晶を与えることが分かった。共結晶の構造解析における原子占有率の最適化によって、結晶中における CP-Hp の割合 ( $y$ ) を求めることができた。様々な CP-Hp の割合 ( $x$ ) に調整した混合溶媒から共結晶を作成し、それらの単結晶を構造解析した結果、化合物の溶解度が影響して、共結晶中の CP-Hp の割合  $y$  は溶液中の割合  $x$  よりもやや小さくなる傾向にあるものの、ほぼ任意の割合で共結晶を調製できることが明らかになった。また単結晶一粒ずつを用いて顕微ラマン分光を行い、単結晶中で CP-Hp と CP-Py は不均一に分布していることが示唆された。

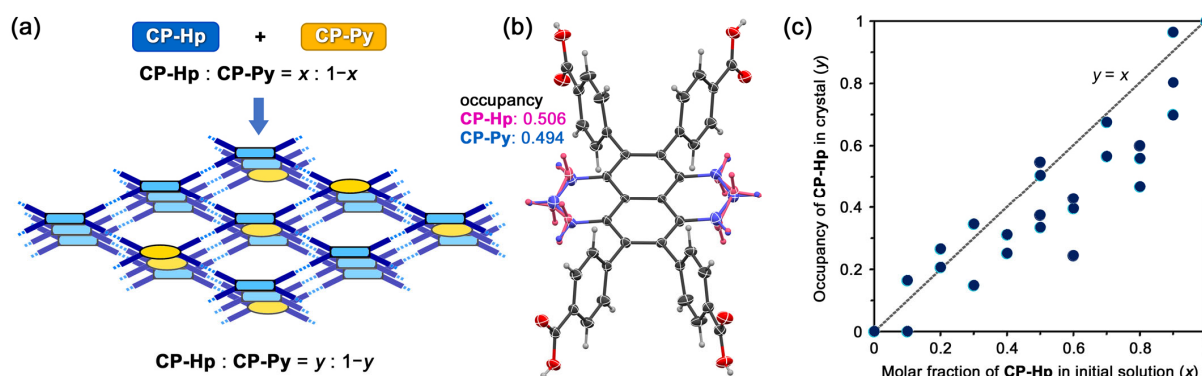


図 4. (a) CP-Hp と CP-Py の共結晶化の概念図、(b) 共結晶の構造解析による組成の決定、(c) 溶液中およびその溶液から得られた単結晶中での組成比の関係( $x, y$  はそれぞれ溶液中および結晶中の CP-Hp の割合).

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
182,325 円	325,635 円	84,450 円	0 円	82,590 円	675,000 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

高橋 仁徳・北海道大学・電子科学研究所・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））

鈴木 悠斗・基礎工学研究科・博士後期課程 3 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 2 年

山口 真生・基礎工学研究科・博士前期課程 2 年

山口 友菜・基礎工学研究科・博士前期課程 2 年

橋本 泰利・基礎工学研究科・博士前期課程 1 年

### 発表論文等（令和 4 年 3 月 31 日現在）

[雑誌論文]

1. M. d. I. H. Tomás, M. Yamaguchi, B. Cohen, I. Hisaki, A. Douhal, Deciphering the Ultrafast Dynamics of a New Tetraphenylethylene Derivative in Solutions: Charge Separation, Phenyl Rings Rotation and C=C Bond Twisting, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2023**, *25*, 1755–1767.
2. Y. Suzuki, M. Yamaguchi, R. Oketani, I. Hisaki, Isomeric Effect of Naphthyl Spacers on Structures and Properties of Isostructural Porous Crystalline Frameworks, *Mater. Chem. Front.* **2023**, *7*, 106–116.
3. T. Hashimoto, R. Oketani, M. Nobuoka, S. Seki, I. Hisaki, Single Crystalline, Non-stoichiometric Cocrystals of Hydrogen-Bonded Organic Frameworks, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202215836.
4. X. Chen, R.-K. Huang, K. Takahashi, S.-i. Noro, T. Nakamura, I. Hisaki, A Proton Conductive Porous Framework of an 18-Crown-6-Ether Derivative Networked by Rigid Hydrogen Bonding Modules, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202211686.
5. Z. Yang, T. Hashimoto, R. Oketani, T. Nakamura, I. Hisaki, Geometrically Mismatched Hydrogen-bonded Framework Composed of Tetratopic Carboxylic Acid, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202201571.

6. Z. Yang, A. Saeki, A. Inoue, R. Oketani, K. Kamiya, S. Nakanishi, T. Nakamura, I. Hisaki, Slip-Stacking of Benzothiadiazole Can Provide a Robust Structural Motif for Porous Hydrogen-bonded Organic Frameworks, *Cryst. Growth Des.* **2022**, *22*, 1172–4479.
7. M. Kobayashi, H. Kubo, R. Oketani, I. Hisaki, Quinoxaline-annelated Hexadehydro[12]annulene: Use of A New Building Block to Construct a Hydrogen-bonded Hexagonal Molecular Network, *CrystEngComm*, **2022**, *24*, 5036–5040.

[著書]

特になし

[学会発表]

1. 久保遥, 桶谷龍成, 久木一朗, 水素結合の組み換えを伴う多孔質構造体の単結晶構造転移, 第19回ホスト・ゲスト・超分子化学シンポジウム (岡山大学, 2022年6月4日)
2. 山口友菜, 桶谷龍成, 久木一朗, ジメチルジヒドロピレン誘導体を用いた層状多孔性フレームワークの構築, 第19回ホスト・ゲスト・超分子化学シンポジウム (岡山大学, 2022年6月4日)
3. Y. Suzuki, N. Tohnai, N. Matsubayashi, A. Douhal, I. Hisaki, Construction of Four Isostructural Hydrogen-bonded Organic Frameworks by hexaazatriphenylene derivatives with expanded pores, The Inaugural OU-WUT joint symposium on physical organic chemistry 2022 (ワルシャワ工科大学, ポーランド, 2022年7月1日)
4. Y. Suzuki, N. Tohnai, N. Matsubayashi, A. Douhal, I. Hisaki, Construction of Isostructural Hydrogen-bonded Organic Frameworks by hexaazatriphenylene derivatives with expanded pores, The 19th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA19), (ワルシャワ大学, ポーランド 2022年7月6日)
5. 糟谷昂毅, 桶谷龍成, 久木一朗, ジメチルジヒドロベンゾ[e]ピレン誘導体を基盤とした光に応答する水素結合性分子集合体の構築, 第32回基礎有機化学討論会 (京都パルスプラザ, 2022年9月20日)
6. H. Kubo, R. Oketani, I. Hisaki, Single-Crystalline Transformation of H-bonded Organic Framework Composed of an X-shaped molecule, The 17th Conference of the Asian Crystallographic Association (AsCA2022) (済州, 韓国, 2022年10月30日)
7. 久保遥, 桶谷龍成, 久木一朗, オルトビス(カルボキシフェニル)置換 X 型分子を用いた水素結合性フレームワークの構築と構造転移機構の解明, 日本結晶学会年会 (関西学院大学, 2022年11月26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/>