

令和5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 (予定)

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)

テルフェニル側鎖をもつ **CTPE** およびジエチニルビフェニル架橋大環状分子 **BPEx** を合成し、これらを用いて大空孔径の包接空間を有する蛍光発光性の多孔質分子結晶を構築した。これらの結晶構造、熱安定性、および光物性を明らかにした。

(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

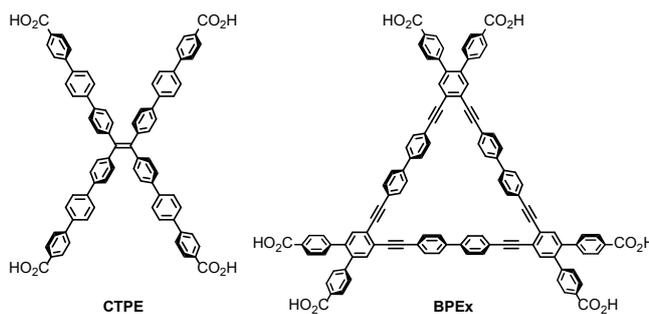


図 1. HOF の構成分子.

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た HOF の構築と物性評価に取り組んだ。具体的には、(1) テトラアリーレエテン誘導体 **CTPE** を用いた大空孔径の包接空間をもつ蛍光発光性 HOF を構築した。同様に (2) 大環状分子 **BPEx** を用いて HOF を構築した。以下、それぞれの結果を述べる。

(1) HOF CTPE-1 の構築： **CTPE** を *N,N*-ジメチルアニリン (DMA_{ni}) と *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) の混合溶液から再結晶することによって溶媒和した HOF **CTPE-1(DMA_{ni})** の単結晶を得た。この HOF は、**CTPE** がカルボキシ基の水素結合によって *sql*-トポロジーのシート構造を形成し、このシートがほぼ真上に積み重なった構造をもつ。1次元チャンネルは 33.8 Å × 55.2 Å の菱形の開口部をもつ。**CTPE-1(DMA_{ni})** は DMA_{ni} の沸点より高い 250 °C 程度まで加熱した状態でも元の X 線回折ピークを維持したが、活性化後に行った窒素および二酸化炭素の吸着実験では期待した吸着挙動を示さなかった。これらの結果は、活性化によって一部の多孔質構造は残存しているものの、大部分では無孔質のアモルファス固体へと転移していることを示している。HOF

CTPE-1(DMAni) に包接された DMAni が HOF の蛍光分光を阻害したため、分光は DMAni を含まないアモルファス固体を用いて行った。固体状態で **CTPE** は、415 nm に吸収極大をもち 350 nm に肩をもつ吸収スペクトルと、525 nm に発光極大をもつ蛍光スペクトルを与えた。大きくストークスシフトした発光バンドは、分子ユニット間の速い (<15 ps) ICT と比較的遅い PT (90 ps) に由来すると考えられた。

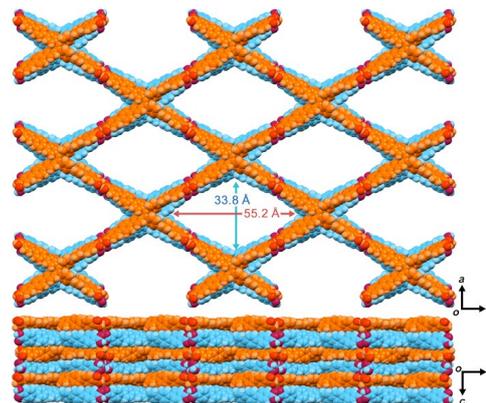


図 2. HOF CTPE-1(DMAni) の結晶構造。

(2) HOF BPEx-1 の構築： 我々はこれまでに 3 回対称

性の環状骨格を有するヘキサカルボン酸誘導体が、環状水素結合モチーフ (PhT) を経てヘキサゴナルネットワークシートを形成し、これが反転しながら積層することによって層状の多孔質結晶を与えることを見出している。しかし、シート内の大きな空孔は積層することによって細分化され、また積層構造の熱的安定性も低かった。そこで本研究では、シートが反転しながら積層しても大きな空孔径を維持できるように PhT モチーフと同じ形状と大きさの π 共役環状骨格をもつ **BPEx** を基盤として HOF を構築することを着想した(図 3a)。3 回対称性の大環状骨格をもつ **BPEx** を合成し、DMF と 1,2,4-トリクロロベンゼン (TCB) の混合溶液から再結晶することによって溶媒和した HOF **BPEx-1 (TCB)** の単結晶を得た。X 線構造解析の結果、**BPEx** は、開口径 28.7 Å × 24.9 Å をもつ 6 角形状の空孔を含む 3 種類の空孔をもったヘキサゴナルネットワークシートを形成しこのシートが反転して積層した、層状 HOF を与えることが明らかになった (図 3b)。PhT モチーフと環状骨格がややずれながらも大きく重なって積層することにより、空孔を細分化することなく 25.8 Å × 24.0 Å の大きなチャンネル開口部が維持されていることは注目に値する。活性化された HOF **BPEx-1** は溶液よりも 48 nm ほど長波長シフトした 419 nm と 442 nm 極大をもつ蛍光スペクトルを示した。HOF **BPEx-1** は 290 °C までその多孔質構造を維持できることが温度可変 X 線回折実験から示唆されたが、その構造は予想以上にもろく、活性化の途中あるいはその後の取り扱いにおいて部分的に多孔質構造が壊れていることがガス吸着実験から明らかになった。見積もられた BET 比表面積 (590 m² g⁻¹) は、他の同等の HOF よりもかなり小さい。今後、HOF の安定性を向上させるための、より適切な分子設計が必要である。

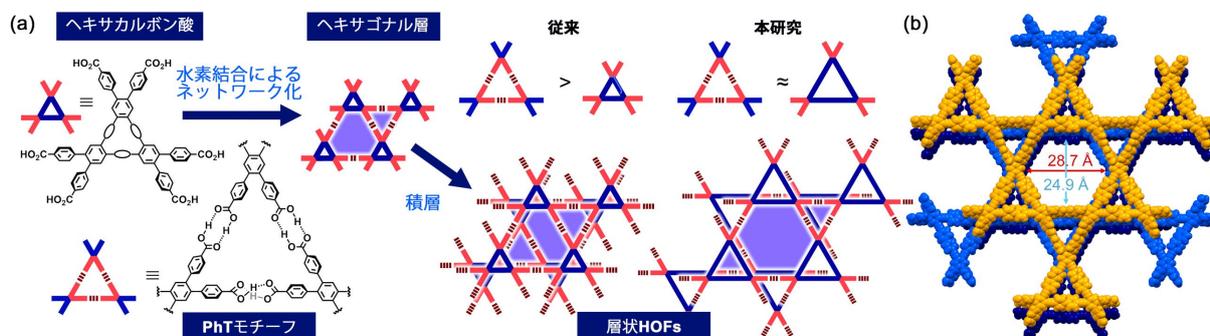


図 3. (a) 水素結合 PhT モチーフと大環状構造の構造同期による大空孔径 HOF の構築戦略. (b) HOF **BPEx-1** の結晶構造。

研究経費（R5年度）の内訳：

備品費	消耗品費	旅費	謝金	その他	合計
77,429 円	818,879 円	0 円	0 円	3692 円	900,000 円

共同研究者等：

(1) 共同研究者（氏名・所属）

Abderrazzak Douhal・University of Castilla – La Mancha

Boiko Cohen・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

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

糟谷昂毅・大阪大学大学院基礎工学研究科・博士前期課程 2 年

吉村大暉・大阪大学大学院基礎工学研究科・博士前期課程 2 年

田中那樹・大阪大学大学院基礎工学研究科・博士前期課程 2 年

発表論文等（令和 6 年 3 月 31 日現在）：

[雑誌論文]

1. H. Yoshimura, R. Oketani, M. Naruoka, N. Tohnai, I. Hisaki, A Hydrogen-bonded, Hexagonally-networked, Layered Framework with Large Aperture Designed by Structural Synchronization of a Macrocyclic and Supramolecular Synthon. *Precision Chem.* under revision.
2. M. Yamaguchi, M. d. l. H. Tomás, A. Fujiwara, R. Oketani, K. Okubo, K. Oka, N. Tohnai, A. Douhal, I. Hisaki, An Expanded Hydrogen-bonded Organic Framework Formed by A Tetrakis(terphenyl)ethene Derivative, *Bull. Chem. Soc. J.* **2024**, 97, uoae004.
3. Y. Suzuki, I. Hisaki, Structural Details of Carboxylic Acid-based Hydrogen-bonded Organic Frameworks (HOFs), *Polym. J.* **2024**, 56, 1–16.
4. M. d. l. H. Tomás, M. Yamaguchi, B. Cohen, I. Hisaki, A. Douhal, Photocyclization Reaction and Related Photodynamics in the Photoproducts of a Tetraphenylethylene Derivative with Bulky Substituents: Unexpected Solvent Viscosity Effect. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2023**, 25, 18874–18888.
5. T. Hashimoto, R. Oketani, A. Inoue, K. Okubo, K. Oka, N. Tohnai, K. Kamiya, S. Nakanishi, I. Hisaki, Statically and Dynamically Flexible Hydrogen-bonded Frameworks Based on 4,5,9,10-Tetrakis(4-carboxyphenyl)pyrene. *Chem. Commun.* **2023**, 59, 7224–7227.
6. Y. Yamaguchi, K. Kasuya, R. Oketani, I. Hisaki, Construction of Hydrogen-bonded Crystalline Frameworks Using Tetrakis(carboxyphenyl)dimethyldihydropyrene Derivative. *Chem. Lett.* **2023**, 52,

542–545.

〔著書〕

特になし

〔学会発表〕

1. 橋本泰利, 桶谷龍成, 久木一朗, Structural transformation of hydrogen-bonded organic frameworks based on pyrene derivative. 第 72 回高分子学会年次大会, 高崎, 2023 年 5 月 25 日
2. 吉村大暉, 桶谷龍成, 久木一朗, ジエチニルビフェニル架橋大環状分子を基盤としたヘキサゴナルネットワーク層状 HOF の構築. 第 20 回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム, 八王子市, 2023 年 6 月 17 日
3. 糟谷昂毅, 桶谷龍成, 久木一朗, Construction of light-responsive hydrogen-bonded supramolecular networks based on dimethyldihydrobenzo[e]pyrene derivatives. The 13th SPSJ International Polymer Conference, 札幌市, 2023 年 7 月 21 日
4. 吉村大暉, 桶谷龍成, 久木一朗, A layered assembly of hydrogen-bonded hexagonal low-density network based on a macrocyclic molecule. The 13th SPSJ International Polymer Conference, 札幌市, 2023 年 7 月 21 日
5. 田中那樹, 桶谷龍成, 久木一朗, Construction of hydrogen-bonded, ladder-shaped, porous structures using a low-symmetric tricarboxylic acids. The 13th SPSJ International Polymer Conference, 札幌市, 2023 年 7 月 21 日
6. 久保遥, 桶谷龍成, 久木一朗, Deciphering the effect of pore size on transformation of hydrogen-bonded organic frameworks. IUCr 2023 (26th Congress and General Assembly of The International Union of Crystallography), メルボルン, オーストラリア, 2023 年 8 月 28 日
7. 糟谷昂毅, 桶谷龍成, 久木一朗, ジメチルジヒドロベンゾ[e]ピレン誘導体を用いた光応答性超分子ネットワークの構築, 第 33 回基礎有機化学討論会, 岡山, 2023 年 9 月 13 日
8. 糟谷昂毅, 桶谷龍成, 石割文崇, 佐伯昭紀, 久木一朗, ジメチルジヒドロベンゾ[e]ピレン誘導体を用いた光に応答する単結晶性有機フレームワークの構築. 第 31 回有機結晶シンポジウム, 吹田, 2023 年 11 月 3 日
9. 吉村大暉, 桶谷龍成, 久木一朗, ジエチニルビフェニル架橋大環状分子を基盤とした低密度ヘキサゴナルネットワーク層状 HOF の構築. 第 31 回有機結晶シンポジウム, 吹田, 2023 年 11 月 3 日
10. 糟谷昂毅, 桶谷龍成, 石割文崇, 佐伯昭紀, 久木一朗, Construction of light-responsive single-crystalline organic frameworks of dimethyldihydrobenzo[e]pyrene linked by hydrogen bonds. 2023 Taiwan-Japan Bilateral Workshop, 台南, 台湾, 2023 年 12 月 11 日
11. 久木一朗, π 共役電子系化合物のカルボン酸誘導体が織りなす分子集合. 第 16 回有機 π 電子系シンポジウム, 兵庫, 2023 年 12 月 16 日
12. 久木一朗, A Structural Quest for Porous Molecular Crystals, 2023 Taiwan-Japan Bilateral Workshop, 台南, 台湾, 2023 年 12 月 11 日
13. 久木一朗, 水素結合で分子配列を制御した多孔質ネットワーク結晶, 高分子討論会, 高松, 2023 年

9月27日

[その他]

特になし

外部資金獲得状況・申請状況：

1. 池谷科学技術振興財団 2023 年度
2. 学術変革領域 A 「高密度共役の科学」公募班 2023–2024 年度

参考となる HP 等：

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