

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 4 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04591

研究課題名(和文) 高次超分子シントンの探求による 電子系機能分子の精密集積プログラミング

研究課題名(英文) Construction of Precisely-programed Assemblies of pi-Conjugated Molecules through High-ordered Supramolecular Synthons

研究代表者

久木 一郎 (Hisaki, Ichiro)

大阪大学・工学研究科 助教

研究者番号：90419466

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：有機分子を基盤としたデバイスは、化学の領域から技術の領域へと飛躍的な発展を遂げており、分子配列を精密に制御することの重要性が増している。しかし、計算化学や「超分子シントン法」のみでは、要求される精度を達成することは容易ではない。本研究では、より効果的な高次分子集合モチーフを開発することで、電子系機能分子が精密に配列制御された分子集合体を構築することを目的とした。その結果、カルボキシル基という古典的な水素結合基であっても、その結合配列を高次にプログラム化することによって、狙い通りの分子集合体が構築できることを示した。共役分子を用いた種々のフレームワークを構築し、その物性を明らかとした。

研究成果の概要(英文)：Precise control of molecular arrangements in solid state materials is getting important due to recent development of organic devices. To date, the arrangement design has been conducted based on computational calculation and the supramolecular synthon approach. However, it still remain difficult to control the arrangements precisely. In this study, we applied a high-ordered supramolecular synthon composed of 4,4'-dicarboxy-o-terphenyl moiety to construct supramolecular architectures possessing both well-designed structures and spaces. We constructed porous layered materials constructed by lamination of a two-dimensionally networked low density sheet composed of a C3-symmetric pi-conjugated planar or bowl-shaped molecules. We also achieved significantly robust porous frameworks, which retain not only permanent porosity but single-crystallinity after activation, enabling precise structural characterization and property evaluation on a single crystal.

研究分野：構造有機化学

キーワード：水素結合性有機フレームワーク 有機結晶 パイ共役電子系 多孔質材料 水素結合 分子配列制御  
構造有機化学 結晶工学

### 1. 研究開始当初の背景

容易な成型加工プロセスや用途に応じた修飾の容易さから有機 $\pi$ 電子系分子を利用したエレクトロニクスの研究が活発化し、機能性分子の集合構造(結晶構造)のさらなる精密設計・高度な制御が求められている。しかし、固体中では van der Waals 力などの弱い分子間相互作用が、分子配列に対して大きく影響を与えるため、高価な計算化学的手法を用いても分子構造から結晶構造を正確に予測することは、研究開始当時の段階では困難であった。一方、明確な指向性を持ち、その相互作用様式が容易に予測できる官能基を「シントン」としてあらかじめ分子内に配置することによって隣接する分子を予想通りに配列させる「超分子シントン法」が 1995 年に G. R. Desiraju らによって提案されている。超分子シントンによる明快な結合様式と、シントンを架橋する分子骨格「テクトン」によって、繰り返し構造が比較的単純な分子性結晶・超分子構造体の設計が比較的高い精度で可能になった。

しかし、所望の分子集合を構築するためのプロセスにおいて未だに、高次の周期構造モチーフの制御が未踏の空白域として残っており、複雑化する機能性分子集積体の構築に対応しきれていないのが現状であった。

### 2. 研究の目的

上記のような背景のもと我々は、「高次超分子シントン」を体系化して理解し、これを自由に設計できる必要があると考えた。この「高次超分子シントン」を鋳型にもちいて、任意の機能性分子を狙った通りの高次超分子集積構造へと、高い確率で収束させることができる汎用性の高い結晶デザイン戦略の確立を目的とした。

### 3. 研究の方法

- (1) Cambridge Structural Database (CSD)を調べ、既存の一次の超分子シントンが共同的に働くことによって特定の幾何構造に集積するネットワーク構造を設計した。
- (2) 種々の $\pi$ 共役電子系と、水素結合部位とを複合化することによってビルディングブロックを設計・合成した。
- (3) 合成したビルディングブロックを結晶化・構造解析し、高次超分子シントンが機能しているか確認した。
- (4) 得られた超分子集積体の熱重量分析により、ネットワーク構造の安定性や、包接された結晶溶媒に関する情報を得た。
- (5) 構築した超分子集積体の機能性を評価した。

### 4. 研究成果

- (1)  $C_3$ 対称 $\pi$ 共役電子系による水素結合性低密度ヘキサゴナルネットの構築。  
 $\pi$ 共役電子系化合物の2次元ネットワーク構造が積層した多孔性層状構造体は、化学種

の分離・貯蔵に加え光電子材料の観点からも興味深い。特に水素結合でネットワーク化した構造体は、再結晶などの簡便な方法で単結晶が得られ、さらに水素結合の可逆的な形成・解離による構造柔軟性をも期待できる。しかし、これは同時に構造の脆弱性も示唆している。弱い水素結合で低密度な多孔性構造体を形成するのは困難であるというのが一般の認識である。

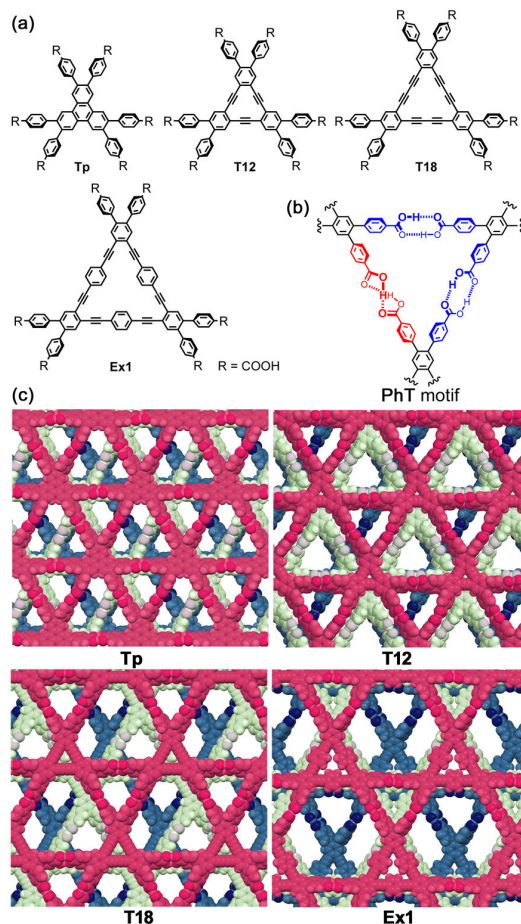


図1. 種々の3回対称性 $\pi$ 共役電子系を用いた水素結合性層状多孔質構造の構築. (a) 分子構造. (b) 高次水素結合モチーフ. (c) それぞれの分子から形成された多孔質構造の結晶構造.

これに関して我々は、4,4'-dicarboxy-*o*-terphenyl (4,4'-DCT) 部位を、水素結合モジュールとして導入した一連の3回対称性環状共役化合物を設計した(図1a)。Tp、T12、T18 および Ex1 は、4,4'-DCT のカルボキシル基が共同的に水素結合することによって phenylene triangle (PT)モチーフ(図1b)を形成し、水素結合性の多孔性2次元ヘキサゴナルシート積層構造を与えた(図1c)。これらの積層構造の空隙部に包接された溶媒分子を除去したところ、構造変化は伴うものの Tp と T12 では依然として高い結晶性を保持しており、ガス吸着実験から多孔性を維持していることが分かった。これらの構造は、粉末X線解析および計算化学を用いた結晶構造予

測法によって同定・推定に成功した。

(2) 多孔性ヘキサゴナルネットワーク構造を足場としたフラーレンの配列制御。

6 箇所に 4-カルボキシフェニル基を有するドデカデヒドロトリベンゾ[18]アヌレン誘導体 **T18** と  $C_{60}$  とを、*N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)と *o*-ジクロロベンゼン(*o*DCB)の混合溶媒に溶解させ 50 度で静置させることによって、2 種類の包接結晶 **T18-C60-1** と **T18-C60-2** を同時に得た。これらの結晶構造は、単結晶構造解析によって明らかにした。

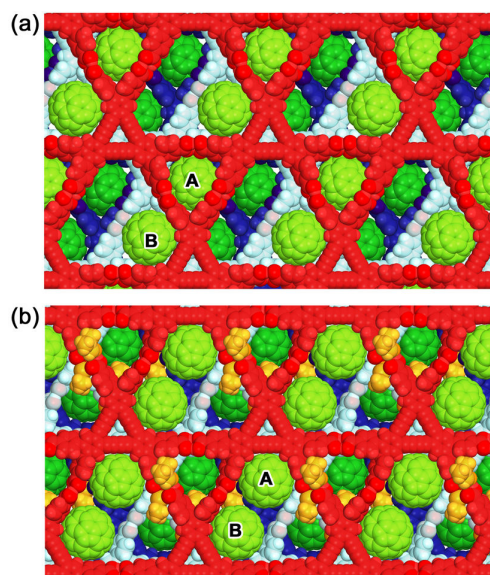


図 2. (a) **T18-C60-1** と (b) **T18-C60-2** の結晶構造。

**T18-C60-1** と **T18-C60-2** は共に類似したネットワーク積層構造をもつ。前者では包接された  $C_{60}$  分子はひとつずつが隔離されて配列している (図 2a)。一方、後者では近接した 2 つの  $C_{60}$  分子 (中心間距離: 1.15 nm) を単位として隔離されて配列している。本配列は、三角状の水素結合モチーフに 2 分子の DMF が介入して、包接空間を微調整することによって達成されている (図 2b)。このように多孔性ヘキサゴナルネットワーク構造積層体は、機能性分子を特異配列させる足場として有用であることが示された。本系の  $C_{60}$  分子の配列は、構成分子数が明確に規定された  $C_{60}$  クラスターの規則配列の最少例という点で非常に興味深く、今後は本系の光電子物性の解明が待たれる。

(3) ヘキサアザトリフェニレンを基盤とした水素結合性の単結晶多孔質フレームワークの構築。

有機分子を水素結合で組み上げた多孔質材料は、簡便な形成工程で高結晶性の構造体を得られるため興味が持たれるが、空間活性化後の構造の脆弱性が問題である。これに対して我々は、6 箇所にカルボキシフェニル基を導入したヘキサアザトリフェニレン誘導体 (**CPHAT**, 図 3a) が、らせん状の水素結合モチーフ (図 3b) によって 3 次元状にネ

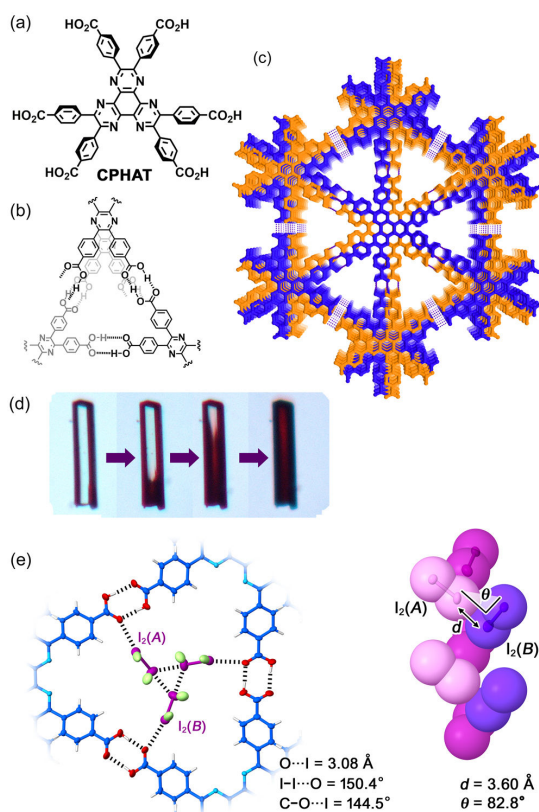


図 3. (a) **CPHAT** の分子構造. (b) らせん状の水素結合モチーフ. (c) 多孔質フレームワークの結晶構造. (d) 多孔質単結晶へのヨウ素の導入. (e) 包接されたヨウ素分子の結晶構造解析結果。

ットワーク化した多孔質構造体を与えることを見出した (図 3c)。興味深いことに、本構造体は空間内の溶媒分子を除去しても多孔性および単結晶性が維持される極めて剛直なフレームをもつ。活性化後の多孔質構造体 (**CPHAT-1a**) は、二酸化炭素に対して I 型の等温線を与える吸着挙動を示す。またチャンネル内のカルボキシル基とのハロゲン結合によってヨウ素を効果的に吸着できることを単結晶 X 線構造解析より明らかにした (図 3d, 3e)。以上の結果は、剛直で安定な多孔性構造体を構築するための結合として、カルボキシル基の 2 量化のような単純な水素結合も利用できることを示している。

(4) バッキーボウル (スマネン) を基盤とした水素結合性有機フレームワークの構築。

これまで構築してきた高次水素結合ネットワーク構造体は、平面状のビルディングブロックのみを用いてきた。しかし、湾曲したパイ系は、その非平面構造に由来する特異な物性を示すことが知られており、それらの超分子ネットワーク構造に興味を持たれる。

スマネンに 4,4'-DCT 基を導入した  $C_3$  対称性ビルディングブロック **CPSM** を合成・結晶化したところ、水素結合によってネットワーク化した 2 種類の興味深い超分子構造が明らかとなった (図 4)。

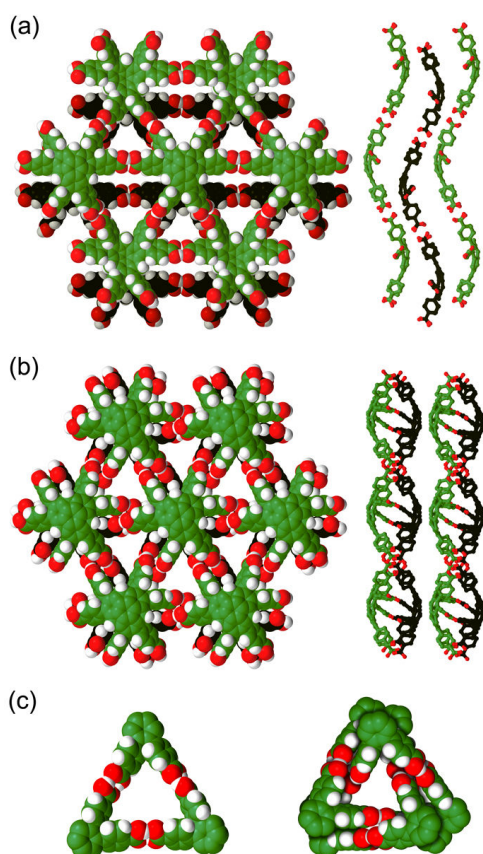


図4. 高次水素結合でネットワーク化したボウル状パイ共役電子系スマネンの結晶構造。(a) CPSM-1. (b) CPSM-2. (c) CPSM-1の環状水素結合モチーフ(左)と CPSM-2の三つ葉結び目状水素結合モチーフ(右).

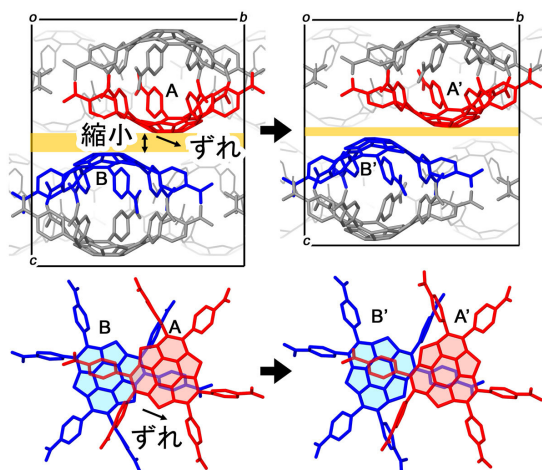


図5. 高圧下(970 MPa)で観測された CPSM-2における異方的な層間の11%の縮小. 凸凹のある表面同士がずれ込むことにより層間距離が減少する.

CPSM-1は、ボウル骨格を歪ませることによって、平面系と同様の高次環状水素結合モチーフを形成し、波状のヘキサゴナルネットワークの積層構造を与えた。一方、CPSM-2は、ボウル同士の開口部が向かい合ったハンバーガー型の2量体を形成し、その2量体が

三つ葉結び目状の高次水素結合モチーフで連結されて二次元状ヘキサゴナルネットワークを与えた。CPSM-2において、分子のネットワーク化によるボウル骨格のひずみは無い。興味深いことに、CPSM-2の単結晶に静水圧を印加すると、ネットワーク構造の積層方向において異方的に縮小することが分かった(図5)。970 MPaの加圧下では11%の縮小が観測された。この層間の縮小は、ボウル状パイ電子系によって形成される凸凹な表面をもった層間での“ずれ込み”によって起こることが高圧下での単結晶構造解析により明らかになった。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 24 件)

- ① [Ichiro Hisaki](#),\* Nobuaki Ikenaka, Seiji Tsuzuki, [Norimitsu Tohnai](#), “Sterically Crowded Hydrogen-Bonded Hexagonal Network Frameworks” *Mater. Chem. Front.* **2018**, 2, 338–346.  
DOI: 10.1039/c7qm00544j
- ② Eduardo Gomez, Mario Gutierrez, Miquel Moreno, [Ichiro Hisaki](#),\* Schoichi Nakagawa, Abderrazzak Douhal,\* “Spectroscopy and Dynamics of Dehydrobenzo[12]annulene Derivatives Possessing Peripheral Carboxyphenyl Groups: Theory and Experimental” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, 20, 7415–7427.  
DOI: 10.1039/C7QM00544J
- ③ [Ichiro Hisaki](#),\* Hideaki Toda, Hiroyasu Sato,\* [Norimitsu Tohnai](#), Hidehiro Sakurai\* “Hydrogen-bonded Hexagonal Buckybowl Framework” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 15294–15298.  
DOI: 10.1002/anie.201708115
- ④ Hongliang Dai, Shuai Wang, [Ichiro Hisaki](#),\* Shoichi Nakagawa, Nobuaki Ikenaka, Ke Deng,\* Xunwen Xiao,\* Qingdao Zeng\* “Self-assembly of a  $C_3$ -Symmetric  $\pi$ -Conjugated Molecules Family on Surface Studied by STM: Two-Dimensional Multi Nanoporous Frameworks” *Chem. Asian J.* **2017**, 12, 2558–2564.  
DOI: 10.1002/asia.201700749
- ⑤ [Ichiro Hisaki](#),\* Nobuaki Ikenaka, Eduardo Gomez, Boiko Cohen, [Norimitsu Tohnai](#), Abderrazzak Douhal\* “Hexaazatriphenylene-Based, Hydrogen-Bonded Organic Framework with Permanent

- Porosity and Single-Crystallinity” *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 11611–11619.  
DOI: 10.1002/chem.201701893
- ⑥ Ichiro Hisaki,\* Nur Qadya Emilyya Affendy, Norimitsu Tohnai, “Precise Elucidations on Stacking Manners of Hydrogen-Bonded Two-Dimensional Organic Frameworks Composed of X-Shaped  $\pi$ -Conjugated Systems” *CrystEngComm* **2017**, *19*, 4892–4898.  
DOI: 10.1039/C7CE00183E
- ⑦ Ichiro Hisaki,\* Shoichi Nakagawa, Hiroyasu Sato, Norimitsu Tohnai, “Alignment of Paired Molecules of  $C_{60}$  within a Hexagonal Platform Networked through Hydrogen-Bonds” *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9781–9784.  
DOI: 10.1039/C6CC04310K
- ⑧ Ichiro Hisaki,\* Shoichi Nakagawa, Nobuaki Ikenaka, Yutaka Imamura, Michio Katouda, Motomichi Tashiro, Hiromu Tsuchida, Tomoki Ogoshi, Hiroyasu Sato, Norimitsu Tohnai, Mikiji Miyata, “A Series of Layered Assemblies of Hydrogen-Bonded, Hexagonal Networks of  $C_3$ -Symmetric  $\pi$ -Conjugated Molecules: A Potential Motif of Porous Organic Materials” *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6617–6628.  
DOI: 10.1021/jacs.6b02968
- ⑨ Ichiro Hisaki,\* Nobuaki Ikenaka, Norimitsu Tohnai, Mikiji Miyata, “Polymorphs of Layered Assemblies of Hydrogen-Bonded Hexagonal Networks Caused by Conformational Frustration” *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 300–303.  
DOI: 10.1039/c5cc07690k
- ⑩ Ichiro Hisaki,\* Keisuke Osaka, Nobuaki Ikenaka, Akinori Saeki, Norimitsu Tohnai, Shu Seki, Mikiji Miyata, “Arrangement Modulation of  $\pi$ -Stacked Columnar Assemblies of Octadecahydrodibenzo[12]annulene: Substituent Effects of Peripheral Thienyl and Phenyl Rings” *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 714–721.  
DOI: 10.1021/acs.cgd.5b01273
- ⑪ 久木一朗, “水素結合でくみ上げた多孔性二次元シートの積層構造” *日本結晶学会誌*, **2016**, *58*, 209–214.
- [学会発表] (計 22 件)
- ① 久木一朗 “水素結合で組み上げた低密度有機フレームワークの構造と物性” 放射光とレーザーの連携シンポジウム, 2017年8月1日, 京都
- ② 久木一朗 “水素結合で組み上げる  $\pi$  電子系超分子構造と空間” 第 80 回白鷺セミナー, 2017年6月8日
- ③ Ichiro Hisaki, Nobuaki Ikenaka, Boiko Cohen, Abderrazzak Douhal, Norimitsu Tohnai, “Hexaazatri-phenylene-Based, Robust, Hydrogen -Bonded Organic Frameworks with Permanent Porosity” IUMRS- ICAM2017, 8月27日–9月1日, 京都
- ④ Ichiro Hisaki, Nobuaki Ikenaka, Seiji Tsuzuki, Norimitsu Tohnai, Construction of Layered Assembly of Sterically-Crowded, Hexagonally-Networked Frameworks” 日本化学会第 98 春季年会, 3月16–19日, 東京
- ⑤ 久木一朗, 中川祥一, 戸田嗣章, 藤内謙光, 櫻井英博, “3 回対称性共役  $\pi$  電子系からなる水素結合性層状多孔質フレームワークの動的挙動” 有機シンポジウム, 2017年11月3–5日, 山形
- ⑥ Ichiro Hisaki, Shoichi Nakagawa, Keisuke Osaka, Norimitsu Tohnai, Mikiji Miyata, “Construction of Porous Molecular Materials via Designed Hydrogen Bonding Network” International Symposium on Small Science, 2016年7月25–29日, Prague, Czech Republic
- ⑦ 久木一朗, 中川祥一, 佐藤寛泰, 藤内謙光, “多孔性ヘキサゴナルネットワーク構造を足場としたフラーレンの配列制御” 第 25 回有機結晶シンポジウム, 2016年9月18–19日, 京都
- ⑧ Ichiro Hisaki, Shoichi Nakagawa, Keisuke Osaka, Norimitsu Tohnai, Mikiji Miyata, “Figuration of Layered Assemblies of Hydrogen-bonded Hexagonal Networks Composed of  $C_3$ -Symmetric  $\pi$ -Conjugated Hydrocarbons” 日本化学会第 96 春季年会, 2016年3月24–27日, 京田辺
- ⑨ Ichiro Hisaki, Shoichi Nakagawa, Keisuke Osaka, Norimitsu Tohnai, Mikiji Miyata, “Triangular Aromatics-based, Hydrogen-bonded Multiporous Hexagonal Networks as Motif of Porous Molecular Crystals” 16<sup>th</sup> International Symposium on Novel Aromatic Compound, 2015年7月5–12日, Madrid, Spain
- ⑩ Ichiro Hisaki, Shoichi Nakagawa, Keisuke Osaka, Norimitsu Tohnai, Mikiji Miyata, “Hydrogen-bonded Multiporous Hexagonal Networks Composed of  $C_3$ -Symmetric  $\pi$ -Conjugated Macrocycles” 22<sup>nd</sup>

International Conference on the Chemistry  
of the Organic Solid State, 2015年7月12-  
17日, Niigata, Japan

〔図書〕（計 0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0件）

〔その他〕

ホームページ等

[http://www.mls.eng.osaka-u.ac.jp/~mol\\_rec/index\\_J.html](http://www.mls.eng.osaka-u.ac.jp/~mol_rec/index_J.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

久木 一郎 (HISAKI, Ichiro)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：90419466

### (2) 連携研究者

藤内 謙光 (TOHNAI, Norimitsu)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：30346184