

令和 6 年 5 月 21 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18961

研究課題名（和文）有機単結晶触媒カートリッジの要素技術の開発と概念実証

研究課題名（英文）Development of molecular-single-crystalline-catalyst cartridges

研究代表者

久木 一郎（Hisaki, Ichiro）

大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授

研究者番号：90419466

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：様々な孔径を有する同型多孔質結晶は、多孔質材料のライブラリーとして利用できる。しかし、チャンネル構造を有する単結晶性の多孔質有機結晶の同型ライブラリー構築はこれまで困難であった。本研究では、ねじれた共役骨格のかみ合い積層を利用することによって、単純なカルボン酸の水素結合2量化であっても、活性化後に単結晶性を維持できるような剛直な多孔質有機結晶の構築に成功した。これらの結果は、単結晶性の多孔質結晶を構築するための指針として利用でき、今後は単結晶の形態を制御できる条件を見つけることによって、単結晶を用いた反応流路へと展開できると期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

多様な分子を用いることで、チャンネル空間の形状、開口サイズおよびチャンネル表面の性質を必要に応じて変調させた多孔質材料が構築できるが、これまでは、十分な大きさのチャンネル空間を有した「堅牢な有機結晶」を、非共有結合によって構築することは困難であり、特に同型構造をもつライブラリー構築に指針は無かった。これに対し、カルボン酸の2量化という単純な分子結合モチーフを、共役骨格の剛直な積層構造と同時に用いるという普遍性のある手法で、十分な大きさのチャンネル空間を有した「堅牢な有機結晶」を構築できた点に学術的な意義がある。

研究成果の概要（英文）：Isostructural porous crystals with various pore diameters can be used as a library of porous materials. However, it has been difficult to construct a such library of single-crystalline porous organic crystals with channel structures. In this study, by utilizing shape-fitted stacking of twisted π -conjugated molecules, we succeeded in constructing rigid porous organic crystals that can maintain single crystallinity after activation, even with simple hydrogen bonding dimerization of carboxy groups. These results can be used as a guideline for constructing single-crystalline porous crystals, and are expected to be applied to reaction channels using single crystals by finding conditions to control the morphology of single crystals in the future.

研究分野：有機結晶化学

キーワード：水素結合 多孔質構造体 単結晶

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

精密な分子設計と有機合成により、有機分子の構造と化学的・電子的な物性を制御することが可能である。そのため、多様な分子を用いることで、チャンネル空間の形状、開口サイズおよびチャンネル表面の性質を必要に応じて変調させた多孔質材料が構築できる。近年、各国のエネルギー戦略や地球規模の温暖化ガスの排出規制を背景に、有機分子を用いた多孔質結晶が、資源ガス（揮発性炭化水素）や温暖化ガスを選択的に吸着・貯蔵・分離するための候補材料として活発に研究されている。例えば、温暖化ガスや工業的に需要の高い揮発性炭化水素を、低環境負荷で高選択性に分離する分子性多孔質結晶などである。大気圧下、室温付近で、アセチレンとエチレンの分離、二酸化炭素の空気からの分離などがすでに報告されている。しかし、数キロ〜数百キログラムのバルクスケールで材料が必要なガス吸着/吸蔵材を多段階合成が必要な有機分子から製造した場合、費用対効果は低いのではないだろうか。ごく少量でも応用できる高付加価値の機能性多孔質材料の開発が望まれている。

分子単結晶は、分子が最も規則的に配列した分子集合体であり、分子の規則的配列と異方的構造に由来する優れた物性が発現する。近年、大面積単結晶性薄膜を用いた高性能FETの開発や、多孔性配位高分子の単結晶を用いた「結晶スポンジ法」による非結晶性分子の構造解析など、単結晶の社会実測への展開が注目されている。多孔性の有機単結晶は、その高秩序空間に由来する高い基質選択性と立体選択性から、極小サイズの高機能単結晶触媒への応用が期待できる。しかし、研究開始当初は、十分な大きさのチャンネル空間を有した「堅牢な有機結晶」の作製は困難であった。

2. 研究の目的

本研究では、多様な有機構成分子から 1 次元チャンネル状空孔を有する堅牢な多孔性単結晶のライブラリーを構築し、チャンネル空孔に活性部位を有する多孔性単結晶触媒へと展開することを目的とした。

3. 研究の方法

- (1) 以下のカルボン酸 [ヘキサアザトリフェニレン (HAT) 誘導体、ジベンゾクリセン (DBC) 誘導体、およびテトラフェニルエテン誘導体] を合成した。
- (2) 合成した一連のカルボン酸を高極性溶媒と芳香族テンプレートを用いて結晶し、水素結合性有機フレームワーク (HOF) の単結晶を調製した。特に、これまでに見出したねじれパイ共役分子による形状相補的積層「分子かみ合い積層」を指向性の高いカルボン酸の水素結合と併用することにより、剛直なHOF単結晶の構築を試みた。
- (3) 得られたHOF単結晶の構造解析を行った。X線回折強度が低い場合は放射光を利用した。
- (4) HOF結晶を活性化することで、一連の多孔質結晶ライブラリーを構築した。
- (5) 活性化後の多孔質構造をX線構造解析により同定した。
- (6) 多孔性の評価を、ガス吸着実験により行った。

4. 研究成果

ヘキサアザトリフェニレン (HAT) 骨格を用いた HOF の構築: 一部の HAT 誘導体は、結晶中でのパッキングフォースによってプロペラ状の非平面構造となり、この構造がかみ合って剛直な 1 次元カラム構造を形成することが既に見出されている。そこで、HAT 骨格に異なる化学構造のアーム部位と有する一連の構成分子を合成し、それらを用いて多孔性単結晶の作成を行った。アーム部位には、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ジフェニルエチニル基、およびファーフェニル基の中心ベンゼン環をベ

ゾブチアジアゾールで置き換えた構造を導入した(それぞれ、CPHAT、CBPHAT、TolHAT、および ThiaHAT) (図 1)。これらの HAT 誘導体を結晶化したところ、これらはいずれも結晶中ではねじれた配座をもち、その配座同士の形状相補的な積層によって、空間活性化後も構造が崩れない安定な多孔質結晶を得ることに成功した (表 1)。これらの多孔質結晶は、TolHAT を除き、摂氏 300 度までの耐熱性を有する。またその空隙の比表面積は最大で 1g あたり 1300 平方メートルを超える。これらの単結晶は、いずれも柱状あるいは針状の形状であり、結晶中の 1 次元チャンネル空間の空孔径が大きくなるほどより細い針状結晶を与えることが分かった。一方、これらの単結晶の形態制御には成功しておらず、扱いやすい大きさの単結晶を得るための条件の最適化が今後の課題である。

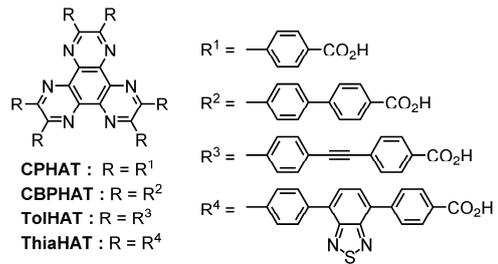


図 1. 一連の HAT 誘導体.

表 1. HAT 誘導体の単結晶性 HOF の結晶形態、結晶構造、および各種構造データ.

	CPHAT	CBPHAT	TolHAT	ThiaHAT
R =				
結晶構造				
単位周期 (Å)	21.6	29.8	34.3	38.1
空孔径 (Å)	6.4	14.5	19.2	18.0
空隙率	31%	45%	55%	48%
耐熱温度 (°C)	339	307	190	305
比表面積 (m ² g ⁻¹)	649	1288	440	1394

ジベンゾクリセン (DBC) 骨格を用いた HOF の構築：非平面 π 共役分子 DBC 誘導体が結晶中で「かみ合い積層」によって 1 次元状の強固な積層構造を与えることに着目し、ジベンゾクリセン骨格に置換位置の異なるカルボキシナフチル基を導入した分子群を用いて結晶化を行った (図 2)。その結果、いずれの分子からも分子が「かみ合い積層」と分子間水素結合によって高度にネットワーク化した多孔質同型結晶を得ることに成功した。興味深いことに、これらの結晶は同型ネットワーク構造をもつにもかかわらず、空間活性化の際にはそれぞれ異なる挙動を示すことが分かった (図 3)。CPDBC および C1N5DBC の結晶は、空間活性化の前後でフレームワークは変化せず、ガス吸着実験から見積もった比表面

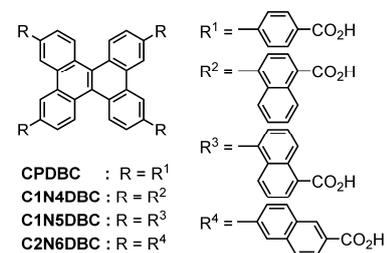


図 2. 一連の DBC 誘導体.

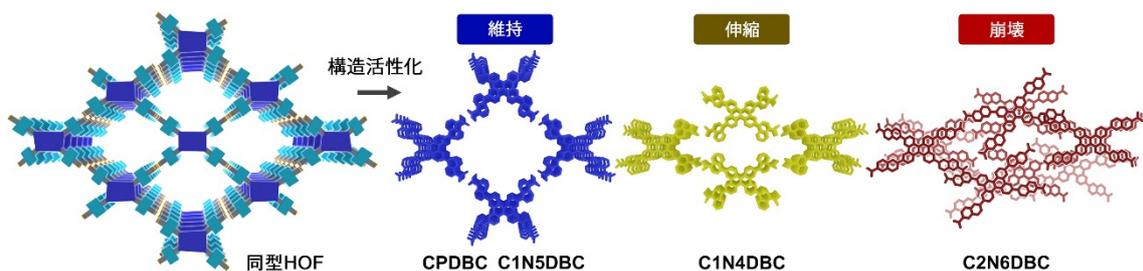


図 3. DBC 誘導体の同型 HOF が活性化の際に示すアーム構造に依存した動的挙動.

積は 1g あたり 1300 平方メートルほどであった。**C2N6DBC** は、活性化によってそのフレームワークは崩壊した。**C1N4DBC** はこれら2種類の結晶の中間の性質を示した。すなわち、溶媒分子の脱離と挿入の過程において可逆的にフレームワークが伸縮する柔軟な多孔質結晶であることが分かった。

テトラフェニルエテン骨格を用いた HOF の構築: 大きな空孔径の1次元チャンネルを有する単結晶性の多孔質有機フレームワークを構築するために、テトラキス(カルボキシアリール)エテン誘導体 **CPTPE** の合成と結晶化を行った。合成した **CPTPE** を *N,N*-ジメチルホルムアミドと *N,N*-ジメチルアニリンの混合溶液から再結晶した。その結果、**CPTPE** が分子間で相補的に水素結合して形成される *sql*-トポロジーの網目状シート構造が、相互貫入することなく積層し、3.4 nm×5.5 nm の菱形の開口部をもつ1次元チャンネルを有する多孔質有機フレームワークの単結晶を得ることに成功した (図4)。この単結晶はチャンネルが溶媒分子で満たされた状態で得られるため溶媒分子を除去し空間を活性化する必要があるが、種々の条件で活性化を検討したもののフレームワークを維持したまま溶媒分子を除去することはできなかつた。

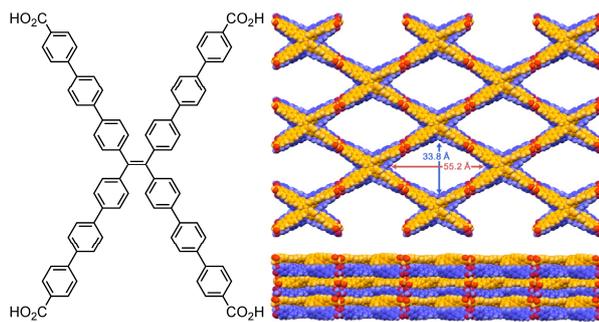


図4. CPTPE 誘導体とその層状 HOF の構造.

1次元チャンネル状空孔を有する堅牢な多孔性単結晶を構築するためには、多数の分子間水素結合を形成でき、かつ分子間水素結合と直行する方向にも強固な分子間相互作用を発現させることができる分子設計が必要であることが、研究機関全体を通じて明らかになった。特にヘキサアザトリフェニレン骨格を有するヘキサカルボン酸誘導体は、活性化後も多孔質構造と単結晶性を維持することができるため単結晶材料に展開できることが示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 12件 / うち国際共著 3件 / うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Kasuya Koki, Oketani Ryusei, Matsuda Souta, Sato Hiroyasu, Ishiwari Fumitaka, Saeki Akinori, Hisaki Ichiro	4. 巻 63
2. 論文標題 Photo Responsive Hydrogen Bonded Molecular Networks Capable of Retaining Crystalline Periodicity after Isomerization	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202404700
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202404700	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Yamaguchi Mao, Tomas Mario de la Hoz, Fujiwara Ayano, Oketani Ryusei, Okubo Kohei, Oka Kouki, Tohnai Norimitsu, Douhal Abderrazzak, Hisaki Ichiro	4. 巻 97
2. 論文標題 An expanded hydrogen-bonded organic framework formed by a tetrakis(terphenyl)ethene derivative	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 uoae004
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1093/bulcsj/uoae004	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Suzuki Yuto, Hisaki Ichiro	4. 巻 56
2. 論文標題 Structural details of carboxylic acid-based Hydrogen-bonded Organic Frameworks (HOFs)	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 1~16
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-023-00840-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 de la Hoz Tomas Mario, Yamaguchi Mao, Cohen Boiko, Hisaki Ichiro, Douhal Abderrazzak	4. 巻 25
2. 論文標題 Photocyclization reaction and related photodynamics in the photoproducts of a tetraphenylethylene derivative with bulky substituents: unexpected solvent viscosity effect	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 18874~18888
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3CP01295F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Yoshimura Hiroki, Oketani Ryusei, Naruoka Miki, Tohnai Norimitsu, Hisaki Ichiro	4. 巻 2
2. 論文標題 A Hydrogen-Bonded, Hexagonally Networked, Layered Framework with Large Aperture Designed by Structural Synchronization of a Macrocyclic and Supramolecular Synthon	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Precision Chemistry	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/prechem.4c00019	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Zhuxi Yang, Taito Hashimoto, Ryusei Oketani, Takayoshi Nakamura, Ichiro Hisaki	4. 巻 28
2. 論文標題 Geometrically Mismatched Hydrogen-bonded Framework Composed of Tetratopic Carboxylic Acid	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 e202201571
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202201571	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Zhuxi Yang, Akinori Saeki, Asato Inoue, Ryusei Oketani, Kazuhide Kamiya, Shuji Nakanishi, Takayoshi Nakamura, Ichiro Hisaki	4. 巻 22
2. 論文標題 Slip-Stacking of Benzothiadiazole Can Provide a Robust Structural Motif for Porous Hydrogen-bonded Organic Frameworks	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Cryst. Growth Des.	6. 最初と最後の頁 1172-1179
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.2c00420	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mayu Kobayashi, Haruka Kubo, Ryusei Oketani, Ichiro Hisaki	4. 巻 24
2. 論文標題 Quinoxaline-annelated Hexadehydro[12]annulene: Use of A New Building Block to Construct a Hydrogen-bonded Hexagonal Molecular Network	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 5036-5040
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CE00676F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Xin Chen, Rui-Kang Huang, Kiyonori Takahashi, Shin-ichiro Noro, Takayoshi Nakamura, Ichiro Hisaki	4. 巻 61
2. 論文標題 A Proton Conductive Porous Framework of an 18-Crown-6-Ether Derivative Networked by Rigid Hydrogen Bonding Modules	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 e202211686
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202211686	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Taito Hashimoto, Ryusei Oketani, Masaki Nobuoka, Shu Seki, Ichiro Hisaki	4. 巻 62
2. 論文標題 Single Crystalline, Non-stoichiometric Cocrystals of Hydrogen-Bonded Organic Frameworks	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 e202215836
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202215836	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yuto Suzuki, Mao Yamaguchi, Ryusei Oketani, Ichiro Hisaki	4. 巻 7
2. 論文標題 Isomeric Effect of Naphthyl Spacers on Structures and Properties of Isostructural Porous Crystalline Frameworks	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Mater. Chem. Front.	6. 最初と最後の頁 106-116
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2QM01091G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 di Nunzio Maria Rosaria, Suzuki Yuto, Hisaki Ichiro, Douhal Abderrazzak	4. 巻 23
2. 論文標題 HOFs Built from Hexatopic Carboxylic Acids: Structure, Porosity, Stability, and Photophysics	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 International Journal of Molecular Sciences	6. 最初と最後の頁 1929 ~ 1929
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ijms23041929	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

[学会発表] 計19件(うち招待講演 7件/うち国際学会 10件)

1. 発表者名 橋本泰利、桶谷龍成、久木一郎
2. 発表標題 Structural transformation of hydrogen-bonded organic frameworks based on pyrene derivative.
3. 学会等名 第72回高分子学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 吉村大暉、桶谷龍成、久木一郎
2. 発表標題 A layered assembly of hydrogen-bonded hexagonal low-density network based on a macrocyclic molecule
3. 学会等名 The 13th SPSJ International Polymer Conference (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田中那樹、桶谷龍成、久木一郎
2. 発表標題 Construction of hydrogen-bonded, ladder-shaped, porous structures using a low-symmetric tricarboxylic acids
3. 学会等名 The 13th SPSJ International Polymer Conference (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 糟谷昂毅、桶谷龍成、久木一郎
2. 発表標題 Construction of light-responsive hydrogen-bonded supramolecular networks based on dimethyldihydrobenzo[e]pyrene derivatives
3. 学会等名 The 13th SPSJ International Polymer Conference (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 橋本泰利、桶谷龍成、久木一朗
2. 発表標題 Construction of Non-stoichiometric Cocrystals of Hydrogen-bonded Organic Framework Based on Pyrene/hydropyrene System
3. 学会等名 IUCr 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 久保遥、桶谷龍成、久木一朗
2. 発表標題 Deciphering the Effect of Pore Size on Transformation of Hydrogen-bonded Organic Frameworks
3. 学会等名 IUCr 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 久木一朗
2. 発表標題 A Structural Quest for Porous Molecular Crystals
3. 学会等名 2023 Taiwan-Japan Bilateral Workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 久木一朗
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第16回有機 電子系シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 久木一朗
2. 発表標題 水素結合の指向性を利用した結晶性多孔質有機材料の創製
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 久木一朗
2. 発表標題 水素結合の指向性を利用した結晶性多孔質有機材料の創製
3. 学会等名 錯体若手の会 夏の学校2022 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 久木一朗
2. 発表標題 水素結合で分子をつなげた多孔質構造体の構造・機能設計
3. 学会等名 M&BE新分野開拓研究会2022 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 久木一朗
2. 発表標題 Porous Organic Crystals Constructed with Directional Hydrogen Bonds
3. 学会等名 POPs 2022 International Symposium on Porous Organic Polymers (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 久木 一朗
2. 発表標題 Porous crystalline frameworks constructed through intermolecular hydrogen bonds of carboxy groups
3. 学会等名 Kyoto Advanced Porous Science Symposiu (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Ichiro Hisaki
2. 発表標題 Stimuli-responsive hydrogen-bonded organic frameworks
3. 学会等名 PacifiChem2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木 悠斗、藤内 謙光、久木 一朗
2. 発表標題 Construction of hydrogen-bonded organic frameworks with different stacking manner based on dibenzo[g,p]chrysene derivative
3. 学会等名 PacifiChem2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木 悠斗、桶谷 龍成、久木 一朗
2. 発表標題 Construction of hydrogen-bonded organic frameworks with naphthoic acid groups and its structural transition behavior
3. 学会等名 日本化学会 第102 春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 久保 遥、桶谷龍成、久木一朗
2. 発表標題 水素結合の組み換えをともなう多孔質構造体の単結晶構造転移機構
3. 学会等名 日本化学会 第102 春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田中 那樹、桶谷 龍成、久木 一朗
2. 発表標題 キラル空間の構築を志向した非対称非平面 共役分子の合成
3. 学会等名 日本化学会 第102 春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉村 大暉、鈴木悠斗、桶谷龍成、久木一朗
2. 発表標題 低密度水素結合フレームワークの構築を志向したフェニレンエチニレン大環状分子の合成
3. 学会等名 日本化学会 第102 春季年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究室HP http://www.chem.es.osaka-u.ac.jp/mac 研究室ホームページ http://www.chem.es.osaka-u.ac.jp/mac/
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------