

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 31 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14070

研究課題名(和文)共有結合型かご状巨大分子の二次連結による巨大表面積の創製

研究課題名(英文)Creation of the huge surface area by secondary connection of covalent cage molecules

研究代表者

山下 正廣 (Yamashita, Masahiro)

東北大学・材料科学高等研究所・教授

研究者番号：60167707

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：テトラフェニルメタンおよびトリプチセンとを構成分子とした有機かご状分子を新規合成した。これらのかご状分子を連結することで不溶性の多孔性有機高分子を得た。得られた固体について、固体¹³C NMRによりイミンの生成を確認したが、ジイン部分に帰属されるピークが消失しており、かご状分子のジイン部分が何らかの反応をしていることが明らかとなった。この有機高分子の多孔性は構造から予測される値よりも極めて小さい値であり、これは多孔性フレームワークが崩壊したことを示している。次に連結基としてアルキンを用いた有機かご状分子の合成し、かご状分子を連結した。同定や多孔性の評価については、今後行っていく予定である。

研究成果の概要(英文)：We have synthesized novel organic cage molecule with using tetraphenylmethane or triptycene. We synthesized porous organic polymer by linking each cage molecule. We measured ¹³C NMR and confirmed the linking. However, we found that diyne has reacted. In addition, surface area determined by N₂ sorption at 77 K indicated that this compound possesses poor porosity. This indicates that the porous framework has collapsed, which is probably related with reaction of diyne part. Thus, we next synthesized alkyl linked framework. We will make characterization and measurements in near future.

研究分野：錯体化学

キーワード：多孔性フレームワーク 有機かご状分子 巨大表面積

1. 研究開始当初の背景

近年、分子性の多孔性物質は、空孔のサイズや形状を自由に設計できることから注目を集めている。これらの多孔性を評価する重要なパラメータに比表面積がある。大きな比表面積を実現することは、比表面積の理論的上限(14,600 m²/g, O.K.Farha, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 15016)にどれだけ迫れるかという純粋学問としての挑戦のみならず、比表面積を大きくすることでメタンや水素などの燃料となる気体を高密度に吸蔵することが可能になるなど応用面でも極めて重要であるため、世界中で大きな比表面積を実現するためにしのぎを削っている。現在、これらの研究は多孔性配位高分子(Metal-Organic Frameworks: MOFs)を中心に行われてきており、図1に示すとおり2012年まで着実に比表面積の増大が見られてきた。しかしながら、BET(Brunauer-Emmett-Teller)比表面積が約7000 m²/g程度で飽和に達しつつある。その理由は、従来の比表面積の向上は、配位子を伸長することで広い内部空間を得るという手法がとられてきたがこの方法では、配位子の伸長とともに相互貫入を起こしやすくなるという欠点があるためであると申請者は考えている。

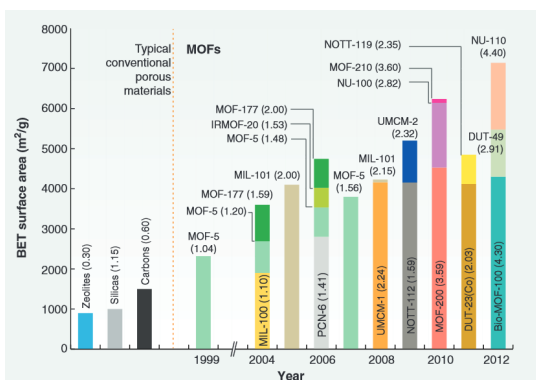


図1. 一連のMOFsにおけるBET比表面積の推移(H. Furukawa *et al.*, *Science*, **2013**, 341, 974より転載)

2. 研究の目的

巨大な比表面積を実現するためには、相互貫入をいかに防ぐかが重要であるという認識はすでに多くの科学者が有している共通認識であろうと思われる。MOFsにおいては、そのトポロジーによって相互貫入のしやすさがある程度予測可能であり、特に rht トポロジーと呼ばれる一種のトポロジーが相互貫入を防ぐのに有効であることが明らかになっている。現在、最大の比表面積を有するMOFであるNU-110(図2)はこのような戦略に基づいて合成され、非常に大きいBET比表面積(7140 m²/g: O.K.Farha, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 15016)を実現している。一方、多孔性有機高分子(Porous Organic Polymers: POPs)においては、いまのところ合理的に相互貫入を防ぐための方法論はなく、比表面積においてもMOFsに軍配が上がっているのが現状である(表1)。しかしながら単位重量当たりの比表面積(m²/g)では、重い遷移金属元素を含むMOFsよりも炭素・水素・窒素などの軽

元素のみから成り立っているPOPsのほうが有利であることは明白であろう。したがって、POPsで合理的に相互貫入を防ぐための方法論を確立することは、大きな比表面積を目指すうえで不可避であると考ええる。そのような背景において、本研究では、かご状分子の合成、外側の修飾、かご状分子の連結という多段階プロセスを利用することで、多孔性有機高分子における相互貫入を合理的に防ぐための方法論を確立することを目的とした。本研究課題が成功すれば、現在の多孔性物質が抱えている比表面積の限界を一気に突破することが可能であり、学術的インパクトは大きいと考えられる。

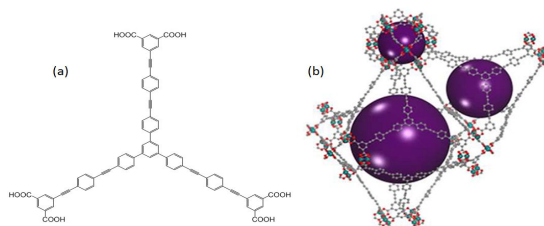


図2. NU-110の配位子(a)と結晶構造(b)

3. 研究の方法

まず、本研究で提案する相互貫入を防ぐための手法がどのようなものかを簡単に述べたい。本研究ではすべて共有結合からなる多孔性有機高分子(Porous Organic Polymers: POPs)を対象とするが、単に構成分子を一度に連結する手法では相互貫入を防ぐことは困難である。そこで、申請者はPOPsにおける相互貫入を回避するために以下の方法を用いる。その方法とは、以下の手順で段階的にフレームワークを構築するというものである。図3にその手順を模式的に示す。

1. **多孔性を有するかご状分子を合成する。(step 1)**
2. **かご状分子の外側に化学修飾によって連結基を導入する(step 2)**
3. **かご状分子同士を連結することでフレームワークを構築する(step 3)。**

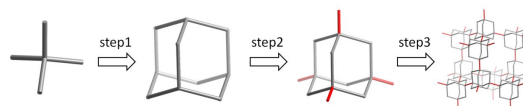


図3. 本研究課題で用いた段階的多孔性高分子合成法の模式図

4. 研究成果

以上に示したような段階的なフレームワークを合成するために、我々は、図4に示した有機かご状分子を合成した。

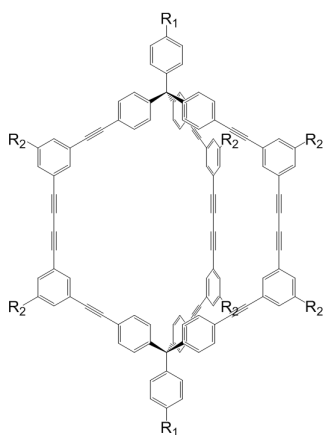


図4 本研究で合成した有機かご状分子 R1=CN, R2 = NH2

このかご状分子は、合成後に連結できるようにするために、あらかじめ Boc 保護されたアミノ基を含む構成要素を用いた。この有機かご状分子を合成後、Boc を脱保護してアミノ基を露出させた後、テレフタルアルデヒドやピフェニルジアルデヒドと酸触媒中で加熱し、脱水縮合することで連結することにより、多孔性有機高分子の合成を行った。得られた固体をメタノールに1日間浸漬し、その後、超臨界二酸化炭素アクティベーションを行ってゲストフリーの多孔性有機高分子を得た。得られた固体について、FT-IR、固体 ^{13}C NMR によりイミンの生成を確認したが、 ^{13}C NMR でジイン部分に帰属されるピークが消失しており、かご状分子のジイン部分が何らかの反応をしていることが明らかとなった。また、この多孔性有機高分子の多孔性を 77K における窒素吸着測定によって明らかにした。この有機高分子の多孔性は構造から予測される値よりも極めて小さい値となった。これは連結時にジイン部分が酸と反応したためであると考えている。

そこで、次に連結基としてアルキンを用いることとし、TIPS アセチレンを末端に含む有機かご状分子の合成に成功した。TIPS を脱保護した後、グレーサーカップリングによりかご状分子を連結することに成功した。同定や多孔性の評価については、今後行っていく予定である。

我々はまた、異なる戦略として rht トポロジーを有する Metal-Organic Frameworks において配位子の伸長によって高い比表面積を実現することも試した。具体的には図5に示した配位子を合成し、銅を金属イオンに有する Metal-Organic Framework の合成に成功した。多孔性については、今後評価していく予定である。

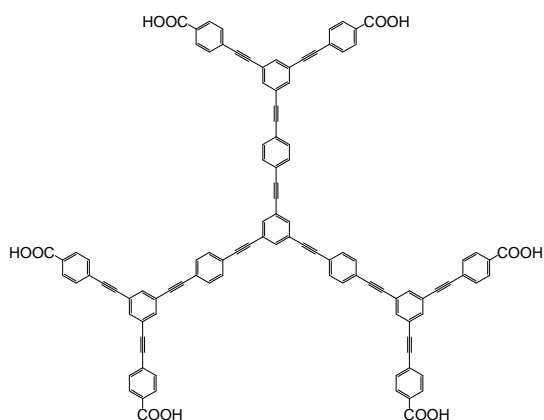


図5 本研究で合成した配位子

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計44件)

- 1) Conducting Single Molecule Magnet Materials, G. Cosquer, Y. Shen, M. Almeida, and M. Yamashita, Dalton Trans., in press (DOI:10.1039/C8DT01015C)
- 2) Slow Magnetic Relaxation in a Palladium-Gadolinium Complex Induced by Electron Density Donation from the Palladium Ion, D. C. Izuogu, T. Yoshida, H. T. Zhang, G. Cosquer, K. Katoh, S. Ogata, M. Hasegawa, H. Nojiri, M. Damjanovic, W. Wensdorfer, T. Uruga, T. Ina, B. K. Breedlove, and M. Yamashita, Chem. Eur. J., in press (DOI:10.1002/chem.201800699)
- 3) Control of the Spin Dynamics of Single-Molecule Magnets by using a Quasi One-Dimensional Arrangement, K. Katoh, S. Yamashita, N. Yasuda, Y. Kitagawa, B. K. Breedlove, Y. Nakazawa, and M. Yamashita, Angew. Chem. Int. Ed., Accepted (DOI:10.1002/anie.201803161)
- 4) MX-Chain Compounds with ReO_4^- Counterions : Exploration of the Robin-Day Class I-II Boundary, S. Kumagai, S. Takaishi, M. Gao, H. Iguchi, B. K. Breedlove, M. Yamashita, Inorg. Chem., 2018, 57, 3775-3781
- 5) Structural Study of Bromide-Bridged Pd Chain Complex with Weak $\text{CH}\cdots\text{O}$ Hydrogen Bonds, M. R. Mian, H. Iguchi, M. Miyata, S. Takaishi, H. Yamakawa, T. Terashige, T. Miyamoto, H. Okamoto, and M. Yamashita, Z. Anorg. Allg. Chem., in press (DOI:10.1002/zaac.201700461)
- 6) Comparison of the Magnetic Anisotropy and Spin Relaxation Phenomenon of Dinuclear Terbium(III) Phthalocyaninato Single-Molecule Magnets Using the Geometric Spin Arrangement, T. Morita, M. Damjanović, K. Katoh, Y. Kitagawa, N. Yasuda, Y. Lan, W. Wernsdorfer, B. K. Breedlove, M. Enders, and M. Yamashita, J. Am. Chem. Soc., 2018, 140, 2995-3007
- 7) Novel Supramolecular Assemblies of Co(III) & Cu(II) with Diethylenetriamine and Azide: Synthesis, Structure, Spectroscopic and Magnetic Studies, P. Pandey, G. Cosquer, M. Yamashita, and S. S. Sunkari, Chemistry Select., 2018, 3, 2240-2244
- 8) Field-Induced Slow Magnetic Relaxation of Mono- and Dinuclear Dysprosium(III) Complexes Coordinated by a

- Chloranilate with Different Resonance Forms, R. Ishikawa, S. Michiwaki, T. Noda, K. Katoh, M. Yamashita, K. Matsubara, S. Kawata, *Inorganics.*, 2018, 6, 7
- 9) Photo-modulation of Single-Molecule Magnetic Dynamics of a Dysprosium Dinuclear Complex via a Diarylethene Bridge, G. Cosquer, M. Kamila, B. K. Breedlove, M. Yamashita, *Inorganics.*, 2018, 6, 7
- 10) Supramolecular Approach for Enhancing Single-Molecule Magnet Properties of Terbium(III)-Phthalocyaninato Double-Decker Complexes with Crown Moieties, Y. Horii, S. Kishiue, M. Damjanović, K. Katoh, B. K. Breedlove, M. Enders and M. Yamashita, *Chem. Eur. J.*, 2018, 24, 4320-4327
- 11) Correlation between Chemical and Physical Pressures on Charge-Bistability in $[\text{Pd}(\text{en})_2\text{Br}](\text{Suc-C}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, S. Kumagai, S. Takaishi, H. Iguchi, B. K. Breedlove, T. Kaneko, H. Ito, S. Kuroda and M. Yamashita, *Inorg. Chem.*, 2018, 57, 12-15
- 12) Low Coordinated Mononuclear Erbium(III) Single-Molecule Magnets with C_{3v} Symmetry: a Method for Altering Single-Molecule Magnet Properties by Incorporating Hard and Soft Donors, H. Zhang, R. Nakanishi, K. Katoh, B. K. Breedlove, Y. Kitagawa and M. Yamashita, *Dalton Trans.*, 2018, 47, 302-305
- 13) Thermally Activated Electrical Conductivity of Thin Films of Bis(phthalocyaninato)terbium(III) Double Decker Complex, R. Murdey, K. Katoh, M. Yamashita, N. Sato, *Thin Solid Films.*, 2018, 646, 17-20
- 14) Changing Single-Molecule Magnet Properties of a Windmill-Like Distorted Terbium(III) α -Butoxy Substituted Phthalocyaninato Double-Decker Complex by Protonation/Deprotonation, Y. Horii, Y. Horie, K. Katoh, B. K. Breedlove and M. Yamashita, *Inorg. Chem.*, 2017, 57, 565-574
- 15) The Molecular and Supramolecular Aspects in Mononuclear Manganese(III) Schiff-Base Spin Crossover Complexes, S. Wang, Y. Juan, F. Ju, W. Xu, K. Kagesawa, Y. Li, M. Yamashita and W. Huang, *Dalton Trans.*, 2017, 46, 11063-11077
- 16) Elucidation of Dual Magnetic Relaxation Processes in Dinuclear Dysprosium(III) Phthalocyaninato Triple-Decker Single-Molecule Magnets Depending on the Octacoordination Geometry, K. Katoh, Y. Aizawa, T. Morita, B. K. Breedlove and M. Yamashita, *Chem. Eur. J.*, 2017, 23, 1-11
- 17) Elongation of Magnetic Relaxation Times in a Single-Molecule Magnet through Intermetallic Interactions: a Clamshell-Type Dinuclear Terbium(III)-Phthalocyaninato Quadruple-Decker Complex, Y. Horii, K. Katoh, B. K. Breedlove and M. Yamashita, *Chem. Commun.*, 2017, 53, 8561-8564
- 18) Multiple Magnetic Relaxation Pathways and Dual-Emission Modulated by a Heterometallic Tb-Pt Bonding Environment, T. Yoshida, D. C. Izougu, D. Iwasawa, S. Ogata, M. Hasegawa, B. K. Breedlove, G. Cosquer, W. Wernsdorfer, M. Yamashita, *Chem. Eur. J.*, 2017, 23, 10527-10531
- 19) Molecular Orientation of a Terbium(III)-Phthalocyaninato Double-Decker Complex for Effective Suppression of Quantum Tunneling of the Magnetization, T. Yamabayashi, K. Katoh, B. K. Breedlove and M. Yamashita, *Molecules.*, 2017, 22, 999
- 20) Three Dimensional Porous Hofmann Clathrate $[\text{M}^{\text{II}}\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]_{\infty}$ (M = Co, Ni) Synthesized by Using Postsynthetic Reductive Elimination, T. Okamura, B. Wu, H. Iguchi, B. K. Breedlove, M. Yamashita, W. Kosaka, H. Miyasaka and S. Takaishi, *Chem. Commun.*, 2017, 53, 6512-6515
- 21) Proton Control of the Lanthanoid Single-Ion Magnet Behavior of a Double-Decker Complex with an Indolenine-Substituted Annulene Ligand, Z. Liang, M. Damjanovic, M. Kamila, G. Cosquer, B. K. Breedlove, M. Enders and M. Yamashita, *Inorg. Chem.*, 2017, 56, 6512-6521
- 22) Multiple Hydrogen-Bond Approach to Uncommon Pd(III) Oxidation State: A Pd-Br Chain with High Conductivity and Thermal Stability, M. R. Mian, H. Iguchi, S. Takaishi, H. Murasugi, T. Miyamoto, H. Okamoto, H. Tanaka, S. Kuroda, B. K. Breedlove and M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139, 6562-6565
- 23) Field-Induced Slow Magnetic Relaxation of Gd(III) Complex with Pt-Gd Heterometallic Bond, T. Yoshida, G. Cosquer, D. C. Izougu, H. Ohtsu, M. Kawano, Y. H. Lan, W. Wernsdorfer, H. Nojiri, B. K. Breedlove and M. Yamashita, *Chem. Eur. J.*, 2017, 23, 4551-4556
- 24) Packing Structure Effects on the Slow Magnetic Relaxation Pathways of Dysprosium(III) Complexes, M. Kamila, G. Cosquer, Brian. K. Breedlove and M. Yamashita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2017, 90, 595
- 25) Slow Relaxation of the Magnetization Observed in an Antiferromagnetically Ordered Phase for SCM-based Two-Dimensional Layered Compounds, K. Kagesawa, Y. Nishimura, H. Yoshida, B. K. Breedlove, M. Yamashita and H. Miyasaka, *Dalton Trans.*, 2017, 46, 3170-3178
- 26) Hybrid Molecular Compound Exhibiting Slow Magnetic Relaxation and Electrical Conductivity, Y. Shen, G. Cosquer, B. K. Breedlove and M. Yamashita, *Magnetochemistry*, 2016, 2, 44
- 27) Heterometallic Cu(II)-Dy(III) Clusters of Different Nuclearities with Slow Magnetic Relaxation, R. Modak, Y. Sikdar, G. Cosquer, S. Chatterjee, M. Yamashita and S. Goswami, *Inorg. Chem.*, 2016, 55, 691-699
- 28) Metal-Organic Framework of Lanthanoid Dinuclear Clusters Undergoes Slow Magnetic Relaxation, H. Iwami, R. Nakanishi, Y. Horii, K. Katoh, Brian. K. Breedlove and M. Yamashita, *Materials*, 2017, 10, 81
- 29) Weak Dy(III)-Dy(III) Interaction in Dy(III)-Phthalocyaninato Multiple-Decker Single-Molecule Magnetic Effectively Suppress Magnetic Relaxation, Y. Horii, K. Katoh, G. Cosquer, B. K. Breedlove and M. Yamashita, *Inorg. Chem.*, 2016, 55, 11782-11790
- 30) Dysprosium Acetylacetonato Single-Molecule Magnet Encapsulated in Carbon Nanotubes, R. Nakanishi, M. A. Yattoo, K. Katoh, Brian. K. Breedlove and M. Yamashita, *Materials*, 2017, 10, 7
- 31) Surface-Confinement of TbPc_2 -SMMs: Structural, Electronic and Magnetic Properties, E. M. Pinoda, T. Komeda, K. Kato, M. Yamashita and M. Ruben, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2016, 45, 18417-18433
- 32) A Scanning Tunneling Microscopy Study of the Electronic and Spin States of Bis(phthalocyaninato)terbium(III) (TbPc_2) Molecules on Ag(111), F. Ara, Z. K. Qi, T. Komeda, K. Kato and M.

Yamashita, Dalton Trans., 2016, 45, 16644-16652

33) How Ions Arrange in Solution: Detailed Insight from NMR Spectroscopy of Paramagnetic Ion Pairs, M. Damjanovic, T. Morita, Y. Horii, K. Katoh, M. Yamashita and M. Enders, Chemphyschem, 2016, 17, 3423-3429

34) Field-Induced Single-Ion Magnetism Based on Spin-Phonon Relaxation in a Distorted Octahedral High-Spin Cobalt(II) Complex, R. Ishikawa, S. Ueno, S. Kawata, Y. Horii, R. Nakanishi, B. K. Breedlove and M. Yamashita, Eur. J. Inorg. Chem., 2016, 3233-3239

35) Temperature Dependence of Peierls-Hubbard Phase Transition in $[Pd(cptn)_2Br]Br_2$ Studied by Scanning Tunneling Microscopy, Y. Hosomi, S. Yoshida, A. Taninaka, T. Yoshida, S. Takaishi, O. Takeuchi, M. Yamashita and H. Shigekawa, Jpn. J. Appl. Phys., 2016, 55, 08NB16

36) Tuneable Mechanical and Dynamical Properties in the Ferroelectric Perovskite Solid Solution $[NH_3NH_2]_{1-x}[NH_3OH]_xZn(HCOO)_3$, G. Kieslich, S. Kumagai, A. C. Forse, S. Sun, S. Henke, M. Yamashita, C. P. Grey and A. K. Cheetham, Chem. Sci., 2016, 7, 5108-5112

37) A highly Emissive Distyrylthieno[3,2-b]thiophene Based Red Luminescent Organic Single Crystal: Aggregation Induced Emission, Optical Waveguide Edge Emission, and Balanced Ambipolar Carrier Transport, S. Mu, K. Oniwa, T. Jin, N. Asao, M. Yamashita and S. Takaishi, Organic Electronics., 2016, 34, 23-27

38) 1D Chains of Lanthanoid Ions and a Dithienylethene Ligand Showing Slow Relaxation of the Magnetization, M. A. Yattoo, G. Cosquer, M. Morimoto, M. Irie, B. K. Breedlove and M. Yamashita, Magnetochemistry 2016, 2, 21.

39) Symmetry of Octa-Coordination Environment has a Substantial Influence on Dinuclear Tb^{III} Triple-Decker Single-Molecule Magnets, K. Katoh, B. K. Breedlove and M. Yamashita, Chem. Sci., 2016, 7, 4329-4340

40) The Frontier of Molecular Spintronics Based on Multiple-Decker Phthalocyaninato $Tb(III)$ Single-Molecule Magnets, K. Katoh, T. Komeda and M. Yamashita, Chem. Rec., 2016, 16, 987-1016

41) Photo-Activation of Single Molecule Magnet Behavior in a Manganese-Based Complex, A. Fetoh, G. Cosquer, M. Morimoto, M. Irie, O. El-Gammal, G. A. El-Reash, B. K. Breedlove M. Yamashita, Scientific Reports, 2016, 6, 23785

42) Structural Insights into the Counterion Effects on the Manganese(III) Spin Crossover System with Hexadentate Schiff-Base Ligands, S. Wang, W. T. Xu, W. R. He, S. Takaishi, Y. H. Li, M. Yamashita and W. Huang, Dalton Trans., 2016, 45, 5676-5688

43) Direct Observation of Ordered High-Spin-Low-Spin Intermediate States of an Iron(III) Three-Step Spin-Crossover Complex, Z. Y. Li, H. Ohtsu, T. Kojima, J. W. Dai, T. Yoshida, B. K. Breedlove, W. X. Zhang, H. Iguchi, O. Sato, M. Kawano and M. Yamashita, Angew. Chem. Int. Ed., 2016, 55, 5184-5189

44) Optically Visible Phase Separation between Mott-Hubbard and Charge-Density-Wave Domains in a Pd-Br Chain Complex, T. Yoshida, S. Takaishi, H. Iguchi, H. Okamoto, H. Tanaka, S. Kuroda, Y. Hosomi, S. Yoshida, H. Shigekawa, T. Kojima, H. Ohtsu, M. Kawano, B. K. Breedlove, L. Guerin, and M. Yamashita, ChemistrySelect., 2016, 1, 259-263

〔学会発表〕(計0件)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山下 正廣 (YAMASHITA, Masahiro)
東北大学・材料科学高等研究所・教授
研究者番号：60167707

(2) 研究分担者

高石 慎也 (TAKAISHI, Shinya)
東北大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号：10396418

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()