

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01919

研究課題名(和文)水素結合性ダイナミック空間機能材料の創出

研究課題名(英文)Creation of hydrogen-bonded porous materials with dynamic behaviors

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) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：有機分子から構成される多孔質構造体は、分子に応じて空孔の形、大きさ、および化学的・電子的性質を自在に設計、構築でき得る。本研究では、所望の機能をプログラムした有機分子を水素結合で自発的に集積させた水素結合性有機フレームワーク(HOF)に、外部刺激によって可逆的にその構造と物性をスイッチできる機能部位を組み込んだ「水素結合性ダイナミック空間機能材料」の創出を行った。具体的には、包接された溶媒分子の脱離による大きな構造転移や、脱離と再包接による可逆的な開口部の伸縮を示すHOFを構築した。また、酸や可視光に反応して電子状態や分子構造が可逆的に変化する分子を用いて、刺激応答性のHOFを構築した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

可逆的な結合の形成と解離が可能な水素結合で分子をネットワーク化したHOFは単結晶を用いた回折測定よりその構造が詳細に解析でき、また構造体の構築、分解、自己修復が容易にできるという特長をもつ。一方、そのような弱い相互作用で形成される構造は脆弱で、内部に空孔もつ低密度結晶を得ること、さらにはその構造を動的に変調させることは困難とされてきた。本研究を通して、これらの問題点が少しずつ解決されつつあり、相反する構造的な要求「剛直性と可動性の両立」を満たす多孔質機能材料への道筋を示すことができた。

研究成果の概要(英文)：A shape, size, and chemical and electronic properties of porous molecular crystals can be fine-tuned by designing molecular structures. In this study, we have created porous molecular framework connected through hydrogen bonds, so called hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs), in which organic molecules programmed with desired functions are spontaneously assembled by hydrogen bonding, and functional sites that can reversibly switch their structures and properties upon external stimuli are incorporated. Specifically, we constructed HOFs that exhibit prominent structural transitions upon desorption of the encapsulated solvent molecules and HOFs that show reversible aperture expansion and contraction upon desorption and re-inclusion. We also constructed stimuli responsive HOFs using molecules whose electronic state and molecular structure change reversibly in response to acid and visible light.

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 構造転移 外部刺激応答性 フォトクロミック 結晶工学 超分子化学

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機分子から構成される多孔質構造体は、分子に応じて構造体内部の空孔の形、大きさ、および化学的・電子的性質を自在に設計、構築でき得る。これまでに金属と有機配位子を組み合わせた MOF/PCP が先駆的に研究され、当該分野の中心を担ってきた。また分子を共有結合でつなげた COF が、その簡便な合成法、力学的安定性、幅広い機能性の観点から注目され、急速に研究のすそ野が広がっている。MOF/PCP や COF は、化学種の吸着能、触媒能、電極表面修飾による光電子機能などの観点から、社会実装を視野に入れて研究されているが、特に近年は主要国のエネルギー戦略や世界規模での温暖化ガスの排出規制などの影響を強く受け、揮発性炭化水素や二酸化炭素の選択的な吸着・貯蔵・分離に関する研究開発に多くの研究者が参入している。多様な有機分子を用いることで高機能性・高選択性のガス吸着材が開発できることに疑いの余地はない。一方で、多段階の合成を経た有機分子を何 kg ～ 何十 kg というバルクスケールでガス吸着材として利用することは、耐費用効果の観点から難しいのではないかと疑問に感じた。構造と機能を精密設計できる有機分子を用いて構築する結晶性多孔質材料が真に活躍できる場所はどこか？我々は、少量でも応用できるような付加価値の高い洗練された多孔性結晶材料がその答えではないかと考えた。

2. 研究の目的

上記の背景の下、本研究では所望の機能をプログラムした有機分子を水素結合で自発的に集積させ、外部刺激によって可逆的にその構造と物性をスイッチできる「水素結合性ダイナミック空間機能材料」の創出を目的とした。

3. 研究の方法

入力する外部刺激と、出力される機能ダイナミクスおよび構造ダイナミックとの相関を、分光と X 線構造解析を基軸として精密に解析・議論し、動的な多孔質有機構造体の科学を構築・体系化する。特に、(1) 明確な空間構造を維持するためのフレームワークの剛直性と、(2) 外部刺激によって機能部位を大きく変形できる可動性 (構造柔軟性) という、相反する二つの条件をともに満足する構造設計が必要となるため、本研究では、水素結合でパイ共役分子をつなげて構築した水素結合性有機フレームワーク (HOF) を採用することにより、これを解決する。すなわち、内部空間を保持できる剛直性と高い結晶性とを、 π 共役構造の積層により達成する。同時に、可動部周囲に空間を確保するとともに可動部の変形により生じる結晶内の微小な周期のずれや構造ひずみを柔軟な水素結合によって緩和・吸収し、多孔性と結晶性とを保ちつつ構造ダイナミクスを実現する。具体的な研究方法は、以下のとおりである。

- (1) 種々のカルボン酸誘導体を合成した。
- (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。
- (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 結晶の動的な構造変化について、種々の条件下で観察した。

4. 研究成果

永続的多孔性を示す剛直な HOF の構築 : 水素結合部位であるカルボキシル基と中心の π 共役骨格とを異なる長さのアリール基で架橋した一連のヘキサアザトリフェニレン (HAT) 誘導体 (CPHAT、CBPHAT、TolHAT、ThiaHAT) および、ベンゾチアジアゾール (BT) 誘導体 (BTIA と BTTA) (図 1)

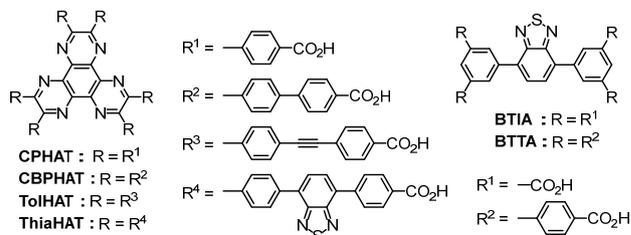


図 1. 剛直な HOF を与えたカルボン酸誘導体

これらの結晶は、溶媒分子を除去後も、元の結晶構造と明確な空孔を維持しており、永続的多孔性を有する HOF を与えることがわかった。HAT 誘導体は、結晶中ではプロペラ状のねじれた配座をもち、その配座同士が形状相補的にかみ合って積層することによって、剛直な 1 次元モチーフを形成している。一方、BT 誘導体は、BT 基の双極子間の相互作用によってずれて積層した構造が安定化されている。いずれも場合も、水素結合に加えて分子間の強固な積層様式によって、永続多孔性が達成されていた。

動的な構造変化を示す柔軟な HOF の構築：一方、我々はこれまでの報告例から、オルト位で隣接したカルボキシフェニル基を有するテトラカルボン酸誘導体は、包接された溶媒が脱離する際にその構造が変化しやすいのではないかと仮説を立て、分子両端に計 4 つのカルボキシフェニル基を有する (ヘテロ)アセン誘導体 (CP-PP, BrPQ, および CP-Py) (図 2) を合成し、これらを用いて HOF の構築を行った。その結果予想通りに、CP-PP と BrPQ からなる HOF は、いずれも空孔内部の溶媒分子の脱離とともに、分子間水素結合の組み換えが起こり、内部空孔が縮小することがわかった。特に HOF BrPQ-1 は、部分的な単結晶性を維持したままこの構造転移が進行するため、構造転移前後の結晶を用いて X 線構造解析を行うことにより、その転移機構を初めて提案した (図 3a)。また、CP-Py は、2 次元格子状のシートが積層した構造をもつ HOF CP-Py-1 を与えるが、この HOF は空孔内に包接された芳香族分子の自発的な放出によって格子が収縮し、芳香族分子に浸すと元の格子構造へ戻り、これらの構造変化は可逆的に進行する子を明らかにした (図 3b)。



図 2. 柔軟な HOF を与えたカルボン酸誘導体
ここで R = 4-carboxyphenyl である。

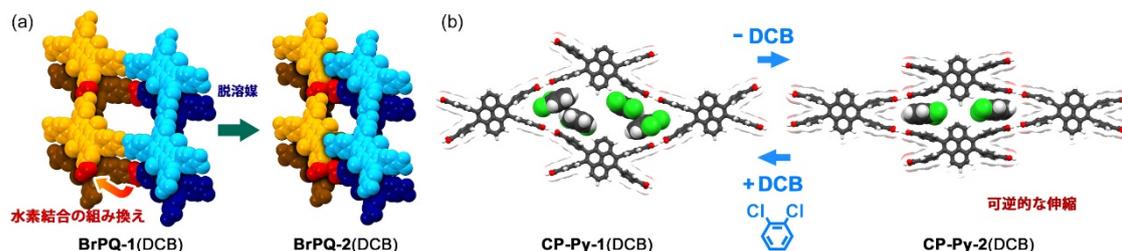


図 3. (a) BrPQ と (b) CP-Py の HOF が示す溶媒脱離に誘起された柔軟な構造変化。

また、非平面 π 共役ジベンゾクリセン (DBC) を主骨格にもち、スペーサーとして置換位置の異なるナフチレン部位を有する一連のテトラカルボン酸誘導体を合成し、HOF の構築を行った。主骨格の強固な積層によっていずれも同様のネットワーク構造をもつ多孔質同型 HOF を得た。一方これらの HOF は、溶媒分子を脱離/吸着する過程において、ナフチレン部位に応じてそれぞれ異なった動的挙動を示すことが明らかになった。特に、C1N4DBC は、包接溶媒の脱離と再吸着によって可逆的にフレームワークが伸縮することが分かった (図 4)。

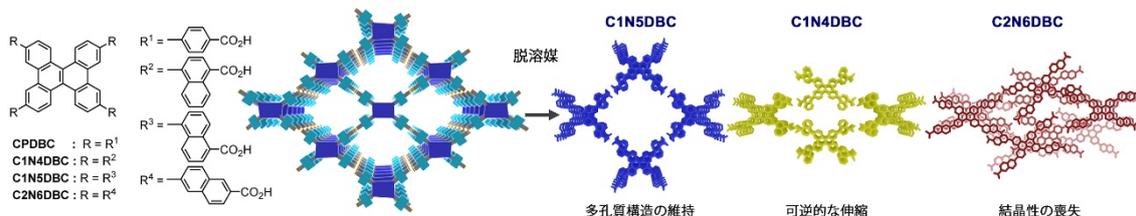


図 4. ナフタレンスペーサーを有する DBC が形成する同型 HOF と、脱溶媒過程で示す多様な動的挙動.

酸応答性 HOF の構築 : π 共役骨格に組み込んだイミン性窒素原子は、カチオンの補足部位として機能する。そこで、キノキサリンを縮環させたヘキサデヒドロ[12]アヌレン骨格をもつヘキサカルボン酸誘導体 **TQ12** を合成した。なお、**TQ12** は、

キノキサリン環の代わりにベンゼン環が縮環した類縁体よりも、中心の 12π 電子系の反芳香族性が弱くなっていることが ^1H NMR スペクトルより明らかになった。**TQ12** の結晶化を行い、HOF を構築した。**TQ12** は、カルボキシ基の分子間水素結合により擬ヘキサゴナルネットワークの層状構造をもつ HOF **TQ12-1** を与えた。**TQ12-1** を塩化水素に暴露したところ、黄色から赤色へと色調が大きく変化することが分かった (図 5)。

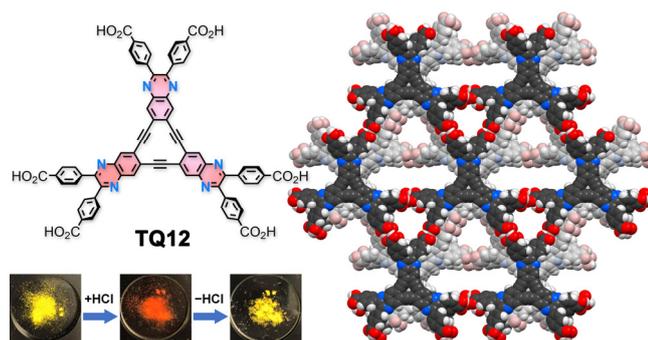


図 5. 塩化水素に応答する **TQ12** の HOF **TQ12-1**.

光応答性フォトクロミック HOF の構築 : 可視光照射による可逆的な異性化反応が期待されるジヒドロジメチルピレン (DHP) のテトラカルボン酸誘導体 **CP-DHP** を合成した。**CP-DHP** は他の誘導体とは異なり溶液中では可視光照射による開環反応のみが進行し、加熱や紫外光照射による閉環反応は観測されなかった。**CP-DHP** を種々の条件下で結晶化し、水素結合性の層状 HOF を構築することに成功した (図 6a)。しかし、4 置換 DHP の低い光異性化効率のために、この HOF の結晶性固体は光応答性を示さなかった。そこで、より光異性化効率の高いジヒドロジメチルベンゾ[e]ピレン (BDHP) を中心骨格に導入したテトラカルボン酸類縁体 **4BDHP** を新たに合成した。**4BDHP** は溶液中において、可視光照射により開環反応が進行し対応するシクロファン異性体 **4CPD** を与えること、さらに加熱によって **4CPD** から **4BDHP** へと閉環反応が進行することを UV-vis および ^1H NMR スペクトルによって確認した。**4BDHP** を用いて同様に HOF の構築を行った (図 6b)。この HOF も水素結合によって分子が連結された格子状シートが積層した構造をもつことがわかった。特にラセミ混合物から分離した一方のエナンチオマー (*S,S*)-**4BDHP** を 1,2-ジベトキシベンゼン存在化で結晶化して得た HOF (*S,S*)-**4BDHP-2** に可視光を照射すると、単結晶性を維持したまま光反応が進行することが明らかになった。光照射により、結晶の色が暗赤色から褐色へと変化した (図 6c)。この単結晶を、放射光 X 線を用いて構造解析したところ、水素結合ネットワークおよび層状構造は、ほぼ同じ周期と構造を維持しており、一方で結晶学的に独立した 2 分子の **4BDHP** のうち 1 分子のみが **4CPD** へと光異性化し、もう一分子は **4BDHP** の構造を維持していた (図 6d)。これらの分子は交互に配列していることから、可視光照射によって全ての分子は光異性化反応を起こすものの、熱力学的に安定な定常状態として交互に配列した本構造へと収束すると結論付けた。本系は、結晶性と構造周期性を保ったまま光異性化が進行する HOF の初めての例である。

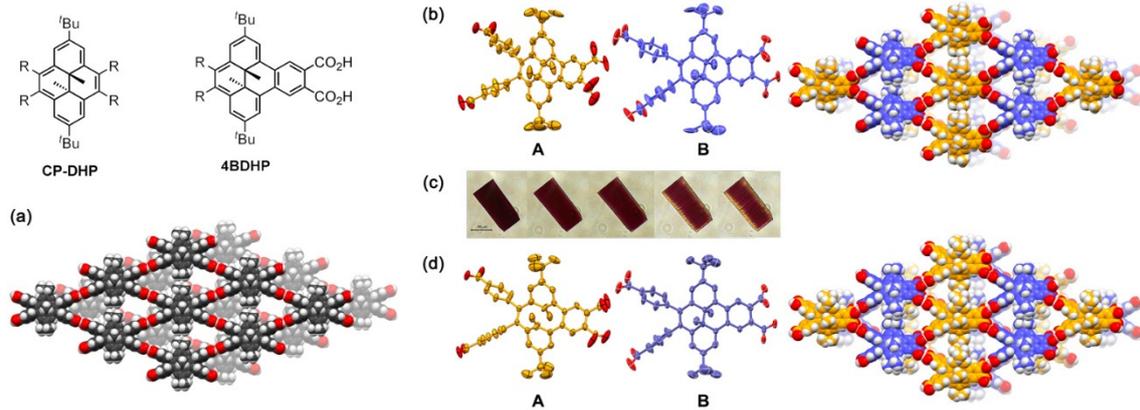


図5. フォトクロミック分子 CP-DHP および 4BDHP で構築された HOF. (a) HOF CP-DHP-1. (b) 照射前の HOF 4BDHP-2 (c) 可視光の照射における HOF 4BDHP-2 の単結晶の変化. (d) 照射後の HOF 4BDHP-2 の結晶構造. 2 つの独立分子のうち、一つが 4CPD へと光異性化している. ここで R = 4-carboxyphenyl である.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計24件（うち査読付論文 24件 / うち国際共著 6件 / うちオープンアクセス 6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 Yuna, Kasuya Kouki, Oketani Ryusei, Hisaki Ichiro	4. 巻 52
2. 論文標題 Construction of Hydrogen-bonded Crystalline Frameworks Using Tetrakis(carboxyphenyl)dimethyldihydropyrene Derivative	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 542 ~ 545
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.230198	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 Hashimoto Taito, Oketani Ryusei, Inoue Asato, Okubo Kohei, Oka Kouki, Tohno Norimitsu, Kamiya Kazuhide, Nakanishi Shuji, Hisaki Ichiro	4. 巻 59
2. 論文標題 Statically and dynamically flexible hydrogen-bonded frameworks based on 4,5,9,10-tetrakis(4-carboxyphenyl)pyrene	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 7224 ~ 7227
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3CC01877F	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 Mizuno Yusuke, Nogata Akira, Suzuki Mitsuharu, Nakayama Ken-ichi, Hisaki Ichiro, Kishi Ryohei, Konishi Akihito, Yasuda Makoto	4. 巻 145
2. 論文標題 Synthesis and Characterization of Dibenzothieno[a,f]pentalenes Enabling Large Antiaromaticity and Moderate Open-Shell Character through a Small Energy Barrier for Bond-Shift Valence Tautomerization	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 20595 ~ 20609
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.3c07356	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 Maeda Matsuhiro, Oda Kotoka, Hisaki Ichiro, Tahara Kazukuni	4. 巻 13
2. 論文標題 Influence of core size on self-assembled molecular networks composed of C _{3h} -symmetric building blocks through hydrogen bonding interactions: structural features and chirality	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 29512 ~ 29521
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3RA05762C	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 Yamaguchi Mao, Tomms 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 u0ae004
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1093/bulcsj/u0ae004	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 Hiroki Yoshimura, Ryusei Oketani, Miki Naruoka, Norimitsu Tohnai, Ichiro Hisaki	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 Shun-Jie Jhang, Jayabalan Pandidurai, Ching-Piao Chu, Hirokazu Miyoshi, Yuta Takahara, Masahito Miki, Hikaru Sotome, Hiroshi Miyasaka, Shreyam Chatterjee, Rumi Ozawa, Yutaka Ie, Ichiro Hisaki, Chia-Lin Tsai, Yen-Ju Cheng, Yoshito Tobe	4. 巻 145
2. 論文標題 s-Indacene Revisited: Modular Synthesis and Modulation of Structures and Molecular Orbitals of Hexaaryl Derivatives	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 4716-4729
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.2c13159	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 Kiyonori Takahashi, Yuki Shirakawa, Hiroki Sakai, Ichiro Hisaki, Shin-ichiro Noro, Tomoyuki Akutagawa, Motohiro Nakano, Takayoshi Nakamura	4. 巻 11
2. 論文標題 Uniaxial Negative Thermal Expansion Induced by Molecular Rotation in One-Dimensional Supramolecular Assembly with Associated Peculiar Magnetic Behavior	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 J. Mater. Chem. C	6. 最初と最後の頁 1891-1898
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2TC04874D	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 Mario de la Hoz Tomas, Mao Yamaguchi, Boiko Cohen, Ichiro Hisaki, Abderrazzak Douhal	4. 巻 25
2. 論文標題 Deciphering the Ultrafast Dynamics of a New Tetraphenylethylene Derivative in Solutions: Charge Separation, Phenyl Rings Rotation and C=C Bond Twisting	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Phys. Chem. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 1755-1767
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CP05220B	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 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 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 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 Mayu Kobayashi, Haruka Kubo, Ryusei Oketani, Ichiro Hisaki	4. 巻 2022
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 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 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 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

1. 著者名 Yang Zhuxi, Moriyama Ayana, Oketani Ryusei, Nakamura Takayoshi, Hisaki Ichiro	4. 巻 50
2. 論文標題 Two-dimensional Porous Framework Assembled through Hydrogen-bonds and Dipole-dipole Interactions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1909 ~ 1912
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210465	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 Kubo Haruka, Oketani Ryusei, Hisaki Ichiro	4. 巻 57
2. 論文標題 Quasi single-crystalline transformation of porous frameworks accompanied by interlayer rearrangements of hydrogen bonds	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 8568 ~ 8571
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC03287A	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 Chen Xin, Takahashi Kiyonori, Kokado Kenta, Nakamura Takayoshi, Hisaki Ichiro	4. 巻 2
2. 論文標題 A proton conductive hydrogen-bonded framework incorporating 18-crown-6-ether and dicarboxy- <i>o</i> -terphenyl moieties	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Advances	6. 最初と最後の頁 5639 ~ 5644
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1MA00411E	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 Ji Qin, Takahashi Kiyonori, Noro Shin-ichiro, Ishigaki Yusuke, Kokado Kenta, Nakamura Takayoshi, Hisaki Ichiro	4. 巻 21
2. 論文標題 A Hydrogen-Bonded Organic Framework Based on Pyrazinopyrazine	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 4656 ~ 4664
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.1c00506	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 Suzuki Yuto, Gutierrez Mario, Tanaka Senri, Gomez Eduardo, Tohnai Norimitsu, Yasuda Nobuhiro, Matubayasi Nobuyuki, Douhal Abderrazzak, Hisaki Ichiro	4. 巻 12
2. 論文標題 Construction of isostructural hydrogen-bonded organic frameworks: limitations and possibilities of pore expansion	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 9607 ~ 9618
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1SC02690A	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

[学会発表] 計58件(うち招待講演 7件/うち国際学会 15件)

1. 発表者名 橋本泰利、桶谷龍成、久木一朗
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 村上尚央人、桶谷龍成・久木一朗
2. 発表標題 1,2,3,4-テトラキス(カルボキシフェニル)ベンゼン誘導体を基盤とした水素結合性ラダーフレームワークの構築
3. 学会等名 第20回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 吉村大暉、桶谷龍成、久木一朗
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第20回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 吉村大暉、桶谷龍成、久木一朗
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 糟谷昂毅、桶谷龍成、久木一朗
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 田中那樹、桶谷龍成、久木一朗
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 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/hydroppyrene 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 糟谷昂毅、桶谷龍成、久木一朗
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第33回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中村海渡、桶谷龍成、久木一朗
2. 発表標題 ヘキサアリールドデカアザトリナフチレンの合成
3. 学会等名 第33回基礎有機化学討論会
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 ピラジノキノキサリンを基盤とした水素結合性フレームワークの構築と構造転移挙動の解明
3. 学会等名 第31回有機結晶シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 藤原彩乃、桶谷龍成、久木一朗
2. 発表標題 ピナフチル骨格をもつカルボン酸誘導体を用いた水素結合性ネットワークの構築
3. 学会等名 第13回 CSJ化学フェスタ2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 橋本泰利、桶谷龍成、間下以大、久木一朗
2. 発表標題 画像認識による水素結合性フレームワークの結晶形態変化の追跡
3. 学会等名 第31回有機結晶シンポジウム
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 e Kyoto Advanced Porous Science Symposium (招待講演) (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 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
3. 学会等名 第19回ホスト・ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山口友菜、桶谷龍成、久木一朗
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第19回ホスト・ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Y. Suzuki, N. Tohnai, N. Matsubayashi, A. Douhal, I. Hisaki
2. 発表標題 Construction of Four Isostructural Hydrogen-bonded Organic Frameworks by hexaazatriphenylene derivatives with expanded pores
3. 学会等名 The Inaugural OU-WUT joint symposium on physical organic chemistry 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Y. Suzuki, N. Tohnai, N. Matsubayashi, A. Douhal, I. Hisaki
2. 発表標題 Construction of Isostructural Hydrogen-bonded Organic Frameworks by hexaazatriphenylene derivatives with expanded pores
3. 学会等名 The 19th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA19) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 橋本泰利、桶谷龍成、久木一朗
2. 発表標題 カルボキシフェニルピレン誘導体を基盤とした水素結合性ネットワークの構築と構造転移
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 糟谷昂毅、桶谷龍成、久木一朗
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
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 Single-Crystalline Transformation of H-bonded Organic Framework Composed of an X-shaped molecule
3. 学会等名 The 17th Conference of the Asian Crystallographic Association (AsCA2022) (国際学会)
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 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
3. 学会等名 令和4年度 日本結晶学会年会
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 Construction and Transformation of a Layered Hydrogen-bonded Organic Framework Composed of an X-shaped Tetracarboxylic Acid
3. 学会等名 Japan Taiwan Bilateral Workshop on Nano-Science 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 橋本泰利、桶谷龍成、久木一朗
2. 発表標題 ピレン ヒドロピレン誘導体を基盤とした水素結合性固溶体フレームワークの構築
3. 学会等名 第30回有機結晶シンポジウム
4. 発表年 2022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 highly crystalline hydrogen-bonded solid solution framework based on pyrene-hydropyrene system
3. 学会等名 Japan Taiwan Bilateral Workshop on Nano-Science 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 橋本泰利、桶谷龍成、久木一朗
2. 発表標題 ピレン/ヒドロピレン誘導体を基盤とした水素結合性固溶体フレームワーク
3. 学会等名 第15回有機 電子シンポジウム
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 ジエチニルピフェニル基で拡張した大環状分子を用いた低密度水素結合性ヘキサゴナルネットワークの構築と物性
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
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 ピレン/ヒドロピレン誘導体の水素結合性固溶体フレームワーク
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 糟谷昂毅、桶谷龍成、久木一朗
2. 発表標題 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水素結合性有機フレームワークの構築
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 村上尚央人、桶谷龍成・久木一朗
2. 発表標題 1,2,3,4-テトラキス(カルボキシフェニル)ベンゼン誘導体の合成と水素結合性有機フレームワークの構築
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中村海渡、桶谷龍成、久木一朗
2. 発表標題 近接した孤立電子対をもつピラジノピラジン誘導体の合成
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 金只謙、桶谷龍成、久木
2. 発表標題 低密度ヘキサゴナル多孔質構造体の構築を志向したジエチニルビピリジル大環状分子の合成
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 藤原彩乃、桶谷龍成、久木一朗
2. 発表標題 ピナフチル骨格をもつテトラカルボン酸誘導体の合成と結晶化
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
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 臭素置換ピラジノキノキサリン誘導体の多孔性フレームワークの構造転移
3. 学会等名 第67回高分子研究発表会（神戸）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山口友菜、桶谷龍成、久木一朗
2. 発表標題 ジヒドロピレン誘導体を用いた超分子フレームワークの構築
3. 学会等名 第67回高分子研究発表会（神戸）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山口真生、鈴木悠斗、桶谷龍成、久木一朗
2. 発表標題 テトラフェニルエテン誘導体の超分子フレームワークの構築
3. 学会等名 第67回高分子研究発表会（神戸）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山口友菜、桶谷龍成、久木一朗
2. 発表標題 ジメチルジヒドロピレン誘導体を用いた水素結合性有機構造体の構築
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021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有機多孔質フレームワークの単結晶構造転移
3. 学会等名 第29回有機結晶シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山口真生、鈴木悠斗、桶谷龍成、久木一朗
2. 発表標題 伸長したテトラアリアルエテン誘導体を用いた水素結合性有機構造体の構築
3. 学会等名 第29回有機結晶シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木 悠斗、田中 泉利、藤内 謙光、松林 伸幸、Abderrazzak Douhal、久木 一朗
2. 発表標題 異なる空孔径をもつ同型水素結合性有機フレームワークの構築
3. 学会等名 第29回有機結晶シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木 悠斗、田中 泉利、藤内 謙光、松林 伸幸、Abderrazzak Douhal、久木 一朗
2. 発表標題 空孔を拡張した同形水素結合性有機フレームワークの体系的構築
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 久木 一朗
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 山口友菜、桶谷龍成、久木一朗
2. 発表標題 ジヒドロピレン骨格を有するテトラカルボン酸を用いた水素結合性フレームワークの構築
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 山口真生、鈴木悠斗、桶谷龍成、久木一朗
2. 発表標題 テトラフェニルエテン誘導体を基盤とした巨大空孔をもつ蛍光性水素結合性有機フレームワークの構築
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 糟谷昂毅、桶谷龍成、久木一朗
2. 発表標題 ジメチルジヒドロベンゾ[e]ピレン誘導体を用いた水素結合性フレームワークの構築
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 橋本 泰利、桶谷 龍成、久木 一朗
2. 発表標題 ピレンを基盤としたテトラカルボン酸誘導体の合成と共結晶化
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

1. 発表者名 小林 茉由、桶谷 龍成、久木 一朗
2. 発表標題 キノキサリン縮環デヒドロ[12]アヌレン誘導体を用いた水素結合性フレームワークの構築
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
---------	---------