



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Construction of hydrogen-bonded organic frameworks based on nitrogen-containing π -conjugated molecular systems [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Ji, Qin
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第14638号
Issue Date	2021-09-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/83606
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	JI_Qin_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士 (環境科学)

氏名 Ji Qin

審査委員	主査	教授	中村 貴義
	副査	教授	小西 克明
	副査	教授	野呂真一郎
	副査	准教授	小門 憲太
	副査	教授	久木 一郎

(大阪大学大学院基礎工学研究科)

学位論文題名

Construction of hydrogen-bonded organic frameworks based on nitrogen-containing π -conjugated molecular systems

(窒素含有 π 共役分子系に基づく水素結合性有機フレームワークの構築)

指向性をもつ水素結合を利用して分子を自己集合させた結晶性の多孔質フレームワーク (HOF : hydrogen-bonded organic framework) は、溶液からの再結晶によって容易に単結晶を調製でき、さらにはフレームワーク構成分子の分子設計やフレームワーク内部空間への機能分子の挿入など様々な手法によって多様な機能を発現させることができるため、有機材料のプラットフォームとして期待されている。申請者は、非共有電子対をもつイミン窒素をパイ共役構造に組み込んだN-ヘテロパイ共役分子をHOFの構成分子を合成し、それらを自己集積させて多孔性のHOFを構築した。窒素原子の導入位置がHOFの構造や物性に及ぼす影響を詳細に調べるとともに、フレームワークの多孔性に加えてN-ヘテロパイ共役分子の機能性を併せもった複合機能性HOFの開拓を進めた。

まず、ベンゼン環に3つのナフタレン環を縮環させた3回対称性のトリナフチレンに6つの窒素原子を導入したヘキサアザトリナフチレンのカルボキシフェニル誘導体に着目した。これまでに中心ベンゼン環に近い位置に窒素を導入した誘導体 **CPHATN**がカルボキシ基同士の間で自己相補的な分子間水素結合によって2次元ヘキサゴナルネットワークを形成し、それが積層した層状多孔質HOF (**CPHATN-1**) を与え、HClへの曝露によってHOFの色調が黄色から赤褐色へと大きく変化することを報告しているが、HOF中において**CPHATN**の窒素原子の周辺は立体的に込み合った状態にある。そこで、より窒素原子が空孔内で露出したHOFを構築するために中心ベンゼン環から遠い位置に窒素を導入した誘導体 **CPBTQ**を合成し、HOF (**CPBTQ-1**) を構築した。その結果、分子の幾何学的構造は極めて類似しているにもかかわらず、**CPBTQ-1**は先述の**CPHATN-1**とは大きく異なる構造と安定性をもつことがわかった。すなわち、**CPBTQ-1**は結晶学的に独立した4分子からなる $P3_212$ の空間群に属する結晶構造を与え、カルボキシ基が形成する水素結合は自己相補的な二量体に加えて不完全な非対称二量体が層内や層間で形成していた。この複雑で不完全な構造のために**CPBTQ-1**は

CPHATN-1と比較して熱的に不安定であるが、より大きなBET比表面積 ($471 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$) を示すことがわかった。構造を詳細に精査した結果、これらの違いはヘキサアザトリナフチレン周囲に結合したカルボキシフェニル基のねじれ角が、そのオルト位の原子団 (NあるいはCH) によって顕著に変化することが原因であると結論した。以上のように本研究は、導入する窒素原子の位置がHOFの構造に及ぼす影響を初めて明らかにした。

次に、より窒素の含有率が高いN-ヘテロパイ共役分子を基盤にしたHOFの構築を目指して、ナフタレンの1,4,5,8-位の炭素がイミン窒素で置き換わったピラジノピラジンに注目し、HOFの構築を計画した。具体的には、2,3,6,7-位にカルボキシフェニル基を有するピラジノピラジン誘導体 **CP-PP**を合成した。DMFと芳香族性溶媒 (オルトジクロロベンゼンや1,2,4-トリクロロベンゼン) の混合溶媒を用いて**CP-PP**を結晶化したところ、全てのカルボキシ基が自己相補的な水素結合により2量体化して生成した2次元ひし形状ネットワークが、相互貫入なく積層した層状HOF **CP-PP-1**を得ることに成功した。積層方向に形成した1次元状空間には溶媒として用いた芳香族分子が包接されていた。興味深いことに、**CP-PP-1**を加熱して溶媒分子を除去すると、摂氏60度より低い温度で水素結合の組み換えが起こり、より小さな包接空間を有するHOF **CP-PP-2**へと完全に構造転移することを見出した。水素結合の組み換えでは、カルボキシ基同士の水素結合2量体が開裂し、カルボキシ基とピラジノピラジンのイミン窒素との間に新たな水素結合が形成されていた。加熱減圧下において溶媒分子を完全に除去し空間を活性化したHOFは、 $114 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ のBET比表面積を示し、二酸化炭素に対する選択的な吸着挙動を示した。

以上のように本学位論文では、イミン窒素を含むN-ヘテロパイ共役構造をもつ構成分子を合成し、新たなHOFの構築に成功した。分子の幾何学的構造は極めて類似した構成分子であっても、導入した窒素原子回りのわずかな立体的かさ高さの変化によって、得られるHOFの構造とその物性が大きく変化することを初めて見出した。また、加熱により包接された溶媒分子を除くことによって、水素結合の組み換えを伴う大きな構造変化が起こることを温度変化X線回折実験によって明らかにした。これらの成果は、今後のN-ヘテロパイ共役分子を基盤にした複合機能性HOFの開発において極めて有用な指針を与えるものであり、当該研究分野のさらなる発展の基盤になるものと考えられる。

審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士 (環境科学) の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。