



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Development of ionophore hydrogen-bonded organic frameworks composed of crown ether derivatives [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Chen, Xin
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第14639号
Issue Date	2021-09-24
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/83608">https://hdl.handle.net/2115/83608</a>
Rights(URL)	<a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a>
Type	doctoral thesis
File Information	CHEN_Xin_review.pdf, 審査の要旨



# 学位論文審査の要旨

博士 (環境科学)

氏名 Chen Xin

審査委員	主査	教授	中村 貴義
	副査	教授	神谷 裕一
	副査	教授	小野田 晃
	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

Development of ionophore hydrogen-bonded organic frameworks  
composed of crown ether derivatives

(クラウンエーテル誘導体で構成される

イオノフォア水素結合性有機フレームワークの開発)

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、カチオンに対して高い親和性をもつ18クラウン-6-エーテル (18C6) に対して多孔質ネットワーク構造を形成するためのモジュール構造である 4,4'-ジカルボキシ-*o*-ターフェニル (CT) 部位を導入した一連の分子を合成し、その分子を自己集積させて単結晶性のイオノファー-HOFを構築した。さらに、HOFの構造と物性の相関について調べた。特にHOFのプロトン伝導度について結晶構造とあわせて精査することによってプロトン伝導機構を提案し、クラウンエーテルを基盤とした新しいプロトン伝導性の有機フレームワークの開拓を進めた。

まず、1つのCT部位を導入した誘導体 **1CT-18C6**、および2つのCT部位を18C6環の対角位置に導入した誘導体**2CT-18C**をそれぞれ合成した。**1CT-18C6**を室温下でEtOH溶液から結晶化することによって、水分子を含むHOFの単結晶 **1CT-18C6-I**を得た。構成分子のカルボキシ基と18C6部位はともに水素結合によって水分子を捕捉しており、18C6とCT部位が形成する1次元状の空隙に2.77~3.68 Åの酸素原子間距離で水分子が1列に整列していることがわかった。**2CT-18C6**は、DMF (*N,N*-dimethylformamide) と水を用いて結晶化すると、系内に残存するNa<sup>+</sup>を18C6内部に包接し、DMF分子をフレームワークの間隙に取り込んだ構造をもつ結晶 **2CT-18C6-I**および**2CT-18C6-II**を与えた。Na<sup>+</sup>と錯形成することによって**2CT-18C6**は76°の折れ曲がり角をもつ舟形配座となり、DMFを包接するための空間を形成していることが分かった。一方、室温下でEtOH溶液から結晶化することによって、**2CT-18C6**と水分子から構成されたHOF

の単結晶 **2CT-18C6-III**を得た。この結晶においても構成分子のカルボキシ基と18C6部位はともに水素結合によって水分子を捕捉しており、特にカルボキシ基によって保持された水分子は、2.97~3.74 Åの酸素原子間距離でジグザグの1次元状に配列している。

1次元に配列した水分子を結晶内にもつ**1CT-18C6-I**と**2CT-18C6-III**、および参照化合物として18C6とCTを、それぞれペレット状に成型し相対湿度85%の条件下でインピーダンスを測定し、プロトン伝導性を評価した。**1CT-18C6-I**と**2CT-18C6-III**はいずれも300Kにおいて $1.95 \times 10^{-10}$ および $3.43 \times 10^{-8} \text{ K/Scm}^{-1}$ の伝導度を示した。興味深いことにアレニウスプロットによりプロトン伝導における活性化エネルギーを求めると、とくに水分子がジグザグに並んで1次元チャンネルを形成している**1CT-18C6-III**において、低い値 (0.354 eV) を示すことが明らかになった。これより、オキソニウムイオンが個別に移動していくビークル機構ではなく、一次元に配置された水分子の列に沿ってプロトンが順に受け渡されていくグロスタ機構が支配的であることが示唆された。

一方、上記のように**2CT-18C6**を構成分子に用いた場合には大きな空間を有するフレームワークを構築できなかったが、3つの剛直なCTを対称的に18C6に導入することによって大空孔を有するイオノファーHOFが構築できるのではないかと仮説を立て、3つのCT部位を導入した**3CT-18C6**を設計、合成した。**3CT-18C6**の良質な単結晶は、既存の条件を含めた多くの条件を検討したにもかかわらず、長い間得ることができなかったが、塩酸存在下DMF、EtOH、および水の混合溶液中で結晶化することによって初めて単結晶性のHOF **3CT-18C6-I**を得ることに成功した。本結晶は、**3CT-18C6**のカルボキシ基同士が分子間で水素結合することにより形成した多孔性2次元ヘキサゴナルネットワーク構造が積層した多孔質構造をもつことが単結晶X線構造解析の結果から明らかになった。内部には18C6環をボトルネックとする凹凸の差が大きな1次元状のチャンネル空間が形成されていた。減圧下で**3CT-18C6-I**を加熱し、空孔内の溶媒分子を除去して得たHOF **3CT-18C6-Ia**は単結晶性を保っており、分子の配座変化と構造の低対称化はみられるものの依然として、大きな空隙をもつ1次元チャンネルが維持されていた。**3CT-18C6-Ia**のプロトン伝導度測定の結果、相対湿度85%ではビークル機構が、相対湿度96%ではグロスタ機構が支配的なプロトン伝導性を示すことが明らかになった。

以上のように、代表的なイオノファーであるが柔軟で多くの配座をもつためこれまで結晶性フレームワークの構成分子として用いられることがほとんどなかった18C6に対して、剛直なモジュール構造 (CT) を導入することによって、18C6を基盤とした水素結合性有機フレームワークを構築することに成功した。さらに、それらのプロトン伝導性を詳細な結晶構造をもとに精査し、伝導機構を提案した点は特筆すべきものである。

これらの成果は、高結晶性フレームワーク材料の有用性を明確に示すものであり、クラウンエーテルなど、これまでその構造の柔らかさのために結晶性フレームワークの構成分子として用いられなかった新たな機能分子を用いて機能性有機材料を創生するための有用な設計指針を与えた。

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。