HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Geometric and electrostatic effects of tectons on formation of hydrogen-bonded organic frameworks [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Yang, Zhuxi
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第15138号
Issue Date	2022-09-26
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/87470
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Yang_Zhuxi_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士（環境科学）　　氏　名　Yang Zhuxi

審査委員　主査　教 授　中村　貴義
副査　教 授　神谷　裕一
副査　教 授　野呂　真一郎
副査　教 授　久木　一朗
（大阪大学大学院基礎工学研究科）

学 位 論 文 題 名

Geometric and Electrostatic Effects of Tectons on Formation of Hydrogen-bonded Organic Frameworks
（水素結合性有機フレームワークの形成におけるテクトンの幾何学的および静電的な影響）

水素結合によって分子を自己集積させた結晶性の多孔質フレームワーク (Hydrogen-bonded Organic Framework: HOF) は、溶液からの再結晶によって容易に結晶性の多孔質構造体を調製でき、構成分子の設計を通して多様な機能を付与できるため、有機材料のプラットフォームとして期待されている。特に、カルボキシ基は、指向性の高い自己相補的な水素結合によって直線状の2量体を形成するため、剛直な中心骨格の適切な位置にカルボキシ基を導入した分子 (テクトン) を用いることによって、設計通りのネットワークモチーフを比較的容易に構築できるようになってきている。しかし、そのモチーフがさらに高次に集積して形成されるHOFの全体構造を予測することは依然として難しく、また内部空孔表面に機能部位を導入した複雑な構造のHOFの構築指針もまだ確立されていない。このような背景の下、申請者は (1) テクトンが水素結合を経て形成する2次元状の多孔質シートの積層様式を一意的に規定した安定な多孔質HOFを構築すること、(2) フレームワークの内側に、機能部位として水素結合性の官能基を露出させたHOFを構築することを目標に研究を展開した。

まず、(1) に関して申請者は、大きな双極子モーメントをもつベンゾ[*c*][1,2,5]チアジアゾール (BT) 骨格を有するカルボン酸誘導体を用いて、カルボキシ基の水素結合に加えてBT部位同士の双極子ー双極子相互作用を働かせることによって、低次元モチーフの集積様式を制御できるのではないかと仮説を立てた。BTの周囲に4つのカルボキシ基あるいはカルボキシフェニル基を導入したテトラカルボン酸誘導体 (**BTIA**および**BTTA**) を合成し、最適化した条件下で結晶化させることによってそれぞれのHOF (**BTIA-1**と**BTTA-1**) を得ることに成功した。得られたHOFの構造は、単結晶X線構造解析および結晶構造予測法により明らかにした。いずれも、カルボキシ基の水素結合によって形成した多孔性2次元ネットワークモチーフが、BT部位の双極子-双極子相互作用によって同方向に積層した同形の多孔質構造をもつことが分かった。これらのHOFは、真空下で加熱して内部の溶媒分子を取り除いた後も、その結晶構造を維持し、270 ℃までの耐熱性を有していることがX線回折を用いて証明された。

ガス吸着実験より得た窒素あるいは二酸化炭素ガスの吸熱等温線を基に、**BTIA-1**と**BTTA-1**はそれぞれ720 m^2g^{-1} および1145 m^2g^{-1}の比表面積を有することを明らかにした。これらの結果は、2次的な静電的相互作用を利用することが、安定なHOFの構築に、有用な設計指針であることを示すものである。

(2) に関して申請者は、テクトンの対称性を意図的に低下させてネットワークモチーフに幾何的なミスマッチを生じさせると、フレームワークの構築に関与しない自由なカルボキシ基を含むHOFが得られるのではないかと仮説を立て、分子の中心部位あるいは周辺置換基の構造を考慮して分子の対称性を下げたテクトン**Ue-Ben**および**CP-Phen**を合成した。種々の条件下で結晶化を検討したところ、**CP-Phen**の水素結合フレームワーク **CP-Phen-1**を得た。申請者の設計通りに、**CP-Phen**の4つのカルボキシ基の内3つはフレームワークの形成に使われ、残りの１つは幾何学的な構造のミスマッチによって他のテクトンとの水素結合には用いられず、空間に包接された溶媒分子と弱く水素結合していた。残念ながらこのフレームワークは溶媒の除去とともに結晶構造が転移し、結晶の多孔性は大きく損なわれたが、本研究で提案した幾何学的ミスマッチによるカルボキシ基の機能部位への転用は、今後の機能性HOFの開発における新たな潮流を与えるものである。

以上のように申請者は、有機分子の水素結合によって構築される分子結晶性の多孔質材料の研究分野における問題点に対して、いずれも独自の視点から有用な解決法を提案し、その概念実証を行った。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充分な資格を有するものと判定した。