



Title	Construction of Isostructural Hydrogen-Bonded Organic Frameworks through Stacking of Nonplanar π -Conjugated Molecules
Author(s)	鈴木, 悠斗
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/92195
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏名 (鈴木 悠斗)	
論文題名	Construction of Isostructural Hydrogen-Bonded Organic Frameworks through Stacking of Nonplanar π -Conjugated Molecules (非平面 π 共役分子の積層による同形水素結合性有機フレームワークの構築)
論文内容の要旨 有機分子で骨格を組み上げる多孔性有機フレームワークは、有機分子の構造多様性によって多彩な形状・トポロジーをもつ高秩序な多孔質構造体を与える。その一種である水素結合性有機フレームワーク (HOF) は、高結晶性、再利用性に優れた多孔質材料として注目されているが、結合の脆弱性故に、構造の安定性と設計性に課題をもつ。すなわち、永続的に多孔性を示す一連の同形構造の体系的構築は未だ困難な状況にある。これに対して、本博士論文では、非平面 π 共役分子が一意的な配置で積み重なる「かみ合い積層」に着目し、かみ合い積層する非平面 π 共役コアの探索を行うとともに、コア周囲のスペーサー構造を設計することによって、一連の安定な同形HOFの構築を達成した。 第一章では、有機分子で構成される結晶性多孔質材料について概観し、特に水素結合によって分子を集積させた多孔質構造体(HOF)についてそれらの特徴と問題点を記述した。第二章では、ヘキサアザトリフェニレン誘導体のスペーサー構造設計による同形HOFの体系的構築について述べた。CPHATよりスペーサー長の長い誘導体BPHAT、TolHAT、およびThiaHATによる同形HOFの構築に成功した。特に、BPHATとThiaHATは永続的多孔性と高い熱安定性を示した。これらのHOFの安定性は分子動力学シミュレーションによって評価できることも見いだした。第三章では、非平面 π 共役分子dibenzo[<i>g, p</i>]chrysene (DBC) がかみ合い積層したHOFの構築について述べた。DBCの類縁体であるテトラフェニルエテンをコアにもつカルボン酸誘導体は、DBCとは大きく異なる予想外の三重編み込み構造を与えることから、HOFの低い設計性を克服し、同形構造を構築するためには、非平面 π 共役系のかみ合い積層が重要であることを示した。第四章では、スペーサーを設計したDBC誘導体で体系的に構築した一連の同形HOFの構造と動的挙動について述べた。置換位置が異なるカルボキシナフチル基を導入した3種類のDBC誘導体はいずれも同形HOFを与えた。一方、これらは同一のネットワーク構造をもつにもかかわらず、包接溶媒が脱離する過程でそれぞれ異なる動的挙動(結晶構造の維持、可逆的な結晶相間の構造転移、アモルファス固体への転移)を示した。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (鈴木 悠斗)		
論文審査担当者	(職)	氏 名
	主査 教授	久木 一朗
	副査 教授	直田 健
	副査 教授	新谷 亮
	副査 教授	藤内 謙光 (大阪大学大学院工学研究科)

論文審査の結果の要旨

本論文では、可逆的な水素結合で分子を連結したにもかからわらず、永続的多孔性を示す高い構造安定性と所望の構造を構築し得る高い設計性とを兼ね備えた結晶性有機多孔質構造体の新たな構築法についてまとめたものである。多様な有機分子を構成要素として用いることにより、様々な形状・トポロジーをもつ高秩序な多孔質構造体を構築することができる。その一種である水素結合性有機フレームワーク (HOF) は、高い結晶性と再利用性に優れた多孔質材料として注目されている。一方で脆弱な水素結合のために、構造の安定性と設計性に課題を残しており、これらの課題を解決する新たな指針が求められていた。このような背景の下で申請者は、ねじれた非平面構造をもつπ共役分子を構造相補的に積層させたモチーフが、集積構造の安定化に大きく寄与していることを見出した。これを「かみ合い積層」と命名するとともに、かみ合い積層する非平面構造と空孔の大きさや物性を左右する周囲のスペーサー構造とを巧みに設計することによって、同一の基本構造を有するにもかかわらず空間の大きさや性質を段階的に変調することが可能な、一連の多孔質同形結晶材料群の作成に成功した。

第一章では、有機分子で構成される結晶性多孔質材料について概観し、特に水素結合によって分子を集積させた多孔質構造体(HOF)についてそれらの特徴と問題点を記述した。第二章では、ヘキサアザトリフェニレン骨格のかみ合い積層と周囲スペーサー部分の構造探索による同形HOFの体系的な構築と、それらの多孔性や安定性などの性質について述べた。第三章では、ジベンゾ[*g, p*]クリセン (DBC) のかみ合い積層を利用したHOFの構築と、予想外の相互貫入構造を示した類縁化合物との比較に基づいた同形HOF構造の構築における非平面π共役系のかみ合い積層の重要性について述べた。第四章では、DBC誘導体が形成する一連の同形HOFが、スペーサーであるナフチル基の置換位置によって、ゲスト分子の脱離過程でそれぞれ異なる動的挙動を示すことを述べた。

上述した成果は、多孔性有機材料の新たな側面と可能性を示すものであり、博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。