

熊谷研究助成表彰報告書

(令和5年度 助成分)

令和7年3月31日

公益財団法人 熊谷科学技術振興財団 御中

代表研究者・所属機関名

広島大学

所属学部学科・所属部課室・役職

先進理工系科学研究科・准教授

氏名 平尾 岳大

貴財団より助成を受けました件につき下記の通り（中間・最終）報告致します。

1. 研究テーマ及び期間

テーマ：特異な分子間相互作用による積層型新材料の開発

期間：令和6年4月～令和7年3月

2. 共同研究者名

共同研究者なし

3. 成果の概要

【背景】

分離技術は、混合物から目的物を取り出すもしくは混合物から不要物を取り除く技術である。中でも吸着分離は、気体や液体の分離に有効な技術であり、熱源を使用しないことから、共沸混合物であっても分離可能であり、また対象物質を濃縮することなく分離することができるという利点を有する。これまで活性炭やゼオライト、MOFなどの多孔性物質により提供されるサイズ均一性の高い空孔に特定の分子だけを吸着させることでさまざまな分子混合物の分離が報告されてきた。

【結果と考察】

代表者の所属する研究グループではこれまで、末端に長いアルキル基を有する平面分子トリスフェニルイソオキサゾリルベンゼン(TPIB)誘導体の合成に成功し、それらが溶液中で柱状積層体を構築することを見出している。今回TPIB誘導体の化学を固体状態に展開することを目的とし、末端にメキシ基を組み込んだTPIB誘導体(TPIB-OMe)を新たに合成した。TPIB-OMeは、末端に短い置換基を有するため、結晶性がよいと考えられる。我々の研究室で開拓しているTPIB誘導体の合成手順を参考に、市販のパラメキシベンズ

アルデヒドから三段階で目的の新規化合物TPIB-OMeの合成に成功した。合成したTPIB-OMeのクロロフォルム溶液を調整し、蒸発法により単結晶の作成を試みたところ、単結晶が得られた。得られた単結晶をX線結晶構造解析により解析したところ、TPIB-OMeは分子間にクロロフォルム二分子を内包していることが分かった(CHCl₃@TPIB-OMe)。得られたCHCl₃@TPIB-OMeを減圧下、60度で三時間加熱すると単結晶→単結晶相転移を経て、クロロフォルムの抜けた無溶媒結晶TPIB-OMeが得られた。無溶媒結晶TPIB-OMeは二種類得られており、それぞれ1a、1bとする。1aは、CHCl₃@TPIB-OMe結晶中でクロロフォルムによって充填されていた空孔をひとつのメキシフェニル基のディスオーダーによって空間を充填している構造であった。また1bは、TPIB-OMe分子が移動することで、最密充填し、空間を埋めているパッキングパターンを有していることを明らかにした。無溶媒結晶1a、1bの混合物を減圧下、60度で更に三時間加熱すると、1aは完全に消失し、純粋な1bのみの結晶が得られた。このことから、無溶媒結晶1a、1bでは1bがより熱力学的に安定な状態であると考えられる。続いて、無溶媒結晶1a、1bの混合物をトランスおよびシスデカリン1:1混合物の蒸気に六日間暴露すると、シスデカリンを取り込んだ結晶cis-decalin@TPIB-OMeのみが得られた。混合比を変化させ、同様の暴露実験を行ったところ、シス:トランスの比率が4:96の時、シスデカリンを取り込んだ結晶cis-decalin@TPIB-OMeのみが得られた。一方、シスデカリンの比率がトランスデカリンに対して3:97より少なくなった時、トランスデカリンを取り込んだ結晶trans-decalin@TPIB-OMeがわずかに混じり始めるという結果が得られた。次に、純粋な1bのみの結晶をトランスおよびシスデカリン1:1混合物の蒸気に六日間暴露したところ、デカリン分子の吸着は確認されなかった。これは暴露時間を長くしても同じであったことから、純粋な1bはデカリン分子吸着能をもたないことが確認された。無溶媒結晶1a、1bの混合物をデカリン蒸気に暴露した際、1aだけでなく、全ての1bがcis-decalin@TPIB-OMeへと変化したことから、1bは1a存在化のみデカリン吸着能を示すことが分かった。この無溶媒結晶1a、1bの混合物は、CHCl₃@TPIB-OMe結晶を減圧下、60度で三時間加熱することで得られたが、その混合比は1a:1b=42:58であった。そこで、1aの触媒能を明らかにするために、CHCl₃@TPIB-OMe結晶をさらに長時間加熱して、無溶媒結晶を調整した。CHCl₃@TPIB-OMe結晶を減圧下、60度で四時間加熱すると、無溶媒結晶1a、1bの混合物(1a:1b=2:98)が得られた。この混合物をランスおよびシスデカリン1:1混合物の蒸気に六日間暴露すると、シスデカリンを取り込んだ結晶cis-decalin@TPIB-OMeと未反応の1bが29:71の比で混ざった粉体を与えた。この結果から単純計算すると、1a一分子がおよそ十四分子の1bの吸着を促進していることが分かった。この吸着挙動についてさらに詳しく調べるために、無溶媒結晶1a、1bの混合物(1a:1b=42:58)の粉末と純粋な1bの粉末8:2の比で混合し、乳鉢でよくすりつぶした。得られた粉末は1a、1bの混合物(1a:1b=53:47)であるため、デカリン蒸気に暴露すると、全ての1bが消費され、cis-decalin@TPIB-OMeが得られると考えられる。しかし、六日間の暴露後、得られた粉末には1bが残っていたことから、1bが1aによって活性化されるためには、結晶生成時に混合している(pre-mix)必要があり、粉体同士を混合した(post-mix)場合は活性化できないことが明らかになった。

最後に、この吸着の繰り返し性を調べるため、シスデカリンを吸着したcis-decalin@TPIB-OMeを減圧下、60度で加熱することで、シスデカリンの除去を試みた。その結果、純粋な1bのみの結晶が得られた。純粋な1bの結晶は、デカリンに対する吸着能を有さないため、一度、塩化メチレンに溶解させ、ロータリーエバポレータを用いて塩化メチレンを減圧留去した。得られた粉末をエタノールで洗浄し、減圧下、60度で三時間加熱することで、無溶媒結晶1a、1bの混合物が得られた。この操作により、TPIB-OMeによるデカリンの吸脱着のサイクルが完成したため、繰り返し性が確認された。

【展望・謝辞】

現在では、TPIB-OMeの末端メキシ基をさまざまに変化させたTPIB誘導体の合成を行っている。それらはTPIB-OMeと異なるパッキングパターンをしているため、TPIB-OMeとことなる分子混合物をターゲットとした分離に展開することができる。今後は本研究をさらに深化させ、TPIB誘導体をした時とした吸着分離材料の創出へと展開していく。

公益財団法人熊谷科学技術振興財団および広島大学自然科学研究開発センター技術職員のみなさま、学生諸氏の協力のもと、本研究課題を遂行することができました。本研究に関わった全ての方々に誌面を借りて深く感謝申し上げます。

4. 研究成果の発表状況（予定を含む）

【発表論文】

(†equal contribution) Y. Ono†, T. Hirao†, N. kawata, T. Haino, “Latent porosity of planar tris(phenylisoxazolyl)benzene” *Nature Commun.*, 2024, 15, article numer 8314.

【学会発表】

小野雄大, 平尾岳大, 河田尚美, 灰野岳晴, “トリス(フェニルイソオキサゾリル)ベンゼン誘導体の分子結晶中に現れる潜在的空孔を利用した選択的分子吸着” 日本化学会第105春期年会 2025, 3月, 大阪