

# 窒素原子置換によるわずかな差で 空間と水素・電子輸送物性を精密コントロール

—高いプロトン伝導性と化学的安定性を併せ持つジアザピレン COF の合成に成功—

## 概要

京都大学大学院工学研究科分子工学専攻 Li Zhuowei 氏（博士課程 3 年）・常行 恭弘氏（修士課程 2 年・当時）・Paitandi Rajendra 氏（日本学術振興会研究員）・筒井 祐介助教・田中 隆行准教授・鈴木 克明助教・梶 弘典教授・Samrat Ghosh 氏（日本学術振興会研究員）・関 修平教授らのグループは、名古屋大学大学院工学研究科有機・高分子化学専攻 仲里 巧氏（修士課程 2 年・当時）・小田原 正浩（修士課程 2 年・当時）・三宅 由寛准教授（現兵庫県立大学教授）・忍久保 洋教授、および横浜市立大学大学院生命ナノシステム科学研究科 高木 牧人特任助教・島崎 智実准教授・立川 仁典教授と共同で、高いプロトン伝導性と高い化学的安定性を両立する高結晶性の共有結合性有機構造体（COF）の形成に成功しました。

二次元に広がった COF は、その平面内の電子共役に加えて、結晶性固体になる際の平面の重なり方によっても物性が大きく異なります。COF の特徴として、用いる分子ユニットの選択で平面内電子共役を制御することが可能ですが、一方でその重なり方の緻密な制御は困難でした。従来用いられていたピレン骨格は、COF に必要な高い結晶性を与えるユニットとして知られていました。しかし、このユニットに由来する骨格のねじれが、積層構造の制御とそれに由来するさまざまな物性の精密制御の足かせとなっていました。

本研究では、ピレンユニットの 2 つの炭素原子を窒素原子で置換したジアザピレンに変えることで、C-H 結合の有無というわずかな差だけで二次元平面性と三次元積層距離が異なることを発見しました。また、ジアザピレン COF が極めて高いプロトン伝導性を示すことを明らかにしました。本研究成果は、米国の国際学術誌「Journal of the American Chemical Society」に 2024 年 8 月 8 日（現地時間）に掲載されました。

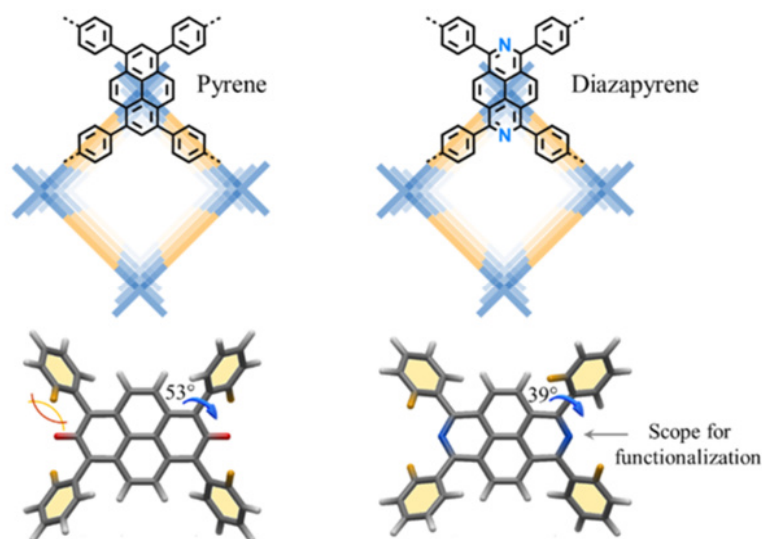


図 1. ピレンがジアザピレンに置き換わることで、中心部分と周囲のフェニル基（クリーム色で彩色）との間の角度が 53° から 39° へと変化してより平面的な構造となり、積層した際の三次元構造では COF 間の距離が縮まる。

## 1. 背景

近年、共有結合性有機構造体 (COF)<sup>1</sup> の合成が盛んに行われ、その周期的な細孔構造を利用したガス吸着や触媒への利用が活発に研究されています。その中心骨格に  $\pi$  電子系化合物<sup>2</sup> を用いることで二次元平面内に電子共役を発達させた COF は伝導性 COF として知られ、狭いバンドギャップ<sup>3</sup> を有する半導体材料や光触媒などへの応用が可能になります。このような材料の伝導特性を向上させるには、二次元平面内の電子共役のみならず、平面と平面の積層方向への電子共役が重要です。つまり、高い伝導特性の発現には二次元平面の積み重ね方を制御することが求められますが、それは容易ではありません。また、規則正しく積み重なることも重要であることから、COF の結晶性も重要な要素と言えます。

さまざまな伝導性 COF が報告されている中で、ピレン<sup>4</sup> を骨格に用いた COF は高い結晶性を持つことから有望な材料です。ピレンはベンゼン環が4つ縮合した化合物で、高い平面性を有しています。しかし、いかにピレン自体が平面的であっても、COF を作る際に結合させる4箇所のベンゼン環やリンカーと呼ばれる分子は単結合まわりで自由回転します。リンカー分子は適宜構造を変えることで電子共役の調整が可能ですが、つなぎ目部分のベンゼン環は変更できず、結晶性固体となる過程で傾いてしまうことが電子共役を妨げる要因となっていました。

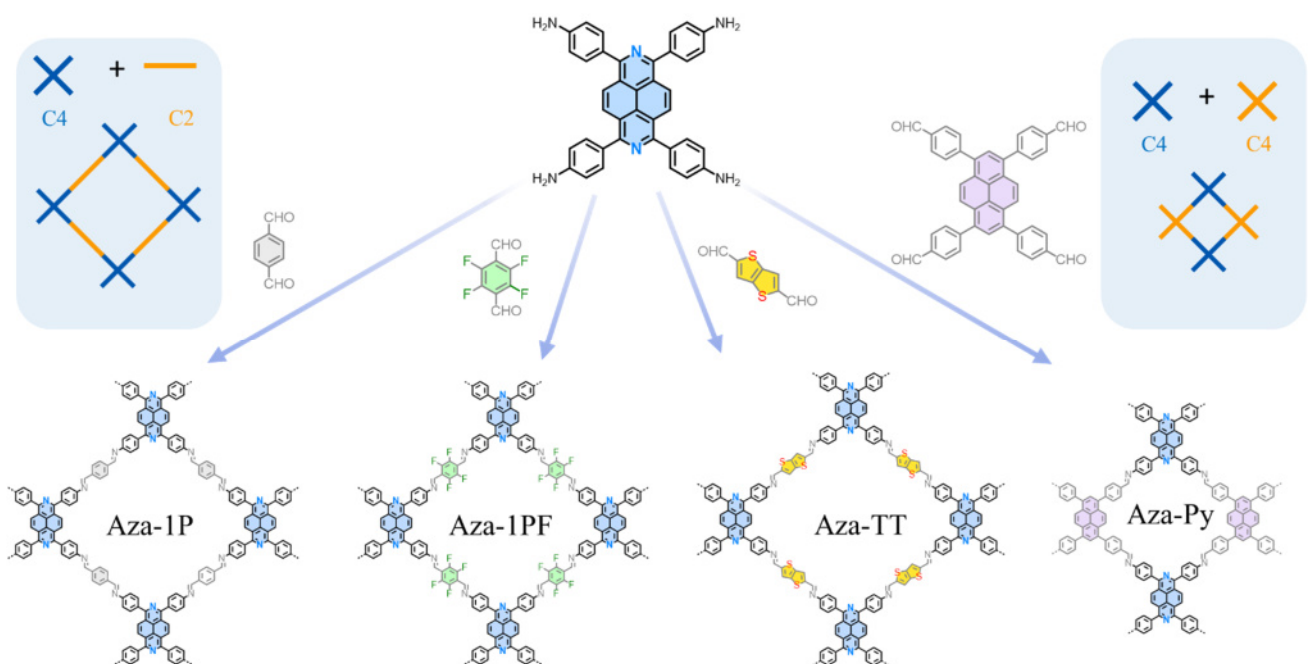


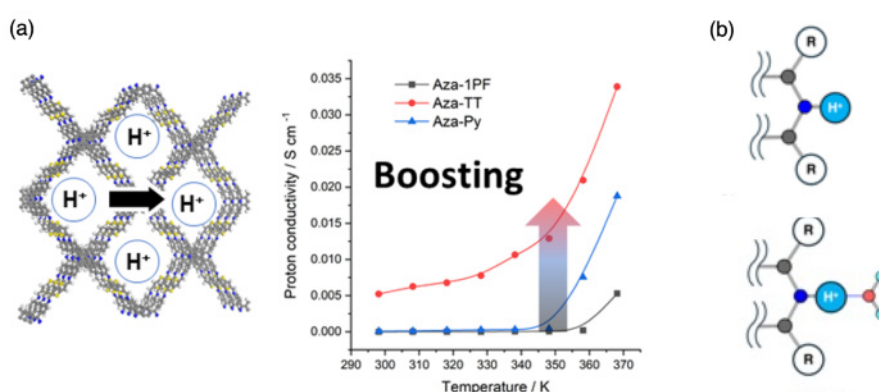
図2. 今回合成した COF の合成スキーム。C4 ユニットと C2 リンカーおよび C4 ユニットと C4 リンカーの組み合わせでいずれもテトラゴナル COF が得られる。COF の繰り返し構造は省略してある。

## 2. 研究手法・成果

本研究グループは、ピレンを構成する炭素原子のうち2箇所が窒素で置き換わった2,7-ジアザピレン<sup>5</sup>骨格を用いた COF を考案し、種々のリンカー分子と結合させて4種類の COF (Aza-1P, Aza-1PF, Aza-TT, Aza-Py) を合成しました (図2)。この時、リンカー分子としては C2 リンカーと呼ばれる2方向で結合する直線型リンカーまたは C4 リンカーと呼ばれる4方向で結合するリンカーを採用しました。いずれの場合も四角形の周期細孔構造をもつことからテトラゴナル型と呼ばれる COF が得られました。粉末 X 線構造解析により高い結晶性を有することがわかり、slipped AA stack<sup>6</sup> という伝導に有利な積層構造を有していることが示されま

した。また Aza-1P の平面間距離は対応するピレン COF よりも約 0.1 Å 短いことがわかりました。これは、ジアザピレンにおいて窒素原子周辺の立体障害が小さく、となりのベンゼン環が平面的に傾いた結果、COF 全体がより平面的な構造になって積層したためと考えられます。

得られた COF の電子物性については、紫外可視吸収スペクトル測定と理論計算から 2.1~2.4 eV 程度のバンドギャップがあると見積もられました。また、時間分解マイクロ波伝導度測定<sup>7</sup>では、トリフルオロ酢酸を加えてジアザピレンの窒素上をプロトン化することでマイクロ波伝導度が数倍高まることが示唆されました。これらの結果を受け、電気化学インピーダンススペクトル測定<sup>8</sup>によりプロトン伝導度を測定したところ、Aza-TT において  $3.4 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  (368 K) という高いプロトン伝導度を示しました。ジアザピレン COF はそれ自体が伝導するプロトンを有していませんが、ジアザピレンの窒素サイトがプロトンを捕まえることができるため、湿潤環境で水分子のネットワーク形成により流動性の高いプロトンを保持し、輸送を効率的に行うことができます。



**図 3.** ジアザピレン COF におけるプロトン伝導。(a) 模式図と温度可変プロトン伝導特性。(b) 窒素（図中の青色の丸）酸素における水分子の吸着モード。窒素に補足された水素イオン（プロトン、図中では H<sup>+</sup>と書かれた水色の丸）に水分子中の酸素（図中の赤い丸）が吸着するために、湿潤環境では高いプロトン伝導性を示す。

### 3. 波及効果、今後の予定

本研究では、ジアザピレンというごく最近開発された新規機能性分子骨格を COF に用いることで、精密に機能化された COF が物性に与えるインパクトを明示しました。特に、ベンゼン環の二面角を小さくし、平面性と結晶性を高めた COF が伝導に有利であることは一般性の高い知見であり、分子設計の重要性を示しています。また、ジアザピレンの窒素上においてプロトンをトラップすることでプロトン伝導特性を高められることがわかり、COF を用いた低温プロトン伝導やプロトン輸送スイッチへの応用の可能性が拓けました。今後は、機能性分子の選択と伝導条件の精査によって、COF のもつ可能性をさらに引き出していきたいと考えています。

### 4. 研究プロジェクトについて

本研究は以下の支援を受けて行われました。

- ・日本学術振興会 科学研究費補助金 (22H00314, 20H05867, 20H05862, 20H05837, 20H05840, 18J23477)
- ・日本学術振興会 海外研究員奨励費 (22F32045)
- ・科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 CREST 「Giant CISS 物質:界面陽電子・電子の全運動量制御」(JPMJCR2303)

- ・ 文部科学省 学術変革領域研究(A)「高密度共役の科学」(21H05480)
- ・ “Program for Promoting Researches on the Supercomputer Fugaku” (JPMXP1020230318)
- ・ Research Center for Computational Science, Okazaki, Japan.

#### <用語解説>

1. COF : Covalent Organic Framework (共有結合性有機構造体)。多くの場合、炭素-窒素やホウ素-酸素などの可逆的結合形成反応を数箇所並行して行うことで、構造欠陥を修復しながら周期的細孔構造を得る合成法が用いられる。
2.  $\pi$  電子系化合物 : 単結合と二重結合などの多重結合を交互に有する分子。電子が1つの原子に局在せずに化合物内で共役されている。光の吸収や電子の授受などの性質がその構造に依存する。
3. バンドギャップ : 電子が詰まっているバンド(価電子帯)の上端と電子が詰まっていない空バンド(伝導帯)の下端のエネルギー差。
4. ピレン : 組成式  $C_{16}H_{10}$  で表される多環芳香族炭化水素。外周部の炭素の位置番号が定義されており、1,3,6,8位と呼ばれる場所は反応に用いやすく、フェニル基(ベンゼン環)を付けて COF 合成のユニットとして利用される。
5. ジアザピレン : ピレンの炭素原子のうち2箇所が窒素原子によって置換されたもの。本研究では2位と7位の炭素が窒素に置換され、炭素上にあった水素原子(C-H)がなくなっているために1,3,6,8位のフェニル基の二面角が小さくなっている。
6. Slipped AA stack : COF の水平方向の座標がわずかに滑りながらコアとコア、リンカーとリンカーが相互作用することで三次元化する積層様式。
7. 時間分解マイクロ波伝導度測定 : サンプルを設置した共振器へのマイクロ波の照射により非破壊・非接触で速やかに材料の電気伝導度を評価する測定手法。
8. 電気化学インピーダンススペクトル測定 : サンプルに交流信号(電圧もしくは電流)を印加し、電圧と電流を同時に測定することによって得られた信号の比(電流/電圧)からインピーダンス(交流回路における電流の流れにくさを示す値)を求める測定法。

#### <論文タイトルと著者>

タイトル : Ultrafine Spatial Modulation of Diazapyrene-Based Two-Dimensional Conjugated Covalent Organic Frameworks (ジアザピレンを基盤とした二次元共役共有結合性有機構造体における超微細空間変調)

著者 : Zhuowei Li, Takahiro Tsuneyuki, Rajendra Prasad Paitandi, Takumi Nakazato, Masahiro Odawara, Yusuke Tsutsui, Takayuki Tanaka, Yoshihiro Miyake, Hiroshi Shinokubo, Makito Takagi, Tomomi Shimazaki, Masanori Tachikawa, Katsuaki Suzuki, Hironori Kaji, Samrat Ghosh, and Shu Seki

掲載誌 : Journal of the American Chemical Society      DOI : 10.1021/jacs.4c07091