

# 持続可能性に寄与する吸着材料の開発

広島大学大学院先進理工系科学研究科先進理工系科学専攻

平尾 岳大

## 1. はじめに

1970年代, 小さな有機分子がゼオライトのような多孔性物質のように固体状態で気体を吸着することが見出されて以来, 結晶性の有機分子を基盤とした分子吸着の研究が盛んに行われるようになった。これまでにカリクスアレーンやピラーアレーン, クルビットウリルやカリクスピロール, カリクスレゾルシンアレーンやトリプチセンなど, 数多くの結晶性有機分子を基盤とした分子吸着が報告されてきた<sup>1)</sup>。今回代表者らは, これまで分子吸着のための基盤分子として報告例のないトリスフェニルイソキサゾリルベンゼン誘導体を基盤として, 分子吸着能について詳細に調べたため以下報告する。

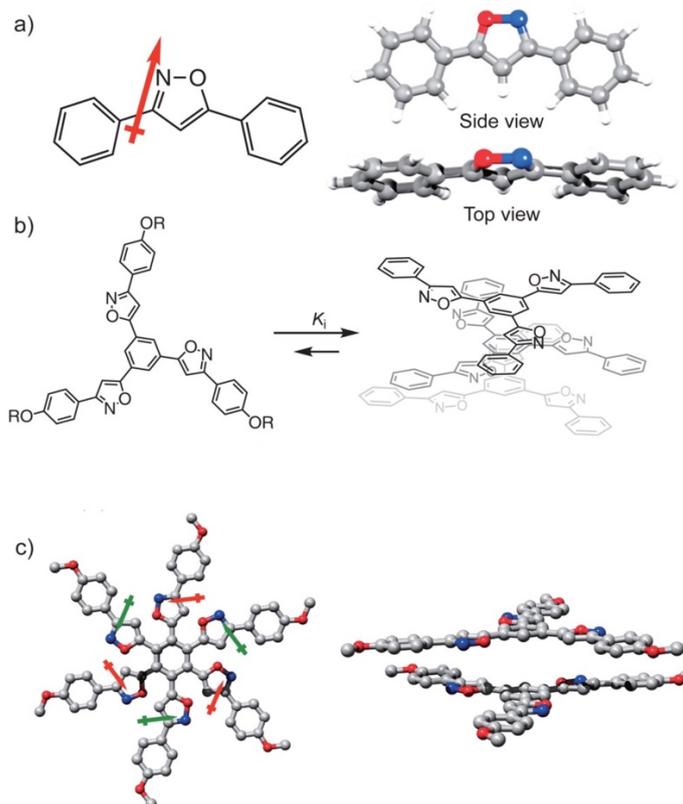
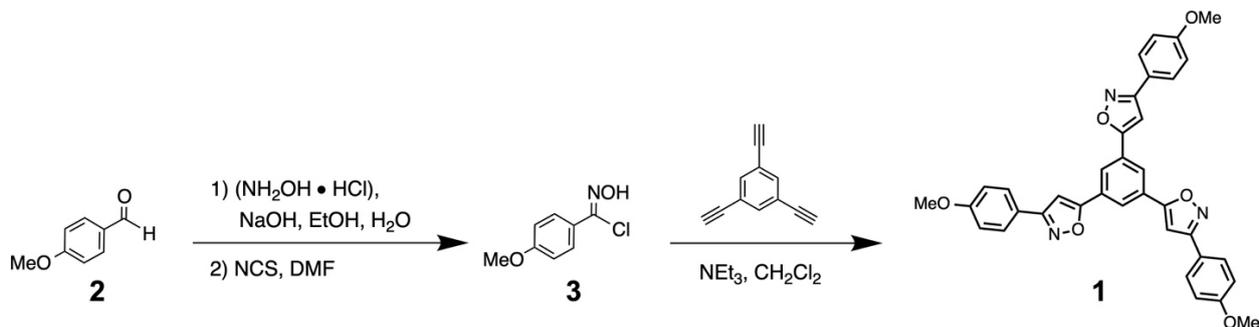


図 1. (a)フェニルイソキサゾリル基のダイポールモーメント(b, c)トリスフェニルイソキサゾリルベンゼン誘導体の分子構造と積層体構築。参考文献 2)より許可を得て転載, 一部改変

代表者らの所属する研究グループではこれまで, 様々なトリスフェニルイソキサゾリルベンゼン誘導体の合成に成功してきた<sup>2)</sup>。それらは, トリスフェニルイソキサゾリルベンゼン部位のダイポールモーメントを駆動力に, 溶液中において積層型の分子集合体を構築することが明らかにされた (図 1)。また, それらのトリスフェニルイソキサゾリルベンゼン誘導体は, 溶媒の極性や溶液の調整温度に依存して集合構造を変化させることが理解され, 溶媒の極

性や温度の情報を分子集合構造としてアウトプットするセンサーとしてはたらくことを見出した。今回、これらトリスフェニルイソキサゾリルベンゼン誘導体の固体状態での物性を調べることを目的とし、結晶性を高めた新たなトリスフェニルイソキサゾリルベンゼン誘導体の合成を行った<sup>3)</sup>。

## 2. トリスフェニルイソキサゾリルベンゼン誘導体の合成と構造解析



スキーム 1. 目的とするトリス（メトキシフェニル）イソキサゾリルベンゼン 1 の合成

末端にメトキシ基を組み込んだトリスフェニルイソキサゾリルベンゼン誘導体 1 の合成は、スキーム 1 の通り行った。4-メトキシベンズアルデヒド 2 を塩酸ヒドロキシルアミンを用いてオキシム化した後、続けて N-クロロスクシンイミドを作用させることでクロロオキシム 3 を得た。得られた未精製のクロロオキシム 3 をトリエチルベンゼンと 1 : 3 環化付加反応させることで、目的としている新規化合物、末端にメトキシ基を有するトリスフェニルイソキサゾリルベンゼン誘導体 1（トリス（メトキシフェニル）イソキサゾリルベンゼン 1）の合成に成功した。

合成した末端にトリス（メトキシフェニル）イソキサゾリルベンゼン 1 をクロロホルムに溶解させ、常温大気圧下、自然蒸発法により単結晶作成を試みた。その結果、1 のクロロホルム溶液は一晩静置することで、単結晶を生じたため、得られ単結晶を単結晶 X 線構造回折装置を用いて解析したところ、再結晶に用いた溶媒であるクロロホルムを内包した 1 の単結晶（クロロホルム@1）が得られた。また結晶構造解析の結果から、今回新たに合成したトリス（メトキシフェニル）イソキサゾリルベンゼン 1 は、過去に報告しているトリスフェニルイソキサゾリルベンゼン誘導体と同様に、固体状態で柱状の積層体を構築していることを明らかにした。

## 3. トリスフェニルイソキサゾリルベンゼン誘導体の分子吸着能

1 はクロロホルム分子によって細孔が充填されているため、1 に小分子を吸着させることを目的に、クロロホルム分子の除去を試みた。クロロホルム@1 を減圧下、60 度で 3 時間加熱すると単結晶-単結晶相転移が起こった。真空加熱後の単結晶を単結晶 X 線構造回折装置を用いて解析したところ、クロロホルムが除去された二種類の無溶媒結晶 1 $\alpha$ , 1 $\beta$  が得られた。1 $\alpha$  は、クロロホルム@1 結晶中で溶媒分子によって充填されていた空孔をメトキシフェニル基のひとつがディスオーダーすることによって空間を埋めている構造であることが分かった。



た純粋な  $1\beta$  のみの結晶をシスおよびトランスデカリン 1 : 1 混合物の蒸気に 6 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 12 日間へ延長しても同じであったことから、純粋な  $1\beta$  はデカリン分子吸着能をもたないことが確認された。一方で、無溶媒結晶  $1\alpha$ 、 $1\beta$  の混合物をデカリン蒸気に暴露した際、 $1\alpha$  だけでなく、全ての  $1\beta$  がシスデカリン@1 へと変化したことから、 $1\beta$  は  $1\alpha$  存在化のみデカリン吸着能を示すことが分かった。

#### 4. 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吸脱着サイクル

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シスデカリン@1の粉末を 60 度で 3 時間真空加熱することで、無溶媒結晶の作成を試みた。その結果、無溶媒結晶である純粋な  $1\beta$  のみの粉末が得られた。純粋な  $1\beta$  の粉末は、デカリンを吸着することができないことが分かっているため、一度、純粋な  $1\beta$  の粉末をメチレンクロライドに完全に溶解させ、ロータリーエバポレータを用いてメチレンクロライドを取り除いた。得られた粉末を無水エタノールで洗浄した後、60 度で 3 時間真空加熱することで、無溶媒結晶  $1\alpha$ 、 $1\beta$  の混合物が得られた。この操作により、トリス（メトキシフェニル）イソオキサゾリルベンゼン 1 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。

#### 5. まとめ

今回代表者らは、トリス（メトキシフェニル）イソオキサゾリルベンゼン 1 を新しく合成し、そのデカリンにたいする吸着能を明らかにした。その過程で、トリス（メトキシフェニル）イソオキサゾリルベンゼン 1 は、シスおよびトランスデカリンの混合蒸気中において、シスデカリンだけを選択的に吸着することを明らかにした。また、デカリンを吸着した 1 の粉末は、メチレンクロライドおよび無水エタノール溶媒で処理することで、吸着前の無溶媒状態へと戻るため、デカリン吸着における繰り返し利用の可能性が示された。以上の結果は、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吸着能を明らかにするものであり、トリス（メトキシフェニル）イソオキサゾリルベンゼン 1 が、吸着分離材料の基盤分子としてののはたらく可能性を示唆する結果となった。

#### 謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。また、広島大学自然科学研究開発センターの技術職員のみなさま、学生諸氏の協力のもと、本稿に示した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深く感謝申し上げます。

#### 参考文献

- 1) (selected review article) T. Hasell, A. I. Cooper, *Nat. Rev. Mater.*, **2016**, *1*, 16053.
- 2) T. Haino, T. Hirao, *Chem. Lett.*, **2020**, *49*, 574-584.

3) (†co-first author) Y. Ono, T. Hirao, N. Kawta, T. Haino, *Nat. Commun.*, **2024**, *15*, 8314.