

可溶性 2 次元有機ナノシートのボトムアップ合成

所属： 物質・材料研究機構 マテリアル基盤研究センター

助成対象者： 林 宏暢

共同研究者：

概要

本研究は、溶液プロセスで取扱可能な可溶性と、単層状態でも効率よくゲストを取り込む包接力を兼ね備えた 2 次元有機ナノシートの創出を目的とした。具体的な合成戦略として、溶解性を確保する置換基と、ナノシート形成点を直交位置に配置することができるトリプチセン誘導体を前駆体として用いた。ヘキシル鎖を導入したトリプチセン誘導体を合成し、1,4-フェニレンジボロン酸とのボロン酸エステル結合形成を利用してナノシートを作製した。ナノシートは合成直後、溶液中において沈殿として得られるが、1,4-ジオキサン、THF、DMF に溶解することが分かった。芳香族の壁を持つ本ナノシートは単層状態でのゲスト取込みが期待できる。

abstract

The aim of this study is to create two-dimensional organic nanosheets that show not only solubility in organic solvents but also efficient uptaking ability of guest molecules. As a specific synthetic strategy, triptycene derivatives were used as the precursor with substituents for ensuring solubility and formatting nanosheets. Importantly, these substituents are placed at orthogonal positions. Firstly, a triptycene derivative with hexyl chains were synthesized. Then, two-dimensional organic nanosheets were prepared using boronic acid ester bond formation with 1,4-phenylenediboronic acid and triptycene derivatives. The nanosheets were obtained as precipitates in solution immediately after

synthesis, but were found to be soluble in 1,4-dioxane, THF, and DMF by sonication. Additionally, these obtained nanosheets possessing aromatic walls are expected to uptake guest molecules even in the monolayer form.

研究内容

背景

天然の系は精密に設計された微小空間を利用し、DNA複製・高効率エネルギー変換など多様な機能を発現している。このような周期的微小ナノ空間の作製、および、その内部利用により種々の材料を一度に集積・分離させる技術確立は、我々人類にとっても重要である。例えば、化学工場の蒸留塔を、適切な微小ポアラスを有するナノシート膜で置き換えることができれば、省エネルギー化に与える影響は計り知れない。このような中、多孔質材料は、それが持つ空孔サイズ・形状に応じたガス吸着・水質浄化・吸放湿度・脱臭など興味深い特徴を示すことから注目を集めている。ゼオライトやメソポアラスシリカなどの無機系多孔質材料に加え、近年では、金属-有機構造体 (MOxF) [1]・共有結合性有機構造体 (COF) [2]などの有機系多孔質材料の開発が活発である。これら有機系多孔質材料は、前駆体である有機分子の設計により、空孔サイズや形状を制御できる利点を有する。その一方で、これまで報告されてきたほとんどの有機系多孔質材料は、有機溶媒や水に対して溶解性を示さない。イオン間の反発を利用した有機ナノシートの分散 [3]の報告はあるが、まだまだ例は多くない。また、仮に分散できたとしても、現在報告されている2次元ナノシートの多くは平面構造を有するため、単層状態でゲストを取り込むことは難しい。

目的

本研究では、溶液プロセスで取扱い可能な可溶性と、単層状態でも効率よくゲストを取り込む強い包接力を兼ね備えた2次元有機ナノシートを開発することを目的とした(図1)。

このような材料開発は、所望の

ゲスト(有機・無機・生体材料)を分子レベルで一度に精密配列・集積・分離できる技術

代表的な無機系多孔質材料

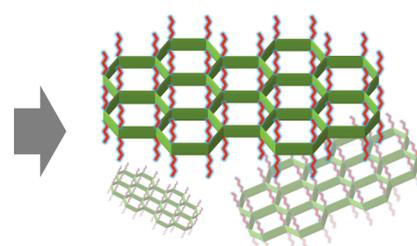
ゼオライト・シリカゲルなど

近年開発された人工多孔質材料



溶けない

可溶性2次元有機ナノシート



・厚みのある有機ナノシート

溶ける!

図1 本研究で目標とする2次元有機ナノシート

確立につながると考えた。本研究で目標とする 2 次元有機ナノシートとは、トリプチセン誘導体とジボロン酸誘導体との脱水縮合反応により、周期的な空孔を有する 2 次元多孔質材料である。ここで、トリプチセン誘導体には、「溶解性を確保する置換基」と「ナノシート形成に必要な反応点」を直交位置に配置できる (図 2) [4]。したがって、得られた 2 次元有機ナノシートは原理的に積層しにくくなり、溶媒に可溶になると考えた。また、生成する 2 次元有機ナノシートは芳香族の壁を有する空孔を持つ。したがって、単層状態でもゲストを取り込む、優れた包摂機能を発現することが期待される。

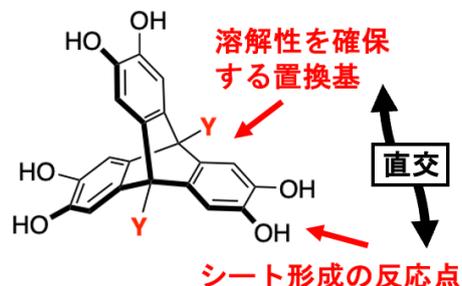


図 2 トリプチセン誘導体

結果

アルキル鎖としてヘキシル基を導入したトリプチセン誘導体を合成した (図 3)。まず、化合物 1 とヘプタナールを酸性下で反応させ、化合物 2 を合成した。また、化合物 3 をジアゾ化し、化合物 4 を得た。次に、化合物 2 と化合物 4 をジクロロエタン中で Diels-Alder 反応させることで、化合物 5 を合成した。その後、三臭化ホウ素を用いてメトキシ基をヒドロキシ基に変換させ、ナノシート形成に必要な反応点を導入したトリプチセン前駆体 6 を合成した。

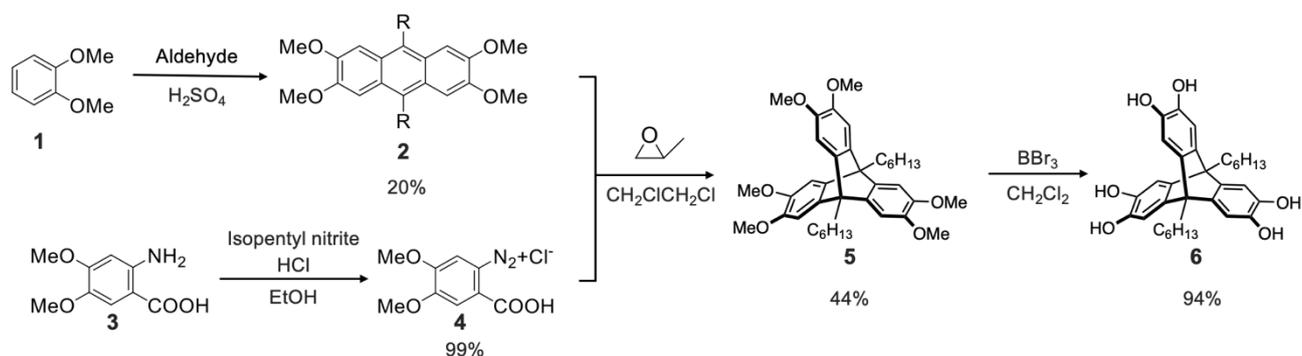


図 3 トリプチセン誘導体の合成スキーム

ここで、分子長などの構造情報を得るため、化合物 6 の結晶化を行なったが、種々の条件検討の結果にも関わらず、単結晶を得ることができなかった。一方、化合物 5 は、アセトンを経過して結晶作製溶媒として用いることで、単結晶を得ることに成功した。単結晶 X 線構造解析の結果を図 4 に示す。C3 対称性を反映したトリプチセン骨格に対し、フェニル末端の

メトキシ基とアルキル基が直交位置にあることがわかる。したがって、狙い通り、得られるナノシートは積層しにくく、溶媒に可溶であることが期待される。

次に、トリプチセン誘導体とジボロン酸との脱水縮合反応により、2次元有機ナノシートの合成を行なった(図5)。本系で用いる脱水縮合反応は、可逆的なボロン酸エステル結合形成反応であり、COF合成においても使用されている。具体的には、化合物5と1,4-フェニレンジボロン酸との脱水縮合反応を検討した。メチル基が導

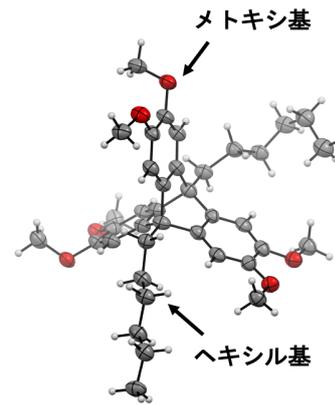


図4 5の単結晶X線構造

入されたトリプチセン誘導体を用いたナノシート合成^[4]を参考に条件探索を行なった結果、メシチレン/1,4-ジオキサン(1:1)混合溶媒中、85°Cで加熱することで、シート状の白色浮遊物が得られることがわかった(図4、Ent1)。これは、2次元有機ナノシート(NS-Hx)の凝集体であると考え、濃度を下げて加熱反応を行なった(図4、Ent2)。その後、シート状構造体を遠心分離とデカンテーションで回収し、ジクロロメタンで洗浄後、クーゲルロールを用いて乾燥させた。乾燥粉末のIRスペクトル測定を行なったところ、出発物質である1,4-フェニレンジボロン酸および化合物6のヒドロキシ基の吸収帯が減少し、ボロン酸エステルの特徴的なB-OおよびC-O伸縮振動が現れた。この結果は、ボロン酸エステル合反応の進行とナノシート生成を示唆するものである。ここで、ナノシートにおいて観測されたヒドロキシ基の吸収帯は、エッジ部分あるいは欠陥部分のヒドロキシ基に対応すると考えられる。

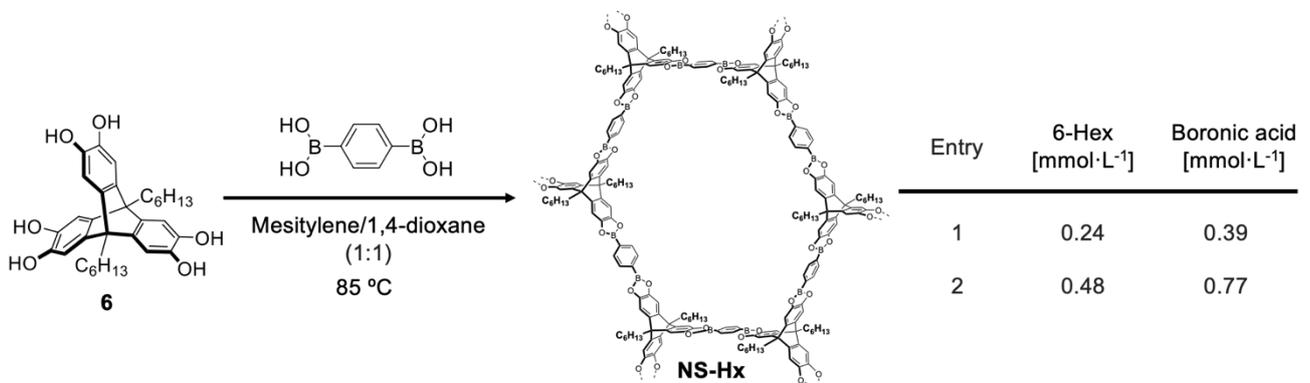


図4 2次元有機ナノシートの合成スキーム

最終的な構造決定は、走査透過型電子顕微鏡 (STEM) および原子間力顕微鏡 (AFM) 観測により行なった。24 時間後の反応溶液をトルエンで希釈し、グリッドおよびマイカ上に滴下、真空乾燥させ、STEM および AFM 観察用基板を作成した。STEM イメージからは、一辺が $\sim 1 \mu\text{m}$ 程度の長さのシート状構造体が多数形成されていることが分かる (図 5 a)。ここで、12 時間後の反応溶液の STEM イメージでは、不規則な構造体のみしか観測されなかったことから、シート形成には少なくとも 12 時間以上の加熱反応が必要であることが明らかになった。24 時間後の反応溶液の AFM イメージからは、単結晶構造と合わせて考えると、ナノシートが数層積層していると思われる構造体が観測された (図 5 b, c)。観察されたナノシートの大きさにはバラツキがあるが、一片が $\sim 1 \mu\text{m}$ サイズのナノシートが観測され、STEM 観測と良い一致を示した。

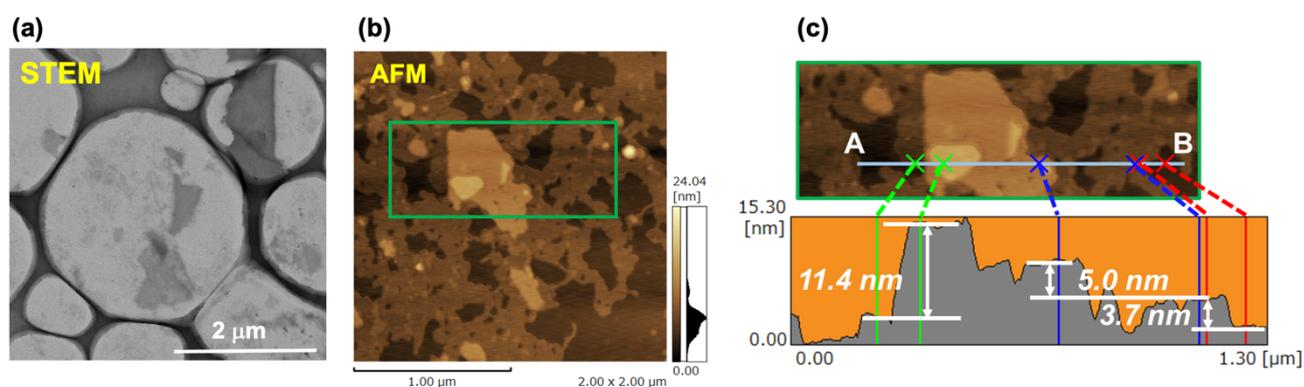


図 5 NS-Hx の (a)STEM イメージ、(b)AFM イメージ、および、(c)高さプロファイル

過去の報告^[4]を参考に、メチル基が導入されたトリプチセン誘導体を用いたナノシート (NS-Me) も合成し、NS-Hx との比較を行なった。その結果、NS-Hx は NS-Me よりも凝集しやすいことが STEM 測定から示唆された。一方、例えば、凝集状態からトルエン分散液を作製し、マイカ上にキャストした後、AFM 測定を行ったところ、数層分まで厚みが減少したシート構造が観測された。これは、NS-Hx が凝集状態からも剥離可能であることを示している。

最後に、合成して得られた NS-Hx 固体が、どの溶媒に対して溶解性を示すか調査した。具体的には、ジクロロメタン、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン (THF)、ジメチルホルムアミド (DMF)、トルエンの脱水溶媒への溶解を検討した。吸収スペクトル測定の結果、1,4-ジオキサン、THF、DMF に溶解することが明らかになった。しかし、DMF 溶液は時間経過とともに茶色に変色したため、溶液中のナノシートが分解したと考えている。

今後

本研究では、トリプチセン誘導体と 1,4-フェニレンジボロン酸との可逆的ボロン酸エステル結合形成を用いて、1,4-ジオキサソ、THF、DMF に溶解する有機 2 次元ナノシートの合成に成功した。合成ナノシートは、トリプチセンの立体的構造から芳香族の壁を持ち、単層でもゲストを取り込むことが期待される。今後、更なる条件検討により、欠陥の少ないナノシート合成を達成し、様々なゲストを取り込み集積させるテンプレートとしての利用を検討する。

引用文献

- (1) H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature*, **1999**, *402*, 276-279.
- (2) A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science*, **2005**, *310*, 1166-1170.
- (3) Z. Guo, H. Jiang, H. Wu, L. Zhang, S. Song, Y. Chen, C. Zheng, Y. Ren, R. Zhao, Y. Li, Y. Yin, M. D. Guiver, Z. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 27078-27085.
- (4) T.-Y. Zhou, F. Lin, Z.-T. Li, X. Zhao, *Macromolecules*, **2013**, *46*, 7745-7752.

本助成に関わる成果物

[口頭発表]

- (1) 芳香族の壁を持つ環状分子・ポーラスナノシートの創出

日本化学会第 104 回春期年会 ○林 宏暢