

平面分子を基盤とした新しい分離技術の構築

Development of functional powdered materials premised on isoxazolybenzene derivatives

助成年度	令和6年度研究助成
助成番号	MZR2024003
研究期間	2024/04/01 ~ 2025/03/31
代表研究者	平尾 岳大 (Takehiro Hirao) 広島大学 大学院先進理工系科学研究科 大学院先進理工系科学専攻
共同研究者	なし
キーワード	超分子化学, 分子認識, 有機結晶

1. 研究の背景と目的

分離技術は、「混合物から目的物のみを取り出す」または「混合物から不要なものを除去する」技術である。数多く存在する分離技術の中でも「吸着分離」は、液体や気体の分離に用いられる手法であり、共沸混合物であっても分離可能であるという特徴を有する。これまでにゼオライトやMOFなどの多孔性物質群が有する空孔に、特定の混合物中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に利用されてきた^[1, 2]。

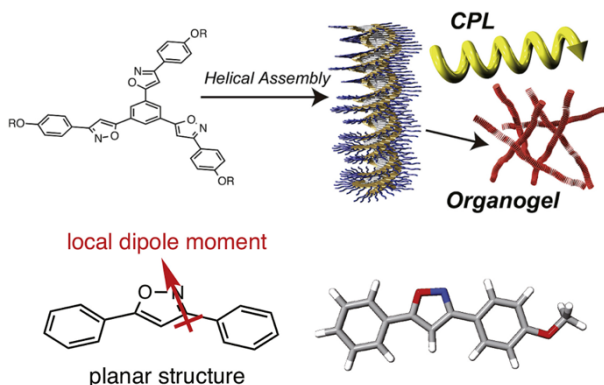


図1. トリスフェニルイソキサゾリルベンゼン誘導体の自己集合（参考文献[3]より許可を得て転載，一部改変）

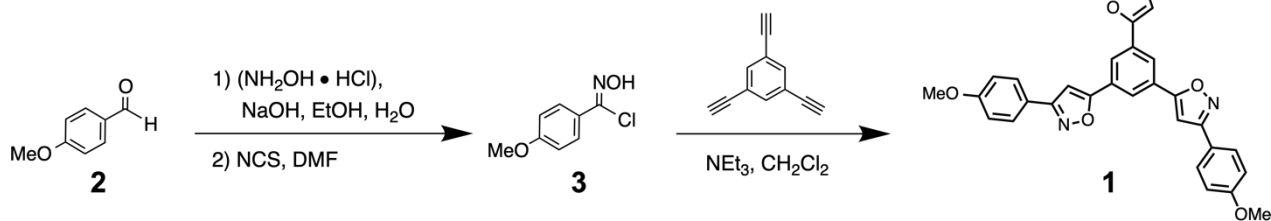
代表者の所属する研究グループでは、末端に長鎖アルキル基を組み込んだ平面分子トリスフェニルイソキサゾリルベンゼン誘導体を開発し、それらが溶液中でイソキサゾリルベンゼン部位の双極子-双極子相互作用を駆動力にスタックすることで一次元の超分子ポリマーを形成することを見出してきた（図1）^[3, 4]。今回、このトリスフェニルイソキサゾリルベンゼン誘導体の粉体を基盤とした吸着材料へと展開することを目的とし、結晶性を高めるために末端に結晶性のよいメトキシ基を組み込んだ新たなトリスフェニルイソキサゾリルベンゼン誘導体1を設計した（図2）。本研究では、1の粉体がシス-、トランス-デカリン混合物中、シスデカリンを選択的に吸着することを見出したので以下報告する。

2. 研究の内容・方法

(1) 合成

末端にメトキシ基を有するトリスフェニルイ

ソオキサゾリルベンゼン誘導体 **1** の合成は、スキーム 1 に従って行った。



スキーム 1. トリスフェニルイソオキサゾリルベンゼン誘導体 **1** の合成

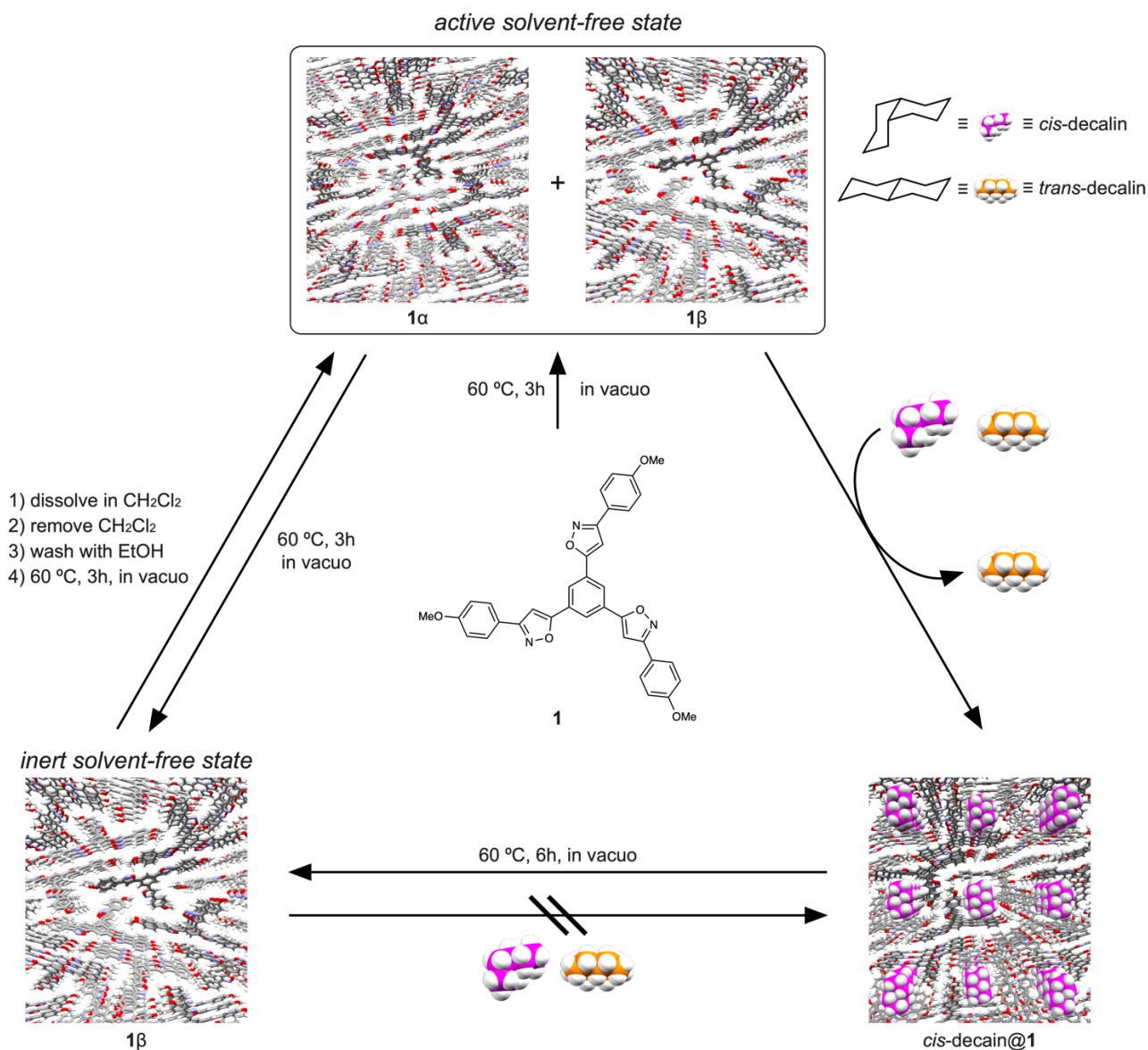


図 2. トリスフェニルイソオキサゾリルベンゼン誘導体 **1** のデカリン吸脱着サイクル（発表論文(1)より許可を得て転載，一部改変）

パラメトキシベンズアルデヒド **2** をオキシム化した後、NCS によるクロロオキシム化，続くトリエチニルベンゼンとの 1:3 環化付加反応により，目

的の末端にメトキシ基を有するトリスフェニルイソオキサゾリルベンゼン誘導体 **1** の合成に成功した。

(2) デカリン吸着実験

合成したトリスフェニルイソオキサゾリルベンゼン誘導体 **1** の粉体をクロロホルムに溶解させ、クロロホルムを徐々に揮発させることで、**1** の単結晶を得た。得られた単結晶は単結晶 X 線構造解析および粉末 X 線構造解析によって分析した。また、リスフェニルイソオキサゾリルベンゼン誘導体 **1** の粉体を減圧下、3 時間 60°C で加熱した。得られた粉体をシスおよびトランスデカリンの混合蒸気に常温で 6 日間暴露し、得られた粉体を X 線結晶構造解析により分析することで、デカリンの吸着について調べた。

3. 研究の成果

単結晶 X 線構造解析の結果、クロロホルム溶媒中で成長した **1** は、クロロホルムを分子間に取り込んだパッキングパターンをしていることが分かった。得られた **1** の粉体を、真空加熱することで、クロロホルムの除去を試みた。真空加熱後、X 線結晶構造解析によって、構造を確認したところ、クロロホルムが取り除かれた無溶媒結晶 **1 α** と **1 β** の混合物が得られた。**1 α** は、**1** の結晶中でクロロホルム分子二分子によって充填されていた空間を、ひとつのメトキシフェニル基のディスオーダーによって充填している構造であった。また **1 β** は、**1** 分子が並行移動および回転して再配置することで、空間を最密充填し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 **1** (**1 α** と **1 β** の混合物) をシスおよびトランスデカリンの混合蒸気に暴露すると、シスデカリンのみが選択的に吸着された。このシスデカリンの吸着は、トランスデカリンが大過剰に存在する条件下でも見られたことから、無溶媒結晶 **1** (**1 α** と **1 β** の混合物) は、デカリン混合物中で、シスデカリンを選択的に吸着することが分かった。

1 のシスおよびトランスデカリンの混合物中における選択的シスデカリン吸着の繰り返し

性を確かめるため、シスデカリンを吸着した **1** を真空加熱することでシスデカリンの除去を試みた。シスデカリンを吸着した **1** を減圧下、加熱することで、無溶媒結晶 **1 β** が得られた。続いて、この無溶媒結晶 **1 β** をジクロロメタンに溶解させた後、ロータリーエバポレーターを用いて溶媒を完全に留去した。得られた粉末をエタノールで洗浄した後、真空加熱することで無溶媒結晶 **1** (**1 α** と **1 β** の混合物) を得た。この過程により、**1** のデカリンの吸脱着のサイクルが一周したため、**1** の繰り返し性が確認された (図 2)。

4. 結び

今回代表者らは、トリスフェニルイソオキサゾリルベンゼン誘導体 **1** を新たに合成し、デカリン吸着能を明らかにした。その過程で、このデカリン吸着は、シスおよびトランスデカリンの混合物中において、シスデカリン選択的に起こ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、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、**1** の粉体が吸着分離材料としての利用可能性を示唆しており、トリスフェニルイソオキサゾリルベンゼン誘導体を基盤とした吸着分離材料開発の基礎を構築した。

5. 今後の研究方向性・課題

現在ではトリスフェニルイソオキサゾリルベンゼン誘導体骨格を基盤として、置換基の異なる新規誘導体の合成を進めている。それらはトリスフェニルイソオキサゾリルベンゼン誘導体骨格を母骨格としているが、**1** とは異なるゲスト分子吸着選択性を発現することを見出している。今後は本研究をさらに深化させ、末端置換基構造の僅かな違いが生み出すゲスト分子吸着選択性を自在に操り、トリスフェニルイソオキサゾリルベンゼン骨格を基盤とした吸着分離材料の創出へと

展開していく。

6. 参考文献

- [1]. S. Kitagawa, K. Uemura, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, *34*, 109-119.
- [2]. J. R. Long, O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1213-1214.
- [3]. T. Ikeda, T. Haino, *Polymer*, **2017**, *128*, 243-256.
- [4]. T. Haino, T. Hirao, *Chem. Lett.*, **2020**, *49*, 574-584.

7. 論文・発表

- (1). (†equal contribution) Y. Ono†, T. Hirao†, N. Kawata, T. Haino, *Nature Commun.* **2024**, *15*, Article No. 8314.
- (2). N. Fujii, N. Hisano, T. Hirao, S.-i. Kihara, K. Tanabe, M. Yoshida, S.-i. Tate, T. Haino, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, *64*, e202416770.
- (3). T. Hirao, S. Kishino, M. Yoshida, T. Haino, *Chem. -Eur. J.*, **2024**, *30*, e202403569.

8. その他

(1) 予算執行状況

研究費の多くを主として合成用溶媒、試薬類の購入に充て、おおむね計画通り研究期間内に全ての経費を使用しました。物価の急激な上昇による消耗品の価格上昇など、経済状況の厳しい中での多大なるご支援、深く感謝申し上げます。

(2) 謝辞

一般財団法人向科学技術振興財団および学生諸氏の協力のもと、上述の通り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深く感謝申し上げます。また、トリスフェニルイソオキサゾリルベンゼン誘導体の構造解

析について、広島大学自然科学研究開発センターの設備を利用しました。誌面を借りて心より感謝申し上げます。