

シンポジウム | イノベーション共創プログラム (CIP) : PCP/MOFからCOFそしてHOFへの新展開

📅 2025年3月28日(金) 9:00 ~ 11:40 📍 [[E]F401(第2学舎 4号館 [4階] F401)

[[E]F401-3am] PCP/MOFからCOFそしてHOFへの新展開

座長、シンポジウム関係者：阿部 竜、井上 明久、植村 卓史、大賀 昭仁、北川 進、堀毛 悟史

多孔性配位高分子 (Porous coordination polymer, PCP) や金属有機構造体 (Metal-organic framework, MOF) は、その規則構造と細孔がもたらす機能性により、様々な応用検討がなされています。近年では、共有結合で形成されたネットワーク構造をもつ共有結合性有機構造体 (Covalent organic framework, COF) さらには水素結合により有機分子が連結して生成する水素結合性有機構造体 (hydrogen bonded organic framework, HOF) の開発も盛んに進められ、それらが示す特異な機能が注目を集めています。本セッションでは、これら PCP/MOF、COF、HOF の研究動向と最新の研究成果をご紹介します。今後の展開を議論する場としたいと考えています。

聴講後の[アンケート](#)へのご協力をお願いいたします。

9:00 ~ 9:05

開会挨拶

🎤 日本語 🎤 基調講演

9:05 ~ 9:55

[[E]F401-3am-01]

分子を基盤とする多孔性材料群(PCP/MOF,COF,HOF)の開発と展望

○北川 進¹ (1. 京都大学)

🎤 日本語 🎤 依頼講演

9:55 ~ 10:25

[[E]F401-3am-02]

2次元共役分子性物質の電子輸送における特異性と対称性

○関 修平¹ (1. 京都大学)

10:25 ~ 10:35

休憩

🎤 日本語 🎤 依頼講演

10:35 ~ 11:05

[[E]F401-3am-03]

電荷補助型水素結合を用いた系統的なHOF構築戦略と機能化

○藤内 謙光¹ (1. 大阪大学)

🎤 日本語 🎤 依頼講演

11:05 ~ 11:35

[[E]F401-3am-04]

構造柔軟性を活かしたHOFの応答性機能の開拓

○大竹 研一¹、Qiuyi Huang¹、北川 進¹ (1. 京都大学)

11:35 ~ 11:40

閉会挨拶

分子を基盤とする多孔性材料群(PCP/MOF,COF,HOF)の開発と展望

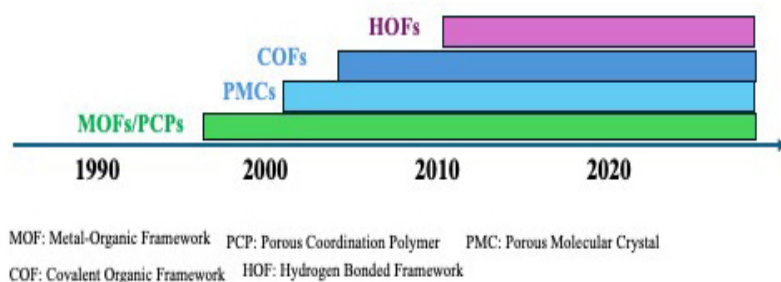
(京大・物質-細胞統合システム拠点) ○北川 進

Development and Prospect of Molecular Porous Material Families (PCP/MOF, COF, and HOF)
(Institute for Integrated Cell-Material Sciences, *Kyoto University*) Susumu Kitagawa

Metal-organic frameworks (MOF) and porous coordination polymers (PCP) have grown over the past twenty years into an innovative chemistry that has contributed to solutions for humanity's problems in the environment, resources, energy, and health. Inspired by them, porous materials prepared only of organic molecules (covalent bond-type COF and hydrogen bond-type HOF) have been produced to be undergoing explosive development. This talk will introduce the essence of this and look to the future.

Keywords : Porous materials, MOF, PCP, COF, HOF

金属イオンと有機分子で構成される多孔性配位高分子(PCP)/金属-有機構造体(MOF)は、過去 20 余年間に革新的な化学へと発展し、環境、資源、エネルギー、健康など、人類が抱える問題の解決に貢献している。MOF/PCP の後、その簡便合成手法、結晶性に基づく規則的ナノ細孔の高い性能とデザイン性に啓発されて、有機分子のみによる多孔性物質 (共有結合により生成する COF や、水素結合のみによる HOF) が研究されるようになった。MOF の優れた機能である、高い表面積と空隙率、細孔内修飾による貯蔵、分離、触媒変換、センシング能をならって次々と興味ある成果が発表され、有機分子をベースとする多孔性材料は爆発的な進展をしつつある。本講演ではそのエッセンスを紹介して未来を展望する。



- 1) The development of molecule-based porous material families and their future prospects,
S Horike, S Kitagawa
Nature Materials, **2022**, 21 (9), 983-985.

2 次元共役分子性物質の電子輸送における特異性と対称性

(京大院工) 関 修平

Point of Singularity in Electronic Conductivity over 2D Conjugated Molecular Materials
(¹*Department of Molecular Engineering, Kyoto University, Shu Seki*)

Organic conjugated molecular materials have been the center of materials chemistry on electronic functional materials since the end of last century. Even without referring to the functionals of graphene-based system, spatial arrangement of electronic conjugated molecules confined into 2D-3D structures have been the key to tune electronic density of states, effective mass of electrons, electron mobility and conductivity. The structures are, however, realized and stabilized by “weak” and/or “medium” inter-molecular force fields which has been discussed sophisticatedly by thermodynamics and statistical mechanics. The assessment technique of charge carrier mobility in condensed phases of molecular materials allow us to overlook simple and clear interplays between the structural fluctuation of the molecular condensates and electronic properties, as well some exceptional structures giving unique electronic property in terms of classical thermodynamics/statistical mechanics on “fluctuation”. Herein we approach such interplays and the exceptional structures in electronics for the future design of conjugated molecular condensates.

Keywords : COFs; Conjugated Molecules; TRMC; Mobility; Conductivity

“自由度”の概念は、だれもが知らず知らずのうちに意識して周囲を観察したり、何かを予測したりする、最も重要な“系”を支える要素の一つでしょう。分子性物質のそんな構造自由度の一つとして鏡像関係をとらえれば、これをもとにしたさまざまな物性を探求していくことは必然なのかもしれない。鏡像関係・分子キラリティの最も根源的でシンプルな法則に Wallach 則がある。130年近くにわたり調べられ、今もってなお有効であるこの法則を、電子物性・電子状態密度の観点からはひょっとしたら破れるのではないかと、そんな研究の流れを紹介する。電子状態密度を反映する指標として電荷移動度を用い、キラル分子性物質を含めたさまざまな物質の凝縮相の中で、マイクロ波伝導度測定法という手法を用いて系統的にこの検証を行った結果、空間反転対称性が破れた2次元 Covalent Organic Frameworks (2D COFs)中で異常な電子状態密度を観測するに至った。Anti-Wallach 則とも考えられる物質設計についてここでは紹介する。

1) “Electron Transport over 2D Molecular Materials and Assemblies” Seki, S.; Paitandi, R.P.; Choi, W.; Ghosh, S.; Tanaka, T., *Acc. Chem. Res.*, **2024**, 57, 2665-2677.

電荷補助型水素結合を用いた系統的な HOF 構築戦略と機能化

(阪大院工¹) 藤内 謙光¹

A systematic strategy for the construction and functionalisation of HOFs using charge-assisted hydrogen bonding (¹*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Norimitsu Tohnai¹

We have been designing and developing porous materials (porous organic salts, POSs) using organic salts, a type of HOF, to achieve both stabilization and functionality. Generally, HOFs are constructed from single organic molecules, which are directly linked by hydrogen bonds to form a porous structure. In contrast, the focus of this research is the design of hierarchical constructions using supramolecular complexes composed of sulfonic acids and amines as the building blocks. The formation of supramolecular complexes is achieved using very strong charge-assisted hydrogen bonds, and subsequently, the supramolecular complexes are then further linked using variously shaped molecular frameworks to construct networks of various topologies. Finally, multiple networks are interpenetrated to each other to construct a hierarchically porous structure. The employment of sterically bulky and robust supramolecular complexes as a linking structure is expected to facilitate the formation of larger spaces and the stabilization of porous structures. Furthermore, the use of diverse molecular frameworks for linking supramolecular complexes enables the construction of porous materials with diverse shapes, sizes, and functions, according to the design of the sulfonic acid molecules.

Keywords : *Porous Organic Salt, Charge-assisted Hydrogen Bond, Supramolecular Cluster, Sensing, Gas absorption*

多孔質材料は様々な分野で用いられており、特にゼオライトやメソポーラスシリカなどの無機多孔質材料の用途は吸着・分離・精製・触媒など多岐に渡っている。さらに近年では、有機分子を一部もしくは全体にもちいることで、従来の機能と光電子特性などを融合させた次世代の多孔質材料の研究開発も盛んである。このような多孔性物質の設計および構築には、様々な機能性有機分子が用いられており、金属有機構造体 (MOF)、共有結合性有機構造体 (COF)、水素結合性有機構造体 (HOF) などの研究が進められてきた。これらの有機分子を用いた多孔質材料は、それぞれ特有の長所、短所を有しており、構造安定性・構造設計性と機能性・成型加工性がトレード・オフの関係となることが多い。以前から我々はこれらの相反する特性の両立を目的とし、HOF の 1 つである有機塩を用いた多孔質材料 (多孔質有機塩、Porous

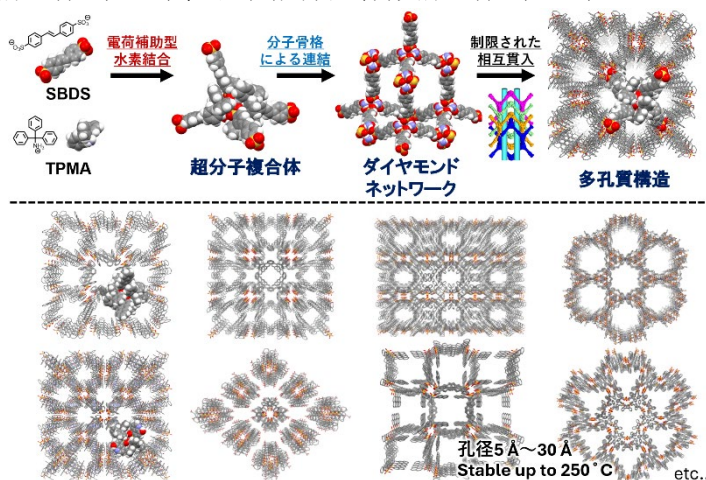


Figure 1 Hierarchical construction of porous organic salts

Organic Salts: POSs) の設計開発を行ってきた。一般的な HOF は単一の有機分子を構成単位とし、水素結合によってそれらを直接連結することによって多孔質構造を構築している。しかしながらこのよう手法では空孔が小さく、不安定で構造の多様性に乏しいことが多い。それに対し本研究では、スルホン酸とアミンによって構築される超分子複合体を構成ブロックとした階層的な設計を行ってきた(Fig.1 上)。個々の分子を直接連結させる従来の手法と異なり、この手法ではまず非常に強い電荷補助型水素結合を用いて超分子複合体の形成を行う。続いてこの超分子複合体を様々な形状をした分子骨格を用いてさらに連結させることで、様々なトポロジーのネットワークを構築し、複数のネットワークが相互貫入することで階層的に多孔質構造を構築する。立体的に嵩高く強固な超分子複合体を連結構造として用いることで、より大きな空間の形成と多孔質構造の安定化が期待できる。また様々な分子骨格を用いた超分子複合体同士の間連結によって、スルホン酸分子の設計に応じた多様な形状の構造構築が可能となる(Fig.1 下)。

このように自己組織化による階層的なプロセスで作成した多孔質有機塩は、これまでの中性水素結合を連結部位として用いた HOF と比べ、大きな空孔を形成することが可能で、空孔形状の設計が容易である。また目的に応じて構造の硬軟や安定性を制御することもでき、刺激応答性の多孔質材料を構築できる。さらにスルホン酸側、またはアミン側（もしくは両方）に発光性や導電性、ラジカル特性などを付与することで、特異な機能を持った多孔性材料の開発が可能である。さらに TPMA に導入した置換基は空孔表面に露出することが解っており、空孔内環境を制御することができる。一方で多孔質有機塩は特定の高極性溶媒に可溶であることから、成型加工性や再利用性、化学再生性に優れている。現在それらを①吸着・分離、②センシング・イメージング、③分子アライナー・分子プラットフォーム、④ナノリアクター・超分子触媒の研究へと展開している(Fig.2)。本発表では基本的なコンセプトから最近の研究例について述べる。

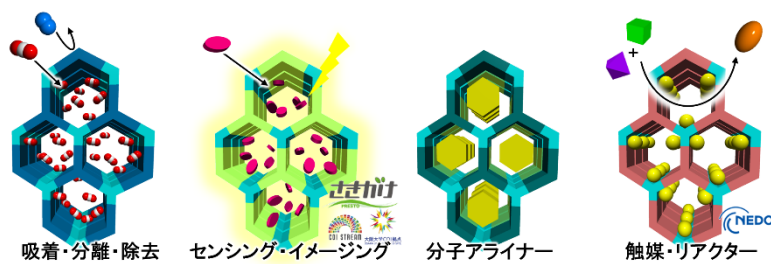


Figure 2 Applications of porous organic salts

- T. Ami, K. Oka, S. Kitajima, N. Tohnai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, e202407484,
H. Sei, K. Oka, Y. Hori, Y. Shigeta, N. Tohnai, *Chem. Sci.* **2024**, 15, 8008-8018,
K. Okubo, K. Oka, K. Tsuchiya, A. Tomimoto, N. Tohnai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, 63, e202400475
H. Sei, K. Oka, H. Sotome, H. Miyasaka, N. Tohnai, *Small*, **2023**, 19, 2301887
T. Hosokawa, S. Inazato, A. Yamamoto, N. Tohnai, *Mater. Lett.*, **2022**, 327, 133054
T. Ami, K. Oka, K. Tsuchiya, N. Tohnai, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2022**, 61, e202202597
T. Hosokawa, S. Inazato, N. Tohnai, *ChemPlusChem* **2020**, 85, 2666-2671

構造柔軟性を活かした HOF の応答性機能の開拓

(京大 iCeMS¹) ○大竹研一¹・Qiuyi Huang¹・北川進¹

Exploring Responsive Functions of HOFs Utilizing Structural Flexibility (¹iCeMS, Kyoto University) ○Ken-ichi Otake¹・Qiuyi Huang¹・Susumu Kitagawa¹

Flexible hydrogen-bonded organic frameworks (FHOs) have garnered significant attention due to their ability to undergo reversible structural transformations by regulating molecular conformations and hydrogen bonds. FHOs offer several advantages, including excellent processability, ease of purification and regeneration, high structural designability, and potential water tolerance, positioning them as a promising platform for future device applications. In addition, FHOs are capable of forming well-defined crystal structures in response to guest inclusion and removal. This unique feature facilitates a deeper understanding of the relationship between structural flexibility and dynamic physicochemical properties when specific guests occupy the voids. In this presentation, we will highlight our recent advancements in the development of these fascinating FHOs, with a particular emphasis on their sensing applications.

Keywords : *Hydrogen-bonded Organic Frameworks; Structural Flexibility; Sensing; Fluorescence*

水素結合有機構造体(HOF)は、有機化合物同士の水素結合によって構成された二次元または三次元の周期性をもつ結晶性の有機多孔性材料である。HOF は、結晶性や、高い構造設計性の他、優れた加工性、精製や再生の容易さ、潜在的な耐水性など、いくつかの利点があり、将来のデバイス応用のための有望なプラットフォームとして注目を集めている。HOF は、 π 共役分子を水素結合でつなげて形成されるが、比較的弱い水素結合により連結した HOF を構築することで、可逆的な構造変化を示すフレキシブル HOF (FHOF) を設計することも可能である。FHOF は外部刺激に対して動的な構造応答を示すため、剛直な HOF では成し得ない機能創出が期待できる。

我々は、FHOF の構造柔軟性を活かした応答性機能の開拓に従事してきた。例えば、我々は最近、9,9'-スピロビ[9H-フルオレン]を骨格に有する有機化合物をベースに FHOF を開発し、芳香族アミンの非接触かつ高コントラストの高選択的なセンシング機能を実現した[1]。また、1,3,5-トリアジンを骨格に有する有機化合物をベースに開発した FHOF では、長寿命室温燐光特性と、その外部ゲストによる制御をすることが出来た[2]。

当日は、FHOF の設計指針や、それを利用したセンシング機能開発における我々の最近の成果について紹介する。

1) Q. Huang, K. Otake, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62, e20231025.

2) Q. Huang, K. Otake, S. Kitagawa, *et al.*, submitted, **2024**