

共有結合性有機構造体 (Covalent organic frameworks : COF) は、共有結合を介して主に軽元素 (H, B, C, N, O) で構成される有機多孔質材料である<sup>1)</sup>。COFの特徴として、一種または二種以上の有機分子の組み合わせにより結晶構造の空間トポロジーや細孔サイズ制御が可能であることが挙げられる。近年、COFの構造的特徴を活かしてガス吸着材料や触媒、光電子デバイスなどへの応用が期待されている<sup>2)</sup>。しかし、COFの生成過程は共有結合形成反応を伴う結晶成長であるため、成長速度の均一性・規則性制御の点で課題が多い。そのため、結晶内に積層欠陥や転位が含まれやすく、均質かつ大粒径の結晶を得ることが難しい<sup>3)</sup>。COFの多孔質構造と機能の関係性を明らかにするためには、高い結晶性を保持したままCOFを所望の結晶サイズ・外形で制御する結晶成長制御手法を確立する必要がある。本研究では、COF研究において代表的な1,4-benzene diboronic acid (BDDBA)を用いたCOF-1に注目し (図1 A)、反応時に用いる原料や溶媒、合成手順によって得られる生成物の結晶外形・サイズ制御を目指した。

COF-1の既報の合成法では、mesityleneと1,4-dioxaneからなる混合溶媒中で、120 °C, 3日間の反応が多く用いられている。しかしながら、結晶サイズや結晶外形の制御という点において反応系中の不均一性に難があったため、結晶形成過程をより精密に制御する目的で、溶媒条件を精査した。その結果、DMFとmesityleneの混合溶媒では、1日の加熱合成によって目的であるCOF-1が得られることがわかった。また、SEM観察より、シート状の結晶が凝集したものが多く確認された。

上記の結果より、COF-1の合成において溶媒の選択が結晶形成速度や結晶外形の均一化に影響を与えることが示唆された。また、COF-1は原料がBDDBAのみのシンプルな結晶であることから、原料の純度や混合溶媒の比率、添加剤が結晶外形に与える影響が大きいといえる。そのため、一つ一つの条件を精査することで目的とする結晶外形の制御を試みた。その結果、BDDBAを溶解する最低限のDMFを加えた合成において、単離したシート状の結晶が多く確認できる条件を確立した。また、結晶の成長方向を制御するために、添加剤の検討を試みた。ここでは4-tert-Butylpyrocatechol (TCAT)を添加剤として使用した。添加量によって得られた生成物をPXRD測定した結果、結晶性は大きな変化は見られなかったが(図1B)、洗浄前後の結晶外形に大きな違いが見られた(図1C)。この結果から、添加剤が結晶成長過程でボロキシン環の一部と置き換わり、結晶の安定性が向上したことが示唆された。

## 文献

- 1) A. P. Côté et al. *Science* **2005**, *310*, 1166–1170.
- 2) J. M. Vicent-Luna et al. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 23756–23762.
- 3) R. Enomoto et al. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 6656–6659.

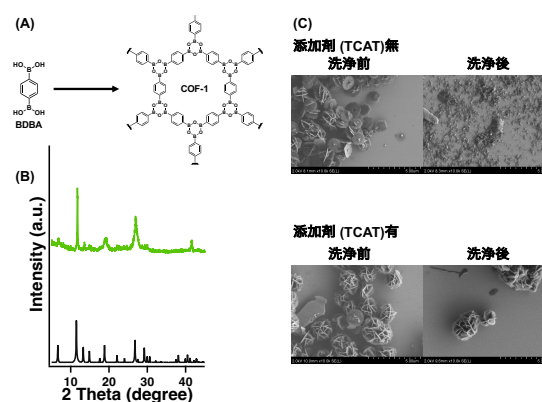


Figure 1. (A) Chemical structure of COF-1. (B) PXRD patterns and (c) SEM image of the obtained COF-1 crystals.