π拡張テトラチエニレンからなる水素結合有機構造体の結晶構造および光学特性

（東北大院工 [1]・東北大多元研 [2]）○齋藤　元輝 [1]・武田　貴志 [1,2]・芥川　智行 [1,2]

Crystal Structures and Optical Properties of Hydrogen-bonded Organic Framework Consisting of π-Expanded Tetrathienylene.

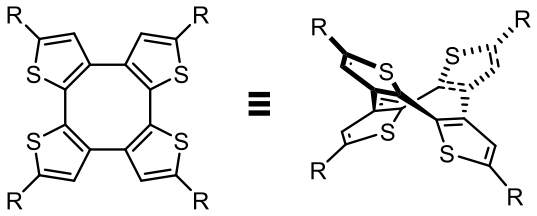
([1]*Graduate School of Engineering, Tohoku University*, [2]*IMRAM, Tohoku University*) ○Genki Saito,[1] Takashi Takeda,[1,2] Tomoyuki Akutagawa[1,2]

We have reported a HOF consisting of tetra[2,3]thienylene with carboxylic groups (**1**), which showed unique crystal jumping behavior.[1] In this work, we newly synthesized a π-expanded molecule **2**, which formed optical responsible HOF. Comparing with previously reported HOF of **1**, **2** formed a larger diamondoid assembly structure with larger void space due to expansion of its molecular size. This HOF showed reversible chromism induced by DMF sorption. Its PXRD pattern indicated structural change during the DMF sorption process.

Keywords : Tetrathienylene, HOF, Molecular assembly, Chromism, Solvent sorption

水素結合有機構造体(HOF)は、従来の COF や MOF などの材料がもつ機能に加えて、水素結合に起因するダイナミックな構造変化が可能である。当研究室では、末端にカルボキシル基をもつテトラ[2,3]チエニレン(**1**)からなる HOF を作製し、分子の共同的な構造変化による結晶ジャンプを報告している [1]。一方、分子 **1** は折れ曲がった分子構造によりπ共役が抑制されるため、特徴的な光学的特性を示さなかった。本研究では、分子運動と光学特性がカップリングした HOF の作製を目的として、**1** にフェニレンスペーサーを導入したπ拡張分子(**2**)からなる HOF を作製した。

2 からなる HOF は **1** と同様に、カルボキシル基間の分子間水素結合によりサドル型分子が連結することで、ダイヤモンド型の分子間水素結合ネットワークを形成し、それらが互いに相互貫入した集積構造を形成していた(図 1)。**2** の分子サイズの拡大は、**1** よりも多重の相互貫入構造を実現していた。この HOF は、DMF の吸脱着をトリガーとする構造変化により結晶色がオレンジと赤色で可逆に変化するクロミズム現象を示した。



1: R = COOH　**2**: R = C_6H_4COOH

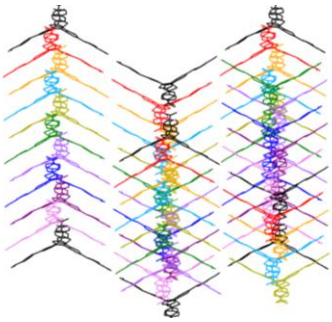


図 1. 分子 **2** の形成する 10 重の相互貫入構造

[1] T. Takeda et al. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2019**, *58*, 10345

© The Chemical Society of Japan