

藤森科学技術振興財団 研究実施概要報告書

(西暦) 2026年 4月 13日

公益財団法人藤森科学技術振興財団
理事長 藤森 行彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 広島大学

職 名 准教授

氏 名 平尾 岳大



【提出書類】

(1) 研究実施概要報告書（本紙）

添付書類（A4版3枚以内）：研究状況を示す写真等の資料

(2) 収支報告書

添付書類：助成金を充当した経費の領収書

領収書を添付しない場合：支払一覧表と支払部門担当者記名捺印

(1) テーマ

※スペースが足りない場合は、枠を追加いただいて構いません。

素材循環型社会の構築に資するノンポラス有機結晶の合成

(2) 本研究の期間

(西暦) 2025年4月 ～ 2026年3月

(3) 本研究の目的

分離操作は、使用済み材料や化学製品から必要成分を取り出し、不要成分を除去するための基盤技術であり、資源循環や省エネルギー化の観点からも極めて重要である。分離操作の中でも分子認識に基づく吸着分離は、熱源への依存を小さくしながら選択性の高い分離を実現できる可能性をもつため、省エネルギー化に寄与する分離技術として期待されている。

これまでの吸着分離研究では、MOF や COF、ゼオライトに代表される多孔性物質が中心的に研究されてきた。また、シクロデキストリン、カリックスアレーン、ククルビットウリルなどの有機ホスト分子が、多孔性物質のような分子吸着能を有することが明らかとされ、分子内に存在する包接空間の形状や周辺環境により選択的分子吸着を実現可能であることが報告されるようになった。一方、蒸気曝露条件下と連続通液条件下における分子吸着の選択性は、必ずしも一致しないため、これまで通液条件下での分子吸着性能が明らかとなっていない物質については、それらがどのような選択性を示すかを個別に明らかにする必要がある。特に、選択性に加えて、材料自体の化学的安定性、再生のしやすさ、繰り返し使用時の性能維持は、基礎研究から応用研究へ進むうえで重要な評価項目である。

本研究の出発点は、トリス（フェニルイソオキサゾリル）ベンゼン誘導体が自己集合することで生じる分子間の包接空間が、蒸気吸着条件下でシスデカリンを選択的に取り込むという新しい現象の発見にある。シスデカリンとトランスデカリンは組成が同じで、形状のみが異なる立体異性体であることから、この現象はトリス（フェニルイソオキサゾリル）ベンゼン誘導体が分子の大きさや形に応答した分子認識能をもつことを示している。本研究では、この特異な吸着現象が連続通液条件下でも成立するかを明らかにし、オクタン、メシチレン、トランスデカリンなどが共存する混合系において、トリス（フェニルイソオキサゾリル）ベンゼン誘導体の選択性と保持挙動を定量的に評価することを第一の目的とした。

さらに、酸性・塩基性条件や紫外線照射後にも選択性が維持されるか、また吸着と再生を繰り返しても性能が低下しないかを検証し、トリス（フェニルイソオキサゾリル）ベンゼン誘導体が実用的な吸着分離材料へ展開しうる基盤をもつかを明らかにすることを第二の目的とした。加えて、本研究で得られる知見を環境汚染物質の分離等の難処理対象への展開につなげるため、基盤となる分子認識の成立条件を整理することも重要な目的であった。これにより、我々が独自に開発した有機分子であるトリス（フェニルイソオキサゾリル）ベンゼン誘導体の科学を拡張していく。

(4) 本研究の概要

本研究では、既に蒸気吸着条件下でシスデカリン選択吸着を示すことが分かっていたトリス（フェニルイソオキサゾリル）ベンゼン誘導体を対象とし、その分子認識挙動をより実使用に近い連続通液条件へ展開することを中心課題とした。まず、合成後のトリス（フェニルイソオキサゾリル）ベンゼン誘導体の結晶中へ保持されている溶媒分子を除去するため、その粉末を減圧下 150 °C で加熱し、溶媒分子を含まない活性化粉末を調製した。この活性化操作により、リス（フェニルイソオキサゾリル）ベンゼン誘導体が様々な分子を、分子間に取り込むことのできる状態とした。

次に、活性化したトリス（フェニルイソオキサゾリル）ベンゼン誘導体の粉末をガラス管に充填し、エタノールを溶離液とするベンチスケールの連続通液系を構築した。本研究では、シスデカリンを基盤分子として、直鎖炭化水素であるオクタン、芳香族炭化水素であるメシチレン、立体異性体であるトランスデカリンとの二成分混合系を順次評価した。これらの比較により、単なる分子量差や疎水性差ではなく、形状の違いに由来する選択性が現れているかを見極めることを狙った。さらに、シスデカリン、トランスデカリン、オクタン、メシチレンを同時に含む四成分混合系も調べ、実際の複雑混合系に近い状況での選択性を確認した。

各溶出画分は微量ずつ分取し、GC-MS により組成を解析することで、各成分の相対的な保持の強さと溶出順序を明らかにした。二成分系については既知組成の標準混合物を用いて補正曲線を作成し、初期画分における組成変化を定量的に評価した。単独成分の通液試験も別途実施し、各分子が固定相に対して示す保持の長さを比較することで、混合系で観測された選択性の由来を整理した。また、既報の結晶構造を参照し、分子間空間の大きさと客分子との整合性を考察するための基礎データとした。

本研究の第二の柱は、分離性能の堅牢性の検証である。そこで、トリス（フェニルイソオキサゾリル）ベンゼン誘導体粉末を酸または塩基に事前浸漬した後の挙動、通液する溶液に酸または塩基を共存させた場合の挙動、さらに 365 nm 光照射後の挙動を比較し、環境刺激に対する選択性の変化を追跡した。また、吸着後の粉末を洗浄、乾燥、再活性化して繰り返し使用し、再利用性と性能の持続性を調べた。

以上のように、本研究は、トリス（フェニルイソオキサゾリル）ベンゼン誘導体の特異な吸着現象を、蒸気吸着の知見から連続通液条件へ橋渡しし、その選択性、耐久性、再生可能性を総合的に評価する内容として実施した。研究期間内に、基盤現象である炭化水素混合系での分子認識を詳細に解明することで、今後の応用研究の土台を築いた。

(5) 本研究の内容及び成果

活性化粉末は、合成後のトリス（フェニルイソキサゾリル）ベンゼン誘導体を 150 °C で減圧加熱することで調製した。得られた活性化粉末 300 mg を断面積 28 mm² のガラス管に充填し、エタノールを溶離液として 2.0 mL の試料溶液を通液した。溶出液は 10 μ L ごとに分取し、各画分を GC-MS で解析することで、成分ごとの溶出挙動を追跡した。

シスデカリン/オクタン の 1:1 混合物では、初期溶出画分においてオクタンが主成分となり、その純度は 96% 以上であった。一方、シスデカリンは初期画分ではほとんど検出されず、通液を続けても保持される傾向を示した。シスデカリン/メシチレン の 1:1 混合物でも同様に、初期画分ではメシチレンが 95% 以上の純度で得られ、シスデカリンが優先的に保持された。これらの結果は、トリス（フェニルイソキサゾリル）ベンゼン誘導体が脂肪族炭化水素と芳香族炭化水素のいずれが共存しても、シスデカリンをより強く認識していることを示している。

ついで、立体異性体であるトランスデカリンを含む 1:1 混合物を評価したところ、初期画分はトランスデカリンに富み、純度は 96% 以上であったが、トランスデカリンにも一定の保持が見られ、10 mL 以上通液した後もシグナルが残存した。すなわち、シスデカリンに対する選択性は維持されるものの、シス/トランスの異性体分離はオクタンやメシチレンを相手とする場合より難しいことが明らかとなった。単独成分の通液比較でも、オクタンとメシチレンは約 5 mL までにほぼ流出し切ったのに対し、トランスデカリンは約 7 mL 後でも検出され、シスデカリンは 7 mL でもベースラインに戻らなかった。この結果から、連続通液条件下における相対的な保持の強さは、概ねシスデカリン > トランスデカリン >> オクタン、メシチレンであることが分かった。四成分混合系でも同様の傾向が観測され、メシチレンとオクタンが先に流出し、トランスデカリンがそれに続き、シスデカリンが最も遅れて放出された。シスデカリン/メシチレン混合物については、一回目の通液で得られたメシチレン富化画分を再度通液することで、99.97% 純度のメシチレン画分を得ることに成功した。これは、トリス（フェニルイソキサゾリル）ベンゼン誘導体が一回の選択的保持だけでなく、繰り返し処理による高純度化にも利用可能であることを示している。

さらに、酸・塩基存在下および 365 nm 光照射後の評価では、シスデカリン/メシチレン系に対するシスデカリン除去率はいずれも 95% 以上を維持した。粉末自体を塩酸または水酸化ナトリウム水溶液に浸漬した後に用いた場合、あるいは通液溶液に酸・塩基を含めた場合にも、選択性の顕著な低下は見られなかった。また、吸着後のトリス（フェニルイソキサゾリル）ベンゼン誘導体を洗浄・再活性化して再利用したところ、少なくとも 10 回の吸着と再生のサイクルにわたり、明瞭な性能低下なく同等の分離挙動を示した。以上より、本研究では、トリス（フェニルイソキサゾリル）ベンゼン誘導体が連続通液条件下でも再現性よく特異な分子認識を示し、耐環境刺激性と再利用性をあわせもつ有望な吸着分離材料であることを実証した。

(6) 本研究の考察

本研究で最も重要な点は、トリス（フェニルイソオキサゾリル）ベンゼン誘導体による選択的吸着現象そのものが新しい知見であり、その分子認識が蒸気吸着だけでなく連続通液条件下でも成立することを示した点にある。一般に、溶液中での包接や蒸気吸着で観測された選択性が、そのまま固定相中の通液条件で再現されるとは限らない。実際、既報の多孔性材料でも、気相と液相とで選択性や分離能が変化する例が知られている。その意味で、本研究は、トリス（フェニルイソオキサゾリル）ベンゼン誘導体の分子認識能が実使用に近い条件でも保持されることを明確に示した点で意義深い。

今回の結果から、トリス（フェニルイソオキサゾリル）ベンゼン誘導体がシスデカリンをより強く保持する理由は、自己集合により形成される分子間の包接空間と客分子の大きさ・形状との整合性にあると考えられる。オクタンやメシチレンでは早期に流出し、トランスデカリンは中間的な保持を示し、シスデカリンが最も遅れるという序列は、単なる疎水性や分子量だけでは説明しにくく、形状相補性を反映した結果とみなすのが妥当である。実際、既報の結晶構造を基にした計算でも、トリス（フェニルイソオキサゾリル）ベンゼン誘導体がつくる二量体空間に対するシスデカリンの占有率は、オクタンやメシチレンよりも良好であり、実験結果と整合する傾向が得られた。すなわち、本研究は、本誘導体の選択性が偶然な保持差ではなく、構造に立脚した分子認識現象であることを裏づけた。

また、酸性・塩基性条件や紫外線照射後も高いシスデカリン除去率が維持され、再生後も少なくとも 10 回の使用に耐えたことは、トリス（フェニルイソオキサゾリル）ベンゼン誘導体が共有結合で強固に連結された有機分子系として、安定な分離性能を発現できることを示している。これは、吸着分離材料に求められる耐環境刺激性、再生容易性、繰り返し使用性の観点から大きな利点である。とくに、化学プロセスやリサイクル工程では酸・塩基・光・熱の影響を受ける場面が多く、こうした条件下でも機能が大きく損なわれない点は、今後の応用展開に直結する強みである。

一方で、シストランスデカリン系ではトランスデカリンにも無視できない保持が見られ、異性体同士の分離にはなお改良の余地があることも明らかとなった。今後は、トリス（フェニルイソオキサゾリル）ベンゼン誘導体の末端置換基や結晶充填状態を系統的に変えることで、分子間空間の大きさや周辺環境をさらに精密に調整し、より高い異性体識別能を実現したい。また、粉末充填だけでなく、担体への固定化や膜化、通液速度や充填層形状の最適化を進めることで、性能の再現性とスケールアップ適性を向上させる必要がある。最終的には、本研究で得られた知見を出発点として、環境汚染物質等のより社会的要請の高い系へ展開し、繰り返し利用可能な省エネルギーの選択的吸着分離材料の設計指針へ発展させたい。

(7) 共同研究者（所属機関名，役職，氏名）

灰野岳晴，広島大学大学院先進理工系科学研究科，教授
川崎真生，広島大学大学院先進理工系科学研究科，博士課程前期1年
小野雄大，広島大学 WPI-SKCM²，博士研究員
網本智子，広島大学 N-BARD，研究員

(8) 本研究の成果の公表先

(*責任著者) M. Kawasaki, Y. Ono, T. Amimoto, **T. Hirao***, T. Haino*, “Molecular recognition by a tris(phenylisoxazolyl)benzene derivative under flow-through conditions,” *Adv. Sens. Res.*, **2026**, 5, e00197. DOI: 10.1002/adsr.202500197.

川崎真生，小野雄大，網本智子，**平尾岳大**，灰野岳晴，“フロースルー条件下におけるトリス(フェニルイソキサゾリル)ベンゼン誘導体のゲスト分子包接挙動”日本化学会第106春季年会，千葉，2026年3月（口頭発表）

[注] この報告書を当財団のホームページ等に掲載します。予めご了承ください。