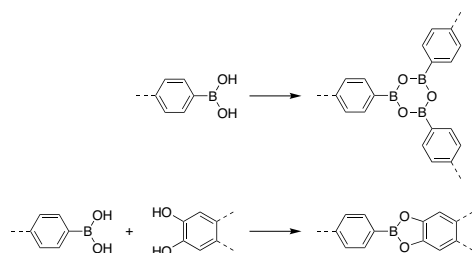


共有結合性有機構造体 (COF) リンカー

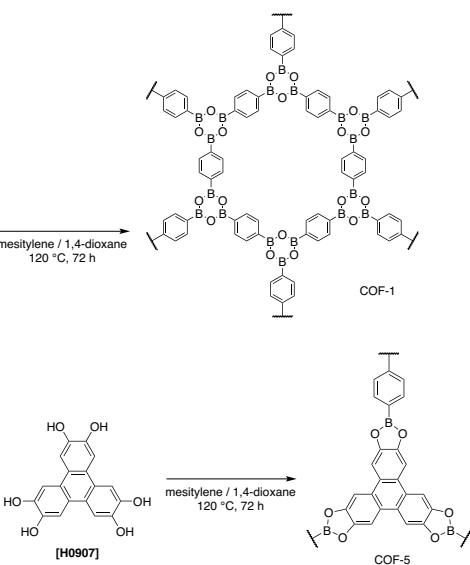
共有結合性有機構造体 (Covalent organic framework, COF) は、共有結合で形成されたネットワーク構造を持つ結晶性有機構造体で、2005年に初めて報告されました^{1,2,3)}。金属有機構造体 (Metal-organic framework, MOF) / 多孔性配位高分子 (Porous coordination polymer, PCP) およびゼオライトと同様に、多孔性の結晶性材料に分類されます。COFには、共有結合により形成された平面状シートが積層して形成される2D COFsと、三次元に接続された構造からなる3D COFsが含まれます。その多孔性や結晶性・周期的構造、構造多様性から、COFは分子の貯蔵や分離、触媒、エレクトロニクス、エネルギー貯蔵、バッテリー、薬物送達材料などへの応用が期待されています。

COFは、リンカーとも呼ばれるモノマーを目的のトポロジーを持たせるよう組み合わせで設計・合成されます。以下では、合成戦略別にCOFの主な合成例を紹介しています。

● ボロキシン、ボロン酸エステル

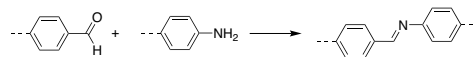


ボロン酸の自己縮合によるボロキシンの形成と、ボロン酸とカテコールの縮合によるボロン酸エステルの形成は、COF合成に適用された最初の合成戦略です¹⁾ (Scheme 1)。結晶性、表面積、耐熱性の高いCOFが得やすいという特長があります。

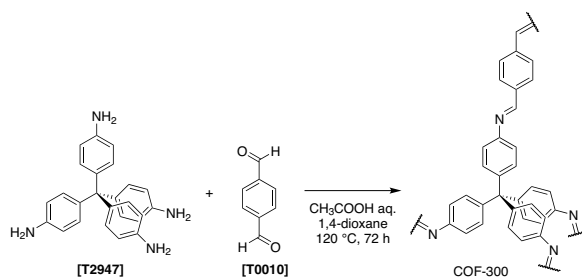


Scheme 1. Synthesis of COF-1 and COF-5¹⁾

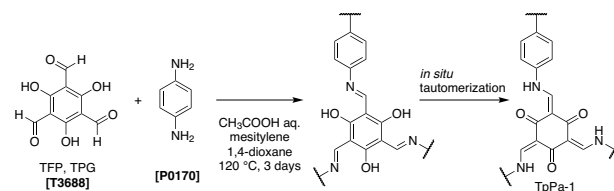
● イミン



アルデヒドとアミンの縮合により合成されるイミンからなるCOFは2009年に報告され⁴⁾ (Scheme 2)、現在最も報告例が多くなっています。ボロキシンやボロン酸エステルよりも化学的安定性が高いという特長があります。加えて、イミン結合合成後の結合変換や修飾に関しても多くの研究者から報告があり、CO₂捕捉向けCOFの報告例もあります⁵⁾。2012年には、2,4,6-Triformylphloroglucinol (TPG, TFP) をアルデヒドリンカーとして用いて合成する安定なβ-ケトエナミン型COFが報告され⁶⁾ (Scheme 3)、酸や塩基にも安定であるため、近年注目されています。

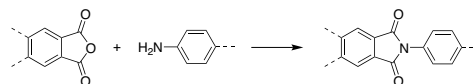


Scheme 2. Synthesis of COF-300⁴⁾



Scheme 3. Synthesis of TpPa-1⁶⁾

● イミド



カルボン酸無水物とアミンの縮合による、イミド結合からなるCOFも報告され⁷⁾、電池材料⁸⁾やCO₂捕捉材料⁹⁾への応用が期待されています。

● その他

イミンやイミド、ボロキシン以外の結合をもつCOFも報告されています。例えば、ヒドラジンとアルデヒドから合成されるヒドラゾン結合からなるCOF^{10,11)}やトリアミノグアニジニウムクロライドを用いたイオン性COFの合成¹²⁾などの報告例があります。

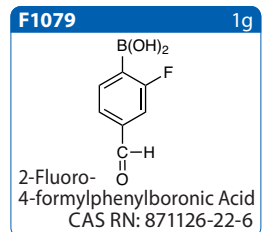
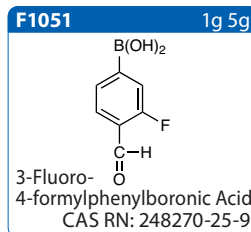
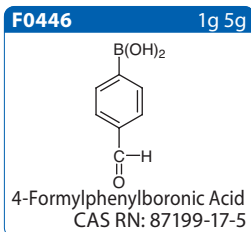
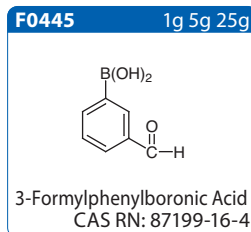
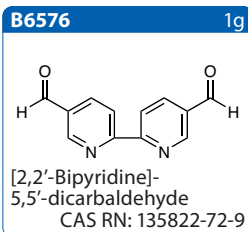
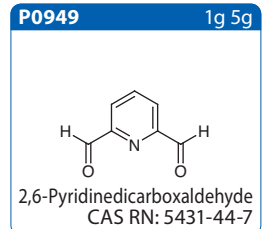
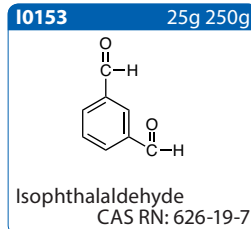
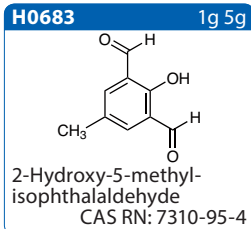
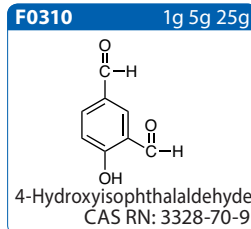
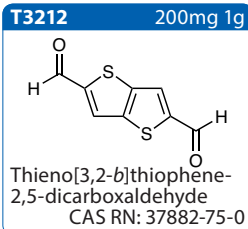
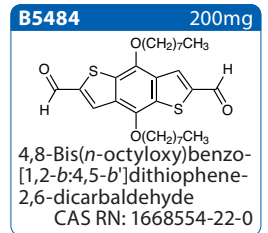
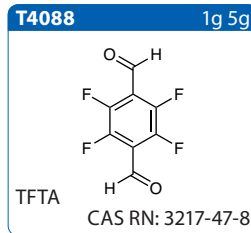
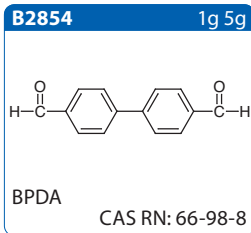
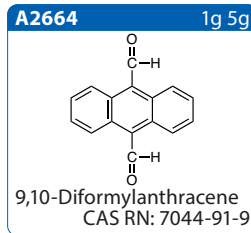
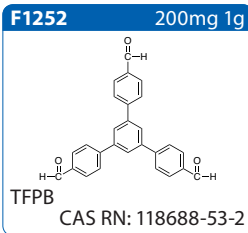
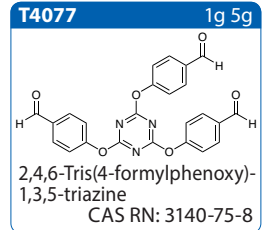
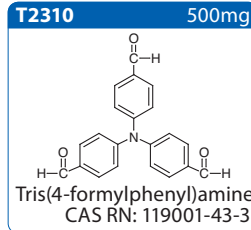
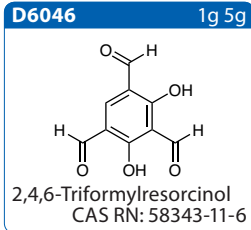
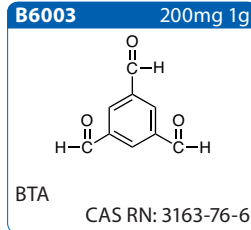
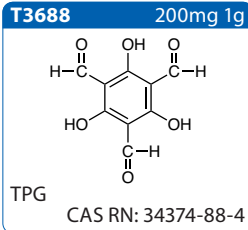
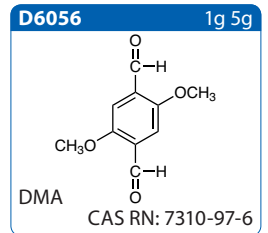
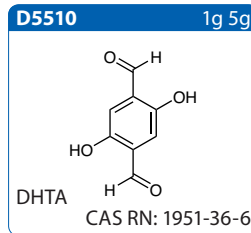
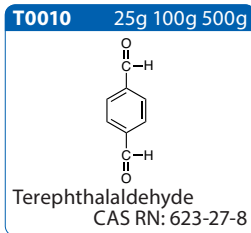
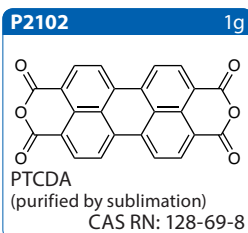
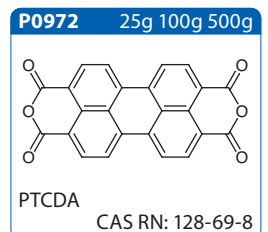
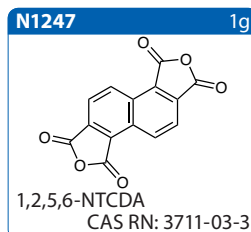
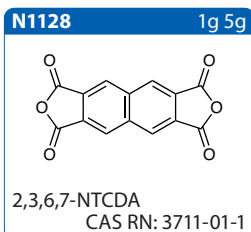
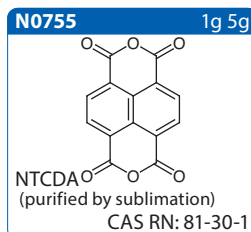
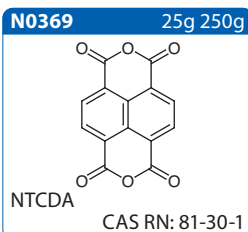
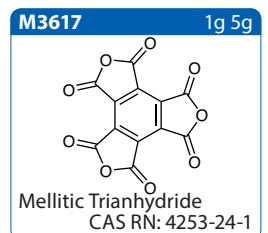
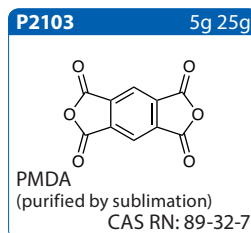
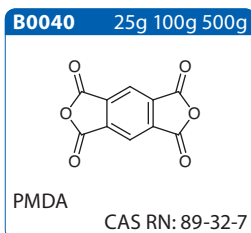
文献

- 1) Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks
A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, A. J. Matzger, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, 310, 1166.
<https://doi.org/10.1126/science.1120411>
- 2) Covalent Organic Frameworks: Organic Chemistry Extended into Two and Three Dimensions
S. J. Lyle, P. J. Waller, O. M. Yaghi, *Trends in Chemistry* **2019**, 1, 172.
<https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.03.001>
- 3) Covalent Organic Frameworks: Structures, Synthesis, and Applications
M. S. Lohse, T. Bein, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 28, 1705553.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201705553>
- 4) A Crystalline Imine-Linked 3-D Porous Covalent Organic Framework
F. J. Uribe-Romo, J. R. Hunt, H. Furukawa, C. Klöck, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 4570.
<https://doi.org/10.1021/ja8096256>
- 5) Covalent Organic Frameworks for Carbon Dioxide Capture from Air
H. Lyu, H. Li, N. Hanikel, K. Wang, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 12989.
<https://doi.org/10.1021/jacs.2c05382>
- 6) Construction of Crystalline 2D Covalent Organic Frameworks with Remarkable Chemical (Acid/Base) Stability via a Combined Reversible and Irreversible Route
S. Kandambeth, A. Mallick, B. Lukose, M. V. Mane, T. Heine, R. Banerjee, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 19524.
<https://doi.org/10.1021/ja308278w>
- 7) Designed synthesis of large-pore crystalline polyimide covalent organic frameworks
Q. Fang, Z. Zhuang, S. Gu, R. B. Kaspar, J. Zheng, J. Wang, S. Qiu, Y. Yan, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 4503.
<https://doi.org/10.1038/ncomms5503>
- 8) Covalent Organic Framework with Highly Accessible Carbonyls and π -Cation Effect for Advanced Potassium-Ion Batteries
X.-X. Luo, W.-H. Li, H.-J. Liang, H.-X. Zhang, K.-D. Du, X.-T. Wang, X.-F. Liu, J.-P. Zhang, X.-L. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202117661.
<https://doi.org/10.1002/anie.202117661>
- 9) Synthesis, characterization, and CO₂ uptake of mellitic triimide-based covalent organic frameworks
H. Veldhuizen, A. Vasileiadis, M. Wagemaker, T. Mahon, D. P. Mainali, L. Zong, S. van der Zwaag, A. Nagai, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2019**, 57, 2373.
<https://doi.org/10.1002/pola.29510>
- 10) Crystalline Covalent Organic Frameworks with Hydrazone Linkages
F. J. Uribe-Romo, C. J. Doonan, H. Furukawa, K. Oisaki, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 11478.
<https://doi.org/10.1021/ja204728y>
- 11) Mechanochemistry of imine, β -ketoenamine, and hydrogen-bonded imine-linked covalent organic frameworks using liquid-assisted grinding
G. Das, D. B. Shinde, S. Kandambeth, B. P. Biswala, R. Banerjee, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 12615.
<https://doi.org/10.1039/C4CC03389B>
- 12) Cationic Covalent Organic Framework Nanosheets for Fast Li-Ion Conduction
H. Chen, H. Tu, C. Hu, Y. Liu, D. Dong, Y. Sun, Y. Dai, S. Wang, H. Qian, Z. Lin, L. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 896.
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b12292>

アミンリンカー

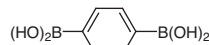
E0077 25mL 500mL				P0170 25g 250g		T1110 1g	
		Ethylenediamine Anhydrous CAS RN: 107-15-3				2,3,5,6-Tetrafluoro- 1,4-phenylenediamine CAS RN: 1198-64-7	
T1457 5g 25g		P1691 5g 25g		D3390 1g 5g		D3180 25g	
TMPD CAS RN: 3102-87-2		1,4-Phenylenediamine- 2-sulfonic Acid CAS RN: 88-45-9		4,4''-Diamino- <i>p</i> -terphenyl CAS RN: 3365-85-3		2,6-Diaminoanthraquinone CAS RN: 131-14-6	
D3430 1g 5g		M0220 25g 500g		T2332 1g 5g		D2893 1g 5g	
4,4'-Azodianiline CAS RN: 538-41-0		4,4'-MDA CAS RN: 101-77-9		TAPA CAS RN: 5981-09-9		[2,2'-Bipyridine]- 5,5'-diamine CAS RN: 52382-48-6	
T3909 200mg 1g		M3538 1g		T2947 200mg 1g		T3695 1g 5g	
1,3,5-Tris(4-amino- phenoxy)benzene CAS RN: 102852-92-6		Melem CAS RN: 1502-47-2		TAM CAS RN: 60532-63-0		4,4',4''-(1,3,5-Triazine- 2,4,6-triyl)trianiline CAS RN: 14544-47-9	
D0078 5g 25g		D2312 5g 25g		D1344 25g 100g		T0253 25g 100g 500g	
DAB-4HCl Hydrate CAS RN: 868272-85-9		3,3'-Dihydroxybenzidine CAS RN: 2373-98-0		o-Dianisidine CAS RN: 119-90-4		o-Tolidine CAS RN: 119-93-7	
D0092 1g 5g 25g		D0093 5g 25g		D0105 25g 500g		D1873 25g 250g	
2,7-Diaminofluorene CAS RN: 525-64-4		2,7-Diaminofluorene Dihydrochloride CAS RN: 13548-69-1		2-Nitro- 1,4-phenylenediamine CAS RN: 5307-14-2		2,5-Dichloro- 1,4-phenylenediamine CAS RN: 20103-09-7	
D2183 25g 100g		D4628 5g 25g		T0334 1g		T0337 25g 500g	
2,5-Diamino- <i>p</i> -xylene CAS RN: 6393-01-7		2,5-Diaminotoluene CAS RN: 95-70-5		1,2,4-Triaminobenzene Dihydrochloride CAS RN: 615-47-4		Melamine Monomer CAS RN: 108-78-1	
C1426 5g 25g 100g						A1211 25g	
trans-1,4- Cyclohexanediamine CAS RN: 2615-25-0						4-Aminobenzohydrazide CAS RN: 5351-17-7	

アルデヒドリンカー

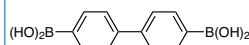
カルボン酸無水物
リンカー

ボロン酸リンカー

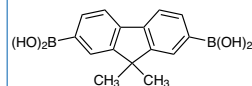
P1358 1g 5g 25g

BDBA
CAS RN: 4612-26-4

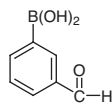
B2490 1g 5g

BPDA
CAS RN: 4151-80-8

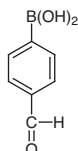
D4701 1g

(9,9-Dimethyl-9H-fluorene-2,7-diyl)diboronic Acid
CAS RN: 866100-14-3

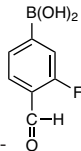
F0445 1g 5g 25g

3-Formylphenylboronic Acid
CAS RN: 87199-16-4

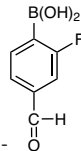
F0446 1g 5g

4-Formylphenylboronic Acid
CAS RN: 87199-17-5

F1051 1g 5g

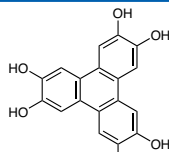
3-Fluoro-4-formylphenylboronic Acid
CAS RN: 248270-25-9

F1079 1g

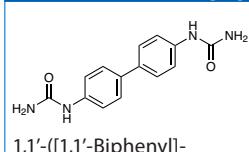
2-Fluoro-4-formylphenylboronic Acid
CAS RN: 871126-22-6

その他のリンカー

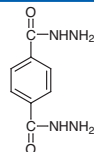
H0907 1g 5g

HHTP
CAS RN: 4877-80-9

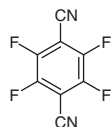
B6577 1g 5g

1,1'-([1,1'-Biphenyl]-4,4'-diyl)diurea
CAS RN: 13140-82-4

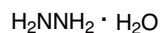
T0758 25g 500g

Terephthalic Dihydrazide
CAS RN: 136-64-1

T1050 1g 5g 25g

Tetrafluoroterephthalonitrile
CAS RN: 1835-49-0

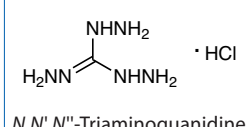
H0172 25mL 500mL

Hydrazine Monohydrate
CAS RN: 7803-57-8

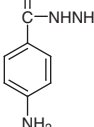
H0697 10g 100g

Hydrazine Anhydrous
CAS RN: 302-01-2

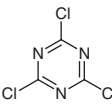
T4080 1g 5g

N,N',N''-Triaminoguanidine Hydrochloride
CAS RN: 5329-29-3

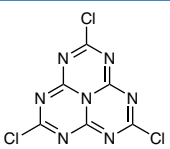
A1211 25g

4-Aminobenzohydrazide
CAS RN: 5351-17-7

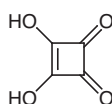
C0460 25g 500g

Cyanuric Chloride
CAS RN: 108-77-0

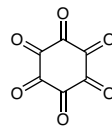
T4145 1g

Heptazine Chloride
CAS RN: 6710-92-5

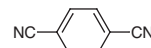
D1399 5g 25g

Squaric Acid
CAS RN: 2892-51-5

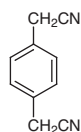
T0876 1g 5g

Triquinoyl
CAS RN: 527-31-1

T0016 25g 100g 500g

Terephthalonitrile
CAS RN: 623-26-7

X0061 5g 25g

1,4-Phenylenediacetonitrile
CAS RN: 622-75-3

東京化成工業株式会社

試薬製品について

■本社営業部 〒103-0001 東京都中央区日本橋小伝馬町 16-12 T-PLUS 日本橋小伝馬町8階
Tel: 03-3668-0489 Fax: 03-3668-0520 E-mail: Sales-JP@TCIchemicals.com

■大阪営業部 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜 1-1-21 第2中井ビル1階
Tel: 06-6228-1155 Fax: 06-6228-1158 E-mail: osaka-s@TCIchemicals.com

スケールアップ、受託サービス(合成・開発・製造)について

□化成品営業部 〒103-0001 東京都中央区日本橋小伝馬町 16-12 T-PLUS 日本橋小伝馬町8階
Tel: 03-5651-5171 Fax: 03-5640-8021 E-mail: finechemicals@TCIchemicals.com

弊社製品取扱店

本誌掲載の化学品は試験・研究用にのみ使用するものです。化学知識のある専門家以外の方のご使用はお避けください。品目や製品情報等、掲載内容の変更を予告なく行う場合があります。内容の一部または全部の無断転載・複製はご遠慮ください。