

## 温度・圧力可変 X 線回折によるポーラス縮環ポルフィリン結晶の収縮メカニズムの解明

<sup>1</sup>杉野目駿, <sup>2</sup>山下恵史朗

1 東京大学大学院 工学系研究科 化学生命工学専攻 相田研究室

2 東京大学大学院 理学系研究科 化学専攻 鍵研究室

### 著者紹介

杉野目駿: 専門は超分子化学、材料化学。本研究では試料の開発・合成、基礎物性の評価、高温又は低温での X 線回折測定を主に担当した。

山下恵史朗: 専門は高压物理化学。本研究では高压下での X 線回折測定を主に担当した。

### 要旨

金属-有機構造体 (MOF) は「ソフトな」性質が特徴的な多孔性材料であるが、複数の外部刺激による MOF の構造変化を互いに関連づけて議論した包括的な研究例は未だに少ない。本研究では、著者が発見した、縮環ポルフィリンからなる MOF (<sup>Fused</sup>MOF) の収縮現象のメカニズムを調べるため、Spring-8 での高温及び低温下粉末放射光 X 線回折と DAC を用いた高压下 X 線回折測定により、<sup>Fused</sup>MOF の構造変化を温度・圧力条件の両面から検討した。大気圧下・250–360 K、又は室温・0.5 GPa 以下の領域では、<sup>Fused</sup>MOF は加熱時に 1.7%、加圧時に 2.4%に及ぶ連続的な単位胞体積の減少を示すことが明らかとなった。この変化は MOF-5 などのよく知られた MOF と比べても非常に大きく、細孔体積の極めて大きな <sup>Fused</sup>MOF を特徴付ける結果である。加えて、加熱実験では温度域によって熱膨張係数が変化しつつも面心立方格子構造が保たれた一方で、0.5 GPa 以上の高压条件では対称性が低下することを明らかにした。

### 1 背景・目的

活性炭やゼオライトを始めとする多孔性 (ポーラス) 物質は、古くからガス吸着や分子ふるい、吸着した化学種の反応場として広く研究されてきた。近年では、新しい多孔性結晶材料として、金属-有機構造体 (MOF) が注目を集めている<sup>1</sup>。MOF は、有機配位子/金属イオン間の配位結合により形成されるフレームワーク構造に特徴づけられる多孔性結晶である。構成要素となる有機配位子、金属イオンの選択には無数の組み合わせがあり、均質な細孔構造を自在にデザインすることができる。こうした特徴を生かし、ガス吸着・分離、触媒、ドラッグデリバリーなどを志向した種々の MOF が設計・構築されてきた。また、従来のポーラス材料と比較して、MOF は熱、光、電場、圧力などの外部刺激によって構造が変化しやすい「ソフトな」性質を特徴としている<sup>2</sup>。しかしながら、複数の外部刺激による MOF の構造変化を互いに関連づけた包括的な研究例は未だに少ない。

MOF の外部刺激に応答した構造変化は、MOF 自身だけでなく内部に取り込まれるゲスト分子の挙動とも密接に関わっている。ナノサイズの細孔空間内では、ゲスト分子同士の相互作用に加え、ゲスト分子と MOF 間の相互作用を無視できなくなるため、バルクの状態とは異なる特異的な挙動を示す。例えばカーボンナノチューブ<sup>3</sup> や準 1 次元ナノチャンネルを持つ分子結晶中<sup>4</sup> では水が 1 次元的な水素結合ネットワーク構造をなす。「ソフトな」MOF の場合、このようなゲスト分子の振る舞いは、ゲスト分子を取り込んだフレームワーク構造自身にも大きく影響を与える。したがって、MOF の理解においてゲスト分子の挙動を絡めた上で温度、圧力を含めた多角的な検証が必要となる。

我々は、新規に設計・合成した縮環ポルフィリン (Fused Porphyrin)<sup>5</sup> からなる MOF (FusedMOF、図 1) が、上記の観点から興味深い構造変化を示すことを見出した<sup>6</sup>。溶媒中に浸漬した FusedMOF に近赤外光を照射することにより、結晶が高速かつ可逆的に収縮し、まるで外部から圧縮されたかのようにマクロスコピックに結晶サイズが変化する (図 2)。構造変化は以下のようなメカニズムによるのではないかと推測される。1. FusedMOF は近赤外領域に電子遷移に伴う吸収帯を有する。2. 近赤外光の照射により励起された分子 (縮環ポルフィリン部位) が無輻射失活する際に配位子近傍に局所的な熱が発生する (光熱効果)。3. FusedMOF は、単位胞あたり 2,000 分子以上の *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) 分子が包摂された巨大な細孔空間を有する。配位子近傍に発生した熱は MOF 細孔内の溶媒分子に伝播して部分的な脱離が起こり、その結果として MOF 本体で構造変化が生じる。

本研究では、結晶の収縮現象のメカニズムを詳細に調べるため、初めに X 線回折測定により FusedMOF の構造の温度依存性を調べ、上記の仮説を検証する。同時に、MOF の中でも大きな細孔 (4.0 nm) を持ち顕著な構造柔軟性が予測される FusedMOF の圧力依存性も併せて検討する。こうして FusedMOF の構造変化を温度、圧力の両面から多角的に調べ、MOF に外部刺激を加えた際のゲスト分子の出入りを伴う構造変化に関しての新たな知見を得ることを目的とする。

## 2 実験手法

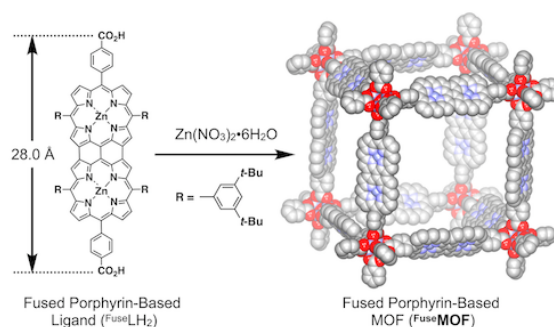


図 1 FusedMOF の合成と結晶構造 (3,5-di-*tert*-butylphenyl 基は省略)

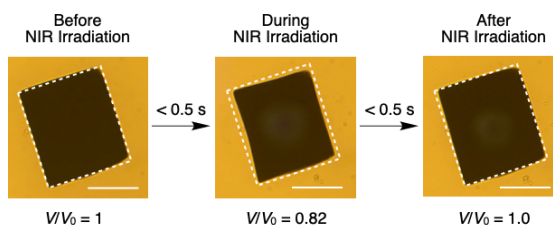


図 2 FusedMOF 結晶の近赤外光に応答した可逆収縮 (Scale Bar: 100  $\mu\text{m}$ )

$\text{FusedMOF}$  の温度、また圧力による構造変化を明らかにするため、高温または高圧下でのその場 X 線回折実験を行った。

## 1) $\text{FusedMOF}$ および MOF-5 の合成

$\text{FusedMOF}$  は以下の手順で合成した。既報のポルフィリンモノカルボン酸メチルエステル<sup>7</sup>を出発原料とし、縮環ポルフィリン配位子  $\text{FusedLH}_2$  (図 1 左) を二ステップ、収率 60% で合成した。次いで  $\text{FusedLH}_2$  と硝酸亜鉛六水和物とを *N,N*-ジエチルホルムアミド (DEF) に溶解させ、テフロン容器内で 120 °C, 20 時間反応させることにより紫色サイコロ状結晶として 23% の収率で  $\text{FusedMOF}$  を得た。得られた  $\text{FusedMOF}$  は合成溶媒である DEF で洗浄したのち、DMF で 3 回置換し測定に使用した。MOF-5 は Yaghi らの報告<sup>8</sup> を参考にして合成した。

## 2) X 線回折実験

### 2-1) 常圧での加熱および冷却実験

常温での加熱 (および冷却) 実験は、Spring-8 の BL02B2 ビームラインにて行った ( $\lambda=0.8$  Å)。  $\text{FusedMOF}$  と共存溶媒の DMF をキャピラリー内に封入し、DMF が大気圧下で液体である 210–420 K の温度範囲で、10 K ずつ温度を変化させながら X 線回折測定を行った。具体的な測定スケジュールは以下の通りである。

a) 低温域での測定: 210 K まで冷却したのち、300 K まで 10 K ずつ昇温し、各温度にて回折測定を行った。

b) 高温域での測定: a) の測定後のサンプルを 300 K から 420 K まで 10 K ずつの間隔で昇温して測定した。ただし、高温条件での  $\text{FusedMOF}$  の不可逆的な構造変化の可能性を考え、各温度で測定後、一度 300 K で測定し、次いでより高温での測定へと移行した。すなわち、300 K, 310 K, 300 K, 320 K, ... 410 K, 300 K, 420 K, 300 K の順序で測定を行った。

得られた二次元回折プロファイルから *Conograph*<sup>9</sup> によるピークフィッティング及び回折ピーク位置 (200, 220, 222, 400, 420, 440, 600, 620) の回帰分析を行い、各条件での単位胞体積  $V$  を算出した。

### 2-2) 室温での加圧実験

室温での加圧実験ではマイクロ焦点 X 線源 (Rigaku, MicroMax-007, MoK $\alpha$ ) およびイメージングプレート検出器 (Rigaku MicroMax-007) を用いて大気圧から 2.2 GPa までの圧力範囲で回折測定を行った。加熱実験同様に粉末状の  $\text{FusedMOF}$  と DMF を試料とし、高圧発生にはダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた (図 3)。ダイヤモンドアンビルにはキュレット  $\phi=800$   $\mu\text{m}$  の Boehler-Almax 型<sup>10</sup> を使用した。ガスケットに  $t=0.2$  mm の SUS301 板を使用し、 $\phi=0.4$  mm の穴をあけて試料室とした。

良好な回折パターンを得るため、微小結晶が主となるようにサンプリングを行った。具体

的には、DMF 中に分散させた  $\text{FusedMOF}$  を遠心分離により濃縮し、得られた  $\text{FusedMOF}$  を高密度で含む DMF 分散液を、乾燥しないように注意深く DAC に封入した。また、参考実験として  $\text{FusedMOF}$  と同じく立方晶の MOF として代表的である MOF-5<sup>8</sup> についても同様の実験を行った。

DAC を用いた高压実験での 2 次元回折パターンは *IPAnalyzer*<sup>11</sup> を用いて 1 次元化した。この際、高  $d$  値に多数のピークを持つ silver behenate ( $[\text{Ag}(\text{O}_2\text{C}_{22}\text{H}_{43})]_2$ ;  $a = 4.1769(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 4.7218(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 58.3385(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 89.440(3)^\circ$ ,  $\beta = 89.634(3)^\circ$ ,  $\gamma = 75.854(1)^\circ$ <sup>12</sup>) を標準試料として検出器の歪みや傾き等を補正した。得られた 1 次元プロファイルから *PDIndexer*<sup>11</sup> を用いたピークフィッティング及び 200, 400 回折ピーク位置の回帰分析から、各条件での単位胞体積  $V$  を算出した。

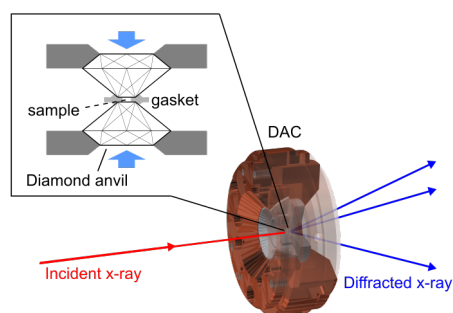


図 3 高压実験におけるダイヤモンドアンビルセル (DAC) 概図及び回折測定ジオメトリ。インセットは試料近傍の Boehler-Almax 型アンビルの模式図。

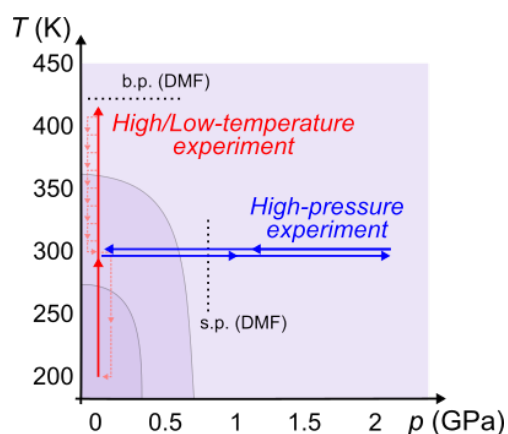


図 4 本研究における温度圧力条件模式図。色掛けの領域は本研究から予想される  $\text{FusedMOF}$  の挙動が異なる領域。共存する溶媒である DMF の大気圧下での沸点(b.p.: 426 K)と室温での結晶化圧力(s.p.: 0.78 GPa)はそれぞれ点線で描画されている。

### 3 結果・考察

初めに、 $\text{FusedMOF}$  結晶の常圧下での温度応答 (210–420 K) を検討した。210 K から 420 K まで昇温した際の回折パターンの変化を図 5 に示す。420 K まで昇温した際にも結晶性の低下は全く見られなかった。昇温に伴って 200, 220, 400, 440, 600, 620 などの主要な回折ピークの消失や、新たなピークの出現はなく一様に広角側へシフトしており、各温度で面心立方格子構造が保持されていると考えられる。この間、単位胞体積  $V$  は温度上昇に伴って単調に減少した (図 6)。こうした現象は「負の熱膨張」として近年研究対象となっている。 $\text{FusedMOF}$  の 210 K から 420 K への昇温に伴う体積減少は 1.7% に及んでおり、既存の材料と比較してもかなり大きい部類に入る<sup>13</sup>。また今回の系における特徴は、溶媒存在下での測定

を行っているために、格子の収縮が必然的にゲスト分子の出入りを伴うことにある。すなわち昇温に対して熱振動による一般的な熱膨張以上に、細孔内部からのゲスト分子の脱離によって MOF 骨格が収縮していく、という興味深い挙動が示唆される。なお、420 K での測定後 300 K に冷却して再度測定した際、当初記録した回折とほぼ同一のパターンを示したことから、温度変化による格子の変形は可逆なものであると考えられる。

FusedMOF に見られる負の熱膨張を詳しく見ると、200–250, 250–360, 360–420 K の 3 温度域で異なる傾向に分けられ、250–360 K で最も顕著である。線形で近似すると各領域での熱膨張係数はそれぞれ  $-5.49 \times 10^{-5}$ ,  $-1.08 \times 10^{-4}$ ,  $-4.92 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  となる。溶媒脱離の観点から考えると、各温度領域で DMF 分子どうしの相互作用や MOF 骨格-DMF の相互作用が相対的に変化し、MOF 細孔内での DMF 分子のパッキング様式が変化

した可能性を温度域による熱膨張係数の違いは示唆している。これらの挙動は今回の系の特色を明確に示すものであり、近赤外光を照射した際の収縮挙動と定性的に一致している。しかしながら、顕微鏡下、近赤外光照射のもとで観測された体積減少は今回の加熱 X 線回折測定により得られた値よりさらに大きいため、系全体の温度上昇による単純な要素に加え、それ以外の要因（光励起状態の寄与や、結晶内外の温度差、DMF 分子の拡散）もゲスト分子の放出に有利に働いているのではないかと推察される。

次に、2.2 GPa までの加圧および大気圧までの減圧過程で、FusedMOF 結晶の圧力応答を X 線回折測定により追跡し、構造変化の有無・単位胞体積の変化とその可逆性を検証した。結果を図 7 に示す。0.4 GPa までは加熱実験同様にピーク形状は明瞭な変化はなく、加圧に伴う単調な高角側へのピークシフトが見られた。0.4 GPa 時点で見積もられた単位胞体積  $V$  は

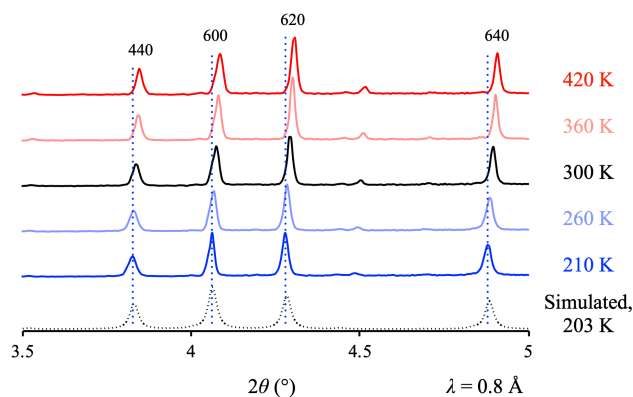


図 5 FusedMOF を DMF 中で冷却・加熱した際の X 線回折パターンの変化（常圧、210 K–420 K）。210 K におけるピーク位置を青色の点線により示した。CuK $\alpha$  を用いた 203 K での単結晶 X 線構造解析の結果に基づいた Simulated Pattern を点線で示した。

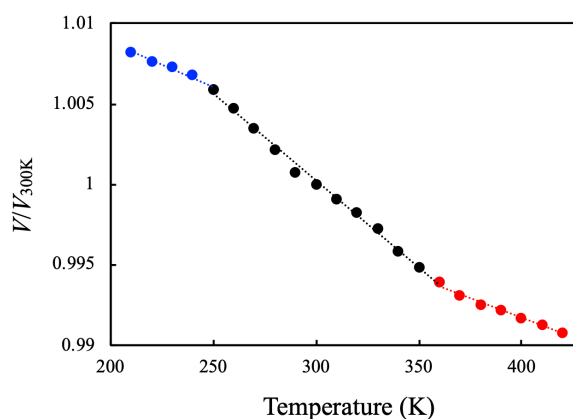


図 6 FusedMOF の DMF 中における単位胞体積  $V$  (300 K における  $V$  に対する相対値) の温度依存性。210–250, 250–360, 360–420 K の各温度領域における線型近似直線を点線で示した。

加圧前と比べ 2.4 %程度減少し、線形回帰から求めた体積弾性率は  $\kappa = 11$  GPa 程と非常に低い値となった。

(図 8、赤線)。一方で FusedMOF と同型構造を有し、より小さな細孔サイズ (18.5 Å) を有する MOF-5<sup>8</sup> について DMF を用いた今回の参照実験では、体積弾性率は  $\kappa = 343$  GPa (図 8、黒線) と、既報 (DEF を溶媒として使用) とよく一致した値を示した<sup>14</sup>。この結果から、FusedMOF は MOF-5 と類似の構造を持つにも関わらず、圧力による体積変化が極めて

大きいことがわかった。この骨格構造の収縮は、常圧での加熱実験で見られた負の熱膨張率と同様に、DMF 分子の脱離が関わっていると考えられる。

0.4 GPa まで FusedMOF は加圧前と同様のプロファイル形状であったが、0.5 GPa 程から 400 ピークの減衰、及び横に新たなピークの出現など回折パターンに変化が見られた。また、200、400 ピークが 0.6–1 GPa で高角側へシフトした後、より高圧では再度低角へシフトした (図 7, 9)。2.2 GPa で DMF が結晶化したため、一晩放置して緩和させたのち、減圧過程の測定も行った。本実験では 2.2 GPa に到達するまで過剰圧の状態でも DMF は結晶化しなかったが、室温での DMF 結晶化圧力は 0.8 GPa 程度<sup>15</sup> であり、加減圧における  $d_{400}$  のばらつきから 1 GPa 以上では静水圧性が低くなっていると予想される (図 9)。一方で 0.6 GPa 付近での  $d_{200}$ 、 $d_{400}$  の極小など 1 GPa 以下での変化は減圧時にも定性的に再現され、減圧後はピーク形状や体積も加圧前の状態に戻った (図 7)。DMF の静水圧性との関連性は明確でないが、ピーク形状の変化と加圧に対する一部ピークの加圧に対する低角シフトから、0.5 GPa 以上の FusedMOF の構造は元の立方晶の対称性から変化していると考えられる。加減圧に対し、一連の変化が可逆的なため、MOF 骨格は保持されているとすれば MOF 骨格に見られた対称性の変化は、配位金属周辺の有機配位子間の角度が変化し、立方晶から菱面体晶になったものと予想される。この仮説が正しければ FusedMOF には圧力下でも結晶性を保ったままゲスト分子との相互作用が絡んだ多様な構造変化が期待できる。

本実験で見られた加熱時の負の熱膨張、及び 0.5 GPa 以下での非常に小さな体積弾性率はどちらも MOF 骨格中に取り込まれていた DMF 分子の脱離に起因すると推察される。標準状態に近い条件である、室温・0.5 GPa 以下、又は大気圧下・250–360 K 温度圧力域においては、ともに MOF が構造・対称性を保持したまま収縮しており、MOF 骨格中の DMF の振る舞いも類似していると考えられる (図 4)。また、加熱・加圧実験ともに、より過酷な条

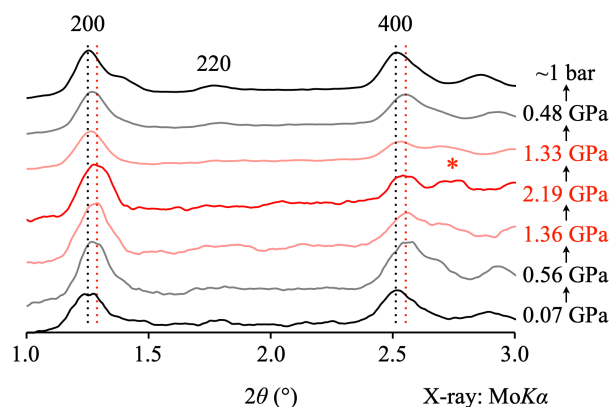


図 7 FusedMOF の PXRD パターンの圧力依存変化。大気圧及び高圧条件下での 200、400 ピーク位置をそれぞれ黒と赤色の点線により示した。高圧で新たに出現したピークをアスタリスク (\*) で示した。

件下（室温・0.6 GPa 以上の高圧域ならびに大気圧・360–420 K の高温域）において  $\text{FusedMOF}$  は標準状態付近の測定とは異なる体積変化の挙動を示した。これは、標準状態に近い温度圧力域で DMF 分子が一定量脱離した後の挙動と予想される。しかし大気圧下・360 K 以上では  $\text{FusedMOF}$  の面心立方格子としての対称性が保たれている一方で、室温・0.5 GPa 以上だと対称性の低下が見られる。この違いは、高温域では熱振動の増大に伴う DMF 分子の脱離なのに対し、高圧域では MOF 骨格の収縮による DMF 分子の排出であるためだと考えられる。つまり、高温域では細孔内部の DMF 分子によって MOF 骨格が内側から保持される一方で、高圧域では DMF 分子が一定以上脱離したことで内部からの支持が少なくなり、外力(圧力)によって変形したと考えられる。つまり、どちらも  $\text{FusedMOF}$  の体積減少という点で共通しているが、MOF 細孔中の DMF の振る舞いが MOF 骨格の機械的性質に大きな影響を与えていることを示唆している。本自発融合研究の範疇からは外れるが、圧力印加しながら単結晶 X 線回折測定を行うことにより、MOF 細孔内の DMF 分子の数や分子間構造の変化を解析し、結晶構造の変化と関連づけて考察できると考えられる<sup>14</sup>。

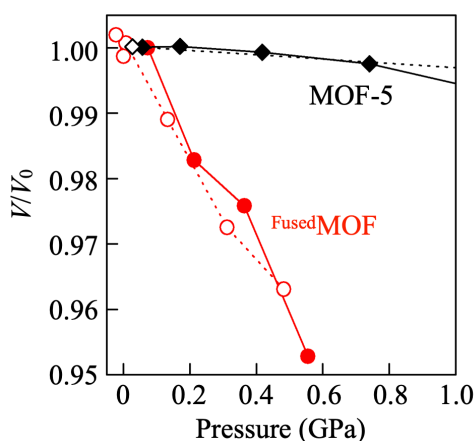


図8  $\text{FusedMOF}$  (赤) および MOF-5 (黒) の単位胞体積  $V$  の圧力依存性。圧縮時、解放時の挙動をそれぞれ実線、点線で示した。 $\text{FusedMOF}$  は立方晶が保たれていると考えられる圧力範囲のみプロットした。

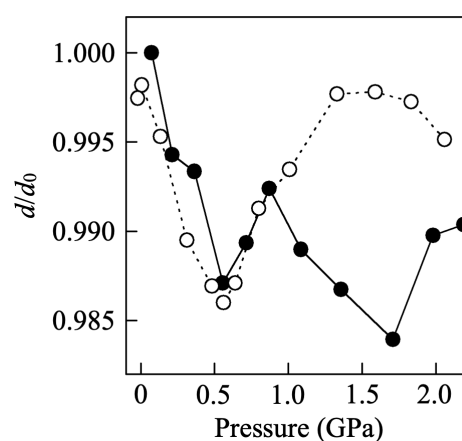


図9  $\text{FusedMOF}$  の  $d_{400}$  の圧力依存性。加圧前の値を  $d_0$  として規格化した。圧縮時、解放時の挙動をそれぞれ実線、点線で示した。

#### 4 結論

本研究では、Spring-8 での高温及び低温下粉末放射光 X 線回折と DAC を用いた高圧下 X 線回折測定により、 $\text{FusedMOF}$  の示す構造変化のメカニズムを解析した。 $\text{FusedMOF}$  は常圧・210–420 K、室温・2.2 GPa 以下の範囲で構造を失うことなく可逆な変化を示すことが示された。しかし、温度及び圧力域によって熱膨張係数や結晶の対称性の変化がみられた。標準状態と近い状態と見られる大気圧下 250–360 K、又は室温 0.5 GPa 以下の領域では、単位胞体積は加熱時に 1.7%、加圧時に 2.4% に及ぶ連続的な現象を示すことが明らかとなった。この変化は MOF-5 などの既によく知られた MOF と比べても非常に大きく、細孔体積の極めて

大きな Fused-MOF を特徴付ける測定結果である。こうした細孔体積の変化は MOF 骨格自身の変化に加え、DMF-MOF 骨格間の相互作用や、DMF 分子間の相互作用の変化が組み合わさった複雑なメカニズムによるものと想定される。MOF 骨格と溶媒分子の相互作用の観点からは、DMF 以外の溶媒を利用した測定にも興味を持たれる。また今後は温度による変化と圧力による変化を組み合わせた測定からより定量的かつ系統的な検証が可能になると考えられる。こうした情報は高いデザイン性から様々な応用が見込まれる MOF について、特に重要な多孔性物質としての性質を理解するうえで基礎となる知見を与えると期待される。

## 謝辞

本研究の遂行にあたり、指導教官である工学系研究科の相田卓三教授、理学系研究科の鍵裕之教授には多大なご支援、ご協力をいただきました。深く感謝申し上げます。また、MERIT プログラムの副指導教官である小林修教授、常行真司教授には本研究の提案を快くご許可いただきましたこと、深く感謝致します。最後に、このような共同研究の機会を与えて頂きました MERIT プログラムに心より感謝申し上げます。

## 参考文献

- (1) Collings, I. E.; Goodwin, A. L. Metal–Organic Frameworks under Pressure. *J. Appl. Phys.* **2019**, *126*, 181101.
- (2) Horike, S.; Shimomura, S.; Kitagawa, S. Soft Porous Crystals. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 695–704.
- (3) Maniwa, Y.; Kataura, H.; Abe, M.; Udaka, A.; Suzuki, S.; Achiba, Y.; Kira, H.; Matsuda, K.; Kadowaki, H.; Okabe, Y. Ordered Water inside Carbon Nanotubes: Formation of Pentagonal to Octagonal Ice-Nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *401*, 534–538.
- (4) Watanabe, K.; Oguni, M.; Tadokoro, M.; Nakamura, R. Structural Ordering and Ice-like Glass Transition on Cooling the Nano-Channel Water Formed within a Crystalline Framework. *J. Phys. Condens. Matter* **2006**, *18*, 9375–9384.
- (5) Tsuda, A. Fully Conjugated Porphyrin Tapes with Electronic Absorption Bands That Reach into Infrared. *Science* **2001**, *293*, 79–82.
- (6) Suginome, S.; Sato, H.; Araoka, F.; Aida, T. *to be submitted*.
- (7) Imahori, H.; Tamaki, K.; Araki, Y.; Sekiguchi, Y.; Ito, O.; Sakata, Y.; Fukuzumi, S. Stepwise Charge Separation and Charge Recombination in Ferrocene-*meso,meso*-Linked Porphyrin Dimer–Fullerene Triad. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5165–5174.
- (8) Li, H.; Eddaoudi, M.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-Organic Framework. *Nature* **1999**, *402*, 276–279.
- (9) Oishi-Tomiyasu, R. Robust Powder Auto-Indexing Using Many Peaks. *J. Appl. Crystallogr.* **2014**, *47*, 593–598.
- (10) Boehler, R.; De Hantsetters, K. New Anvil Designs in Diamond-Cells. *High Press. Res.* **2004**,



24, 391–396.

(11) Seto Y.; Nishio-Hamane D.; Nagai T.; Sata N. Development of a Software Suite on X-ray Diffraction Experiments. *Rev. High Press. Sci. Technol.* **2010**, *20*, 269–276.

(12) Blanton, T. N.; Rajeswaran, M.; Stephens, P. W.; Whitcomb, D. R.; Misture, S. T.; Kaduk, J. A. Crystal Structure Determination of the Silver Carboxylate Dimer  $[\text{Ag}(\text{O}_2\text{C}_{22}\text{H}_{43})]_2$ , Silver Behenate, Using Powder X-Ray Diffraction Methods. *Powder Diffr.* **2011**, *26*, 313–320.

(13) Takenaka, K.; Okamoto, Y.; Shinoda, T.; Katayama, N.; Sakai, Y. Colossal Negative Thermal Expansion in Reduced Layered Ruthenate. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14102.

(14) Graham, A. J.; Allan, D. R.; Muszkiewicz, A.; Morrison, C. A.; Moggach, S. A. The Effect of High Pressure on MOF-5: Guest-Induced Modification of Pore Size and Content at High Pressure. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11138–11141.

(15) Ratajczyk, P.; Sobczak, S.; Katrusiak, A. High-Pressure Structure and Properties of *N,N*-Dimethylformamide (DMF). *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19*, 896–901.