

研究報告書

「分子レベルで制御された次世代キラル超空間の創成と機能開拓」

研究タイプ: 通常(3年)型

研究期間: 平成25年10月～平成29年3月

研究者: 生越 友樹

1. 研究のねらい

本研究で利用するビルディングブロックのピラー-[n]アレーンは、研究代表者が独自に開発した柱型リング状分子である。1) 正 n 角柱の非常に優れた対称性を有している、2) ほとんどの有機化合物に適用可能な CH/π 相互作用(C-H 基と π 電子との相互作用)によりサイズが適合したゲスト分子を取り込むことができる、3) 繰り返しユニット($n = 5 \sim 14$)の違いにより、5～15 オングストロームで空間サイズがコントロールできる、といったメリットを有している。⁵ そこで本研究では、このような特徴を有するピラー-[n]アレーンをビルディングブロックとし、有機ベースの超空間材料の創出を目指す。特に1) ピラー-[n]アレーンが正 n 角柱構造であることに注目し、ピラー-[n]アレーンを共有結合や分子間相互作用により、1, 2, 3 次元といった様々な次元で配列した超空間の創出を行う。得られた超空間を基に、分子サイズ・立体配置を認識し、超選択的かつ超高密度に分子を貯蔵・分離可能な有機ベースの空間空隙材料の創出を目指す。さらに、ピラーアレーンはカーボン材料を合成する際の原料となるフェノール骨格である。それより、ピラーアレーン配列化後に焼成(カーボン化)することで、これまでにはないオングストロームレベルで制御された空間を有するポラスカーボン材料の創出を目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

分子サイズ・立体配置を認識し、超選択的かつ超高密度に分子を貯蔵・分離可能な空間空隙材料の創出を目的として、リング状柱型宿主分子ピラー-[n]アレーン⁵をビルディングブロックとしたオングストロームレベルで空間サイズをコントロール可能な有機ベースの超空間材料の創出について検討した結果、以下の成果が得られた。

- ① 大環状ピラー-[n]アレーン($n = 6-14$)の合成に成功した。
- ② ピラー-[n]アレーン 1次元チャンネルをゲスト溶液に浸漬・ゲスト蒸気に暴露することで、炭化水素などの有機分子の形状選択的分離が可能となった。
- ③ ピラー-[6]アレーンの六角形形状に基づく2次元シート配列化後に焼成を行うことで、ピラー-[6]アレーンの空間を保持したポラスカーボンファイバーを得ることができた。オングストロームレベルで空間が制御された新しいポラスカーボンである。
- ④ 六角柱分子ピラー-[6]アレーンが形成するシート構造中に五角柱分子ピラー-[5]アレーンを共集合させることで、3次元ベシクル集合体の創製に成功した。

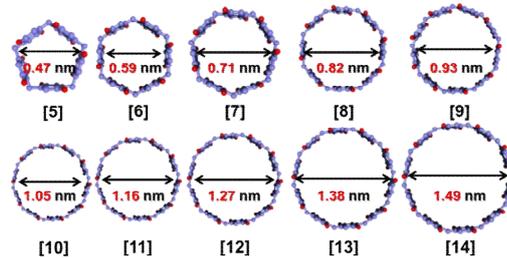
(2) 詳細

① 大環状ピラー-[n]アレーン($n = 6-14$)の合成

5員環ピラー-[5]アレーンは高収率で得られていたが、6員環以上の大環状ピラー-[n]アレーンの収率が低いという問題点があった。環形成メカニズムを検討したところ、溶媒に用いてい

る 1,2-ジクロロエタンが 5 員環ピラー[5]アレーンを形成する際のテンプレート溶媒になっていることを見出した。そこで、6 員環ピラー[6]アレーンのゲストとなりうる溶媒について検討したところ、クロロシクロヘキサンを用いると 6 員環ピラー[6]アレーンが 87%という高収率で得られることを見出した。¹ 7 員環以上の大環状

ピラー[n]アレーンの場合、速度論的に環が形成される。そのため反応時間が環化に大きく影響する。最適な条件を見出すことで、大環状ピラー[n]アレーン (n = 7-14) を単離することができた。これにより、空孔サイズが 0.47 nm から 1.49 nm まで分子レベルで制御された空間を有するピラー[n]アレーンを得ることができた(図 1)。溶液中において、ピラー[10]アレーンがフラーレン C₆₀ を選択的に取り込むことが分かった。



Controlled Pore Size
→ Suitable for Porous Materials

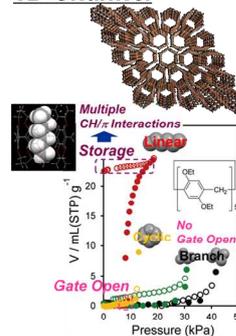
Org. Lett. 2014, 16, 2896;
Chem. Commun. 2014, 50, 5774.

図 1 0.47 nm から 1.49 nm まで分子レベルで制御された空間を有するピラー[n]アレーン (n = 5-14)。

② 結晶状態のピラー[5]アレーンを用いたアルカン分子の形状選択的分離

ピラー[5]アレーンは、結晶状態において溶媒分子を空孔内部に取り込んでいる。加熱真空により空孔内部に有する溶媒分子を取り除き活性化した。活性化したピラー[5]アレーン結晶の蒸気・ガス吸着特性を調べたところ、直鎖の炭化水素を用いた場合は、ペンタン(C₅)以上から、ある一定圧力から急激に吸着が生じた(図 2)。これは、PCP/MOFに見られるゲートオープン圧であり、直鎖状炭化水素を吸着させると、ゲートがオープンすることが分かった。一方で、シクロヘキサン、2,3-ジメチルブタン、3,3-ジメチルブタンを吸着質に用いた場合は、吸着しなかった(図 2)。炭化水素の形状により、空孔のゲートオープンが起こる・起こらないという選択性を有していることが明らかとなった。また脱着挙動を

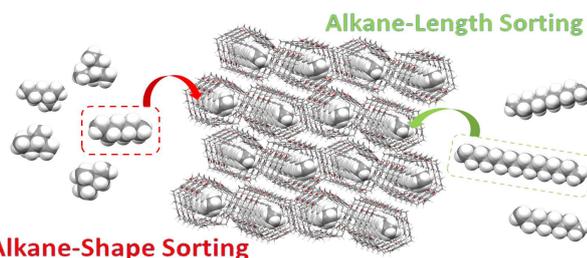
1D Channel



Chem. Commun. 2014, 50, 15209.
Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 4776.

図 2 活性化したピラー[5]アレーン結晶の形状選択的アルカン吸着

調べると、取り込まれた直鎖アルカンは、室温減圧下においても全く放出されなかった(図 2)。吸着された後の直鎖アルカンの構造を解析するためにヘキサンCピラー[5]アレーン錯体結晶を合成した。その結晶構造は、ピラー[5]アレーンの空孔内部にヘキサン(C₆)が1分子包接されていた(図 2)。また C₆ の C-H



Alkane-Shape Sorting

図 3 活性化したピラー[5]アレーン結晶の形状および鎖長選択アルカン吸着

基のうち、8 つの C-H 基がピラー[5]アレーンのベンゼン環と CH/π相互作用していることが明らかとなった。これが、炭化水素を安定に取り込んでいる要因であると考えられる。³

ピラー[5]アレーンは、直鎖アルカンを吸着することから、浸漬によるアルカンの形状・鎖長選

択性を調査した。C₆H₁₄ のアルカン異性体は 5 種類存在するが、活性化したピラー[5]アレーン結晶を C₆H₁₄ のアルカン異性体混合溶液に漬け込むと、C₆H₁₄ のアルカン異性体の中から直鎖状アルカンである C6 のみを選択的に取り込むということを見出した(図 3)。蒸気吸着と同様に空孔サイズに適合した直鎖アルカンのみを選択的に取り込むと考えられる。また活性化したピラー[5]アレーン結晶を、直鎖アルカンC6-C16 の等モル混合溶媒に浸漬させたところ、C16(39%)、C15(20%)、C14(10%)、C13(5%)、それ以外(C6-C12)26%という、長い直鎖アルカンを選択的に取り込むという結果となった。この理由は、C13 以上の長い直鎖アルカンではピラー[5]アレーン 2 分子が共同的に炭化水素1分子を取り込むためである。このことはX線構造解析及び計算の結果から明らかとなった。

③ ヒドロキノンからなるピラー[6]アレーンの部分酸化による 2 次元シート状集合体及び焼成によるカーボンポラスシートの合成

ピラー[6]アレーンは 6 角柱構造であるため、敷き詰めることができれば 2 次元ヘキサゴナルシート構造を得ることができる。ピラーアレーンは、ヒドロキノンから構成されているために、酸化すればヒドロキノンは

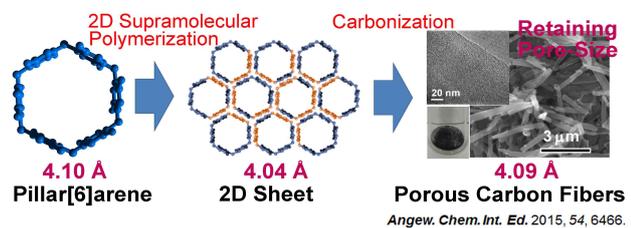


図 4 六角柱ピラー[6]アレーンの集積化による 2 次元シートと焼成によるポラスカーボンの合成。

ベンゾキノンへと変換され、生じたベンゾキノンは残存するヒドロキノンと電荷移動錯体を形成する(図 4)。ピラー[6]アレーンは 6 角柱構造であるために、電荷移動錯体の形成は分子間で進行し、6 角柱構造が集積化した 2 次元ヘキサゴナルシート構造を得ることができた。モレキュラープローブ法から空孔サイズを算出した結果、出発物質のピラー[6]アレーンは 4.10 Å、¹ 2 次元シート構造は 4.04 Å の空孔サイズを有していた。出発物質のピラー[6]アレーンの空孔サイズを保ったまま 2 次元シート構造を形成していることが分かった。2 次元シート構造を焼成して、ポラスカーボンシートの合成を行った。モレキュラープローブ法から焼成体の空孔サイズを算出した結果、4.09 Å の空孔サイズを有していることが分かった。焼成後も出発物質のピラー[6]アレーン、2 次元シートと同様の空孔サイズを保持していることが分かった。無機テンプレートを用いる通常の方法とは全く異なる方法論で新しいポラスカーボンを作ることができた。²

④ 6 角柱ピラー[6]アレーンと 5 角柱ピラー[5]キノンの共集合によるベシクル集合体の創製

6 角柱構造のピラー[6]アレーンを集積化させることで 2 次元シート構造の形成に成功した(図 4)。より高次の集合体

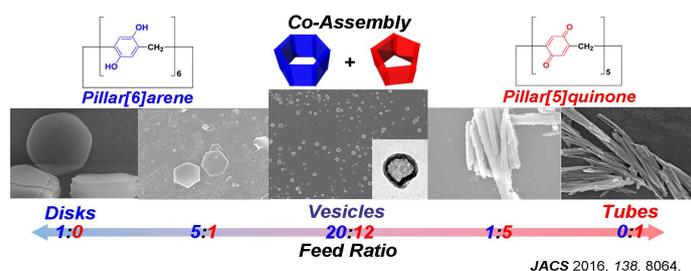


図 5 ヒドロキノンのピラー[6]アレーンとベンゾキノンのピラー[5]キノンの共集合によるベシクル状集合体の形成

形成を目指し、フラーレン C₆₀ を模倣した 3 次元ベシクル構造の形成を試みた。フラーレンは、6 角形構造の中に 5 角形構造が存在することで曲面を与え球状の構造となる。このことから 5 角柱構造のピラー[5]アレーンが 6 角柱構造のピラー[6]アレーンが形成する 2 次元シートに組み込まれれば、フラーレン様の球状集合体が得られると予測した(図 5)。対称性の低い 5 角柱ピラー[5]アレーンが 6 角柱ピラー[6]アレーンからなる 2 次元シートに組み込まれるように、5 つのベンゾキノンからなるピラー[5]キノンをを用いた。ピラー[6]アレーンが過剰もしくはピラー[6]アレーンのみの場合では、6 角柱分子ピラー[6]アレーンが敷き詰まることにより 6 角形の結晶が得られた。一方でピラー[5]キノンを過剰もしくはピラー[5]キノンのみの場合では、ファイバー構造を形成した。一方、組成をフラーレンの比(ピラー[6]アレーン : ピラー[5]キノンは 20:12)で混合すると球状の集合体が得られた。TEM 観察からも中空の球状構造が確認され、ベシクル構造を形成していることが分かった。通常ベシクル状分子は両親媒性分子の集合によって形成される。一方で本研究では、5 角形と 6 角形を混合して得られるベシクルであり、幾何学的デザインに基づく新しいベシクル形成法であるといえる。⁴

3. 今後の展開

①ピラー[n]アレーン 1 次元チャンネルの炭化水素の選択的分離をカラム充填剤へと展開するためには、結晶状態のピラー[n]アレーンを用いるため、その耐溶剤性の向上が必要となる。また、シリカゲル表面にピラー[n]アレーンを担持させた方が、バルク体を用いるよりも、格段に使用量を減少させることができるため、実用化へは有効であるといえる。1 研究室レベルの取り組みでは、迅速な研究の進展は難しいため、共同研究や企業との連携が必要な段階であると思われる。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

独自に開発した柱型リング状分子“ピラー[n]アレーン”の研究展開として、ピラー[n]アレーンを組み上げて新たな空間材料の創出を目指した本研究は、当初は、どのように研究目標を達成していけばいいか、非常に苦心した。しかし、さきがけ内での総括・アドバイザー・研究者とのディスカッションや共同研究から、ピラー[n]アレーンの形状に注目し、それを基に集積化させるという方向性を見出すことができた。黒田バーチャルラボを有効に活用できたといえる。国際強化支援も、世界トップレベルの一流研究者とのディスカッションという得難い経験であったとともに、研究者としての幅を大きく広げ、世界に打って出る良いきっかけになったと思う。また初年度に購入した高精度ガス/蒸気吸着量測定装置はピラー[n]アレーン独自の吸着特性を評価するために非常に役立ったため、研究を進めるための研究費も適切に執行できたと考える。これまでのホスト・ゲスト化学は溶液の化学であったが、固体バルク空間材料へと大きく研究を展開することができたため、当初予測したよりも、大きく研究を展開させることができたことと評価する。さきがけ研究における異なるフィールドの研究者との交流が生み出した成果であるともいえる。しかし材料の実用化には、次のステージへの研究展開が必要な段階である。またピラー[n]アレーンは、中国をはじめとする多くの海外研究者に用いられるようになっている。その中で、著書(RSC)及び総説(Chemical Review, ACS)を執筆できたことは、研究代表者が

この分野の第一人者であることを示すことができたといえる。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った。)

(研究総括)

ピラーアレーンの集積化、構造制御、新しい炭素材料への展開など、当初の研究計画を超えてオリジナリティの高い研究基盤を確立したことは大変高く評価できます。加えて、論文の質と量、特許出願、海外学会等での研究発表、レビューの執筆などの成果は数多くの表彰・受賞からも裏付けられており、さきがけ研究の理想的な姿であると思います。

領域内での議論、国内外の研究者との共同研究、学生の指導等を通して、研究を進めています。論文もさることながら、Chem.Rev.誌や専門書「Pillararenes」の編著など、この領域での研究者としてのイニシアティブを確立したことは高く評価します。さきがけ研究資金を最大限活用し、購入機器を有効に活用した点も評価されます。現状に満足することなく、「高き」を求めて、優れた研究者と刺激し合いながら更に成長することを望みます。

ポラスカーボン材料や精密な吸着・分離材料など産業的にも広範な分野で有用な基幹材料として発展が大いに期待されます。課題はコストと特異的機能の発現であり、この材料でなければ達成できない優れた機能を有する材料をリーズナブルなコストで提供できることが必要です。材料設計の自由度と拡張性が、魅力的な機能発現を生むものと期待しています。ただし、急いで応用を考えるのではなく、この材料の科学を極め、材料科学におけるメジャーな材料に育ててほしいと思います。

多くのさきがけ研究者等との共同研究を進めることにより、ピラーアレーンを一つの大きな学術分野として高めることに成功し、その第一人者として大きく飛躍しました。研究の新たな方向性は、大きな広がりを感じさせ、今後の更なる展開に期待します。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. **Ogoshi, T.**; Ueshima, N.; Akutsu, T.; Yamafuji, D.; Furuta, T.; Sakakibara, F.; Yamagishi, T. “The Template Effect of Solvents on High Yield Synthesis, co-Cyclization of Pillar[6]arenes and Interconversion between Pillar[5]- and Pillar[6]arenes”, *Chem. Commun.* 2014, **50**, 5774–5777.
2. **Ogoshi, T.**; Yoshikoshi, K.; Sueto, R.; Nishihara, H.; Yamagishi, T. “Porous Carbon Fibers Containing Angstrom-Level Controlled Pores from Pillar[6]arene Cavity Size by Calcination of Two Dimensional Porous Sheets”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, **54**, 6466–6469.
3. **Ogoshi, T.**; Sueto, R.; Yoshikoshi, K.; Sakata, Y.; Akine, S.; Yamagishi, T. “Host-Guest Complexation of Perethylated Pillar[5]arene with Alkanes in the Crystal State”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, **54**, 9849–9852.

4. **Ogoshi, T.**; Sueto, R.; Yoshikoshi, K.; Yasuhara, K.; Yamagishi, T. "Spherical Vesicles Formed by Co-Assembly of Cyclic Pentagonal Pillar[5]quinone with Cyclic Hexagonal Pillar[6]arene", *J. Am. Chem. Soc.* 2016, **138**, 8064–8067.

5. **Ogoshi, T.**; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. "Pillar-Shaped Macrocyclic Hosts Pillar[n]arenes: New Key Players for Supramolecular Chemistry", *Chem. Rev.* 2016, **116**, 7937–8002.

(2)特許出願

研究期間累積件数: 3件

1.

発明者: **生越友樹**、山岸忠明、阿久津知宏

発明の名称: ポリマー

出願人: 金沢大学

出願日: 2015年4月30日

出願番号: 特願 2015-092765

2.

発明者: **生越友樹**、山岸忠明、吉越久美子、西原洋知

発明の名称: 多孔質炭素材料およびその製造方法

出願人: 金沢大学、東北大学

出願日: 2015年3月6日

出願番号: 特願 2015-045093

(2)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

学会発表 (Invited Lectures)

(1) **Ogoshi, T.** "Pillar[n]arenes: Simple Molecular Receptors to Bulk-State Supramolecular Materials"

ICREA Conference on Functional Nanocontainers

2016年10月20日, CalixaForum Auditorium Tarragona, Spain (Invited Lecture)

(2) **Ogoshi, T.** "Pillar[n]arene-based Supramolecular Assemblies for Multi-layer Films and Carbon Fibers with Controlled Pores at Angstrom Level"

ACS 251st National Meeting

2016年3月16日, San Diego Convention Center, San Diego, U. S. (Invited Lecture)

(3) **Ogoshi, T.** "Pillar[n]arenes: from Simple Molecular Receptors to Bulk Supramolecular Materials"

13th International Conference on Calixarenes (Calix 2015)

2015年7月8日 Atahotel Naxos Beach, Giardini Naxos (Sicily), Italy (Invited Lecture)

(4) **Ogoshi, T.** "Pillararenes: Easy-to-Make and Versatile Receptors for Supramolecular Chemistry"

International Symposium on Frontiers of Molecular Recognition and Function, ICCAS-LMRF



2014年6月6日, Chinese Academy of Science, Beijing, China (Invited Lecture)

(5) Ogoshi, T. "Pillararenes: Easy-to-Make and Versatile Receptors for Supramolecular Chemistry"

China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures

2013年10月27日, Soochow University, Suzhou, China (Invited Lecture)

受賞

(1) 生越友樹, 2016年度 Chemist Award BCA「超分子集合体を形成する柱型環状分子 Pillar[n]arene の合成」公益財団法人 MSD 生命科学財団 2016年11月19日

(2) 生越友樹, 平成28年度(第12回)野副記念奨励賞「柱型環状分子 Pillar[n]arene の創成と機能性空間材料への展開」基礎有機化学会 2016年9月2日

(3) Tomoki Ogoshi, 2014 Polymer Journal 論文賞—日本ゼオン賞「Extension of Polyethylene Chains by Formation of Polypseudorotaxane Structures with Perpentylated Pillar[5]arenes」高分子学会 2015年5月28日

(4) 生越友樹, 平成26年度 科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞「柱状環状ホスト分子を用いた超分子化学に関する研究」文部科学省 2014年4月15日

著作物

• "Pillararenes" Ogoshi, T. Ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2015.

• Ogoshi, T.; Kakuta, T.; Yamagishi, T. "Pillar[n]arenes: Versatile Macrocyclic Receptors for Supramolecular Chemistry" In "Comprehensive Supramolecular Chemistry II", Vol. 3, Ed. by Rissanen, K., Elsevier, 2016, in press.

• Ogoshi, T.; Kakuta, T.; Yamagishi, T. "Bulk Supramolecular Assemblies Constructed from Macrocyclic Compounds" In "Conjugated Objects", Eds. by Nagai, A.; Takagi, K., Pan Stanford Publishing, 2016, in press.

• Ogoshi, T.; Yamagishi, T. "Pillar[n]arenes: Easy-to-Make Pillar-Shaped Macrocyclic Hosts for Supramolecular Chemistry" In "Calixarenes and Beyond", Eds. by Neri, P.; Sessler, J. L.; Wang, M. X., Springer, 2016, 485–510.

• Ogoshi, T.; Kakuta, T.; Yamagishi, T. "Pillar[n]arenes: Synthesis, Structure, and Applications" In "Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 4th Edition", 2016, in press.