

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03820

研究課題名(和文)大面積で一義的に配向したキラルな共有結合フレームワークの機能開拓

研究課題名(英文)Chiral Covelane Framework with Macroscopically Oriented Structure

研究代表者

石田 康博 (Yasuhiro, Ishida)

国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・チームリーダー

研究者番号：20343113

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：我々は、重合性のカルボン酸とキラルなアミンとの塩を鋳型重合することにより得られる多孔性高分子について研究を続けている。最近、 $\sim 10$  cm<sup>2</sup>の大面積でキラル空孔が一義的に配向した多孔性高分子フィルムを得る手法を確立した。この材料は、従来の多孔性材料に欠けていた要素を兼備した、興味深い研究対象である。本研究では、この材料について、単結晶X線構造解析に準ずる精密構造解析を行った。また、今回の多孔性高分子が、パラニトロアニリン誘導体を包摂させることで、優れた非線形光学材料になることと、ならびに、鋳型であるキラルなアミンのラセミ体を光学分割するための優れた媒体になることを明らかとした。

研究成果の概要(英文)：We have studied on a porous polymer synthesized by the template polymerization of the salt of a polymerizable carboxylic acid and a chiral amine. Recently, we established a method to prepare films of the porous polymer in which the chiral pores are unidirectionally oriented over  $\sim 10$  cm<sup>2</sup>. In the present study, we studied on the structure and functions of the porous polymer with a macroscopically oriented configuration. Thus, we obtained the detailed structure of the porous polymer using a method similar to single crystal X-ray study. In addition, we also found that the porous polymer works as a template to align a p-nitroaniline derivative that exhibit notable nonlinear optical properties, as was as a medial for the enantio-separation of the racemic form of the template chiral amine.

研究分野：材料科学

キーワード：液晶 有機ゼオライト キラリティ 配向 多孔性材料 非線形光学 光学分割

1. 研究開始当初の背景

我々は 2003 年より、重合性のカルボン酸とキラルなアミンとの塩を鋳型重合することにより得られる多孔性高分子について研究を続けている。最近、「 $\sim 10 \text{ cm}^2$ の大面积でキラル空孔が一義的に配向した多孔性高分子フィルム」を得る手法を確立した。この新材料は、従来の多孔性材料に欠けていた要素を全て兼備する、極めて興味深い研究対象である。

2. 研究の目的

本研究では、巨視的に配向したキラル空孔特有の機能を追求するとともに、単結晶 X 線構造解析に準ずる精密構造解析を目指す。これらに加え、得られる情報をフィードバックした材料再設計を通じ、更なる構造制御・機能開拓を目的とする。

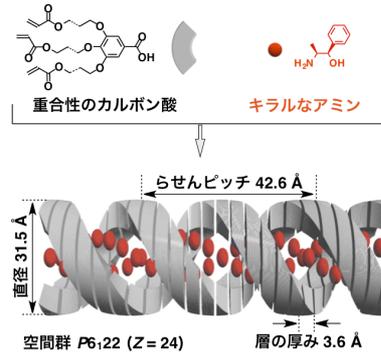
3. 研究の方法

重合性のカルボン酸とキラルなアミンとの塩よりなる超分子カラムナー液晶を時クロロメタンに溶解し、10 テスラの超伝導磁場下にてドロップキャスト法にてフィルム成形する。これを放射線重合により架橋重合することで、キラルなアミンを内包した多孔性高分子のフィルムを得る。これを放射光 X 線による小角 X 線散乱により構造解析する。また、この多孔性高分子フィルムをギ酸/エタノールで処理することにより、鋳型であるキラルアミンを除去し、ゲストフリーの状態へと変換し、ここにターゲットとなる塩基性物質やカチオン性物質を導入することで、キラル配向媒体、あるいはキラル分離媒体として用いる。

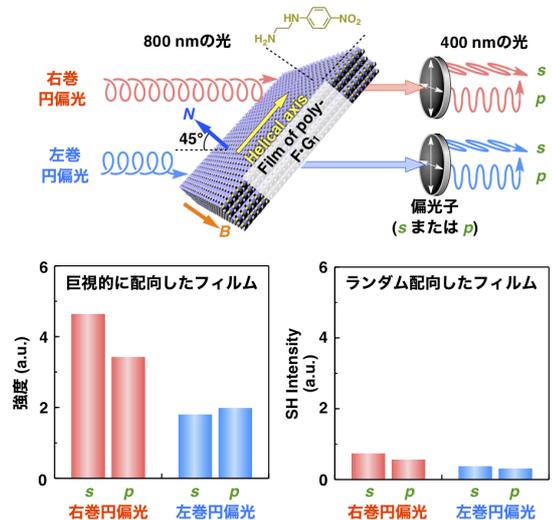
4. 研究成果

このフィルムは、液晶を前駆体とする高分子材料でありながら、あたかも「単結晶」の Bragg 反射を想起させるシャープな X 線回折を与える。そこで、大型放射光施設 (SPring-8) にて得られる高品質な X 線を用い、この回折データを徹底採取し、単結晶 X 線構造解析を模した手法で解析することにより、従来の高分子材料とは次元の違う詳細・精密な構造情報を得ることを目指した。具体的には、原料純度、フィルム成形の条件、系内重合の条件を徹底的に最適化するとともに、得られたサンプルのトリミング(構造欠陥部位を切除)により、可能な限り「単結晶」に近く、なおかつ構造解析に耐えるサイズを持ったサンプル片を調製した。次いで、上述のサンプル片の X 線回折データを SPring-8 のビームラインにて採取し、得られた回折データを解析したところ、格子だけでなく空間群も決定され、分子レベルの極めて詳細な構造が分かった。すなわち、空間群 P6<sub>1</sub>22 (Z=24) の六方格子の中では、カルボン酸が 6 回軸に沿って集積した二重らせん構造を取り、二重らせ

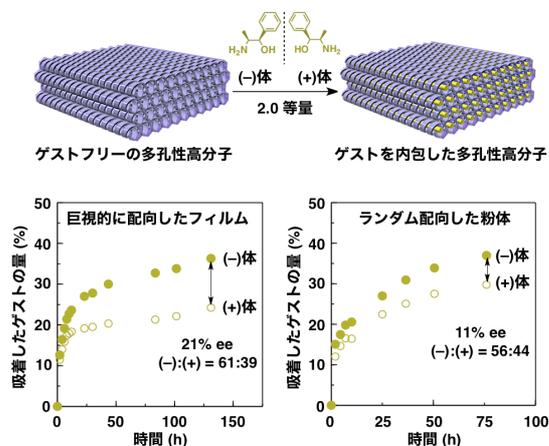
んが作るチャンネル中には、アミンがやはり二重らせんに沿って配列することが明らかとなった。



非線形光学効果は、次世代光エレクトロニクスの鍵技術として注目される。大きな双極子を持つ色素はしばしば顕著な非線形光学効果を示すが、これら色素が非線形光学効果を示ためには、非対称な構造に配置される必要がある。また、得られる非線形シグナルのコヒーレンス性を高めるためには、色素分子の規則配列における欠陥や粒界を抑える必要がある。このような理想構造を得るための一般法は存在しないが、今回我々が開発した多孔性高分子フィルムは、空孔中に色素分子を吸着させるだけで、非線形光学効果発現の理想構造を作り出す万能テンプレートとなると期待される。そこで、典型的な非線形光学色素である p-ニトロアニリンの誘導体を多孔性高分子フィルムに導入し、得られる複合体の非線形光学効果を調べた。例えば波長 800 nm のレーザー光を入射したところ、波長 400 nm の発光が観測される、いわゆる二次の非線形光学効果が観察された。興味深いことに、巨視的配向構造を持たない参照用のフィルムを作成し、その非線形光学効果の強度を調べたところ、今回のフィルムの 10%強度の非線形光学効果しか観察されなかった。今回のフィルムの巨視的配向構造のために出力される光の相互干渉が抑えられ、コヒーレンスが向上したと考えられる。



キラル化合物の分離は、人類が医薬品を使う限り必要される永遠の課題である。また、キラル対称体の物理的性質は全く同じであるため、最も難易度の高い物質分離である。これまでに結晶化法・酵素法・クロマトグラフィー法など、様々なキラル分離法が開発されているが、それぞれに得手不得手があり、環境負荷・最適化労力・スケールアップ容易性の全てに優れる方法は無い。今回得られた多孔性高分子フィルム限定された結晶面を外界に露出し、なおかつ、粒界や欠陥による構造乱れのない巨視配向したフィルム構造は、従来のキラル分離媒体とは次元の違う分離効率を達成するはずである。そこで、プロトタイプとなるゲストとして、多孔性高分子を合成する際に用いた鑄型アミンとその鏡像異性体との等量混合物(吸着サイトに対し2.0当量)を用い、多孔性高分子に吸着させたところ、平衡時の吸着率は65%であり、鑄型アミンと同じ異性体が優先的に取り込まれた(21% ee)一方、同じ多孔性高分子の粉末サンプルを用いて同様の実験を行ったところ、巨視的に配向したフィルムと比べ、平衡時の吸着率は同程度(65%)であるものの、キラル選択性は大きく低下した(11% ee)。以上の結果より、巨視的な配向構造がキラル選択的なゲストの包接においても有用であることが明らかとなった。



## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

① Macroscopically Oriented Porous Materials with Periodic Ordered Structures: From Zeolites and Metal-Organic Frameworks to Liquid Crystal-Templated Mesoporous Materials  
Joonil Cho and Yasuhiro Ishida  
*Advanced Materials* **2017**, *29*, 1605974.  
査読あり

② Supramolecular Self-Assembly of an ABA-Triblock Bottlebrush Polymer: Atomic-Force Microscopy Visualization of

Discrete Oligomers

Yoshihiro Yamauchi, Kuniyo Yamada, Noriko Nishizawa Horimoto, and Yasuhiro Ishida  
*Polymer* **2017**, *120*, 68-72.

査読あり

③ A practical method to access enantiopure  $\beta$ -perfluoroalkyl- $\beta$ -amino acids: diastereoselective reduction of cyclic enamino-esters

Ryoichi Matsui, Noriyuki Uchida, Masataka Ohtani, Kuniyo Yamada, Arisu Shigeta, Izuru Kawamura Takuzo Aida, and Yasuhiro Ishida  
*ChemPhysChem* **2016**, *17*, 3916-3922.

査読あり

④ キラリティーを作る・分ける・感じる・並べる液晶材料

石田 康博

*液晶* **2016**, *19*, 135-142.

査読あり

⑤ Supramolecular Self-Assembly of an ABA-Triblock Bottlebrush Polymer: Atomic-Force Microscopy Visualization of Discrete Oligomers

Chunji Li, Joonil Cho, Kuniyo Yamada, Daisuke Hashizume, Fumito Araoka, Hideo Takezoe, Takuzo Aida, and Yasuhiro Ishida

*Nature Communications* **2015**, *6*, 8418.

査読あり

[学会発表] (計 25 件)

① 分子を非対称空間群に配列するための空孔材料

石田 康博

日本液晶学会 ソフトマターフォーラム講演会 「液晶の変調構造 成因と応用」

2018年3月10日、東京

② Photonic Crystals Composed of 99% Water and 1% Inorganic Nanosheet

Yasuhiro Ishida

2017 MRS Fall Meeting

2017年11月28日、ボストン (アメリカ)

③ Chiral Molecular Flasks Made of Supramolecular Liquid Crystals

Yasuhiro Ishida

Toyota Riken International Workshop on Chirality in Soft Matter

2017年11月25日、名古屋

④ Single-crystal-like Soft Materials: Magnetic Orientation of Three-dimensional Polymer Networks

Yasuhiro Ishida

Seminar at Department of Chemistry, National Taiwan University

2017年11月9日、台北 (台湾)

⑤ Single-crystal-like Soft Materials: Magnetic Orientation of Three-dimensional Polymer Networks

Yasuhiro Ishida

Seminar at Department of Chemistry, National

Tsing Hua University  
2017年11月8日、台北(台湾)  
⑥ Single-crystal-like Soft Materials: Magnetic Orientation of Three-dimensional Polymer Networks  
Yasuhiro Ishida  
Seminar at Institute of Chemistry, Academia Sinica  
2017年11月7日、台北(台湾)  
⑦ 強磁場下で作る異方的ソフトマテリアルコロイドからヒドロゲル、エアロゲルまで  
石田 康博  
ゲルワークショップ イン 松山  
2017年9月23日、松山  
⑧ Bioinspired Anisotropic Soft Materials: Magnetic Orientation of Three-Dimensional Polymer Networks  
Yasuhiro Ishida  
Seminar at Department of Mechanical Engineering, Pohang University of Science and Technology  
2017年8月11日、浦項(韓国)  
⑨ Bioinspired Anisotropic Soft Materials by Magnetic Orientation of Huge Polymers and Colloids  
Yasuhiro Ishida  
The 7th International Conference on Nanoscience & Technology, China 2017  
2017年8月30日、北京(中国)  
⑩ Single-crystal-like Supramolecular Materials: Magnetic Orientation of 3D Polymer Networks  
Yasuhiro Ishida  
International Symposium on Pure & Applied Chemistry 2017  
2017年6月8日、ホーチミン(ベトナム)  
⑪ Introduction of "Exotic Colloids"  
Yasuhiro Ishida  
Gordon Research Conference - Self-Assembly & Supramolecular Chemistry  
2017年5月22日、Les Diablerets(スイス)  
⑫ Photonic Crystals Composed of 99% Water and 1% Inorganic Nanosheet  
Yasuhiro Ishida  
The 1st International Workshop on Chromogenic Materials and Devices  
2017年03月15日(つくば)  
⑬ Bioinspired Anisotropic Soft Materials: Magnetic Orientation of Three-Dimensional Polymer Networks  
Yasuhiro Ishida  
NCTU-RIKEN International Bilateral Program on Jointly Cultivating World-Class Professionals  
2017年03月10日(新竹、台湾)  
⑭ Single-crystal-like Supramolecular Soft Materials: Magnetic Orientation of Three-dimensional Polymer Networks  
Yasuhiro Ishida  
2nd International Symposium on Center of Excellence for Innovative Material Sciences Based on Supramolecules

2016年10月26日(金沢)  
⑮ キラル液晶のもう一つの使い方:キラル分子を分ける・感じる・作る・並べるための極微フラスコ  
石田 康博  
液晶交流会  
2016年9月4日(大阪)  
⑯ Single-crystal-like Soft Materials: Magnetic Orientation of Three-dimensional Polymer Networks  
Yasuhiro Ishida  
JAPAN/US Macromolecular Symposium 2016  
2016年6月24日(ニセコ)  
⑰ 『単結晶』のような巨視的配向構造を持つアクアマテリアル  
石田 康博  
日本化学会第96春季年会  
2016年3月27日(京都)  
⑱ Macroscopic ordering of helical pores for arraying guest molecules noncentrosymmetrically  
Joonil Cho, Chunji Li, Kuniyo Yamada, and Yasuhiro Ishida  
日本化学会第96春季年会  
2016年03月26日(京都)  
⑲ Soft Materials with Magnetically Oriented Structure Over a Macroscopic Size Scale  
Joonil Cho and Yasuhiro Ishida  
CEMS International Symposium on Supramolecular Chemistry & Functional Materials 2016  
2016年01月13日(東京)  
⑳ Single-crystal-like Soft Material: Magnetic Orientation of Three-dimensional Polymer Networks  
Yasuhiro Ishida  
The 9th Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures  
2016年2月25日(岡崎)  
㉑ Magnetically oriented single-crystal-like polymer networks  
Yasuhiro Ishida  
IUPAC 11th International Conference on Advanced Polymers via Molecular Engineering (APME 2015)  
2015年10月21日(横浜)  
㉒ Magnetic Orientation of Three-dimensional Polymer Networks  
Yasuhiro Ishida  
5th Molecular Materials Meeting (M3)  
2015年08月03日(シンガポール、シンガポール)  
㉓ 磁場配向により制御された単結晶のようなソフトマテリアル  
石田 康博  
中央大学大学院理工学研究科 材料化学セミナー 兼 第24回有機元素化学セミナー  
2015年7月30日(東京)  
㉔ Single-crystal-like Soft Materials: Magnetic Orientation of Three-dimensional Polymer

Networks

Yasuhiro Ishida

Yonsei-Ehwa-Sogang Universities Joint  
Seminar “Investigation of Recent Research  
Trends on Functional Organic Materials”

2015年5月29日（ソウル、韓国）

㊤『巨大単結晶』のようなソフトマテリアル  
石田 康博

15-1 超分子研究会

2015年05月15日（東京）

〔図書〕（計 0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0件）

○取得状況（計 0件）

〔その他〕

特になし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石田 康博 (ISHIDA, Yasuhiro)

国立研究開発法人理化学研究所・創発物性  
科学研究センター・チームリーダー

研究者番号：20343113

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

橋爪 大輔 (HASHIZUME, Daisuke)

国立研究開発法人理化学研究所・創発物性  
科学研究センター・ユニットリーダー

研究者番号：00293126

荒岡 史人 (ARAOKA, Fumito)

国立研究開発法人理化学研究所・創発物性  
科学研究センター・ユニットリーダー

研究者番号：10467029

(4) 研究協力者

なし