

令和 6 年 6 月 4 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K19063

研究課題名（和文）二面性正多角柱環状分子を基にした「表と裏」の面を有する二次元シートの創成

研究課題名（英文）Two-dimensional sheets with front and back faces constructed from rim-differentiated regular polygonal macrocyclic compounds

研究代表者

生越 友樹 (Ogoshi, Tomoki)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：00447682

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：正多角柱環状分子「ピラー[n]アレーン」は、立体的な芳香族分子であることから、二次元超分子シートを形成する。本研究では、これまでに例を見ない「表と裏」という面を有する二次元超分子シートを創製し、その物性と機能解明を進めた。その結果、片面に疎水性アルキル基、片面にカチオン性基を導入したピラー[n]アレーンは、親水性面と疎水性面を有する二分子膜を形成することが分かった。さらに得られた二分子膜と疎水性ゲスト分子をボールミルにより混合すると、ゲスト鎖長に適合した疎水性ゲスト可溶化挙動が見られた。さらに基板表面上に二面性ピラー[n]アレーンの吸着を行うことで、疎水表面を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

代表的なシート状物質は、クレイがあげられる。有機カチオンをクレイ相間に挿入することで官能基化した二次元シートが得られるが、表と裏を区別して官能基化することは困難である。一原子の厚みを有するグラフェンシートにおいても、事後の表面への官能基修飾が行われているが、面選択的な修飾を行うことは同様に困難である。本研究での正多角柱分子ピラー[n]アレーンを基にした二面性二次元超分子シートは、裏表を有するという点から、これまでの二次元シートにはない一段上の構造概念を有している。これより、新構造概念の表裏を有する二次元シートという新分野を拓くことが出来た。

研究成果の概要（英文）：Pillar[n]arenes, which were firstly reported by our group, are cyclic compounds with regular polygons. Thus, they form a two-dimensional supramolecular sheets. In this study, we have created a novel two-dimensional supramolecular sheets with two different sides and have investigated their properties and functions. As a result, we found that pillar[n]arenes with hydrophobic alkyl groups on one side and cationic groups on the other side form bilayer membranes. Furthermore, when the obtained bilayer membrane was mixed with hydrophobic guest molecules using a ball mill, solubilization depending on the guest chain length was observed. Additionally, by adsorbing them onto a substrate surface, a hydrophobic surfaces were created.

研究分野：高分子化学、超分子化学

キーワード：ピラー[n]アレーン 二面性 二次元シート 二分子膜

1. 研究開始当初の背景

超分子集合体は、分子を集積させる駆動力となる芳香族分子の π スタッキングと、その π スタッキングを安定化する水素結合などの相互作用部位を組み合わせることで構築が可能である(図1)。これまで平面性の高い芳香族分子が、超分子集合体の形成に用いられてきた(図1a)。この場合、平面芳香族分子が縦方向(z軸)に連なるため一次元チューブが得られる。最近では、立体的な芳香族分子を用いることで、横方向(x,y軸)への集積化による二次元超分子シートが開発され、その物性・機能に注目が集まっている(図1b)。我々が合成に初めて成功した正多角柱環状分子「ピラー[n]アレーン」(図1b, T. Ogoshi *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 5022)も、立体的な芳香族分子であることから、二次元超分子シートを形成する。ピラー[n]アレーンはベンゼン環がパラ位でメチレン結合により連結した環状分子のため、対称性が高い正多角柱構造であり、横方向での π スタッキングにより二次元超分子シートを形成する(図1b)。本研究では、更に一段上の構造概念を有する二次元超分子シートとして、これまでに例を見ない「表と裏」という面を有する二次元超分子シート(図1c)を創製し、その物性と機能解明を行った。面を有する二次元超分子シートへの着想に至った経緯は、上下面に異なる置換基を導入した二面性ピラー[n]アレーンの合成が可能となったためである(図1c)。

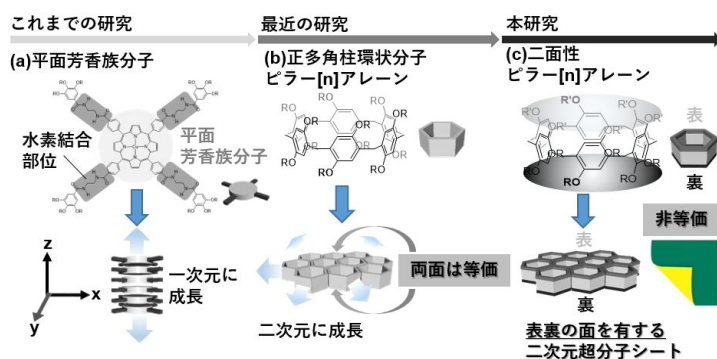


図1 (a)平面芳香族分子が形成する一次元超分子チューブ。(b)正多角柱環状分子ピラー[n]アレーンが形成する二次元超分子シート。(c)二面性ピラー[n]アレーンが形成する表裏の面を有する二次元超分子シート。

2. 研究の目的

本研究では、上下面に異なる置換基を導入したピラー[n]アレーンを横方向(x,y軸)へと集積化し、表と裏面を有する二次元超分子シートを創製する。具体的にはピラー[n]アレーンの片面に機能性部位、逆面には超分子集合を安定化する部位を導入する。また形成した二面性二次元シートを共有結合の堅牢なシートへと変換するために重合性基の導入を行う。また二面性二次元超分子シートは、基板表面を改質するコーティング剤として最適な構造である。そのため、一般的にアニオン性を有する無機基板と相互作用が可能で、カチオン性面を裏面に導入したピラー[n]アレーンも合成する。これらにより従来の二次元超分子シートにはない、表裏の異なる物性、表面での触媒反応、表面改質などへの応用展開が期待され、超分子化学・高分子化学における学術変革を引き起こすことが期待される。

3. 研究の方法

1. 片面にアルキル鎖、片面にカチオン部位を導入したピラー[5,6]アレーンの合成

片面にアルキル鎖、片面にカチオン部位を導入したピラー[5,6]アレーン(P5A、P6A)を合成した(図2)。また比較物質としてUnitの合成も行った。

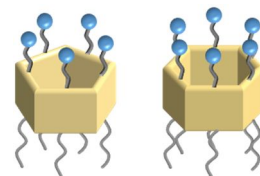


図2 片面にアルキル鎖、片面にカチオン部位を導入したピラー[5,6]アレーン(P5A、P6A)。

2. 固相における集合体形成

P5A、P6A、Unitの集合構造を確認するために、得られた粉末のPXRD測定を行った。またSEM測定を行い、バルクでの集合形態について確認を行った。また単結晶構造解析を行い、結晶状態での集合構造について調査を行った。

3. 水中における超分子形成

P5A、P6Aは水中に溶解させた際の超分子形成について検討した。¹H NMR測定、DLS測定、SEM測定により、形成する超分子構造についての調査を行った。

4. 疎水性ゲスト分子の可溶化

P5A、P6Aは水中においてシート状超分子構造体を形成する。超分子構造を形成しているところに、水には溶けない疎水性ゲスト分子を加えることで、超分子集合体を用いた疎水性ゲスト分子の可溶化を試みた。

5. 表面修飾

片面にアルキル鎖、片面にカチオン部位を導入したピラー[5,6]アレーン (P5A、P6A) は、カチオン部位が無機基板のアニオンと相互作用すると考えられるために、無機基板の表面改質が可能であると考えられる。P5A、P6A を水中に溶かし、基板表面に吸着させた際の撥水性、また基板表面に並べたピラー[n]アレーンの空孔を利用したホスト-ゲスト特性について調査を行った。

4. 研究成果

1. 片面にアルキル鎖、片面にカチオン部位を導入したピラー[5,6]アレーンの合成

得られたピラー[5]アレーン (P5A)、ピラー[6]アレーン (P6A) 及びユニット (Unit) については、 ^1H NMR 測定、 ^{13}C NMR 測定、mass 測定からその構造を同定した。さらに、P5A、P6A については、単結晶構造解析からその構造についての確認を行うことが出来た。

2. 固相における集合体形成

PXRD 測定を行った。その結果、P5A 及び P6A では、z 軸方向のスタッキングに対応する 001、002 のピークが確認できた。一方、Unit ではその半分の高さであった。ユニットから見積もった分子長から、P5A 及び P6A では 2 分子のピラー[n]アレーンが積層した 2 分子膜構造、Unit では明確な構造を形成しないことが分かった。P5A 及び P6A は柱構造であるために、2 分子膜構造を形成するのに適した分子形状のためである。

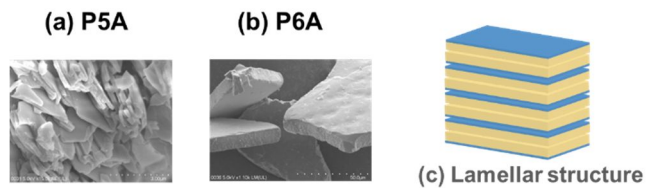


図 3 (a)P5A, (b)P6A の結晶固体の SEM 像と(c)形成する集合構造。

次にそのバルク集合構造を確認するために、SEM 測定を行った (図 3a,b)。その結果、両サンプルともシート状の集合構造を形成していることが分かった。2 分子膜構造がさらに積層することで、シート構造を形成していると考えられる (図 3c)。

単結晶 X 線構造解析によって集合構造について解析を行うことにも成功した。P5A、P6A ともにカチオン性部分と疎水性のアルキル鎖部分が相分離した層構造を形成していることが分かった。さらに P5A では、ピラー[5]アレーン同士の空孔がずれてスタッキングしているのに対し、P6A では、ピラー[6]アレーン同士の空孔が繋がってスタッキングしていることが分かった。

3. 水中における超分子形成

得られた P5A、P6A ともに水に可溶であった。溶解した水溶液にレーザーを照射すると、チンダル現象が確認された。そのため、P5A、P6A ともに水中において、集合体を形成していることが明らかとなった。集合体の形成は、NMR 測定及び DLS 測定によっても確認できた。 ^1H NMR 測定では、濃度上昇に伴いピークがブロードとなった。さらにピラー[n]アレーン由来のピークは、通常よりも大きく高磁場シフトしていることが分かった。これは、水中でベンゼン環部位が集積化することによるものであると考えられる。DOSY 測定からも、濃度上昇に伴い、拡散定数が大きく減少した。このことも水中において集合体を形成していることが分かった。さらに DLS 測定からは、P5A では 70 nm 程度、P6A では 150 nm 程度の集合体を形成していることが明らかとなった。

4. 疎水性ゲスト分子の可溶化

水中で形成する集合体は、集積化による疎水性の分子空間を有している (図 4a)。この空間を利用した疎水性ゲスト分子の水中可溶化を試みた。第一の手法として、水中での P5A、P6A 集積体に疎水性分子 (図 4b) を添加して、加熱を行うことで疎水性ゲスト分子の可溶化を試みた。しかしながら、いずれの疎水性ゲスト分子を用いても、可溶化することが困難であった。そこで第二の手法として、メカノケミストリーを用いた疎水性ゲスト分子の可溶化を試みた。少量の水を添加してボールミルを行った。その結果、特定のゲスト分子においてゲスト分子由来の吸収ピークが確認された。これより疎水性ゲスト分子を水に分散化させることが可能であった。一方で、一般的な界面活性剤 (DTAC) を用いた場合、ユニットのモノマーを用いた場合は、これら疎水性ゲスト分子由来の吸収ピークはほとんど観測されず、ゲスト分子を可溶化させることが困難であった。これよりピラー[n]アレーンの空孔が、疎水性ゲスト分子を可溶化させることに有効であることが分かった。またゲスト分子選択性について調査した。ベンゼン環が 3 枚程度繋がった疎水性ゲスト分子を用いた場合は、そのゲスト分子由来の吸収ピークが確認されたことから、可溶化していることが分かった。一方で、ベンゼン環が 2 枚程度の疎水性ゲスト分子を用いた場合は、ほとんど疎水性ゲスト分子由来のピークは確認されなかったことから可溶化できないことが分かった。これより、ゲスト分子選択的に可溶化していることが示唆される。明確なメカニズムはさらに調査する必要があるが、ゲスト分子の長さとはピラー[n]アレーン二分子膜

が形成する空間のサイズが一致することが重要であると考えられる。

5. 表面修飾

合成したピラー[n]アレーンは片面が疎水性、片面が無機基板のアニオンとの相性がいいカチオン性であることから無機基板の表面修飾に適している。そこで、石英基板に吸着させる前後での撥

水性の変化を調査した。石英表面は親水性表面であるが、**P5A** 及び **P6A** を吸着させた基板では撥水性が増加し、**P6A** の方が撥水性となった。また UV 測定を行うことで、石英基板上での吸着量を比較したところ、ピラー[n]アレーン由来の吸収が、**P5A** よりも **P6A** のほうが大きく観測された。これより、**P6A** のほうが多くのピラー[n]アレーンが無機基板表面に吸着していることを示している。多くの **P6A** を吸着していることから、**P6A** では、より撥水性を示したと考えられる。

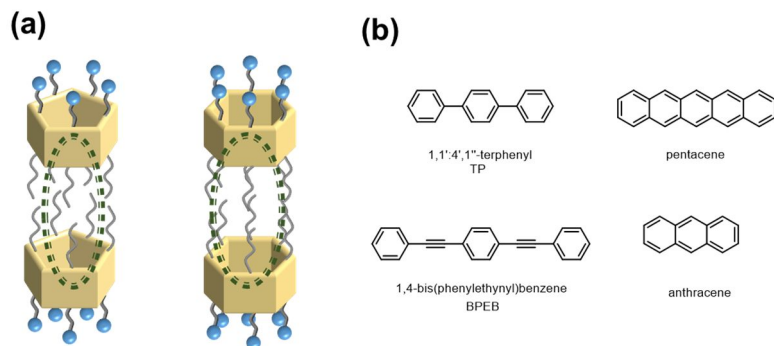


図 4 (a)**P5A**, **P6A** が形成する疎水性分子空間と(b)疎水性ゲスト分子。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kato Kenichi, Maeda Koki, Mizuno Motohiro, Nishina Yuta, Fa Shixin, Ohtani Shunsuke, Ogoshi Tomoki	4. 巻 61
2. 論文標題 Room Temperature Ring Opening Polymerization of Valerolactone and ? Caprolactone Caused by Uptake into Porous Pillar[5]arene Crystals	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202212874
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202212874	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Fa Shixin, Shi Tan-hao, Akama Suzu, Adachi Keisuke, Wada Keisuke, Tanaka Seigo, Oyama Naoki, Kato Kenichi, Ohtani Shunsuke, Nagata Yuuya, Akine Shigehisa, Ogoshi Tomoki	4. 巻 13
2. 論文標題 Real-time chirality transfer monitoring from statistically random to discrete homochiral nanotubes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 7378
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-022-34827-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Shi Tan-Hao, Nagata Yuuya, Akine Shigehisa, Ohtani Shunsuke, Kato Kenichi, Ogoshi Tomoki	4. 巻 144
2. 論文標題 A Twisted Chiral Cavitand with 5-Fold Symmetry and Its Length-Selective Binding Properties	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 23677 ~ 23684
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.2c11225	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ohtani Shunsuke, Kato Kenichi, Fa Shixin, Ogoshi Tomoki	4. 巻 462
2. 論文標題 Host-Guest chemistry based on solid-state pillar[n]arenes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Coordination Chemistry Reviews	6. 最初と最後の頁 214503 ~ 214503
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ccr.2022.214503	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ogoshi Tomoki, Azuma Shogo, Wada Keisuke, Tamura Yuko, Kato Kenichi, Ohtani Shunsuke, Kakuta Takahiro, Yamagishi Tada-Aki	4. 巻 146
2. 論文標題 Exciplex Formation by Complexation of an Electron-Accepting Guest in an Electron-Donating Pillar[5]arene Host Liquid	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 9828 ~ 9835
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.3c14582	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 生越友樹
2. 発表標題 正多角柱環状分子「ピラー[n]アレーン」を基にした分子空間化学
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2023年冬季研究発表会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 生越友樹
2. 発表標題 ピラーアレーンを基盤とする分子空間材料
3. 学会等名 CSJフェスタ「環状分子が創り出す驚きの材料科学」(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Tomoki Ogoshi
2. 発表標題 Chiral Supramolecular Assemblies and Systems Based on Pillar[n]arenes
3. 学会等名 JSPS Core-to-Core Program symposium "Intelligence in Organic Materials" (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Tomoki Ogoshi
2. 発表標題 Pillar-Shaped Macrocyclic Compounds “Pillar[n]arenes”: from Simple Molecular Receptors to Bulk Supramolecular Assemblies
3. 学会等名 The 15th International Symposium on Organic Reactions, College of Science (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 生越友樹
2. 発表標題 柱型環状分子ピラー[n]アレーンを基にした機能性空間材料への展開
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会(2024) (招待講演)
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

生越研究室 http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/ogoshi-lab/index.html
--

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
フランス	モンペリエ大学			