

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 19 日現在

機関番号：13301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2015

課題番号：25708022

研究課題名(和文)バルク系ホスト-ゲスト化学が拓く次世代超分子マテリアルの創成

研究課題名(英文)Construction of new supramolecular assemblies based on host-guest chemistry in bulk state

研究代表者

生越 友樹(Ogoshi, Tomoki)

金沢大学・物質化学系・教授

研究者番号：00447682

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では溶媒を用いないバルク系でのホスト-ゲスト化学の開拓を目的とした。1)バルクホスト-ゲストシステムにより蛍光色がスイッチング可能な液体発光材料の開発や、2)面性キラリティー機能を付加した環状ホスト液体の開発さらに3)枝分かれ構造を有するアルキル鎖をPillar[5]arene骨格に導入することで、疎水性ゲスト分子を溶解可能な環状ホスト液体の合成を行った。

研究成果の概要(英文)：In this study, we constructed new supramolecular assemblies based on host-guest chemistry in bulk state. First, we developed switchable luminescence liquid based on bulk state host-guest chemistry. Second, we developed chiral macrocyclic liquid and hydrophobic macrocyclic liquid based on versatile functionality of pillar[n]arenes.

研究分野：超分子化学、高分子合成

キーワード：ピラーアレーン バルク ホスト-ゲスト化学 溶媒 リング化合物 蛍光 スイッチング

1. 研究開始当初の背景

シクロデキストリンやカリックスアレン、クラウンエーテルといった環状ホスト分子は、その空孔の大きさに適合したゲスト分子を選択的に空孔内部に取り込む、ホスト-ゲスト機能を有している。研究代表者(生越)が独自に開発し命名した環状ホスト分子”Pillar[5]arene”(図1)も、その空孔サイズ(5 Å)に適合した直鎖アルカン、単核芳香族等のゲスト分子を取り込むことができる。

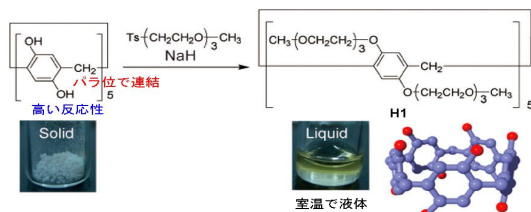


図1 Pillar[5]arene の構造と TEO 鎖導入による Pillar[5]arene の液体化

Pillar[5]arene はユニットを連結しているメチレンの結合様式が、パラ位であるため、対称な Pillar (柱状) 構造である。さらに反応性の高いフェノール性水酸基 10 個すべてに置換基を導入することができ、様々な機能を自在に付与した Pillar[5]arene の創成が可能である。様々な置換基を導入した Pillar[5]arene を合成したところ、トリエチレンオキシド (TEO) 基を導入した Pillar[5]arene、Pillar[6]arene (H1 及び H2、図1) は、室温において液体であることが分かった。液体である TEO 基が高密度に導入されたため、その性質が反映されて Pillar[5]arene が液体化したと考えられる。さらに TEO 基を導入した Pillar[5]arene 液体を溶媒として用い、バルクで軸分子の末端封鎖反応を行うと、97%を超える高収率で[2]ロタキサンが得られることが分かった。溶媒を用いないバルク系では、ホスト分子とゲスト分子は常に近接した状態となる。そのためゲスト分子がホスト分子に常に取り込まれた状態が維持される。これにより高効率で[2]ロタキサンが得られたといえる。

2. 研究の目的

このような研究背景から、本研究では溶媒を用いないバルク系でのホスト-ゲスト化学の開拓を目的とする。バルク系でのホスト-ゲスト形成を達成するためには、TEO 基を導入した Pillar[5]arene のように、ホスト-ゲスト形成を行う温度で液体であること、様々なゲスト分子を溶解させることができることが重要である。そこで、1) バルクホスト-ゲストシステムにより蛍光色がスイッチング可能な液体発光材料の開発や、2) 面性キラリティー機能を付加した環状ホスト液体 (H3) の開発さらに 3) 枝分かれ構造を有するアルキル鎖を Pillar[5]arene 骨格に導入することで、疎水性ゲスト分子を溶解可能な環状ホスト液体 (H4) の合成を行う。

3. 研究の方法

1) バルクホスト-ゲストシステムにより蛍光色がスイッチング可能な液体発光材料の開発

H1、H2 の液体状態でのホスト-ゲスト特性に注目し、光学的な応用を試みた。 π 共役系のゲスト分子 (G1、図2) と H1、H2 液体中のホスト-ゲスト形成を蛍光測定から追跡した。さらに競争ゲストとして 1,4-ジシアノブタン (G2) の添加による蛍光変化についても測定を行った。

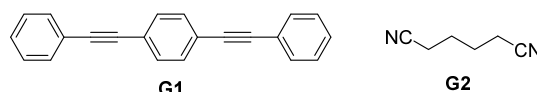
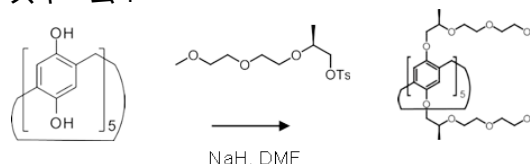


図2 π 共役系のゲスト分子 (G1) 及び競争ゲスト (G2) の化学構造

2) 面性キラリティー機能を付加した環状ホスト液体の開発

水酸基を 10 個有する Pillar[5]arene にエーテル化によりキラル部位を有するトリエチレンオキシド鎖を導入し、キラル液体 Pillar[5]arene (H3) の合成を行った (スキーム1)。

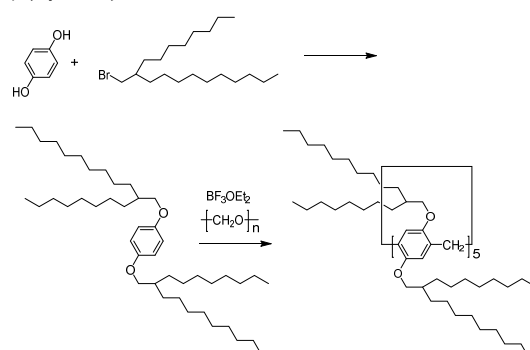
スキーム 1



3) 疎水性ゲスト分子を溶解可能な環状ホスト液体の合成

Pillar[5]arene に非対称な分岐アルキル基を導入することで、疎水性 Pillar[5]arene 液体 (H4) の合成を試みた。分岐アルキル基を導入した 1,4-ジアルコキシベンゼンを合成した (スキーム2)。これをモノマーとして、パラホルムアルデヒドと反応させることで、H4 の合成を行った。

スキーム 2



4. 研究成果

1) バルクホスト-ゲストシステムにより蛍光色がスイッチング可能な液体発光材料の開発

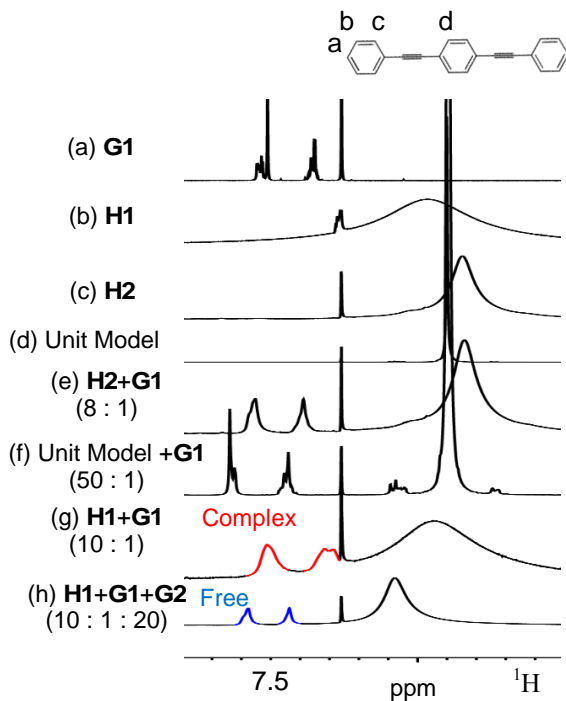


図3 ^1H NMR スペクトル。(a) G1 in CDCl_3 、(b) H1、(c) H2、(d) ユニットモデル、(e) H2 と G1 の等モル混合物、(f) ユニットモデルと G1 の等モル混合物、(g) H1 と G1 の等モル混合物、及び (h) H1、G1 及び G2 の等モル混合物。

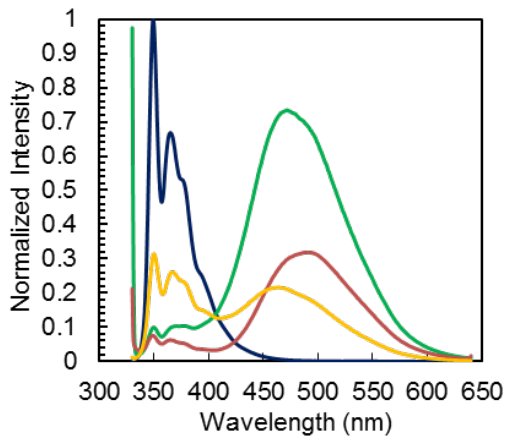


図4 G1 の蛍光スペクトル ($1.7 \times 10^{-2} \mu\text{M}$)。クロロホルム中 (青線)、H1 中 (茶線)、H2 (緑線) 及びユニットモデル中 (黄線)。

NMR 測定より、G1 のベンゼン環由来のピーク (図 3a) が H2 (図 3e) やユニットモノマー (図 3f) 中と比較して、H1 (図 3g) 中で高磁場側にブロードして現れた。これは、H1 の空孔内部で芳香環による π 電子遮蔽を受けているためだと考えられる。これより、G1 と H1 はホスト-ゲスト錯体を形成していることが分かった。また、競争ゲストとして G2 を添加すると (図 2h)、G1 由来のピークが低磁場側にシフトした。G1 の元のピーク位置に近いことから、G1 は G2 によって H1 の空孔の外に追い出されたためと考えられる。蛍

光測定より G1 はクロロホルム中では 349 nm 付近に蛍光を示した (図 4)。これに対し、H2 とユニットモデル中では、349 nm に加えて 472 nm にも蛍光を示し、青色に発光した。これは、G1 が H2 やユニットモノマーのアルコキシベンゼン部位との電荷移動によって、蛍光が長波長シフトしたためと考えられる。また、G1 は H1 液体中では、491 nm に蛍光を示し、緑色に発光した。これは G1 の H1 とのホスト-ゲスト形成が電荷移動効果をより大きくし、蛍光をさらに長波長シフトさせたと考えられる。

高濃度条件下での G1 のエキシマー発光について調べるために、クロロホルム中の濃度変化の検討を行った。G1 の濃度増加過程において、349 nm 付近の蛍光強度の増加と消光を観測でき、その過程において長波長側には新しい蛍光は現れなかった。これより、H1、H2、ユニットモデル中の長波長シフトした G1 の蛍光は、G1 同士の会合体由来の蛍光ではないと考えられる。また、G1 の蛍光波長が溶媒の極性によってシフトするかを調べるために、極性の異なる溶媒で蛍光の比較を行った。蛍光測定より、G1 は DMSO、アセトニトリル、クロロホルム、トルエンのいずれにおいても 349 nm 付近に蛍光を示した。溶媒の極性が変わっても G1 の蛍光波長が長波長シフトしなかったことから、H1、H2、ユニットモデル中での G1 の蛍光の長波長シフトは溶媒の極性に応じたものではないと考えられる。

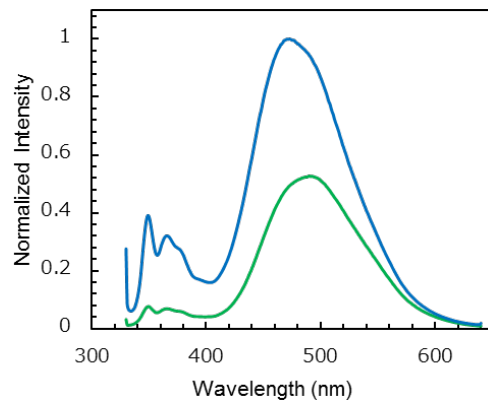
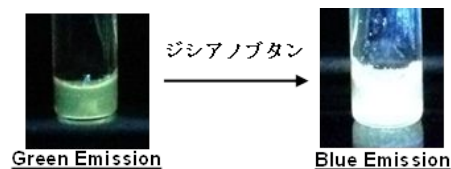


図5 G1 の蛍光スペクトル。H1 中 (緑線) 及び競争ゲスト分子 G2 添加後 (青線)。

液体状態において競争ゲスト添加による G1 と H1 の解離前後で蛍光波長のシフトが起きると予想した。この発光色のスイッチングについて調べるために、競争ゲスト添加前後の蛍光の比較を行った。蛍光測定より、G1 は H1 液体中で 491 nm に蛍光を示し、緑色に

発光した (図 5)。ここに G2 を添加すると蛍光波長は 491 nm から 472 nm にシフトし、青色の発光に変化した。これは G2 の添加によって G1 が H1 の空孔の外に追い出され、G1 と H1 の電荷移動の効率が低下したためと考えられる。

環構造の有無を比較するためにユニットモノマー中でも同様の測定を行った。G1 はユニットモノマー中で 472 nm に蛍光を示し、青色に発光した。また、この混合液体に、G2 を添加しても蛍光波長は変化しなかった。これらの結果から、G1 の発光色のスイッチングは H1 と G1 のホスト-ゲスト形成に基づいて成功したと考えられる。

2) 面性キラリティー機能を付加した環状ホスト液体の開発

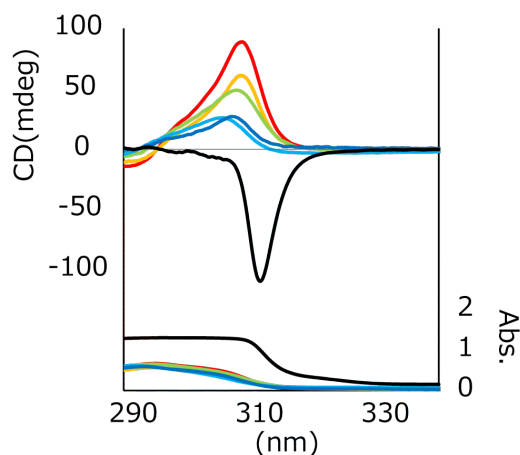


図 6 H3 の CD 及び UV スペクトル。ジクロロメタン (2.7×10^{-2} μM , 赤線), アセトニトリル (2.4×10^{-2} μM , 黄線), クロロホルム (3.1×10^{-2} μM , 緑線), メタノール (2.7×10^{-2} μM , 青線), 水中 (2.2×10^{-2} μM , 水線) 及び無溶媒バルク状態 (黒線)。

H3 の面性不斉について調べるために、液体状態と溶液状態の UV-vis、CD 測定を行った。CD 測定より、溶液状態では 310 nm 付近の H3 のベンゼン環由来の CD シグナルは全て正に現れ、液体状態では負に CD シグナルを示した (図 6)。これらの結果から、H3 の面性不斉は液体状態では (s, pR) 体に偏っているが、溶液状態では (s, pS) 体に反転するということが分かった。ここで、H3 は液体状態では側鎖が H3 の空孔の内部にも包接され、一方で溶液状態では側鎖が溶媒和によって空孔の外に出ていると考えられる。そのため、側鎖の立体状態が H3 の面性不斉の反転に影響を与えていると考えられる。

H3 に基質を液体状態で混合すると面性不斉が反転すると予想し、H3 との会合の強さの異なる基質について UV-vis、CD 測定を行った。まず、H3 との会合が強い 1,4-ジシアノブタンと 1,4-ジクロロブタンでは、1,4-ジシアノブタンのみ 310 nm 付近の負の CD シグナルが正に反転した。しかし、1,4-ジクロロブ

タンの場合は、負の CD シグナルの強度は減少したが反転には至らなかった。次に、H3 と弱い会合を示すアセトニトリルとヘキサンの場合は、アセトニトリルの場合に 310 nm 付近の負の CD シグナルが正に反転した。しかし、ヘキサンは 1,4-ジクロロブタンと同様に反転に至らなかった。また、H3 に包接されないシクロヘキサンを添加した場合も負の CD シグナルは正に反転しなかった。これらの結果より、H3 の面性不斉反転は基質の会合の強さに依らないということが分かった。また、1,4-ジシアノブタンとアセトニトリルのみで面性不斉反転が起きたことから、シアノ基のような極性の強い部位を有する基質は H3 の側鎖の酸素原子との親和性が強いために、側鎖が H3 の空孔の外に出て面性不斉反転が起きたと考えられる。

極性の強い部位を有する基質が H3 の面性不斉反転を起こすことを調べるために、アミド部位やスルホキッド部位を有する DMF、DMSO、NMP についても UV-vis、CD 測定を行った。CD 測定より、各基質をそれぞれ H3 液体に添加すると 310 nm 付近の負の CD シグナルが正に反転することが分かった。これらの結果より、シアノ基、アミド基、スルホキッド基などの極性の強い部位を有した基質は H3 の側鎖との相互作用が強いために、H3 の面性不斉を反転させたと考えられる。

1) 疎水性ゲスト分子を溶解可能な環状ホスト液体の合成

分岐アルキルを導入した 1,4-ジアルコキシベンゼンの環化反応を試みた。その結果、反応温度、溶媒が大きく収率に影響を及ぼすことが分かった。

Table 1

run	溶媒	温度(°C)	溶媒量(mL)	収率(%)
1	1,2-ジクロロエタン	25	10	1.45
2	1,2-ジクロロエタン	80	10	3.35
3	1,2-ジクロロブタン	25	10	0.55
4	1,2-ジクロロブタン	80	10	4.15
5	1,2-ジクロロブタン	100	10	3.95
6	1,2-ジクロロブタン	100	100	14.4
7	1,2-ジクロロブタン	120	10	2.85
8	1,2-ジクロロブタン	140	10	0.8

環化反応のテンプレートとなる 1,2-ジクロロエタンと 1,4-ジクロロブタンを溶媒として用いた。1,2-ジクロロエタンの沸点が 84 °C であるため、1,2-ジクロロエタンでは 80 °C までの検討を行った。25 °C の反応では、1,2-ジクロロエタンを溶媒として用いた方が収率は高くなった(run 1, run 3)。また、25 °C ではどちらの溶媒を用いた場合でも反応時間が長くなるとポリマー化が進んでしまい、30 分で反応を止めるのが最も良い条件であった。80 °C の反応では、1,4-ジクロロブタンを溶媒として用いた方が収率は高くなった(run 2, run 4)。また、80 °C でも 25 °C と同様に反応時間が長くなるとポリマー化が進んでしまい、30 分で反応を止めるのが最も良い条件であった。1,4-ジクロロブタンを溶媒として 140 °C

まで温度の検討を行ったところ、80 °C と 100 °C で良好な収率が得られた(run 4, run 5)。そこで、100 °C で溶媒量を 100 mL とした希薄条件で反応させたところ、収率 14% と高い値が得られた(run 6)。また、TLC での反応の追跡より、30 分よりも 3 時間の方が目的物を多く得られることがわかった。これらの結果から、最適条件は 1,4-ジクロロブタン(100 mL) を溶媒として 100 °C、3 時間であると決定した。

得られた物質 H4 は、室温で液体であり、疎水性の環状ホスト液体を得ることに成功した。そこで、得られた環状ホスト液体を直鎖炭化水素の溶媒として利用した。H4 に長鎖炭化水素であるエイコサンを加え、一度加熱して混合状態にすることで、融点が常温よりも低下した。これより、擬口タキサンを形成して、エイコサンを溶解していると考えられる。そこで、ポリエチレンの溶媒として得られた H4 を利用した。しかし、ポリエチレンの場合は、ポリエチレンの分子鎖同士の絡み合いや相互作用が強いため、溶解させることはできなかった。

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 3 件)

Ogoshi, T.; Yoshikoshi, K.; Sueto, R.; Nishihara, H.; Yamagishi, T. “Porous Carbon Fibers Containing Pores with Sizes Controlled at the Ångstrom Level by the Cavity Size of Pillar[6]arene”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6466-6469. 査読有

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. 査読有

Ogoshi, T.; Takashima, S.; Yamagishi, T. “Molecular Recognition with Microporous Multilayer Films Prepared by Layer-by-Layer Assembly of Pillar[5]arenes” *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10962-10964. 査読有

[学会発表](計 12 件)

生越友樹(招待講演)「柱状環状ホスト分子 Pillar[n]arene を基にした分子レベルで制御された超空間材料の創製」JST CREST & さきがけ「超空間制御」合同シンポジウム～「超空間」を舞台とする新しい化学～,(平成 28 年 3 月 25 日), 同志社大学 京田辺キャンパス

生越友樹(招待講演)「柱状環状ホスト分子 Pillar[n]arene を基盤とした超分子材料の創製」日本化学会 第 96 春季年会

(2016),(平成 28 年 3 月 24 日), 同志社大学 京田辺キャンパス

Tomoki Ogoshi (Invited Lecture) “Pillar[n]arene-based supramolecular assemblies for multi-layer films and carbon fibers with controlled pores at angstrom level” ACS 251st National Meeting(平成 28 年 3 月 16 日)San Diego Convention Center, San Diego

Tomoki Ogoshi (Invited Lecture) “Pillar[n]arene-Based Supramolecular Assemblies in Bulk State” The 9th Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures (平成 28 年 2 月 24 日)IMS, Okazaki, Japan,

生越友樹(招待講演)「柱状環状ホスト分子“Pillar[n]arene”超分子集合体を基にしたカーボンポラス材料の創製」第 42 回炭素材料学会年会 次世代の会 第 2 回定例会(平成 27 年 12 月 4 日)関西大学 千里山キャンパス

生越友樹(招待講演)「フェノール性環状ホスト分子・高分子を基にしたイオン性超分子マテリアルの創製」第 188 回溶融塩委員会(平成 27 年 11 月 23 日)名古屋大学 東山キャンパス(名古屋市中種区)

生越友樹(招待講演)「Pillar[n]arene を基にした超分子材料の創製 - きっかけを交えて」 π 造形若手会(平成 27 年 11 月 21 日)不死王閣(大阪府池田市伏尾温泉)

生越友樹(招待講演)「Pillar[n]arene の超分子集合体を利用した吸着材料の創製」第 25 回吸着シンポジウム 夏の学校(平成 27 年 8 月 31 日)京都市左京区 関西セミナーハウス < 修学院きらら山荘 >

Tomoki Ogoshi (Invited Lecture) “Pillar[n]arenes: from Simple Molecular Receptors to Bulk Supramolecular Materials” 13th International Conference on Calixarenes (Calix 2015), (平成 27 年 7 月 8 日)Atahotel Naxos Beach, Giardini Naxos (Sicily), Italy

生越友樹(受賞講演)“Extension of Polyethylene Chains by Formation of Polypseudorotaxane Structures with Perethylated Pillar[5]arenes”第 64 回高分子学会年次大会 PJ-ZEON 賞(平成 27 年 5 月 28 日)北海道札幌市札幌コンベンションセンター

Tomoki Ogoshi (Invited Lecture) “Supramolecular Assembly Based on Facile and Versatile Macrocycles Pillararenes” IPC (International Polymer Conference) 2014, (平成 26 年 12 月 4 日)つくば国際会議場、つくば市

生越友樹(招待講演)「柱状環状ホスト分子 Pillar[n]arene を基にした超分子集合体の創製」(平成 26 年 10 月 28 日)第 15 回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム東京工業大学大岡山キャンパス、目

黒区

〔図書〕(計1件)

Tomoki Ogoshi, “Pillararenes”, Royal
Chemical Society, 2016 (pp. 1-320).

〔その他〕

ホームページ等

<http://kohka.ch.t.kanazawa-u.ac.jp/lab3/lab3.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

生越 友樹 (OGOSHI, TOMOKI)

金沢大学・物質化学系・教授

研究者番号：00447682