

業績

## 環状分子ピラー[n]アレーンを基にした分子集合体の構築と高分子認識

Supramolecular Assemblies and Polymer Recognition Based on Polygonal Prism-Shaped Macrocyclic Pillar[n]arenes



おごしともき  
生越友樹

京都大学大学院工学研究科・教授（博士（工学））

1分子1分子を秩序・配向をもって組み上げて集積化し、それにより新機能を発現させるという超分子化学が、ナノテクノロジーと融合し、次世代を担う新材料の創製法として注目されている。その中でオングストロームサイズの空間を有した環状ホスト分子は、鍵と鍵穴の関係のように、その空間サイズに適合したゲスト分子を選択的に取り込むことができ、また対称性に優れた構造であるため、分子集合体を構築するビルディングブロックとして広く利用されてきた。その中で受賞者は、これまでに例を見ない「柱型」という新形状の環状ホスト分子「ピラー[n]アレーン」の開発に成功した。ピラー[n]アレーンは、安価な試薬から短時間・簡単な合成法で、誰にでも合成が可能な分子であり、世界中の化学者によって利用されている。

その中で受賞者は、ピラー[n]アレーンの正多角柱構造を活かした幾何学的デザインに基づく分子集合体の創成へと展開した。さらに、バルクで液体・結晶状態のピラー[n]アレーンを用いることで、高効率なインターロック高分子の創成や通常の溶液系では見られない分子量選択的な高分子認識を見いだした。

### 1. ピラー[n]アレーンの正多角柱構造を活かした幾何学的デザインに基づく分子集合体

受賞者は、対称性に優れた構造体である正多角柱ピラー[n]アレーンを並べることで多次元の分子集合体を造り出した。一次元集合体として、上下面に水酸基を有するピラー[n]アレーンが、その分子対称性から上下面での分子間水素結合により一次元チューブ構造を形成することを見いだした。Layer-by-Layer法を用い、基板表面にピラー[n]アレーンを逐次的に積層させることによって、チューブ長の制御された一次元チャンネル構造を形成することも可能となった。また、片面のみに安息香酸部位を導入したピラー[5]アレーンは、安息香酸部位が水素結合により分子間で相互作用するため、ピラー[5]アレーンの面と面を向かい合わせにしたチューブ状ダイマーを形成した。このチューブ状ダイマーに10個アミノ基を有するピラー[5]アレーンを混合すると、アミノ基を有するピラー[5]アレーンがチューブ状ダイマー中にイオン間相互作用により挿入され、チューブ長が伸長したトリマーを形成できることを見

いだした。二次元集合体として、正六角柱ピラー[6]アレーンを敷き詰めると、二次元ハニカムシート構造を形成することができた。また、正六角柱ピラー[6]アレーンのみでは三次元の球状構造を形成することは不可能であるが、あえて低対称性の正五角柱ピラー[5]アレーンを組み込むことにより、正五角柱ピラー[5]アレーンが曲面を与え、三次元の球状構造を形成することができた。

### 2. ピラー[n]アレーンを基にした高分子認識・インターロック高分子の創製

ピラー[n]アレーンは、 $n$ 個の $\pi$ 平面で囲まれた $\pi$ 電子リッチな空間を有している。そのため、C-H基を有するゲスト分子との間で多点でのC-H/ $\pi$ 相互作用が働く。ほとんどすべての有機高分子がC-H基を有していることから、ピラー[n]アレーンは、空間サイズに適合するほとんどすべての直鎖ポリマーを取り込むことができると考えられる。一方でC-H/ $\pi$ 相互作用は非常に弱い相互作用であるため、多点でのC-H/ $\pi$ 相互作用が働くにしても、通常の溶媒を用いた系では、溶媒和が競合し高分子との錯形成が困難である。すなわち、いかにして多点的なC-H/ $\pi$ 相互作用を利用するかがカギとなる。受賞者は、バルクで液体のピラー[5]アレーンに、直鎖ポリマーを直接溶解させることで、問題となる溶媒和の影響を無視できると考えた。実際に直鎖ポリマーを直接液体ピラー[5]アレーンに溶解させ、末端キャッピングを行うと、77%の高効率でポリロタキサンが得られることがわかった。一方で、溶媒を用いた場合は22%であった。これより液体ピラー[5]アレーンを用いることで、高分子と効率的に錯形成ができ、高効率でポリロタキサンを合成できることがわかった。

また受賞者は、溶融した直鎖ポリマーに結晶状態のピラー[5]アレーンを浸漬させることで、ピラー[5]アレーン結晶が直鎖ポリマーを取り込むことを見いだした。さらにこの結晶を用いた錯形成は、さまざまな分子量を有する直鎖ポリマーの中から、高分子量体のみを選択的に取り込むといった、通常の溶液系では見られない分子量選択的な高分子認識を示した。

受賞者の一連の研究成果は国内外で高く評価されており、高分子学会学術賞に値するものと認められた。

業績

## 水素結合の指向性を利用した結晶性多孔質有機材料の創製

Creation of Crystalline, Porous, Organic Materials Using Directional Hydrogen Bonds

ひさき いちろう  
久木 一朗

大阪大学大学院基礎工学研究科・教授（博士（工学））

有機分子で構成される多孔質材料は、多様な分子の選択により構造と機能を自在にデザインできるため、ガス分離材、化学センサー、電極材料など、幅広い分野で応用を視野に入れた研究が近年盛んに行われている。現在、有機配位子と金属との配位結合で構築された多孔性配位高分子 (PCP/MOF) や、有機分子を共有結合で連結した多次元ポリマー (COF) などが、機能性有機多孔材料をけん引している。一方、受賞者は上記の材料とは相補的な新たな多孔材料として、水素結合などの可逆的で指向的な分子間相互作用によって有機分子を自己集積させた結晶性多孔質有機構造体 (Hydrogen-bonded Organic Framework: HOF) に注目し、多孔性に加えて光機能性などを併せもつ複合機能性の有機多孔質材料へと展開するべく研究を行ってきた。

従来のHOFは、弱い非共有結合に由来する構造の脆弱性と低い設計性が課題であり、このために該当分野は停滞していた。内部空間に包接された溶媒を除去しても、空間が崩れず多孔質構造が保持できるHOFを普遍的に構築するための手法が求められていた。このような背景の下で受賞者は、単純かつ高指向性の水素結合供与基であるカルボキシ基を巧みに利用して、構造の剛直性とデザインの一般性とを併せもつた多孔性構造体を系統的に構築することに成功し、多孔性分子結晶の新たな分野を開拓した。

## 1. 水素結合性HexNetの普遍的構築

ジカルボキシ-*o*-ターフェニル (DoT) 部位を周囲に導入した一連の3回対称性 $\pi$ 共役分子 (トリフェニレン、トリベンゾデヒドロ [12] アヌレン、トリベンゾデヒドロ [18] アヌレンなどの誘導体) が、分子間水素結合によって自己集積し、二次元ヘキサゴナルネットワーク (HexNet) 構造を基盤とする層状多孔質HOFを与えることを、受賞者が初めて見いだした。これまでHOFの系統的な構築の報告例はきわめて少なかったが、本系では共通の水素結合モジュール (DoT) で種々の $\pi$ 共役構造を連結することによって、41~59%の空隙率をもつ一連の層状HOFの構築を達成した。さらにHOFの一粒の単結晶を用いたピコ秒蛍光分光により、その励起種の同定と発光メカニズムを解明した。また、構成

分子を $C_{60}$ と共結晶化することにより $C_{60}$ の2分子会合体が規則的に離散して包接されたHexNet積層結晶を得た。

## 2. きわめて安定な一連の同型HOFの構築

六つのカルボキシフェニル基を周囲に導入したヘキサアザトリフェニレン (HAT) 誘導体を用いて構築したHOFが、包接溶媒を除去した後も単結晶性の多孔質構造を維持し、300℃を超える耐熱性を示すことを明らかにした。受賞者は、この著しい安定性が、ねじれたHAT誘導体の形状相補的な積層様式「かみ合い積層」に起因すると着想し、異なる長さの周辺置換基をもつHAT誘導体を用いることで一連の比表面積 (521~1,394  $m^2g^{-1}$ ) とチャンネル空孔径 (0.6~1.8 nm) をもつ4種類の同形HOFを構築することに成功した。本成果は、カルボン酸の2量化のような単純な水素結合を用いても剛直で安定な永続的多孔性HOFを構築できることを証明するものである。

## 3. 複合機能性HOFへの展開

拡張 $\pi$ 共役構造にイミン性の窒素原子を共役させることで、分子のフロンティア軌道を変調でき、さらに金属カチオンやプロトンなどの化学刺激に対する応答性を分子に付与できる。受賞者は、ヘキサアザトリナフチレン骨格を有するヘキサカルボン酸を用いて、開口径0.6 nmのチャンネル空孔をもつHexNet積層HOFを構築した。このHOFを塩酸に曝露すると黄色から赤褐色へと変色し、蛍光発光も消光した。窒素原子のプロトン化が、 $\pi$ 共役系全体の電子状態に摂動を与えた結果である。このHOFは永続多孔性と酸に対する応答性を併せもつ複合機能HOFの初めての例となった。

また受賞者は、酸に対する可逆的な呈色応答のほかに、単結晶性に由来する異方的な蛍光発光、光誘起電荷移動、あるいは加圧に対する層状HOFの異方的な収縮応答などを明らかにした。これらは、多孔性に加えて光的・力学的・電子的な機能性を併せもつ複合機能性の多孔質分子結晶の潜在性を示し、新たな有機材料の分野の開拓につながる。

以上のように受賞者の一連の研究成果は国内外で高く評価されており、高分子学会学術賞に値するものと認められた。