

Accounts of Materials & Surface Research

Porous materials based on pillar-shaped macrocyclic compounds pillar[n]arenes

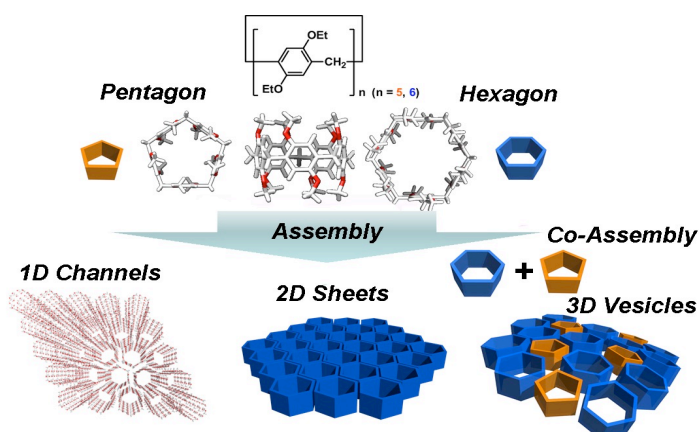
Tomoki Ogoshi^{a,b,*}, Takahiro Kakuta^a and Tada-Aki Yamagishi^a

^aGraduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, Japan

^bPRESTO, the Japan Science and Technology Agency (JST) 4-1-8 Honcho, Kawaguchi 332-0012, Japan

ogoshi@se.kanazawa-u.ac.jp

Pillar[n]arenes have high symmetrical pillar-shaped structures and high free volumes, making them good candidates for the preparation of porous materials for gas and organic vapor adsorption. Herein, we report pillar[n]arene-based porous materials. First, we discuss gas and organic vapor sorption ability of crystalline state pillar[n]arenes. Unexpected selective gate-opening behavior that depends on the alkane length and shape and color change by uptake of alkane vapors are reported. Second, we discuss construction of 2D sheets and 3D vesicles based on regular pentagonal and hexagonal structures of pillar[n]arenes. Our approach should offer a new way to construct 2D and 3D porous materials based on organic macrocyclic compounds.



Keyword: Pillar[n]arenes, 1D Channels, 2D Sheets, 3D Vesicles, Porous Carbons

Tomoki Ogoshi received his B.S. (2000), M.S. (2002), and Ph.D. degrees (2005) from Kyoto University under the supervision of Prof. Yoshiki Chujo. He was a JSPS postdoctoral research fellow (2005–2006) in the Graduate School of Science at Osaka University in the group of Prof. Akira Harada. In 2006, he moved to the Graduate School of Natural Science and Technology at Kanazawa University as an assistant professor (2006-2010). He was an associate professor (2010-2015) and was promoted to a professor at the same university at 2015. He works also as JST-PRESTO Researcher: PRESTO program "Hyper-nano-space design toward innovative functionality" from Oct. 2013 under the research supervisor of Prof. Kazuyuki Kuroda (Waseda University). He has received HGCS Japan Award Excellence 2010 (2011), The Chemical Society of Japan Award for Young Chemists (2012), The Cram Lehn Pedersen Prize in Supramolecular Chemistry; Royal Society of Chemistry (2013), The Commendation for Science and Technology by the Minister of Education, Culture, Sports, Science and Technology (2014), Nozoe Memorial Award for Young Organic Chemists (2016), Banyu Chemist Award 2016 (2016) and Lectureship Award MBLA 2016 (2017).



柱型環状ホスト分子 Pillar[n]arene を基にした超空間材料の創成

生越 友樹^{a,b,*}, 角田 貴洋^a, 山岸 忠明^a

^a 金沢大学大学院自然科学研究科

^b JST さきがけ

1. はじめに

ゼオライト・メソポーラスシリカ、金属-有機骨格体 (Metal Organic Framework (MOF)) / 多孔性配位高分子 (Porous Coordination Polymer (CPP))、及びカーボンナノチューブなどの無機物をベースとした物質群が、現在の空間空隙材料の主役である。これらの空間空隙を利用して、ガス・基質分子などの物質の貯蔵、輸送、分離、変換などが達成されている。その中で筆者らは、定まった空間を有する純粋有機の柱状環状ホスト分子 Pillar[n]arene の集合に基づく空間材料の創成を行ってきた。本稿では、有機化合物独自の反応性、機能付加、設計性を活かした柱型環状ホスト分子 Pillar[n]arene を基にした 1 次元チャンネル、2 次元シート、及び 3 次元ベシクル構造を有する超空間材料の創成について概説する。

2. 簡便に合成可能な新規正多角柱リング状分子“Pillar[n]arene”の開発

筆者らは、1,4-ジメトキシベンゼンとパラホルムアルデヒドとの反応において、1,2-ジクロロエタンを溶媒とした場合、正五角柱リング状分子“Pillar[5]arene”が高収率で得られることを見出した (Figure 1a)。¹⁾一般的に速度論的支配による環化反応では、環形成効率は極めて低い。一方 Pillar[5]arene では、溶媒の 1,2-ジクロロエタンが 5 員環形成のためのテンプレートとして働く。そのため熱力学的支配で環化反応が進行し高収率で Pillar[5]arene が得られた (Figure 1a)。合成の最適化により、安価な試薬から短時間 (3 分) で簡便な精製法 (再結晶) により 70 % 以上の高収率で Pillar[5]arene が得られた。そのため Pillar[5]arene は 2014 年に試薬として販売され、世界中の化学者に利用される新たな鍵化合物となっている。²⁻⁷⁾さらに筆者らは、嵩高いク

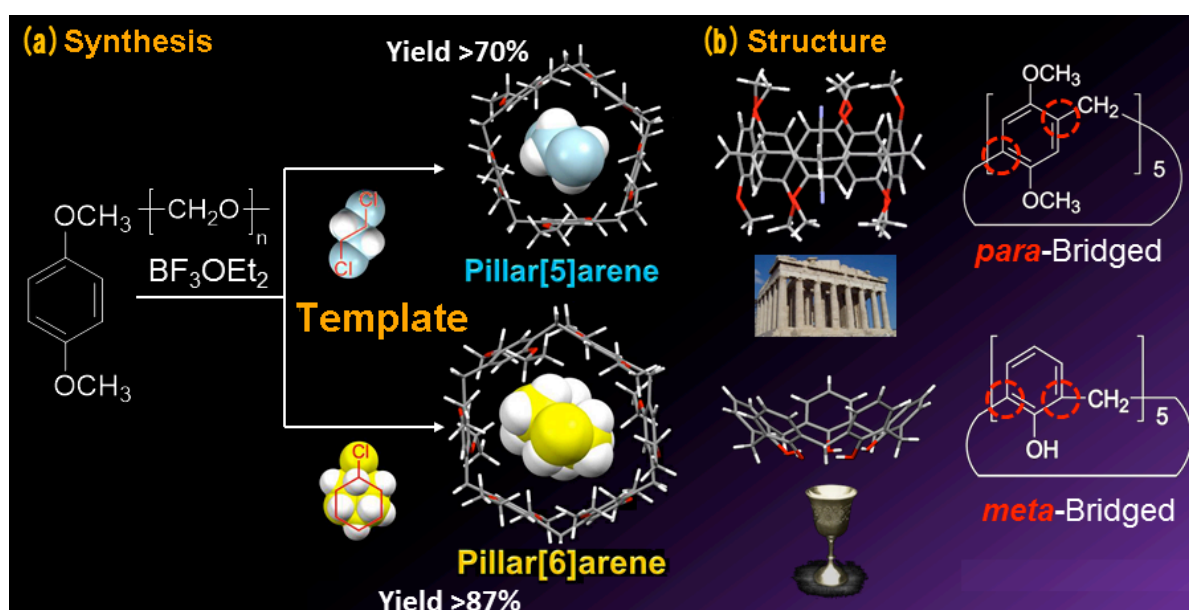


Figure 1. (a) Synthesis and (b) structure of pillar-shaped macrocyclic compounds “pillar[n]arenes”.

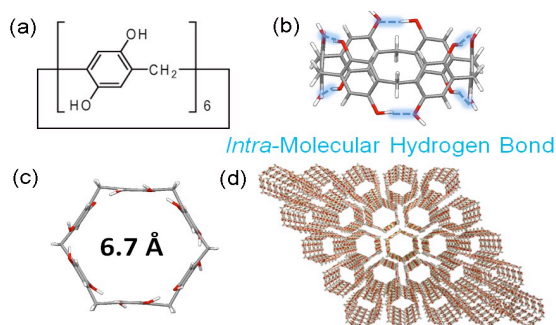


Figure 2. (a) Chemical and (b, c) X-ray single-crystal structures of per-hydroxylated pillar[6]arene **1**. The solvent (acetone) in the structure was removed. (c) View along the *c* axis.

ロシクロヘキサンをテンプレート溶媒として用いると、正六角柱リング状分子“Pillar[6]arene”が高収率で得られることも見出した。⁸⁾ 通常は同様の試薬を反応させると、ベンゼン環の斜め下の位置(メタ位)でベンゼン環ユニットが連結したお椀状のカリックスアレーン(Figure 1b)が得られる場合が多い。一方筆者らが合成したリング状ホスト分子は、真横(パラ位)でベンゼン環が連結(Figure 1b)していることから、Calix[*n*]arene のように杯状“Calix”ではなく、柱状“Pillar”である。正多角柱リング状ホスト分子は筆者らが初めて発見したため、筆者らはこの分子を新たに“Pillar[*n*]arene”と名付けた。¹⁾

3. 水素結合により安定化された1次元チャンネルを有する Pillar[6]arene 結晶のガス吸着

12 個の水酸基を有する Pillar[6]arene **1** (Figure 2a) は、水酸基が互い違いに分子内水素結合を形成し、6 角形の骨格が非常に安定化されている(Figure 2b)。さらにその 6 角形の骨格がヘキサゴナルな 2 次元シートを形成し、2 次元シートが *c* 軸方向に積みあがった 1 次元チャンネル構造を形成している(Figure 2d)。⁹⁾ 1 次元チャンネルの直径は Pillar[6]arene の 6.7 Å (Figure 2c) であり、その構造は水素結合で安定化されていることから、結晶化に用いたアセトンを除いても 1 次元チャンネル構造は安定であることが分かった。そ

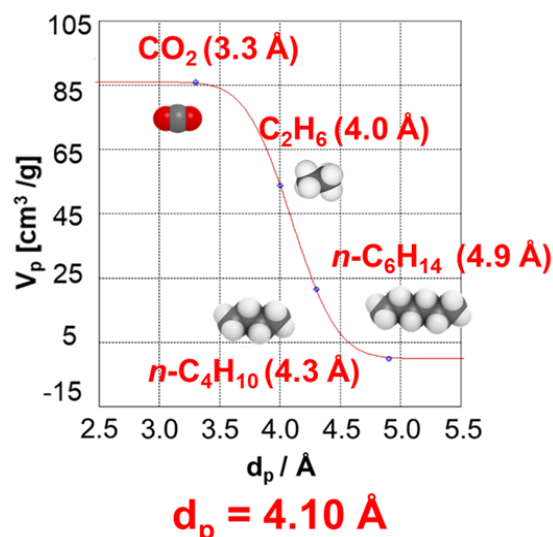


Figure 3. Micropore volumes (MV) of **1** estimated by the DA method, plotted against kinetic diameter (KD) of molecular probes.

こでガス・蒸気吸着材料として検討を行った。その結果、空孔サイズよりも小さなガス分子である二酸化炭素(3.3 Å)、窒素(3.7 Å)、ブタン(4.3 Å)を吸着できることが分かった。そこでさらに分子直径の大きなヘキサン(4.9 Å)、シクロヘキサン(6.7 Å)の蒸気吸着を行ったところ、これらの蒸気も吸着できることが分かった(Figure 3)。¹⁰⁾ 吸着質のサイズに依存した吸着量変化をプロットしたモレキュラープローブ法からは、サイズの小さな二酸化炭素やエタンの吸着量は大きく、サイズの大きなヘキサンやシクロヘキサンの吸着量は小さく、その変曲点から 1 次元チャンネル構造の空孔サイズは 4.10 Å と見積もられた。

4. 結晶状態の Pillar[5]arene を用いたアルカン分子の形状選択的分離

10 個のエトキシ基を有する Pillar[5]arene **2** (Figure 4) 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。空孔内部に有する溶媒分子を加熱真空処理を行うことで取り除き活性化した。活性化した Pillar[5]arene 結晶の蒸気・ガス吸着特性を調べたところ、ペンタン以上の直鎖アルカンガスを用いた場合、ある一定圧力で急激に吸着が生じた(Figure

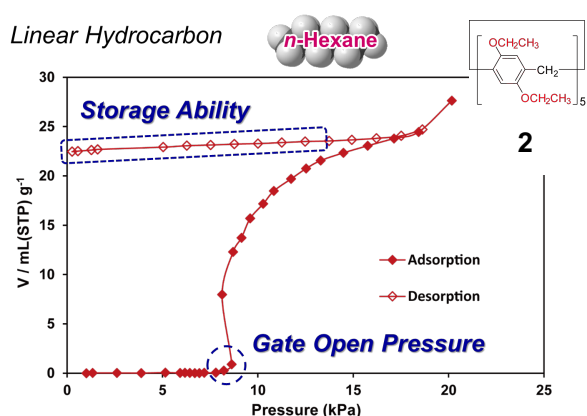
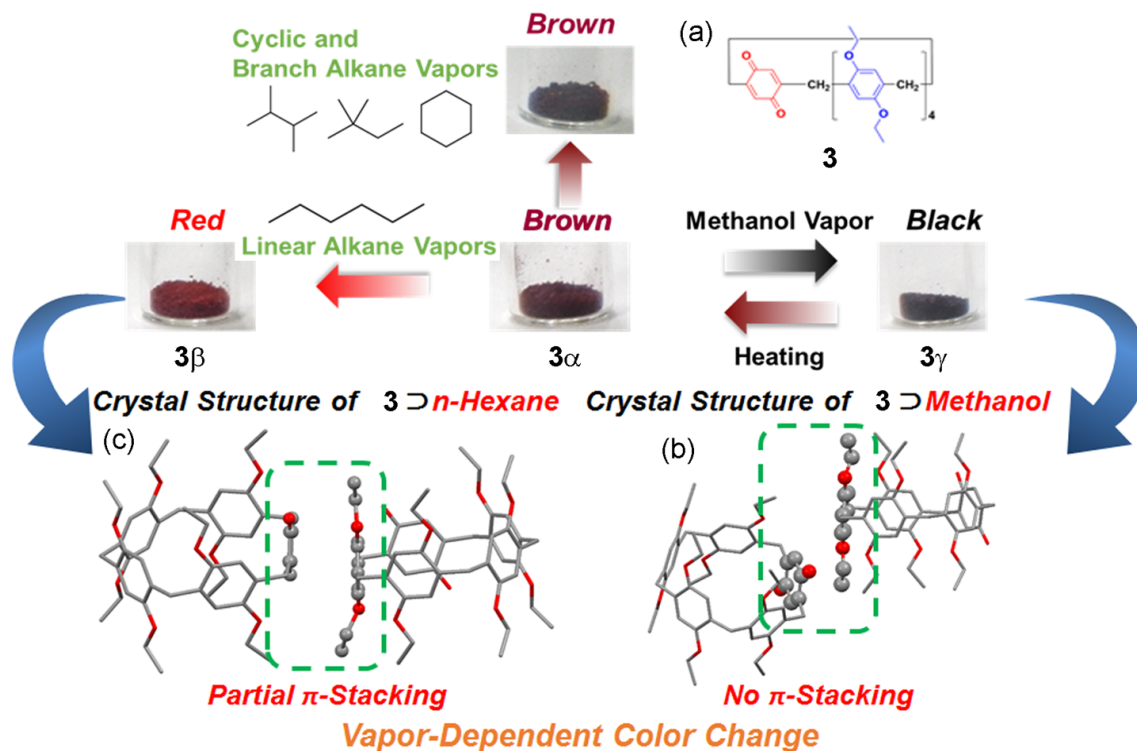


Figure 4. Sorption isotherms of activated crystals **2** towards gases and vapors of linear *n*-hexane at 25 °C. Solid symbols: adsorption; open symbols: desorption.

4). これは、CPP/MOF に見られるゲートオープン圧であり、直鎖アルカンを吸着させると、ゲートがオープンすることが分かった。一方で、環状のシクロヘキサン、分岐の 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。すなわち、アルカンガスの形状により、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。また脱着過程においては、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いという、大きなヒステリシスを示した。この原因を調べるために、**2** をヘキサンに溶解させ得られたヘキサン中 Pillar[5]arene **2** 錯体結晶を解析した。その結晶構造は、Pillar[5]arene の空孔内部にヘキサンが 1 分子包接されていた。またヘキサンの C-H 基のうち、8 つの C-H 基が Pillar[5]arene **2** 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、直鎖アルカンを安定に取り込んでいる要因であると考えられる。¹¹⁾ 直鎖アルカン吸着前後で、PXRD パターンは大きく変化することから、ゲートオープンに伴い、結晶構造転移していることが分かった。

Pillar[5]arene の骨格に、ベンゾキノン部位を導入したところ(**3**, Figure 5a)、1,4-ジアルコキシベンゼンは電子供与性分子であるために、電子受容性分子であるベンゾキノンへ電荷を供与し、それにより着色することが分かった。ゲスト分子を含んでいない活性化した状態で



は、茶色であった(3 α)。そこにアルカンガスを吸着させると、ゲートオープンによりアルカンガスを吸着した。直鎖のアルカンガスの場合、茶色から赤色に色変化した(3 β)。これより、これまでは色変化で検知が困難であったアルカンを検知することに成功した。また、分岐・環状アルカン分子は、Pillar[5]arene の空孔サイズよりも分子サイズが大きいために、分岐・環状構造のアルカンガス分子に曝しても、ほとんど吸着されないために色変化をしなかった。直鎖と、分岐・環状というわずかにサイズの異なるガス分子を選択的に吸着し、その吸着を色変化でアウトプットできることが分かった。直鎖・環状・分岐アルカンの混合ガスを用いた場合でも、選択的に直鎖アルカンのみを吸着し、色変化を示すこともわかった。すなわち、混合アルカンガス中に直鎖状アルカンが存在するかどうかを色変化で検知することも可能であった。一方、水酸基を有したメタノールガスを吸着させた際には、茶色から黒色へと色変化を示した(3 γ)。直鎖アルカンガスとは異なる色変化であったことから、吸着ガスが有する官能基を、変化後の色の違いによって見分けることができた。なぜこのような色変化を示すかについては、Pillar[5]arene **3** の分子構造中のベンゾキノンと1,4-ジアルコキシベンゼンの配向が重要であった。蒸気を含まない粉体 **3** に直鎖ア

ルカンガスが吸着すると、ゲートオープンに伴う結晶構造転移が起こり、ベンゾキノンと1,4-ジアルコキシベンゼンが配向した構造へと変化する。これにより、茶色から赤色への変色が生じることが分かった。メタノールガスの場合は、ベンゾキノンと1,4-ジアルコキシベンゼンが配向した構造を形成しないために、茶色から黒色へと異なる色変化を示した。¹²⁾

5. ヒドロキノンからなる Pillar[6]arene 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ーラスシートの合成

Pillar[6]arene は正六角柱構造であるため、2次元的にこの分子を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。Pillar[n]arene のアルコキシ基を脱保護することで、ヒドロキノンから構成される Pillar[n]arene を得ることができる。ヒドロキノンは酸化により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 (Figure 6)。Pillar[6]arene **1** は六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、六角柱構造が集積化した2次元ヘキサゴナルシート **4** 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、モノマーの Pillar[6]arene **1** は 4.10 Å、2次元シート **4** は 4.04 Å の空孔サイズを有していた。モノマ

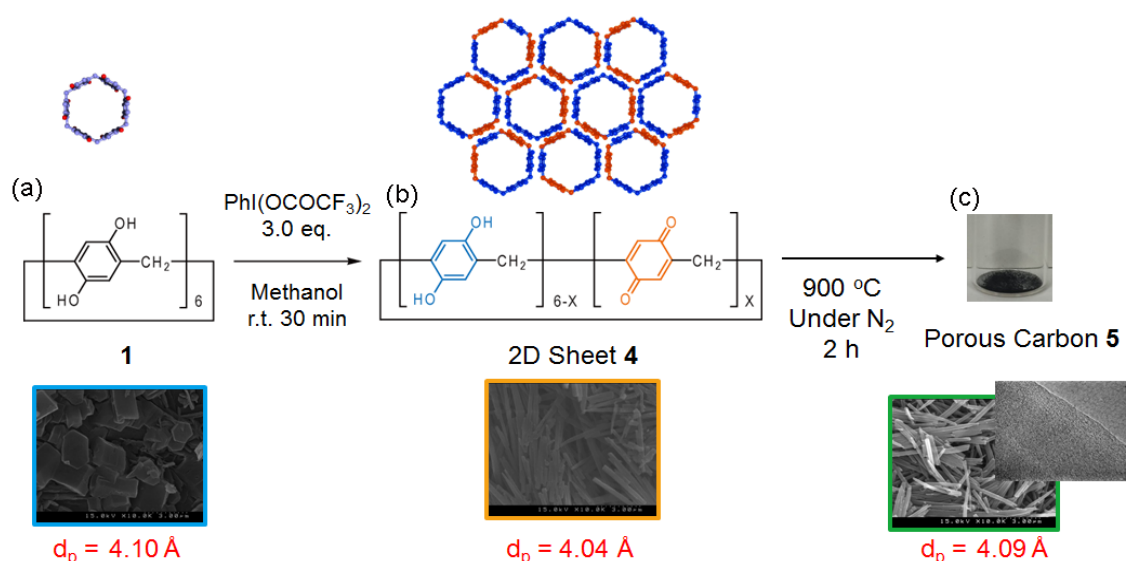


Figure 6. (a) Hexagonal structures of **1**. (b) 2D supramolecular polymerization by oxidation of hydroquinone units, and (c) porous carbon (**5**) prepared by carbonization of 2D sheet **4**.

ーである Pillar[6]arene **1** の空孔サイズを有する 2 次元シート **4** を形成していることが分かった。さらに 2 次元シート構造を焼成して、ポラスカーボンシート **5** の合成を行った。モレキュラープローブ法から焼成体 **5** 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た。焼成後もモノマーである Pillar[6]arene **1**、集合構造である 2 次元シート **4** と同様の空孔サイズを保持していることが分かった。通常は、無機の鋳型を用いてポラスカーボンは合成されるが、今回は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。¹³⁾

6. 6 角柱 Pillar[6]arene と 5 角柱 Pillar[5]quinone の共集合によるベシクル集合体の創製

6 角柱構造の Pillar[6]arene **1** を集積化させることで 2 次元シート **4** の形成に成功した。よ

り高次な集合体形成を目指し、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 Pillar[5]arene が 6 角柱構造の Pillar[6]arene 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 (Figure 7)。対称性の低い 5 角柱 Pillar[5]arene が 6 角柱 Pillar[6]arene 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 Pillar[5]quinone **6** を用いた。Pillar[6]arene **1** のみもしくは過剰の場合では、6 角柱分子 Pillar[6]arene **1** 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 Pillar[5]quinone **6** のみもしくは過剰の場合では、ファイバー構造を形成した。一方、組成をフラーレンの比 (Pillar[6]arene **1** : Pillar[5]quinone **6** = 20:12) で混合すると球状の集合体が得られた。TEM

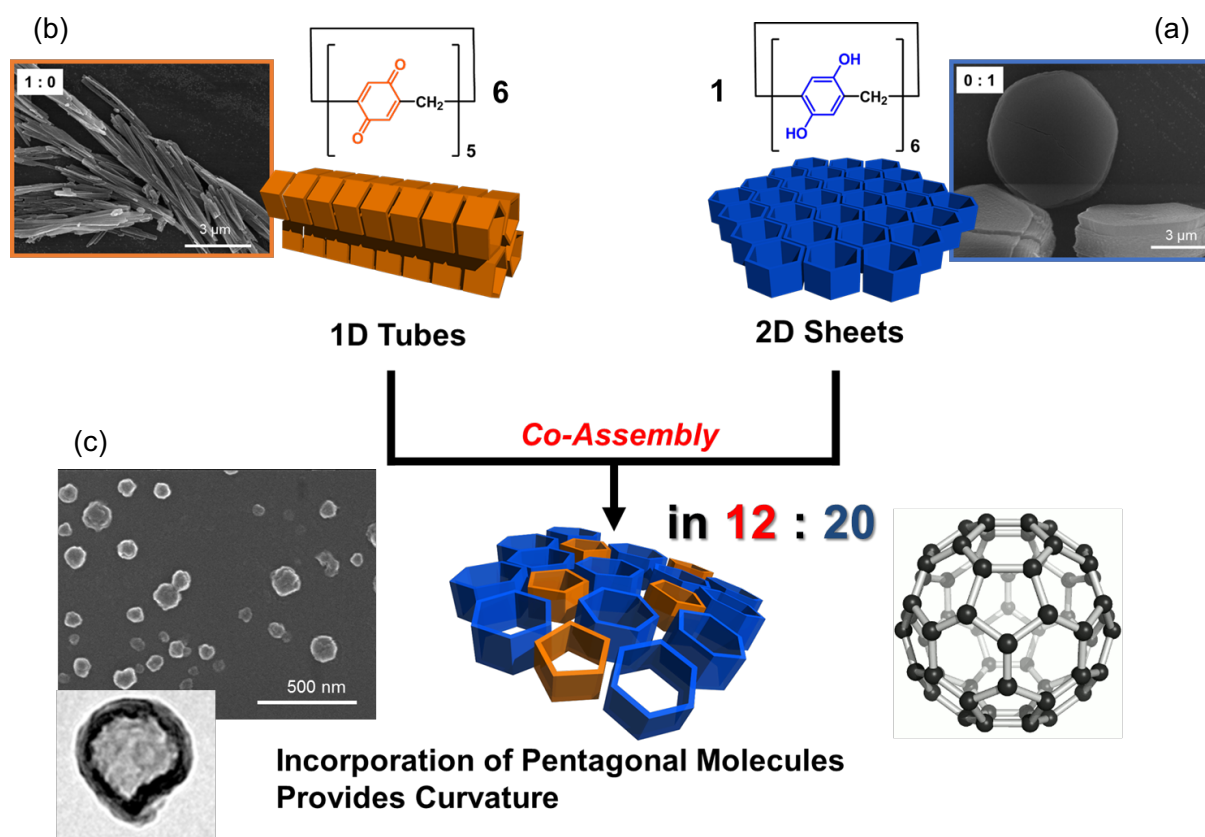


Figure 7. Proposed mechanism of (a) the 2D hexagonal sheet formation by assembly of pillar[6]arene **1**, (b) the tube formation by pillar[5]quinone **6**, and (c) the vesicle formation by co-assembly of cyclic pentagon pillar[5]quinones **6** with cyclic hexagon pillar[6]arenes **1**.

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。¹⁴⁾

7. おわりに

Pillar[n]arene は、i)高収率で得ることができ、ii)位置選択的に官能基導入を行うことができる、iii)柱状の構造であり、正 5 角柱分子 Pillar[5]arene、正 6 角柱分子 Pillar[6]arene という Pillar[n]arene 特有の対称性を有している。このような特徴を利用することにより、1 次元チャンネル、2 次元シート、3 次元ベシクル集合構造を得ることができた。このような幾何学的なデザインに基づく分子空間材料の創出は、次世代の空間空隙材料を生み出す1つの方向性になりえるといえる。

8. 謝辞

科学研究費(基盤研究 B 16H04130、新学術領域研究(π造形科学:電子と構造のダイナミズム制御による新機能創出) 15H00990、若手研究 A 25708022)金沢大学超然プロジェクトなどの諸研究費によって、上記研究は推進された。また、引用論文著者名に記されている多くの研究者との共同研究によるものであり、ここに謝意を表す。

参考文献

- 1) T. Ogoshi, S. Kanai, S. Fujinami, T. Yamagishi and Y. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5022–5023.
- 2) T. Ogoshi, T. Yamagishi and Y. Nakamoto, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 7937–8002.
- 3) Pillararene, T. Ogoshi, Ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2015.
- 4) T. Ogoshi, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **2012**, *72*, 247–262.
- 5) T. Ogoshi and T. Yamagishi, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 2961–2975.

- 6) T. Ogoshi and T. Yamagishi, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4776–4787.
- 7) T. Ogoshi and T. Yamagishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2013**, *86*, 312–332.
- 8) T. Ogoshi, N. Ueshima, T. Akutsu, D. Yamafuji, T. Furuta, F. Sakakibara and T. Yamagishi, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5774–5777.
- 9) Y. Ma, X. Chi, X. Yan, J. Liu, Y. Yao, W. Chen, F. Huang and J. L. Hou, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1532–1535.
- 10) T. Ogoshi, R. Sueto, K. Yoshikoshi and T. Yamagishi, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15209–15211.
- 11) T. Ogoshi, R. Sueto, K. Yoshikoshi, Y. Sakata, S. Akine and T. Yamagishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9849–9852.
- 12) Revised to *J. Am. Chem. Soc.*
- 13) T. Ogoshi, K. Yoshikoshi, R. Sueto, H. Nishihara and T. Yamagishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6466–6469.
- 14) T. Ogoshi, R. Sueto, K. Yoshikoshi, K. Yasuhara and T. Yamagishi, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8064–8067.