ピラー [n] アレーンを基にしたソフトクリスタルの開発

金沢大学大学院自然科学研究科 和田圭介

京都大学大学院工学研究科 加藤研一, 生越友樹

Keisuke WADA, Kenichi KATO and Tomoki OGOSHI: Development of Soft Crystals Based on Pillar [n] arenes

Porous materials with high surface areas are widely applied in industry from the viewpoint of separation, purification, and storage. Most reported porous materials are Metal–Organic Frameworks (MOFs), Porous Organic Polymers (POPs), and zeolites, which are macromolecular porous materials. On the other hand, we have been developing porous organic crystals based on pillar [n] arenes that we have developed originary. Since pillar [n] arenes have pores at the molecular level, it is clear which molecule is taken up. In addition to the selective uptake, functional groups can be easily introduced into pillar [n] arenes. With these characteristics, we have developed soft crystals that selectively take up vapors and show color or assembly state changes.

1. はじめに

蒸気分子の形状やサイズを見極め、選択的に取り込むことのできる多孔性有機結晶は新しい多孔質材料^{1)–3)}として急速な発展を遂げてきている。ゼオライトや金属–有機構造体(MOFs)などの高分子性多孔質材料^{4)–10)}とは異なり、溶液に可溶であるため分子レベルでのデザインが容易である点において新奇な材料開発を可能にする。

われわれの研究グループでは独自に開発した環状分子ピラー [n] アレーン^{11)–16)}を中心に新たな多孔性有機結晶を開発している(図1)。ピラー [n] アレーンは大環状分子であることから、その形状に基づいた空孔を内部に有する。この空孔は電子豊富な空間になっているため、ゲスト分子との間でCH/π相互作用が働き取り込むことができる。この取り込みには選択性が存在し、ゲスト分子が空孔にマッチしなければ取り込まれない。一方で、

空孔に適合するゲスト分子は取り込まれ、いわば「鍵と鍵穴」のような選択性を有する。特に、ピラー [n] アレーンはアルカン蒸気を高い選択性で取り込むことができる。アルカン蒸気はC-CとC-H結合しかもたないため、ホスト分子との相互作用は非常に弱い。非常に弱い刺激(ゲスト)であるアルカン蒸気を見極め選択的に取り込むことができるため、ピラー [n] アレーンは貯蔵や分離への応用展開が可能である。

このようなピラー [n] アレーンを用いた新たな多孔性有機結晶の開発の中で、本研究の重要な知見が単結晶構造解析により得られた。蒸気分子の取り込みと同時にピラー [n] アレーンの周期構造が巧みに変化することである。アルカン蒸気などの弱い蒸気刺激に応答し、結晶構造が変化するピラー [n] アレーンは「柔軟な結晶」であり、このミクロな刺激を利用した目に見える色の変化や状態変化などのマクロな変化への昇華を目指した。

図1 (a) ピラー [n] アレーンの構造式と結晶中の分子構造。(Chemical structures of calix [5] arene and pillar [5] arene and their molecular structures in crystals.) (b) 溶媒に依存したピラー [n] アレーンの合成スキーム。(Solvent-dependent synthesis of pillar [n] arenes.)

また、ピラー[n] アレーンは空孔のサイズをコントロールでき、化学修飾が容易であるなどの高いデザイン性を有している。このピラー[n] アレーン特有の加工しやすさを利用して、吸着ゲスト分子に合わせた材料づくりや、取り込みにより色調変化を示すクロミック材料の開発を行ってきた。

本稿では初めにピラー[n] アレーンの合成と構造について説明する。次にピラー[n] アレーン結晶を用いた蒸気分子の選択的分離、ゲスト蒸気の形状を見分け色変化を示すペイボクロミズムへの発展を中心に紹介する。

2. ピラー[n] アレーンの合成と構造

フェノールとアルデヒドを環化反応させると、メタ位でベンゼン環が連結した杯形の環状分子であるカリックス[n] アレーンが得られる。一方で、われわれの研究グループが合成したピラー[n] アレーンはその名のとおりの柱形“Pillar”の形状の環状分子であり、これはベンゼン環をパラ位で架橋したことに起因する(図1a)。このピラー[n] アレーンは対称性の高い美しい構造を有しており、分子内部に空孔を有する。この空孔が非常に電子豊富な空間であるため炭化水素分子などをCH/ π 相互作用を介して取り込む能力を有している。

一般に、環構造形成のためには、オリゴマーの段階で末端同士が結合する必要がある。この環化過程はポリマー化と競合するため、環化効率はさきわめて低くなる。われわれの研究グループでは1,4-ジメトキシベンゼンとパラホルムアルデヒドを反応させる際に、溶媒として1,2-ジクロロエタンを用いることで5員環分子であるピラー[5] アレーンが高収率で得られることを見出した(図1b)。¹¹⁾これは溶媒として用いた1,2-ジクロロエタンがテンプレート(鋳型)として働くためである。すなわち1,2-ジクロロエタンを取り囲むように1,4-ジメトキシベンゼンとパラホルムアルデヒドが反応することにより高収率で5員環ピラー[5] アレーンが得られる。さらに合成条件の最適化によって、安価な試薬を用いた

短時間反応(3分間)、簡便な精製方法(再結晶)により70%を超える高収率で合成することが可能となった。¹⁷⁾また、かさ高いクロロシクロヘキサンをテンプレート溶媒として用いると6員環分子であるピラー[6] アレーンが87%の高収率で合成できることも見出した。¹⁸⁾

3. ピラー[n] アレーン結晶を利用した分離

ピラー[n] アレーンは環状分子であることから、その形状に基づく空孔を内部に有しており、ゲスト選択的な取り込みを示す。特に溶液中でのホスト-ゲスト化学は盛んに研究されており、優れたサイズ選択性が明らかになっている。一方で、これらは環状分子とゲスト分子の両方が溶解した溶液中での場合がほとんどであり、固体/液体または固体/気体界面での取り込み能力はほとんど調べられてこなかった。実際に、物質の分離・精製が、液体から固体、気体から固体を取り出すといった手段で行われていることを考えると、溶液中よりもむしろ、固体/液体または固体/気体界面での分離能力が重要であるといえる。そのような背景の中で近年、ピラー[n] アレーン結晶を用いた蒸気分子の吸着材料が開拓された。このピラー[n] アレーン結晶は溶液状態と同様に優れたゲスト選択性を示すことがわかり、分離・精製の材料として応用が可能であった。

3.1 直鎖構造と分岐構造を見分けて取り込むピラー[n] アレーン結晶

ピラー[5] アレーンの結晶を加熱下真空乾燥させることにより、結晶内部の溶媒分子を取り除くことができる。この結晶に*n*-ヘキサンなどの直鎖構造を有するアルカン蒸気を曝露すると、定量的に蒸気を取り込んだ。一方で、2,2-ジメチルブタンや2,3-ジメチルブタンのような分岐構造を有する蒸気分子は取り込まないといった形状選択性を有していた(図3a)。¹⁹⁾これはピラー[5] アレーンの空孔サイズが約4.7 Åで、直鎖状のアルカン分子を取り込むが分岐構造を有する分子には適さないためである。この*n*-ヘキサン蒸気を取り込みを理解するため

図2 (a) ピラー[5] アレーンのヘキサン蒸気に対する吸着等温線。(Sorption isotherms of activated crystals of pillar [5] arenes towards *n*-hexane vapors.) (b) ピラー[5] アレーン結晶の蒸気吸着に伴う結晶構造転移。(Crystal structure transition of pillar [5] arenes after vapor exposure.)

に行った単結晶構造解析から, *n*-ヘキサン分子とピラー [5] アレーンとが8点でCH/ π 相互作用していることが明らかになった. これが*n*-ヘキサン蒸気を取り込む駆動力であると考えられる. さらに, 吸着等温線から吸着・脱着過程の詳細な挙動を確認すると, ある一定の圧力までは吸着を示さないが, 一定の圧力に達すると急激に*n*-ヘキサン蒸気を吸着することがわかった (図2a). これはゲートオープンというMOFなどの多孔質材料でみられる現象である.¹⁰⁾ また, 脱着過程では室温減圧下でも*n*-ヘキサンは放出されずに高い貯蔵能力を示すことがわかった.

この吸着に伴う重要な挙動に結晶構造の変化がある. ピラー [5] アレーンのゲスト分子を含まない結晶にアセトン蒸気, *n*-ヘキサン蒸気を曝露すると, 暴露前のゲスト分子を含まない結晶とは異なるPXRDパターンを示し, またそれぞれの蒸気によっても異なるPXRDパターンを示した. ゲストを含まない結晶 (ゲスト分子を含まない結晶の結晶構造は明らかとなっていない) から, ゲートオープンよりアセトン, *n*-ヘキサンをゲスト分子としてピラー [5] アレーンの空孔に取り込んだ結晶構造へと転移する.

アセトン蒸気を吸着させた場合は一次元にチャンネルを形成しており, *n*-ヘキサン蒸気を吸着させた場合は折れ曲がり構造であるヘリングボーン構造を形成することが

明らかになった (図2b). このようにピラー [n] アレーンは蒸気を取り込み前後で結晶構造が簡単に組み変わり, また蒸気の種類に応じて結晶構造が変化することがわかった.

ピラー [5] アレーンは直鎖状の分子を取り込む能力に長けているが, 分岐構造などのかさ高さのある分子は取り込むことができない. 空孔サイズがもう一段階大きいピラー [6] アレーンではどうだろうか. ピラー [6] アレーンの空孔サイズは約6.7 Åであり, より大きな形状を有するゲスト分子蒸気を吸着できると予想される. 実際にピラー [5] アレーン結晶のときと同様の手順により加熱下真空にして溶媒を取り除いたピラー [6] アレーン結晶を得た. この結晶にさまざまな種類のアルカン蒸気を曝露して吸着能力の有無を調べた. 結果はピラー [5] アレーン結晶とは対照的で直鎖状の蒸気は取り込めないが分岐状の蒸気は取り込まれることがわかった (図3a).²⁰⁾ われわれはこのピラー [6] アレーン結晶の分岐状構造に対する選択的な吸着を応用し, オクタン価の向上を行った. ガソリンの品質は, ガソリン中のイソオクタンと*n*-ヘプタンの混合物中のイソオクタンの体積比であるオクタン価で評価される. ただし, イソオクタンの沸点 (bp: 99°C) が*n*-ヘプタン (bp: 98°C) の沸点とほぼ同程度であるため, 蒸留法によるこれら2つのアルカンの分離は非常に困難である. 高オクタン価のガソリンを製造するには多くの製造プロセスが必要であるため簡便かつ高効率な分離法が求められている. 溶媒を取り除いたピラー [6] アレーン結晶に低オクタン価 (17) であるイソオクタンと*n*-ヘプタンの混合溶媒を蒸気として曝露するとイソオクタンを選択的に取り込むことがわかった. その後結晶を加熱することでイソオクタンを高オクタン価 (>99) で取り出すことが可能であった (図3b). このようにピラー [n] アレーン結晶を用いることでこれまでは困難であったアルカン混合物の形状選択的な分離が可能であった.

3.2 キシレン異性体を分離するピラー [n] アレーン結晶

芳香族炭化水素の分離は産業の観点から非常に重要であり効率的な分離手法が求められている. キシレンはフタル酸やフタルニトリルの前駆体であるため, 非常に有用な芳香族炭化水素である. 特にパラ位に置換基が存在するテレフタル酸はポリエチレンテレフタートの合成に使われるため最も需要が高い化合物である. そのため*o*-, *m*-, *p*-キシレンの分離・精製を行う必要があるが*o*-, *m*-, *p*-キシレンそれぞれの沸点はほとんど似通っているため蒸留法による分離・精製は困難とされる. 一方でピラー [6] アレーン結晶はその限定された空孔のために*o*-, *m*-, *p*-キシレンのわずかな構造の違いを見分けることができる. 実際に (*o*-キシレン:*m*-キシレン:*p*-キシレン = 1:1:1) 混合物の蒸気をピラー [6] アレーン結晶

図3 (a) ピラー [n] アレーン結晶の構造選択的吸着. (Guest-shape selective vapor uptake by pillar [n] arene crystals.) (b) ピラー [6] アレーンによるイソオクタン, *n*-ヘプタン混合物からのイソオクタン選択的吸着. (Highly pure isooctane uptake from isooctane and *n*-heptane mixtures using pillar [6] arenes as adsorbents.)

図4 ピラー[6]アレーンによるキシレン異性体分離。
(Highly pure *p*-xylene from xylene isomers and using pillar[6]arenes as adsorbents.)

に曝露すると*p*-キシレンを99.1%の割合まで精製することができた(図4)。²¹⁾ この結果は*p*-キシレンのみがピラー[6]アレーン結晶の空孔に入り込めるためではない。なぜなら*o*-キシレン、*m*-キシレンのどちらの蒸気を単体で曝露した際にも取り込みが確認されるためである。単結晶構造解析による結晶データと計算化学によりこれらは吸着時に形成される結晶の安定度の違いが選択性に差を反映していることを示した。すなわち(*o*-キシレン：*m*-キシレン：*p*-キシレン=1:1:1)混合物の蒸気をピラー[6]アレーン結晶に曝露すると、*p*-キシレンが吸着した状態が選択的に形成されることが示唆された。

3.3 長さを見分けるピラー[5]アレーン結晶

高分子量ポリマーは低分子量ポリマーと比較して、熱安定性や機械的特性の向上、高い結晶化度などの優れた特性を示す。そのため多分散ポリマーから高分子量ポリマーを分離・精製することが求められている。われわれは高分子量ポリエチレンオキサイド鎖(以下PEO鎖)をピラー[5]アレーン結晶を用いて分離・精製する手法を開拓した。²²⁾

PEO鎖は直鎖状の構造を有した高分子であるため、ピラー[5]アレーンの空孔内に入り込めるサイズである。しかしながら溶液中ではPEO鎖中の電気陰性酸素原子の存在によりホスト-ゲスト相互作用を示さない。そこでPEO鎖を溶融させたバルク中にピラー[5]アレーン結晶を浸漬させると、ピラー[5]アレーン結晶内へのPEO鎖の取り込みを観測することができた。さらに平均分子量がそれぞれ(1000, 4000, 6000, 10000)であるPEO鎖を混合し、ピラー[5]アレーン結晶に浸漬すると、高分子量である平均分子量10000の高分子量PEOが選択的に取り込まれることがわかった(図5a)。また、平均分子量がそれぞれ(1000, 4000, 6000)であるPEOを浸漬させた場合は、平均分子量6000の高分子量PEOが選択的に取り込まれることがわかった(図5b)。このようにピラー[n]アレーン結晶を用いることで形状だけでなくポリマーの長さに対しても分離・精製が可能であった。

高分子量体を選択的に取り込む

図5 ピラー[5]アレーンへの取り込み前後でのポリエチレンオキサイド鎖の高速液体クロマトグラフ。(Liquid chromatography traces of before and after uptake of PEO by pillar[5]arene crystals.)

4. ピラー[n]アレーン結晶のベイポクロミズム

上述のように、ピラー[n]アレーンは蒸気分子の形を見分け、取り込むといった高い形状選択性を有している。この特性を利用し、取り込みと同時に色変化を誘起することができれば、高い形状選択性を有したソフトクリスタルの開発が可能である。しかしながら分離・精製の際に用いたピラー[n]アレーン結晶は白色であるため、色変化を観測することは困難であった。ここで、目視による検知を目指しピラー[n]アレーンの官能基化を行った。官能基化によりピラー[n]アレーン結晶を色づけることで色変化を観測することを可能にした。

ここでは、ピラー[n]アレーンの空孔サイズや置換基をデザインすることで、蒸気の状態を色調変化や蛍光変化で観測するソフトクリスタルの進展について述べる。

4.1 蒸気に対する形状選択的な色調変化

ピラー[5]アレーンを酸化することで5つのユニットのうち1つのユニットがキノン構造になったピラー[5]アレーンを合成することができる(以下**1Q-P5A**とする)。この**1Q-P5A**は電子供与性である1,4-ジアルコキシベンゼンと電子受容性であるベンゾキノン部位を有するため、電荷移動錯体を形成し茶色に呈色する。この結晶に*n*-ヘキサン蒸気を曝露すると結晶の色が茶色から赤色に変化した。一方で、分岐構造を有する2,2-ジメチルブタンや2,3-ジメチルブタンや環状構造を有するシクロヘキサンを曝露しても、色変化は観測されない。これは空孔サイズに直鎖状のヘキサン分子が適しているためである。これによって、アルカン蒸気の形状を色変化で観測することが可能であった(図6)。²³⁾ さらに、アルカン蒸気分子だけでなくメタノールに対しても色変化を示し、蒸気曝露前後で茶色から黒色への変化が観測された。これらの色変化は蒸気を取り込みと同時に起こる結晶構造の変化に由来することが明らかとなった。*n*-ヘキサ

図6 1Q-P5Aを用いた形状選択的アルカン蒸気の吸着と色調変化。(Shape-selective alkane vapor adsorption and color change using 1Q-P5A.)

ン蒸気を取り込んだ場合とメタノール蒸気を取り込んだ場合の結晶構造では着色部位であるベンゾキノンと1,4-ジアルコキシベンゼンとの配向が大きく異なっていた。*n*-ヘキサン蒸気を吸着させた結晶ではベンゾキノンと1,4-ジアルコキシベンゼンが配向した構造をとっていた。一方でメタノール蒸気を吸着させた結晶ではベンゾキノンと1,4-ジアルコキシベンゼンが配向していないため異なった色変化を示した。さらに驚くべきことに、結晶の色は3週間後も安定であり、蒸気分子を安定に貯蔵することができる材料であった。

ピラー[5]アレーンを基にした1Q-P5Aでは直鎖状の蒸気分子に応答して色変化を示すが、かさ高い蒸気分子への応答は示さない。芳香族蒸気などのかさ高い蒸気分子にに応答し色変化を示すためには空孔サイズを大きくしたピラー[6]アレーンを基にした材料が期待される。そこで同様にピラー[6]アレーンを酸化することで6つのユニットのうち1つのユニットがキノン構造になったピラー[6]アレーンを用いた(以下1Q-P6Aとする)。1Q-P6A結晶は期待どおり、芳香族蒸気を取り込み色変化を示した。この分子の面白い点は、蒸気による色調変化であるバイポクロミズムだけでなく、すりつぶしによる色変化のメカノクロミズムを示すことである(図7)。²⁴⁾ 溶媒を除去した1Q-P6Aは暗赤色の固体であったがすりつぶすことにより明橙色へと変化した。そのため蒸気吸着させる前の固体の色をすり潰しの有無によって調整可能である。すりつぶし前の1Q-P6Aに対してベンゼン、シアノベンゼン、フルオロベンゼンの芳香族蒸気を曝露すると、暗赤色から明橙色への明瞭な色変化が観測された。一方で*p*-キシレン、安息香酸メチル、*p*-ジフルオロベンゼン蒸気を曝露した場合、色変化はほとんど見られなかった。そこで蒸気を曝露する前にすりつぶしによって明橙色に調整し、*p*-キシレン、安息香酸メチル、*p*-ジ

図7 バイポクロミズムとメカノクロミズムを併用することによる1Q-P6Aの明瞭な色調変化。(An obvious vapochromic color change obtained by combination of the vapochromic and mechanochromic behavior of 1Q-P6A.)

図8 P5enの構造式とアセトン蒸気および、エチルメチルケトン蒸気吸着後の結晶構造。(Chemical structure of P5en and crystal structures after adsorption of acetone vapor and ethyl methyl ketone vapor.)

フルオロベンゼン蒸気を曝露すると、明橙色から暗赤色への明瞭な色変化を観測することができた。以上のことから、メカノクロミズムを用いて始状態の色を調整することでさまざまな芳香族蒸気の吸着を目視で確認できる新たなバイポクロミックシステムを構築することができた。

4.2 蒸気に対する形状選択的な蛍光色変化

ピラー[5]アレーン結晶は蛍光発光を示さないため、蒸気に応答した蛍光色変化を観測するためには蛍光団を導入する必要がある。Huangらは蛍光団としてアントラセンを菌頭カップリングにより導入することで、蛍光発光を示すピラー[5]アレーン結晶(以下、P5enとする)を作製した(図8)。²⁵⁾ このP5en結晶を脱溶媒した結晶はアントラセン由来の黄色発光を示していた。このP5enの結晶に直鎖アルキルケトン蒸気を曝露すると吸着し、蛍光色が変化することがわかった。面白いことに、この

蛍光色変化は直鎖アルキルケトンのアルキル鎖長に依存しており、炭素数4-6の直鎖アルキルケトン蒸気に曝すと黄色から緑色へと大きな蛍光色変化を観測された。一方で、炭素数が3や7, 8の直鎖アルキルケトンに曝露すると明瞭な色変化は見られなかった。これは炭素数4-6の直鎖アルキルケトン蒸気曝露後の特異なアントラセンの配向が原因である。炭素数3の直鎖アルキルケトンが吸着した**P5en**結晶は黄色の蛍光発光を示す。これはアントラセン同士がH会合体を形成するためのエキシマー由来の発光である。一方で、炭素数4-6の直鎖アルキルケトン蒸気吸着後の**P5en**の結晶はアントラセン同士がJ会合体を形成しているためモノマー由来の緑色発光を示すことになる。このように、蛍光団をピラー[n]アレーンに導入することで蒸気刺激に応答して蛍光色を変化させることが可能である。

これまでのピラー[n]アレーン結晶を基にしたバイポクロミック材料はベンゾキノン構造による着色や蛍光団導入による蛍光色発現など、適切な置換基をユニットに導入しなければならなかった。一方でわれわれは、12個エチル基が付いた可視領域に蛍光を発しないピラー[6]アレーン結晶が特定の蒸気に曝されると青色蛍光が発現するターンオン型のバイポクロミック材料になることを見出した(図9).²⁶⁾ ピラー[6]アレーン結晶はその空孔サイズから芳香族蒸気を取り込むことができる。そこで種々の芳香族蒸気に対する吸着とそれに対する光学的応答を調査した。トルエン、*p*-キシレン、*p*-ジフルオロベンゼン、アニリン蒸気を吸着させたピラー[6]アレーン結晶の蛍光発光は吸着前の脱溶媒されたピラー[6]アレーン結晶とほとんど変化は見られず蛍光発光はオフ状態のままであった。一方で、シアノベンゼン、安息香酸メチル、ジビニルベンゼン蒸気を吸着させるとピラー[6]アレーン結晶は目視でも確認できる青色蛍光を発することがわかった。この蛍光発光のオン・オフの原因は蒸気吸着後の単結晶構造解析から得られた結晶構造と計算化学により説明される。トルエン、*p*-キシレン、*p*-ジフルオロベンゼン、アニリン蒸気を吸着させた

図9 ピラー[6]アレーンの芳香族蒸気吸着と蛍光発光変化。(Aromatic vapor adsorption and fluorescent color change of pillar [6] arene crystals.)

ピラー[6]アレーンの結晶構造は錯体比が1:1でピラー[6]アレーンが斜めの構造をとっていた。一方で、シアノベンゼン、安息香酸メチル蒸気を吸着させた結晶構造は蒸気分子を2分子捕まえた状態でピラー[6]アレーンは対称性の高い骨格を保っていた。この結晶構造を基にした計算化学により青色発光を示す要因を調査した。吸着したゲスト蒸気であるシアノベンゼンと安息香酸メチルは電子求引性基を有した電子受容性のゲスト分子である。これらが対称性の高い骨格を保ったピラー[6]アレーンの1,4-ジエトキシベンゼンと効率的な電荷移動錯体を形成できるため、青色発光を示すことが明らかとなった。また、ジビニルベンゼンを吸着した結晶構造は空孔外にジビニルベンゼンが存在していた。この場合にも上記のような電荷移動錯体を効率よく形成し、さらにジビニルベンゼン自体の平面性が結晶中において向上していることも青色発光を示すために重要な要因であると示唆された。

5. 蒸気と反応するピラー[n]アレーン結晶

一般に有機反応は溶液中で進行することが主であり、固体-気体間での反応は起こりづらい。そのため蒸気と反応を起こす有機結晶は限定的である。ピラー[n]アレーンは蒸気分子を吸着し安定に貯蔵することができる。そこで反応性のユニットをピラー[n]アレーン内に組み込めば、吸着された蒸気は反応性のユニットの近傍に存在するため、反応が起こりやすくなると予想される。Huangらは**1Q-P5A**結晶を吸着材とし、アミン蒸気を曝露することで**1Q-P5A**の反応性基であるベンゾキノン部位との反応を行った。^{27),28)} 真空中加熱の操作により脱溶媒した**1Q-P5A**結晶に種々の脂肪族アミン蒸気を曝露す

図10 (a) **1Q-P5A**結晶の吸着特性を利用した固相反応。(Solid-phase reaction utilizing the adsorption characteristics of **1Q-P5A** crystals.) (b) エチレンジアミン蒸気による蛍光性有機結晶への変換。(Conversion to fluorescent organic crystals by exposure to ethylenediamine vapor.)

ると環サイズに入り込める脂肪族アミンのみが反応した(図10a). また ^1H NMR測定やPXRD測定の経時測定を行うことで, 蒸気の吸着が完全に起こった後に蒸気分子との反応を確認した. これらの結果はピラー[5]アレーンの選択性をくっきりと反映したものであり, ピラー[5]アレーンの蒸気取り込み能力が重要な役割を担っていることが証明される. さらに興味深いことは, 脂肪族アミンの中でもエチレンジアミン蒸気を曝露したときに蛍光性の結晶が生成されることである(図10b). エチレンジアミン蒸気を曝露するとマイケル付加反応とそれに続く脱水反応により, ベンゾキノン部位が共役平面キノキサリンユニットに変換されるためである. その結果**1Q-P5A**はキノキサリン骨格を有するA1, A2, A3の3つに変換され, これらが結晶状態で蛍光を示す. 特筆すべきことは, これらはピラー[5]アレーンの骨格を有するために濃度消光が起こらないことである. ピラー[5]アレーン骨格がないキノキサリン構造は固体状態で蛍光発光を示さない. これは結晶状態での分子間同士の π - π 相互作用が密に働くためである. 一方でピラー[5]アレーン骨格が存在すると分子間に空間ができるため濃度消光が抑えられることがわかった. この蛍光発光結晶への変化を利用して**1Q-P5A**結晶はエチレンジアミンを種々の脂肪族アミンから検出することができる. エチレンジアミンに加えて, *n*-プロピルアミンや*n*-ブチルアミンなどの線状アルキルアミンおよび1,3-ジアミノプロパンや1,4-ジアミノブタンなどの線状アルキルジアミンを曝露した. その結果エチレンジアミンを曝露したときのみ蛍光性の結晶を形成し黄色く発光を示した. このようにピラー[n]アレーンの空孔をうまく利用することで, 困難であった結晶状態での反応, 検出が可能となった.

6. 蒸気により状態変化するピラー[n]アレーン

液体から固体になる状態変化は一般的に温度や圧力によって制御される現象であり, ほかの外部刺激によって変化を起こすためには特別な官能基を導入する必要がある. 例として, 光に応答する材料には光応答性のあるアゾベンゼンなどが導入される. 一方で, これまで述べたとおりピラー[n]アレーンはその吸着サイトを利用した蒸気刺激応答性を有する. この蒸気刺激応答性を上手に利用すれば液体・固体間の状態変化を実現する可能性がある.

側鎖に炭素数2のエチル基が12個付いたピラー[6]アレーンは融点が 100°C 以上の固体である. 一方で側鎖の炭素数を大きくしていくと融点が下がっていき, 炭素数6で液体となった. さらに炭素数を大きくすると融点は上昇するため炭素数が6のヘキシル基が付いたピラー[6]アレーン(以下**C6P6A**とする)だけが液体状態であった. また通常液体状態では秩序だった構造を取らな

図11 (a) アルキル鎖の長さに依存したピラー[6]アレーンの融点変化. (Melting point change of pillar[6]arenes depending on the length of the alkyl chain.) (b) 蒸気刺激に対する**C6P6A**の固液変化. (Solid-liquid changes of **C6P6A** to vapor stimulus.)

いが, **C6P6A**液体はヘキシル鎖が空孔内に入り込んだ低秩序層構造を形成していることが明らかとなった. この**C6P6A**に対してシクロヘキサン蒸気を曝露すると液体から固体へ状態変化を観測することができた(図11).²⁹⁾シクロヘキサン吸着後の**C6P6A**固体はピラー[6]アレーンどうしが層状態に配列しその上下にヘキシル基が互いに凝集することで層が縦方向にも配列した高秩序構造を形成していた. これにより液体状態では空孔内に存在していたヘキシル基がシクロヘキサンの取り込みにより空孔外に押し出され結晶化を促進したため固体化したと考えられる. またこの状態変化は空孔に適合した蒸気のみに応答する形状選択性や蒸気の吸脱着によって可逆的な変化を繰り返すサイクル性に優れていた. 以上のようにピラー[n]アレーンの吸着サイトを利用することで, 特定の形状の蒸気を状態変化により検出が可能な材料の創成に成功した.

7. おわりに

本稿ではピラー[n]アレーンを基としたソフトクリスタルの開発を記した. 分子レベルで形作られた空孔を利用することで高い選択性を有した材料開発が可能である. さらにピラー[n]アレーンの高いデザイン性を利用して蒸気刺激に応答した色変化や状態変化を観測することができる. このように明確に狙ったゲスト蒸気分子を認識し, 応答を示す材料の開発はソフトクリスタルの学理解明に大きな進展をもたらすと考えられる. また, このようなゲスト蒸気分子の取り込みによる動的な結晶構造変化を直接モニターしていくことができれば非常に興味深い. 今後の結晶学に期待される点であるといえよう. ピラー[n]アレーン結晶を用いた蒸気吸

着に関する研究は初めの報告から6年と歴史も浅く、発展途上の分野である。ピラー[n] アレーンの高いデザイン性から可能な分子設計は膨大に存在するため、ピラー[n] アレーン結晶を用いた新たなソフトクリスタルの開発が期待される。

文 献

- 1) T. Tozawa, J. T. A. Jones, S. I. Swamy, S. Jiang, D. J. Adams, S. Shakespeare, R. Clowes, D. Bradshaw, T. Hasell, S. Y. Chong, C. Tang, S. Thompson, J. Parker, A. Trewin, J. Bacsá, A. M. Z. Slawin, A. Steiner and A. I. Cooper: *Nat. Mater.* **8**, 973 (2009).
- 2) T. Mitra, K. E. Jelfs, M. Schmidtman, A. Ahmed, S. Y. Chong, D. J. Adams and A. I. Cooper: *Nat. Chem.* **5**, 276 (2013).
- 3) J. L. Atwood, L. J. Barbour, A. Jerga and B. L. Schottel: *Science* **298**, 1000 (2002).
- 4) M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosl, D. Vodak, J. Wachter, M. O'keeffe and O. M. Yaghi: *Science* **295**, 469 (2002).
- 5) Y. Inokuma, S. Yoshioka, J. Ariyoshi, T. Arai, Y. Hitora, K. Takada, S. Matsunaga, K. Rissanen and M. Fujita: *Nature* **495**, 461 (2013).
- 6) G. Férey, C. Mellot-Draznle, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble and I. Margiolaki: *Science* **309**, 2040 (2005).
- 7) J. Li, J. Sculley and H. Zhou: *Chem. Rev.* **112**, 869 (2012).
- 8) K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T. Bae and J. R. Long: *Chem. Rev.* **112**, 724 (2012).
- 9) S. Kitagawa, R. Kitamura and S. Noro: *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2334 (2004).
- 10) R. Kitamura, K. Seki, G. Akiyama and S. Kitagawa: *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 428 (2003).
- 11) T. Ogoshi, S. Kanai, S. Fujinami, T. Yamagishi and Y. Nakamoto: *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 5022 (2008).
- 12) T. Ogoshi, T. Yamagishi and Y. Nakamoto: *Chem. Rev.* **116**, 7937 (2016).
- 13) N. Song, T. Kakuta, T. Yamagishi, Y. W. Yang and T. Ogoshi: *Chem.* **4**, 2029 (2018).
- 14) T. Ogoshi and T. Yamagishi: *Chem. Commun.* **50**, 4776 (2014).
- 15) S. Fa, T. Kakuta, T. Yamagishi and T. Ogoshi: *CCS Chem.* **1**, 50 (2019).
- 16) T. Ogoshi, T. Kakuta, T. Yamagishi and Y. Nakamoto: *Angew. Chem. Int. Ed.* **58**, 2197 (2019).
- 17) T. Ogoshi, T. Aoki, K. Kitajima, S. Fujinami, T. Yamagishi and Y. Nakamoto: *J. Org. Chem.* **76**, 328 (2011).
- 18) T. Ogoshi, N. Ueshima, T. Akutsu, D. Yamafuji, T. Furta, F. Sakakibara and T. Yamagishi: *Chem. Commun.* **50**, 5774 (2014).
- 19) T. Ogoshi, R. Sueto, K. Yoshikoshi, Y. Sakata, S. Akine and T. Yamagishi: *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 9849 (2015).
- 20) T. Ogoshi, K. Saito, R. Sueto, R. Kojima, Y. Hamada, S. Akine, A. M. P. Moeljadi, H. Hirao, T. Kakuta and T. Yamagishi: *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 1192 (2018).
- 21) K. Jie, M. Liu, Y. Zhou, M. A. Little, A. Pulido, S. Y. Chong, A. Stephenson, A. R. Hughes, F. Sakakibara, T. Ogoshi, F. Blanc, G. M. Day, F. Huang and A. I. Cooper: *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 6921 (2018).
- 22) T. Ogoshi, R. Sueto, M. Yagyu, R. Kojima, T. Kakuta, T. Yamagishi, K. Doitomi, A. K. Tummanapalli, H. Hirao, Y. Sakata, S. Akine and M. Mizuno: *Nat. Commun.* **10**, 479 (2019).
- 23) T. Ogoshi, Y. Shimada, Y. Sakata, S. Akine and T. Yamagishi: *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 5664 (2017).
- 24) K. Wada, T. Kakuta, T. Yamagishi and T. Ogoshi: *Chem. Commun.* **56**, 4344 (2020).
- 25) Q. Li, H. Zhu and F. Huang: *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 13290 (2019).
- 26) T. Ogoshi, Y. Hamada, R. Sueto, R. Kojima, F. Sakakibara, Y. Nagata, Y. Sakata, S. Akine, T. Ono, T. Kakuta and T. Yamagishi: *Cryst. Growth Des.* **20**, 7087 (2020).
- 27) E. Li, K. Jie, Y. Zhou, R. Zhao and F. Huang: *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 15070 (2018).
- 28) E. Li, K. Jie, Y. Fang, P. Cai and F. Huang: *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 15560 (2020).
- 29) T. Ogoshi, K. Maruyama, Y. Sakatsume, T. Kakuta, T. Yamagishi, T. Ichikawa and M. Mizuno: *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 785 (2019).

プロフィール

和田圭介 Keisuke WADA
金沢大学大学院自然科学研究科
Graduate School of Natural Science and Technology,
Kanazawa University
〒920-1192 金沢市角間町
Kakuma-machi, Kanazawa, Ishikawa 920-1192,
Japan
専門分野：超分子化学
現在の研究テーマ：環状有機結晶の開発

加藤研一 Kenichi KATO
京都大学大学院工学研究科
Graduate School of Engineering, Kyoto University
〒615-8510 京都市西京区京都大学桂
Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510, Japan
e-mail: katok@sbchem.kyoto-u.ac.jp
最終学歴：2020年京都大学大学院理学研究科博士後期課程修了
専門分野：構造有機化学
現在の研究テーマ：新規π共役系の合成と集積化

生越友樹 Tomoki OGOSHI
京都大学大学院工学研究科
Graduate School of Engineering, Kyoto University
〒615-8510 京都市西京区京都大学桂
Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510, Japan
e-mail: ogoshi@sbchem.kyoto-u.ac.jp
最終学歴：2005年京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了
専門分野：超分子化学, 構造有機化学
現在の研究テーマ：分子空間化学
趣味：フルート演奏, 水泳