

松野環境科学賞授賞理由

専攻：環境物質科学専攻

受賞者：村田 千夏（ムラタ チナツ）氏

論文名

Anion- π interaction inside the polyanionic $\text{Mo}_{132}\text{O}_{372}$ cage with hydrophobic inner space.

著者名

Chinatsu Murata, Jaesob Shin, Katsuaki Konishi

掲載誌名、巻、ページ、掲載年

Chemical Communications, 59, 2441-2444 (2023)

<授賞理由>

持続可能な社会を実現するために、汚染化学物質を選択的に認識、捕捉、除去する材料の開発は必須であり、このために生体システムを模倣したホストゲストシステムに注目が集まっている。これまでに有機物を基盤として数多くのホスト化合物が合成され、任意の分子やイオンをゲストとして選択的に包接することができるようになってきた。しかしながら、こうした有機ホストは合成が煩雑で何ステップにもおよぶことが多く、さらに多様な配座、高次構造が可能であることから設計通りの性能を発揮できない場合もある。これに対して本研究では、堅牢な無機金属酸化物骨格を有する中空型巨大モリブデン酸化物クラスター（ $\{\text{Mo}_{132}\text{-L}\}$ （L：配位子））に注目した。この化合物は、かご状酸化物骨格の内部にナノサイズの中空空間が形成された特異な構造をとるが、骨格表面に存在するナノポアを通して内部空間と外部が通じており、外部から特定のゲスト化合物をとりこむことができる。さらに、内壁上には計 30 個の配位子（L）が配置されており、この設計を通じて内部環境の性質を調整することも可能である。

本論文では、水中での有機ゲストの捕捉現象の理解、機構解明を目指して、アセテート型のホスト $\{\text{Mo}_{132}\text{-L}\}$ （L = OAc）を用いて、水中にわずかに溶解した芳香族化合物の捕捉を検討している。一連の一置換ベンゼンをゲストに用いて水中での内包挙動を $^1\text{H-NMR}$ で追跡した結果、電子求引基が芳香環に直結した場合に内包活性が大幅に増大することを見出した。こうした電子求引性置換基が直結したベンゼン化合物においては分子全体が π 共役していることから、ホストと一置換ベンゼンゲストの芳香環の間における特異的な相互作用が想起されると提案している。DFT 計算を用いてゲスト分子の静電ポテンシャル分布を算出したところ、電子求引基を有する場合には総じて芳香環中央部に δ^+ 性が現れることが判明し、ホストと電子求引性基で置換されたベンゼンゲスト種との間には、分散力に加えてアニオン- π 相互作用がはたらき、結果として大幅な内包活性の向上を示したと推定している。一般にアニオン-

π 相互作用は電子欠乏性が極めて大きい芳香族特有の現象とされており、電子欠乏性がそれほど大きくない単純な一置換ベンゼンで観察された明確な傾向は、ポリアニオンである $\{\text{Mo}_{132}\text{-L}\}$ ホストのユニークな特性を示すものと言える。

このように本論文は、基礎科学的な新規性・独創性が高いだけでなく、環境保全を意識した基礎研究としても優れている。

以上のことから、本論文は、松野環境科学賞を受けるにふさわしい論文であると判断された。