

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：13901
研究種目：基盤研究(C) (一般)
研究期間：2019～2021
課題番号：19K05493
研究課題名(和文) サイズ選択的な物質移動を実現するナノチャンネル内包型ナノポーラス液晶の機能開拓

研究課題名(英文) Exploration of Nanoporous Liquid Crystals Realizing Size-selective Transporting Functional Materials

研究代表者
河野 慎一郎 (Kawano, Shin-ichiro)
名古屋大学・理学研究科・講師

研究者番号：10508584
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、分子構造を厳密に定義できる大環状化合物を用いて、カラムナー液晶の内部に捕捉したサイズ選択的なイオン伝導や、不均一触媒等の開発に繋がる精密分子配列を実現する分子組織構造の機能化を目指した。本研究成果により、「液晶性大環状化合物の部分構造であるサルフェンとリチウムイオンの結合構造およびその動的挙動の解明」、「ナノ空間をもつ金属錯体型フォルダマーの液晶特性の評価」、「大環状化合物を用いた二次元多孔性結晶の構築と空間サイズを利用した機能性分子の配列」に成功した。また、新奇な含窒素 拡張型共役系分子の開発に繋がる鍵化合物として、カルバゾールをポルフィリンに導入した環状化合物の開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発した液晶性大環状分子とその一連の化合物は、その自己集合構造により、一義的なサイズや化学的性質をもつ特異なナノ空間をもつ液晶物質や、二次元多孔性物質の創製に成功した。これらは、特異的にリチウムイオンを捕捉する分子構造の解明、フラーレンなどの機能性分子の分子認識と精密配列化を可能とした。本研究により、イオンを伝導するソフトな多孔性物質の創製、電子リソグラフィーを超える分解能でフラーレンの精密配列化を実現したものであり、多孔性ソフトマテリアルの機能化や新規特性を機能性界面の展望を大きく前進させたため、学術的に重要な意義があり、社会的にインパクトの高い研究成果といえる。

研究成果の概要(英文)：Well-defined nanospaces in nanoporous materials are of significant interests due to their promising applications such as separation, transportation, and specific chemical reactions. The molecular structure containing lithium and salphen, which are a part of the liquid-crystalline macrocycle, as well as the dynamic properties in solution of the molecule were investigated by X-ray crystallographic analysis and VT-NMR measurement. Furthermore, we successfully prepared periodic monolayer arrays of discrete C60s generated on an atomically flat Au(111) surface with the aid of a template adlayer. The template was a two-dimensional (2D) array of molecular pits prepared on an Au(111) surface through 2D crystallization of shape-persistent macrocycles composed of four carbazole and four salphens/Ni-salphens with a 1 nm hollow. The periodic pattern of C60s on the surface was thermally stable up to approximately 200 °C, even under ambient pressure.

研究分野：超分子化学、材料科学、ナノ構造

キーワード：液晶 大環状化合物 分子認識 ホストゲスト化学

様式 C-19、F-19-1、Z-19(共通)

1. 研究開始当初の背景

本研究では、サイズと形状が均一な分子サイズの空洞を持つ大環状化合物を用いることで、取り込まれる分子の分子ふるい効果や特異な反応性などの「ナノ空間内の特異性」および「空間配向性」をもつ分子組織の構築を目指した。このようなイオンや有機物質を吸着・輸送する物質を実現するには、イオンや分子を伝達する分子サイズの空間の化学的置換基の種類と空間的な配置が鍵となる。本研究により、液晶性大環状化合物の内部空間を活用したイオン伝導性をもつカラムナー液晶の開発や、ナノ細線構築を目指して高密度に機能性分子を配列させた分子界面の開発を行うことができる。

2. 研究の目的

液晶は、分子の一軸配向性を示しつつ流動性を示すため、大面積での薄膜形成や外部刺激に対して分子組織体を自在に配向制御することに優れた材料である。本研究は、サイズが均一な内部空間を持つ大環状化合物を用いることで流動性を持つ液晶の中に創り出したナノ空間内部に、物質輸送するナノ経路を構築する。申請者らが開発した大環状化合物は、環状構造の周辺にアルキル鎖を担持させた大環状化合物もしくは大環状金属錯体であり、その内部に厳密な分子サイズを持ったナノ空間を持つ。これらの大環状分子を用いて、「物質輸送能」や「サイズ選択性」、大面積での「分子配向制御」を実現するために、液晶性大環状化合物の自己集合により、ナノ空間の機能開拓を行うための分子組織を構築することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 申請者らは、予備的な実験結果として、リチウムイオンを内包した液晶性大環状化合物の調製に成功しており、それらがリチウムイオンを内包した状態でもカラムナー液晶組織を形成することを見出している。本研究では、液晶性大環状化合物のナノ空間内でのリチウムイオンの移動度に関する評価を行い、高度な配向性や異方的なイオン伝導を持つソフトマテリアルの創製を目指している。本研究では、カラムナー液晶性大環状金属錯体の構築法の開発と、これまでの研究で得られている大環状化合物の部分構造であるサルフェンとリチウムイオンの複合体の分子構造の解明を X 線構造解析および温度可変の NMR 測定から明らかにした。

(2) 申請者らは、Au(111)基板上で自己集合により二次元規則的に大環状化合物が周期構造を形成した単分子膜を構築することに成功した。本研究では、この単分子膜を鋳型として利用し、半導体特性をもつフラーレンなどの機能性分子を精密配列化することを走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いた実験により検討した。この単分子膜の調製が成功すれば、その組織構造を利用して、電解重合や高分子合成を行い、基板に対して垂直配向したナノレベルの分子ワイヤの構築が期待される。また、サレン錯体を利用したフォルダマーなどの超分子構造を構築し、それらの構造の内部空間を活用するためのソフトマテリアル開発も検討した。

(3) 環状化合物であるポルフィリンとその金属錯体は、広い π 平面に基づく特徴的な電子構造を持ち、メソ位の置換基や中心金属により光学特性、酸化還元特性、反応特性を調節することができる。これらをビルディングブロックとした新しい物質輸送材料の開発も検討した。これらのポルフィリンは、縮環反応等により π 拡張型分子に変換することで、電子やホール、イオン等の多様なキャリアを輸送する新しい電子物性を示す分子群を構築することも期待される。本

研究では、単結晶 X 線構造解析、電気化学測定、各種分光測定によってその特異な電子構造を評価した。

4. 研究成果

(1) ヒドロキシピリドン型配位子は Cu^{2+} イオンを高い結合定数で 2:1 錯体を形成することが知られている。そこで本研究では、角度構造を予備的なモデル計算より設計したヒドロキシピリドンを二つ有する共役性配位子を合成し、 Cu^{2+} イオンと溶液中で混合することで、配位子と Cu^{2+} イオンが 3:3 で大環状金属錯体を得た。また、この大環状金属錯体は、適切な側鎖を導入することで、ヘキサゴナルカラムナー状に集積した分子集合体を構築することが明らかとなった(*Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 4415)。

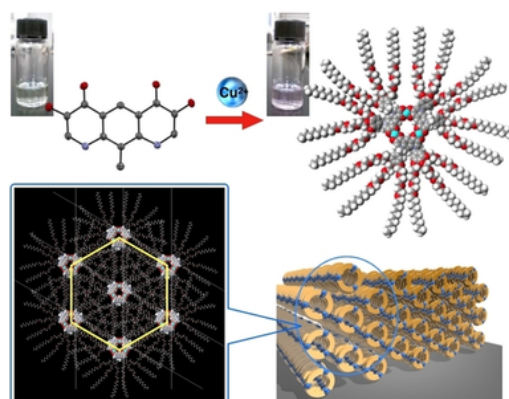


図 1. ヒドロキシピリドン型配位子を利用するカラムナー液晶性大環状金属錯体

(2) 本研究目的のために、サルフェン骨格をもつカラムナー液晶性大環状化合物とイオンの結合様式に関する分子レベルの知見は重要である。大環状化合物を構成するサルフェン部位をモデル化合物としてリチウムイオンとの複合化を行い、単結晶構造を得ることに成功した。特筆すべきことは、リチウムイオンを配位したサルフェンが二量化し、酸素原子とリチウムイオンによりキュバン型の構造を形成していた (*Inorg. Chim. Acta*, **2019**, *512*, 119894)。リチウムイオンとサルフェン部位の結合距離やその幾何構造を得られたことは重要である。また、リチウムとサルフェン部位の溶液中の動的な挙動を温度可変の NMR 測定から測定したところ、キラルな分子配向をもつリチウム-サルフェン錯体の二量体が動的にその鏡像異性体間で相互変換していることも明らかとなり、リチウムイオン伝導に関する有意義な知見が得られた。

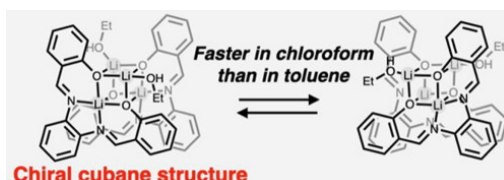


図 2. リチウムイオン伝導のメカニズム解明のために明らかとなったリチウム-サルフェンの部分構造の分子構造

(3) らせん状金属錯体型フォルダマーを用いたナノ空間をもつ液晶組織の構築：フォルダマーは、折り畳まれたらせん状の分子構造をもち、バネのような伸縮運動や、多重らせん形成、らせん状の内部空間における不斉認識など興味深い特性を示す超分子である。しかし、フォルダマーなどの複雑な分子構造を液晶組織の分子骨格に組み込んだ場合、その集合体中の分子構造を解析する手段は極めて限定される。本研究では、高輝度光科学研究センターの池本博士との共同研究により、集光性が高く、高輝度をもつシンクロトロン放射光を線

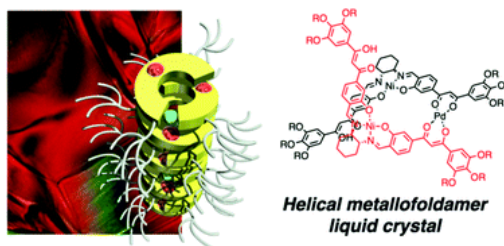


図 3. 内部にナノ空間を持つカラムナー液晶性を示す金属錯体型フォルダマー

源とした赤外分光測定 (SPRing-8, BL43IR) により、配向したカラムナー組織構造内部の配向したらせん状分子構造の評価を行い、金属錯体からなる液晶組織中で集積した分子の局所構造に関する解析を行った (*Chem. Commun.* **2022**, 58, 3274, **selected as an inside front cover**)。

(4) 大環状化合物を用いた二次元多孔性結晶の構築と機能性分子の配列: 本研究では、希薄溶液のキャスト法により、大環状化合物が

Au(111)基板の上で自己集合し、二次元周期的な構造を形成することを見出した。超高真空条件下における走査型トンネル顕微鏡 (STM) 観察により、大環状化合物が Au(111)基板上で約 4.1 nm の周期で二次元結晶を構築していることが明らかとなった。さらに、超高真空条件下、この二次元多孔性結晶の上にフラーレン C₆₀を真空蒸着することにより、その周期的に並んだ「孔」にフラーレンを捕捉させることで、フラー

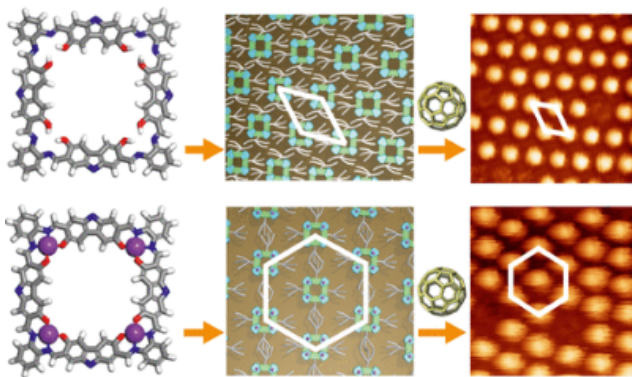


図 4. 二次元多孔性膜を形成する大環状化合物とその二次元構造を鋳型とするフラーレンの精密配列化

レンを二次元周期的に配列させることに成功した。驚いたことに、このフラーレンの周期構造は約 200 °C の高温や大気下でもその周期構造を維持することが明らかとなった (*J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 6749, **selected as a supplementary cover, highlighted in news: マイナビニュース TECH+** **2022 年 3 月 31 日**, 名古屋大学プレスリリース)。

(5) メタピリジル基をメソ位に導入した亜鉛ポルフィリンが溶液中で自己組織化により環状三量体を形成することを NMR 測定および蒸気圧浸透圧法から見出した。さらにポルフィリンのメソ位にフェロセンを導入した分子が、還元的消光が効率良く生じることを見出した。

(*Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 4053).

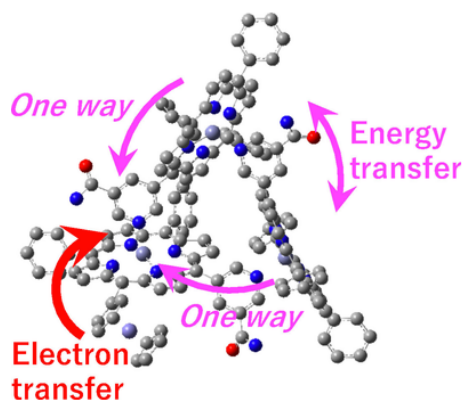


図 5. メタピリジル基をもつポルフィリン環状三量体

(6) 本研究では、全てのメソ位にカルバゾール誘導体の 9 位窒素原子を直接結合した新規ポルフィリンとその金属錯体を合

成し、単結晶構造解析と UV-vis 吸収スペクトル測定、TD-DFT 計算、サイクリックボルタンメトリーによる電子構造の特性評価を行った。X 線結晶構造解析から、カルバゾール部位はポルフィリン環に対してほぼ直交した分子構造をもつことが明らかとなった。また、この化合物をプロトン化した誘導体は、ピロールの窒素原子がジプロトン化され、ポルフィリン環が鞍型に歪む構造が明らかとなった。酸を添加した UV-vis 吸収スペクトル測定では、プロトン化によって 841

nm の近赤外領域に新たな極大吸収が現れた。この極大吸収はカルバゾールの軌道からポルフィリンの軌道への遷移に帰属された。サイクリックボルタンメトリーでも第一還元電位が正側に 0.76 V シフトしており、この大幅なレッドシフトは LUMO の顕著な安定化によるものであると示唆された。LUMO の安定化の理由として、プロトン化により分子の対称性が上がったことと、ポルフィリンがカチオン性になったため電子を受容しやすくなったためと考えられる (*Chem. Commun.* **2019**, 55, 2992)。

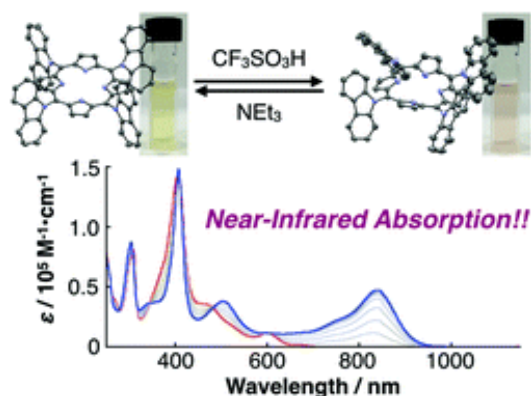


図 6. メソ位にカルバゾールをもつポルフィリンとその特異な分光特性

(7) (6)の研究により得られたメソ位にカルバゾール基を持つポルフィリンに Ni^{2+} および Zn^{2+} イオンを導入したポルフィリン金属錯体を合成した。これらの金属錯体は、中心金属イオンの構造によって、明確な集積構造の違いを生じ、特に Zn^{2+} 錯体では、水分子の脱離により太陽光として最も重要な可視領域(450-500 nm)で光吸収特性を変化させる環状色素として機能することが明らかとなった (*J. Porphyr. Phthalocyanines*, **2022**, 26, 140)。

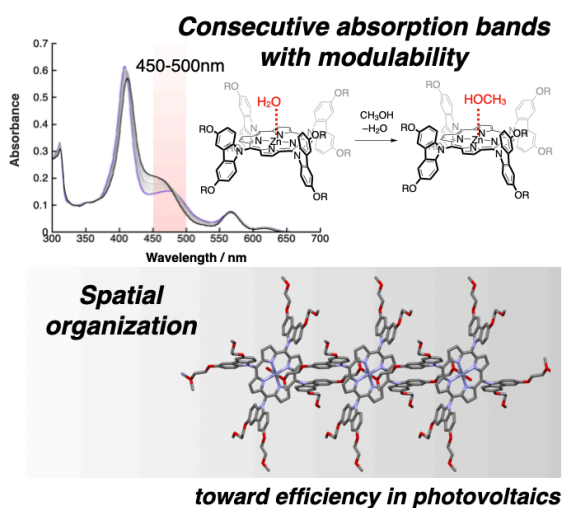


図 7. メソ位にカルバゾールをもつポルフィリン金属錯体と光吸収特性の変化および会合挙動の制御

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kawano Shin-ichiro, Nakaya Masato, Saitow Masaaki, Ishiguro Atsuki, Yanai Takeshi, Onoe Jun, Tanaka Kentaro	4. 巻 144
2. 論文標題 Thermally Stable Array of Discrete C ₆₀ on a Two-Dimensional Crystalline Adlayer of Macrocycles both in Vacuo and under Ambient Pressure	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 6749 ~ 6758
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c13610	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kawano Shin-ichiro, Narita Kazutaka, Ikemoto Yuka, Sasaki Ako, Tanaka Kentaro	4. 巻 58
2. 論文標題 Mesogenic discrete metallofoldamer for columnar liquid crystal	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 3274 ~ 3277
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CC00310D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Otsuki Joe, Okumura Takumi, Sugawa Kosuke, Kawano Shin-ichiro, Tanaka Kentaro, Hirao Takehiro, Haino Takeharu, Lee Yu Jin, Kang Seongsoo, Kim Dongho	4. 巻 27
2. 論文標題 A Light Harvesting/Charge Separation Model with Energy Gradient Made of Assemblies of Pyridyl Zinc Porphyrins	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 4053 ~ 4063
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202003327	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kawano Shin-ichiro, Kawada Sae, Matsubuchi Atsuya, Tanaka Kentaro	4. 巻 26
2. 論文標題 Metalloporphyrins substituted with <i>N</i> -carbazolyl groups quadruply at <i>meso</i> positions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Porphyrins and Phthalocyanines	6. 最初と最後の頁 140 ~ 146
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S1088424621501170	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kawano Shin-ichiro, Tomita Kyohei, Tanaka Kentaro	4. 巻 512
2. 論文標題 Structure and dynamics of a chiral cubanoid complex composed of lithium and salphen	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorganica Chimica Acta	6. 最初と最後の頁 119894 ~ 119894
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202003327	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 河野 慎一郎, 田中健太郎	4. 巻 25
2. 論文標題 巨大環状化合物をメソゲンとしたカラムナー液晶による流動性ナノ空間の構築	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 液晶	6. 最初と最後の頁 45-50
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 河野 慎一郎, 田中健太郎	4. 巻 69
2. 論文標題 液晶の中にナノ空間を創る	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 高分子	6. 最初と最後の頁 390-391
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kawano Shin ichiro, Ideta Kohei, Banno Tomohiko, Tanaka Kentaro	4. 巻 14
2. 論文標題 Liquid crystalline Metallomacrocycles Composed of Bis(hydroxypyridono)toluene Ligand and Cu ²⁺ Ions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry - An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 4415 ~ 4419
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201901323	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kawano Shin-ichiro, Kawada Sae, Kitagawa Yasutaka, Teramoto Rena, Nakano Masayoshi, Tanaka Kentaro	4. 巻 55
2. 論文標題 Near-infrared absorption by intramolecular charge-transfer transition in 5,10,15,20-tetra(N-carbazolyl)porphyrin through protonation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 2992 ~ 2995
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8CC09667H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 河野慎一郎	4. 巻 72-11
2. 論文標題 液晶の中のナノ空間開発	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 化学と工業	6. 最初と最後の頁 970-971
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計15件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Shin-ichiro Kawano, Masato Nakaya, Atsuki Ishiguro, Masaaki Saitow, Takeshi Yanai, Jun Onoe, Kentaro Tanaka
2. 発表標題 Generation of a Monomerically Dispersed C60 Monolayer Templated by a Two-Dimensional Crystal of Macrocycles
3. 学会等名 The 102nd CSJ Annual Meeting
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林 侑太, 河野 慎一郎, 田中 健太郎
2. 発表標題 8つのコラニユレンをもつ大環状金属錯体型分子レセプターによるフラレーンの包接
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 河野慎一郎, 瀧貴大, 吉水広明, 田中健太郎
2. 発表標題 大環状メソゲンカラムナー液晶内部に生成した孤立ナノ空間の Xe ガスをプローブとした ^{129}Xe -NMR 解析
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 河野慎一郎, 富田恭平, 吉尾正史, 田中健太郎
2. 発表標題 リチウムイオンを内包したカラムナー液晶性大環状化合物の配向制御
3. 学会等名 2020年日本液晶学会オンライン研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shin-ichiro Kawano, Takahiro Taki, Hiroaki Yoshimizu, Kentaro Tanaka
2. 発表標題 ^{129}Xe NMR Structural Analysis of Continuous Porosity of Columnar Liquid Crystal Composed of Stacked Macrocycles
3. 学会等名 The 101st CSJ Annual Meeting
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松淵 敦也・河野 慎一郎・田中 健太郎
2. 発表標題 メソ位をカルバゾールで修飾したポルフィリンを基にした縮環型p拡張ポルフィリンの合成とその電子構造
3. 学会等名 錯体化学会 第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松淵 敦也・河野 慎一郎・田中 健太郎
2. 発表標題 テトラ(N-カルバゾリル)ポルフィリンを基にした含窒素 拡張ポルフィリンの合成とその電子構造
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小林 侑太・河野 慎一郎・田中 健太郎
2. 発表標題 8つのコラニユレンをもつ大環状金属錯体型フラレンレセプター
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuta Kobayashi, Shin-ichiro Kawano, Kentaro Tanaka
2. 発表標題 A metallomacrocycle tethering eight corannulenes and the host_guest interaction with C60
3. 学会等名 The 4th IRCCS International Symposium: 'Multidimensional control over material structure and function' (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 河野慎一郎、田中健太郎
2. 発表標題 コラムナー液晶性大環状化合物を用いたナノ空間開拓
3. 学会等名 第23回 液晶化学研究会シンポジウム(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 河野慎一郎、田中健太郎
2. 発表標題 大環状化合物の自己組織化を利用した有機超分子マテリアルの開発
3. 学会等名 福岡工業大学、第26回 FIT-ME セミナー（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 河野慎一郎、坂田卓也、田中健太郎
2. 発表標題 ポルフィリンを包接する巨大環状化合物のホスト-ゲスト化学と カラムナー液晶性の評価
3. 学会等名 2019年日本液晶学会討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shin-ichiro Kawano, Takuya Sakata, Kentaro Tanaka
2. 発表標題 Host-Guest Interaction and Columnar Liquid Crystalline Behavior of Giant Macrocyclic that Can Accommodate Metalloporphyrins
3. 学会等名 The 69th Conference of Japan Society of Coordination Chemistry
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Atsuya Matsubuchi, Shin-ichiro Kawano, Kentaro Tanaka
2. 発表標題 Synthesis of β -Expanded Porphyrin Derived from Tetra(N-carbazolyl)porphyrin
3. 学会等名 日本化学会第100回春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Atsuya Matsubuchi, Shin-ichiro Kawano, Kentaro Tanaka
2. 発表標題 Synthesis of β -Expanded Porphyrin Derived from Tetra(N-carbazolyl)porphyrin
3. 学会等名 日本化学会第100回春季年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 錯体化学会（分担執筆）	4. 発行年 2019年
2. 出版社 朝倉書店	5. 総ページ数 1000
3. 書名 錯体化合物事典	

1. 著者名 執筆者:59名、技術情報協会（分担執筆）	4. 発行年 2021年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 676
3. 書名 NMRによる有機材料分析とその試料前処理、データ解釈	

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>https://supra.chem.nagoya-u.ac.jp/members/kawano/</p> <p>Researchmap https://researchmap.jp/7000016501</p> <p>ResearchGate https://www.researchgate.net/profile/Shinichiro-Kawano</p>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------