

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05473

研究課題名(和文) ナノポーラス液晶を鋳型とする機能性ナノ周期組織の創製

研究課題名(英文) Functional Nanostructure Fabricated by Template Method Utilizing Nanoporous Liquid Crystals

研究代表者

河野 慎一郎 (Shin-ichiro, Kawano)

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) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：液体の「流動性」と固体の「異方性」を併せ持つ液晶の中に、特定のサイズや形状、化学的性質を持つ空間を創出することすることで、外部刺激に応じて鋭敏かつ可逆的に応答するソフトなポーラス材料として新規な機能性材料を生み出すことが期待される。本研究では、一義的な空孔を持つ液晶性大環状金属錯体からなるチューブ型超分子組織を鋳型として、固体基板上に自在かつ高度に配向組織化した半導体性ナノ構造を構築し、数10-6mから数mmの広範囲なドメインで周期構造を持つ分子組織の構築を行った。その結果、液晶性チューブ型超分子組織の内部空孔の拡張や、大環状化合物を用いた2次元ナノ周期構造の構築に成功した。

研究成果の概要(英文)：Designable and programmable molecular nanospaces hold promise for molecular system to control chemical events, such as recognition, storage, arraying, transportation, and reaction of molecules. We have devoted ourselves to exploring thermotropic columnar liquid-crystals composed of macrocycles with a large cavity via efficient cyclization such as imine-formation and metal-coordination. 1. A giant macrocyclic mesogen composed of diindolocarbazole and salphen has been synthesized as the compound having largest discrete inner space of any thermotropic columnar liquid crystal composed of macrocyclic mesogens. 2. The copper-containing 3:3 metallomacrocyclic with the appropriate side chains exhibited thermotropic columnar LC phases in which the columns were arranged in rectangular arrays over a wide temperature range. 3. We have investigated dynamic properties of a columnar LC macrocycle using solid-state NMR. 4. A 2D crystalline nanoporous network composed of LC macrocycle was obtained.

研究分野：機能物性化学

キーワード：液晶 大環状化合物 自己組織化

1. 研究開始当初の背景

液晶の中にナノ空間を構築する一つの方法として、大環状化合物を一次元に積み上げることで形成するカラムナー液晶の中心にナノチャンネルを構築する方法が挙げられる。例えば、Moore ら (*J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2655)、Höger ら (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3030)、Aida ら (*J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13767)は、それぞれ独立した研究として、カラムナー液晶性を示す、1 nm 前後の空孔を持つ共有結合性大環状化合物を報告している。しかし、依然としてその環内部の機能化や、柔軟なナノ空間を構築する大環状化合物を合理的かつ効率良く合成する方法は確立していない。申請者は、これまでの研究で可逆的な配位結合やイミン形成反応を利用する自己組織化法により、0.5 ~ 1 nm のサイズの空孔を持つ大環状化合物を選択的かつ高収率で合成することに成功し、それらが液晶性を示すことを明らかにした。

2. 研究の目的

液体の「流動性」と固体の「異方性」を併せ持つ液晶の中に、特定のサイズや形状、化学的性質を持つ空間を創出することで、外部刺激に応じて鋭敏かつ可逆的に応答するソフトなポラス材料として新規な機能性材料を生み出すことが期待される。本研究では、一義的な空孔を持つ液晶性大環状金属錯体からなるチューブ型超分子組織を鋳型として、固体基板上に自在かつ高度に配向組織化した半導体性ナノ構造を構築し、数 μm から数 mm の広範囲なドメインで周期構造を持つナノ細線型デバイスとして開発することを目的とする。

3. 研究の方法

初年度は、カラムナー液晶性を示す大環状化合物と大環状金属錯体を合成し、基板上での液晶分子の配向組織の制御を検討し

た。また、走査型プローブ顕微鏡を利用して、大環状化合物や平滑な基板上での分子組織構造の観察も行った。当研究で利用している斜入射 X 線回折実験によっても評価し、カラム状分子組織が水平配向にカラムを配向させているか評価した。また、ナノポラス液晶内部についての多様化を検討するために、サイズや化学的性質の異なる空孔を持つ大環状化合物の合成や、それらの組織化についても同時に検討を進めた。この時、X 線回折実験や偏光顕微鏡観察、DSC 測定を通して総合的に液晶性の評価を行いながら、ナノ空間として、どのような構造をしているかについても興味を持たれるため、X 線回折や固体 NMR 等を用いて解析し、特に空孔サイズやその温度依存性についても検討した。

4. 研究成果

1). 大環状骨格に、サレン配位子とジベンゾチオフェンからなる多核型大環状金属錯体が、金属イオンの種類によって、液晶性や集積構造を制御できることを見出した。また、モデル化合物の単結晶構造解析からも、大環状化合物の環状骨格が遷移金属イオンの種類やサイズによって、分子レベルで平面性を向上させることが明らかとなり、それによりマクロな分子集合体である液晶の物性を制御することに成功した (S. Kawano, T. Hamazaki, A. Suzuki, K. Kurahashi and K. Tanaka, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 12371)。

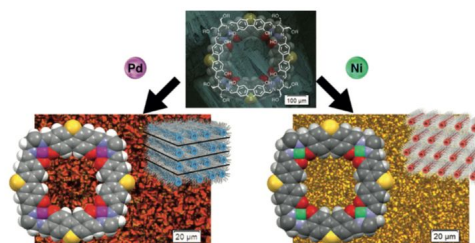


図 1. 金属イオン周りの原子レベルの構造・性質の違いを利用して、マクロな性質を変える液晶性大環状化合物

2) . ヒドロキサム酸を二つ有するナフタレン誘導体と銅二価のイオンから 3 : 3 の大環状金属錯体を効率良く得ることに成功した。この大環状金属錯体が、ラメラ構造を持つ液晶を形成することを明らかとした(S. Kawano, H. Inada, and K. Tanaka, *Chem. Lett.* **2016**, 45, 1105)。

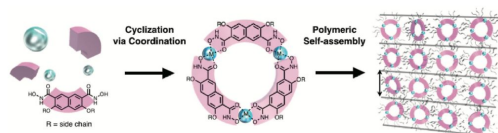


図 2. ヒドロキサム酸を持つナフタレン型配位子と、銅二価のイオンからなる 3:3 の大環状金属錯体とそのラメラ型液晶

3) . カルバゾールサルフェンからなる液晶性大環状化合物の温度可変の固体 NMR 測定を行うことで、相転移と共に大環状化合物の環状構造の運動性の変化が劇的に変化している様子をとらえることに成功した(S. Kawano and K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2017**, 90, 826)。

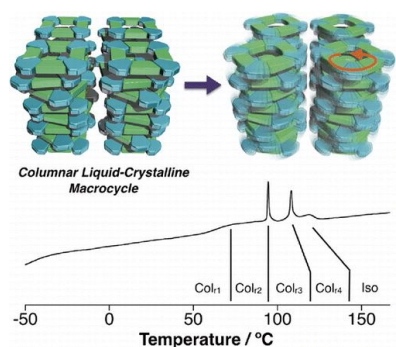


図 3. 温度可変固体 NMR を用いたカラムナー大環状化合物の動的構造評価

4) . 本基盤研究以前の研究で得られた分子設計指針を基に、カルバゾールのπ 共役性を拡張したジインドロカルバゾールを環状構造の構成部位として利用することで、2.5 nm の内部空孔を持つ大環状化合物を合成することに成功した。この大環状化合物は適切な側鎖を導入することにより、サーモトロピックなカラムナー液晶性を示すことが明らかとなった。この液晶性巨大環状化

合物は、2.5 nm の巨大な内部空孔を持つことが走査型トンネル顕微鏡 (STM) から明らかとなり、カラムナー液晶としては現時点で世界最大の大きさであり、タンパク質なども内包することができる大きさを持つことが明らかとなった。(S. Kawano, M. Kato, S. Soumiya, M. Nakaya, J. Onoue and K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 167, Highlighted in News Paper: 日刊工業新聞 2018 年 1 月 5 日, Highlighted in News Paper: 日経産業新聞 2018 年 1 月 9 日)

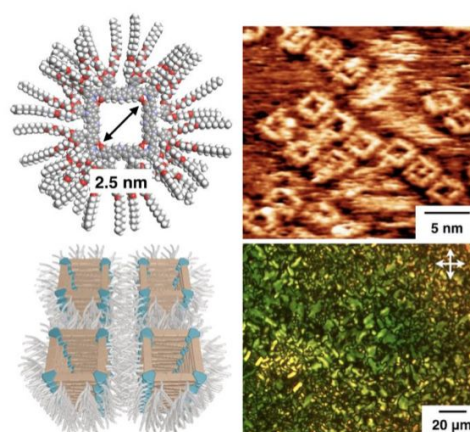


図 4. 世界で最も大きいサイズの孔を持つカラムナー液晶性巨大環状化合物

5) . 本基盤研究の前半で、ラメラ構造を持つ液晶相を形成する大環状金属錯体を報告した。本研究では、液晶の組織構造として、ラメラ構造からより秩序性の高いカラムナー構造を構築するためには、大環状化合物のメソゲン部位とアルキル側鎖との効果的な相分離が必要であると考えた。そこで、9,10-ジフェニルアントラセン構造を持つ配位子を用いて二価の金属イオンとの自己組織化により大環状化合物を得た。またその一連の化合物の中で、サーモトロピックなカラムナー液晶を形成する大環状金属錯体を得ることに成功した。(S. Kawano, T. Murai, T. Harada, K. Tanaka, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 3913.

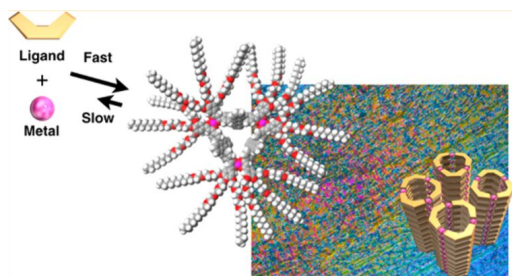


図 5. 配位結合性による自己組織化によって形成するカラムナー液晶性大環状化合物

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 7 件)

1. S. Kawano, T. Murai, T. Harada, K. Tanaka, "Columnar Liquid Crystalline Macrocycles Synthesized via Metal Ion-Assisted Self-Assembly" *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 3913. 査読有
2. S. Kawano, M. Kato, S. Soumiya, M. Nakaya, J. Onoe, K. Tanaka, "Columnar Liquid Crystals from a Giant Macrocyclic Mesogen" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 167. 査読有
Highlighted in News Paper: 日刊工業新聞 2018年1月5日
Highlighted in News Paper: 日経産業新聞 2018年1月9日
日本の研究.com プレスリリース: <https://research-er.jp/articles/view/66683>
名古屋大学 プレスリリース
3. S. Kawano, "Construction of Nanospace in Macrocyclic Columnar Liquid Crystals" *高分子*, **2017**, *66*, 276. **Hot Topics** 査読有
4. S. Kawano, K. Tanaka, "Solid-State NMR Study of Dynamic Properties of a Columnar Liquid Crystalline Macrocyclic" *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2017**, *90*, 826. 査読有
5. S. Kawano, H. Inada, K. Tanaka, "Self-Assembled Synthesis and Liquid Crystalline Property of Metallomacrocyclic Composed of Naphthalenedihydroxamate and Cu²⁺ Ion" *Chem. Lett.*, **2016**, *45*, 1105. 査読有
6. S. Kawano, T. Hamazaki, A. Suzuki, K. Kurahashi, K. Tanaka, "Metal-Ion-Induced Switch of Liquid Crystalline Orientation of Metallomacrocyclics" *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 15674. 査読有
(Selected as a Frontispiece)
7. S. Kawano, Y. Ishida, K. Tanaka, "Columnar Liquid-Crystalline Metallomacrocyclics" *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 2295. 査読有

[学会発表](計 14 件)

1. S. Kawano, C. Kobayashi, K. Tanaka, Inclusion of Tetraalkylammonium Ions as a Guest into a Columnar Liquid Crystal Made of a Macrocyclic Consisting of Carbazole and Salphen, The 98th CSJ Annual Meeting, March 20-23, 2018, Chiba, Japan. (英語口頭)
2. S. Kawano, Self-assembly of Metallomacrocyclics, JSPS CtC/Leverhulme Trust 6th Joint Workshop, November 20-22, 2017, Nagoya, Japan [**Invited**]. (英語口頭)
3. S. Kawano, F. Tomoaki, K. Tanaka, Specific Encapsulation of C₇₀ in Supramolecular Cages Consisted of Macrocyclic Tetranuclear Zn complexes and DABCOs, The 67th Conference of Japan Society of Coordination Chemistry, September 16-18, 2017, Sapporo, Japan. (英語口頭)
4. S. Kawano, K. Tanaka, Columnar Liquid Crystalline Macrocyclics and the Host-guest Complexes, International ERATO Itami Molecular Nanocarbon Symposium 2017 "The Power of Carbon-based Materials", August 3-4, 2017, Nagoya, Japan. (ポスター)
5. S. Kawano, T. Hamazaki, A. Suzuki, K. Tanaka, Metal-Coordination Induced Liquid-Columnar Liquid Crystal-Solid Phase Transition of Macrocyclic Consisting of Dibenzothiophene and Salen, The 66th SPSJ Annual Meeting, May 29-31, 2017, Chiba, Japan. (英語口頭)
6. S. Kawano, M. Kato, S. Soumiya, T. Sakata, M. Nakaya, J. Onoe, K. Tanaka, Synthesis and Structure of a Giant Macrocyclic Composed of Diindolocarbazole and Salphen, The 97th CSJ Annual Meeting, March 18, 2017, Kanagawa, Japan. (英語口頭)
7. S. Kawano, T. Hamazaki, A. Suzuki, K. Tanaka, Drastic Phase Behavior of Liquid Crystalline Macrocyclic Compound induced by Metal Complexation, 統合物質創製化学研究推進機

- 構 第 2 回国内シンポジウム, 2017/01/26, 北海道大学 (ポスター)
8. 河野慎一郎, 田中健太郎, 大環状化合物からなるカラムナー液晶とソフトなナノ空間の構築, 第 25 回ポリマー材料フォーラム, 2016/11/10, 名古屋国際会議場 [**優秀発表賞**]
 9. S. Kawano, T. Taki, M. Kato, K. Tanaka, Thermotropic Columnar Liquid Crystalline Macrocycles and Inclusion of Tetraalkyl Ammonium Ions as Guest, 錯体化学会第 66 回討論会, 2016/09/11, 福岡大学 (英語口頭)
 10. 河野慎一郎, ソフトなナノ空間構築のためのカラムナー液晶性大環状化合物とその集積制御, 統合物質創製化学研究推進機構キックオフシンポジウム, 2016/06/23, 名古屋大学 (日本語口頭)
 11. 河野慎一郎, 中谷真人, 尾上順, 田中健太郎, Molecular Motion in Columnar Liquid-Crystalline Phases and 2D Crystallization of Tetrasalphen Macrocycle, The 96th CSJ Annual Meeting, March 24-27, 2016, Kyoto, Japan. (英語口頭)
 12. 河野慎一郎, ソフトな包接場を目指したカラムナー液晶性を示す大環状化合物の構造評価と動的挙動, 第 17 回 固体 NMR 技術交流会, 2016/03/16, 日本電子株式会社東京事務所, 東京 (日本語口頭)
 13. S. Kawano, K. Tanaka, Liquid crystalline metallomacrocycles toward soft materials with nanospaces, THE INTERNATIONAL CHEMICAL CONGRESS OF PACIFIC BASIN SOCIETIES 2015 (Pacifichem 2015), 2015/12/18, Hawaii, USA (英語口頭)
 14. 河野慎一郎, 田中健太郎, 温度可変固体 NMR を用いたカラムナー液晶性を示す大環状化合物の動的挙動, 第 58 回 固体 NMR・材料フォーラム, 2015/10/22,23, 高知大学, 高知 (ポスター)
 15. S. Kawano, M. Kato, K. Tanaka, Guest Inclusion into Nanospaces of Metallomacrocycles toward Nanoporous Liquid Crystalline Materials, 錯体

化学会第 65 回討論会, 2015/9/21-23, 奈良女子大学 (英語口頭)

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

[その他]

1. 河野慎一郎, 海外研究で感じたこと, 高分子, **2016**, 65, 231, **Hot Topics**

ホームページ等

1. 研究室 HP
<http://supra.chem.nagoya-u.ac.jp/TanakaLab/Dr.S.Kawano.html>
2. Google Scholar
https://scholar.google.com/citations?user=FAAtOS_0AAAAJ&hl=en

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
河野 慎一郎 (KAWANO SHINICHIRO)
名古屋大学 大学院理学研究科 講師
研究者番号: 10508584