

平成23年 5月 24日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750061

研究課題名(和文) 金属錯体型ナノポーラス液晶の創製

研究課題名(英文)

Synthesis of Macrocyclic Metal Complexes for the Nanoporous Liquid Crystals

研究代表者

河野 慎一郎 (KAWANO SHINICHIRO)

研究者番号：10508584

研究成果の概要(和文)：

本研究は、動的かつ柔軟なナノ化学空間の構築を目指すナノポーラス液晶の創製と、それを利用する機能性分子の精密組織化を目的とする。配位化学の知見を活用することで、自己組織化によってディスクリートな環状金属錯体を形成し、その環状構造のポリメリックな分子集積体によって構築される、一義的な内部空間を持つナノポーラスな液晶の開発を行った。

研究成果の概要(英文)：Designable and programmable molecular nano-spaces hold promise for molecular system to control chemical events, such as recognition, storage, arraying, transportation, and reaction of molecules. We have described syntheses of macrocyclic metal complexes and their structural and thermal properties directed toward functionalized chemical nano-spaces through hierarchical self-assembly.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成21年度	2,100,000円	630,000円	2,730,000円
平成22年度	1,500,000円	450,000円	1,950,000円
年度			
総計	3,600,000円	1,080,000円	4,680,000円

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：超分子錯体、液晶、自己組織化

## 1. 研究開始当初の背景

近年、超分子化学的なアプローチによって、ナノポーラスな空間を利用した研究が注目を集めている。このサブnm～サブmmサイズの空間は、その中での立体選択的な化学反応やゲスト分子の貯蔵・放出などが期待され、通常バルク状態では見られな

い特異な現象を生み出す新しい「場」として期待されている。

この空間をデザインする上で、数や方向を指定し機能化することができる配位化学はボトムアップ的なアプローチの中でも最も強力な手法の一つであり、ディスクリートな内部空孔を持つ分子カプセルやMetal-Organic Frameworks (MOF)に代表さ

れる多孔性結晶(S. Kitagawa, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **143**, 2334 (2004))などの成功例を生み出してきた。一方で、液晶は、結晶(固体)のような秩序性と液体の持つ流動性を併せ持つ、いわゆる動的な材料であり、熱や光、電場などの外部刺激によって性質を容易に制御できる魅力的な「場」として期待されている。

## 2. 研究の目的

そこで、我々は、金属錯体を用いる自己組織化によりディスクリートの環状構造を形成させ、その環状構造のポリメリックな分子集積体によって形成される、一義的な内部空間を持つナノポーラスな液晶の開発を行った(図 1)。

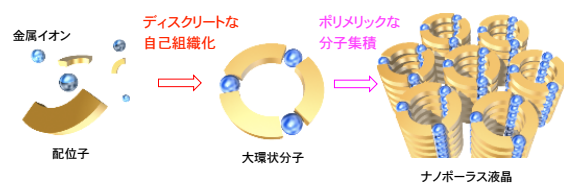


図 1. 階層的自己組織化法によって構築するナノポーラス液晶

これまでにナノサイズの明確な空孔を持つ液晶の報告は限られており、この手法によって構築する流動的かつ相転移挙動を示すナノポーラスな空間は、特異的かつ効率的な化学集積・反応場として大変興味深い。

## 3. 研究の方法

- (1) 初めに、ナノレベルの内部空孔を持つ大環状金属錯体の合成を行った。内部空孔のサイズおよび内部環境をデザインする上で、配位子の分子構造や金属、そして液晶性を保持するためのアルキル鎖を事前設計し、最適な構造を検討した。内部空孔のサイズは、配位子となるヒドロキシピリドンまたはサレン錯体の間に多環式芳香族分子などをスペーサーとして用いることで距離や角度を調節できるため、様々な大きさの大環状金属錯体を合成した。これらの金属錯体型液晶分子のキャラクタリゼーションは、NMR、各種 MS スペクトル解析、元素分析等を用いて行った。
- (2) さらに、大環状金属錯体の液晶としての

性質を検討した。これらは、偏光顕微鏡(POM)観察や斜入射 X 線回折実験、示差走査熱量測定(DSC)により評価した。

## 4. 研究成果

これまでの研究により、ディスクリートな大環状金属錯体の構築方法として二つの方法論を確立することができた。下記にそれらについて述べる。

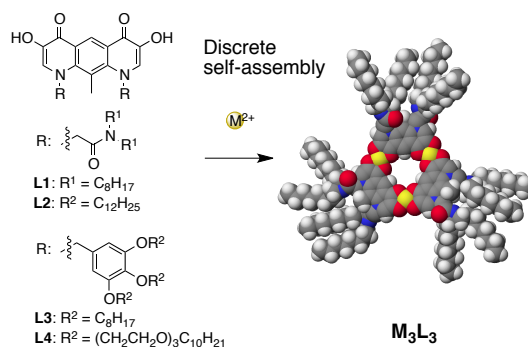


図 2. 配位結合を利用する大環状金属錯体

(1) 一つは、配位結合を利用して大環状金属錯体を構築する手法である。この方法では、2つのヒドロキシピリドンが互いに  $60^\circ$  に配向した配位子 **L** を合成し、平面 4 配位型金属イオンとの配位結合を利用してディスクリートな大環状 3 核金属錯体を効率良く合成することに成功した(図 2)。例えば、配位子 **L1** を  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  と重クロロホルム中で混合したところ、 $^1\text{H}$  NMR より対称性の高いシグナルが得られ、 $\text{Pd}_3\text{L}_3$  環状錯体の生成が示唆された。

また、配位子 **L1 - L4** と  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  をアセトニトリル中で加熱攪拌したところ、錯体が沈殿として得られた。この沈殿を GPC による精製を行ったところ、配位子 **L** に比べ高分子量側にシャープなシグナルとして得られ、一義的な錯体が生成していることが示唆された。得られた固体は、元素分析と FAB-MS 測定の結果から大環状錯体  $\text{Cu}_3\text{L}_3$  と同定することができた。側鎖の構造によらず、自己組織的にナノレベルの空孔を持つ大環状錯体が効率的に生成したと考えられる。得られた  $\text{Cu}_3\text{L}_3$  をそれぞれジクロロメタンに

溶解してガラス基板上にキャストし、POM 観察を行った。これらの中で、**Cu<sub>3</sub>L<sub>2</sub><sub>3</sub>**は複屈折性を示し、キャスト薄膜中で分子が集合構造を形成して配向していることが明らかとなった。このキャスト薄膜は室温において粘性を示し、215 °Cで分解するまで複屈折性を保つことが明らかとなった。しかし、これまでの錯体では、カラムナー型の液晶を有していることは明らかになっておらず、より広範囲に配向した液晶相を発現するために、錯体が分解する前に融解させることが必要であると考えた。

そこで、柔軟な側鎖としてオリゴエチレングリコール部位を持つ**Cu<sub>3</sub>L<sub>4</sub><sub>3</sub>**錯体は120 °C付近で融点を持ち、室温を挟む広い温度域でガラス基板上に柔軟なキャスト薄膜を形成した。斜入射 X 線回折法による薄膜の構造解析により、6 回対称性を示す回折パターンが得られた ( $d = 36.8 \text{ \AA}$ )。この結果から、大環状 Cu(II)三核錯体が、ガラス基板に対し平行に、ヘキサゴナルカラムナー構造を形成していることが示唆される(図 3)。現在、このカラムナー構造を長軸方向に成長させる検討を行っている。

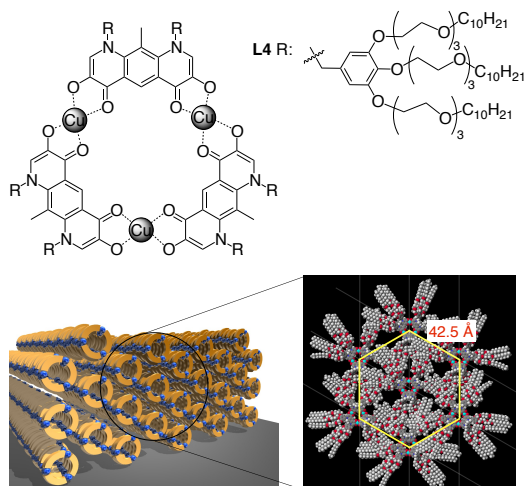


図 3. ガラス基板状でヘキサゴナルカラムナー構造を形成する大環状金属錯体

(2) また、二つ目の方法論として可逆的な結合を有するサレン構造形成を利用し、非常に効率良く液晶性の大環状金属錯体を合成する手法にも成功した。平面構造を有しながら触媒や発光色素としても知られる機能性分

子であるサレンを導入することで、環状構造やらせん構造などの多様な超分子構造の構築に成功することができた。これら二つの手法とも、配位子の角度や置換基の配向・性質から事前設計することで、期待通りに熱力学的に安定な環状構造を形成することがわかった。本研究では、ソフトなナノ化学空間の構築のために、ポリメリックな自己組織化が期待できる大環状分子**1a**, **1b**を合成した。この環状構造は、2 つのサリチルアルデヒド構造を持つジベンゾチオフェン**2**と長いアルキル鎖を導入したエチレンジアミン**3a**, **3b**からサレン構造を形成し、[4+4]の大環状化合物**1a**, **1b**が選択的に得られると期待した。ここでは、ジベンゾチオフェンとサレン部位が互いに 90 °に配向するようにデザインしている(図 4)。

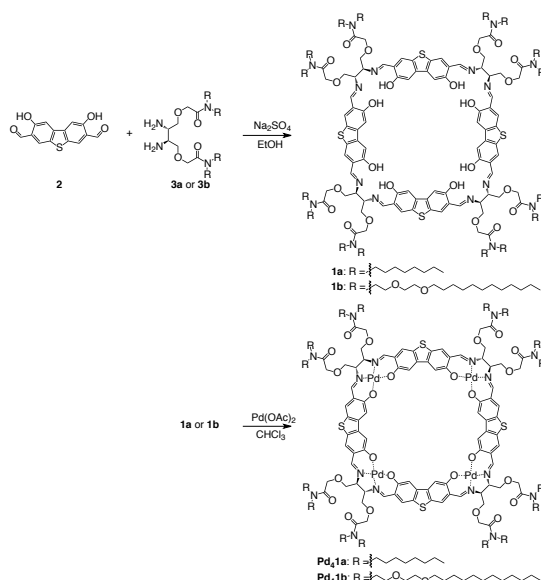


図 4. ジベンゾチオフェン-サレンから形成する大環状金属錯体

一般的に大環状化合物の環化反応は、他のサイズの環状化合物や直鎖ポリマーの生成も考えられるため、その収率は低い。しかし、本反応は可逆的なイミン形成を伴う環化反応であり、熱力学的な安定構造として、サイズ選択的に目的の[4+4]大環状化合物を比較的高収率で得ることに成功した (**1a**, **1b**とも 65%)。また、得られた大環状化合物**1a**, **1b**を酢酸パラジウムと反応することにより、効率良く大環状金属錯体**Pd<sub>4</sub>1a**, **Pd<sub>4</sub>1b**を得た。このように約 1 nm のサイズの内部空孔を有

する大環状化合物を溶液中で混合するだけで容易に合成することに成功した。

合成した大環状化合物 **1a**, **1b** の液晶性の評価を行ったところ、DSC からは、**1a** では  $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$  と  $62\text{ }^{\circ}\text{C}$  に、**1b** では  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  付近に相転移点が観測された。これらのサンプルを昇温しながら POM 観察を行ったところ、**1a** は室温で固体であり、 $62\text{ }^{\circ}\text{C}$  に融点が観測された。一方、**1b** は室温で粘稠でありかつ複屈折性を示す液体であった。また、**1b** の薄膜の斜入射 X 線回折測定(GIWAXS)では、(00*l*)方向に  $d = 32.7\text{ \AA}$  の回折が 3 次までみられた。**1a** においても同様な回折が  $d = 19.2\text{ \AA}$  にみられた。以上の結果より、これらの化合物は、基板面と平行にディスコティックラメラ( $D_L$ )型の構造をとっており、**1a** は凍結したメソ相( $D_{L(F)}$ )を、**1b** は液晶相( $D_L$ )を形成していると考えられる。

次に **1a**, **1b** と同様に **Pd<sub>4</sub>1a**, **Pd<sub>4</sub>1b** の薄膜の構造、物性について評価を行った。DSC 測定及び POM 観察の結果から、**Pd<sub>4</sub>1a** では  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上で相転移が観測されなかったのに対し、**Pd<sub>4</sub>1b** は  $153\text{ }^{\circ}\text{C}$  から等方性液体となる  $235\text{ }^{\circ}\text{C}$  の温度域では液晶相をとることがわかった。

#### 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 0 件)

[学会発表] (計 6 件)

- ① 河野慎一郎、出田康平、鈴木敦仁、鹿嶋映臣、田中健太郎、ナノレベルの化学空間構築のための大環状金属錯体の合成と組織化、第 60 回錯体化学討論会(2010)、平成 22 年 9 月 27 日~平成 22 年 9 月 30 日、大阪国際交流センター
- ② Atsushi Suzuki, Shin-ichiro Kawano, Kentaro Tanaka, Synthesis of Salen-Bridged Dibenzothiophene Macrocyclic Directed Toward Functionalized Flexible Nano-Space, 第 60 回記念錯体化学 OSAKA 国際会議(2010)、平成 22 年 9 月 27 日~平成 22 年 9 月 30 日、大阪国際交流センター
- ③ 河野慎一郎、出田康平、田中健太郎、階層的自己組織化による機能的ナノ化学空間構築へ向けた大環状金属錯体の合成と物性、日本化学会第 91 回春季年会(2011)、平成 23 年 3 月 26 日~平成 23 年 3 月 29 日、神奈川大学 横浜キャンパス

④ 鈴木敦仁、河野慎一郎、田中健太郎、柔軟な機能的ナノ空間の構築を目指したジベンゾチオフェン-サレン架橋型大環状化合物の合成、日本化学会第 91 回春季年会(2011)、平成 23 年 3 月 26 日~平成 23 年 3 月 29 日、神奈川大学 横浜キャンパス

⑤ 鹿嶋映臣、河野慎一郎、田中健太郎、サルフェンを周期的に配置したディスク状大環状化合物の合成、日本化学会第 91 回春季年会(2011)、平成 23 年 3 月 26 日~平成 23 年 3 月 29 日、神奈川大学 横浜キャンパス

⑥ 石田夕加里、河野慎一郎、田中健太郎、金属錯体型ナノチャンネルの構築を目指したサルフェン-カルバゾールからなるディスク状大環状分子の合成、日本化学会第 91 回春季年会(2011)、平成 23 年 3 月 26 日~平成 23 年 3 月 29 日、神奈川大学 横浜キャンパス

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 1 件)

名称 : NOVEL POLYMERS

発明者 : Shin-ichiro Kawano, Martin Baumgarten, Klaus Müllen, Peter Murer, Tomas Schäfer, Moussa Saleh

権利者 : BASF SE.

種類 :

番号 : WO2010/06852

取得年月日 : 2010 年 1 月 21 日

国内外の別 : 国外

[その他]

ホームページ等

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

河野慎一郎 (KAWANO SHINICHIRO)

研究者番号 : 10508584