

令和 4 年 6 月 3 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H00902

研究課題名(和文) 液晶性ナノ空間を用いた新反応場の創出

研究課題名(英文) Liquid-crystalline nano space as novel reaction fields

研究代表者

田中 健太郎 (Tanaka, Kentaro)

名古屋大学・理学研究科・教授

研究者番号：40281589

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、分子を導入可能な場としての液晶性ナノ空間を構築し、分子組織場や反応場として利用することを目的とした。カラムナ液晶を形成する大環状化合物などを合目的に設計合成し、液晶性ナノ空間を構築した。さらに、それらの液晶性、分子認識特性を明らかにし、液晶中に分子組織を構築し、各種反応への展開を行った。液晶性ナノ空間は、相転移性、配向性を持つ空間として、分子をその内部に導入できることを明らかにした。また、液晶性ナノ空間を形成する分子を足掛かりに、新たな機能性分子組織構築の方法論を見いだした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、化学的構造が明確な大環状化合物から、液晶の中に分子を導入可能な分子ナノ空間を作る方法論を構築した。このナノ空間は、ディスクリートかつ一義的なサイズや形状を持つため、新しい化学反応、特に一義的な物質合成のためのテンプレートを作る上で有用である。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study was generation of liquid-crystalline nano spaces which can accommodate guest molecules and to use the nano spaces for novel reaction media. We have obtained the research findings listed below. 1) Invention of novel liquid crystals of macrocyclic mesogens and metallo-foldamer mesogens. 2) Confirmation of presence of the nano spaces in the liquid crystals and the ability of accommodation of guest molecules. 3) Application of the liquid-crystalline macrocycles to construction of functional molecular arrays.

研究分野：分子組織化学

キーワード：液晶 分子組織 大環状化合物 分子認識 自己組織化 金属錯体 超分子

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

化学反応は、反応媒体・反応場によって、その反応性や生成物が大きく影響を受けるため、それをもとに反応自体を目的に合わせて制御することも可能である。気相反応では、孤立した反応分子どうしが衝突確率論的に反応することが多いのに対し、溶液反応では、溶媒和した分子どうしが、纏った溶媒による保護的な影響を受けながら方向性を持った反応をするため、溶媒の選択による生成物の制御が可能になる。また、分子カプセルなどの規制された空間では、内包された反応分子の局所濃度が高められることやコンフォーメーションが規制されることにより、通常の溶液反応に比べて反応効率向上や反応生成物の一義性が期待できるようになる。固相反応として、固体どうしの混和により界面で生じる反応の他にも、結晶内部に生成した空間内での反応が挙げられるが、これらの空間を利用することで、空間内部に選択的に吸着した反応分子の分子配向性により、生成物のコンフォーメーションやコンフィギュレーション、立体選択性、分子量などの制御をすることができる。

以上のように、反応場として新たな反応媒体を構築することで、今までとは異なる反応制御や、それに伴う新しい物質の構築が期待できる。我々は、液体の中に分子サイズの規制されたナノ空間を創ることに成功した(Fig. 1: *JACS*, **137**, 2295 (2015), *ACIE*, **57**, 167 (2018). 他)。金属錯形成や動的共有結合形成など自己組織的な方法論で合成した、1~2.5 nm の内径を持つ平面性の大環状化合物をカラム状に積層して形成される分子ナノチューブを液晶化することにより、分子を内包できる異方的なナノ空間が配向性、流動性、相転移性を持つ液体の中に形成された。大環状分子からなる液晶を反応の媒体とすることは、普通の溶媒に分子を無配向に溶解することとは異なり、液晶性ナノ空間で集積・配向した分子を反応させることになるため、その特殊な反応場を特徴的な反応に結びつけること、また反応生成物と液晶マトリックスを複合化した新たな機能性分子系を創製することが期待できる。

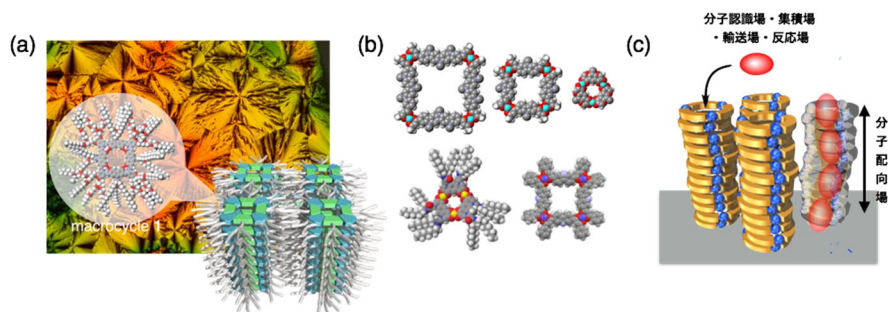


Fig. 1 (a)大環状化合物からなるカラムナリ液晶とその偏光顕微鏡像、(b)合成した種々の液晶性大環状化合物の例(側鎖は省略)、(c)ナノ空間へのゲスト分子配向集積化のイメージ。

### 2. 研究の目的

我々が開発した液晶性ナノ空間は、空間サイズや空間内の化学的環境をデザインして創り出すことができるため、反応場の特徴として以下が挙げられる。

分子サイズや官能基を足がかりとして、ナノ空間内に選択的な反応性分子の集積が可能である。また、大環状化合物内に官能基として金属錯体を導入することが可能であるため、触媒能を持つ反応中心をナノ空間内に組織することもできる。

溶媒に反応性溶質が無配向に溶解することとは異なり、カラム方向に沿った一次元的な空間内で内包された分子は配向整列化されるため、立体規則性重合など、それにもとづいた分子間反応が起こることが期待できる。

多孔性固体とは異なり、流動性やダイナミックな相転移性を示すため、反応前に系を任意に流動配向させたり、反応後に液晶マトリックスと合わせて生成物を配向化することも可能である。また、温度による液晶-結晶相転移によって配向構造の固定化や、液晶-等方性液体相転移によって配向構造のリセットをすることも期待できる。

内包された反応性分子の反応にともなった固化など、液晶相全体の相転移が期待できるため、分子レベルの現象を増幅したマクロスコピックなソフトマテリアルの機能変換が期待できる。

これらは、従来の反応場では持ちえなかった特徴であり、本研究では、この新しいナノ空間とその関連化合物を最大限に活用し、様々な新しい反応と分子組織化を行うことを目的とした。

### 3. 研究の方法

カラムナリ液晶を形成する大環状化合物などを合目的的に設計合成し、液晶性ナノ空間を構築する。それらの液晶性、分子認識特性を明らかにし、液晶中に分子組織を構築し、各種反応への展開を行う。

#### 4. 研究成果

##### (1) 新規液晶性ナノ空間の構築

大環状化合物をベースとした液晶内に形成した特徴的なナノ空間を反応場とするためには、分子が入りうるサイズの液晶性大環状化合物を設計・合成する必要がある。このような、液晶性大環状化合物については、1994年に Moore が最初に報告して以来、数グループにより研究されてきたが、そのナノ空間での分子包接を証明した研究は、我々の研究をおいてまだない。よって液晶性ナノ空間を分子反応場として利用した報告例もない。また我々は、様々な分子が内包できる大きな大環状化合物の液晶化に成功している (Fig. 2)。一方、液晶性ナノ空間において、さまざまな分子認識、分子組織化、反応を行うためには、液晶性ナノ空間の新たな分子設計を行うことが期待される。

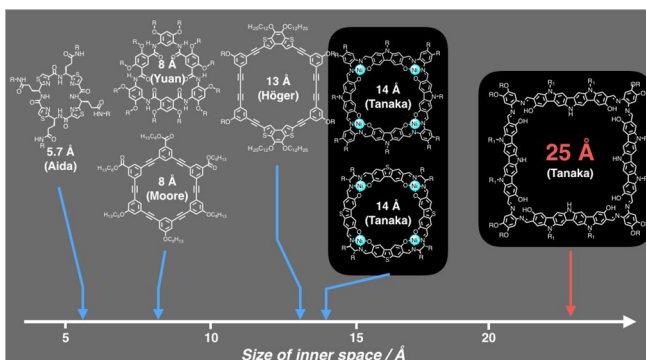


Fig. 2 カラムナ液晶性の大環状化合物と、その内孔径。我々が報告した化合物をハイライトした。

フォルダマーは、らせん状の硬い分子骨格をもとに、らせん状内部空間を有する。特に、メタロフォルダマーは、金属錯体の性質とキラル構造に基づく特性を有するため、機能性分子の構成要素として興味を持たれている。一方、メタロフォルダマーをメソゲンとしたサーモトロピック液晶については、その例があまりないため、構造と液晶性の相関など検討されてこなかった。本研究では、キラルサレン錯体をさらに金属配位型に二量化することで、メタロフォルダマーをメソゲンとしたサーモトロピック液晶を構築し、その会合構造や熱的挙動についての検討を行った (Fig. 3)。

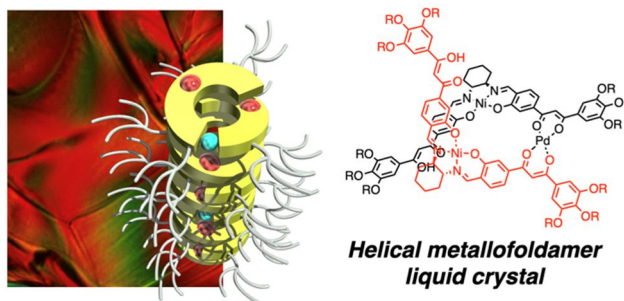


Fig. 3 液晶性メタロフォルダマー。

##### (2) 液晶性ナノ空間内への分子導入

我々は、大環状化合物によって形成されるカラムナ液晶の組織構造、液晶性、熱的相転移について、明らかにしてきた。これらの液晶内に時空間的継続性をもってナノ空間が形成されることが、その展開を図る上で重要である。液晶のもつ流動的な自由度の中で、ナノ空間が形成されるかを調べるために、Xe 原子をプローブとして用い、 $^{129}\text{Xe}$ -NMR により検討を行った。その結果、Xe ガス雰囲気下で、カラム内のナノ空間に Xe 原子が入り、ナノ空間内を拡散することが明らかとなった。よって、mc (Fig. 4) が、ナノ空間を内包する流動性材料であるナノポーラス液晶を形成することが明らかとなった。mc は、Xe 原子よりも大きいゲスト分子を内包することができる。環の内径は、対角長が約 1.4 nm であり、内側に向いた官能基としてフェノール性ヒドロキシ基を持つため、水酸化テトラエチルアンモニウムとの中和反応により、イオン複合体を形成した。テトラエチルアンモニウムイオンは、mc の環内に収まる分子サイズであるため、イオン複合体は、mc 単独の時と同様なパッキング構造のカラムナ液晶を形成した。同様に、ナノ空間にいくつかの有機カチオンを導入したところ、電場の印加によりイオン輸送がおこることも明らかとなった。以上のように、大環状化合物をメソゲンとしたカラムナ液晶において、ゲスト原子/分子を内包できるナノ空間が存在することが明らかとなった。また、イオン性相互作用を用い、ナノ空間に有機イオンを導入することにも成功した。

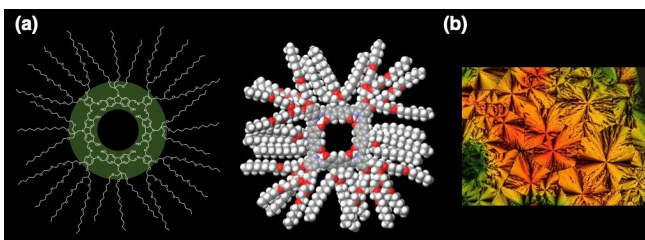


Fig. 4 液晶性大環状化合物 mc の (a)分子構造と、(b)カラムナ液晶相の偏光顕微鏡像。

##### (3) 液晶性大環状化合物を応用した精密分子組織単分子膜の形成

当初の目的に加え、その発展的展開として液晶性大環状化合物を用いた機能性分子組織の構築についての検討を行った。フラーレンの反応性や酸化還元特性を利用した分子デバイスや分子メモリーを創製するためには、個々のフラーレン分子、一つ一つに情報を持たせ、それを保存、読み出すための方法論の確立が必要である。そのために解決が求められる課題は、(1) 電極基板上



でフラーレン分子をナノメートルスケールで思い通りに配列化すること、(2) 高温下や空気中においてもフラーレン分子が拡散せずに配列構造を保つこと、(3) 電極基板とフラーレン分子の間で電子のやりとりができることである。研究では、約 1 ナノメートルの内径を持つ大環状分子を電極基板上で二次元結晶化し、その基板上に周期的に生成した環状構造に由来するピットを分子補足場として、真空蒸着したフラーレン  $C_{60}$  の周期的離散組織単分子膜の形成に成功した。また、その組織構造を走査型トンネル顕微鏡 (STM) により観察し、離散孤立化した  $C_{60}$  分子の走査型トンネル分光 (STS) 測定を行った。フラーレンを基板上で単分子膜化すると、その強い自己会合力から二次元結晶化がおこるため、例えば  $C_{60}$  分子一つ一つの酸化還元反応を行っても、結晶内でその酸化還元状態の情報は拡散してしまう。そこで  $C_{60}$  を一分子ずつ離散孤立化して固定化する方法論が求められる。カルバゾールとサルフェンの交互構造を持つ p 共役型の大環状分子を  $C_{60}$  の補足場としてデザインした。この大環状分子は、内孔に向いた 8 つの水素原子が CH-p 相互作用を介したフラーレンとの会合に適している。また、環構造の周辺部にアルキル側鎖を適切に導入することで、基板上での二次元結晶の安定化が見られた。大環状分子の空孔によって生じたピットの間隔は約 4 オングストロームであり、これをテンプレートとして  $C_{60}$  分子を十分に離散孤立させたうえで規則配列化することが可能である。またさらに、大環状分子のサルフェンをニッケル錯体とすることで、テンプレートの二次元結晶構造が変化するため、異なる格子構造で  $C_{60}$  分子を組織化することもできた。固体表面に吸着した  $C_{60}$  分子は、室温でも表面上を拡散する。一方、大環状分子の上に会合した  $C_{60}$  分子は、環状分子との間の CH-p 相互作用と、下地である Au(111)との相互作用により、側方拡散することなく安定であり、 $200^{\circ}\text{C}$  の加熱や、大気中への曝露によっても、その周期性が損なわれることはなかった。組織化した  $C_{60}$  分子の STS 測定から、 $C_{60}$  分子と Au 基板との間には明らかに相互作用が見られ、電子的なコミュニケーションが見られた。このことは、一分子ごとの反応に結びつけることを表している。以上より、本研究では、 $C_{60}$  分子を、単分子メモリーや分子デバイスとして用いるために必要となる課題を解決した。本研究をさらに展開することにより、分子の集団を扱う化学ではなく、個々の分子を扱う化学の素地となると考えられる。

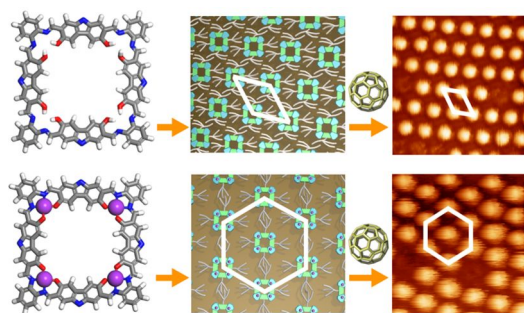


Fig. 5 大環状化合物の二次元結晶をテンプレートとした  $C_{60}$  分子の離散孤立固定化。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計15件（うち査読付論文 15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 <sub>60</sub> s 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 Kawano Shin-ichiro, Kawada Sae, Matsubuchi Atsuya, Tanaka Kentaro	4. 巻 26
2. 論文標題 Metalloporphyrins substituted with N-carbazoyl groups quadruply at meso 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) 10.1016/j.ica.2020.119894	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 40-45
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 S. Kawano, K. Ideta, T. Banno, and K. Tanaka	4. 巻 14
2. 論文標題 Liquid-crystalline Metallomacrocycles Composed of Bis(hydroxypyridono)toluene Ligand and Cu <sup>2+</sup> Ions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chem. Asian J.	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 -

〔学会発表〕 計21件 (うち招待講演 9件 / うち国際学会 8件)

1. 発表者名 K. Tanaka
2. 発表標題 Host-Guest Chemistry of Porphyrins in Liquid Crystalline Macrocycles
3. 学会等名 239th ECS Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Tanaka
2. 発表標題 Switchable Supramolecular Conjugates Composed of Porphyrin and Phthalocyanine
3. 学会等名 11th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-11) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中健太郎
2. 発表標題 ナノポーラス液晶
3. 学会等名 電気学会光・量子デバイス研究会「革新的材料の創出とデバイス応用」(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kentaro Tanaka
2. 発表標題 Molecular Capturing in Liquid Crystals, Two Dimensional Crystals and Cages Composed of Macrocycles
3. 学会等名 2020 Dalian University of Technology- Overseas Partner Universities Series Online Exchange Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kentaro Tanaka
2. 発表標題 Dynamic Molecular Invasion into Multiply Interlocked Catenane Composed of Porphyrins and Phthalocyanine
3. 学会等名 235th ECS Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kentaro Tanaka
2. 発表標題 Host-Guest Chemistry for Arraying Porphyrins
3. 学会等名 1st Asian Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kentaro Tanaka
2. 発表標題 Molecular Capturing by Liquid Crystals, Two dimensional Crystals and Cages composed of Macrocycles
3. 学会等名 12th China Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds (CJISMCC2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kentaro Tanaka
2. 発表標題 Molecular Capturing by Liquid Crystals, Two dimensional Crystals and Cages composed of Macrocycles
3. 学会等名 China Japan Joint Interdisciplinary Symposium on Molecular Magnetic Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kentaro Tanaka
2. 発表標題 Switchable Supramolecular Conjugates of Porphyrin and Phthalocyanine
3. 学会等名 Mini-symposium on Advanced Nanomaterials in Strasbourg (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------