

令和 3 年 6 月 4 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22199

研究課題名(和文)分子レベルで制御されたナノロッド配列界面のテンプレート合成

研究課題名(英文)Template synthesis of molecularly well-defined surface modified with nano-rods

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) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：ディスクリートかつ一義的なサイズや形状を持つ分子ナノチューブを構築することで、その内部空間での特異的な分子認識、分子集積、化学反応を行うことが期待される。本研究では、新たな化学反応テンプレートとなり得る分子ナノチューブを構築し、さらに分子ナノチューブを平行に会合させた新しい化学空間を生み出すことを目的とした。本研究では、約1 nmの内径を持つ大環状分子を金属錯形成とπ-π相互作用などの分子間相互作用を利用して、分子ナノチューブを合成し、結晶中でこれらを配向組織化できることを見いだした。得られたナノ空間は、キラルな異方性を持ち、ユニークな分子組織場、ナノロッドの生成場として興味を持たれる。

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、分子間相互作用を利用して、階層的に分子ナノチューブを作る方法論を構築した。この分子ナノチューブは、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)：Discrete and shape-persistent molecular nanotubes have great potential to be molecular recognition sites, molecular transporters, and nano reactors. In this study, we developed molecular nanotubes which have unique nanospaces to be template for chemical reactions and organized the tubes parallelly to construct novel chemical nanospaces. Macrocyclic molecules were used as the components of the nanotubes and organized through molecular interactions such as metal complexation and π-π interaction. We found that the nanotube was oriented parallelly in a crystal. The obtained nanospace is chiral and anisotropic, and has potential to be a unique molecular container or a template for synthesis of nanorods.

研究分野：分子組織化学

キーワード：分子ナノチューブ 大環状化合物 金属錯体 分子間相互作用 分子組織 ナノ空間

1. 研究開始当初の背景

我々は、ナノ空間を柔軟な液晶などの流動性媒体の中に創り出すことを目的として、ディスクリートなナノ空間とカラムナー液晶性を併せ持つ大環状化合物の開発を行ってきた。この研究の中で生み出してきたディスクリートな内部空孔を持つ配位性大環状化合物(以下、マクロサイクルと呼ぶ)は、自己組織的な合成方法を用いるため、そのサイズや形状、官能基の種類や数などの分子構造的な特性に加え、金属錯形成や分子間力を用いた分子組織化を予め設計することが可能であり、さらに効率良く合成することが可能である。当初、流動性ナノ空間として、ソフトマテリアルとしてだけの利用を考えていたが、研究過程において、大環状金属錯体を架橋配位子で結合してカラムを形成することで、1次元的なメタル-オーガニックフレームワーク(1D-MOF)とも考える事ができる分子ナノチューブとなることを見出し、また大環状金属錯体の環の周囲に適切な修飾をすることで、固体基板上で2D結晶単分子膜を形成できることを明らかとした。パイオミネラリゼーションにも見られるように、ナノメートルサイズの制限された空間は、集積化や析出を通じた物質の組織化において、形状やサイズを精密に制御するテンプレートとなりうる。これらを踏まえ、基板上にホメオトロピック配向する分子ナノチューブの創製をすることで、基板の鉛直方向に生じたナノチャンネル状の空間をテンプレートとして、金属/半導体のナノロッドが規則配列された、「制御された粗面」を持つ電極を作成することを考えるに至った。また、これらのアスペクト比の高いナノ空間を組織化することで、分子を内包できる新しい分子組織場を構築することを考えるに至った。

2. 研究の目的

ディスクリートかつ一義的なサイズや形状を持つナノチャンネルを構築することで、その内部空間での特異的な分子認識、分子集積、化学反応を行うことが期待される。基板上などに、1D-MOFなどの分子ナノチューブを平行に会合させることで、内部官能基や断面サイズが均一であり、長い連続性を持ったナノ空間アレイを形成すること、その内部に特異的な分子などの集積、組織化を行うこと、さらにはその内部で反応をすることで、内部空間をテンプレートとした物質合成を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

分子形状が一義的であり、剛直な分子骨格を持つ大環状化合物を設計・合成し、適切な分子間相互作用を基に、それらを一軸方向に組織化し、分子ナノチューブを構築した。また分子ナノチューブを適切に配向させることで、新しい化学反応場、特に一義的な物質合成のためのテンプレートとしての可能性を検討した。

4. 研究成果

内径が、約1 nmのマクロサイクル H_8mc は、カルバゾールと四座金属配位子であるサレンをユニット化した構造を持つ。サレンには様々な金属イオンを導入することが可能であり、例えば、平面四配位型の Ni^{2+} イオン、 Cu^{2+} イオン、 Pd^{2+} イオンなどを導入すると、大環状化合物の平面性、剛直性が向上し、分子間相互作用が強くなることを見いだしている。また、五配位型の Zn^{2+} イオンを導入すると、架橋配位子である DABCO の存在下、フラーレンを選択的に内包できる籠状金属錯体を形成した。一方、六配位型の Co^{2+} イオンを導入し、軸位にアミン類を配位させた上で、コバルトイオンを酸化して三価とすること

で、配位子交換不活性的に大環状分子上に官能基を導入することができた。軸位にアミノメチルピレンを導入した大環状金属錯体 $[\text{Co}_4\text{mc} \cdot (\text{PyrCH}_2\text{NH}_2)_4]^{4+} \cdot 4 (\text{PF}_6)^-$ は、環平面の両面に、それぞれ4つずつのピレンが配向した構造を持つ。大環状金属錯体 $[\text{Co}_4\text{mc} \cdot (\text{PyrCH}_2\text{NH}_2)_4]^{4+} \cdot 4 (\text{PF}_6)^-$ を結晶化したところ、ピレンが、その広いπ平面に由来してスタッキング型に会合し、大環状金属錯体がナノチューブを形成した(図1)。このナノチューブには、ゲスト分子を内包できる異方的ナノ空間を持っており(図2)、実際、結晶中では、分子の内部官能基と相互作用する形で、溶媒分子が環状に配列化されるユニークな会合様式が見られた。結晶の中では、これらのナノチューブが平行に配向し、もし基板上に固定化することができれば、ブラシ上に基板上にグラフトしたナノワイヤーなどの合成テンプレートとなることが期待できる。

また、このナノチューブの合成に用いたマクロサイクル H_8mc は、側鎖の根元の

炭素にそれぞれ不斉中心を持つため、キラルな化合物である。このキラリティーを反映し、ナノチューブ自体もらせん性のキラルなナノ空間を形成した。よって、キラルな反応場としても興味を持たれる。

本研究では、マクロサイクルを階層的に組織化することで、キラルなナノ空間をもつ分子ナノチューブアレイを構築することに成功した。また、ナノチューブ内部に存在する官能基を基点とした、ゲスト小分子のユニークな会合が見られた。よって、これらの異方的反応場としての機能に興味を持たれる。

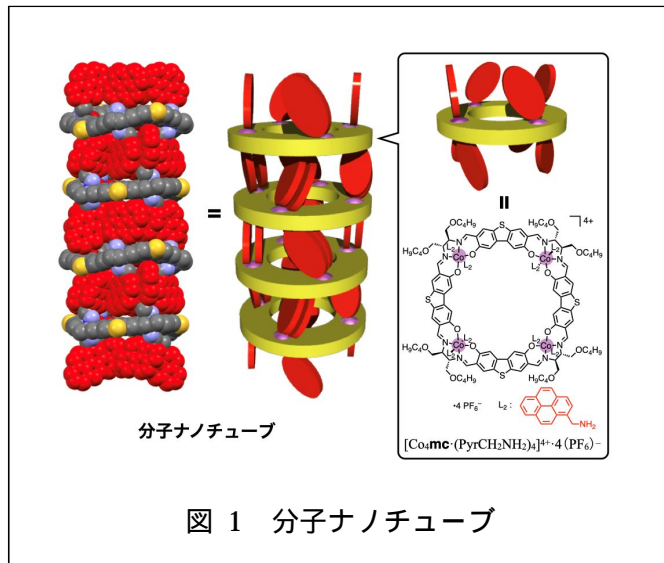


図1 分子ナノチューブ

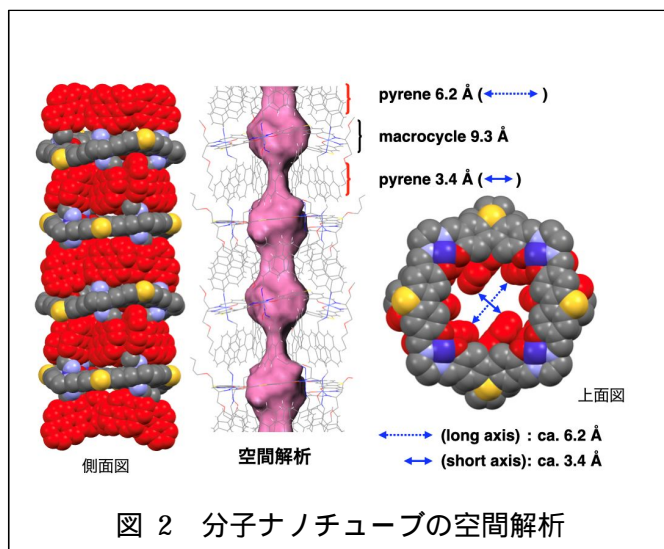


図2 分子ナノチューブの空間解析

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件(うち査読付論文 1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 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 ²⁺ 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7件(うち招待講演 5件/うち国際学会 6件)

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 (CJSMCC2019) (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 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 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

〔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
---------	---------