

研究助成報告書（中間・終了）

No.1

整理番号	H29-J-046	報告者氏名	河野 慎一郎
------	-----------	-------	--------

研究課題名 ナノポーラス液晶のナノ空間を機能化する大環状金属錯体の開発

<代表研究者> 機関名：名古屋大学 職名：講師 氏名：河野 慎一郎

<共同研究者>	機関名：	職名：	氏名：
	機関名：	職名：	氏名：
	機関名：	職名：	氏名：
	機関名：	職名：	氏名：

<研究内容・成果等の要約>

近年、配位結合等の分子間相互作用を利用して分子サイズの空間を設計することにより、ターゲットとなる分子に応じて、特異的な分子の分離・精製、化学反応、異方的な輸送を実現する多孔質材料を機能化する研究が大変注目を集めている。本研究では、ナノレベルの空間を設計することができる大環状化合物を用いて、それらを一次元に自己組織化させて形成する、ナノポーラス性カラムナー液晶として機能開発することを目的としている。ナノレベルの空間を流動性と配向性を併せ持つ液晶の中で構築することができれば、半導体性フラーーエンや共役性高分子を広範囲で容易に配向化できるため、高効率な電荷輸送材料の構築が期待される。しかし、従来の円盤状分子から形成する、いわゆるディスクチック型液晶分子に比べて、ナノメートルサイズの空孔を持ち、大きさに分布のない大環状化合物からなるカラムナー液晶は極めて例が少なく、ナノレベルの巨大な空空間を維持させつつ、数十マイクロメートルに渡って分子を一次元組織化させることは容易ではない(T. Kato, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 38 (2006) や F. Giesselmann and S. Laschat, et al., *Chem. Rev.*, **116**, 1139 (2016))。その困難さの要因の一つに、分子を包接できる大きさの内部空孔を持つ大環状化合物の合成の難しさが挙げられる。申請者らは、配位結合やイミン結合などを利用することで、効率の良い大環状化合物の合成法を追究し、カラムナー液晶性を示す、様々な大きさの大環状化合物を合成することに成功してきた (*J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 2295-2302 (2015) や *Chem. Eur. J.*, **22**, 15674-15683 (2016))。しかし、これまでに報告されているカラムナー液晶を形成する大環状化合物の大きさは、およそ 1 nm 前後の直径を持つものがほとんどであり、より大きな空間を内示するカラムナー液晶を構築することで、より多様な機能性分子を導入可能な新しいホスト型液晶の構築が期待される。申請者らは、本申請研究の成果として、環のサイズを 2.5 nm のサイズまで拡張した液晶性大環状化合物を開発することに成功した。また、配位結合を駆使することで、アセチルアセトナト型の大環状金属錯体やヒドロキシピリドンを配位子と用いた大環状金属錯体からカラムナー液晶を構築することにも成功した。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

学会口頭発表

1. Inclusion of Tetraalkylammonium Ions as a Guest into a Columnar Liquid Crystal Made of a Macrocycle Consisting of Carbazole and Salphen,
S. Kawano, C. Kobayashi, K. Tanaka, The 98th CSJ Annual Meeting, March, 2018, Chiba, Japan.
2. ジインドロカルバゾールとサルフェンからなる共役型巨大大環状化合物ホストによるマルチカルボン酸ゲストの分子認識
坂田卓也, 河野慎一郎, 田中健太郎, 日本化学会第 98 春季年会, 日本大学, 2018 年 3 月.
3. Exploration of Nanospace Utilizing Self-assembled Macrocycles and Metallomacrocycles,
S. Kawano, K. Tanaka, 第 28 回 日本 MRS 年次大会(2018 年 12 月, 北九州国際会議場)

学会ポスター発表

4. 大環状化合物を積層したカラムナ一液晶へのゲスト分子の導入と配向化
富田恭平, 河野慎一郎, 田中健太郎, 日本化学会第 98 春季年会, 日本大学, 2018 年 3 月.
5. Paddle Wheel 型金属錯体を基にした正方形型大環状金属錯体の重層による一次元金属-有機構造体 (1D MOF) の創製
米澤俊平, 河野慎一郎, 田中健太郎, 日本化学会第 98 春季年会, 日本大学, 2018 年 3 月.
6. リチウムイオン輸送場としての大環状化合物をメソゲンとしたカラムナ一液晶の創製
富田恭平, 河野慎一郎, 田中健太郎, 錯体化学会第 68 回討論会, 東北大学, 2018 年 7 月.

発表論文

7. “Columnar Liquid Crystals from a Giant Macrocycle Mesogen”
S. Kawano, M. Kato, S. Soumiya, M. Nakaya, J. Onoe, K. Tanaka,
Angew. Chem. Int. Ed., **57**, 167–171 (2018).

Highlighted in News Paper: 日刊工業新聞 2018 年 1 月 5

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

8. “Columnar Liquid Crystalline Macrocycles Synthesized via Metal Ion-Assisted Self-Assembly”
S. Kawano, M. Murai, T. Harada, K. Tanaka*, *Inorg. Chem.*, **57**, 3919 (2018).
9. “Liquid-crystalline Metallomacrocycles Composed of Bis(hydroxypyridono)toluene Ligand and Cu²⁺ ions”
S. Kawano, K. Ideta, T. Banno, K. Tanaka*, *Chem. Asian J.*, **14**, 4415 (2019).

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

[研究の目的]

分子を認識できるナノ空間を持つ「液晶性大環状化合物」を用いて、それが形成するカラムナー液晶組織の中で、分子に応じて構造や物性をコントロールできるナノチャネルとして機能開拓し、半導体性分子などを異方的に配列させた高度配向性ソフトマテリアルの構築を行うことを目的とする。

分子のサイズでナノ空間を精密に設計・構築することができれば、ナノ空間を利用して、分子認識・物質輸送・精製・特異的な化学合成など、通常のバルク材料とは異なる性質を発現することが可能である。本研究では、ナノレベルの内部空孔を持つ大環状型ホスト化合物を合成し、それらを一次元に配列したカラムナー液晶を研究対象とする。これまでに、申請者らは、配位結合やイミン形成などの動的な共有結合を利用して、角度構造を事前に設計した分子と、金属イオンを利用することによって、効率的に大環状化合物を合成することに成功した(図1)。本研究では、大環状化合物を構成する分子ユニットとして、 π 共役性の分子を用いることにより大環状化合物の内部空孔のサイズの拡張を行い、カラムナー液晶として広いナノ空間を持つ液晶の構築を目指す。これによって、半導体性のフラーレンや共役性オリゴマーなどのナノメートル以上のサイズを持つゲスト分子を内包したホスト型液晶性分子の構築とそれを利用した高度配向性材料の構築を目指す。また、大環状化合物の骨格に、多重結合をもつ金属イオンなどを導入するなど、錯体化学の知見を融合することで、金属錯体特有の性質と液晶中の分子集積現象を連動させた新しい機能型大環状ホスト分子の合成を目指す。

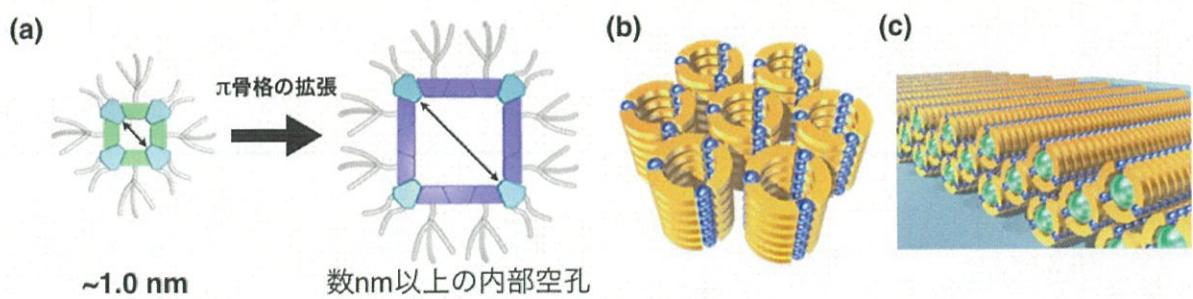


図1.(a) 拡張型 π 共役性分子の利用によるナノ空間の拡大、(b)金属錯体を導入した液晶性大環状化合物と
(c) 高度配向試料したナノポーラス液晶

[研究経過および結果]

熱によって可逆的に相転移する、いわゆるサーモトロピックなカラムナー液晶性を示すディスコチックカラムナー液晶は数多く報告され、電荷輸送材料などの機能性材料の大変注目されている。一方で、カラムナー液晶性を持つ「大環状化合物」の例は極めて少なく、内部空孔を活用した研究はほとんど未開拓である。現に、既存の化合物では、1 nm程度の内部空孔を持つサイズが最大であった(例えば、J. S. Moore, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 2655, T. Kato, et al., *Org. Biomol. Chem.*, **2009**, *7*, 3205など)。しかし、それらの大きさや化学的環境を自由に設計しコントロールすることができれば、化学的なデザイン性に富んだナノ空間を液晶の中に構築することができる。本研究では、これまでに得られたカラムナー液晶性大環状化合物の構造的知見を基に、大環状化合物の内部空孔の拡張や、新規な大環状金属錯体の合成について検討を行った。以下に本研究助成期間に発表した研究成果を示す。

1. サイズや内部環境をデザイン設計可能なイミン結合型液晶性巨大環状化合物の開発

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。(図 2, 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)

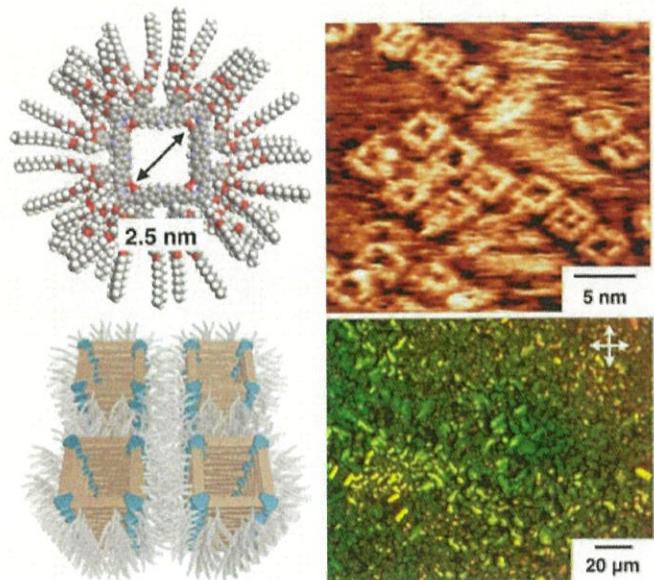


図 2. 世界で最も大きいサイズの孔を持つカラムナー液晶性巨大環状化合物

2. アセチルアセトナト錯体とジフェニルアントラセンからなる液晶性大環状金属錯体を構築

角度構造をデザインした金属イオンと有機配位子を用いた自己組織化によって、内部空孔サイズをデザインした大環状金属錯体が得られる。以前の研究により、ヒドロキサム酸と Cu(II) イオンの自己組織化により構築した大環状金属錯体が、ラメラ構造をもつ液晶相を形成することを報告した(S. Kawano, H. Inada, K. Tanaka, *Chem. Lett.* 2016, 45, 1105.)。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。(図 3, S. Kawano, T. Murai, T. Harada, K. Tanaka, *Inorg. Chem.* 2018, 57, 3913.)

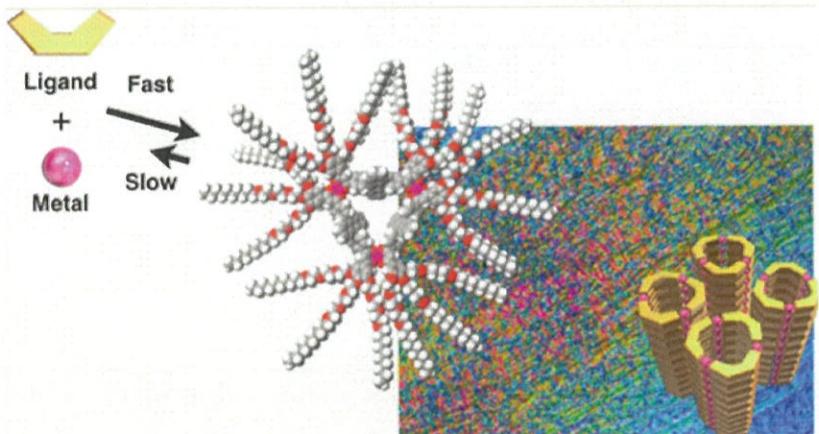


図 3. 配位結合性による自己組織化によって形成するカラムナー液晶性大環状化合物

3. ヒドロキシピリドン型配位子を利用した液晶性大環状金属錯体を構築

申請者らは、平面四配位構造をもつ Cu(II)イオンと定量的に錯形成する配位子として、3-ヒドロキシ-4-ピリドン（以下ヒドロキシピリドン）に着目した。ヒドロキシピリドンは、DNA の核酸塩基と置き換えた人工的 DNA において、金属イオンを配列させるために用いられたり、超分子構築ためのモジュールや生体内の銅イオンのセンシングとしても利用されている。このヒドロキシピリドンを芳香環を介して二つ共役させた配位子は、二つの O-O 配位部位が互いに 60° に配向することにより Cu(II)イオンと 3:3 錯形成をすることで、自己組織化によって大環状金属錯体が組み上がる。この大環状金属錯体では、ヒドロキシピリドンの二つの O-O 配位部位が共役した構造をもつため、金属イオンへの配位が生じると共に、バルクとしての物質やその溶液が赤紫色に呈色しており、発色団としても機能することである。この大環状金属錯体は、5 Å 以上の内部空孔をもつと見積もられており、この孤立した空間をもつ大環状金属錯体に適切な分岐したアルキル鎖を導入することで、ヘキサゴナルカラムナー相が発現した（図 4, S. Kawano, K. Ideta, T. Banno, K. Tanaka, *Chem. Asian J.* 2019, 14, 4415）。

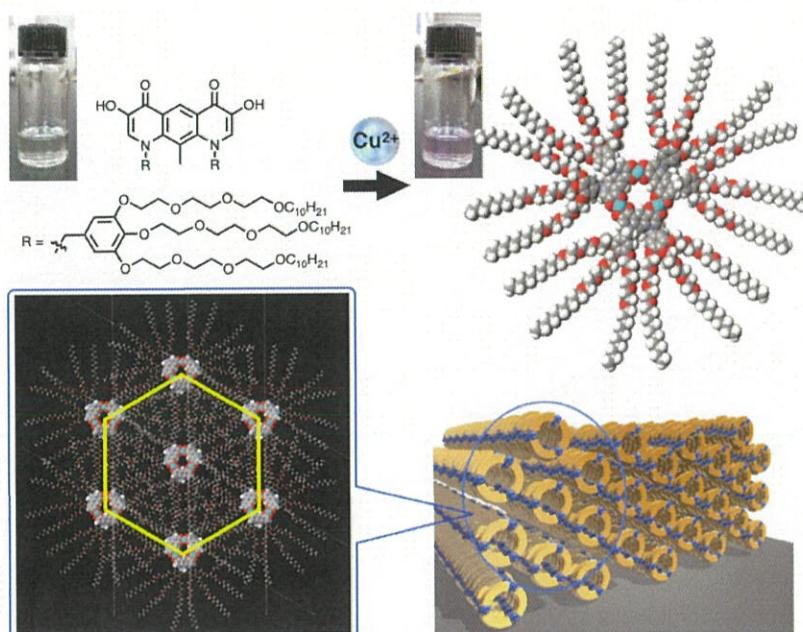


図4. ヒドロキシピリドン型配位子と Cu(II)イオンとの自己組織化を用いた環化反応によって形成するカラムナー液晶性大環状金属錯体

以上のように、ナノポーラス液晶を構築するための大環状化合物や大環状金属錯体の合成とその液晶性の評価を行った。その中には、液晶中のナノ空間をさらに機能化するために、今後の研究において鍵となる大環状化合物の合成にも成功した。これらの重要な知見を基に、機能性分子の分子認識や異方的な配列を検討しているところである。

本研究の遂行に当たり、ご支援を賜った公益財団法人泉科学技術振興財団、論文の共著者の協力と支援に感謝する。