

液体の中にナノ空間を作ること成功！

名古屋大学大学院理学研究科の田中 健太郎教授、河野 慎一郎講師らの研究グループは、同大学大学院工学研究科の尾上 順教授、中谷 真人准教授との共同研究で、世界で最も大きいサイズの孔を持つ液晶性環状分子の開発に成功し、液体の中にナノサイズの空間を形成することに成功しました。

活性炭やゼオライト^{注1}等で知られる多孔性固体は、細孔の中に取り込んだ分子のみを反応する反応場として注目されています。しかし、分子サイズの空間を液体の中に作り出す方法論はほとんどありませんでした。田中教授らは、コインを重ねるように円盤状の形を持つ分子が集まってできる液晶（カラムナー液晶^{注2}）に着目しました。円盤状分子の代わりに、内側に分子を取り込むサイズの「孔」をもつ環状分子^{注3}を重ねることで、筒状構造の内側にナノサイズの空間を持つ液体ができると着想しました。液体に分子を溶かすことと異なり、分子を液体状の箱に入れることができ、未踏の反応を行う特殊な空間などへの展開が期待できます。これまで1 nm程度のサイズの孔を持つ環状分子の液晶化に成功していましたが、本研究では従来までのサイズを大きく上回る2.5 nmの直径サイズをもつ巨大環状分子を合成し、その液晶化に成功しました（図）。このサイズはタンパク質を取り込めるほどの大きさです。タンパク質などの生理活性物質や、機能性炭素材料であるC₆₀（フラーレン）^{注4}などの大きな分子を取り込むことにより、触媒材料、有機薄膜太陽電池、導電性インク材料^{注5}などへの応用が期待されます。

この研究は、平成27年度から始まった文部科学省『科学研究費助成事業 基盤研究A』の支援のもとで行われたものであり、本研究成果は平成29年12月27日付（米国東部時間）ドイツ化学会雑誌「Angewandte Chemie International Edition」オンライン版に掲載されました。

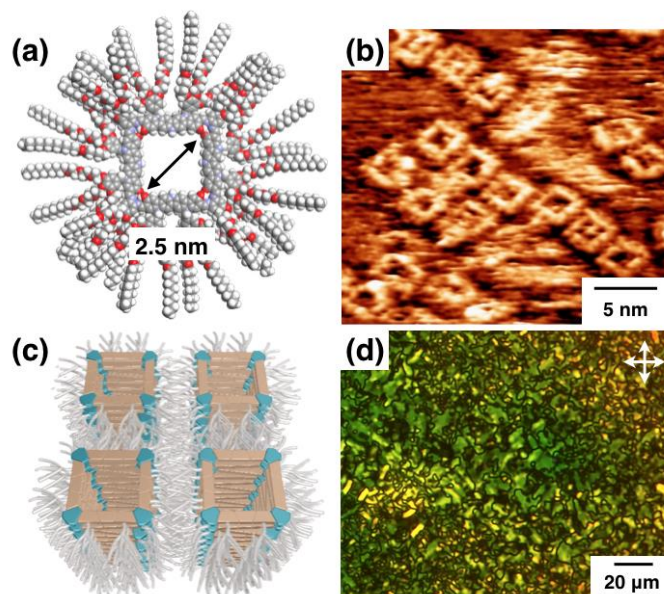


図. 世界で最も大きいサイズの孔を持つ液晶性環状分子
 a) 内側に 2.5 nm の空間を持つ液晶性環状分子の分子構造
 b) 走査型トンネル顕微鏡^{注6}でみた一分子直接観察像
 c) 液晶性環状分子が一次元に重なってできるカラムナー液晶の概念図
 d) 偏光顕微鏡^{注7}を用いた液晶の画像

【ポイント】

世界で最も大きいサイズの孔を持つ液晶性環状分子の開発に成功し、液体の中にナノサイズの空間を形成することに成功

【研究背景と内容】

活性炭やゼオライトなどの多孔性物質は、分子レベルの細孔を持ち、その中に取り込んだ分子のみと反応するため、乾燥剤や空気分離、触媒反応場として実用化されている。このような分子レベルの孔を液体の中に創り出すことができれば、低エネルギーで駆動するスマート材料の開発や、流動性を活かした工業的プロセスに展開できるなど多孔性物質の実用面を格段に広げることができる。本学理学研究科の田中 健太郎教授と河野 慎一郎講師らは、円盤状の形を持つ分子が、円盤を重ねることで形成する円柱状（カラム）の分子集合体からなるカラムナー液晶に着目した。田中教授らは、円盤状分子の代わりに、内部に分子サイズの「孔」を持つ巨大環状分子を筒状に重ねることで、液体の中にナノレベルの精巧な「孔」をつくり出すことができると考えた。

【成果の意義】

このような多孔性材料では、分子レベルで、いかに精巧な空間を設計するかが重要となる。しかし、これまでに開発したカラムナー液晶性を持つ環状分子は、1.0 nm 前後の孔のサイズを持つ化合物が最大であり、C₆₀（フラーレン）などの機能性分子と、ほぼ同等のサイズを持つ空孔サイズが限界であった。田中教授らは、環状構造のフレームとなる部位を伸張した分子の設計を行い、高効率な有機合成反応を行うことで、2.5 nm の空孔サイズを持つ巨大環状化合物を合成することに成功した（図）。また、この巨大な環状分子がカラムナー液晶性を発現すること

を確認し、ナノレベルの「孔」を流動性物質の中に構築することに成功した。この孔のサイズはタンパク質と同等の大きさであり、タンパク質や機能性分子を取り込むことで、新規な触媒や半導体性素子、有機薄膜太陽電池や導電性インク材料などの機能開発を促進することが期待される。

【用語説明】

1. ゼオライト：無機多孔性材料として知られるシリカ、アルミナ、活性炭などと並び、結晶内部に一定のサイズや形状の細孔を持つ結晶性アルミノケイ酸塩。水などの小分子を取り込むことができる。
2. カラムナー液晶：円盤状の形をした分子が筒状に集まって形成する液晶相の一つ。電子輸送材料等の機能性材料として注目されている。
3. 環状分子：ナノ (10^{-9})メートルの直径を持つサイズを持ち、様々な分子を取り込むことができる「器」となる分子。その中に有用な分子が取り込まれることを利用した分離精製、特殊な化学反応、センサーへの応用が期待されている。
4. C_{60} (フラーレン)：かご状の多面体構造を持つ炭素の同素体。 C_{60} は、サッカーボールと同様の多面体を持つ。1985年に発見されて以来、爆発的に研究が進められており、導電体・超伝導体などへの応用が期待されている。
5. 導電性インク材料：電流を流すことができる物質を含んだインクを塗布して用いる材料。インクジェットなどの技法を併用すれば、微細な構造を持つ電子回路を作ることが期待されている。
6. 走査型トンネル顕微鏡：金属探針と分子の間に流れるトンネル電流を検出する顕微鏡。原子分解能で観察することができ、一分子を直接観ることも可能。
7. 偏光顕微鏡：偏光した光を照射する光学顕微鏡。複屈折性を持つ配向試料や液晶・結晶試料を観察する時に用いられる。

【論文名】

タイトル：Columnar Liquid Crystals from a Giant Macrocyclic Mesogen.

(巨大な環状分子から形成したカラムナー液晶)

掲載誌：Angewandte Chemie International Edition

DOI：[10.1002/anie.201709542](https://doi.org/10.1002/anie.201709542)

Link：<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201709542/full>

著者：Shin-ichiro Kawano, Masahiro Kato, Shinya Soumiya, Masato Nakaya, Jun Onoe, Kentaro Tanaka