

## 次世代ソフトマテリアル多孔性液晶 ～流動性材料に「ナノの孔」をあけた!!～

### 【本研究のポイント】

- ・流動性材料である液晶中に「ナノの孔」を形成できることを、 $^{129}\text{Xe}$  NMR 分光法<sup>注1)</sup>を用い、世界で初めて明らかにした。
- ・多孔性材料が流動性のある物質でも作れることが明らかになった。
- ・機能性分子を取り込む「ナノの孔」を容易に配置できるようになるため、触媒材料、有機薄膜太陽電池、導電性インク材料などへの応用展開が期待される。

### 【研究概要】

国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学大学院理学研究科の河野 慎一郎 講師、田中 健太郎 教授の研究グループと名古屋工業大学大学院工学研究科の吉水 広明 准教授は、共同研究により流動性材料である液晶の中に「ナノの孔」が[あけられることを世界で初めて実証しました。この研究成果により次世代のソフトマテリアルとなる多孔性液晶の開発が促進されます。](#)

活性炭やゼオライト等、原子や分子の大きさのナノサイズの孔があいた多孔性(固体)材料は、ガス吸着、触媒などに応用されていますが、流動性のある材料に孔をあけようとしても、その流動性によって孔はすぐに埋められてしまいます。田中教授の研究グループでは、環状の分子を積み重ねた大環状分子液晶の研究を行ってきました。今回の研究成果は、流動性材料である大環状分子液晶の中に、「ナノの孔」が形成できることを明らかにしたことです。液晶の中に Xe ガス<sup>注2)</sup>を導入し、取り込まれた Xe 原子の化学環境や運動性を  $^{129}\text{Xe}$  NMR 分光法により解析し、「ナノの孔」の存在を明らかにしました。本研究成果は、多孔性材料を流動性<sup>注3)</sup>、配向性<sup>注4)</sup>、相転移性<sup>注5)</sup>をもつ液晶で作る方法論を示したものであり、「ナノの孔」に様々な機能性分子を取り込ませることで、触媒材料、有機薄膜太陽電池、導電性インク材料などへの応用展開が期待されます。

本研究成果は、2023年11月10日付ドイツ化学会雑誌「Angewandte Chemie International Edition」オンライン速報版に掲載されました。

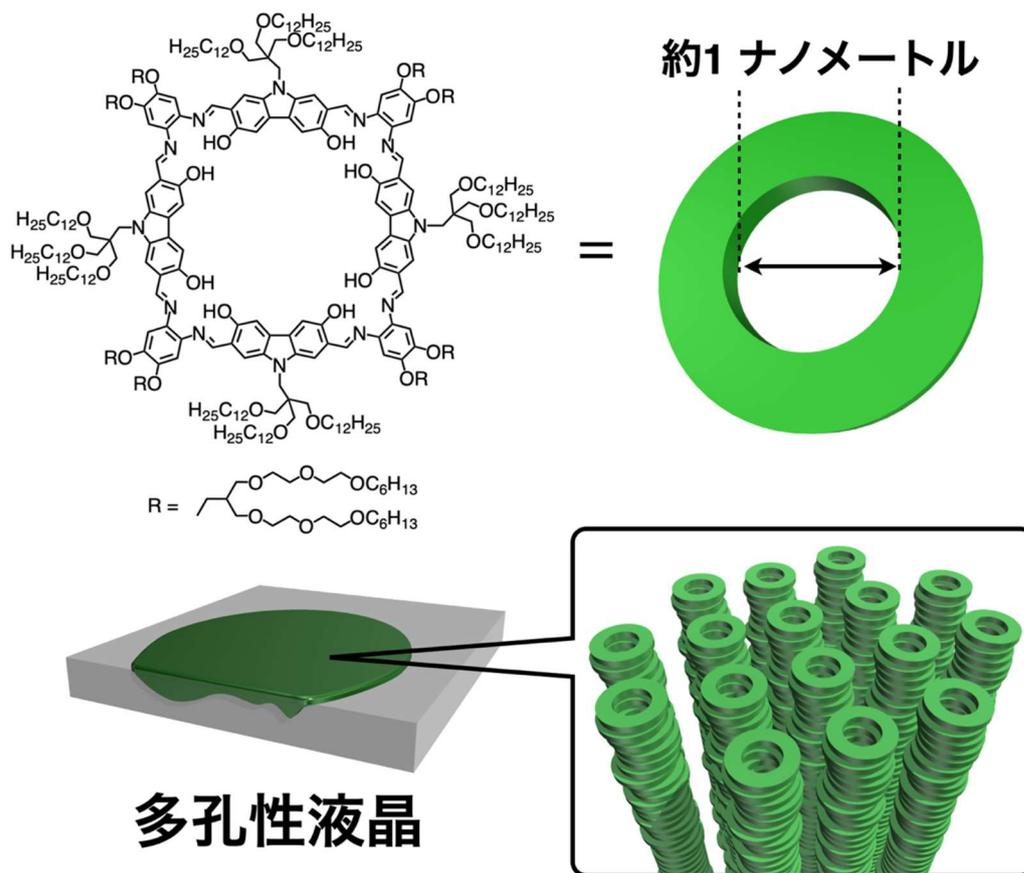


図 大環状化合物からなる多孔性液晶

### 【研究背景と内容】

アルミノシリケートからなるゼオライトなどの「ナノの孔」をもつ多孔性固体材料は、その孔の中に分子を吸着することができるため、ガス分子や有機物質の分離・精製や、化学反応の場として応用されています。近年、そのようなナノ空間を、流動性の高い液晶や液体の中に作り出す試みがなされています。もし「ナノの孔」をもつ多孔性液晶を創り出すことができれば、特定の分子を孔に取り込むことや、取り込んだ分子を液晶の中で並べることができるため、新しい電子材料や光学材料、触媒の開発に繋がります。また、流動性の高い液晶は製膜材料としても適しているため、多様な形状の材料表面を多孔性修飾するためのインクとしても用いることが期待できます。そのため、田中教授のグループでは、環状の化合物を筒状に並べて構築する「カラムナー液晶」<sup>注 6)</sup>を設計し、その液晶内部に「ナノの孔」を作る検討を行ってきました。しかし、液晶は流動性を持ち、結晶に比べて分子の並び方に揺らぎや動きがあるため、液晶の中に本当に「孔」が存在するのかについて実験的に証明することが困難でした。

そこで本研究において、河野講師と田中教授は、<sup>129</sup>Xe NMR 分光法を専門とする吉水広明准教授と連携し、約 1 ナノメートルの孔のサイズをもつ大環状化合物を用いて作成したカラムナー液晶の細孔空間解析を行い、この液晶が「ナノの孔」をもつ多孔性液晶であることを明らかにしました。

## 【研究内容】

NMR(核磁気共鳴)分光法は、試料の中で原子が置かれた化学的環境や原子の動きを観測することに優れた分析法であり、分子の構造解析などに用いられています。希ガス元素であるXe(キセノン)原子を観測するためのNMR分光法である $^{129}\text{Xe}$  NMR分光法は、多孔性固体材料や高分子材料中に取り込ませたXe原子の化学的環境や動きを観測することによる、材料中の細孔空間解析の手段として用いられてきました。今回、大環状化合物のカラムナー液晶中での「ナノの孔」の存在を明らかにするために、Xeをプローブとして、 $^{129}\text{Xe}$  NMR分光法による細孔空間解析を行いました。

幅広い温度範囲でカラムナー液晶相を発現する大環状化合物と共に $^{129}\text{Xe}$ ガスを封入した試料について $^{129}\text{Xe}$  NMR測定を行い、カラムナー液晶組織の中央にあいた「ナノの孔」に取り込まれたXe原子のシグナルを観測することに成功しました。また、「ナノの孔」に取り込まれたXe原子の運動性を調べる実験を行ったところ、カラムナー液晶相の内部を拡散するXe原子は、直径が約0.5ナノメートルのチャンネル状の孔があいたゼオライト中と同等の速度で拡散していることが示唆され、多孔性液晶の中にXe原子が動き回れる空間が存在していることが明らかとなりました。

## 【今後の展開】

本研究では、大環状化合物からなるカラムナー液晶の中には、流動性材料であるにも関わらず、「ナノの孔」が存在することを実験的に実証しました。今後は、機能性分子を「ナノの孔」に取り込ませ、液晶の流動性、配向性、相転移性を利用した、新しい触媒材料、有機薄膜太陽電池、導電性インク材料などへの応用に展開します。

## 【付記】

本研究は、文部科学省科研費 基盤研究B「液晶性ナノ空間を用いた新反応場の創出」、新学術領域研究(研究領域提案型)公募研究「大環状化合物の特異的ナノ空間を利用する物質輸送と分離膜構築に関する研究」、小笠原科学技術振興財団、旭硝子財団、内藤科学技術振興財団、池谷科学技術振興財団、徳山科学技術振興財団の支援のもとで行われたものです。

## 【用語説明】

注1) $^{129}\text{Xe}$  NMR分光法:

NMR分光法とは、物質を構成する原子の中の原子核が小さな磁石として振る舞う性質を利用し、原子の化学的環境や運動性を解析する方法である。Xe(キセノン)は、周期表で54番目に位置する希ガス元素であり、多孔性物質などに取り込ませたXeをNMR分光法により解析することで、Xe原子の周りにおけるナノ細孔の構造を調べることができる。

注2)Xeガス:

周期表で54番目に位置する希ガス元素。特にその同位体である $^{129}\text{Xe}$ は、核スピン1/2をもち、核共鳴(NMR)分光法を用いて検出することができる。 $^{129}\text{Xe}$ ガスを捕捉する様々な多孔性材料の細孔構造解析に用いられている。

注 3)流動性:

気体や液体、液晶が示す、流れ動く性質。液晶は、液体の流動性と固体の配向性を併せ持つ物質である。

注 4)配向性:

分子や分子が集まった分子組織が規則性を持って並ぶ性質。

注 5)相転移性:

固体・液晶・液体・気体など、物質の状態が変わることを相転移という。相転移を起こす性質を相転移性というが、液晶には、固体や液体に相転移するだけでなく、内部で分子の並び方が変化する相転移を起こすものもある。

注 6)カラムナー液晶:

円盤状の形をした分子が筒状に重なって形成される液晶。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」をもつ環状分子を用いると、筒状構造の内側に細孔状の「ナノの孔」ができることを本研究で示した。

### 【論文情報】

掲載誌: Angewandte Chemie International Edition

論文タイトル: Continuous Nanospace in Nanoporous Liquid Crystal Investigated by  $^{129}\text{Xe}$  NMR Spectroscopy

著者: 河野慎一郎(名古屋大学)、吉水広明(名古屋工業大学)、田中健太郎\*(名古屋大学)  
(\*は、責任著者)

DOI: 10.1002/anie.202316523

URL: <https://doi.org/10.1002/anie.202316523>