

藤森科学技術振興財団 研究実施概要報告書

(西暦) 2025 年 5 月 17 日

公益財団法人藤森科学技術振興財団
理事長 藤森 明彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 名古屋大学大学院理学研究科

職 名 講師

氏 名 河野 慎一郎



【提出書類】

(1) 研究実施概要報告書（本紙）

添付書類（A4 版 3 枚以内）：研究状況を示す写真等の資料

(2) 収支報告書

添付書類：助成金を充当した経費の領収書

領収書を添付しない場合：支払一覧表と支払部門担当者確認署名

⑤

(1) テーマ

※スペースが足りない場合は、

枠を追加いただいて構いません。

温室効果ガスやイオンを特異的に吸着する次世代型多孔性材料の機能開拓

(2) 本研究の期間

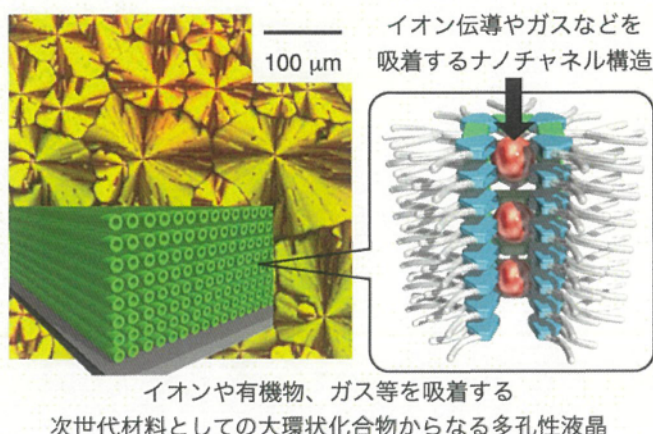
(西暦)

2024 年 4 月 ～

2025 年 3 月

(3) 本研究の目的

本研究では、厳密な空孔サイズをもつ大環状化合物を一次元積層した多孔性液晶や超分子チューブ構造の一次元ナノチャネル構造を利用し、異方的なイオン輸送や、温室効果ガスの一つである CO_2 、水質汚染の原因となる有機塩素化合物の吸着及び除去を可能にする次世代型多孔性材料を開発することを目的とした (図 1)。既存の多孔性材料とは異なる斬新な合成方法により、大環状化合物を構成要素とする多孔性材料を開発し、環境に有害な有機物質の除去など持続可能な社会に利する材料開発を行った。



— 本申請研究で取り組む課題 —

- ・ 大環状化合物を含めた自己組織化構造からなる孤立ナノ内部でのイオン、有機物の特異な現象の観測および機能開拓
- ・ 大環状化合物の内部空間への CO_2 や有機ハロゲン化物などの特異的吸着・除去の実現

図 1. 次世代材料として開発する、大環状化合物から構築する多孔性ソフトマテリアルの開発

本研究では、下記の研究目的に基づいて研究を行った。

1. 大環状化合物の均一なナノ空間を利用して、環境汚染物質の浄化のために高選択的かつ特異的に物質輸送する次世代材料として多孔性液晶の機能性を評価する。

本研究では、サブ nm~2.5 nm までの厳密な空孔サイズを持つ環状化合物を利用し、分子・イオンを異方的に物質輸送する多孔性液晶の機能評価を行う。液晶性をもつ環状化合物は、申請者らが世界に先駆けて独自に開発してきた物質であり、液晶特有の「流動的な性質」と、大環状化合物の「精密な細孔性」を両立させた既存の多孔性材料にはない特異な機能評価を目指す。

2. 大環状化合物を筒状に一次元集積させた超分子チューブ構造を利用して、二酸化炭素や有機ハロゲン化合物を選択的に吸着するナノチャネルを構築する。

工業薬品や農薬に含まれる極微量有機化学物質であるトリクロロエチレンやクロロホルムなどを水中から効率的に取り除く方法が求められている。これまでの研究で、クロロホルムなどの有機塩素化合物を特異的に吸着する超分子チューブの開発に成功した。本研究では、温室効果ガスである CO_2 をはじめ、他の有機ハロゲン物質も含めた特異な吸着性能について詳細に調査する。

(4) 本研究の概要

一次元集積した大環状金属錯体を持ちいたイオン種の捕捉と異方的配列

本研究に関する材料開発において、多様なイオン種に対して選択的な包接を可能にする大環状化合物の開発は極めて重要である。本研究では、筆者らが開発してきた従来のイミン型大環状化合物とは異なる設計戦略に基づく、新規な液晶性大環状金属錯体を開発することに成功した。これら的大環状金属錯体は、環状化合物の一次元組織化を促進させることを目的として、環構造の内部に、Rh イオンの二核錯体からなる Paddle Wheel 型錯体を頂点にもつ新規な大環状金属錯体を得ることに成功した。この大環状金属錯体は、Rh イオンの軸配位における配位結合を通して、環構造を一次元に積み重ねた超分子ナノチューブ構造を合理的に構築することが可能となる。本研究では、その合成戦略の有効性を明らかにした。

本研究における、多孔性液晶構築のための戦略は大きく二段階に分けられる。(1)Rh の Paddle Wheel 型構造をもつ大環状金属錯体の合成と液晶性の評価、(2) 大環状金属錯体の軸配位を利用した一次元ナノチューブの構築と、その内部空孔を利用したイオン性ゲスト分子の高度配向化である(図 2)。

Paddle Wheel 構造は、カルボン酸が4つ配位した金属二核錯体であり、配位子交換反応によって、より高次構造を持つ錯体を形成することが期待される。ここで、大環状金属錯体の頂点に外側に向けてフレキシブルなアルキル鎖を導入することで、チャンネル構造が配向した液晶を形成し、正方形の空孔をもった動的ナノ空間を形成することが期待される。また、2つの Paddle Wheel 型錯体間を繋ぐ、リンカー配位子に置換基を導入することで、正方形金属錯体の中心空孔のサイズや化学的特性を制御することができるため、多孔性液晶中へのゲスト分子の選択的取り込みも期待できる。このような特異なナノ空間は、ゲスト分子の内包、集積、放出や分子の組織的配列化などの機能の発現が期待される。

図 2 に、本研究で開発した液晶性大環状金属錯体の研究成果の概念図を示した。本研究によって、得られた大環状金属錯体の特徴は、ゲストの吸着のために、Rh 二核錯体を頂点としたサイズの均一な内部空間を構築することができる点である。また、Rh はその軸配位を介して、二座配位子によって架橋させることにより、上述の大環状金属錯体を、筒状に積み重ねた一次元金属錯体ナノチューブを合成することが可能である。本研究によって開発した化合物群により、一次元ナノ空間をもつ超

分子ナノチューブの「有機溶媒中での単分散化」、「基板上でのゲスト分子の配向化」、「イオン性ゲスト分子の分子吸着」を行うことが可能となり、本研究の目的の一部である次世代の多孔性材料として、新しい化学種を生み出すことに成功した。さらに、本研究成果は、*Angew. Chem. Int. Ed.* 誌 (2025, e202422546) に採択され、Hot Paper として高い評価を得た。

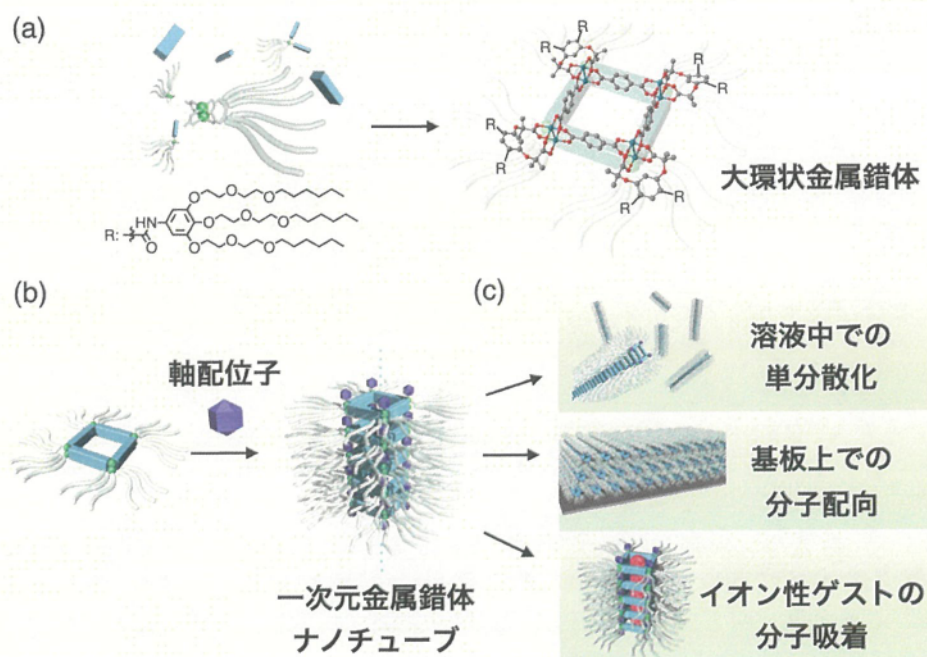


図 2. 本研究により得られた Paddle Wheel 型 Rh 二核錯体を持つ大環状金属錯体

(5) 本研究の内容及び成果

1. カラムナー液晶性を示す大環状金属錯体の特性

既報の Rh の Paddle Wheel 構造の大環状金属錯体は側鎖をもたないため、固体にしかなり得なかった。しかし、当研究グループが独自に開発した液晶性側鎖を導入した大環状金属錯体は、ジクロロメタンやクロロホルムなどのハロゲン系溶媒や、トルエン、アセトン等の様々な有機溶媒に可溶であることが明らかとなった。また、この大環状化合物の熱物性を評価すると、温度に応じて液晶相を発現するサーモトロピック液晶として機能することを明らかとした。

具体的には、本研究で新たに合成した三角形型の大環状金属錯体は 141 °C 付近から柔らかくなり始め、248 °C で等方性液体となると同時に熱分解した。しかし、透明点（液晶相から等方性液体になる温度）以上の温度では分解するため、透明点以下の 160 °C でアニーリングしたところ、図 3a に示した複屈折性を示すテクスチャーが偏光顕微鏡(POM)観察により得られた。このように基板上で高度に配向した分子組織構造に対して、XRD 測定を行った結果、160 °C において二次元レクタングュラー構造をもつカラムナー組織を形成することが示唆された（図 3b）。

2. イオン性ゲスト分子との複合化

上述の通り、本研究によって構築する大環金属錯体には、Rh 二核錯体を連結する芳香族部位に、ヒドロキシ基を持ったジカルボン酸型芳香族部位を用いることで、複数のヒドロキシ基を担持させた大環状金属錯体を合成することが可能である（図 4a）。この戦略に基づき合成した四角形型大環状金属錯体も、分子モデルによる構造予測では、内径が 0.8 nm 程度の大きさを持つ内部空間が構築されると予想された。

そこで、そのサイズに収まる大きさのテトラエチルアンモニウムイオン (NEt_4^+) を複合化させることを試みた。図 4b に示すように、静電的相互作用を利用して、 NEt_4^+ を内包した複合体を調製し、 ^1H NMR 測定により評価したところ、ゲスト分子単独で測定した時に比べて、ゲスト分子のシグナルが大きく高磁場シフトしていることが示唆された。この結果は、ゲスト分子が静電的な相互作用を介して、芳香族部位で囲まれた内部空間に取り込まれることで遮蔽をうけ、ゲスト分子のシグナルが高磁場シフトしたと考えられる。このような包接現象は、DBU 等の他の有機塩基でも同様に観測された。

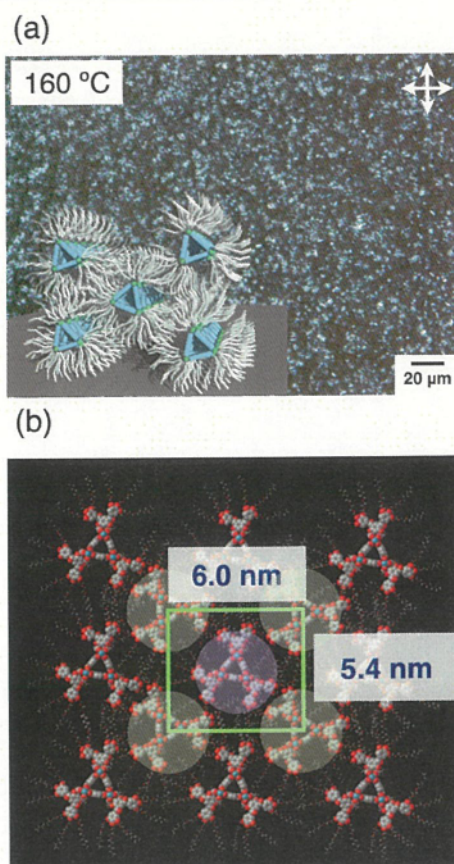


図 3. (a) 160 °C における大環状三角形型大環状金属錯体の偏光顕微鏡像と (b) XRD 測定から見積もられた二次元周期構造

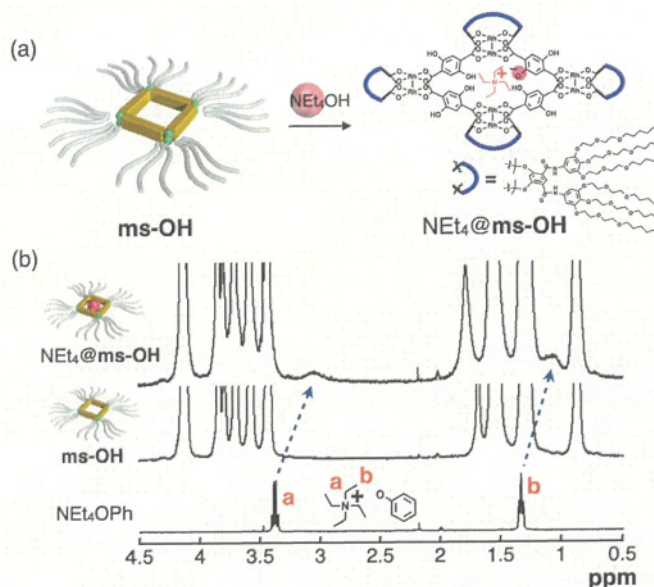


図 4. (a) 環状構造に分子認識部位を導入した液晶性大環状金属錯体の四級アンモニウムイオンの取り込みと (b) ^1H NMR による複合体形成の評価

(6) 本研究の考察

2. イオン性ゲスト分子との複合化させた超分子ナノチューブの高度配向化

本研究で開発した大環状化合物の特徴の一つは、Rh イオンの軸配位方向（環の面に対して垂直方向）に、架橋型二座配位子を用いることで環状化合物を筒状に一次元組織化させ、超分子ナノチューブ構造を構築することが可能な点である。本研究では、架橋型二座配位子として 1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン（DABCO）を用いて超分子ナノチューブ構築を行った。

図 5 に示すように、得られた超分子ナノチューブの斜入射 X 線回折（GIXRD）像は、室温において Out of plane 方向、In plane 方向にそれぞれ異方性のある回折パターンを与えた（図 5b）。2 次元イメージングプレートを用いた XRD 回折像から、In plane 方向に 9.4 Å に相当する特徴的なシャープな回折ピークを与えた。既報の $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4 \cdot \text{DABCO}$ の結晶中では、Paddle Wheel 錯体が DABCO で架橋された一次元錯体組織が約 9.5 Å の繰り返し構造を持つことが明らかとなっている。したがって、GIXRD 実験の In plane 方向に見られた 9.4 Å の距離は DABCO によって架橋された超分子ナノチューブの軸方向の繰り返し周期を表すと考えられる。このことからチューブ構造が基板に対して並行に配向していることが示唆された。

溶液中では、動的光散乱(DLS)測定から最大で 46 個の環状化合物が連なった超分子チューブが存在していることが示唆された。一方、キャストフィルム中では、In plane 方向に 9.4 Å のシャープな回折パターンが観測されたことから、溶液中よりもさらに長い繰り返し周期が存在していると予想できる。

また、先述の通り、ヒドロキシ基をもつ大環状金属錯体はイオン性相互作用によってイオン性ゲストである NEt_4^+ を内包することが観測された。超分子チューブの熱重量分析（TGA）を測定した結果、195 °C から 240 °C の間で約 1.6% の重量減少が観測された。これは、ゲスト分子の重量比に相当し、ゲスト分子が確かに複合化していることが明らかとなった。また、ゲスト内包した超分子ナノチューブは、ゲストを内包していない、空の超分子ナノチューブと同様にクロロホルム等の溶媒に可溶である。ゲスト分子として NEt_4^+ を導入している超分子ナノチューブが、POM 観察、GIXRD 測定の結果からガラス基板上に配向することがわかった。さらに、集合構造がゲスト分子を導入していない超分子ナノチューブとほとんど同様のオブリークカラムナー構造（単斜晶系）を形成していることがわかった。このことからゲストは環内部に存在しており、集合構造にはほとんど影響しないことが示唆された。以上のことから、特定のゲスト分子を超分子チューブ構造の一次元ナノチャンネルの中に特異的に吸着させ、溶媒に溶解させることに成功した。さらに、ガラス基板上に配向組織化することで、内包したゲスト分子も規則的に配列させることに成功した（図 5d,e）。

以上の研究成果により、新たにイオン性化学種を取り込み、高度に基板上でゲスト分子を配列させる新しい液晶型大環状金属錯体の開発に成功した。

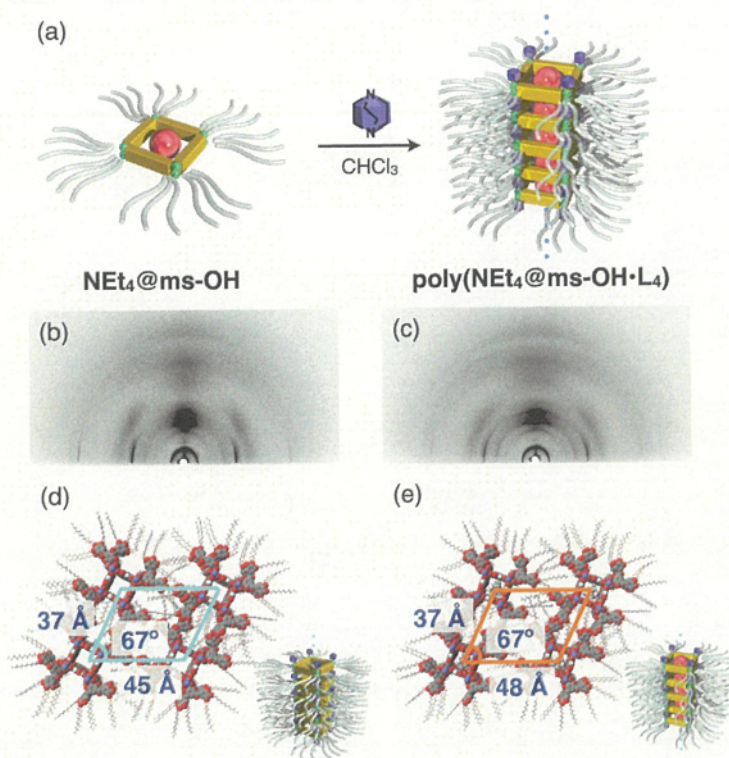


図 5. ゲスト分子を内包した大環状化合物の軸配位子による架橋を利用した一次元ナノチューブの構築とその基板上での高度配向化

⑤

(7) 共同研究者（所属機関名、役職、氏名）

名古屋大学 大学院理学研究科、教授、田中健太郎

(8) 本研究の成果の公表先

1. "Arraying and Guest Inclusion of Soluble Metal-Organic Nanotubes Composed of Macrocyclic Paddle-Wheel Metal Complexes"
S. Kawano, A. Sasaki, K. Tanaka*,
Angew. Chem. Int. Ed., **64**, e202422546 (2025). (**Hot Paper** に採択)

[注] この報告書を当財団のホームページ等に掲載します。予めご了承ください。