

2023 年度
創発的研究支援事業 年次報告書

研究担当者	阿南 静佳
研究機関名	豊田工業大学
所属部署名	工学部
役職名	助教
研究課題名	液晶と金属-有機構造体の異種相間複合化と機能開拓
研究実施期間	2023 年 4 月 1 日～2024 年 3 月 31 日

研究成果の概要

結晶は分子や原子が規則正しく固定され、配列した集合状態である。固体状態であるため分子や原子の運動性は低く、外場に対する応答性は小さい。一方で、液晶は分子の配向性はあるものの、流動性を示す分子の集合状態である。また、液晶の配向方向は電場や磁場などの外場に応答して制御することができる。本研究では、多孔性の結晶である金属-有機構造体（MOF）の細孔中に液晶を導入することで、高い応答性を有する結晶を作製することを着想した。

ビフェニルジカルボン酸と亜鉛イオンからなる IRMOF-9 型の MOF に対し、液晶性の 4-シアノ-4'-ペンチルビフェニル（5CB）を導入したところ、IRMOF-9 の細孔中で 5CB が配向し、結晶一粒で一様な複屈折を示した。試料の温度を変化したところ、複屈折が連続的に変化した。MOF 中での 5CB の配向状態に着目すると、温度の上昇と共に連続的に配向度が低下するものの、バルクでの等方相転移点である 35°C よりも 80°C 以上高い 120°C においても配向性を維持することが明らかとなった。IRMOF-9 中では 5CB のシアノ基と MOF 中に規則的に配列した金属イオンが相互作用することで配列していることが示唆された。MOF 中で 5CB は、二量体、単量体、金属イオンに配位した状態の 3 種類の状態で存在しており、金属イオンに配位子した 5CB が最も高い配向度を示し、高温まで配向性を維持した。配位子に置換基を導入すると、置換基の種類ではなく置換位置によって配向の有無が変化した。これは、カルボン酸の近傍に大きな置換基を有する場合、立体障害により 5CB の金属イオンに対する配位が阻害された結果だと考えられる。さらに、重水素化した MOF と液晶の複合体の固体 NMR 測定より、配位子と 5CB の相互作用はほとんどないことが明らかとなった。また、5CB が MOF 中で配位子のカルボキシラートの近傍に存在していることが示唆されたことから、MOF 中の金属イオンと 5CB が相互作用していることが強く示唆された。以上より、MOF と液晶という物質の新しい組み合わせにより新規外場応答性材料を得ることに成功した。上記の成果は、Chemistry A European Journal 2024, 30, e202303277 に掲載された。