

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成12年 5月12日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21510104

研究課題名（和文）分子マシンをめざしたダブルデッカー錯体の回転の可視化と制御

研究課題名（英文）Visualization and Control of the Rotation of Double-Decker Complexes Aiming at Molecular Machines

研究代表者

大月 穰（OTSUKI JOE）

日本大学・理工学部・教授

研究者番号：80233188

研究成果の概要（和文）：

本研究では、表面に固定化されたダブルデッカー錯体の回転を直接「見る」ことによって、一つずつの分子のレベルで、分子回転子としてのダブルデッカー錯体の動きを明らかにすることを目的とした。回転運動の決定的な証拠を、回転対称性のないフェロセニルポルフィリンを用いたダブルデッカー錯体によって得ることができ、向きが変わった錯体を数えることによって、基板上でのダブルデッカー錯体の回転頻度（速度）を初めて明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

The purpose of this study was to reveal the movement of double-decker complexes by directly "seeing" the rotational motion immobilized on surfaces. Unequivocal evidence of molecular rotation was obtained when we used a double-decker complex which has no rotational symmetry with one ferrocenyl substituent. By counting the number of molecules that have changed the orientation, we succeeded in obtaining the rates of rotation on a surface for the first time.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学，ナノ構造科学

キーワード：表面・界面ナノ構造

1. 研究開始当初の背景

分子が機能発現の最小単位であることを考えると、分子一つが一つの機能を担う分子マシンは、機械のミニチュア化の究極の姿で

あろう。マシンが行うさまざまな動きの中でも回転運動は最も基本的な動きの一つなので、分子マシンをつくるには、分子回転子を開発する必要がある。ダブルデッカーポルフ

イリン／フタロシアニン錯体は、中心金属の種類やマクロ環上の置換基に依存してさまざまな速度で回転運動することが知られていた。ただし、これは溶液中の話であって、基板上で直接回転が確かめられた例はなかった。

2. 研究の目的

本研究では、表面に固定化されたダブルデッカー錯体の回転を直接「見る」ことによって、一つずつの分子のレベルで、分子回転としてのダブルデッカー錯体の動きを明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

それぞれの目的に応じて設計したダブルデッカー錯体を合成した。基本構造は、一方のマクロ環として長鎖アルキル基をもったポルフィリン／フタロシアニンを用い、他方には、配向がわかるように対称性を下げたマクロ環を用いた。グラファイト表面にダブルデッカー錯体の溶液を滴下し、自己集合的に形成する単分子膜を走査トンネル顕微鏡 (STM) で観察するという実験系を用いた。

4. 研究成果

2回対称性の 5, 15-二置換ポルフィリンとフタロシアニンからなるダブルデッカー錯体 (図 1) について、回転が速いセリウム錯体は一つずつの分子が円形に観察されるが、回転しないジルコニウム錯体は楕円形に観察された (図 2)。分子運動の差が分子一つの像の差に反映されたものと考えられる。溶液中では、セリウム錯体は回転するが、ジルコニウム錯体は回転しないと言われていたが、その差を初めて可視化した例である。

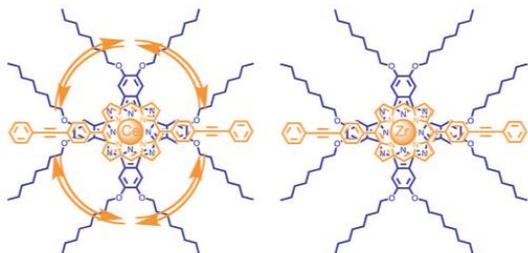


図 1. 中心金属だけがセリウムとジルコニウムの違いがあるだけで、それ以外は全く同じ構造のダブルデッカー錯体。

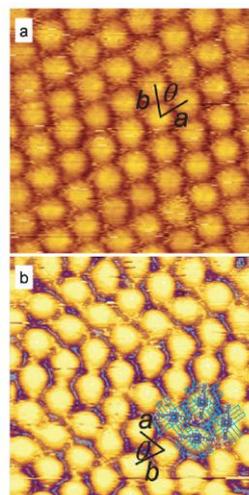


図 2. セリウム錯体 (a) は円形に観察され、ジルコニウム錯体 (b) は楕円計に観察された。

回転運動の決定的な証拠は、回転対称性のないフェロセニルポルフィリンを用いたダブルデッカー錯体 (図 3) によって得られた。フリーベースのポルフィリンと混合して配列した像を STM により観察した。同じエリアを繰り返して測定したところ、いくつかの錯体の配向が回転運動によって変化していることが明らかになった (図 2)。多くの STM 像から、向きが変わらない錯体、向きが変わった錯体を数えることによって、基板上でのダブルデッカー錯体の回転頻度 (速度) を明らかにした。これは、ダブルデッカー錯体が回転することを実際に「見る」ことによって証明した最初の例となった。

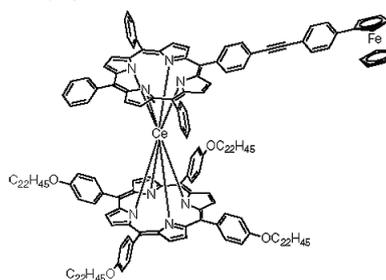


図 3. 配向がわかるように一箇所だけに置換基を入れたダブルデッカー錯体。

また、ダブルデッカーポルフィリンにさらにポルフィリンが結合した分子を合成した。この分子の溶液中での運動を温度可変 NMR で明らかにした。この分子も、基板上に規則的に配列することを STM により明らかにした。

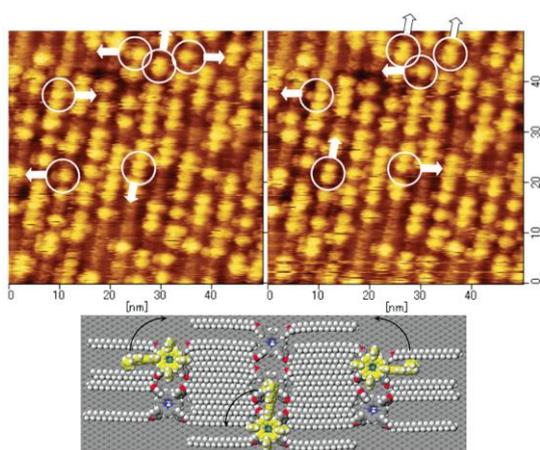


図2. 同じエリアの連続STM像. 丸でかこった分子は矢印で示したように方向が変化したことがわかる.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計8件) 全て査読あり.

1. J. Otsuki, C. Ohya, Y. Komatsu, T. Morisaki, "Monolayer Assemblies of a Sandwich-Type Double-Decker Porphyrin Complex of Cerium with an Additional Pendant Porphyrin Unit", *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2012**, *12*, 159–166.
2. J. Otsuki, M. Taka, D. Kobayashi, "Rotational Libration of a Porphyrin/Phthalocyanine Double-Decker Complex with Ce(IV) as Revealed by 1H NMR and STM", *Chem. Lett.* **2011**, *40* (7), 717–719.
3. J. Otsuki, "STM studies on double- and triple-decker porphyrin and phthalocyanine complexes", *Supramol. Chem.* **2011**, *23* (3,4), 169–182.
4. J. Otsuki, "STM studies on porphyrins", *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254* (19–20), 2311–2341.
5. J. Otsuki, Y. Komatsu, D. Kobayashi, M. Asakawa, K. Miyake, "Rotational Libration of a Double-Decker Porphyrin Visualized", *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (20), 6870–6871.
6. K. Suwa, J. Otsuki, K. Goto, "Photoisomerization and Thermal

Isomerization of Shuttlecock- and Bowl-Equipped Phenylazopyridines", *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114* (2), 884–890.

7. J. Otsuki, K. Namiki, Y. Arai, M. Amano, H. Sawai, A. Tsukamoto, T. Hagiwara, "Face-on and Columnar Porphyrin Assemblies at Solid/Liquid Interface on HOPG", *Chem. Lett.* **2009**, *38* (6), 570–571.
8. K. Suwa, J. Otsuki, K. Goto, "Synthesis of shuttlecock- and bowl-equipped phenylazopyridines and photomodulation of their coordination ability to Zn-porphyrin", *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50* (18), 2106–2108.

[学会発表] (計19件)

1. 森崎拓弥, 大月穰, "配位結合したポルフィリンのグラファイト基板上での配列", 第61回錯体化学討論会, 2011年9月17-19日, 岡山理科大学, 理大町キャンパス, 岡山, 1PF-05.
2. 森崎拓弥, 大月穰, "溶液中および基板上での配位結合によるポルフィリンの集合構造", 日本化学会第91春季年会(2011), 2011年3月26-29日, 神奈川大学, 1E4-57.
3. 大矢千晶, 小松裕司, 大月穰, "配向が区別できるダブルデッカーポルフィリン錯体のグラファイト表面における配列", 日本化学会第91春季年会(2011), 2011年3月26-29日, 神奈川大学, 2E4-36.
4. 高めぐみ, 大月穰, 大矢千晶, 小林大哉, "ダブルデッカーフタロシアニン錯体の合成とHOPG表面上の配向", 日本化学会第91春季年会(2011), 2011年3月26-29日, 神奈川大学, 2E4-37.
5. J. Otsuki, "Structures and dynamics of porphyrin assemblies on surfaces at the molecular level", 16th Malaysian Chemical Congress (16MCC) 2010, October 12–14, 2010, Putra World Trade Centre, Kuala Lumpur, Malaysia.
6. J. Otsuki, "Surface Assemblies and Dynamics of Porphyrin/Phthalocyanine Complexes", 60th Anniversary Conference on Coordination Chemistry in Osaka, Japan

- (60CCCO), September 27–30, 2010, International House, Osaka, 2Ib-19.
- 高めぐみ, 大矢千晶, 小林大哉, 大月穰, “ダブルデッカーフタロシアニン錯体の合成と配向のSPM観察”, 第60回錯体化学討論会, 2010年9月27–30日, 大阪国際交流センター, 大阪, 2PF-21.
 - 森崎拓弥, 大月穰, 藤波美沙子, “配位結合によるポルフィリン超分子の形成とSTM観察”, 第60回錯体化学討論会, 2010年9月27–30日, 大阪国際交流センター, 大阪, 2PF-20.
 - [特別講演] 大月穰, “グラファイト基板表面の超分子構造とダイナミクス”, 2010年電気化学秋季大会, 2010年9月2–3日, 神奈川工科大学, 厚木.
 - 大月穰, “基板表面での π 共役系錯体の自己集積構造と挙動”, 日本化学会第90春季年会, 2010年3月26–29日, 近畿大学, 東大阪, 1S9-06.
 - 小林大哉, 大月穰, 高めぐみ, “HOPG表面におけるポルフィリン-フタロシアニン型セリウムダブルデッカー錯体の二次元配列”, 日本化学会第90春季年会, 2010年3月26–29日, 近畿大学, 東大阪, 2PA-121.
 - 高めぐみ, 大月穰, 小林大哉, “水素結合性ダブルデッカー錯体の合成とSPM観察”, 日本化学会第90春季年会, 2010年3月26–29日, 近畿大学, 東大阪, 2PA-120.
 - 大月穰, “基板表面での π 共役系錯体の自己集合構造と動き”, 第59回錯体化学討論会, 2009年9月25–27日, 長崎大学, 長崎, S2-2.
 - 小林大哉, 大月穰, “二置換ポルフィリン-アルコキシフタロシアニン型Ce/Zrダブルデッカー錯体のSTM観察”, 第59回錯体化学討論会, 2009年, 2009年9月25–27日, 長崎大学, 長崎, 1PF-029.
 - 島崎優子, 大月穰, “三脚型フェロセン分子の高配向単分子膜”, 第59回錯体化学討論会, 2009年, 2009年9月25–27日, 長崎大学, 長崎, 1PF-030.
 - 小松裕司, 大月穰, “基板上のポルフィリンダブルデッカー錯体の回転の解析”, 第59回錯体化学討論会, 2009年, 2009年9

- 月25–27日, 長崎大学, 長崎, 1PF-028.
- 小林大哉, 大月穰, “HOPG基板表面におけるヘテロレプティックダブルデッカー錯体のSTM観察”, 有機バイオSPM研究会・2009, 2009年9月4日, 幕張メッセ国際展示場, 5.
 - 島崎優子, 大月穰, “機能性三脚型分子の高配向単分子膜の作製”, 有機バイオSPM研究会・2009, 2009年9月4日, 幕張メッセ国際展示場, 10.
 - 小松裕司, 大月穰, “基板上のダブルデッカー錯体の回転”, 有機バイオSPM研究会・2009, 2009年9月4日, 幕張メッセ国際展示場, 13.

[図書] (計2件)

- J. Otsuki, “Molecular Nanoarchitectures on Graphite”, in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 16, Ed. H. S. Nalwa, American Scientific Publishers, CA, USA, **2011**, 423–446.
- J. Otsuki, “Supramolecular Energy and Electron Transfer Processes and Their Switching”, in *Multiporphyrin Arrays: Fundamentals and Applications*, Ed. D. Kim, Pan Stanford Publishing, Singapore, 2011, p. 587–628.

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.cst.nihon-u.ac.jp/~otsuki/otsuki.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大月 穰 (OTSUKI JOE)

日本大学・理工学部・教授

研究者番号：80233188

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

若山 裕 (WAKAYAMA YUTAKA)

独立行政法人物質・材料研究機構・主任研究員

研究者番号：00354332