

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24年 4月 1日現在

機関番号：15301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2011

課題番号：23651113

研究課題名（和文） 結晶工学的人工ブラウンラチェットの構築と熱振動による分子
輸送機能の開拓研究課題名（英文） A Molecular-Sized Tunnel-Porous Crystal with a Ratchet Gear Structure and Its
One-way Guest-Molecule Transportation Property

研究代表者

片桐 利真 (KATAGIRI TOSHIMASA)

岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授

研究者番号：70202009

研究成果の概要（和文）：

本研究では、マクロの世界では利用できない分子の熱振動とブラウン運動を、結晶という高度に組織化された分子集合体を用いて、マクロスケールの物質の移動現象とした。有機フッ素化合物の結晶中に、方向性を持ったギア構造（ラチェット）を壁面とする分子サイズのトンネル細孔を作り、その細孔中で、取り込まれた分子が一方へ移動することを示した。このような機能を有する細孔性の結晶は、柔らかいことが必要である。今回、有機フッ素化合物を用いることにより、このような機能を初めて達成することができた。

研究成果の概要（英文）：

Using the crystal engineering process, we constructed an asymmetric tunnel crystal that acted as a molecular-sized linear ratchet motor. The crystal changed the distribution of guest molecules from uniformly distributed to distributed on only one side in a macro-length tunnel. Here, the guest molecules in the tunnel should be stabilized equally by the tunnel wall. The guest molecules simply changed their locations in the tunnel. The movement of the guest molecules would be caused by thermal fluctuation of the crystal lattice.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2011年度	1,700,000	510,000	2,210,000
総計	1,700,000	510,000	2,210,000

研究分野：有機フッ素化学、結晶工学、ナノ・テクノロジー

科研費の分科・細目：総合・新領域系 複合新領域分野 ナノ・マイクロ科学 2102 ナノ材料・
ナノバイオサイエンス A ナノ材料

キーワード：

- (1) 結晶工学、(2) 有機フッ素化合物、(3) ブラウンラチェット、
- (4) ブラウンラチェット・ポンプ、(5) 異方性ナノ細孔、(6) ボトムアップ・ナノテクノロジー、
- (7) 熱の高度利用、(8) 単結晶 X 線構造解析

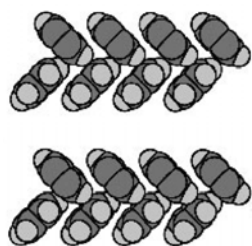
1. 研究開始当初の背景

分子のブラウン運動（熱振動）の制御を行う分子整流装置あるいはブラウンポンプの開発はナノテクノロジーの究極のゴールの一つである。実際のブラウンアンラチェットを持つシステムは生物学的な輸送ポンプや分子モーターとして知られている。一方、分子サイズの人工的なブラウンアンラチェットシステムの例は、まだほとんどない[P. Hanggi, F. Marcheson, *Rev. Modern Phys.* **2009**, *81*, 387.]。

分子サイズのブラウンアンラチェットは、熱振動によりランダムに動くことが期待され、それを制御力としたブラウン運動の制御が期待される。そのようなラチェットが働くようなナノ空間は分散力により落盤しやすく、その構築は「硬い」材料で行なう必要がある。しかし、硬い細孔構造では熱振動を利用した動的な機能の発現は難しい。

我々は、トリフルオロ乳酸エステル¹の結晶工学を端緒として、有機フッ素化合物による“柔らかな”分子サイズの1次元細孔性結晶の構築に成功した [S. Takahashi, T. Katagiri, K. Uneyama, *CrystEngComm*. **2006**, *8*, 132-139.]。これは、トリフルオロメチル基の強い電子求引性により集められた陰電荷が相互反発することにより、分子サイズのナノ空間に見えない柱（静電反発）を立て、落盤をいだものである。

また、トリフルオロ乳酸ユニットの不斉を使うことにより、結晶中の細孔に芳香族環を向きを持たせようとしてその方向を揃えることに成功した（下図参照）。



このような細孔は熱振動をその制御力として利用するブラウンアンポンプとして好ましい動的性質を持つと期待された。すなわち、この細孔内に分子を入れた場合、柔らかな結晶の熱振動によりその分子を「ネコジャラシをニギニギした時」のように一方向へ動かすことができるのではないかと考えた。

2. 研究の目的

本研究では、適切な細孔径と壁面構造を持つ細孔性の結晶を作成し、そのブラウンアンポンプとしての機能を実証することを目的として研究を行った。

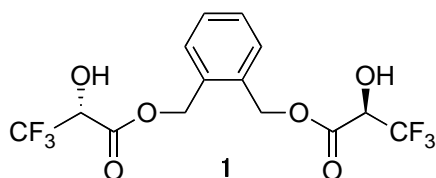
具体的には芳香族環を含む二頭型トリフルオロ乳酸エステルを系統的に合成することにより、目的構造を構築するための指針を得ること。適切な大きさを持つプローブ分子（蛍光性分子）を選定し、それを取り込める細孔性結晶材料を合成すること。その共晶を作り、細孔内の分子の移動を観測すること、の3点を目指した。

これは、熱振動を利用して細孔内の分子を一方向へ動かすこと（分子整流装置）を目指すものであり、ナノテクノロジーによる「熱」の高度な利用の可能性を示すことを目指すものである。熱は「質の悪い」エネルギーであるため、効率よく運動エネルギーやポテンシャルエネルギーへと変換することはできないとされている。しかし、結晶という次元性の高いデバイスにより、ある特定の方向の分子の熱振動や運動を使うことにより、その細孔内の分子に方向性のある運動を行なわせることができれば、それは真のナノテクノロジーであり、マクロな熱力学の法則を越える可能性を持つものである。すなわち、本研究はこれまでの熱力学的常識（熱力学第2法則）への挑戦である。本研究はナノテクノ

ジールの地平線を広げることを目指すとともに、絶対的な温度をエネルギーへと変換する材料の可能性を示すことを目指した。

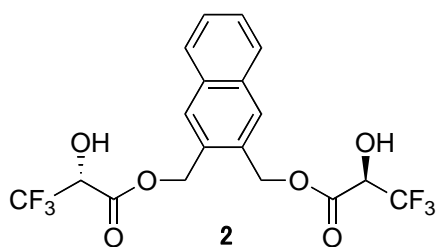
3. 研究の方法

(1) 分子設計：ベンゼン環のオルト位、メタ位、パラ位にそれぞれ炭素鎖長1〜4のアルキレン鎖をもつジオールを合成し、これを用いて、二頭型トリフルオロ乳酸エステルを合成し、目的の細孔を構築できる可能性を検討した。その結果、下図の構造を持つ分子(1)の結晶において目的とするラチェット構造を壁面に持つ細孔を構築できることを明らかにした。



この化合物の作る結晶細孔の断面図を以下に示す。

しかし、この細孔は蛍光分子を取り込ませるには狭すぎるので、ベンゼン環に代えてナフタレン環を使った分子2を使うことにより細孔幅の拡張を目指した。



化合物2の結晶細孔の断面図を以下に示す。

また、この結晶の細孔を縦割りにした図を以下に示す。

予想どおり、ナフタレン環のヘリングボーン型のスタッキングにより細孔の方向は全てそろい、また細孔壁はこのナフタレン環によるラチェット構造を持つものになった。

(2) 結晶作成とその観察：上記化合物と種々の蛍光性有機分子の混合溶液を結晶化させることにより、細孔内に、蛍光分子を取り込んだ結晶の作成を行なった。その結果、アントラセン分子がこの細孔内に取り込まれることがわかった。

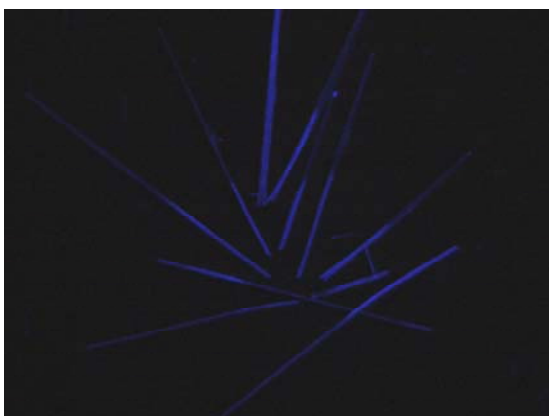
アントラセン分子の分布を紫外線照射による蛍光により確認した。下図はその測定に用いた顕微鏡である。

再結晶の直後ではアントラセン分子は針状結晶中に一様に分布していた（下図(a)）。この結晶を2日間室温で放置したところ、アントラセン分子は結晶の片方へ偏在化していた（下図(b)）。

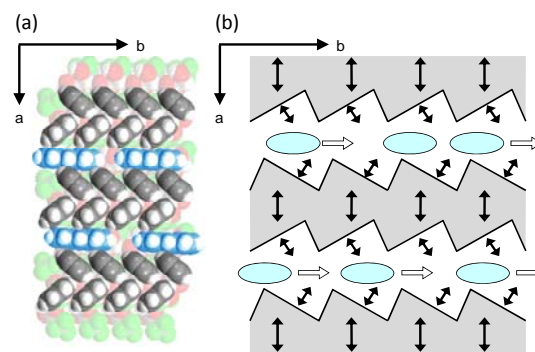
この結晶の蛍光を発する部分と、発しない部分それぞれの単結晶X線構造解析を行なったところ、結晶構造に若干の違いが見られ、また、蛍光を発する部分（上図(c)）では細孔内にアントラセン炭素骨格の痕跡が確認された。一方、蛍光を発しない部分（上図(d)）には、そのような痕跡は確認されなかった。

以上の結果は、再結晶直後では細孔内に一様に分布していたアントラセン分子が時間経過にともない、自発的に片方へ移動したことを示す。

このようなアントラセンの片寄りや、いずれもきれいな複数の単結晶で見いだされた（下図）。



上記の単結晶X線構造解析により、アントラセンの移動方向を明らかにした。



この検討により、アントラセン分子は上図の左から右方向へ移動していた。これはナフタレン分子によるラチェット構造が板状逆止弁として働いているのではなく、分子を能動的に押し出すブラウン・ポンプとして働いていることを示唆するものである。

4. 研究成果

本研究は「ナノデバイスで“熱”というランダムな分子運動の成分を取り出して利用できるか？」という問題に真正面からぶつかるものである。一見、熱力学の第2法則に反するようにも見えるが、「全ての熱を利用する」わけではなく、そのうちの1成分を取り出して利用するデバイスである。また、それぞれのアントラセン分子の受けるポテンシャルエネルギー（安定化エネルギー）に変化はない。

では、この原理でポテンシャルエネルギーを変化させることは可能であろうか？。これが次の課題である。今回、ナノテクノロジーにより実現したデバイスにより、荷電粒子の能動輸送が可能なら、熱振動による発電も可能ある。これは、新しい原理に基づく発電セルの開発につながる。すなわち、地球温暖化を抑えつつ、エネルギーを生産する夢のシステムへとつながるものである。その意味で、本研究はその可能性を探る第一歩であり、ナノの世界でしか実現できないこと=True Nanoを目指すものである。

5. 主な発表論文等

以下の論文以外に、本研究関連の論文を2報、投稿準備中である。

(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2件)

① Toshimasa Katagiri, Keisuke Kataoka, New strategy of storage of hydrogen molecules: utilization of mechanosorption of molecules in micropores, ENEOS Technical Review, 査読無し, Vol. 53, 2011, 63-65.

Keisuke Kataoka, Masato Yanagi, Toshimasa Katagiri, A Crystal Engineering Weaving of Half-Spiral Molecules by Hydrogen Bonding Chains into Tube Structures, CrystEngComm, 査読あり, Vol. 13, 2011, 6342-6344.

[学会発表] (計3件)

片桐利真、有機フッ素化合物の結晶工学 動的細孔機能の創出に向けて、大阪市立大学セ

ミナー (招待講演) 2011. 4. 27、大阪市立大学

片岡啓介、片桐利真、フッ素トンネルの機能開発、日本学術振興会 第155委員会 第86回研究集会、2011. 7. 29、京都大学 紫蘭会館

Toshimasa Katagiri, Keisuke Kataoka, A Fluoroorganic Crystal Engineering, 242nd ACS National Meeting, Symposium to honor Don Burton's contributions to fluorine chemistry, 2011. 8. 29, Denver CO U.S.A.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

片桐 利真 (KATAGIRI TOSHIMASA)

岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授
研究者番号：70202009