

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23655109

研究課題名(和文) 確率共鳴現象を利用した人工分子モーターの実現

研究課題名(英文) Molecular motors based on stochastic resonance

研究代表者

中村 貴義 (Nakamura, Takayoshi)

北海道大学・電子科学研究所・教授

研究者番号：60270790

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：ブラウン-ラチェット機構による一方向回転実現に向けて、第一段階の必要条件である非対称ポテンシャルの検討を行った。キラルなクラウンエーテルを導入することで、のこぎり型ポテンシャルの実現を図るとともに、それに伴う新奇物性の探索を行った。dicyclohexano[18]crown-6誘導体として、新たにtrans-syn-transおよびtrans-anti-trans誘導体の合成を行った。後者のラセミ体結晶において、クラウンエーテルは、のこぎり型ポテンシャル形成に有効な構造を採っていることが分かった。また、4-aminopyridinium塩において誘電応答のヒステリシス挙動が観測された。

研究成果の概要(英文)：Introduction of saw-tooth type potential for a unidirectional rotation was investigated toward the realization of Brownian-Ratchet mechanism. Chiral crown ether was introduced in the crystal so that it produces saw-tooth potential for molecular rotator. Functions associated with the structure were examined. We synthesized trans-syn-trans-dicyclohexano[18]crown-6 and prepared racemic crystals. In the crystal, the crown ether took a favorable conformation for produce saw-tooth type potential. The 4-aminopyridinium salt showed a hysteresis in the temperature dependent dielectric constants.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質科学

キーワード：分子ローター 一方向回転 クラウンエーテル 超分子

1. 研究開始当初の背景

我々はこれまでに、開殻分子である  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  のカウンターカチオンとして、アニリニウム誘導体と  $[\text{18}]$ crown-6 誘導体からなる超分子ローター構造を導入し、結晶内での分子回転が可能になることを実証している、さらに、アニリニウムにフッ素を置換することで回転子にダイポールを導入した、(m-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)<sub>2</sub>] が、 $T_c = 346 \text{ K}$  の強誘電体であることを報告し、応用展開の可能性を明らかにしている (*Nature Materials* 8, 342-347 (2009))。

生体には ATP 合成酵素や鞭毛モーターのように一方向回転を行うモーターが多く存在する。合成分子モーターも最近報告されるようになったが、精緻な生体分子モーターを完全に模倣するには至っておらず、現時点ではシス-トランス異性化や酸化還元反応を利用した溶液内等での一方向回転の実現に留まっている。これらの合成人工分子モーターと生体中の分子モーターとの決定的な違いは、後者は一方向回転する過程で、『確率共鳴現象(stochastic resonance)』に基づいた熱揺動を利用し、高効率エネルギー変換を実現していることである。極めて精緻な生体分子モーターを完全に模倣することは現時点では不可能である。しかしながら、生体分子モーターの根幹をなす、最も基本的な原理である『確率共鳴現象(stochastic resonance)』に基づく人工分子モーターを結晶系で実現することは、今後、高効率エネルギー変換系などの開拓へ向けての大きなステップとなりうる。

ブラウン-ラチェット機構は基本的には熱揺動を利用しているため、高いエネルギー変換効率を可能にする。将来的には、ブラウン-ラチェット機構を利用した人工分子モーターを、導電性、磁性等、他の電磁気的なシステムと結合することで、一方向回転からエネルギーを取り出す仕組みを用意すれば、極めて魅力的なエネルギー変換素子となりうる。

生体分子モーターに見られる、『確率共鳴現象』を利用したブラウンラチェット機構に基づいて、分子の一方向回転を結晶内において実現するためには、ブラウンラチェット機構の必要条件である 1) 非対称 (ノコギリ歯型) 回転ポテンシャルおよび 2) その摂動機構を構築する必要がある。具体的には、

1. 超分子ローター構造にノコギリ歯型ポテンシャルを導入する。(必要条件 1)
2. ダイポールをもつ回転子を導入し、外部場により回転ポテンシャルを摂動する。(必要条件 2)

ことが重要となる。必要条件 2 については既に、開発した上記の強誘電体に見られるように、十分実現可能である。したがって、まずは、必要条件 1 を実現することが最重要課題となる。それが実現した時点で、

3. 一方向回転の評価手法を開拓し、固相

分子モーターの動作を検証する。

4. 分子回転と磁性・電気伝導性との結合を行い、エネルギー変換素子構築への道筋を明らかにする。

ことで、分子の一方向回転を利用した高効率エネルギー変換に向けた基盤が形成できると期待される。

2. 研究の目的

本研究では、上記 1 ~ 4 のマイルストーンを長期目標とし、まずは第一段階の必要条件実現に向けて、キラルなクラウンエーテルを導入することで、のこぎり型ポテンシャルの実現を図るとともに、それに伴う新奇物性の探索を行った。

3. 研究の方法

生体分子モーターが実現していると考えられている、確率共鳴現象を利用したブラウンラチェット機構 (Brownian ratchet mechanism) の模式図を示す。(1)~(4)のサイクルを繰り返すことで回転子は確率的に一方向へ回転する。ブラウンラチェット機構により熱力学第 2 法則を侵すことなく、熱エネルギーを利用しつつエントロピーの低い状態である一方向回転を実現することが可能になる。

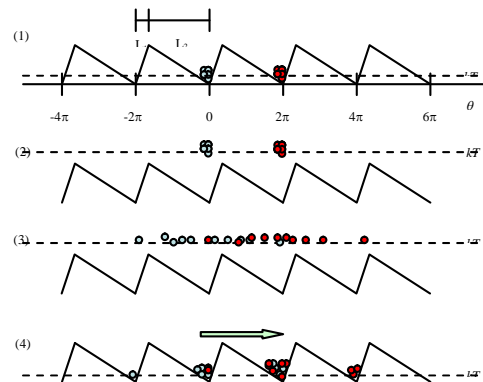


図 1. ブラウンラチェット機構の模式図

外からのバイアスを加え (切って) 回転を止めた(1)の状態では、回転のポテンシャル障壁が熱エネルギー ( $kT$ ) よりも大きいいため、回転子 (点で図示) はノコギリ歯型ポテンシャルの (最も) 低い位置にある。ここで外部からのバイアスを加えて (切って)、回転のポテンシャルを熱エネルギーよりも低くする(2)の状態)と、回転子はブラウン運動により自由に位置を変えることが出来るようになり、(2)の状態から左右にランダムに移動して(3)で示す状態になる。ここで再び外部バイアスを切って (加えて) ポテンシャル障壁を高い状態にすると、回転子の位置はポテンシャルの最も低い位置に戻る ((4)の状態)。  $L_1 < L_2$  の条件で(1) - (4)のサイクルを繰り返せば、確率的に回転子は右の方へ移動する(一方向回転)。なお、外部バイアスは周期的である必要はなく、全くランダムで良い (確率共鳴)。

本研究では、一方向回転を確実に実現し、さらに将来的エネルギー変換素子となる人工分子モーター構築を目指して、以下の方法

論に基づき上記必要条件の実現に向けた検討を進める。

- (1) 溶液中で人工分子モーターを駆動する場合、回転の方向は平均化され、エネルギーを取り出す仕組みを作ることは難しい。回転方向が揃った系を創り、さらにエネルギー密度を上げるために、回転子が空間的に規則正しく配列している必要がある。そこでまず、単結晶系において分子ローター構造を構築する。
- (2) 超分子化学の手法を用いて分子を組み合わせることで、固体内で分子回転のための空間を確保する。共有結合で分子を組み立て、固相での分子ローターを実現した例はあるが、このような分子の合成は一般に困難である。超分子構造を利用することで、設計の自由度が飛躍的に増大する。
- (3) エネルギー変換を見据え、将来的には分子回転と磁性の間に相互作用を持たせる必要があるため、開殻分子との結晶を作製し、磁性を精査することで基礎データを得る。

#### 4. 研究成果

非対称ポテンシャルの導入は主としてクラウンエーテルの分子設計により実現する。最も単純な方法として、クラウンエーテルにキラルな構造を用い、ノコギリ歯型ポテンシャルの導入を図る。予備実験として dicyclohexano[18]crown-6 の meso 体である *cis-syn-cis* 体を用いた場合（回転子は adamantylammonium）の回転ポテンシャル計算結果を図 2 に示す。dicyclohexano[18]crown-6 は、4つのキラルセンターを持っているため、*meso* 体を用いても結晶内でゆがむことにより、ノコギリ型ポテンシャルを形成する可能性がある。今のところ、図 2 の結果からはノコギリ型ポテンシャル形成の兆候は見られるものの、対称型ポテンシャルしか得られていない。そこで、キラル体を含め dicyclohexano[18]crown-6 の誘導体の検討を行った。

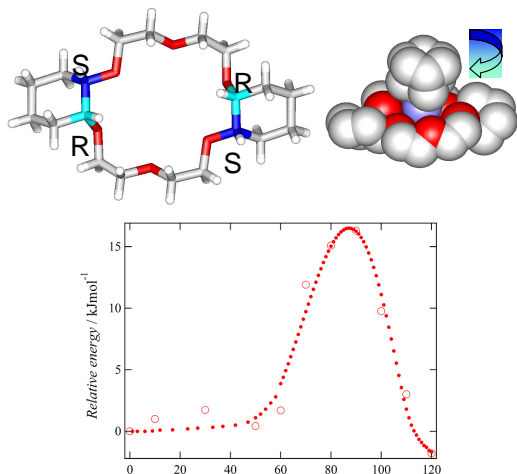
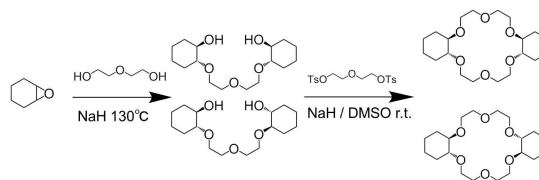


図 2. *cis-syn-cis* dicyclohexyl[18]crown-6 の構造と回転ポテンシャル

市販されている dicyclohexano[18]crown-6 は *cis-syn-cis* および *cis-anti-cis* の混合物であるため、新たに *trans-syn-trans* および *trans-anti-trans* 誘導体の合成を行った。



クラウンエーテルは上記のスキームに従い、シクロヘキサンオキシドから合成した。*trans-syn-trans* および *trans-anti-trans* 誘導体の分離は再結晶により行った。

まず、*meso* 体である *trans-syn-trans* および *trans-anti-trans* 誘導体を用い、*m*-fluoroaniline, aminopyridine 等を用いて、開殻分子である [Ni(dmit)<sub>2</sub>] との結晶化を行った。[Ni(dmit)<sub>2</sub>] と 4-aminopyridine のモノプロトン化物 (4-APH<sup>+</sup>) との結晶における超分子構造を図 3 に示す。*trans-syn-trans* 誘導体は比較的フラットな構造をとり、回転ポテンシャルに対する摂動は比較的小さいものと予想される。*m*-fluoroanilinium を用いた場合も、類似のコンフォメーションを採った。今後、ローター部位を変化させることで、クラウンエーテルが回転ポテンシャルに対し相対的に大きな影響を与える系を探索していく予定である。

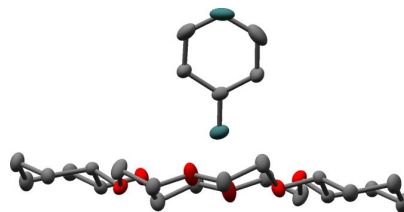


図 3. 4-APH<sup>+</sup>塩における *trans-syn-trans* -dicyclohexyl[18]crown-6 のコンフォメーション

*trans-anti-trans* ラセミ体を用い同様に結晶を合成した。得られた結晶の 110K における単結晶 X 線構造解析の結果を図 4 に示す。複雑な構造であり、disorder が激しいため、最終的な精密化には至っていない。晶系は orthorhombic、空間群はキラルな Pnc2 であった。4-APH<sup>+</sup> と *trans-anti-trans* 誘導体は水素結合により、超分子カチオンを形成し、それらが c 軸方向に配列し一次元的なカラムを形成していた。[Ni(dmit)<sub>2</sub>] は、超分子カチオンの空隙を埋めるように存在していた。この結晶中には、一分子のクラウンエーテルと、クラウンエーテルの半分となる構造 2 分子が、結晶学的に独立な分子として存在していた。それらをクラウンエーテル A, B および C とする。クラウンエーテル A, B では、分子内に存在する 4 つの不斉炭素原子の立体配座はすべて R であった。これに対し、クラウンエーテル C では S 配座をとっており、この結晶

がラセミ結晶であることが示唆された。bc 面と平行に、超分子カチオン層が形成されているが、クラウンエーテル A のみからなるカラムが形成する超分子カチオン層と、クラウンエーテル B と C により形成するカラムが形成するカチオン層が a 軸方向に交互に配列していた。クラウンエーテル A からなるカラムではクラウンエーテルと 4 - APH<sup>+</sup>分子が交互に積層した構造を採っていた。一方、クラウンエーテル B および C からなるカラムでも同様の積層構造が見られたが、クラウンエーテルは、R 体と S 体が交互に積層していた。この単結晶の誘電率を測定したところ、誘電応答のヒステリシス挙動が観測されたが、その原因は今のところ分かっていない。今後、結晶構造の精密化を行い、構造物性相関を検討する必要がある。クラウンエーテルのコンフォメーションは、図 4 に見られるように、カチオンを包み込む形をしており、のこぎり型ポテンシャル形成に有効な構造を採っていることが分かった。 $\chi_{mol}$  vs.  $T$  プロットは Curie-Weiss 則に従い、キュリー定数は 0.352 emu K/mol で、Weiss 温度は -6.4 K であった。今後、誘電率変化との対応を精査する。

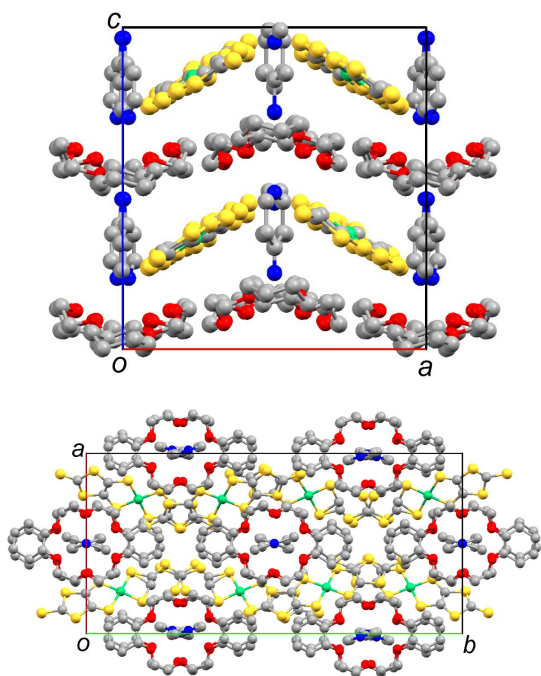


図 4. (4-APH<sup>+</sup>)(*trans-syn-trans*-dicyclohexyl[18]crown-6)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]の結晶構造

## 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 25 件)

1. “Design of Crystalline Spaces for Molecular Rotations in Crystals” Z. Q. Liu, K.Kubo, S. Noro, T. Akutagawa and T. Nakamura; *Crystal Growth & Design*, **14**, 537-543 (2014) 10.1021/cg4013262, 査読有
2. “Gold Nanoparticle Assemblies Stabilized by Bis(phthalocyaninato)lanthanide(III) Complexes through van der Waals Interactions” Y. Noda, S. Noro, T. Akutagawa and T. Nakamura; *Scientific Reports*, **4**, 3758 (2014) 10.1038/srep03758, 査読有
3. “Molecular Motion in Pyridazinium/Crown Ether Supramolecular Cation Salts of a Nickel Dithiolene Complex” Z. Liu, K. Kubo, L. Lin, N. Hoshino, S. Noro, T. Akutagawa and T. Nakamura; *Dalton Transactions*, **42**, 2930-2939 (2013) 10.1039/c2dt32542j, 査読有
4. (3-Fluoro-4-methoxyanilinium)<sup>+</sup>([18]Crown-6) Supramolecular Cation Salt of Ferromagnetic [MnCr<sup>III</sup>Cr<sup>II</sup>(oxalate)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> T. Endo, K.Kubo, M. Yoshitake, S. Noro, T. Akutagawa and T. Nakamura; *Chem. Lett.*, **42**, 137-139 (2013) 10.1246/cl.2013.137, 査読有
5. “Crystal Structure of a Supramolecular Cation Salt (adamantylammonium<sup>+</sup>)<sub>2</sub>(benzo[18]crown-6)<sub>2</sub>[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>(acetone)<sub>2</sub>” K.Kubo, Y. N. Yan, S. Noro, T. Akutagawa and T. Nakamura; *Inorganica Chimica Acta*, **404**, 206-209 (2013) 10.1016/j.ica.2013.02.018, 査読有
6. “Dielectric and Structural Phase Transition of [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> Salt with (4-ethoxyanilinium)([18]crown-6) Supramolecular Cation” Q. Ye, P. P. Shi, X. Q. Fu, T. Akutagawa and T. Nakamura; *CrystEngComm*, **15**, 5307-5313 (2013). 10.1039/c3ce40220g, 査読有
7. “Molecule-Displacive Ferroelectricity in Organic Supramolecular Solids” H. Ye, Y. Zhang, S. Noro, K.Kubo, M. Yoshitake, Z. Liu, H. Cai, D. Fu, H. Yoshikawa, K. Awaga, R. G. Xiong and T. Nakamura; *Scientific Reports*, **3**, 2249 (2013). 10.1038/srep02249, 査読有
8. “Molecular Motions and Hydrogen-Bonding Networks in (*o*-Aminoanilinium)-(Crown Ethers)-[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>4-</sup> Crystals” D. Endo, T. Akutagawa, K.Kubo, S. Noro, L. Cronin and T. Nakamura; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **85**, 305-315 (2012) 10.1246/bcsj.20110371, 査読有
9. “[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> Salt with Flexible Supramolecular Cation Rotator” Q. Ye, P. P. Shi, Z. Q. Chen, T. Akutagawa, S. Noro, and T. Nakamura; *Inorg. Chem. Commun.*, **20**, 219-224 (2012). 10.1016/j.inoche.2012.03.012, 査読有
10. “Cation-Anion Packing and Molecular Motion in (*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(mnt)<sub>2</sub>](CH<sub>3</sub>CN)<sub>0.25</sub> Crystals” K. Takahashi, N. Hoshino, K.Kubo, T. Nakamura and T. Akutagawa; *CrystEngComm*, **14**, 5235-5241 (2012). 10.1039/c2ce25493j, 査読有

11. “Flexible *cis*-Cyclohexane-1,4-diammonium Ion in Magnetic [Ni(dmit)<sub>2</sub>] Crystals” Q. Ye, P. Shi, Z. Chen, T. Akutagawa, S. Noro and T. Nakamura; *Euro. J. Inorg. Chem.*, **23**, 3732-3739 (2012). 10.1002/ejic.201200099, 査読有
12. “Supramolecular Rotators of (Anilinium)([18]crown-6) in Electrically Conducting [Ni(dmit)<sub>2</sub>] Crystals” N. Hoshino, Y. Yoshii, M. Aonuma, K. Kubo, T. Nakamura and T. Akutagawa; *Inorg. Chem.*, **51**, 12968-12975 (2012). 10.1021/ic302093b, 査読有
13. “Exploring the thermochromism of sulfite-embedded polyoxometalate capsules” R. Tsunashima, D. L. Long, T. Endo, S. Noro, T. Akutagawa, T. Nakamura, R.Q. Cabrera, P. F. McMillan, P. Kogerler and L. Cronin; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 7295-7297 (2011) 10.1039/c1cp20074g, 査読有
14. “Hydrogen-Bonded Assemblies of Two-Electron Reduced Mixed-Valence [XMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] (X = P and Si) with *p*-Phenylenediamines” T. Akutagawa, F. Kudo, R. Tsunashima, S. Noro, L. Cronin and T. Nakamura; *Inorg. Chem.*, **50**, 6711-6718 (2011) 10.1021/ic200683e, 査読有
15. “Polymorphs and Structural Phase Transition of [Ni(dmit)<sub>2</sub>] Crystals Induced by Flexible (trans-Cyclohexane-1,4-diammonium)(Benzo[18]crown-6)<sub>2</sub> Supramolecule” Q. Ye, T. Akutagawa, N. Hoshino, T. Kikuchi, S. Noro, R.G. Xiong and T. Nakamura; *Crystal Growth and Design*, **11**, 4175-4182 (2011). 10.1021/cg2007556, 査読有
16. “4-(cyanomethyl)anilinium Perchlorate: A New Displacive-Type Molecular Ferroelectric” H.L. Cai, W. Zhang, J.Z. Ge, Y. Zhang, K. Awaga, T. Nakamura and R.G. Xiong; *Phys. Rev. Lett.*, **107**, 147601 (2011). 147601 10.1103/PhysRevLett.107.147601, 査読有
17. “Structural Phase Transition Due to the Flexible Supramolecule of (4-cyanomethylanilinium)([18]crown-6) in [Ni(dmit)<sub>2</sub>] Crystal” Q. Ye, T. Akutagawa, H. Y. Ye, T. Hang, J. Z. Ge, R. G. Xiong, S. Noro and T. Nakamura; *Cryst. Eng. Commun.*, **13**, 6185-6191 (2011). 10.1039/c1ce05581j, 査読有
18. “Huge Dielectric Response and Molecular Motions in Paddle-Wheel [Cu<sup>II</sup><sub>2</sub>(Adamantylcarboxylate)<sub>4</sub>(DMF)<sub>2</sub>] · (DMF)<sub>2</sub>” Q. Ye, K. Takahashi, N. Hoshino, T. Kikuchi, T. Akutagawa, S. Noro, S. Takeda and T. Nakamura; *Chem. Eur. J.*, **17**, 14442-14449 (2011). 10.1002/chem.201101743, 査読有

〔学会発表〕(計 40 件)

1. T. Nakamura “Dielectrics based on Supramolecular Rotator Units in Single Crystals” Symposium on Molecular Science and Synthesis of Functional Molecules for Next Generation, Hiroshima 2014/3/10 (invited)
2. T. Nakamura, S. Yoshitake, K. Kubo, S. Noro

and T. Akutagawa “Supramolecular Rotators for Ferroelectrics and Multiferroics” The 15th Asian Chemical Congress, Sentosa, Singapore, 2013/8/21 (invited)

3. T. Nakamura, M. Yoshitake, K. Kubo and S. Noro “Molecular Multiferroics Based on Supramolecular Rotators” 8th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-VIII) & 22nd International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XXII), Xi’an, China, 2012/10/17 (keynote)

4. T. Nakamura “Organic Inorganic Hybrid Systems toward “Dynamic” Functional Materials” 1<sup>st</sup> Discussion Symposium on ‘Inorganic Biology and Protocells: Engineering Artificial Life’, Glasgow, UK, 2011/9/9(invited)

5. T. Nakamura “Ferroelectrics and Multiferroics based on Supramolecular Rotators” the third RIES-CIS Symposium, Hsinchu, Taiwan, 2011/10/28 (invited)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者  
中村 貴義 (NAKAMURA, Takayoshi)  
北海道大学・電子科学研究所・教授  
研究者番号：60270790

(2)研究分担者  
なし

(3)連携研究者  
なし