

令和 2 年 6 月 4 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14242

研究課題名(和文)分子ローターの2次元高密度集積に伴うキラル反転相転移現象の検証

研究課題名(英文)Verification of phase transition with chiral inversion in 2D aggregate of molecular rotors

研究代表者

堀井 洋司(Horii, Yoji)

東北大学・材料科学高等研究所・助教

研究者番号：90809485

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、金属配位サイトを有する分子ローター錯体を合成し、金属イオンの存在下LB法を用いることで、分子ローター2次元集積体を合成した。AFMを用いた顕微鏡測定では、単分子膜に相当する厚さの膜状構造を確認しており、目的の構造体が生成していると思われた。また、薄膜の紫外可視吸収スペクトルでは、金属イオンとの反応前後において吸収スペクトルに明確な変化が見られず、集積後もローターの構造が保たれていることが示唆された。温度可変紫外可視吸収スペクトルにより、分子ローターの協奏的運動に伴う変化の観測を試みたが、現在までのところ相転移現象を示す証拠は得られていない。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、2次元分子ローターの集積によって、分子機械のミクロな運動が連動しあうことで、キラル反転を伴ったマクロな相転移へと発展するか検証することを目標とした。これは、単純な運動にとどまっていた分子機械を連結することで、より複雑な運動を実現しようとする試みであり、これが成功すれば分子機械研究に大きなインパクトを与える。研究の過程において、金属配位サイトを有する分子ローター錯体を合成し、LB法を組み合わせることで、2次元分子ローター集積体の構築手法を開発・実行することに成功した。

研究成果の概要(英文)：We synthesized a molecular composed of a rotor unit and a metal-binding site, which enabled us to construct a 2D aggregate of the molecular rotor by LB method in a presence of metal ions. The membrane structure of which thickness corresponded to the height of the rotor molecules was observed by using AFM measurements, indicating the formation of the target substance. UV-Vis absorption spectra before and after the reaction with metal ions are almost identical, indicating that the structure of the rotor was sustained. To observe the correlated motion of the molecular rotors, temperature dependent UV-Vis absorption measurements was conducted. However, no evidence of the phase transition induced by the motion of rotor was obtained.

研究分野：分子磁性

キーワード：分子ローター LB膜

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

化学合成技術の発展と適切な分子設計の蓄積によって、単一の分子に機械のような運動機能性を付与することが可能になってきている(*Chem. Rev.* **2015**, 115, 10081)。このような機能を示す分子は“分子機械”と呼ばれており、2016年のノーベル化学賞の対象となった。一方で、これまでに報告されている分子機械は、pH や光などの外場により分子変形に伴う運動を示すというシンプルな段階にとどまっており、機械というよりは部品に近い。今後、より複雑な機能を分子機械に付与するにあたり、複数の分子機械を組み合わせた協同的動作が必要とされるのは想像に難くない。特に、分子ローター(双方向回転を行う分子機械の一種)のギア運動を用いた遠距離への回転力の伝達(図 1)は、分子間に機械的な相互作用を導入するうえで適した手法であるが、研究例自体が少ないこともあり(*Nat. Nanotechnol.* **2017**, doi:10.1038/nnano.2017.179)、ローター間の適切な距離と回転障壁についての情報は不明なままである。一般的に、分子機械は溶液中など、分子同士が十分に孤立した場において運動機能性を発現する。一方で、結晶内部のように分子が密にパッキングした系では、運動するためのスペースが無いため、その機能を発現することが難しい。分子ローターが運動可能なスペースを有しつつ、分子間相互作用と回転障壁を制御できるような系を構築することができれば、分子ローター同士の協同的運動について知見を得ることが可能となる。

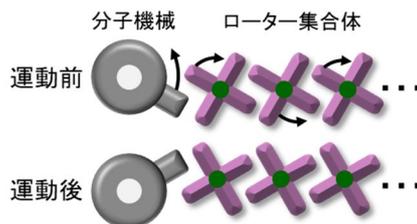


図 1. 分子ローター集合体のギア運動による回転力の遠距離伝達.

2. 研究の目的

本研究の目的は、上述のような系を構築し、分子ローターの協同的運動を観測することである。図 2a に示すような分子ローター集積体は、サイズ可変な 2 次元配位高分子(2D-PCP)の上に、ローターが規則的に配列した構造を有している。したがって、2D-PCP のサイズや分子ローターの種類を変更することで、ローター間の相互作用の強さや回転障壁の大きさを制御することができる。ローター間に適切な相互作用が存在する場合、一部のローターのコンフォメーションが 2 次元膜全体に伝播し、キラル反転を伴う相転移現象を誘起すると予想される(図 2b)。本研究では、この相転移現象を検出することで、ローターの集団運動を感知する。2 次元物質において、分子のコンフォメーション変化を基軸とした相転移現象を起こすこと自体が極めて挑戦的なことである。本研究課題は、これまでにない独自の物質設計によって、分子ローターの協同運動を解明・利用し、新奇な物性(キラル反転相転移)を示す物質を創造しようとする試みである。

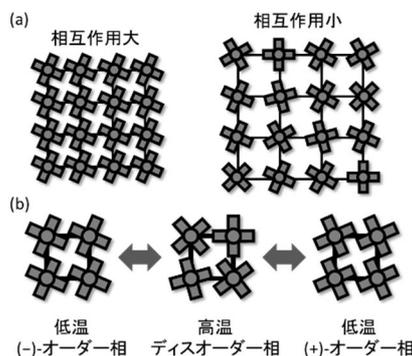


図 2. (a) 2 次元ローター集積体の構造 (b) キラル反転を伴う相転移.

3. 研究の方法

本研究において用いる系の具体的な合成手法を説明したい。2011年、牧浦および北川らにより、テトラフェニルカルボキシポルフィリン(H_2TCPP)および $Cu(II)$ イオンからなる 2D-PCP の合成が報告された(*Nat. Mater.* 2010, 9, 565)。 $Cu(II)$ イオン水溶液に H_2TCPP の溶液を滴下するというシンプルな手法でありながら、生成された膜は頑丈性と高い結晶性を有している。また、 H_2TCPP のフェニル基をピフェニルへ変換することにより、ネットワークの拡張も可能である。申請者の提案する合成手法はシンプルで、配位子として H_2TCPP の代わりに、図 4a に示すような分子ローター錯体を用いることで、2D-PCP を合成する。これら金属錯体の上下のポルフィリン配位子は回転可能であることから、分子ローターとして動作しうる。それぞれポルフィリン配位子同士の面間距離が異なっており、面間距離が近ければ近いほど回転に伴う障壁エネルギーが大きくなる。ここで、一方のポルフィリン配位子にカルボン酸基を導入し脱プロトン化することで、親水部と疎水部を有する両親媒性錯体を合成することが可能である。この錯体の希薄溶液を、 $Cu(II)$ イオンを含む水溶液上に静かに滴下することで、親水部が水溶液側、疎水部が気相に向けた Langmuir 膜を得ることができる。また、 $Cu(II)$ イオンと金属錯体のカルボン酸基が組み合わさることで、分子ローターが均一かつ適

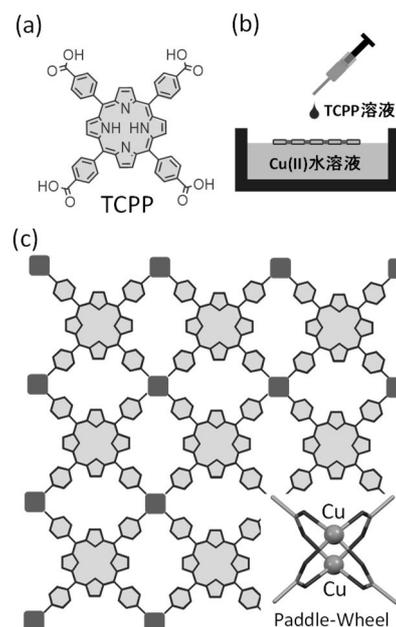


図 3. (a) TCPP の構造 (b) 2D-PCP の合成 (c) 2D-PCP の構造.

度にパッキングした 2D-PCP を得ることが可能となる。

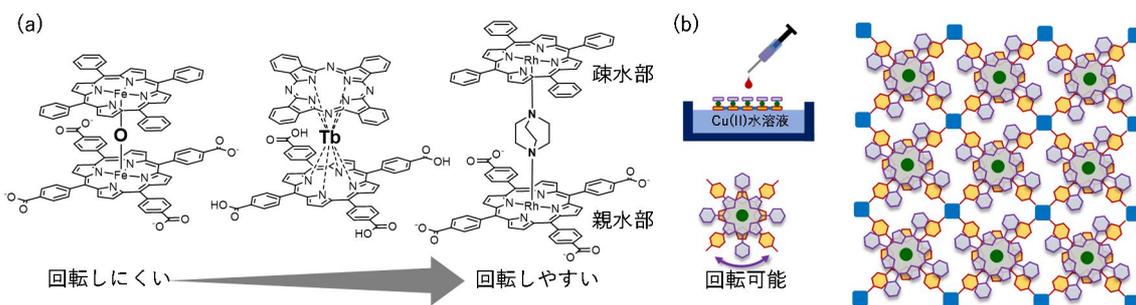


図 4. (a) 分子ローター錯体の例. (b) 2D-PCP の合成と構造.

4. 研究成果

まずは、回転部位を有する分子ローター錯体を合成した。図 4a に示したような、鉄ポルフィリンが μ -oxo でつながった二核錯体の合成も試みたが、おそらくは不均化反応のため、精製することができなかった。したがって、希土類イオンがフタロシアニンと TCPP でサンドイッチされた構造を有する錯体を合成した。

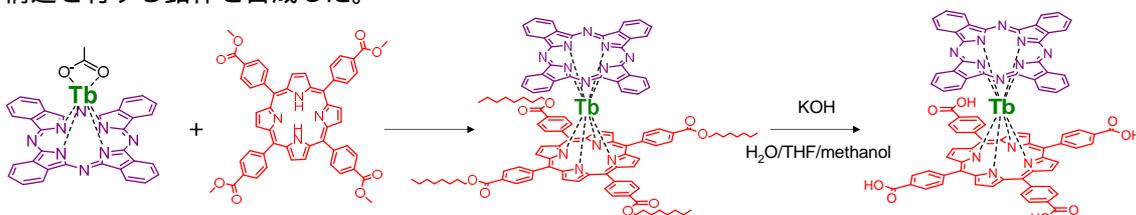


図 5. 分子ローター錯体 LnPc(TCPP) の合成スキーム.

これを、LB 膜生成装置を用いて集積化し、二次元膜の合成を行った。水層に超純水を用いた場合と、Cu(II)イオン水溶液を用いた場合の表面圧プロットを示した。前者の場合、面積が 100 \AA^2 の領域より表面圧の上昇がみられるのに対し、Cu(II)イオン水溶液を用いた場合は、150 \AA^2 より表面圧の上昇が見られた。一方で、 H_2 TCPP のみを用いた先行研究では、純粋を用いた場合は 50 \AA^2 、Cu イオン水溶液を用いた場合は 150 \AA^2 より表面圧の上昇が見られている。純水を用いた場合、 H_2 TCPP では H 会合体のようなスタックが可能であるため、表面圧上昇が小さな面積で起こるが、今回のローター分子では、フタロシアニン配位子の立体障害によって H 会合体が形成されず、大きな面積で表面圧上昇が見られたと考えられる。また、Cu(II)イオン存在下では、 H_2 TCPP および TbPc(TCPP) の両者とも 150 \AA^2 より表面圧の上昇が見られている。したがって、パドルホイール部位が配位子間のスペーサーとして働いていることを示している。また、 H_2 TCPP と TbPc(TCPP) で表面積が変わらないことも、足場となる TCPP ユニットが同じであることを考えれば理解できる結果である。

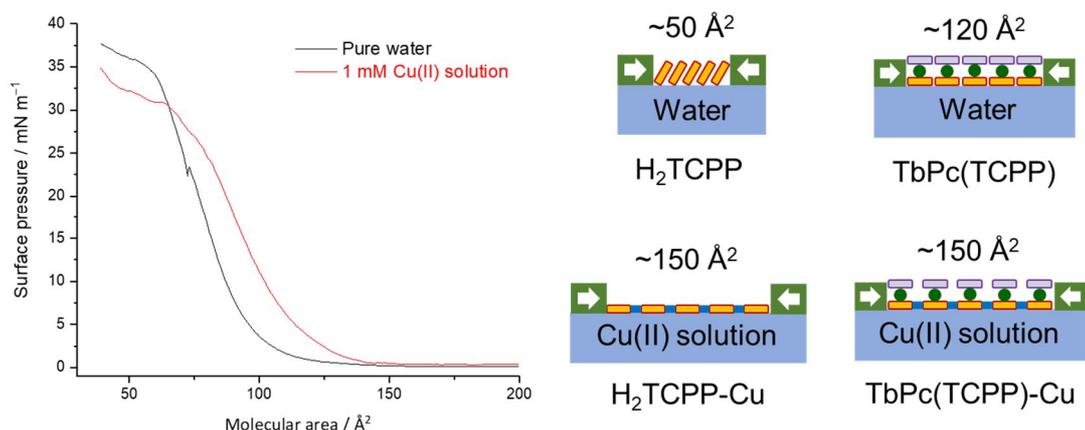


図 6. TbPc(TCPP) および TbPc(TCPP)-Cu の π -A 曲線と 2 次元膜の予想構造.

上記で作成した薄膜を石英ガラス基板に写し取り、薄膜の吸収スペクトルを測定した。Cu(II)との反応により吸収ピークが若干のブロード化を示しているものの、その形状は有機配位子のみの場合とほとんど同一であり、Cu(II)イオンとの反応後もローター分子の構造が保持されていることが示唆された。薄膜の温度可変吸収スペクトル用のセルを作成し、測定を行ったが、熱膨張に伴う吸光度の微小な減少しか観測されず、図 2 にみられるようなオーダー・ディスオーダー

転移の兆候は見られなかった。

マイカ基板に単層膜を写し取り、その形状を AFM 測定により確かめたところ、膜状の構造体を確認することができた。膜厚は~3 nm 程度であり、単層膜に相当していると考えられる。今後、金基板を用いた STM 測定も行い、膜の形状に関して詳細なデータを得る予定である。

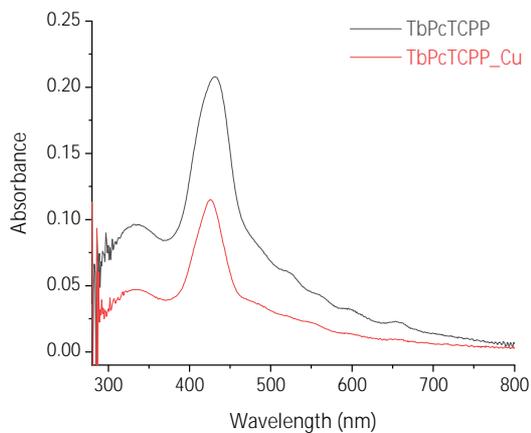


図 7. Cu(II)反応前後での 2 次元膜の吸収スペクトル.

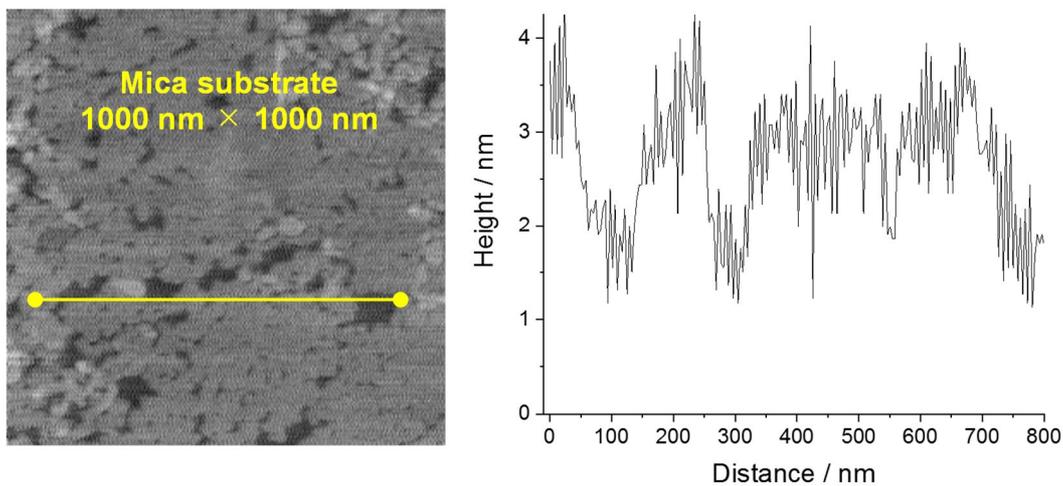


図 8. 2 次元膜の AFM 像.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yoji Horii, Yuki Kanegae, Kiyonori Takahashi, Akira Fuyuhiko, Mariko Noguchi, Hal Suzuki, Motohiro Nakano	4. 巻 59
2. 論文標題 Solid-State Spin Equilibrium of Ni(cyclam) ₂ Complex: Magnetostructural Correlations in Two Polymorphs	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 5418-5423
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.9b03735	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoji Horii, Keiichi Katoh, Yuji Miyazaki, Marko Damjanovic, Tetsu Sato, Liviu Ungur, Liviu F. Chibotaru, Brian K. Breedlove, Motohiro Nakano, Wolfgang Wernsdorfer, Masahiro Yamashita	4. 巻 -
2. 論文標題 Coexistence of spin-lattice relaxation and phonon-bottleneck processes in Gd(III)-phthalocyaninato triple-decker complexes under highly diluted conditions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry -A European Journal	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201905796	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoji Horii, Marko Damjanovic, M. R. Ajayakumar, Keiichi Katoh, Yasutaka Kitagawa, Liviu Chibotaru, Liviu Ungur, Marta Mas-Torrent, Wolfgang Wernsdorfer, Brian K. Breedlove, Markus Enders, Jaume Veciana, Masahiro Yamashita	4. 巻 -
2. 論文標題 Highly oxidized states of phthalocyaninato terbium(III) multiple-decker complexes showing structural deformations, biradical properties and decreases in magnetic anisotropy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry -A European Journal	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202001365	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Yoji Horii
2. 発表標題 Methodology for construction of a 2D aggregate of molecular rotors
3. 学会等名 International Symposium of Structural Thermodynamics for Young Thermodynamicists: ISST-YT (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yoji Horii
2. 発表標題 Correlation Between Structures and Spin Crossover behaviors in Two Kind of Crystal Polymorphs of [Ni(cyclam)I2] Complex
3. 学会等名 International Conference on Molecule-based Magnets 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yoji Horii, Marko Damjanovic, Keiichi Katoh, Masahiro Yamashita
2. 発表標題 Terbium(III) phthalocyaninato multiple-decker complexes in high oxidation states: electronic, structural and magnetic properties
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会 (2020)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 堀井 洋司, Marko Damjanovic, 加藤 恵一, Markus Enders, 山下 正廣
2. 発表標題 縦方向に拡張した 共役系オリゴマーの高酸化 状態におけるジラジカル性の発現
3. 学会等名 第55回熱測定討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 住田 駿次郎, 宮崎 裕司, 堀井 洋司, 中西 亮, 山下 正廣, 中野 元裕
2. 発表標題 DySc ₂ N@C ₈₀ とSc ₃ N@C ₈₀ の熱容量と磁気熱異常
3. 学会等名 第55回熱測定討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木 晴 , 堀井 洋司, 宮崎 裕司, 中野 元裕, 長谷川 翔大, 橋川 祥史, 村田 靖次郎
2. 発表標題 N ₂ 分子を内包した開口フラレンの低温熱容量
3. 学会等名 第55回熱測定討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----