

平成22年 4月26日現在

研究種目：基盤研究 (A)
研究期間：2007～2010
課題番号：19205015
研究課題名 (和文) 固相人工分子モーターの構築

研究課題名 (英文) Development of Solid State Molecular Motors

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

研究代表者の専門分野：有機電子材料

科研費の分科・細目：機能物質化学

キーワード：分子モーター・ジチオレン錯体・クラウンエーテル・超分子・磁性

1. 研究計画の概要

生体の中には多くの分子モーターが存在し、アクチン-ミオシンモーター(筋肉)、ダイニンやキネシンモーターなどのリニアモーター、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などがある。一方、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、後者は化学エネルギーを巧みに利用して一方向へ運動する過程で、化学エネルギー間、あるいは化学エネルギーと力学エネルギーとの間で、高効率のエネルギー変換を行っていることである。しかも、これらのモーターは $0.1 \mu\text{m}$ あるいはそれ以下の大きさであり、サイズが小さいが為に、『確率共鳴現象 (stochastic resonance)』により熱揺動を利用して高効率エネルギー変換を実現している可能性が高い。

そこで本研究では、分子の一方向回転とそれに基づく高効率エネルギー変換系の構築に向けて、単結晶内において分子回転が可能な系を構築し、その機能開拓および回転の機序に関する研究を行うこととした。具体的な研究項目は以下の通りである。

- (1) 導電性・磁性を示す $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ などの単結晶内に種々の超分子ローター構造を構築する。結晶内での分子回転が可能になるための、一般的な分子設計指針を得る。
- (2) 分子回転と磁性・電気伝導性との結合を行い、その相互作用の機序を明らかにす

るとともに、回転エネルギーを電気エネルギー等に変換するための結晶設計指針を明らかにする。

- (3) 分子回転可能な系において、回転ポテンシャルの形状を決定するとともに、ノコギリ歯型ポテンシャルを導入する。
- (4) 外部からのバイアスを印加し回転ポテンシャルを“揺らす”仕組みを作り、一方向回転の必要条件を整えブラウンラチェット機構により熱揺動にアシストされた一方向回転を目指す。

以上の研究により、固相分子モーターのエネルギー変換材料としての可能性を示す。

2. 研究の進捗状況

- (1) 種々の分子ローター構造における回転ポテンシャルの計算から、結晶空間と回転の相関を追求した。特にアニオンが層状になる系では、電荷を制御することが有効であると結論づけられた。また、回転子の対称性に注目し、C2 軸を持つ aryl 基に代えて C3 軸を有する adamantyl 基を導入することで、極めてスムーズな回転が得られることを明らかにした。 ^1H -NMR の測定から、120 K 以下までこれらの回転が保たれている系を見出した。
- (2) 下記 (4) に示す、強誘電系において、磁気挙動の異常を新たに見出した。双極子の整列など、長距離秩序を利用することで、電気磁気特性との結合が可能であることを明らかにした。
- (3) 上記 (1) に示した様に、種々の回転子についてポテンシャル形状を決定した。これらの結果から、キラルな系への展開によりノコギリ型ポテンシャルの実現を図

ることが可能であることが分かった。さらに、achiral な分子である meso-dicyclohexano[18]Crown-6 を用いても、結晶内において非対称な空間を生成できる可能性を見出した。

- (4) m-fluoroanilinium/dibenzo[18]crown-6 超分子カチオンを $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 結晶に導入した系において、m-fluoroanilinium の回転を外部電場で制御できることを明らかにした。外部バイアスによる回転制御が可能になったことで、(3)の結果と合わせ、一方向回転に向けた必要条件が整った。

以上のように当初の目的をほぼ達成することが出来た。さらに、(4)に示した結晶については、誘電率の温度依存性測定および P-E 曲線の測定等から、強誘電体であることが判明し、研究の新たな展開むけての大きな足がかりを得ることが出来た。

3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。前項に示したとおり、研究は順調に進捗し、研究目標(1)~(4)をほぼ達成出来た。さらに、(4)で示した様に、分子ローター構造に基づく強誘電体を開発することが出来た。分子強誘電体創出の可能性については、計画当初よりある程度予想し、計画書の中にも『...置換基を持つローター構造が実現した段階で、ローターの持つダイポールを利用して、外部電場による回転制御の可能性を探る。具体的には、結晶の誘電率測定により、外部電磁場による回転子の誘電応答を評価する。回転子が外部電場に応答して回転が止まるとともに結晶内で配列すれば、強誘電的な応答も期待できる。強誘電的な分子性結晶自体も応用的に重要である。しかも、磁性体の中に構築することができるため、もしその磁気構造が強磁性的であれば、マルチフェロイックな系が得られる可能性もある。これら果実にも注意しながら研究を進める。』と記載したところではあるが、実際に室温付近に転移点を持つ強誘電体を得られたことは、嬉しい誤算と言ふべきであろう。このような分子性強誘電体は、これまでにない動作原理に基づいており、また分子設計により多様な応用が期待できる。以上の理由により、当初の計画以上に進展していると判断した。

4. 今後の研究の推進方策

研究目標(1)~(4)をほぼ達成出来たことを受け、最終年度については、次段階の研究である、『確率共鳴現象(stochastic resonance)により熱揺動を利用した固相分子モーターに基づく高効率エネルギー変換』に向けて、橋渡しとなる研究を進める。具体的には、ノコギリ型ポテンシャル実現の分子設計指針

の確立、エネルギー変換に向けての回転と磁気・電気物性結合の機序の解明など、当初の目標を超えた研究に着手する。また、前項でも触れたが、新たに得られた分子性強誘電体の応用展開に向けた feasibility study も平行して行う。特にマルチフェロイック系は魅力的であり、“回転と磁気・電気物性結合”という側面にも注意しつつ、強磁性体と分子ローター構造のハイブリッド化などについて基礎研究を進める。

5. 代表的な研究成果

(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 20 件)

- (1) “Conformational Polymorph of o-Aminoanilinium(dibenzo[18]crown-6) Supramolecules in $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ Salts” T. Akutagawa, H. Koshinaka, Q. Ye, S. Noro, J. Kawamata, H. Yamaki and T. Nakamura; Chem. Asian J., 5, 520-529 (2010).
- (2) “Ferroelectricity and Polarity Control in Solid-State Flip-Flop Supramolecular Rotators” T. Akutagawa, H. Koshinaka, D. Sato, S. Takeda, S. Noro, H. Takahashi, R. Kumai, Y. Tokura and T. Nakamura; Nature Materials 8, 342-347 (2009)
- (3) “Solid-State Molecular Rotators of Anilinium and Adamantylammonium in $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ Salts with Diverse Magnetic Properties” T. Akutagawa, D. Sato, H. Koshinaka, M. Aonuma, S. Noro, S. Takeda and T. Nakamura; Inorg. Chem., 47, 5951-5962 (2008).
- (4) “Supramolecular Approach for Solid State Brownian Rotators” T. Akutagawa and T. Nakamura; Dalton Transactions, 45, 6321-6484 (2008) (Perspectives)

[学会発表] (計 10 件)

- (1) T. Nakamura and T. Akutagawa “Molecular Rotators in $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ Single Crystals” 10th Eurasia Conference on Chemical Sciences, Manila, Philippine, 2008/1/8 (invited)

[その他]

HP: <http://org-com.es.hokudai.ac.jp/>