

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2014

課題番号：23245027

研究課題名(和文)分子回転とマクロ物性の融合

研究課題名(英文)Molecular Rotation and Macofunctions

研究代表者

芥川 智行 (AKUTAGAWA, Tomoyuki)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：60271631

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 38,600,000円

研究成果の概要(和文)：有機分子から構成される分子性結晶中に多様な分子運動自由度を設計し、それに伴う新規なマクロ物性の出現を目指した研究を実施した。例えば、分子の双極子モーメントの秩序化を実現する強誘電性や反響誘電性の発現や反強誘電性 - 磁性 - 光学応答が互いに連動した多重機能性材料の創製などに取り組んだ。分子運動と物性の融合は、有機エレクトロニクス実現のための新たな手法として注目を集める研究であり、新機能性材料の創製の観点から今後のさらなる進展が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Diverse motional freedom was designed and introduced into the organic molecular crystals, which enable us to design new bulk physical properties. For instance, ferroelectric and antiferroelectrics arising from the ordering of each dipole moment and multifunctional materials coupled with ferroelectricity, magnetic, and optical properties have been extensively fabricated in this project. This works have been attracted much attentions to realize organic electronics and further progress for fabrication of new future functional materials.

研究分野：機能物性化学

キーワード：分子性結晶 分子回転 水素結合 強誘電体 磁性 光学応答 柔粘性結晶

1. 研究開始当初の背景

生物分子機械の動作原理を取り組んだ高効率なエネルギー変換システムの実現は、究極の分子デバイスを実現する。その運動制御のメカニズムは、エネルギー状態の高い電子では無く、プロトンや分子の運動を主役とし、小さなバイアスエネルギーの付加により動作している。その巧妙なメカニズムを導入した、分子モーターに代表される分子メカニカルデバイスは、夢の分子素子である。

一般に、生物分子機械を除くと、プロトンや分子の運動エネルギーを分子集合体中で自在にバイアス制御するのは困難である。 e^- と H^+ では、質量(1:1000)と固体中での移動度(1000:1)から、運動エネルギー($1/2mv^2$)の大きさが、1000:1程度となる。従って、分子の運動を出発点とするデバイスは、潜在的にエネルギー状態が低い、小さなバイアスエネルギーで運動制御が可能な省エネルギーシステムである。しかし、現時点では、生物分子機械の原理に基づくデバイス構造を人工的に作製するのは困難である。そこで、分子の回転エネルギーの制御からマクロな物性を実現する事で、人工分子モーターの実現に繋がる研究を着想した。

生物分子モーターの優れた機能を模倣しようと、多くの研究者がカタナンなどの複雑な分子系を用いた研究を展開し、その研究成果が *Nature* や *Science* 誌に多数掲載されている。しかし、これらの成果の90%以上は、溶液中の単一分子に関する報告である。液相と固相の相違はデバイス化の観点で極めて重要である。例えば、生物分子モーターは、脂質二分子膜に向きを揃えて固定され、物質輸送の方向が決まっている。同時に、確率的な動作を行う一個の分子モーターは、マクロ応答に対して母集団の存在が必修である。従って、分子集合体中を用いた正確な運動・配列制御が、分子モーターのデバイス化への鍵となり、固体中の分子回転からマクロ物性を制御する事で、人工分子モーターの実現へのマイルストーンを目指したチャレンジングな研究課題である。

2. 研究の目的

分子性結晶中で、分子回転が可能なダイナミックな組織構造を設計し、その運動エネルギーを外部エネルギーにより制御する手法を開発する。シリコンデバイス中の電子は、流束(電流)蓄積(コンデンサ)方向性(ダイオード)など、そのバイアス制御の手法が確立し、それらの自在な組合せから多彩なデバイス構造が実現している。

プロトンやイオンの運動に関しても、イオン束流(イオン伝導)や蓄積(電気二重層キャパシター)などのバイアス制御手法は存在するが、電子デバイスの様な体系化されたシステムは存在しない。分子回転に関しては、申請者が開発した分子回転による強誘電体が、電場により回転運動の制御が可能な例と

なる。しかしながら、多くの運動制御の手法は未解決である。本研究では、強誘電性の分子ローター構造を出発点として、人工分子モーターに代表される次世代の分子メカニカルデバイスの実現に必要な基礎研究を行う。結晶中の分子回転の周波数・回転対称性・回転障壁・方向性を設計する事で、強誘電体の諸物性(分極・応答周波数・転位温度・抗電場・デュアル強誘電性)を制御する。さらに、分子性結晶中の分子回転と連動可能である新規マクロ物性を開拓する。

3. 研究の方法

分子性結晶中の分子回転の制御と物性発現に関して、以下の4つの研究項目について、物質開発を中心に、計算による理論的なサポートを併用し、回転・誘電・発光物性の評価を行う。研究体制は、二つのグループ(東北大学G1と千歳科学技術大学G2)で構成した。

・研究項目1: 強誘電体物性の設計と構造評価

・研究項目2: 量子化学計算による回転ポテンシャル空間の評価

・研究項目3: 分子回転-発光運動システムの開発

分子回転と連動した強誘電性及び発光特性を見出すため、これまでの研究の蓄積をもとに、物質開発を中心とした研究を実施しアット。分子回転-発光連動系は、千歳科学技術大学のG2を中心に研究をスタートさせた。温度可変型の単結晶X線結晶構造解析装置(23年度購入)を用いて、結晶中の分子配列と回転自由度に関する情報を収集した。

・研究項目1: 先に開発した *m*-fluoroanilinium (*m*-FAni⁺)の分子回転と強誘電性の発現をもとに分子設計を行った。また、デュアル強誘電応答などの新規な物性発現を目指した物質探索も同時に実施した。

転移温度の制御 分子回転に関する秩序-無秩序転移が転移温度に対応する。分子回転ポテンシャルエネルギーの障壁(ΔE)を大きくする事で、転移温度が上昇する。

自発分極の設計 強誘電性の発現には、 $C-NH_3^+$ 軸回りの回転に伴う双極子反転を利用する。*m*-FAni⁺から2,3-difluoroaniliniumなどに置換する事で、フッ素基由来の双極子モーメントが増加させ自発分極を大きくする。

応答速度の設計 分子骨格が剛直な Aryl 基はスムーズな分子回転の妨げとなる。分子回転に際してコンフォメーション変化が可能な分子ローター構造を利用し、分子コンフォメーション変化を利用した回転緩和からの外場応答速度の制御を行う。

抗電場の設計 従来利用している[Ni(dmit)₂]アニオンは、電気伝導性を発現し易い平面分子であり、大きな誘電損失が抗電場を低下させる。電場に対する化学的な安定性が高いポリオキソメタレート(POM)などを対アニオンとする事で、抗電場の制御を行う。

デュアル強誘電応答が可能な新規物質の開発を、アニオン部位の設計から試みた。

これまでに、強誘電性の超分子カチオン構造と[Ni(dmit)₂]アニオンを組み合わせたカチオン・アニオン塩に関する物質開発を検討してきた。アニオン構造の多様性から、無機強誘電体の構成成分である興味深いアニオンが数多く存在する。一般に、*L*-tartarate, ferrocyanide, [Al(SO₄)₂]や[H₂PO₄]などの強誘電性の無機アニオンは、(*m*-FAni⁺)(dibenzo[18]crown-6)に代表される超分子ローター(応答速度 < 1 kHz)と比べて、速い誘電応答を示す。両者を結晶中に共存させる事で、無機アニオン由来の速い誘電応答と有機カチオン由来の遅い誘電応答が共存した二重誘電応答性の発現が期待された。既に、(*m*-FAni⁺)(dibenzo[18]crown-6)(BF₄)などの単純塩の作製可を確認しており、他の様々なアニオン種との複合化についての検討を試みる。

分子回転 - 発光連動システムの開発

分子回転と発光特性が連動した新物質を開拓する。坂井により見出されたキノキザリンカルボキシレート亜鉛錯体は、リガンド内のプロトン移動により強い発光特性を示す。また、ピリジンの窒素原子が亜鉛に軸配位し、結晶中での分子回転の存在が示唆された。3-fluoropyridineなどの軸配位子を設計し、電場応答が可能な分子回転ユニットを設計した(G2 坂井)。軸配位子の分子回転と連動した発光特性の出現を、誘電率及び吸収・発光スペクトルの温度変化から評価した。

新規物質の開発を精力的に進めながら、量子化学計算による回転ポテンシャル空間の評価を行った。物質開発から結晶構造解析の結果をもとにした運動ポテンシャル空間の計算を行った。量子化学計算の実行に必要な分子運動の空間座標は、イメージングプレート内蔵の迅速 X 線結晶構造解析装置を用いて実施した。多様な組合せから得られる新物質の結晶構造解析・ポテンシャル空間の評価から、新たな物質設計へのフィードバックを行った。

4. 研究成果

【2011年度】分子性結晶中の分子回転運動を設計し、それに伴うマクロな新規物性を開拓する事を研究目的とした。分子回転と連動した強誘電性を示す(*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]結晶を出発点とし、カチオン性の分子回転ユニットおよびアニオン部位の設計から、強誘電体の発現に必要な分子配列様式に関する検討を試みた。これまでに用いてきた[Ni(dmit)₂]アニオンを、より小さなパイ電子平面を有する[Ni(mnt)₂]や直径~1 nm程度の球状の分子形状を有する[PMo₁₂O₄₀]⁴⁻ポリアニオンに変化させたときの超分子カチオン配列様式やカチオン・アニオンパッキングに関する評価を試みた(図1)。また、量子化学

計算を用いたカチオン構造の運動ポテンシャルエネルギーの評価を行うことで、強誘電性の設計に必要な分子配列様式を検討した。

(*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(mnt)₂]結晶では、カチオン構造の分子回転に必要な結晶格子の次元性と柔軟性に関する新たな知見を得た。また、(*o*-aminoanilinium⁺)-(crown ethers)-[PMo₁₂O₄₀]結晶に関する検討では、*o*-aminoaniliniumカチオンの協奏的な運動モードの存在を、結晶構造・誘電率の温度変化・回転ポテンシャルエネルギー計算から結論づけた。また、極性配位子を有するCu(II)二核錯体配位高分子を設計し、その結晶構造・熱安定性・ガス吸着特性と誘電率に関する検討を試みた。極性配位子の設計によりガス吸着に必要な結晶空間が制御可能で有る事が示された。

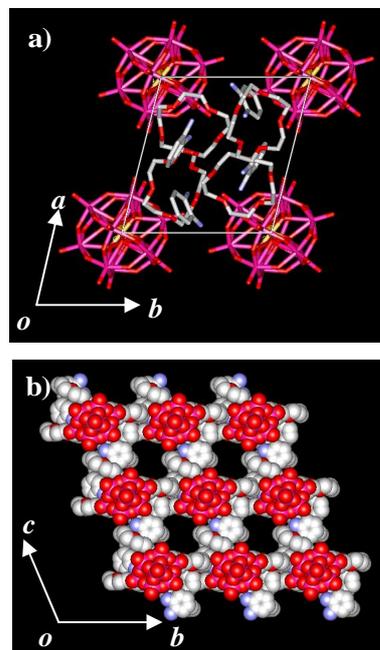


図 1. 有機 - 無機ハイブリッド材料の結晶構造。a) (HOPD⁺)₄ ([15]crown-4)₄[PMo₁₂O₄₀]⁴⁻ (2) のユニットセルの c-軸投影図。b) (HOPD⁺)₄ ([18]crown-6)₄[PMo₁₂O₄₀]⁴⁻ · (CH₃CN)₂ (3) のユニットセルの a-軸投影図。

【2012年度】(*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]結晶を出発点とし、結晶中における*m*-fluoroaniliniumカチオンのフリップ・フロップ運動に伴う分極反転を設計指針とした研究を実施した。極性配位子を有する新規な金属錯体ポリマーとして、[Cu₂(R-Benzoate)₄(pz)]に着目した。R-Benzoateとして、*m*-fluorobenzoate, 2,3-difluorobenzoate, *m*-methylbenzoate, *m*-chlorobenzoateを導入した一次元ポリマーを作製した(図2)。これらの配位子は、いずれもメタ位に置換基を有し配位子の分子回転運動に伴う双極子モーメントの変化が可能である。

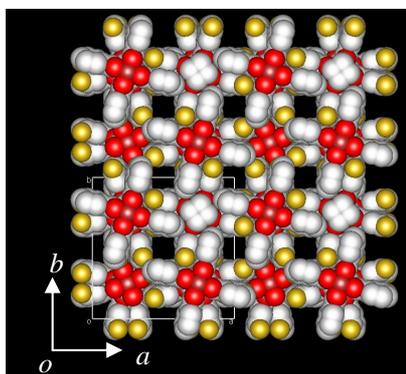


図2 [Cu(m-FBA)₄(pz)]_∞ (1)の
パッキング構造 (c 軸投影図)。

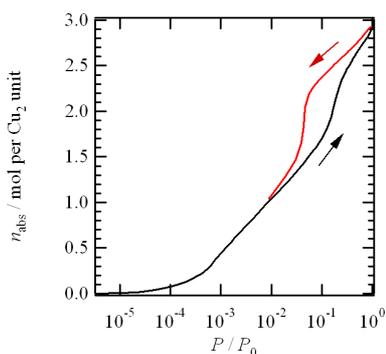


図3 195 Kにおける結晶1の
CO₂ガス吸脱着曲線。

全ての錯体の単結晶X線結晶構造解析から、ポリマー鎖間に結晶化溶媒であるCH₃CN分子が存在するチャンネル構造が形成している事が判明した。熱重量分析とH₂Oに対する吸着等温線から、チャンネル内のCH₃CN分子は容易にH₂O分子に置き換わる事が示された。また、チャンネル内のH₂O分子を前処理により完全に除去した後、195 KにおいてCO₂の吸着等温線を測定したところ、ゲート吸着機構に典型的な構造相転移を伴う挙動が観測された(図3)。以上の結果より、CO₂ガス吸着下における誘電率の温度依存性に関する評価から、極性配位子の分子運動を評価した。フッ素基を置換基として有するポリマーで、290 K付近で誘電応答が出現し、これは極性配位子の熱揺らぎに起因する結果である。低温でCO₂ガスがチャンネル内に吸着した錯体は、昇温により分子運動が誘起され、CO₂ガスの脱離が生じると共に極性配位子の分子運動が誘起されると結論できた。

【2013年度】球状の分子構造を有するアダマンタン誘導体の結晶中における分子回転運動に着目した、バルク物性との融合を検討した(図4)。2-アザアダマンタン-N-オキシルラジカル単結晶の温度可変偏光顕微鏡観測、単結晶X線結晶構造解析および誘電率測定から、相転移に伴う結晶構造と固体内分子運動の相関について明らかにするとともに、外部刺激によるスイッチングについて検討を行った。結晶の低温相における空間群 *Pbcn* であり、原子位置・分子配向にディスオーダー

は観測されなかった。一方、300 K における空間群は *Fm3m* であり、配向のディスオーダーが観測された。比誘電率測定においても大きなヒステリシスを伴う変化が観測され、低温相では凍結していた分子回転運動が高温相への転移で熱励起され、配向分極により大きな誘電率の変化を示したものと考えられる。2-アザアダマンタン-N-オキシルラジカルは、*S*=1/2 のスピンを有する分子であることから。そのバルク状態は磁性を有し、また磁気相転移に伴う光学的特性の変化が生じる。誘電率の変化は、磁性および光学的特性の変化も同時に誘起する事から、磁性 - 光学特性 - 誘電特性が互いに相関した多重機能性材料であることを明らかとした。

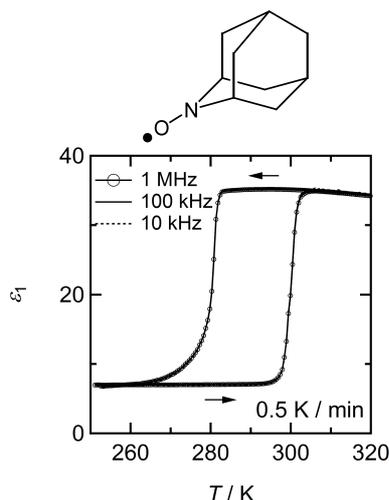


図4 2-アザアダマンタン-N-オキシルの分子構造(上)と誘電率の温度依存性(下)。

【2014年度】ベンゼンやピレンなどに複数のテトラデシルアミド基(-CONHC₁₄H₂₉)を導入した誘導体の分子会合特性、分子集合体形成および分子間水素結合に由来する強誘電性の発現に関する検討を行った。異なる側鎖の数と置換位置を有する5種類のベンゼン誘導体1~5に関して、その分子会合能および強誘電体物性に関する検討を行った(図5)。

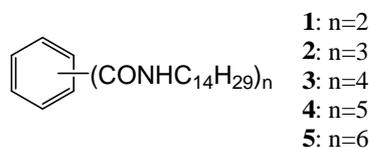


図5. 用いた分子

化合物2~5は、種々の有機溶媒中でオルガノゲルを形成し、基板上で多彩な二次元網目状ネットワークを形成した。アルキルアミド鎖の本数を増加させると分子間 N-H...O=水素結合が強くなり、分子会合能の向上と強固なナノファイバーの形成が生じる。化合物1は、オルガノゲルなどは形成せず、二段階の固相 - 固相転移を示し、液相に転移する。オ

ルガノゲル形成は、ナノファイバー形成と密接に関係する事から、化合物 **2**~**5** のトルエン溶液を用いて、スピンコーターの回転数を変化させて、マイカ基板の上にスピンコート膜を作製した。結果、2 次元的な網目状ネットワークナノファイバーの形成が観測された。ナノファイバーの形態は、スピンコーターの回転数に依存して変化し、 $5 \times 150 \times 1000 \text{ nm}^3$ サイズのナノファイバーから成るクモの巣状ネットワーク構造が観測された。また、化合物 **2**~**5** では温度上昇に伴い、固相 - Col_h 相転移を示した。カラムナー液晶相 (Col_h) の出現は、ベンゼン環の重なりと分子間 N-H~O=水素結合の形成が駆動力となっている。また、化合物 **1** の中間相と化合物 **2** および **4** の Col_h 相では、強誘電性の発現が電場 - 分極ヒステリシスから確認された (図 6)。一方、化合物 **3** および **5** は、同様な測定条件下でヒステリシスを示さなかった。強誘電性の出現は、アルキル鎖の分子運動が激しい中間層におけるカラム内の分子間アミド結合の反転による分極反転から生じたと考えられ、分子内 N-H~O=水素結合と立体障害により支配されていた。

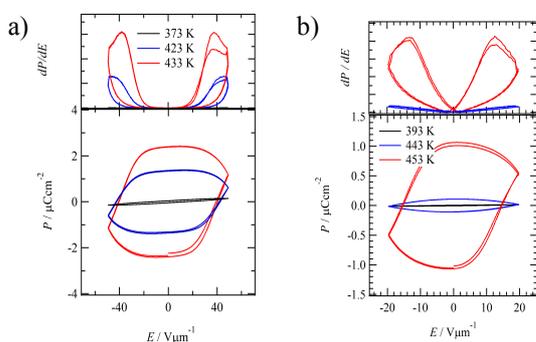


図 6. a) 化合物 **1** および b) 化合物 **4** の電場 - 分極ヒステリシス曲線の温度依存性 (下図) とその微分曲線 (上図)。

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 5 0 件)

Manami Endo, Yuta Nakane, Kiyonori Takahashi, Norihisa Hoshino, Takashi Takeda, Shin-ichiro Noro, Takayoshi Nakamura, and Tomoyuki Akutagawa*, Mesophases and Ionic Conductivities of Simple Organic Salts of M(*m*-Iodobenzoate) (M = Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, and Cs⁺), *J. Phys. Chem. B*. 査読有, **119**, 1768-1777 (2015). DOI: 10.1021/jp5112026.

Yuta Shishido, Hayato Anetai, Takashi Takeda, Norihisa Hoshino, Shin-ichiro Noro, Takayoshi Nakamura, Tomoyuki Akutagawa*, Molecular Assembly and Ferroelectric Response of Benzenecarboxamides Bearing Multiple -CONHC₁₄H₂₉ Chains, *J. Phys. Chem. C*.

査読有, **118**, 21204-21214 (2014). dx.doi.org/10.1021/jp506035h

Kiyonori Takahashi, Norihisa Hoshino, Takashi Takeda, Shin-ichiro Noro, Takayoshi Nakamura, Sadamu Takeda, Tomoyuki Akutagawa*, Crystal Structures, CO₂ Adsorption, and Dielectric Properties of [Cu(II)₂(R-Benzoate)₄(pyrazine)]_∞ Polymers (R = *m*-F, 2,3-F₂, *m*-Cl, and *m*-CH₃), submitted for publication *Dalton Transactions*, 査読有, **43**, 9081-8089 (2014). DOI: 10.1039/c4dt00258j

Norihisa Hoshino,* Takashi Takeda, and Tomoyuki Akutagawa*, Multi-Functional Molecular Rotators with Dielectric, Magnetic and Optical Responses, *RSC Advance* 査読有, **4**, 743-747 (2013). DOI: 10.1039/C3RA44515A

Daigoro Endo, Tomoyuki Akutagawa*, Kazuya Kubo, Shin-ichiro Noro, Leroy Cronin, and Takayoshi Nakamura*, Molecular Motions and Hydrogen-Bonding Networks in (*o*-Aminoanilinium)-(Crown Ethers)-[PMo₁₂O₄₀]⁴⁺, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 査読有, **85**, 305-315 (2012). DOI: 10.1246/bcsj.20110371

〔学会発表〕(計 2 0 1 件)

芥川智行、分子間水素結合ダイナミクスを利用した液晶性強誘電体の設計、第 1 回資源研フォーラム、東京工業大学 (2014.10.21-22)

Tomoyuki Akutagawa and Manami Endo, Ionic Conducting Mesophase of Simple Organic Salts of M(*m*-Iodobenzoate), International Conference in Applied Chemistry, Fiji National University, Suva, Fiji (2014. 3. 5-7).

Tomoyuki Akutagawa, Molecular Rotators for Ferroelectric and Ionic Conducting Properties, The 15th Asian Chemical Congress (ACC15), Singapore (2013. 8.19-23).

芥川智行、分子集合体ナノネットワーク構造の設計と機能開拓、第 13 回リング・チューブ超分子研究会、東京工業大学 (2013 2.22-23).

芥川智行、分子間水素結合と分子集合体ナノネットワーク構造の設計、山口大学呼び水プロジェクト・山口大学研究推進体研究講演会 - ナノ空間デザインによりもたらされる分子機能 -、山口大学 (2012.12.16).

〔図書〕(計 1 件)

芥川智行、「ゲルの安定化と機能性付与・次世代への応用開発」、第 2 章 1 1 節、「低分子系有機ドナーを用いたオルガノゲル化剤の開発」、技術情報協会、p. 154 (2013).

〔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：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/akutagawa/Homepage2010/index-j.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

芥川 智行 (AKUTAGAWA, Tomoyuki)
東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号：60271631

(2)研究分担者

坂井 賢一 (SAKAI, Ken-ichi)
千歳科学技術大学・光科学部・准教授
研究者番号：50342788

(3)連携研究者

()

研究者番号：