

分子回転子の構築と回転の制御（平成21年～25年度）

研究代表者：大月 穰（日大理工）
連携研究者：茶園 茂（日大・文理）
羽柴 秀臣（日大・量科研）
大貫 進一郎（日大・理工）

1. はじめに

当初の研究目的は、分子回転子の回転方向や回転速度の制御を実現することであった。配位プログラミングが目標とする「化学素子」のうち、メカニカル機能を発現する素子の基礎研究として、分子一つの回転を外界から制御し、それを分子一つのレベルで観察する系を構築することをめざした。さらに、高次構造構築、触媒機能の発現など、より広く配位結合を利用した配位プログラミングの研究を展開した。

2. 研究成果

2-1. 分子回転子. ダブルデッカー錯体は、ポルフィリンやフタロシアニンといった大環状化合物がランタノイド金属イオンをはさみこんだ構造をしており、中には上下の環が互いに回転するものが知られていた。このような化合物は、分子素子の回転部品として有望であると見込まれる。ダブルデッカー錯体の回転は、従来は、溶液中の各種スペクトロスコピーによって検討されていたが、分子素子として使うには、分子一つのレベルでその動きを明らかにする必要があるだろう。私達は、ダブルデッカー錯体の片側の環に長鎖炭化水素基を導入してグラファイト基板に整列するようにし、他方の環の周囲に一箇所だけ置換基を導入して錯体の向きを観察できるような分子設計を行った（図1）。中心金属は、溶液中での錯体の回転が既に調べられているセリウムとした。

グラファイト基板上、固液界面で走査トンネル顕微鏡（STM）観察を行ったところ、時間経過とともにダブルデッカー錯体が向きを変えている様子を記録することに成功した¹。これは、ダブルデッカー錯体が単分子レベルで回転することを明らかにした最初の例である。数多くの錯体を観察して分子を数えるという方法によって基板上での回転の頻度を求め、周囲の配列との関係を明らかにした。

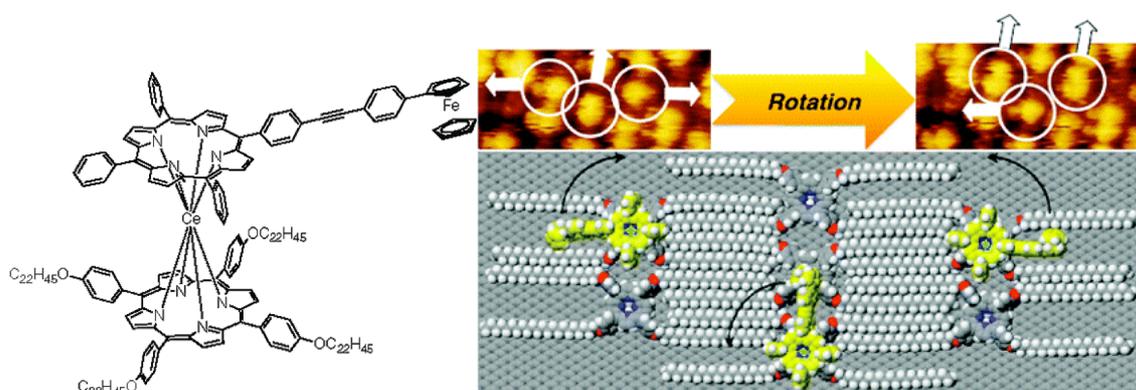


図1. 基板上のダブルデッカー錯体単分子の回転の STM 像.

また、上の環が細長いダブルデッカー錯体を合成した。この場合の中心金属は、上記と同じセリウムの他、ジルコニウムも用いた。ジルコニウムは錯体の回転が極めて遅いことが知られている。上記同様にグラファイト基板上に並べ、固液界面で STM 観察した。セリウム錯体とジルコニウム錯体は、中心金属以外は構造が全く同じであるにもかかわらず、STM 像では、個々のセリウム錯体は真円に観察されるのに対し、個々のジルコニウム錯体は楕円形に観察された。この違いは錯体の回転速度の違いを反映していると考えている²。

さらに、ポルフィリンダブルデッカー錯体にさらにポルフィリンが結合した分子を合成し、溶液中での運動を温度可変核磁気共鳴分光法で検討した。この分子を基板上に配列し、STM で単一分子レベルで観察することまでは成功した。しかしこの分子は基板からの脱離が速く、残念ながらこの系で分子の回転を観察するには適していないことがわかった³。

空間分解能は劣るものの、STM よりも時間分解能が高い手法として、単一分子蛍光によって個々の分子の配向を検出する系も検討した。遷移双極子が分子の長軸方向に存在するペリレンジカルボン酸イミド誘導体をガラス基板上に1点で固定化し、その分子が基板上でどのような運動性を示すかを検討している。全反射蛍光顕微鏡により、基板上の分子を励起し、発光を2つの偏光に分離することによって分子の配向を検出する。これまでの検討から、ほとんどの分子は室温空気中では配向をほとんど変化させないようである。まれに、観察時間内に配向が変化することを示唆するデータもあり、再現性を含めて検討中である。この分子は大きな双極子モーメントをもつために、マイクロ/ナノ電極によって電場を印可すれば、配向の方向を制御できる可能性があり、ひいては分子モーターなどに展開できると期待し、引き続き検討している。

2-2. 配位結合による高次構造制御. クロロフィル集合体は光捕集アンテナとして光合成の初期過程で重要な役割を果たしている。人工のクロロフィル集合体を構築することは、このような分子の光励起過程の検証や将来の人工アンテナの創製に結びつく興味深い研究課題である。これまで、より対称性の高い分子であるポルフィリンにおいてさまざまな高次構造が構築されてきた。人工クロロフィルにおいては、クロロフィル誘導体の官能基であるヒドロキシ基、カルボニル基、そして天然のマグネシウムの代わりに導入された中心の亜鉛イオン間の相互作用を用いて、クロロゾームモデルとしての高次構造が構築されてきたが、その構造はほとんどが推定構造にとどまっていた。

私達は亜鉛クロロフィルにピリジン環を導入することによって、より構造のはっきりした高次構造の構築をめざし、その集合構造を単結晶 X 線構造解析によって明らかにすることに成功した。結晶中でこの分子は、亜鉛とピリジン環の配位結合によって配位ポリマーを形成しているが、1本の配位ポリマーはらせん状の構造をしており、もう1本のらせん状配位ポリマーと巻き付きあって二重らせんを形成していることが明らかになった(図2)⁴。この配位ポリマー中では、クロロフィル環平面の外側に導入したピリジン環が隣接するクロロフィル環の中心金属に配位し、隣接クロロフィル間は互いにほぼ垂直になる。光捕集アンテナとして考えた場合、このような垂直な配向はエネルギー移動には不利な構造である。ところが、配位ポリマー中でフェルスターのエネルギー移動の相対効率を見積もったところ、らせんを形成することによって、互いの鎖を交互にエネルギー移動する効率がよい経路が存在するこ

とがわかった。したがって、二重らせん構造は、その美しさに加えて機能的にも意味があることが明らかとなった。

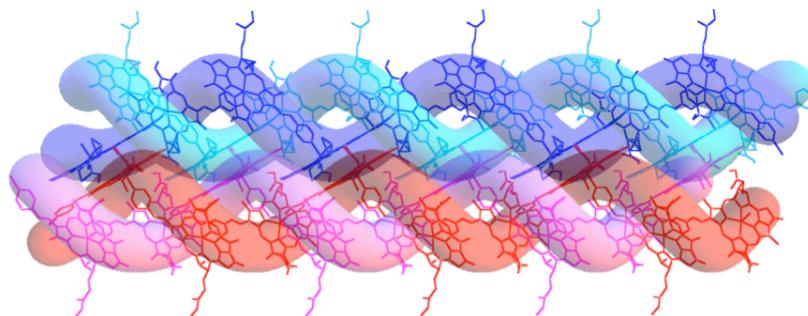


図2. 人工クロロフィルが形成する二重らせん配位ポリマーの結晶構造。

上記の場合は偶然二重らせん構造が見つかったが、高次構造を「設計」する糸口を見つけるために、分子構造と配位結合による高次構造の関係を明らかにすることを計画した。いくつか構造の異なる配位部位をもつ亜鉛クロロフィルを設計、合成し、それらの単結晶を作成し、高次構造を明らかにした。これまでの検討の結果、亜鉛 \square ピリジン窒素間、また亜鉛 \square オキサゾール窒素間の配位結合は、結晶を形成する際に強力であり、いずれの場合も配位ポリマーが形成した。ただし、分子構造によって配位ポリマーのコンホメーションが異なり、これまでに階段状のジグザグになるものやらせんを形成するものが見つまっている⁵。

2-3. 配位結合を利用した超分子触媒. 分子系光触媒では、光を吸収する増感部位と反応を媒介する触媒部位の間の電子移動効率を上げることが重要である。コバルトビピリジン錯体は水素発生の触媒になることが知られているが、従来の系では、光増感分子が励起状態寿命の間にコバルト錯体と衝突することが必要であった。私達は、光増感部位であるイリジウム錯体にフリーのビピリジンを結合させておくことで、コバルトイオンと混ぜると自発的にコバルトイオンに配位し、光増感部位／触媒の超分子が形成され、光触媒反応がおこる系を構築した。全く同じ条件で超分子が形成しない場合と比べ水素発生のターンオーバー数が2倍となった⁶。

- 1) J. Otsuki, Y. Komatsu, D. Kobayashi, M. Asakawa, K. Miyake, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 6870-6871 (2010).
- 2) J. Otsuki, M. Taka, D. Kobayashi, *Chem. Lett.*, **40**, 717-719 (2011).
- 3) J. Otsuki, C. Ohya, Y. Komatsu, T. Morisaki, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2012**, *12*, 159-166.
- 4) Y. Shinozaki, G. Richards, K. Ogawa, A. Yamano, K. Ohara, K. Yamaguchi, S. Kawano, K. Tanaka, Y. Araki, T. Wada, J. Otsuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 5262-5265 (2013).
- 5) Y. Shinozaki, I. Yoshikawa, K. Araki, K. Ohara, K. Yamaguchi, S. Kawano, K. Tanaka, Y. Araki, T. Wada, J. Otsuki, *Chem. Lett.*, in press.
- 6) Sk. Jasimuddin, T. Yamada, K. Fukuju, J. Otsuki, K. Sakai, "Photocatalytic hydrogen production from water in self-assembled supramolecular iridium-cobalt systems", *Chem. Commun.*, **46**, 8466-8468 (2010).

3. 業績の抜粋

【論文】

- 1) Y. Shinozaki, I. Yoshikawa, K. Araki, K. Ohara, K. Yamaguchi, S. Kawano, K. Tanaka, Y. Araki, T. Wada, J. Otsuki, *Chem. Lett.*, in press.
- 2) F. A. Chowdhury, T. Mochida, J. Otsuki, M. S. Alam, *Chem. Phys. Lett.*, **593**, 198-203 (2014).
- 3) J. Otsuki, Y. Takamori, K. Sugawa, A. Islam, K. Ogawa, A. Yamano, I. Yoshikawa, K. Araki, *J. Organomet. Chem.*, **749**, 312-319 (2014).
- 4) K. Sugawa, T. Tamura, H. Tahara, T. Akiyama, J. Otsuki, *ACS Nano*, **7**, 9997-10010 (2013).
- 5) F. A. Chowdhury, T. Morisaki, J. Otsuki, M. S. Alam, *Appl. Nanosci.*, **3**, 477-483 (2013).
- 6) Y. Shinozaki, G. Richards, K. Ogawa, A. Yamano, K. Ohara, K. Yamaguchi, S. Kawano, K. Tanaka, Y. Araki, T. Wada, J. Otsuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 5262-5265 (2013).
- 7) J. Otsuki, Y. Takaguchi, D. Takahashi, K. Sugawa, P. Kalimuthu, A. Islam, L. Han, *Chem. Lett.*, **42**, 450-452 (2013).
- 8) F. A. Chowdhury, T. Morisaki, J. Otsuki, M. S. Alam, "Optoelectronic Properties of Graphene Oxide Thin Film Processed by Cost-Effective Route", *Appl. Surf. Sci.*, **259**, 460-464 (2012).
- 9) J. Otsuki, C. Ohya, Y. Komatsu, T. Morisaki, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **12**, 159-166 (2012).
- 10) J. Otsuki, Y. Takaguchi, D. Takahashi, P. Kalimuthu, S. P. Singh, A. Islam, L. Han, *Adv. OptoElectron.* **2011**, 860486, (2011).
- 11) J. Otsuki, M. Taka, D. Kobayashi, *Chem. Lett.*, **40**, 717-719 (2011).
- 12) J. Otsuki, *Supramol. Chem.*, **23**, 169-182 (2011).
- 13) Sk. Jasimuddin, T. Yamada, K. Fukuju, J. Otsuki, K. Sakai, *Chem. Commun.*, **46**, 8466-8468 (2010).
- 14) J. Otsuki, Y. Komatsu, D. Kobayashi, M. Asakawa, K. Miyake, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 6870-6871 (2010).
- 15) K. Suwa, J. Otsuki, K. Goto, *J. Phys. Chem. A*, **114**, 884-890 (2010).
- 16) J. Otsuki, *Coord. Chem. Rev.*, **254**, 2311-2341 (2010).

【著書】

- 17) J. Otsuki, in *Multiporphyrin Arrays, Fundamentals and Applications*, ed. D. Kim, Pan Stanford, USA, pp. 587-628 (2012).
- 18) J. Otsuki, in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 16, Ed. H. S. Nalwa, American Scientific Publishers, CA, USA, 423-446 (2011).

【招待講演】

- 19) 大月穰, "ポルフィリン類の自己集合構造と光・電子特性: 零, 一, 二, 三次元", 有機合成化学協会関東支部ミニシンポジウムつくば2013, 2013年6月29日, 筑波大学.
- 20) J. Otsuki, "Self-Assmby of Porphyrins and Chlorophylls for Light Energy Harvesting", The First International Symposium on Chemical Energy Conversion Processes, June 12-13, 2013, Kyushu University.