有機分子マシン —表面上で制限された分子運動—

三宅 晃 司

(独)産業技術総合研究所 先進製造プロセス研究部門 表面機能デザイン研究グループ
〒305-8564 茨城県つくば市並木 1-2-1

(2009 年 6 月 29 日受理)

Molecular Machines

Koji MIYAKE

Advanced Manufacturing Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)
1-2-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-8564

(Received June 29, 2009)

The authors discuss the molecular motion of surface-immobilized molecular machines. The cyclodextrin necklace and double-decker phthalocyanine complexes were used as examples of the translational motion and rotational motion of molecules, respectively. For the translational motion of cyclodextrins (CyDs), the relationship between the intermolecular interaction of CyDs composed of the cyclodextrin necklace and the interaction between CyDs and substrates was an important factor in determining the molecular mobility. For the rotational motion of double-decker phthalocyanine complexes, the combination of molecules composed of double-deckers as well as the free space around a top ligand was important issues in controlling the molecular motion of immobilized double-decker complexes on solid surfaces.

KEYWORDS : molecular machine, friction, intermolecular interaction, cyclodextrin necklace, double-decker phthalocyanine complex

1. はじめに

非共有結合性分子間相互作用により構成される生体分子や超分子は、構成要素の相対運動時の摩擦機構において、その幾何学的構造と分子間相互作用の相関関係により、超潤滑（超低摩擦）が実現できる可能性を秘めている。これら分子の機能を最大限利用するためには、生体分子や超分子等の有機分子マシンの運動機構、それに伴う摩擦現象の解明が必要不可欠である。

超分子を基板に固定化し運動させる場合、運動の障壁としては、1) 構成分子間の相互作用、2) 基板-分子間相互作用、3) 隣接する分子間の相互作用、の三つが考えられる。これらの影響を考察するためには、分子を固

定化する基板を変えたり、分子の配列構造や、超分子を構成する分子を変化させたりして、分子の運動性を評価することが重要である。

近年、ナノテクノロジー分野において、分子を用いたナノスケールでの分子モーターや分子機械素子、分子ナノデバイスなどを作製するための研究が盛んに行われている¹⁻³⁾。これは超分子技術の発展により、任意の反応基の付与や分子鎖の制御など、目的にあった分子の作製が可能となってきたためである。

我々は、将来的な有機分子マシンの実現を視野に入れ、超分子モーター等、有機分子マシンの運動機構とそれに伴う摩擦現象を解明することを目的とし、分子センサーや分子機械素子を形成するための要素として期待されているロタキサン分子やダブルデッカー錯体を対象として、基板上に固定化して、STM を用いて分子の内部

構造を観察することにより、分子の運動状態を評価することを試みている。

本稿では、並進運動系の例としてシクロデキストリン (α -CyD)・ネックレス⁴⁻⁷⁾を、回転運動系の例としてアルキル修飾したフタロシアニン環 (C_nOPc : n はアルキル鎖の炭素原子数) を有する四種類のダブルデッカー錯体 (ホモ型錯体, ヘテロ型錯体それぞれ二種ずつ) を用い、これらの分子を基板に固定化し、分子運動の可視化について実験を行った結果について概説する。今回用いた分子は、並進運動系では、分子の動きを利用したスイッチ素子やメモリ素子等への応用が期待される。一方、回転運動系では、小型モーターやベアリング、分子認識センサへの応用が期待される。

2. 実験

2.1 サンプル準備

シクロデキストリン・ネックレスは 0.1N-NaOH 溶液に溶かし (0.1 mM), 基板上に少量 (数 μ l 程度) 滴下, 自然乾燥させて STM (Scanning Tunneling Microscopy) 観察を行った。一方, ダブルデッカー錯体は, フェニルオクタンを溶媒として用い, 濃度を 1 μ M 以下とした。この溶液を, 基板上に少量 (数 μ l 程度) 滴下し, 液滴に STM 探針を挿入することにより, 固液界面における分子の配列構造と運動性について観察を行った。基板としては, シクロデキストリン・ネックレスの場合は二硫化モリブデン (MoS_2), ダブルデッカー錯体としては高配向グラファイト (HOPG; highly oriented pyrolytic graphite) を用いた。

3. 結果および考察

3.1 並進運動系—シクロデキストリン・ネックレスの STM 操作—

並進運動系では, シクロデキストリン・ネックレスを基板上に分散させ, 単一分子における分子の運動性について評価を行った。シクロデキストリン・ネックレスは, 環状の構造を持った CyD 分子が, 鎖状の高分子であるポリエチレングリコール (PEG) を空洞内に選択的に取り込むことにより形成されるネックレス上の包接錯体である [Fig. 1 (a)]⁴⁾。この分子構造を利用して STM により, ネックレス中の単一の CyD 分子を操作 [Fig. 1 (b): simple shuttling] することができる⁵⁾。Fig. 1 (c) および (d) は, 単一の CyD 分子を操作した際に得られた STM 像である。その他, 2 個の CyD 分子を同時に操作 (pair shuttling) や, シクロデキストリン・ネックレスの主鎖を操作 (bending) することも可能である⁵⁾。

このような並進運動系の運動を決定する要因として

(a) cyclodextrin necklace

(b) simple-shuttling

Fig. 1. (color online). Schematics of (a) cyclodextrin necklace and (b) translational motion of a CyD molecule (simple-shuttling). STM images observed (c) before and (d) after the simple-shuttling.

Fig. 2. STM images of cyclodextrin necklace observed on (a) HOPG, and (b) MoS_2 substrates.

は, 1) 構成分子間の相互作用 (結合が弱い分子が移動しやすい) に加えて, 2) 基板-分子間相互作用 (ある程度, 強い相互作用が必要) が重要であると考えられる。そこで, まず基板として HOPG と MoS_2 を用いて, 両者の結果を比較することにより CyD 分子と基板との相互作用を考える。Fig. 2 は, (a) HOPG 基板および (b) MoS_2 基板上で観察された分子ネックレスの STM 像である。HOPG 基板上では, シクロデキストリン・ネックレスは安定せず, ネックレスを構成する個々の CyD 分子を観察することは困難であった。一方, MoS_2 基板では, シクロデキストリン・ネックレスを構成する個々の CyD 分子を安定に観察することができた。これは, 基板として MoS_2 を用いると, MoS_2 表面の S 原子列と α -CyD 分子との間に高い整合性が存在する。また基板の S 原子と α -CyD 分子の OH 基に存在する電荷の間に比較的強い相互作用が現れるものと期待され, 両者の間の高

い整合性と合わせて、 MoS_2 上での α -CyD 分子の安定性を生み出すものと考えられる⁶⁻⁸⁾。一方、HOPG 表面では多くの等価な安定サイトが存在するため、移動が容易で安定な STM 像が観察されないと考えられる⁶⁻⁸⁾。以上の結果より、我々の実験条件では、基板-分子間相互作用は、分子移動の制御性や吸着サイトの安定性を考えると、ある程度強い必要があることがわかった。

次に、個々の CyD 分子の並進運動を考える。シクロデキストリン・ネックレスを構成する CyD 分子間には、水素結合が働いている。さらに、隣接する CyD 分子間の水素結合の強さは、CyD 分子の相対的な配置によ

Fig. 3. (color online). Molecular conformations and their hydrogen bonding of (c) head-to-head, (d) tail-to-tail, and (d) head-to-tail structures.

Fig. 4. (color online). (a) STM image of a cyclodextrin necklace on MoS_2 and (b) its schematic structure determined by the lattice matching model.

て異なる。すなわち **Fig. 3** に示すように、2 級水酸基同士が向き合った場合 (head-to-head) が最も強く、次いで 1 級水酸基同士が向き合った場合 (tail-to-tail)、最も弱いのが 1 級水酸基と 2 級水酸基が向き合う場合 (head-to-tail) となる。したがって、個々の分子の並進運動を考える際には、ネックレスを構成する CyD 分子間の配置も重要となる。先に述べた α -CyD 分子と MoS_2 基板との格子整合性を考慮すると、隣接する CyD 分子の相対的な配置を評価することができる^{6,7)}。**Fig. 4** は、STM により操作した CyD 分子について、配置を評価した結果である。この結果から、移動した CyD 分子は head-to-tail の配置をしていることがわかる。したがって、分子間相互作用の弱い配置をしている CyD 分子が、STM により操作しやすいということがわかる。

以上見てきたように、基板上に物理吸着したシクロデキストリン・ネックレスの運動については、基板-分子間相互作用と構成分子間の相互作用のバランスにより、運動性が決定するということがわかった。最近では、包接錯体を形成する分子間の相互作用の定量的な評価について、化学力顕微鏡 (CFM; Chemical Force Microscopy) を用いた研究もおこなわれており⁹⁾、このような手法を用いて、分子間相互作用を評価できる可能性がある。現在、並進運動の際の摩擦の変化について、直接観察する手法について検討を行っている。続いて、回転運動系について考える。

3.2 回転運動系—ダブルデッカー錯体—

ダブルデッカー型フタロシアニン錯体は、ポルフィリンやフタロシアニンなどが金属イオンをサンドイッチした構造である。フタロシアニン分子は、ダブルデッカー型錯体とすることで、分子が回転運動等を行うことが知られているが¹⁰⁾、HOPG 基板上に固定化した場合も、この分子の運動性が見られるかを STM で観察した。アルキル修飾したフタロシアニン誘導体 (C_nOPc : n はアルキル鎖の炭素原子数) やポルフィリンは、HOPG 基板上で、自己組織的に配列構造を形成することが知られてい

Homolepic double-deckers

Heterolepic double-deckers

Fig. 5. (color online). Molecular structures of double-decker phthalocyanine complexes.

る^{11~14)}。そこで、ダブルデッカー錯体の構成要素として、アルキル修飾フタロシアニン分子を用いて、ダブルデッカー錯体の基板への固定化を行った^{15~21)}。本実験では、Ce イオンをサンドイッチしたダブルデッカーフタロシアニン錯体を四種類合成し、用いた。Fig. 5 に今回用いた錯体分子の構造を示す。フタロシアニン分子のアルキル基の長さを変えた C_8OPc , $C_{12}OPc$ を用い、Fig. 5 (a) のように、Ce イオンをはさむフタロシアニンのアルキル鎖長が同じ物 (ホモ型) を二種類 [$(C_8OPc)_2Ce$, $(C_{12}OPc)_2Ce$] と、Fig. 5 (b) のように、上と下の分子が異なる錯体 (ヘテロ型) を二種類合成した。ヘテロ型は、片側を C_8OPc として他方にフタロシアニン (Pc) とテトラフェニルポルフィリン (TPP) を配した [$(C_8OPc)Ce(Pc)$, $(C_8OPc)Ce(TPP)$]。

まず、 C_8OPc , $C_{12}OPc$ をホモ型ダブルデッカーとした場合の配列構造を解明するため、HOPG 基板上で自己組織化させ、STM 観察を行った。ホモ型ダブルデッカーフタロシアニンの場合、Fig. 6 (a), (b) のように、数十 nm の大きさのドメインがランダムに基板上に存在していた。各ドメイン内では、ダブルデッカー錯体の自己組織化構造が観察された。また、Fig. 6 (a), (b) の高分解能 STM 像から、フタロシアニン分子の内部構造が確認できる。このことから、ホモ型である $(C_8OPc)_2Ce$ および $(C_{12}OPc)_2Ce$ の場合、ともに上側の分子は固定化され運動性を失っていることがわかる。これは、上側分子のアルキル鎖同士の相互作用によるもの

であると考えられる。そこで、片側分子がアルキル鎖を有していないヘテロ型ダブルデッカーフタロシアニンの $(C_8OPc)Ce(Pc)$ の STM 観察を行った。

その結果、 $(C_8OPc)Ce(Pc)$ は、Fig. 6 (c) のように基板上に一樣に自己組織化していた。分子の運動性については、高分解能像においてフタロシアニン分子の形状が確認できることから、 $(C_8OPc)Ce(Pc)$ の場合でも上側の Pc 分子は運動性を失っていることがわかった。次に上側分子の分子種の影響を確認するために、 $(C_8OPc)Ce(Pc)$ と同じヘテロ型ダブルデッカーである $(C_8OPc)Ce(TPP)$ について STM 観察を行った。 $(C_8OPc)Ce(TPP)$ は、それ自身をフェニルオクタンに溶解した単一系では、STM での観察はできなかった。しかし、 $(C_8OPc)Ce(TPP)$ と C_8OPc を混合することにより、自己組織化した分子を STM で観察することが可能となった。その結果、Fig. 6 (d) に示すように C_8OPc が基板上に二次元的に一樣に並んでいる中に、明るく丸い像が見られた。この明るい点が TPP 分子に対応する。高分解能で観察しても分子の内部構造が確認できないことから、上側の TPP 分子は運動性を有していると考えられる。この原因として、ダブルデッカー錯体を構成する分子が Pc の場合は、分子が平面的であるとともに、同種の分子の組み合わせであるため、分子間のポテンシャルの整合性により、回転のためのポテンシャルエネルギーが高くなっていることが考えられる。一方 $(C_8OPc)Ce(TPP)$ の場合は、TPP の四つのフェニルが立体分子構

Fig. 6. (color online). STM images of (a) $(C_8OPc)_2Ce$, (b) $(C_{12}OPc)_2Ce$, (c) $(C_8OPc)Ce(Pc)$, and (d) mixture of $(C_8OPc)Ce(TPP)$ and C_8OPc .

Fig. 7. (color online). Mixed self-organized structures containing (a) $(C_8OPc)_2Ce$ and C_8OPc , (b) $(C_{12}OPc)_2Ce$ and $C_{12}OPc$, and (c) and (d) $(C_8OPc)Ce(Pc)$ and C_8OPc , respectively.

造をとり、かつこれらフェニル基は溶液中で揺らぎ、回転のためのポテンシャルエネルギーを低下させるため、運動性が失われないためであると考えられる。加えて、 $(C_8OPc)Ce(TPP)$ は、 C_8OPc と混合することによって、 $(C_8OPc)Ce(TPP)$ の TPP 分子の周りにスペースを作ることが可能となり、このスペースが生じることによって、TPP 分子が運動を始めたとも考えられる。

そこで、 $(C_8OPc)_2Ce$ と $(C_8OPc)Ce(Pc)$ 、 $(C_{12}OPc)_2Ce$ に、それぞれ、 C_8OPc と $C_{12}OPc$ を混合することによって、ダブルデッカー錯体の配列の並びにフタロシアニン分子を組み込ませ、ダブルデッカー錯体の周りにスペースを持たせることが可能か観察した。更にスペースが得られた場合、分子運動が見られるかを検討した。 $(C_8OPc)_2Ce$ 、 $(C_{12}OPc)_2Ce$ の混合系では、ダブルデッカー錯体の配列構造中に C_8OPc および $C_{12}OPc$ が挿入されることより、上側分子の周りに空間が広がっている部分があることが確認された [Fig. 7 (a), (b)]。一方、 $(C_8OPc)Ce(Pc)$ と C_8OPc の混合した場合は、Fig. 7 (c) のように、ホモ型ダブルデッカーフタロシアニンの混合系の配列構造と同様の構造をとることが確認された。更に、 $(C_8OPc)Ce(Pc)$ 独自の特徴として、Fig. 7 (d) のように、一次元的に錯体分子が配列することも確認できた。このように、ダブルデッカーフタロシアニンとフタロシアニン分子を混合させることによって、ダブルデッカーフタロシアニンの錯体間の間隔を変化させることができ、分子の周りにスペースを与えることが可能であることがわかった。分子の運動性については、Fig. 7 (a)-(d) の高分解能 STM 像より、フタロシアニン分子の内部構造が確認できることから、いずれの場合も分子の運動性は失われていることがわかったが、詳細を見ると配列構造により、分子の見え方に差があることがわかった。以上の結果から基板上に固定化したダブルデッカー錯体分子の運動性に関しては、配列構造に加えてダブルデッカー錯体を構成する分子の組み合わせが重要であることが示唆される。

以上のように、回転運動系では、構成分子間の相互作用（構成する分子の組み合わせ）だけでなく、隣接する分子間の相互作用（配列構造、すなわち分子を取り巻く周辺環境）により、分子の運動性が影響を受けることが示唆された。

4. ま と め

以上のように、分子を基板上に固定化した上での分子運動を考える場合、構成分子間の相互作用だけでなく、基板-分子間相互作用や、隣接する分子間の相互作用など、様々な要因を制御することが重要となることがわかつ

た。これらの知見から、上記要因を積極的に制御することにより、分子の規則的配列・協同的相互作用を利用したコヒーレントな動作をする固相分子モーターの基盤技術の開発に繋がるものと期待している。

謝 辞

これらの研究については、重川秀実教授（筑波大学）、小宮山真教授（東京大学）、原田明教授（大阪大学）、佐宗めぐみ氏（元産総研先進製造プロセス研究部門）、堀ゆかり氏（元産総研界面ナノアーキテクトニクス研究センター）、池田太一氏（物材機構）、保田諭氏、浅川真澄氏、清水敏美氏、（産総研ナノチューブ応用研究センター）ら、多くの方々からご協力を頂いた。この場を借りて深く感謝の意を示したい。

文 献

- 1) K. Binnemans, J. Sleven, S. De Feyter, F.C. De Schryver, B. Donnio and D. Guillon : Chem. Mater. **15**, 3930 (2003).
- 2) W.R. Browne and B.L. Feringa : Nature Nanotechnol. **1**, 25 (2006).
- 3) E.R. Kay, D.A. Leigh and F. Zerbetto : Angew. Chem. Int. Ed. **46**, 72 (2007).
- 4) A. Harada, J. Li and M. Kamachi : Nature **356**, 325 (1992).
- 5) H. Shigekawa, K. Miyake, J. Sumaoka, A. Harada and M. Komiyama : J. Am. Chem. Soc. **122**, 5411 (2000).
- 6) K. Miyake, S. Yasuda, A. Harada, J. Sumaoka, M. Komiyama and H. Shigekawa : J. Am. Chem. Soc. **125**, 5080 (2003).
- 7) K. Miyake, Y. Aiso, M. Komiyama, A. Harada, M. Kamachi and H. Shigekawa : Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 3720 (1994).
- 8) S. Yasuda, K. Miyake, Y. Goto, M. Ishida, K. Hata, M. Fujita, M. Yoshida, J. Sumaoka, M. Komiyama and H. Shigekawa : Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 3844 (1998).
- 9) S. Yasuda, I. Suzuki, K. Shinohara and H. Shigekawa : Phys. Rev. Lett. **96**, 228303 (2006).
- 10) F. Maeda, K. Hatsusaka, K. Ohta and M. Kimura : J. Mater. Chem. **13**, 243 (2003).
- 11) X. Qiu, C. Wang, Q. Zeng, B. Xu, S. Yin, H. Wang, S. Xu and C. Bai : J. Am. Chem. Soc. **122**, 5550 (2000).
- 12) T. Ikeda, M. Asakawa, M. Goto, K. Miyake, T. Ishida and T. Shimizu : Langmuir **20**, 5454 (2004).
- 13) J. Otsuki, E. Nagamine, T. Kondo, K. Iwasaki, M. Asakawa and K. Miyake : J. Am. Chem. Soc. **127**, 10400 (2005).
- 14) K. Miyake, Y. Hori, T. Ikeda, M. Asakawa, T. Shimizu and S. Sasaki : Langmuir **24**, 4708 (2008).
- 15) K. Binnemans, J. Sleven, S. De Feyter, F.C. De Schryver, B. Donnio and D. Guillon : Chem. Mater. **15**, 3930 (2003).
- 16) Z.Y. Yang, L.H. Gan, S.B. Lei, L.J. Wan, C. Wang and J.

- Jiang : J. Phys. Chem. B **109**, 19859 (2005).
- 17) T. Takami, D.P. Arnold, A.V. Fuchs, G.D. Will, R. Goh, E.R. Waclawik, J.M. Bell, P.S. Weiss, K.-i. Sugiura, W. Liu and J. Jiang : J. Phys. Chem. B **110**, 1661 (2006).
- 18) A.S. Klymchenko, J. Slevin, K. Binnemans and S. De Feyter : Langmuir **22**, 723 (2006).
- 19) J. Otsuki, S. Kawaguchi, T. Yamakawa, M. Asakawa and K. Miyake : Langmuir **22**, 5708 (2006).
- 20) T. Ye, T. Takami, R. Wang, J. Jiang and P.S. Weiss : J. Am. Chem. Soc. **128**, 10984 (2006).
- 21) T. Takami, T. Ye, D.P. Arnold, K. Sugiura, R. Wang, J. Jiang and P.S. Weiss : J. Phys. Chem. C **111**, 2077 (2007).