



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	時空間的非対称性が鍵になる次世代超分子デバイス : 生物に近づく有機分子デバイス
Author(s)	景山, 義之
Citation	化学と工業, 69(9), 736-737
Issue Date	2016-09
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/64154
Type	journal article
File Information	reprint_ci16p736.pdf





時空間的非対称性が鍵になる 次世代超分子デバイス

生物に近づく有機分子デバイス

景山義之 Yoshiyuki KAGEYAMA

生体を模倣した化学研究は長い歴史を有する。萌芽期には生体内反応を模倣した合成反応の開発が行われ、近年では、生体分子の再構成による生命現象の再現や、合成脂質による人工細胞モデルの構築など、細胞自体を人工的に構築しようとする試みがなされている。本稿では、生物の「動き続け、仕事をし、生きながらえる」という、一般的な物質にはない、生命の自律的な動的特徴にアプローチする最近の有機化学研究の大きな流れについて、物理学的視点を交えつつ紹介する。

生命現象を特徴づけるもの

生命とは何なのだろうか。「生命現象は多数の分子が集まり創り出す化学的過程である」という点について、異論を有する人は、現在ではそう多くない。ただし、一般的な化学過程とは異なる特徴をもつ。E. Schrödinger は、生命現象を特徴づけるものとして、熱力学の法則に逆らうかのような秩序化の挙動を挙げた。この秩序化があるがゆえに、生命体は形を有し、栄養を摂取して動き働くことができる。このような、分子の集まりの自律的な秩序化は、化学過程に分かれ道（分岐）があるときに起こることを、I. Prigogine は理論的にまとめ、ノーベル賞を受賞した。本稿では、分かれ道によって化学過程の非対称性（不可逆性）が生じる現象を、まずは分子の挙動から紹介し、さらに力学機能を有する超分子デバイスに向けた展望を述べる。

生体分子モーターとラチェット

生命体の動きを作る最小単位であるモータータンパ

かげやま・よしゆき

北海道大学大学院理学研究院化学部門物理化学分野 助教

〔経歴〕2006 東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻博士課程修了。同専攻博士研究員、東京理科大学薬学部博士研究員を経て、09 年から現職。13 年 10 月から科学技術振興機構さきがけ研究員兼任。〔専門〕超分子科学、生体模倣化学、有機物理化学。〔趣味〕アウトドア・アクティビティー、史蹟散策。

〔連絡先〕060-0810 札幌市北区北十条西 8 丁目（勤務先）

E-mail: y.kageyama@mail.sci.hokudai.ac.jp

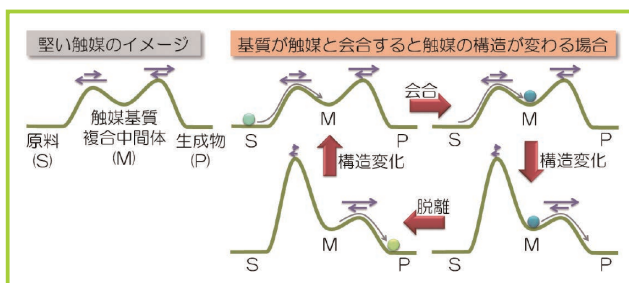


図 1 柔らかい触媒構造変化がつくるラチェット概念図

ク質の多くは、ATP 加水分解酵素である。酵素ということは、つまり触媒である。しかし、その構造変化により力学的な仕事をする点で、化学者が思い浮かべる触媒とは様相が異なる。タンパク質の構造は柔らかい。モータータンパク質は、ATP と会合することで立体構造を変化させ、加水分解後に ADP とリン酸を脱離させることで立体構造をさらに変える¹⁾。この、化学反応に誘起され、わずかな時間的遅れを伴ったタンパク質の構造変化が、化学反応の道を切り替え、逆反応を止めていると考えられている（図 1）。このような逆過程を抑止する非対称な仕組みを「ラチェット」と呼ぶ^{2, 3)}。

時間的非対称性をもつ分子モーター

では、生体分子に働くラチェットの仕組みを人工の分子システムに適用し、自律的な輸送現象や移動現象を実現できないだろうか。ここで、自律的と記しているのは、外界から流入する刺激が一樣であっても自律的に方向性のある機能を繰り返し発現することを意味しており、加える刺激の切り替えに制御されて運動の

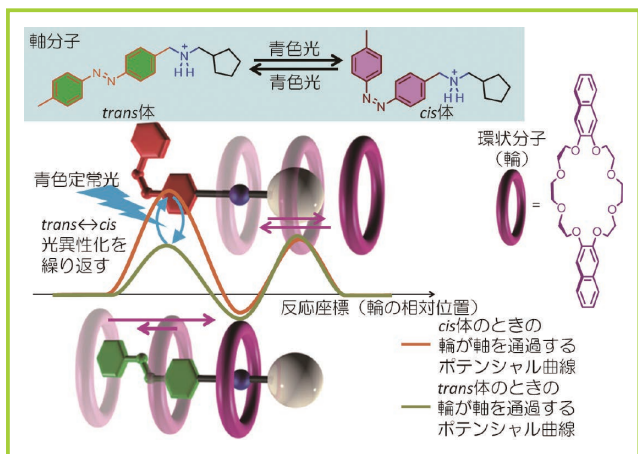


図2 青色定常光照射下で繰り返し方向性をもった輪通し運動する擬ロタキサン (文献4)の図を改編)

切り替えが行われる刺激応答型の挙動と区別している。

さて、幸い、有機分子も柔らかい。化学反応に伴って、有機分子に何らかの構造変化が起これば、方向性を有した機械運動を行わせることができる。A. Crediらは、アゾベンゼン骨格を軸に配した擬ロタキサン超分子の、方向性と継続性を有した通過運動（輪通し・輪抜き運動）を、青色の定常光照射下で実現した⁴⁾。この研究では、アゾベンゼンが *trans* 体のときと *cis* 体のときとで、輪が軸を通過するためのポテンシャル曲線が異なる（図2）。環状分子と軸分子の間での会合や脱離は、*trans* 体のときはアゾベンゼン側末端で、*cis* 体のときは五員環側末端で行われる。青色光照射下では、アゾベンゼンは *trans*→*cis*, *cis*→*trans* 両方の光異性化を繰り返す。反応速度を考慮すると、環状分子は、軸分子のアゾベンゼン部位側から入り五員環側に抜けることになる。この例はまさに、光異性化反応によるポテンシャル曲面の切り替わりがラチェットとして働いた分子機械である。このほか、D. A. Leigh らによる反応試薬 (Fmoc-Cl^{*1} と塩基) をエネルギー源にしたカテナン型超分子の方向性と継続性を有した輪転運動⁵⁾ など、近年、数多くの関連報告が出版されている。

しかし、残念なことに、均一溶液中でのこれらの機械的運動は、系外に力学的な仕事をしない⁶⁾。つまり、巨視的には、同じ反応を繰り返し行う柔らかい触媒として働いていることになる。力学的な仕事を実現するためには、さらにもう一工夫、分子を階層的に組み上げる必要があるのだ^{6,7)}。B. L. Feringa らは、紫外定常光

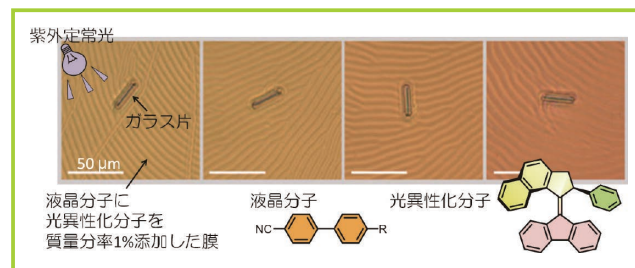


図3 ガラス片を動かす分子モーター (文献6)の図を改編)

照射下で、方向性のある回転運動を継続する数々の光異性化分子を合成してきた。その分子のうちの1つを、自己集積性分子の液晶膜に混合し、その膜上にガラス片を載せた。液晶膜に定常光を照射すると、ガラス片は見事に一方方向に繰り返し回転した。これは、創出したデバイスにおいて、光異性化分子が光エネルギーをガラス片の回転運動へと変換するモーターとして機能していることを示している（図3）⁸⁾。

次世代の超分子デバイスへ

外界からのエネルギーを仕事に変換する分子モーターを創出し、それによる輸送・移動現象が実現できるようになれば、自然な流れに逆らって物質を移動させる能動輸送が可能になる。このような概念を有する分子性のデバイスは、人工透析や純水製造などの分子やイオンの除去装置、マイクロロボットや薬物送達系用のモーターとしての応用が期待される。本稿で紹介したように、昨今、ラチェットを組み入れた精密分子設計により、自律的機械運動を行う様々な超分子が創出されている。応用研究へとシフトするための次なるステップは、それらをどのように階層的に集積するか、にある。衝撃的なことに、分子をうまく階層化することで分岐を作れば、より単純な分子を用いても巨視的かつ自律的な力学機能を創出できるのだ⁹⁾。

- 1) 例 えば S. Arai, S. Saijo, K. Suzuki, K. Mizutani, Y. Kakinuma, Y. Ishizuka-Katsura, N. Ohsawa, T. Terada, M. Shirouzu, S. Yokoyama, S. Iwata, I. Yamato, T. Murata, *Nature* **2013**, 493, 703.
- 2) R. D. Astumian, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 5067.
- 3) M. von Delius, D. A. Leigh, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3656.
- 4) G. Ragazzon, M. Baroncini, S. Silvi, M. Venturi, A. Credi, *Nat. Nanotechnol.* **2015**, 10, 70.
- 5) M. R. Wilson, J. Solà, A. Carlone, S. M. Goldup, N. Lebrasseur, D. A. Leigh, *Nature* **2016**, 534, 235.
- 6) J. Clayden, *Nature* **2016**, 534, 187.
- 7) R. D. Astumian, *Nat. Nanotechnol.* **2012**, 7, 684.
- 8) R. Eelkema, M. M. Pollard, J. Vicario, N. Katsonis, B. S. Ramon, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, B. L. Feringa, *Nature* **2006**, 440, 163.
- 9) T. Ikegami, Y. Kageyama, K. Obara, S. Takeda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 8239.

*1 : 9-Fluorenylmethoxycarbonyl chloride の省略表記