

分子機械を指向した π 共役系分子のデザインと合成

理学部化学科 物理有機化学研究室

豊田 真司

岩永 哲夫

Keywords : π 共役系オリゴマー, 光二量化反応, 分子機械

1. 研究目的

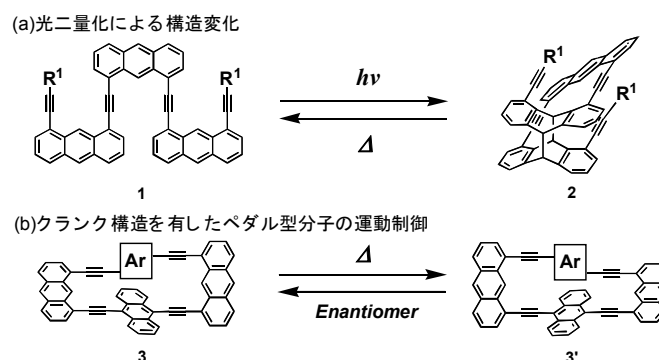
分子機械 (Molecular Machine) は, ミクロスケール, あるいはナノスケールで制御された機械的動きを起こす分子, あるいは分子複合体を指す。大きく分けて, 生体分子機械と合成 (人工) 分子機械がある。生体分子機械は生体内で機械のような動きをするタンパク質のことを指し, ATP 合成や筋肉の収縮運動, 物質輸送などを担っており, 複雑なコンフォメーション変化を引き起こすことによって機能を発現している。一方, 合成分子機械は, 光や熱などの外部刺激に応じて, 明確に定義できる機械的な構造変化をおこす分子を指す。

我々が進める合成分子機械の研究は, アントラセン骨格を利用して, 光と熱による構造の制御と立体障害を利用した新しい動作原理の開拓の検討を行っており, 以下に詳細を述べる。

2. 概要と特徴

①アントラセンの光二量化を利用した分子スイッチ

アントラセン部位を末端に有した鎖状オリゴマーはその構造からアントラセン同士で光二量化反応が行える。鎖状三量体 **1** は, 紫外線を照射すると立体選択的に両端のアントラセン環が[4+4]付加環化した *anti* 体の生成物 **2** を中程度の収率で得ることができる。光反応生成物 **2** の熱的開環反応は, 置換基の制約はあるが加熱によって定量的に **1** に戻った。



それぞれの構造変化は, 吸収や蛍光スペクトル, 円二色性スペクトルで簡便に観測でき, それぞれでアウトプットの変化が見ることができる。状態の ON-OFF を制御する上で, 外部刺激による応答性 (アウトプット) の変化は, 分子スイッチとして利用するために非常に有効であると考えられる。

②クランク構造を有したペダル型分子の運動制御

芳香環同士の立体障害を利用したキラルな構造をもつ分子機械として, 環状オリゴマー **3** のデザイン・合成を行った。アセチレンの回転軸ともなう芳香環や骨格全体の動的挙動が制御できれば, それぞれの構造を別々に認識でき, アウトプットの変化を円二色性スペクトルで観測できる。現在, 様々なユニットの導入を行い, 運動の制御を検討している。

3. 今後期待される分子機械研究の展望

生体分子機械は, 複雑に形作られたタンパク質ユニット間の相互作用による, 高度に洗練された動きや生体内での機能を持つものである。それに対し, 合成分子機械は有機合成的に作られているために比較的シンプルな構造を有しており, 実用的な機能を持つものはほとんどなく, 未開の研究分野である。

今後, 1分子のコンフォメーション変化の制御だけでなく, 複数のユニットとの協調した動きといった, 生体分子機械の動作機構を模倣した分子機械の開発が重要となってくる。