



Nano-Doors as Molecular Machine

物質材料研究機構 江口 美陽

人工光合成系において光エネルギーにより蓄積された化学エネルギーは燃料電池を介して電気エネルギーへ変換することができる。これに対し生体に存在する ATP 合成酵素は化学エネルギーの一部を分子モーターの回転運動へ変換し、3 箇所ある触媒部位の協調的な反応を制御する。

2016 年に「分子マシンの設計と合成」の功績により 3 名の研究者にノーベル賞が授与された。Sauvage と Stoddart が設計・合成した、カテナン・ロタキサン複合化合物では 2 つの安定状態を外部刺激によって行き来させることができる。分子マシンとは、外部環境の影響で方向性のある動きを繰り返し起こすことのできる分子構造、と定義することができるだろうか。

筆者らは同年までに、ポルフィリン分子が層状アルミノシリケート表面において室温で 2 つの安定構造（平行吸着・非平行吸着）を繰り返し行き来し、まるでナノサイズのドアが開いたり閉じたりするような動きをとる系 (Nano-door) を設計し、これを分光的に観察することに成功した¹⁻³。

ナノドアは、壁の役割をする層状アルミノシリケート、ドアとなるジカチオンポルフィリンからなる。ポルフィリンのメソ置換基は隣り合った二つのフェニル基と二つのメチルピリジル基 (cis 位) で、後者のカチオン部位がアルミノシリケート表面のアニオンと静電的に結合されるため、これが蝶番 (ヒンジ) の役割を果たす。ドアの開閉 (ヒンジモーション) には溶媒の水素結合性が強く影響する。すなわち、溶媒の水素結合性が強い時ドアは閉められ (平行吸着・疎水性相互作用)、水素結合性が弱い時にドアは開く (非平行吸着)²。二色性測定により、平行吸着では層状アルミノシリケート表面とポルフィリン環のなす角が 5

度以下であり、非平行吸着では 68 度程度 (DMF/water = 60/40 (v/v)) であると見積もられた¹。DMF を含む系では溶媒の水素結合性が弱くなるため、非平行吸着がより安定な構造となり、平行吸着とのエネルギー差 ΔG は -2.5 kJmol^{-1} であった²。レーザーフラッシュホトリシスにより配向変化の速度定数 $k+k^{-1}$ は 10^5 s^{-1} オーダーで、平行吸着 \rightarrow 非平行吸着の活性化エネルギー ΔG^\ddagger は 43 kJmol^{-1} になると見積もられた³。以上のように、タンパク質で確認されている熱揺らぎによるヒンジモーションを、設計された分子系でも再現することができた。均一な系内では等方的に散逸してしまう熱も、分子の異方的な運動エネルギーへと変換できることを示す一例となった。このように多様な異種エネルギー変換の可能性を探ることはエネルギーの有効活用に繋がるはずである。特にナノドアによる単振動は回転運動の投影でもあることから、ポルフィリンの構造を最適化することでより複雑な動きをもつ分子マシンを作り出すことができるであろう。

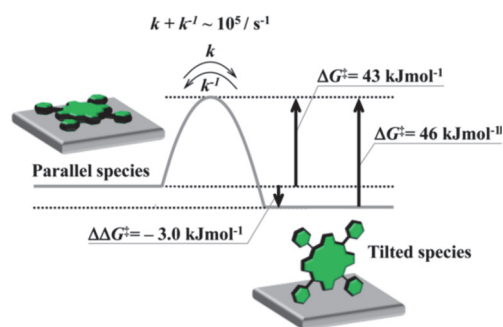


図. 層状アルミノシリケート-ポルフィリン複合体における二つの安定構造 (左: 平行吸着、右: 非平行吸着) とそのエネルギーダイアグラムおよび配向変化速度定数

- (1) M. Eguchi et al. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 7428–7434.
- (2) M. Eguchi et al. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 9245–9251.
- (3) M. Eguchi et al. *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 14–15.