

人工分子機械の運動を見る

Fukaminato 深港 Tsuyoshi 豪 Tamaoki 玉置 Nobuyuki 信之

Keyword

分子機械(molecular machine), ナノカー(nanocar), STM(scanning tunneling microscopy), 単一分子蛍光イメージング(single molecule fluorescence imaging)

われわれが日常生活しているマクロな世界に存在する機械の運動やしくみをヒントにして、分子の世界で自在に機械を組み立て、思いどおりに操ることは、ナノテク分野における化学者の楽しみの一つであり、究極の夢である。分子機械に関する現在のステージは、部品に相当する単純な動作を示す分子機械を作製することであり、これまでに分子シャトル¹⁾、分子ラチェット²⁾、分子ローター³⁾、分子蝶番⁴⁾、分子ブレーキ⁵⁾など数多くの部品が生みだされている。このような分子機械の開発に重要なのは、もちろん分子を合成する技術であるが、その分子が機械としての動作を行っていることを確認づける解析、すなわち「分子の運動を見る」ことが同じくらい重要である。

「分子の運動を見る」ことに関しては、NMR測定におけるピークシフトの様子や、吸収および蛍光スペクトル変化などの詳細な解析から、分子レベルでの運動を推察することがこれまでほとんどであった。しかしながら、やはり分子の運動を直接観測し、分子レベルでの機械としての動きを議論したいという

のが本音である。ここでは、分子機械の運動を直接観測するという研究に関して、「ナノカー」を例に最近の動向を紹介したい。

世界最小の車「ナノカー」

車輪部分に四つのフラーレン(C₆₀)もしくは*p*-カルボラン(C₂B₁₀)をもち、シャーシと車軸はベンゼン環とアセチレン結合からなる世界最小の車「ナノカー」(図1, 図2a)は、Tourらにより2005年に報告され、世界中から大きな反響を得た分子である⁶⁾。ナノカーは単に形が車に似ているだけでなく、車輪部分の単結合が自由に回転できるため、車輪が回転し本当の車のように動きまわることが期待される分子設計である。形と機能が私たちのマクロな世界の機械と一致するため、非常に理解しやすい分子機械でもある。現在では、ナノトラック⁷⁾、ナノレーシングカー⁸⁾、および(光による駆動はいまだ報告されていないものの)光応答性分子を組み込んだモーター付きナノカー⁹⁾やナノワーム¹⁰⁾などユニークな分子機械が次つぎと生みだされている。

STMで見る

Tourらは、ナノカー1が実際の車のような(四つの車輪が回転し、一方向に直進するような)機能をもっていることを証明するために、走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて、金基板表面に置かれたナノカー一つ一つの動きを観測することを試みた⁶⁾。その結果、室温ではナノカーは金基板表面に強く固定されているものの、200℃付近まで金基板の温度を上げていくと、ナノカーが動きだす様子が観測されている。STMイメージによりナノカーの動きを追跡した結果、横方向にスライドするような動きはなく、その場で回転し、ある瞬間から前(後)方向に転がっていくような動きを示すことが認められた(図2b)。Tourらはこのような動きを示す理由として、四つのフラーレンが単結合の回転により車輪のようにそれぞれ独立に回転し駆動する、すなわち分子構造に由来するものと解釈した。

そのことを証明するために、分子構造的にまっすぐ進まないと思われる三つのフラーレンを対称的にもつトリマー2を合成し、その動きを観測した。予想どおり、トリマー2は前(もしくは後)に転がるような動きは示さず、その場で回転する動きのみを示すことが認められた(図2c)。このことから、ナノカーは確かに四つのフラーレンが車輪のように回転し、直進し

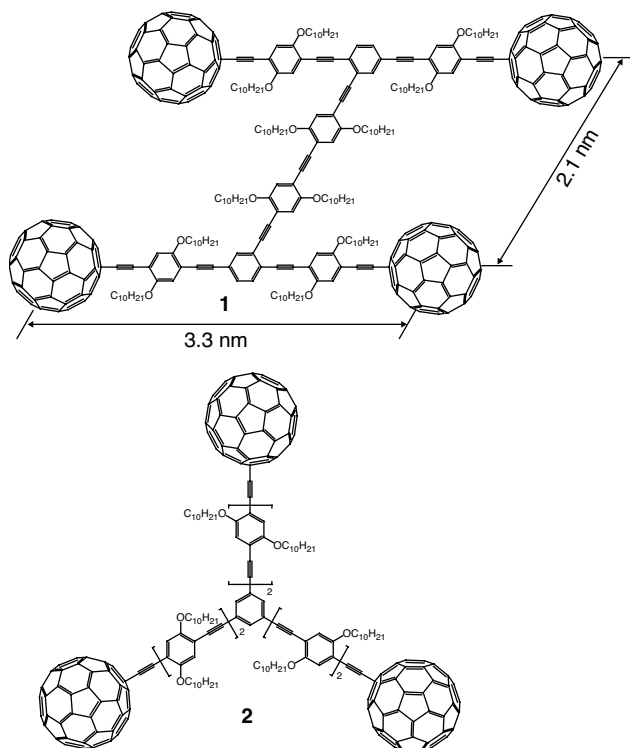


図1 ナノカー1とトリマー2の構造式

ているという結論を得た。

蛍光で見る

STM と相補的な単一分子計測技術として、蛍光イメージングでも分子 1 個の動きを観測することが可能である。この場合、STM 測定のように基板が導電性のものに限定されることはなく、さまざまな基板上的分子の運動を数十マイクロメートルという広い範囲で同時に見ることができる。光学的な分解能は光の回折限界によって通常制限されるものの、位置情報に関しては重心解析などにより数ナノメートルの精度で情報を得ることが可能であり、近年さまざまな環境下に存在する分子 1 個の運動や拡散挙動を追跡する研究が活発に行われている¹¹⁾。

Tour らもナノカーに蛍光色素を結合した蛍光性ナノカー **3** を新たに合成し、蛍光によりナノカー一つ一つの運動を計測することを試みた¹²⁾。その結果、ガラス基板上に存在する約 25% のナノカーが室温下で平均速度 4.1 nm/s という速度で(直線的に)動きまわることを見いだした(図 3)。このような挙動は、車輪が三つの分子や蛍光色素のみに対しては観測されず、四つの車輪をもつナノカーのみに観測されることから、Tour らはナノカーが実際の車のように車輪を回転させながら動いて

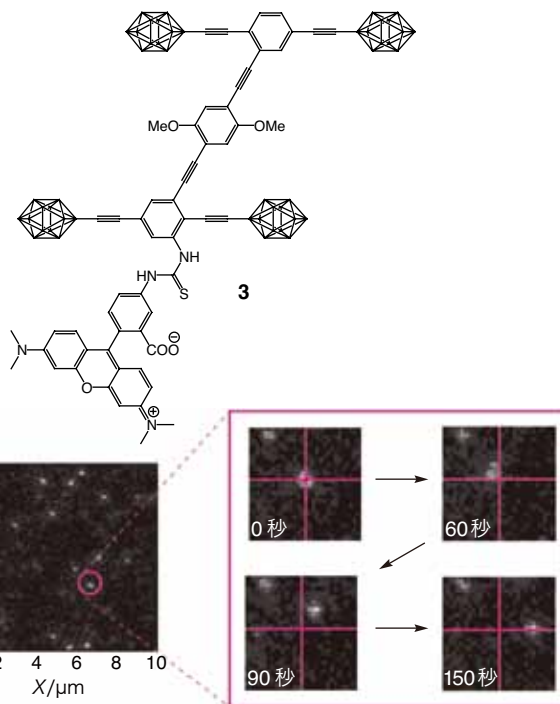


図 3 蛍光性ナノカー **3** とその 1 分子運動

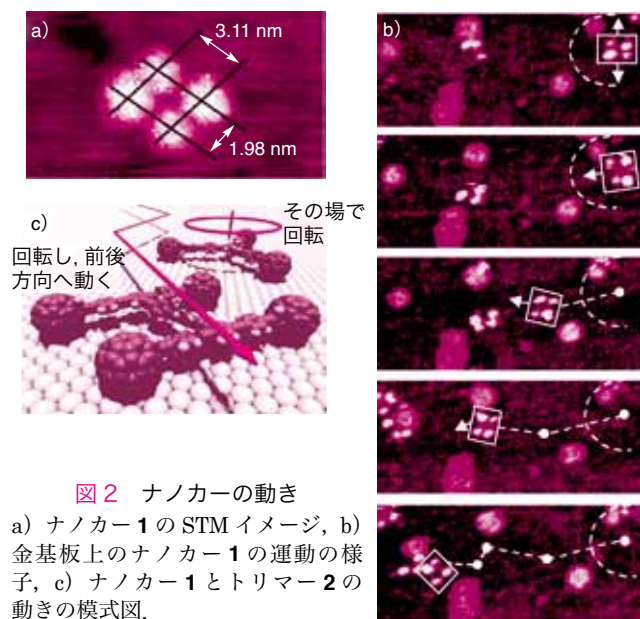


図 2 ナノカーの動き

a) ナノカー **1** の STM イメージ, b) 金基板上的ナノカー **1** の運動の様子, c) ナノカー **1** とトリマー **2** の動きの模式図。

いるものと確信した。さらに Tour らはこの動きに対して、車輪が回転して進む Rolling モデルと、ナノカーが跳ねるようにして進む Hopping モデルという二つのモデルを仮定し、観測された拡散定数からその運動の活性化エネルギーを算出し、その妥当性を比較したところ、Rolling モデルを仮定したときのほうがより実測値を再現できることを明らかにした。

以上の実験は、ナノカー分子一つ一つの動きを直接観測することで、分子の構造が分子機械としての機能に反映されていることを直接証明したよい例である。単一分子蛍光計測技術は偏光解析¹³⁾、デフォーカスイメージングによる分子配向計測¹⁴⁾、キラリティー計測¹⁵⁾ など光の特性を生かしたさまざまな情報を一つの分子に対して同時に測定することができる。それらの技術を巧みに利用することで、これまで NMR や吸収スペクトルの変化などの情報から間接的に議論してきた分子機械の運動を、直接見て詳細に調べることが可能になる。それにより思いもよらなかった新しい運動や動作原理を見いだすことができるのではないかと期待される。【北海道大学電子科学研究所】

1) たとえば, R. A. Bissel, E. Cordova, A. E. Kaifer, J. F. A. Stoddart, *Nature*, **369**, 133 (1994). 2) V. Serreli, C.-F. Lee, E. R. Kay, D. A. Leigh, *ibid.*, **445**, 523 (2007). 3) たとえば, S. P. Fletcher, F. Dumur, M. M. Pollard, B. L. Feringa, *Science*, **310**, 80 (2005). 4) Y. Norikane, N. Tamaoki, *Org. Lett.*, **6**, 2595 (2004). 5) M. C. Basheer, Y. Oka, M. Mathews, V. Tamaoki, *Chem Eur. J.*, **16**, 3489 (2010). 6) Y. Shirai, A. J. Osgood, Y. Zhao, K. F. Kelly, J. M. Tour, *Nano Lett.*, **5**, 2330 (2005). 7) Y. Shirai, A. J. Osgood, Y. Zhao, Y. Yao, L. Saudan, H. Yang, C. Yu-Hung, L. B. Alemany, T. Sasaki, J.-F. Morin, J. M. Guerrero, K. F. Kelly, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 4854 (2006). 8) G. Vives, J. Kang, K. F. Kelly, J. M. Tour, *Org. Lett.*, **11**, 5602 (2009). 9) J.-F. Morin, Y. Shirai, J. M. Tour, *ibid.*, **8**, 1713 (2006). 10) T. Sasaki, J. M. Tour, *ibid.*, **10**, 897 (2008). 11) たとえば, R. E. Thompson, D. R. Larson, W. W. Webb, *Biophys. J.*, **82**, 2775 (2002). 12) S. Khatsua, J. M. Guerrero, K. Claytor, G. Vives, A. B. Kolomeisky, J. M. Tour, S. Link, *ACS Nano*, **3**, 351 (2009). 13) たとえば, T. Ha, T. Enderle, D. S. Chemla, P. R. Selvin, S. Weiss, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3979 (1996). 14) たとえば, H. Uji-i, S. M. Melnikov, A. Beres, G. Bergamini, F. C. De Schryver, A. Hermann, K. Mullen, J. Enderlein, J. Hofkens, *Polymer*, **47**, 2511 (2006). 15) R. Hassey, E. J. Swain, N. I. Hammer, D. Venkataraman, M. D. Barnes, *Science*, **314**, 1437 (2006).