

機関番号：10101

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007 ～ 2010

課題番号：19050013

研究課題名（和文） 光駆動の分子機械を創成するための基盤研究

研究課題名（英文） Basic study for the synthesis of photo-driven molecular machines

研究代表者

玉置 信之 (TAMAOKI NOBUYUKI)

北海道大学・電子科学研究所・教授

研究者番号：00344218

研究成果の概要（和文）：合成分子系とモータータンパク系の分子機械について光駆動または制御の仕組みを導入することを試みた。合成分子系では、光異性化反応を示すアゾベンゼンと芳香環からなるローター部位をスペーサーを介して環状に結合した化合物を合成し、スペーサー長及びローター部の高さを調整することで、分子内回転運動を完全に光 ON-OFF 制御する分子を実現した。モータータンパク系では、キネシン/微小管系を用い、基板表面や阻害剤や ATP 分子内にアゾベンゼン部位を導入する手法で運動の速度を可逆的に光制御できることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：We investigated the possibility of photo-control of the action or the speed in synthetic or biological molecular machines. In the synthetic molecular machines we synthesized compounds cyclically connected a photoisomerizable azobenzene and an aromatic ring as a rotor unit via spacers. By tuning the spacer lengths and the bulkiness of the rotor unit, it is for the first time accomplished to demonstrate the complete ON-OFF switching of the intra-molecular rotation of the rotor by the action of lights. In the kinesin/microtubuline system as one of motor proteins, it was demonstrated that reversible photo-regulations of the motility velocity were possible by the introduction of azobenzene moiety on surface of the substrate, in an inhibitor, or in the ATP structure.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	9,000,000	0	9,000,000
2008年度	9,000,000	0	9,000,000
2009年度	9,000,000	0	9,000,000
2010年度	9,000,000	0	9,000,000
年度			
総計	36,000,000	0	36,000,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質科学

キーワード：分子機械、分子モーター、光スイッチ、自己組織化、高分子合成

1. 研究開始当初の背景

動物の筋肉や植物の向日性、細胞中で行われるモータータンパクによる物質移動はい

ずれも分子レベルで精密に制御された生体のメカニカル作用である。このようなメカニ

カル機能を人工分子で再現することは、単に自然をより深く理解するためだけでなく、人類にとってより有用なメカニカル機能を実現することへとつながるために重要である。特に、分子メカニカル機能を光反応と結びつけることは、光エネルギーの力学エネルギーへの直接変換が可能となる点、非接触でメカニカル機能を制御できる点および光の波長や偏光などの特徴を利用してより選択的な制御が可能になる点で特に重要である。

2. 研究の目的

本研究ではフォトクロミック反応に伴う分子構造の大きな変化を利用して他の手段では実現が困難な多様なメカニカル機能を創出・実証し、新たな材料科学・技術分野を提供することを目的とする。その中でも特に、単一分子の光駆動回転運動や光駆動分子移動についての基盤的知見を得ることを目指す。

3. 研究の方法

本研究での分子機械実現における一番の特徴は、分子内の熱運動やブラウン運動を利用して、その中から意味のある運動を選択することである。選択または制御する手法として繰り返されるフォトクロミック反応を利用する。

分子内の回転運動の制御では、光異性化部位としてアゾベンゼンを有し、回転部位として1,5-位で結合したナフタレン環のような芳香族部位を有する大環状化合物を合成する。大環状化合物内の回転運動の可、不可、もしくは速度はアゾベンゼン部位のトランス、シスの構造によって大きく影響を受けることが期待される。分子内の回転運動の速度は、温度可変NMRを測定して行う。1,5-位で結合したナフタレンを芳香族部位とした場合には、分子の環構造から生じる面不斉のた

めに、分子内回転速度が遅いときにジアステレオマーの関係にあるために二つに分かれるスパーサーアルキル鎖中のプロトンピークが融合する温度を測定する。分子内の回転運動を制御する研究においては分子内に面不斉以外のもう一つのキラル構造を導入し一種のラチェットの機構で一方の回転のみが可能またはエネルギー的に有利である化合物を合成する。回転方向による活性化エネルギーの違いは計算化学の手法で確認する。

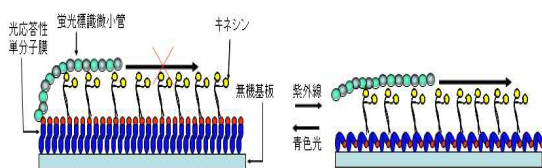
高分子または分子組織体のブラウン運動の制御では、分子内に以下の3つの部位を有している分子を用意する。基板もしくは基板上に用意されたルールと相互作用する部位、光を受けて構造が変化し、前の基板もしくはルールと相互作用する部位の相互作用の強さを変化させる部位、蛍光標識部位である。光応答性部位としてアゾベンゼンとキラルオレフィンを、光応答性部位の導入方法として分子間相互作用を用いる方法と分子内に化学結合で導入する方法を検討する。分子移動の観察は、蛍光顕微鏡を用いて行う。キネシン中に構造可変ユニットとして光応答性部位を導入して微小管上を運動させる半人工分子機械についても同様の検討を行う。

4. 研究成果

(1) フォトクロミズム表面によるモーター蛋白の運動機能の繰り返し光制御

キネシン/微小管系は、ATPの化学エネルギーを使って細胞内での物質移動を行うリニアモーター蛋白の一つである。本系の運動を人為的に望みの場所と時間で繰り返し制御するために、フォトクロミック分子表面の影響を調べた。石英またはガラス基板表面に、末端にリジンを導入したアゾベンゼンの単分子膜を設け、その上にモーター蛋白であ

るキネシンを吸着してATPによる微小管の移動速度を蛍光顕微鏡観察により調べた。その結果、アゾベンゼンがトランス体の時に比べてシス体リッチの時のほうが、移動速度が約15%速くなった。その変化は、366 nm 光と>500 nm 光を照射することにより繰り返された。また、単分子膜表面の接触角測定により、トランス体表面に比べてシス体リッチ表面のほうがより疎水的であり、この接触角変化も上記の光照射により繰り返されることがわかった。さらに、単分子膜表面に対する微小管の親和性を測定したところ、トランス体表面に比べてシス体リッチ表面のほうが親和性が低く、この変化も光照射によりある程度繰り返されることが判明した。以上の結果より、基板表面の性質の変化によるキネシンの活性の変化、もしくは微小管との親和性による微小管をつなぎとめるブレーキ機構の変化(下図)の2つの機構の可能性が示唆された。

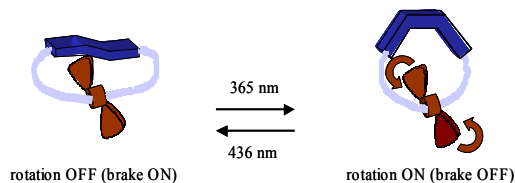


(2) 完全な光 ON-OFF 制御を可能にする分子ブレーキの合成

光駆動分子機械のひとつとして、分子内回転を完全にかつ可逆的に紫外線と青色光でON-OFF できる分子ブレーキを世界で初めて合成することに成功した。

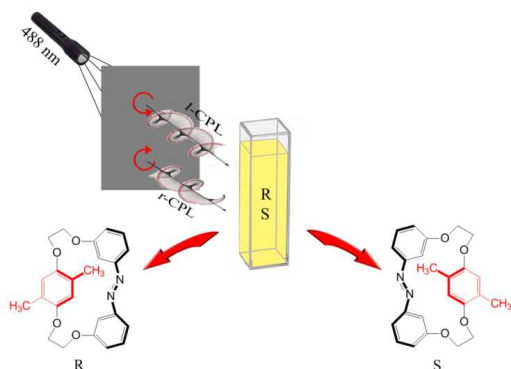
ブレーキは、マクロな世界での自動車においてアクセルと同様に重要な機械であるのと同様に分子の世界でも重要である。これまで分子内の回転運動を光で可逆的に制御することを目指した研究はいくつかあったが、いずれも回転を止めたり動かしたりを完全に制御することはできず、最もうまく止めた場合でも3回転/秒の回転運動を許していた。

今回、完全に回転が止まった状態を「ラセミ化反応が起こらないこと」で証明する方法を新たに提案し、実際に新規にデザインした化合物を合成して、回転が起こる状態と完全に止まった状態を光でスイッチできることを示した。今後、分子自動車の部品として組み込んだり、機械的ねじりや円偏光等の物理的な不斉場を認識するキラル場センサーとして利用することが期待できる。



(3) 円偏光照射による繰り返しキラリティー誘起

トランス体では分子内回転運動を示さず面性不斉による鏡像異性体が安定で、シス体でのみ分子内回転運動を起こしてラセミ化する新規単環型キラルアゾベンゼン(ナフタレンローター型)を合成した。この化合物を用いることで、円偏光によってラセミ体から一方の鏡像異性体を増やす逆ラセミ化を繰り返し起こすことが可能と考えられた。しかし、本化合物では光反応に用いる $n\pi^*$ 吸収バンド領域での円偏光二色性が十分大きくなく、逆ラセミ化には適していなかった。本年度は、同様の分子設計の考え方に基づき新規なベンゼンローター型化合物を合成した。合成した化合物はナフタレン型同様の光誘起ラセミ化挙動を示すことが確認された。このラセミ体に、左右の円偏光を照射することにより、一方の鏡像異性体を繰り返し増やすことに成功した。解析の結果、トランス体とシス体の両異性体の円偏光二色性が、得られた鏡像異性体過剰に寄与していることが定量的に示された。



5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

- ① P. K. Hashim, Reji Thomas, Nobuyuki Tamaoki, “Induction of Molecular by Circularly Polarized Light in Cyclic Azobenzene with a Photoswitchable Benzene Rotor”, *Chem.-Eur. J.*, 2011, (査読有), DOI:10.1002/chem.201003526
 - ② Reji Thomas, Nobuyuki Tamaoki, “Chirality Transfer from Chiral Solvents and its Memory in Azobenzene Derivatives Exhibiting Photo-switchable Racemization”, *Org. Biomol. Chem.*, 2011, (査読有), DOI:10.1039/C1OB05453G
 - ③ Nobuyuki Tamaoki, Takashi Kamei, “Reversible photo-regulation of the properties of liquid crystals doped with photochromic compounds”, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2010, (査読有), 11, 47-61
 - ④ Yoshimi Oka, Nobuyuki Tamaoki, “Structure of Silver(I) Complex Prepared from Azobenzonaphthalenophane”, *Photochemical Coordination Change of Silver(I) and Silver(I)-Induced Acceleration of Z-E Thermal Isomerization of Azobenzene Unit*, *Inorganic Chemistry Communications*, 2010, (査読有), 49, 4765-4767
 - ⑤ 玉置信之、面不斉型光応答性キラル添加剤、液晶、2010、(査読無)、14、32-38
 - ⑥ Meethale C. Basheer, Yoshimi Oka, Manoj Mathews, Nobuyuki Tamaoki, “A Light-Controlled Molecular Brake with Complete ON-OFF Rotation”, *Chemistry-A European Journal*, (査読有), 2010, 16, 3489-3496
 - ⑦ Manoj Mathews, Nobuyuki Tamaoki, “Reversibly tunable helicity induction and inversion in liquid crystal self-assembly by a planar chiroptic trigger molecule”, *Chemical Communications*, (査読有), 2009, 3609-3611
 - ⑧ Takashi Kamei, Haruhisa Akiyama, Hisayuki Morii, Nobuyuki Tamaoki, P Q Taro Uyeda, “Visible-Light Photocontrol of (E)/(Z) Isomerization of the 4-(Dimethylamino)azobenzene Pseudo-Nucleotide Unit Incorporated into an Oligonucleotide and DNA Hybridization in Aqueous Media”, *Nucleosides Nucleotides Nucleic Acids*, (査読有), 2009, 12-28
 - ⑨ Manoj Mathews, Nobuyuki Tamaoki, “Planar Chiral Azobenzenophanes as Chiroptic Switches for Photon Mode Reversible Reflection Color Control in Induced Chiral Nematic Liquid Crystals”, (査読有), *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 11409-11416
 - ⑩ Yasuo Norikane, Ryuji Katoh, Nobuyuki Tamaoki, “Unconventional Thermodynamically Stable Cis Isomer and Trans to Cis Thermal Isomerization in Reversibly Photoresponsive [0.0](3,3’)-Azobenzenophane”, *Chem. Commun.*, (査読有), 2008, 1898-1900
 - ⑪ Haruhisa Akiyama, Nobuyuki Tamaoki, “Synthesis and Photoinduced Phase Transitions of Poly(*N*-isopropylacrylamide) Derivative Functionalized with Terminal Azobenzene Units”, *Macromolecules*, (査読有) 2007, 40, 5129-5132
- [学会発表] (計 4 件)
- ① P. K. Hashim, Nobuyuki Tamaoki, “Photoswitching of benzene rotor and induction of molecular chirality by circular polarized light in cyclic azobenzenophane”, *Chirality* 2010, 2010年6月14日, 札幌コンベンションセンター(札幌市)
 - ② 玉置信之, “A Light Controlled Molecular Brake with Complete ON-OFF Rotation”, *International Symposium of Joint Research Network on Advanced Materials and Devices 影” Chou*, 2010年3月26日, ホテル ニドム(苫小牧市)
 - ③ 玉置信之, “A Light Controlled Molecular Brake with Complete ON-OFF Rotation”, *G-COE International*

Symposium on: “Dynamic Phenomena in Molecular Complex Chemistry”, 2009 年 10 月 2 日, 東北大学

- ④ Nobuyuki Tamaoki, “Dynamic Control of Molecular Supra-molecular Chirality through E-Z Photoisomerization of Azobenzene”, International Symposium on Convergence Technology, 2008 年 2 月 20 日, 済州島、韓国

[図書] (計 2 件)

- ① 玉置 信之, シーエムシー出版, 光配向テクノロジーの開発動向 第 5 編 第 2 章 コレステリック液晶における選択反射の光制御, 2010, pp14
② 玉置 信之, シーエムシー出版, 液晶ー構造制御と機能化の最前線ー, 2010, pp10

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 光応答性キラル化合物

発明者: 玉置信之, マジック マシユース

権利者: 独立法人 産業技術総合研究所

種類: 特許

番号: 特許願 2008002034

出願年月日: 2008 年 6 月 25 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

玉置 信之 (TAMAOKI NOBUYUKI)

北海道大学・電子科学研究所・教授

研究者番号: 00344218

(2) 研究分担者

秋山 陽久 (AKIYAMA HARUHISA)

独立行政法人 産業技術総合研究所・ナノ

テクノロジー研究部門・研究員

研究者番号: 80356352

(3) 連携研究者

なし