

連載シリーズ「化学の未来をかんがえる」

化学の未来をかんがえる 4

生体ナノマシン

—生物から学ぶ分子設計—

塩谷 光彦（化学専攻 教授）

私たちが日常生活の中で頻繁に利用しているマクロスコピックなマシンと、生体内に見られるナノサイズのマシンは、大きさだけでなく作り方が異なる。前者は通常、大きな固体材料を微細加工してサイズダウン的に作られるのに対して、後者は、原子や分子を最小構成単位としてボトムアップ的に作られた、ナノメートルサイズ（ $10^7 \sim 10^9$ m 程度）の分子やその集合体を指す。また、エネルギー源についても、前者は電気やガソリンを使うのに対して、後者は（光）化学反応や水素イオンの濃度勾配などが駆動力となったりする。

近年、ナノサイエンスを指向した物作りの手法としてボトムアップ方式が脚光を浴びているが、原子や分子を任意の空間に適切に配置し目的の機能を発現させることを目指している化学の領域においても、達成されていることはまだ初歩の段階である。これに対して、

生物に見られる核酸やタンパク質、多糖などの生体高分子は、整然とした階層性をもとに、ビルディングブロックとなるヌクレオチドやアミノ酸、単糖の厳密な配列化により、ユニークな高次構造を形成し、高い機能を発現している。このような生体高分子の特異的な折りたたみ構造やこれらの集合構造と機能の関係を理解することは、人工的にナノマシンを作るためのヒントを得ることに通じる。

例えば、生体分子モーターと呼ばれている ATP 合成酵素の膜内存在部分であるモーター部分は、プロトンの電気化学ポテンシャルによるプロトン流を利用して回転することが、本学の野地らの研究により明らかにされている。このモーター部分は、単独で ATP を加水分解し回転トルクを発生する。このようなトルク発生機構の理解のために、回転子と固定子の間の回転ポテンシャルが、ATP 加

水分解に伴ってどのように変化するのか、大変興味深いところである。

このような分子でできた回転運動素子は、多くの合成化学者の注目を集めてきた。近年、金属配位結合を利用した分子運動素子の開発が進められている。金属イオンは、それぞれ特有の配位様式をもつため、配位子との組み合わせにより多様な構造モチーフを与える。そればかりでなく、配位結合の可逆性は、並進や回転といった分子運動も可能にし、金属イオンに結合した配位子の相対的な位置の変化や、金属 - 配位子間の結合さえも組み変えるようなダイナミックな変化を引き起こすことができる。このような金属 - 配位子交換反応の特性を、分子運動素子の基本動作として利用する研究が報告されつつある。例えば、金属イオンの配位数変化を利用して、筋繊維のように伸縮する分

子 (molecular muscle) が作られた (J.-P. Sauvage *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, **34**, 477 (2001))。また、一つの金属イオンが二つの環状多座配位子にはさまれたサンドイッチ型金属錯体が、金属イオンを介した上下の配位子の相対回転運動を可能にすることも示されている。例えば、一つの Ce^{4+} イオンが二つのポルフィリンにはさまれたポルフィリンダブルデッカー型錯体では、窒素原子と金属イオンの間の配位子交換により、上下のポルフィリン環が自由に相対回転できる。Ce の酸化数 ($\text{III} \leftrightarrow \text{IV}$) を変化させることにより、上下の環の相対回転速度を制御することも可能だ (T. Aida *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7291 (2000))。

筆者らのごく最近、複数の金属

イオンの協奏的な金属 - 配位子交換反応を利用して、世界最小の分子ボールベアリングを作することに成功した (下図)。複数の金属イオンが二つの金属配位子にはさまれたサンドイッチ型錯体において、上下の配位子が自由に相対回転できるようにするには、すべての金属イオンが協奏的に金属 - 配位子交換できる必要がある。このようなしくみを、六つのチアゾール環をもつディスク状 6 座配位子と三つのチアゾール環をもつディスク状 3 座配位子、および三つの Ag^+ イオンを用いて構築した。 Ag^+ イオンはボール、ディスク状配位子はベアリングと見なせる。三つの Ag^+ イオンは、3 座配位子の三つのチアゾール環窒素と、6 座配位子の六

つのチアゾール環窒素のうちの三つに一つおきに結合し、上下の配位子を 3 点で連結する。二つのディスク状配位子は、分子内の金属 - 配位子交換およびフリップ運動の組み合わせにより、自由に相対回転できる (S. Hiraoka, M. Shiro, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1214 (2004), highlighted in *Nature*, **427**, 597 (2004))。この分子ボールベアリングとも言える分子は、室温で最高 8000 回転/秒の速さで回転できる世界最小 (直径 1.4 nm、厚み 0.7 nm) の多核金属錯体型の回転運動素子である。

今や、分子の動きをデザインする段階に到達しつつある。

