Osaka University Knowledge Archive

| | |
|---|---|
| Title | 分子デバイスを目指して : ナノサイエンス |
| Author(s) | 原田, 明 |
| Citation | 大阪大学低温センターだより. 2001, 113, p. 10-13 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/6007 |
| rights | |
| Note | |

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

# 分子デバイスを目指して－ナノサイエンス

理学研究科　原田　　明（内線　5445）
E-mail：harada@chem.sci.osaka-u.ac.jp

最近、ナノテクノロジーやナノサイエンスに多大の関心が寄せられている。これは昨年（2000年）クリントン大統領がナノテクノロジーをアメリカのサイエンスの最重要課題としてとりあげ、声明を発表したことがきっかけとなっている。ところが、ナノテクノロジーは今に始まったことではなく、すでに多くの成果が出始めている。特に日本はこの分野に早くから取り組み、世界をリードしている。

化学の分野ではナノメータサイズの分子を基本単位としているのでとりもなおさず、ナノサイエンスということも出来る。ところが、分子を操作していかにマクロな世界にもってこれるか、が問題であろう。

## 1．ロタキサン、ポリロタキサン

ダンベル形の分子に輪状の分子をはめ込んだ形の分子（図１）をロタキサンという[1]。われわれはグルコースの環状分子であるシクロデキストリン（図２）を用いてこれを軸分子にはめこみ両端を嵩高い置換基で閉じることにより、ロタキサン分子を得た（図３）。軸分子として高分子を用いることにより多くのシクロデキストリンの輪を閉じこめたポリロタキサンが得られた[2]（図４）。最近、このポリマー鎖にはまりこんだシクロデキストリンの輪をＳＴＭ（走査トンネル顕微鏡）の針（カンチレバー）で移動させることに成功した[3]。これはMolecular Abacus（分子算盤）と呼ばれている。また、図５に示すような変わった形の分子も合成することが出来た（Daisy Chain Necklace）[4]。この分子はシクロデキストリンの輪にゲスト分子を結合したものを溶液中でかさ高い置換基で結合して生成した化合物であるが、環状の３量体である。

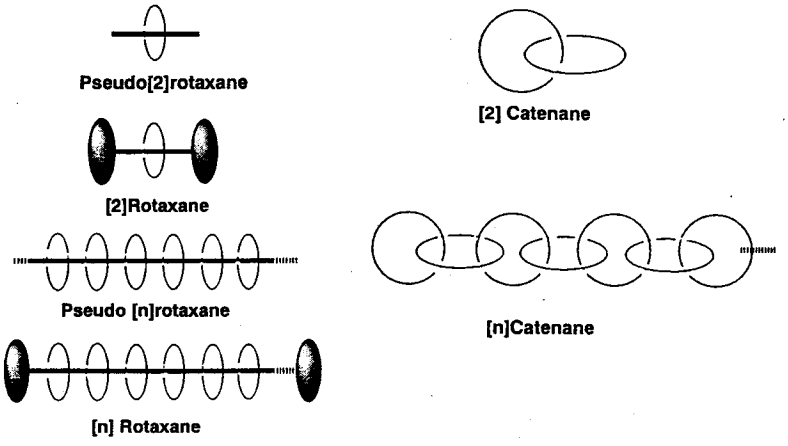


図１　ロタキサン，カテナン

これらの分子は化学

結合だけで出来ているわけではなく、絡み合いによる機械的な結合により結合しているが、化学結合を切断しなければそれぞれの要素に分解することが出来ない変わった分子である。

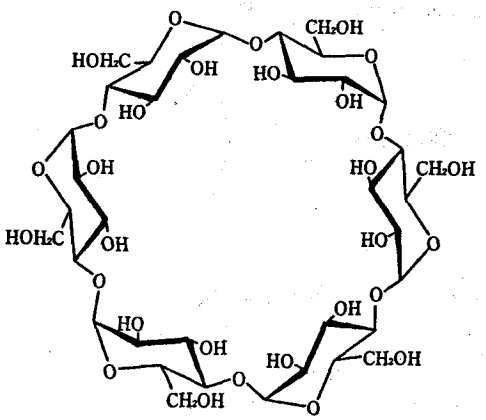

図2　シクロデキストリン

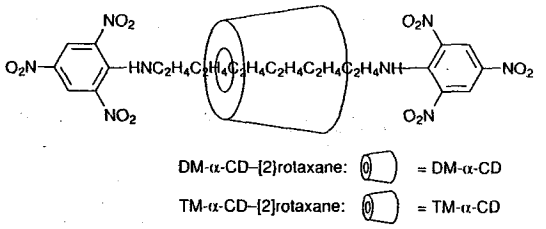


図3　シクロデキストリンを含むロタキサン

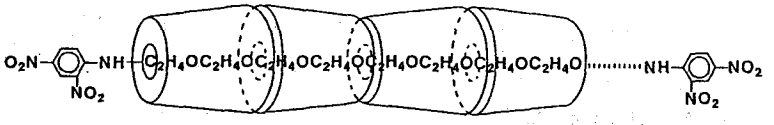

図4　ポリロタキサン

## 2．分子シャトル

軸になる分子の中に輪の分子と相互作用が幾分強い部分（ステーションという）を2カ所組み入れ、ロタキサンをつくると、輪はそのステーションの部分を往復することが出来る。これを分子シャトルという（図6）。前述のナノテクノロジーイニシアティブの例ではクラウンエーテルを輪状の分子として用いて分子シャトルを合成しているが、われわれはシクロデキストリンをビピリジニウムとポリメチレン鎖を2カ所含む軸分子に閉じこめることにより分子シャトルを合成した（図7）[5]。

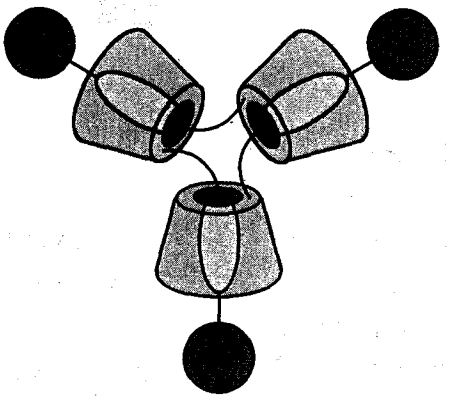

図5　ディジーチェインネックレス

この分子シャトルでは130 ℃ではシクロデキストリンの輪は2カ所のメチレン鎖を1秒間に100回程度往復するが、低温にすればどちらかのステーションにとどめることも可能である。

この研究の過程でカチオンはシクロデキストリンの輪が通り抜ける上で障害になることがわかった。このことを利用することにより、シクロデキストリンの輪を軸状にカチオンで閉じこめることが出来ることを見いだした[6]。これをElectric Trapと呼んでいる（図8）。

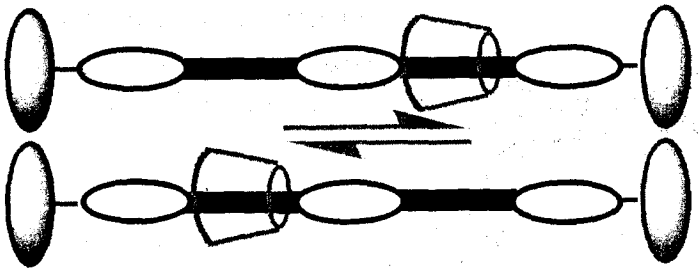

図6　分子シャトル

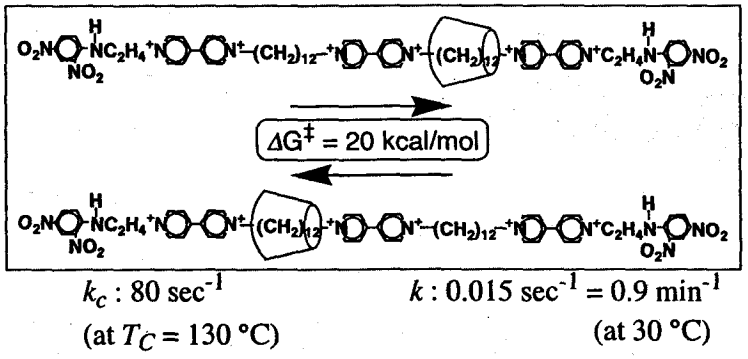


図7　シクロデキストリンを含む分子シャトル

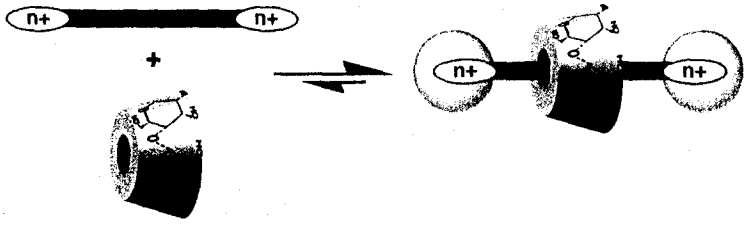


図8　エレクトリックトラップ

## 3．分子チューブ

ポリロタキサン中の隣り合うシクロデキストリンを結合してその後で両末端のかさ高い置換基を切り離すと中のポリマー鎖を取り除くことが出来、その結果としてチューブ状のポリマーを得ることが出来た（図9）[7]。このポリマーは直径が1nm以下の細いチューブであり、カーボンナノチューブと異なり、水に可溶で柔らかいチューブである。この中に細長い分子を取り込むことが出来る。ポリアセチレンの様な導電性の高分子を取り込むことが出来れば、分子デバイスとして利用できるであろう。

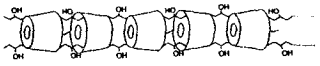

図9　分子チューブ

## 4．DNAカテナン

2つの輪が絡み合った構造をした分子をカテナン（ラテン語でchainの意味）という。われわれは環状のDNA（プラスミド）をある種の酵素で処理する事により、DNAのカテナンを得た。このAFM図

を示す（図10）。この方法により、多くの輪の分子を鎖状に結合することが可能である[8]。

## 5．おわりに

分子を部品として分子間相互作用を利用して分子集合体を組み立て、これを機械的な絡み合いを通して固定化することにより、今までに実現できなかったような変わった構造の超分子が実現できる。今後はこれらの分子の動きを光や熱によって制御し、新たな機能の発現を実現させることである。現在、ナノテクノロジーの重要な課題として研究が進んでいる。

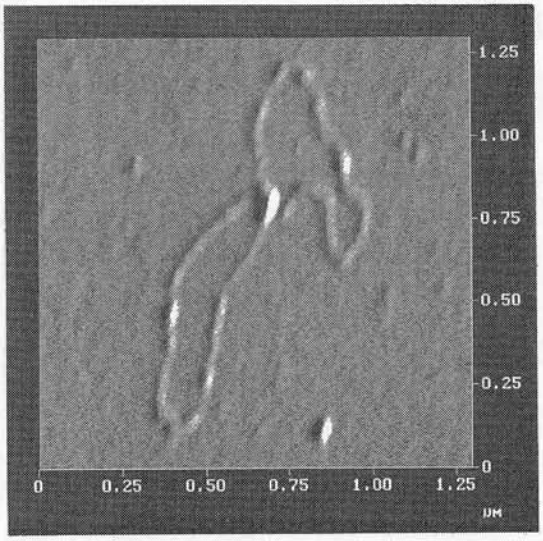


図10　DNAカテナン（AFM）

## 参考文献


1．A. Harada, Adv. Polym. Sci., 133, 141 (1997).

2．A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Nature, 356,* 325 (1992), A. Harada, J. Li, M. *Kamachi, J. Am. Chem. Soc.,* **1993**, *116* 3192, A. Harada, "Synthesis of Polyrotaxanes" in Synthesis of Polymers, Ed. A. -D. Schlutter, Wiley-VCH, (1999).

3．H. Shigekawa, M. Miyake, J. Sumaoka, A. Harada, M. Komiyama, *J. Am. Chem. Soc.,* **2000**, *122* 5411-5412.

4．T. Hoshino, M. Miyauchi, Y. Kawaguchi, H. Yamaguchi, A. Harada, *J. Am. Chem. Soc.,* **2000**, *122* 9876-9877.

5．Y. Kawaguchi, A. Harada, *Org. Lett.,* **2000**, *2* 1353-1356.

6．Y. Kawaguchi, A. Harada, *J. Am. Chem. Soc.,* **2000**, *122* 403-404.

7．A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Nature, 354,* 516 (1993).

8．Y. Yamaguchi, K. Kubota, A. Harada, *Chem. Lett.,* **2000**, 384-385.