



研究ノート

# トポケミカル超分子の構築と機能

原田 明\*

Construction and Functions of Topochemical Supramolecules

Key Words : Supramolecules, Rotaxane, Catenane, Molecular Shuttle

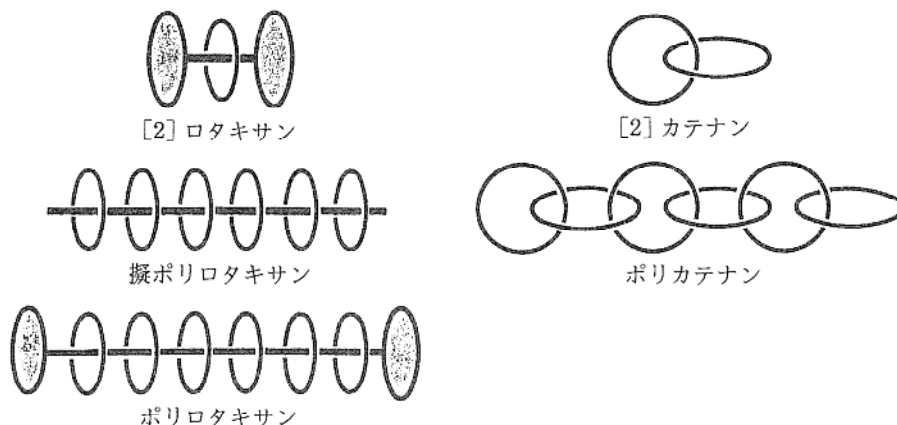


図1 ロタキサン, カテナン

## 1. はじめに

近年、リソグラフィーの技術の向上により半導体デバイスの高集積化が行われ、高集積化素子(ULSI)が実現されている。解像度も年々、改良され、サブミクロンから0.1ミクロンへと高度化されている。また、リソグラフィーの技術を利用してマイクロマシンの研究も行われている。しかし、リソグラフィーを用いた方法では、さらに解像度をあげることは光の干渉や化学的理由のため困難である。もともとリソグラフィー法はバルク材料を削り取るいわゆるトップダウン方式である。さらにナノ領域となると分子(高分子)の領域であり、削り取る方式では限界

がある。高密度を目指して高解像度を得ようとする従来リソグラフィー法では困難であり、分子を組み立てる方式(ボトムアップ方式)が必要になってくる<sup>1)</sup>。分子を出発点として分子を操ることになるとこれは化学の領域である。最近では分子と分子との弱い相互作用を利用して組み合わせて超分子まで構築されるようになってきた。このような超分子構造を固定化して分子素子や分子機械を構築しようとする研究も出現してきた。ここではそのような化学の領域での超分子の研究とその利用について紹介したい<sup>2-6)</sup>。

## 2. ロタキサンとカテナン

通常、有機分子は化学結合により安定な基本構造をとる。ところが図1に示すように化学結合で結合しているわけではないが、結合を切断しない限りバラバラにならない物理的に絡み合った分子がある。例えば、2個の輪が絡み合ったカテナン(ラテン語のchainの意味)や輪がダンベル構造(亜鈴型)にはまった形をしたロタキサン(rotar(回転子)とaxile(軸)の合成語)などがある。これらは1970年代に一時期合成が試みられたが、収率は1%以下であった。こ



\* Akira HARADA  
1949年9月8日生  
昭和52年(1977年)大阪大学大学院理学研究科・博士課程修了  
現在、大阪大学大学院・理学研究科・高分子科学専攻、教授、理学博士、高分子合成、超分子科学  
TEL 06-6850-5445  
FAX 06-6850-5446  
E-Mail harada@chem.sci.osaka-u.ac.jp

これは例えばカテナンの合成の場合、直鎖状の分子を輪にするためには反応を充分希釈した条件で行わなければならないが、2つの輪を絡み合わせようとすると充分に濃い濃度で反応させないといけないという相反する条件が必要だからである。またそれぞれの成分の間に相互作用がほとんどなかったために機能には結びつかなかった。ところが、近年、成分間の相互作用を利用することにより、このような分子の合成の効率が飛躍的に向上するとともに、生成した超分子の成分間での相互作用を通して新たな機能が発現されることがわかってきた<sup>7)</sup>。

### 3. 分子シャトル

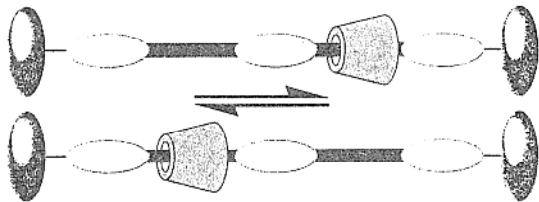


図2 分子シャトル

図2に示すように、ロタキサン分子の軸の中に2ヵ所、輪と比較的相互作用の強い部分を組み入れることにより、分子シャトルが出来る<sup>8-10)</sup>。すなわち、輪の分子はロタキサンの中で2ヵ所の幾分相互作用の強い部分(ステーション)を往復する事が出来る。このために分子シャトルと呼ばれている。2つのステーションが異なるものであり、区別することができれば、0と1の識別ができることとなり、分子素子としての機能を備えることになる。実際、左右非対称な分子シャトルも合成されている。現在までに輪が軸に沿って1秒間に数回から数百万回往復することのできる分子シャトルがつくられている。また、電気化学的に電子を与えたり、取り去ったりすることにより、輪が軸に沿って動き、動く方向を制御出来る分子シャトルもつくられている<sup>11)</sup>。1個の分子シャトルの大きさはナノメートル以下であり、従来の素子よりもはるかに小さい。

われわれは輪の分子としてシクロデキストリンを用い、軸として非イオン性の高分子(ポリエチレングリコール)やイオン性の高分子を用いて分子シャトルを合成した。(図3)このシャトルの輪の運動は温度により制御出来、止めたり、動かしたり出来る。

最近ではSTM(走査トンネル顕微鏡)を用いてロ

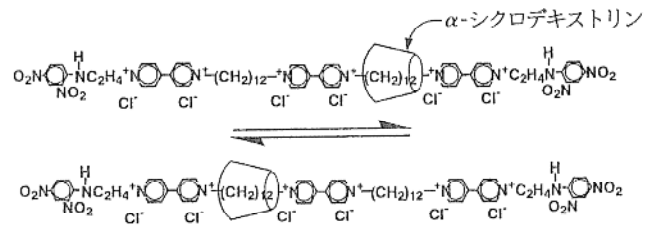


図3 シクロデキストリンを含む分子シャトル

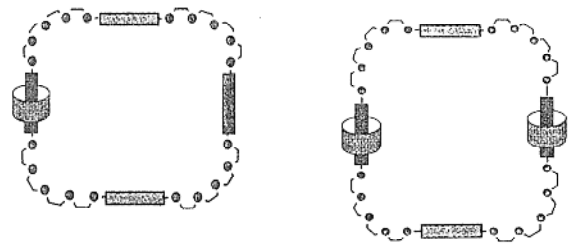


図4 分子トレイン

タキサン分子を可視化する事が出来、さらにSTMのカンチレバーを用いて輪の分子を任意に動かすことが可能になってきた。このことは輪の位置をアドレス付けすることを意味しており、分子レベルでの記憶素子としての可能性を示唆するものである。

これに関連して、カテナンを用いた素子の開発もある。図4に示すような大きな輪のまわりに小さな輪をはめ込んだような分子(分子トレイン)で大きな輪の中に幾分相互作用の大きな部分(ステーション)を組み込むとちょうど環状線(山手線)の様なシステムが構築される。さらに複数の輪(トレイン)と駅(ステーション)を組み込むことも出来、同時に小さな輪が大きな輪のまわりを一齐に動き出すことが出来る。1秒間に数万~数十万回回転することが出来る。また輪自身も回転しており、輪は自転しながら公転している事となる。面白いことにこのような高速で回転しているにもかかわらず、輪(トレイン)は決して衝突することはない。また、温度により、輪を止めたり、動かしたりする事も出来る。

### 4. ポリカテナン, ポリロタキサン

このような分子は化学結合だけからなる分子と異なり、分子内での自由度が大きい。そのために化学結合だけで出来たこれまでの分子と異なった新たな物性や機能が期待できる。例えば輪が連なったポリカテナンが出来れば、おそらくある長さまでは非常に柔軟に伸びるが、一定の長さ以上では急に強靱になるような物質が得られる可能性がある。このよう

な材料は人工血管や人工心臓などの材料として役立つであろう。また多くの輪がポリマー鎖にはまったポリロタキサンでは環境によって輪が左右に移動し、ケモメカニカルな動き(筋肉のように分子が分子の間に滑り込む様な動き)をする可能性がある。

### 5. お わ り に

以上、述べてきたように化学の分野では分子を部品として分子同士の認識(相互作用)を利用して様々な超分子を構築し、その機能を利用しようとする研究が行われている<sup>12-13)</sup>。これは生物がそのような分子間での相互作用により、超分子構造を構築し、それらが、特異な構造と機能を発現することと深く関係している。人工の超分子構造の中で輪の分子と軸の分子の組合わせでいわゆるロタキサンやカテナンが構築され、その機能が注目されている。これは輪や軸の部品は化学結合しているわけではないが、機械的に組み合わさった構造をしており、これまでの共有結合だけで出来ている化合物とは異なり、自由度を有する。すなわち、輪は軸にそって左右に移動できるし、また軸のまわりを回転することも出来る。まさに分子の機械であり、分子素子、分子メモリとしての資格を備えている。現在、輪の動きを光などの外部刺激により制御したり、読み出したりする仕組みが検討されており、電子系とは異なる新たな情報処理の可能性として期待されている。

### 文 献

- 1) A. Harada, M. Kamachi, Functional Monomers and Polymers, Ed. K. Takemoto and M. Kamachi, p.209, Marcel Dekker (1997).
- 2) J. M. Lehn, Supramolecular Chemistry, VCH, Weinheim (1995).
- 3) A. Harada, Modular Chemistry, Ed., J. Michl, Kluwer Acad., NATO ASI, 499, 361 (1997).
- 4) A. Harada, Adv. Polym. Sci., 133, 141 (1997).
- 5) 原田 明, 超分子をめざす化学, 学会出版センター, p.206 (1997).
- 6) A. Harada, Large Ring Molecules, Ed., A. Semlyen, Wiley, (1996).
- 7) A. Harada, J. Li, and M. Kamachi, Nature, 356, 325 (1992).
- 8) L. Anelli, N. Spencer, and J. F. Stoddart, J. Am. Chem. Soc., 113, 5131 (1991).
- 9) P. R. Ashton, D. Philp, N. Spencer, and J. F. Stoddart, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1992, 1124.
- 10) R. Ballardini, V. Balzani, M. T. Gandolfi, L. Prodi, M. Venturi, D. Philp, H. G. Rickets, and J. F. Stoddart, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 32, 1301 (1993).
- 11) R. A. Bissell, E. Cordova, A. E. Kaifer, and J. F. Stoddart, Nature 369, 133 (1994).
- 12) A. Harada, J. Li, and M. Kamachi, Nature, 364, 516 (1993).
- 13) A. Harada, J. Li, and M. Kamachi, Nature, 370, 126 (1994).

