

# インテリジェント光駆動分子機械の構築

金原 数

東京大学大学院工学系研究科

## 1. 研究のねらい

光を動力源として実在する機械のような動作をする、光駆動分子機械の構築に挑戦した。光駆動部とそれと連動する部品を自在に組み合わせる、という設計指針のもと、これまでにない高度な動作をする分子機械の構築を目指した。また、アデノシン三リン酸(ATP)をエネルギー源として作動することが多い生体分子機械の動きを、光を動力源として制御することも検討した。

## 2. 研究成果と考察

### (1) 光駆動合成分子機械の構築

フェロセンを回転軸として有する光駆動分子ハサミの分子構造をもとに、刃の先端に金属ポルフィリンを導入した分子ペンチを設計した。この分子は、紫外光(350 nm)、可視光(> 420 nm)の照射によりアゾベンゼン部位が可逆的に異性化反応を起こし、それに伴い金属ポルフィリン間の距離が変化する。金属ポルフィリン中心の亜鉛(II)により、塩基性窒素原子を有するビイソキノリンと強く相互作用することができるが、アゾベンゼンの光異性化に伴い、ビイソキノリンのコンホメーションを可逆的にねじることができることを見いだした。これは物理的に分子機械により他分子を操作した最初の例である。同時に、分子機械の設計戦略として分子間相互作用を利用した超分子化学的な手法が有効であることが明らかになった。これとは別に、フェロセンの回転運動を可逆的に起こすことができる「分子オートロック」の合成に成功した。この系では、ある決まったコンホメーションのホスト分子に、「鍵」となる分子を加えることで、ホスト分子のコンホメーションの変化を誘起する。ここで、「鍵分子」を光異性化させることでホスト分子から脱離させると、ホスト分子がもとのコンホメーションを回復した。このように、新しい設計コンセプトに基づく光駆動分子機械の構築に成功した。

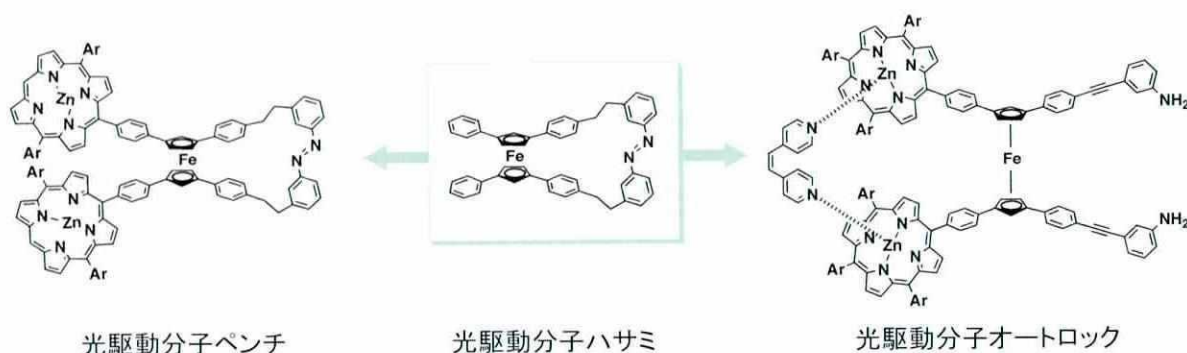


図1 光駆動分子機械

### (2) シャペロニン GroEL の光制御

大腸菌由来のシャペロニン GroEL は、サブユニットの14量体からなる直径 15 nm、高さ 15 nm ほどの大きさの円筒形のタンパク質であり、内部に直径 4.5 nm ほどの円筒状の空孔を有する。細

胞内では、ATP をエネルギー源として変性タンパク質のリフォールディングを助けることが知られている。GroEL に ATP を添加すると、その空孔の形状が変化し、取り込んだ変性タンパク質を放出する。そこで、GroEL の空孔付近に光応答性の官能基を導入することにより、ATP で駆動するシャペロニンの機能を光で制御できるのではないかと考えた。具体的には、空孔部にシステインを導入した変異体を調製し、このシステインをアゾベンゼン部位を有するマレイミド誘導体で修飾した。得られた修飾 GroEL を用い、ゲストとして酸変性緑色蛍光タンパク質 (GFP) を用いてその放出挙動を検討したところ、ATP の存在下、紫外光照射によりシス体にした場合にのみ、速やかにゲストの放出が起こることが分かった。変性GFPの放出を出力、ATP と光を入力信号と考え、AND論理回路型の応答と見なすことができる。また、この際、放出速度は紫外光、可視光照射により可逆的にスイッチできることがわかった。

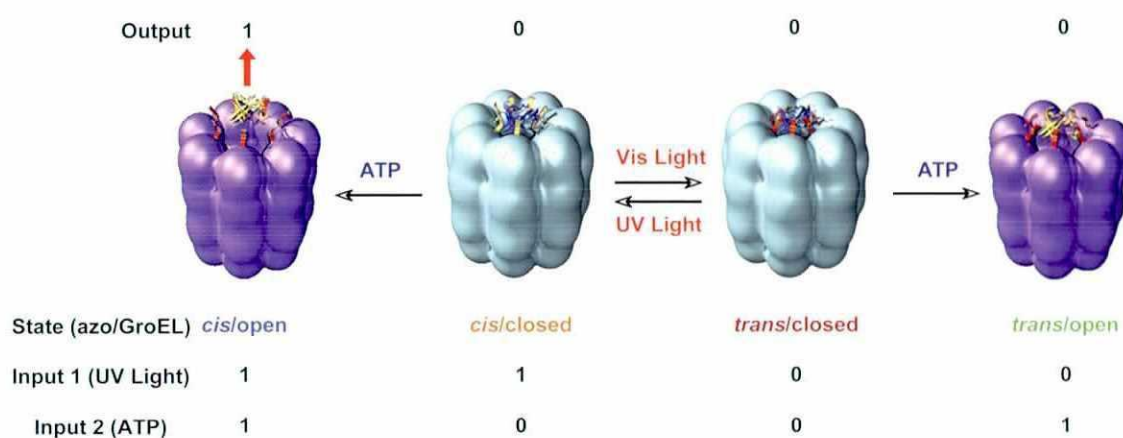


図2 アゾベンゼン修飾 GroEL によるAND論理回路的応答

### 3. 謝辞

本研究課題を遂行するにあたり、ご指導いただきました花村栄一研究総括、領域アドバイザーの先生方、多大なサポートをいただきました領域事務所の皆様に厚く御礼申し上げます。また、グループメンバーの田中健一博士、岩永哲夫博士、東京大学大学院工学系研究科相田卓三教授および相田研究室スタッフ、学生諸氏には研究遂行に多大なご協力をいただきましたことを心より感謝申し上げます。

### 4. 主な論文

- (1) T. Muraoka, K. Kinbara, T. Aida *Nature*, **440**, 512 (2006).
- (2) S. Muramatsu, K. Kinbara, H. Taguchi, N. Ishii, T. Aida *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 3764 (2006).
- (3) T. Muraoka, K. Kinbara, T. Aida *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 11600 (2006).

### 5. その他

受賞 アメリカ化学会 PMSE 部門 Author K. Doolittle Award (2005)