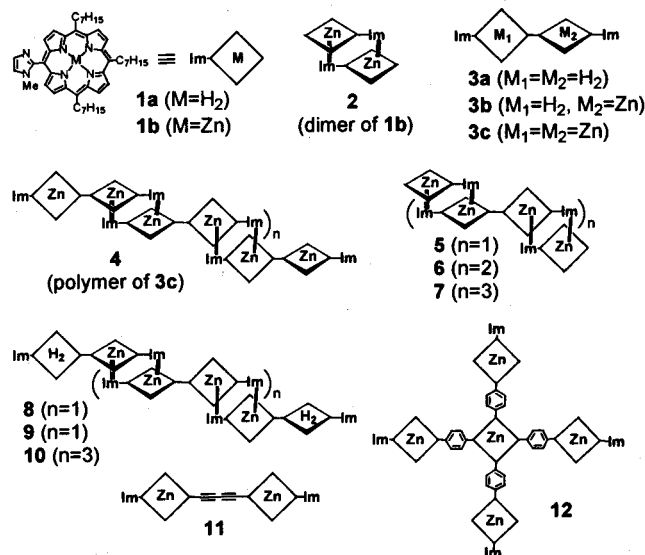


奈良先端大○小川和也・森川諭・池田忠作・大橋淳史・藤原栄一・小夫家芳明

近年、分子スケールでのデバイス構築を目指した材料開発と単一分子電気伝導度の研究が盛んに行われている。ポルフィリンは大きな π 共役系を持つことからその多量体が電気伝導ワイヤおよび三次の非線形光学材料として期待されている。我々は配位結合により結合と解裂を制御できるポルフィリンの超分子組織化体の設計・合成を行ない大きな非線形性を示す材料の開発と分子配線を試みている。

ビス(イミダゾリルポルフィリン) 3a へ亜鉛を挿入すると、亜鉛とイミダゾールとの間の相補的配位結合が連続的に生じることによりポルフィリンの多量組織化体 4 が得られる。4 は分子量が 10 万を超えるポリマーであるが、メタノールやピリジンの添加によりユニット 3c へ解離し、ターミネータ分子 1b および 3b との再組織化でオリゴマー 5~7 および 8~10 を得ることができる。これらオリゴマーの三次の非線形光学特性を測定したところ全て亜鉛錯体である 5~7 よりも末端をアクセプターであるフリーベースで止めた 8~10 の方が一桁も大きい値を示した。さらに大きな非線形性と高い電気伝導性を得るためにポルフィリン間の共役系を広げたビスアセチレン架橋二量体 11 を合成した。GPC 分析から亜鉛-イミダゾールの相補的配位により多量組織化していることを確認した。吸収スペクトルにおける Q バンドは 715nm まで達し、4 よりも 75nm 長波長シフトしていることから共役系が大きく広がったことを示している。また、より強固な組織化のネットワークを可能とするために二次元伸張型 5 量体 12 を合成した。AFM と走査型共焦点蛍光顕微鏡観察よりその多量組織体は 400nm 四方にまで広がっているにもかかわらず厚さは僅かポルフィリン 8 層程度の薄膜構造を有していることが判明した。



奈良先端大 ○佐竹彰治・陳文華・山村美香・後藤千草・西川昌則・満永雅一・吉井麻実・小夫家芳明

イオンチャネルは、脳・神経の信号伝達機能を担っているタンパク質であり、我々はこれを模倣する事で人工イオンデバイスを構築することを目指している。レゾルシン[4] アレーン誘導体イオンチャネルは図 1 に示す様な環状のイオン透過分子であり、一定のイオン伝導度を有するため、構造と機能の相関関係を系統的に調べるのに適している。これまでに頭部親水性基と膜内に位置するレゾルシン側鎖を変えた様々なレゾルシンチャネル群 1-5 を合成し、ステロイド基が開閉挙動を緩やかにする事、膜内ポアの親水性がイオン伝導度を大きくする事を明らかにした。

人工イオンデバイスを目指す際には、イオン透過能を制御する機能が欠かせない。そのためにレゾルシンアレーン開口部にゲスト分子を強く包接する事によってイオンをブロックするレゾルシン誘導体の探索を行なった。その結果アレーン部位にシアノ基を有する化合物 6 がコリン残基と強く結合する事が明らかとなった。無置換の化合物 7 とシアノ体 6 のアセチルコリン結合能をそれぞれの LB 膜を用いた表面プラズモン共鳴で評価を行なったところ、6 では結合定数が $5.4 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ となり、無置換体の約 5.7 倍となる事が分かった。また、コリン基がレゾルシンアレーン部位に包接される事を利用して、

アゾ基を持つコリン誘導体の光異性化によるイオン透過性の制御も計画している。現在、レゾルシン頭部の水酸基の 1 つにアゾ基 d を導入した化合物 8 の合成に成功しており、これら化合物を用いたイオン透過能の制御について検討中である。

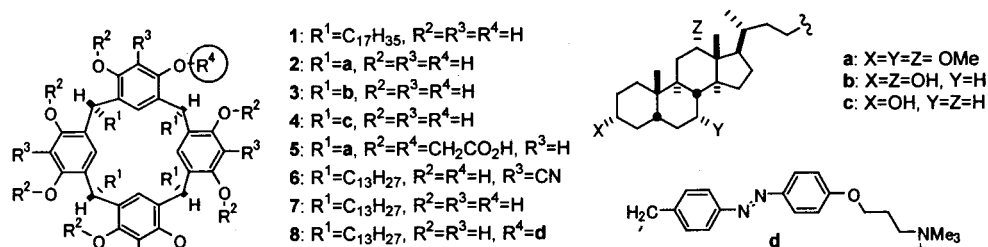


図1 これまでに合成したレゾルシン4量体イオンチャネル