

ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

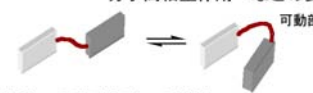
大項目	13. 有機化合物の構造と物性
中項目	13-1. 立体化学・分子構造
小項目	13-1-1. 分子の動的挙動

概要（200字以内）

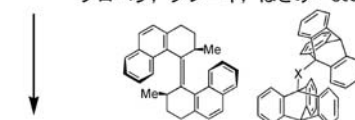
立体配置や立体配座などの変換を利用して有機分子の動的挙動を制御することは、必要な機能や物性を得るための重要戦略の一つである。立体効果や分子間相互作用などを考慮に入れた分子設計に基づいて、動的挙動の速度、相関性や規則性を制御した動的挙動が実現され、分子機械やスイッチへの応用が活発に研究されている。今後合成法や分析法の進歩に伴い、高次に制御された動的挙動の実現や理論的予測が期待される。

分子の動的挙動

分子形状の変化（立体配置、立体配座、機械的結合、分子間相互作用 などの変換）



- ・動的挙動の評価(実験・計算)
速度制御(加速, 減速, 凍結), 相関性, 方向制御
- ・機能や物性の変化
分子機械・スイッチへの応用
モーター, ギア, ジャイロスコープ,
プロペラ, ブレーキ, はさみ etc.



動的挙動制御のための分子設計

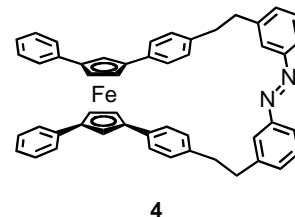
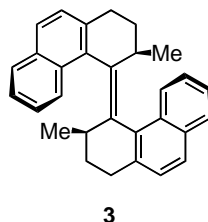
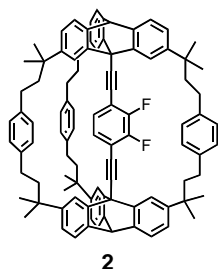
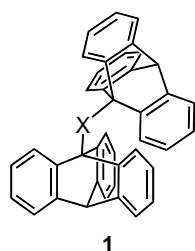
現状と最前線

実在の分子は例外なく動いているので、分子の動的挙動を詳細に研究することは、その構造や反応等の様々な性質を精密に理解するために不可欠である。本項目で対象とする有機分子の動的挙動すなわち分子形状の変化は、主として立体配置や立体配座の変換に由来する可逆的なものである。ロタキサンなどに見られる機械的結合の変換を利用した位相異性体の動的挙動や、分子間相互作用を制御した分子集合体の動的挙動についても活発な研究が行われている。この分野の研究成果を集積することにより、分子の動的挙動を制御する新しい概念を確立し、特定の挙動を実現するための分子設計の指針を提供することができる。

分子の動的挙動を支配する主な要因としては電子のおよび立体的効果があり、その他の相互作用（水素結合、金属配位、疎水性相互作用など）が重要な役割を果たすことがある。また、動的挙動は結合の解離を伴う場合と、そうでない場合に分類することができる。分子中に可動部が複数存在するとき、各部位の動きが独立しているか相関しているかを考慮する必要がある。動的挙動は熱的平衡で進行する場合と、外部エネルギー（光、化学物質、電子など）の供給により誘導される場合がある。後者において、分子の動きが物性やスペクトルの変化として観測できれば、分子機械やスイッチの設計に利用可能である。基本動作を組み合わせることで相関性や規則性を制御した高度な動的挙動が実現され、さらにこれらを応用するための研究が急速に発展している。

研究法としては、有機化学における通常の分析手法が用いられ、その選択は動的挙動の様式や速さに依存する。核磁気共鳴スペクトル(NMR)は比較的遅い過程の研究に有効な手法であり、動的NMR法により速度論的データを求めたり、緩和時間から置換基の自由度を見積もったりすることができる。最近では、結晶中の分子の動きをX線で直接観測することも可能になり、固体中の動的挙動の研究も発展してきた。計算機化学の進歩に伴い、MM, MO, DFT, MD法などの計算法を駆使して、非常に複雑な動的挙動をシミュレーションすることも可能である。

回転の相関性に関しては、2つの9-トリプチシルで構成される「分子ギア(1)」やトリアリールボランなどの「分子プロペラ」の研究例がある。また、空間内での可動部の高速回転を可能にした「分子ジャイロスコープ(2)」や、回転を非常に遅くした「分子turnstile」やアトロプ異性体の単離が知られている。光と熱により一方向に内部回転する「分子モーター(3)」や、金属イオンの添加により回転を停止させる「分子ブレーキ」、光反応による構造変化を連動させた「分子はさみ(4)」などは、外部刺激を巧みに利用した動的挙動の例である。カプセル化や包接化による動的挙動の制御の報告例もあり、超分子化学との融合領域として興味深い。



1) E. L. Eliel, S. H. Wilen, L. M. Mander, "Stereochemistry of Organic Compounds," John Wiley & Sons, New York (1994).

2) V. Balzani, M. Venturi, A. Credi, "Molecular Devices and Machines," Wiley-VCH, Weinheim (2003).

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
 - 高次に相関、連動、方向制御した動的挙動の実現
 - 計算機化学による動的挙動速度の高精度予測
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - 分子の動的挙動のスナップショットの直接観測
 - 分子の動的挙動を利用した分子デバイスの実用化

キーワード

分子設計 配座変換 回転制御 動的NMR法 分子機械

(執筆: 豊田 真司)