

平成 21 年 6 月 26 日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19850030  
 研究課題名（和文） 異種金属結合型ペプチドを用いた分子エレクトロニクスデバイスの開発  
 研究課題名（英文） Development of novel molecular electronic devices based on multi-metalated peptides  
 研究代表者  
 磯崎 勝弘（ISOZAKI KATSUHIRO）  
 独立行政法人物質・材料研究機構・ナノ有機センター・NIMS 特別研究員  
 研究者番号：30455274

研究成果の概要： 本研究では導電特性を有する金属結合型アミノ酸およびペプチドの超分子集合体の構築を目的として研究を行った結果、自己組織化することでコンデンサーの様の蓄電特性を示す白金結合型アミノ酸を開発することに成功した。また、導電特性の鍵となるペプチドの立体構造を誘起するための骨格分子として、安定な  $\beta$ -ヘアピン構造を形成する人工アミノ酸の開発にも成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,350,000	0	1,350,000
2008年度	1,350,000	405,000	1,755,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,700,000	405,000	3,105,000

研究分野：有機金属化学、ペプチド化学、超分子化学

科研費の分科・細目：化学・合成化学

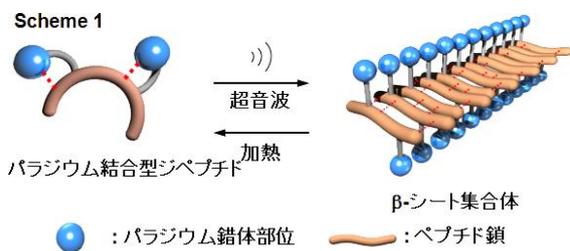
キーワード：自己組織化、メタル化ペプチド、水素結合、導電性

## 1. 研究開始当初の背景

電子リッチで電気・磁気特性に富んだ金属原子を集積した分子ワイヤーは、カーボンナノチューブ等の有機物系の分子デバイスと比べて、高機能化や多機能化が容易であるという特徴を有している。現在までにプレート分子の存在下に金属イオンを自己集合させる手法 (Kim, K. S. et al., *Science* **2001**, 294, 348) や適当な配位性分子を介した自己組織化によって金属を集積する手法 (Shionoya, M. et al., *Science* **2003**, 299, 1212) 等が報告されているが、いずれの手法も溶液内での拡散・平衡現象を利用しているため導入される金属の配列や組成を任意に制御することは不可

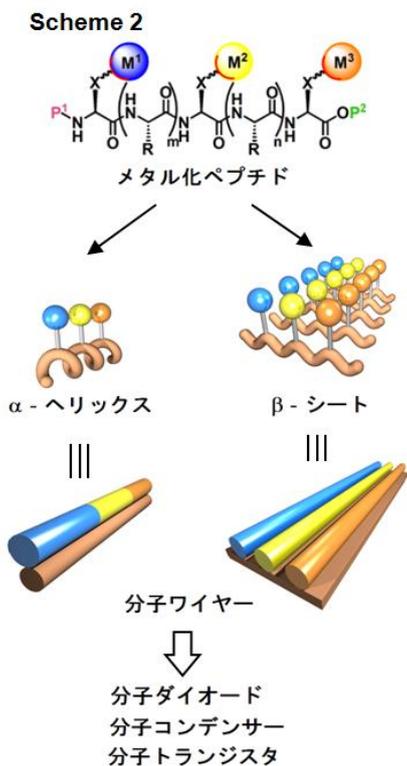
能である。申請者は電気・磁気特性の異なる種々の金属原子を任意の順列・組合せで並べることによって、電気伝導度や整流特性が自在に制御された分子ワイヤーを構築できると考え、アミノ酸およびペプチドを利用した金属の自在集積に取り組んだ。その結果、金属結合型アミノ酸を連結してメタル化ペプチドへと導くことで、任意の順列・組合せで金属原子が配列したペプチドナノワイヤーを合成できることや、メタル化ペプチドの自己組織化を利用することで2次元および3次元的な金属集積制御が行えることを見出した (Scheme 1, Isozaki, K. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2855)。これらの成果を背景

として、本研究課題ではメタル化ペプチドを利用した分子エレクトロニクスデバイスの開発を目的として研究を行った。



## 2. 研究の目的

申請者は本研究課題において  $\alpha$ -ヘリックスおよび  $\beta$ -シート上に金属原子が配列した種々の分子ワイヤーを作成し、メタル化ペプチドの構造や電気特性および金属原子の磁気・電気特性を利用した新しいタイプの分子エレクトロニクスデバイスの創成を行う。また、メタル化ペプチドの自己組織化を利用したサブマイクロオーダーの分子回路の構築を行い、ペプチドナノワイヤーを用いた分子コンピューティングの可能性について詳しく検討する。



申請者の開発したメタル化ペプチドは、Scheme 2 に示す様に、分子内および分子間の水素結合によって  $\alpha$ -ヘリックス構造や  $\beta$ -シート構造といったペプチド特有の立体構造をとることが明らかとなっている。金属同

士が非常に短い距離 (3.5~5.0 Å) で近接したこれらの構造中では、金属-金属間で電子移動が生じていることが期待され、効率の良い分子ワイヤーとして作用すると考えられる。本研究では異種金属を任意の順列・組合せで連結できるという特徴を積極的に利用して、電子移動の方向性や電荷の偏りが制御された連続ポテンシャル場を構築することで、整流効果や蓄電効果を示す分子ダイオードや分子コンデンサーの開発を行う。

## 3. 研究の方法

### (1) 白金結合型アミノ酸の自己組織化に基づく導電特性の発現

自己組織化によって側鎖の金属錯体部分が分子間で電子移動を行うためには、金属錯体の電子軌道間で重なりが生じるような分子設計が好ましい。そこでまず、ペプチドの自己組織化に伴って  $\pi$ -スタッキングするようなジピリジルベンゼン配位子を有するメタル化アミノ酸を合成した (図 1a)。この白金結合型アミノ酸はトルエン溶液 ( $2.9 \times 10^{-2}$  M) 中で自己組織化し、安定な超分子ゲルを形成することが明らかとなった。得られたゲルの IR 測定の結果、アミノ酸部位が分子間水素結合によって自己組織化し、 $\beta$ -シート状の超分子集合体を形成していることが明らかとなった。また、粉末 X 線解析を行った結果、白金錯体部位の  $\pi$ -スタッキングに由来する回折パターンが観測されたことから、期待通りに超分子集合体中で白金錯体部位は電子軌道の重なりを有していると考えられる。

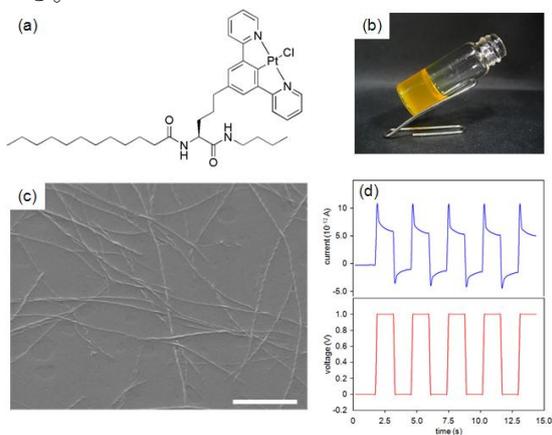


図 1. (a) 白金結合型アミノ酸の分子構造. (b) 自己組織化によってゲル化したトルエン溶液 ( $2.9 \times 10^{-2}$  M) の写真. (c) 繊維状集合体の SEM 画像 (scale bar: 1.0  $\mu$ m). (d) 超分子集合体の電圧応答.

得られたゲルを乾燥し、透過型電子顕微鏡 (SEM) によって構造観察を行ったところ、図 1c に示すような繊維状の超分子集合体が形成されていることが明らかとなった。この繊維状構造体の内部では白金錯体が  $\pi$ -スタ

ックして集積化されているため、超分子ワイヤーとして導電性を示すことが期待される。そこで、この繊維状集合体をくし型電極上に塗布し、半導体パラメーター分析装置を用いて電圧印加に対する通電特性を解析した。白金結合型アミノ酸の自己組織化繊維状構造体は電圧印加によって通電するが、時間経過とともに電流値の減衰を示した。しかし、電圧印加を止めた瞬間、通電方向とは逆向きに電流が流れ、徐々に電流値が減衰することが明らかとなった (図 1c)。これは集合体内部に電荷が保持されていることを示しており、得られた繊維状構造体が超分子コンデンサーとしての機能を有していることが明らかになった。

## (2) 安定な $\beta$ -ヘアピン構造を誘起する核酸塩基部位を有する人工アミノ酸の開発

ペプチドの二次構造や自己集合を利用して分子エレクトロニクスデバイスや超分子コンピュータを創製するためには、安定な二次構造形成能と分子認識機能を付与することは必要不可欠である。そこで、我々は DNA の高い相補的認識能力および、ペプチドの自己組織化・立体構造形成能力を併せ持ったペプチドブロック分子の開発を目的として研究を行った。本研究では、まずペプチドブロックの基本コンポーネントとなる塩基対形成アミノ酸の合成およびペプチドシーケンスに導入した際の立体構造形成能を明らかにすることを目的として研究を行った。その結果、分子設計通りに塩基対形成ペプチドが  $\beta$ -ヘアピン構造を誘起することが明らかになった。

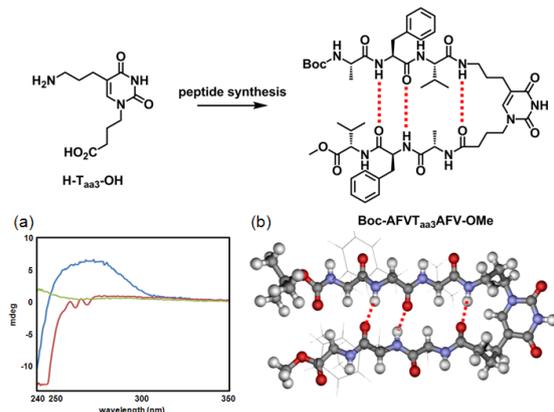


図 2. チミン骨格を有する人工アミノ酸およびペプチド. (a) CD スペクトル (BocAFVT<sub>aa3</sub>AFVOMe,  $5.0 \times 10^{-4}$  M: 青; BocAFVOMe,  $1.0 \times 10^{-3}$  M: 赤; (Boc)<sub>2</sub>T<sub>aa3</sub>OEt,  $5.0 \times 10^{-4}$  M: 緑 in CHCl<sub>3</sub>). (b) 最安定な  $\beta$ -ヘアピン構造 (DFT/B3LYP/B3LYP).

具体的には、核酸塩基の 1 つであるチミン骨格を有するアミノ酸、およびこれを組み込んだヘプタペプチド BocAFVT<sub>aa3</sub>AFVOMe の合成を行った。得られたペプチドは固体状態

および溶液状態において安定な  $\beta$ -ヘアピン構造を形成していることが IR および NMR、CD スペクトルから明らかとなった (図 2a)。密度関数法を用いた分子構造計算では、本ペプチドの最安定配座は  $\beta$ -ヘアピン構造であり、準安定なコンフォマーに対して 10 kcal/mol 以上も安定であることから、実験結果と良い一致を示した (図 2b)。

## (3) C, N, S-3 座配位子を有する白金錯体の合成および反応性

メタル化ペプチドを用いて分子エレクトロニクスデバイスの開発を行うためには、導電特性および酸化還元に対して安定な錯体部位の設計は必要不可欠である。そこで、本研究では天然のアミノ酸を出発物質として用いることで、3 座配位による安定性を持ち、かつ、金属周りの不斉環境を制御した遷移金属錯体を合成し、その構造および反応性を調べることを目的として研究を行った。その結果、メチオニンから誘導したベンズアルジミン白金錯体が結晶化に伴い、優先晶出し単一のジアステレオマーから成る結晶を与えることを見出した。

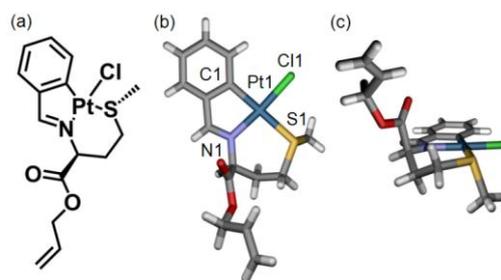


図 3. (a) C,N,S-3 座白金錯体の分子構造. (b) 結晶構造: front view. (c) Side view.

## 4. 研究成果

(1) 自己集合によって構築される超分子集合体というソフトマテリアルで導電性を実現した例は世界でもまだそれほど報告例は無く、特にコンデンサーとしての機能に関しては全く知られていない。従って、本研究成果は国内外において十分なインパクトを持つ結果であると考えられる。現在、研究成果の総括を行い、論文を作成している。

(2) ペプチドと核酸塩基を組み合わせた分子は古くからペプチド核酸として非常に多くの報告例がある。しかし、それらはいずれもペプチド側鎖に核酸部位が結合しているため、金属錯体や機能性分子を配列させるための骨格としては好ましくない。本研究によって得られた人工ペプチドは同一平面内に異なる相互作用部位を有することから、高い分子認識能と自己組織化能力によって画期的な超分子テンプレートを提供するものと考えられる。今後はナノテクノロジー分野に

において目覚ましい発展が期待できるものと考えている。

(3) シクロメタル化構造を有する遷移金属錯体は多くの触媒反応における活性中間構造であることから、今なおその合成、構造および反応性には興味を持たれている。従って、本研究成果は有機金属化学的に価値のある結果であると考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 3 件)

- ① 磯崎 勝弘、三木 一司、「核酸塩基部位を有する  $\beta$ -ヘアピンペプチドの合成」、日本化学会第 89 春季大会、2009/3/28、千葉 (日本大学) .
- ② K. Isozaki, and K. Miki, “Synthesis of Natural Amino Acid-Derived C,N,S-tridentate Complexes”, The 23rd International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC2008), 2008/17th/Jul, Rennes (University of Rennes 1).
- ③ 磯崎 勝弘、三木 一司、「核酸塩基部位を有する人工ペプチドの合成」、第 57 回高分子学会年次大会、2008/5/28、神奈川 (パシフィコ横浜) .

[図書] (計 2 件)

- ① 高谷 光、磯崎 勝弘、芳賀 祐輔、上杉 隆、中谷 昭彦、直田 健、シーエムシー出版、バイオナノプロセス—溶液中でナノ構造を作るウェット・ナノテクノロジーの勧め—、2008、129-146.
- ② 磯崎 勝弘、化学同人、化学、2007、62-63.

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

磯崎 勝弘 (ISOZAKI KATSUHIRO)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノ有機センター・NIMS 特別研究員

研究者番号：30455274

##### (2) 研究分担者

なし

##### (3) 連携研究者

なし