

機関番号：14301

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2009 ~ 2011

課題番号：21350061

研究課題名 (和文)：ロタキサンおよびポリロタキサンの金基板表面上での構築と分子デバイスとしての機能

研究課題名 (英文)：Construction and Functionalization of Rotaxane and Polyrotaxane Immobilized on Gold Substrate for Molecular Devices

研究代表者

木村 俊作 (KIMURA SHUNSAKU)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：80150324

研究成果の概要 (和文)：ロタキサンの輪コンポーネントとして、様々な環状  $\beta$  ペプチドを合成した。10,12-pentacosadiynoic amide を側鎖に有する環状トリ  $\beta$  ペプチド、cyclo(4-(4-pyridyl)- $\beta$ -homoalanine)<sub>3</sub>、2 個の  $\beta$ -glucosamino acids と 1 個の trans-2-aminocyclohexylcarboxylic acid からなる環状トリ  $\beta$  ペプチド、6 個の  $\beta$ -glucosamino acids からなる環状ヘキサ  $\beta$  ペプチド、そのヘキサペプチドに 3 個のグリシンやリポ酸を導入した誘導体、などである。いずれの環状  $\beta$  ペプチドも、条件を選ぶことで分子間での水素結合形成により会合し、カラム状のナノチューブとなった。これらのことから、分子集合化によりナノチューブとなる環状  $\beta$  ペプチドの例を増やすことができた。また、ペプチドナノチューブの会合体について、G-カルテット形成による 4 本のバンドル化の手法を提案することができた。さらに、ペプチドナノチューブの軸方向に沿った特定の面に、側鎖官能基の分子組織化を利用して官能基を並べる方法も提示できた。特に、ナノチューブに沿った官能基のスペーシングは、環状ペプチドの厚みに相当することから、ジアセチレンの重合に適した配置で固定化できることもわかった。このように、環状  $\beta$  ペプチドの自己集合化によるペプチドナノチューブの構築と、サイズの定まったバンドル形成、ならびに、ポリジアセチレンとの複合化による機能化、について成果を挙げることができた。続いて、基板上にこれらのナノチューブを構築することを試みた。c GAS6 は、DMF 溶液を用いて室温にて浸漬すると、傾き角 41°、密度 0.54 の自己組織化膜を形成した。DMF 溶液を用いて 60° で浸漬した場合、またクロロホルムを用いて室温で浸漬した場合、密度はほぼ 1 となり、稠密な自己組織化膜の形成を確認したが、傾き角が 52° と傾いて固定化されることがわかった。一方、MeOH やアセトニトリル溶液を用いて浸漬した場合、多層膜を形成した。金基板上で表面ロタキサンを形成するには、環状ペプチドが傾き角 90° で固定化される必要があり、固定化に用いたリンカーの分子長が短いことが原因に考えられた。これに対し、c GAS6 は、リンカーの長さが十分と考えられる。c GAS6 の DMF 溶液や MeOH 溶液、クロロホルム/メタノール混合溶液を用いて自己組織化単分子膜を調製し、傾き角を求めたところ、58° から 64° の範囲の値が得られ、完全に基板平面に横たえた配向にすることはできなかった。金表面上にロタキサンを構築する条件検討を続けて行っている。

研究成果の概要 (英文)：

Various cyclic  $\beta$ -peptides were synthesized as a ring component of rotaxanes. Those cyclic peptides were 1) cyclic tri- $\beta$ -peptide of cyclo(4-(4-pyridyl)- $\beta$ -homoalanine)<sub>3</sub>, 2) cyclic tri- $\beta$ -peptide composed of two  $\beta$ -glucosamino acid residues and a trans-2-aminocyclohexylcarboxylic acid residue, 3) cyclic tetra- $\beta$ -peptide composed of three  $\beta$ -alanine residues and a L- $\beta$ -homolysine residue having 10,12-pentacosadiynoic amide at the side chain, 4) cyclic hexa- $\beta$ -peptide composed of six  $\beta$ -glucosamino acid residues, and 5) cyclic hexa- $\beta$ -peptides having three glycine residues or three liponic acids at the side chains. All these cyclic  $\beta$ -peptides were found to form peptide nanotubes under suitable conditions. The peptide nanotube composed of cyclo(4-(4-pyridyl)- $\beta$ -homoalanine)<sub>3</sub> was subjected to electroless plating to yield a Ni nanotube. The other cyclic tri- $\beta$ -peptide composed of two  $\beta$ -glucosamino acid residues and a trans-2-aminocyclohexylcarboxylic acid residue formed a bundle of the peptide nanotube with nine columns in a bundle. The cyclic tetra- $\beta$ -peptide formed a peptide nanotube with

extending the 10,12-pentacosadiynoic amide chain toward the same surface of the nanotube, which allowed polymerization of the diacetylene units along the peptide nanotube. The cyclic hexa- $\beta$ -peptide took two types of conformations, which became an obstacle to construct the rotaxane structure on gold surface. The experimental conditions for preparation of the rotaxane on gold surface remain to be found out.

交付決定額

(金額単位：円)

|        | 直接経費       | 間接経費      | 合計         |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2009年度 | 12,200,000 | 3,660,000 | 15,860,000 |
| 2010年度 | 1,600,000  | 480,000   | 2,080,000  |
| 2011年度 | 1,600,000  | 480,000   | 2,080,000  |
| 年度     |            |           |            |
| 年度     |            |           |            |
| 総計     | 15,400,000 | 4,620,000 | 20,020,000 |

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学（2101）

キーワード：環状 $\beta$ ペプチド・ロタキサン・分子エレクトロニクス・ダイポール・分子集合体・ナノチューブ

### 1. 研究開始当初の背景

社会の高度情報化に伴い、電子デバイスの縮小化、高密度化、処理速度の高速化が要請されている。現在のエレクトロニクスはトップダウン方式の技術に基づいているのに対し、近い将来のデバイスの縮小化においては、ボトムアップ方式の技術を用いて、単独分子あるいは少数の分子からなる集合体を調製し、それらの組織化によって電子デバイスを構築する、所謂「分子エレクトロニクス」が次世代ナノテクノロジーの有力候補として大きな注目を浴びている。ここでは、この分子エレクトロニクスの発展のため、「分子ダイポール工学」を基盤とする分子システムの構築を提案している。ダイポールは、静電相互作用に基づく強い相互作用をもたらし、関与する相互作用にも方向性が生じることから、分子の構造規制や分子集合体・組織化においてシステム設計に有用な要素となると期待される。

分子エレクトロニクスの構成要素として、オリゴフェニレンエチニレンに代表される導電性の高い共役オリゴマーが大きな注目を浴びているが、合成上の問題から鎖長伸長や自由な官能基導入が困難であり、また分子鎖の捩れによるコンホメーションの不均一さや、分子配向制御の難しさから、しばしば研究者によって測定結果が全く異なるという状況にある。これに対して申請者のグループでは独自に、らせん形成ペプチドを用いた先駆的な研究を行ってきた。分子設計の自由度が高く、均一な規則構造を有するらせん形成ペプチドでは、合目的な機能化が可能で

あり、また均一なコンホメーションを分子配向に基づいて構造-機能間の相関をより明確に調べることができる。これまで、らせん形成ペプチド自己組織化単分子膜を用いて、長距離電子移動を可能とする分子ワイヤー(*J. Am. Chem. Soc.*, 125, 8732 (2003); *J. Phys. Chem. B*, 109, 14416 (2005))、複数の光増感基を配列させた高効率な光電流発生システム(*J. Am. Chem. Soc.*, 126, 12780 (2004))、外部刺激により電子移動方向をスイッチングできる分子フォトダイオード(*Science*, 304, 1944 (2004); *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 14564 (2005))、アゾベンゼンベンゼン部位の光異性化を利用してダイポールに基づく表面電位をスイッチングできる分子システム(*Polymer J.*, 37, 599 (2005))など、ダイポールに基づいて分子レベルで機能発現が可能で、様々な分子システムの構築に成功してきた。さらに、らせん形成ペプチド単独分子の挙動を調べるために、超高真空下での走査型トンネル顕微鏡を用いた研究に着手し、レドックス部位を非対称的に導入したらせん形成ペプチドが分子ダイオードとして機能すること(*J. Phys. Chem. B*, 109, 13906 (2005); *Langmuir*, 21, 10624 (2005))、鎖長の異なる2つのらせん構造を取りえるペプチドを用いると、外部電場と分子ダイポールとの相互作用により分子長を可逆的に変化させることができ、分子メモリとして機能すること(*Angew. Chem. Int. Ed.*, 117, 6488 (2005))を報告してきた。これらの成果は、二次元の単分子膜からゼロ次元の単分子での機能発現に焦点を絞った研究により得られたものであり、分子デバイス

への道を拓くものである。構造明確ならせん形成ペプチドを用い、ダイポールに基づいた機能化を分子レベルで示したこれらの研究は、世界の中で先駆的であり、一つの潮流を築きつつある。これまで、申請者はらせん形成ペプチドのダイポールを利用した分子デバイスを開発してきたが、さらに、環状βペプチドが分子間水素結合によりスタックしたペプチドナノチューブも大きなダイポールを有し、ダイポールに加えて、ナノチューブ内部の空間をゲストサイトとするより高度な機能化が可能であることを示し(*Chem. Commun.*, 1023 (2007))、分子ダイポール工学の基盤となる分子システムを拡大しつつある。

## 2. 研究の目的

本研究では、分子ダイポール工学に基づく分子デバイス開発の一環として、大きなダイポールを有するペプチドナノチューブを電極表面上に分子組織化し、ダイポールに基づいて発生する電場とナノ孔の空間的制約とを利用した機能デバイスの開発を目的としている。

## 3. 研究の方法

環状ペプチドが分子間水素結合によりスタックして形成されるペプチドナノチューブは、カーボンナノチューブや脂質ナノチューブと比べて、ナノ孔のサイズをサブÅのオーダーで制御でき、また、化学修飾が容易に行えることから、より高機能な分子材料となる。これに加えて、本研究では、金基板上に垂直にペプチドナノチューブを分子組織化し、指定された深さを有するナノ孔の構築や、ナノ孔のダイポールを用いた分子デバイスの開発を行う。

具体的には、本研究では、分子ダイポール工学の適用例として、二つの新規な分子システムを構築する。一つの課題は、擬ロタキサンの分子システムにおいて、ダイポールを有する環状βペプチドの位置制御を利用した分子メモリの開発である。例えば、オリゴ(フェニレンエチニレン)をスレッドに、ダイポールを有する環状βペプチドがリングとなる新規表面ロタキサンを金基板上に構築する。この新規ロタキサンが分子メモリとして機能する機構を次のように考えている。まず、ロタキサンをSTM観察し、ロタキサン上にSTMチップを配置して、プラスあるいはマイナスの電圧をロタキサンに印加する。環状ペプチドは10デバイを超えるダイポールを有しており、電圧印加による外部電場に応答して、スレッドの異なる位置に固定化され、この位置の違いを用いてロタキサンへの書き込みを行う。読み出しは、導電性分子のスレッドのコンダクタンスが、リングの位置が

異なると変化することを利用する。この研究においての課題は、i)ロタキサンの金基板表面上での構築、ii)外部電場の印加によるリング分子のスレッド上での移動と2種類の位置での固定化、iii)リング分子の位置の違いをスレッドのコンダクタンス変化で検出、がある。これら3点について明らかにするとともに、分子メモリとして機能する分子システムを確立する。もう一つの課題は、ポリロタキサンの分子システムであり、ダイポールを有するナノ孔に導電性オリゴマーを内包した分子ダイオードの開発である。例えば、鎖長が5nmを超えるオリゴ(フェニレンエチニレン)をスレッドに、ダイポールを有する環状βペプチドが10個程度までスタックしたポリロタキサンを、金基板上に調製する。この研究での課題は、i)ダイポールを有する環状βペプチドを決まった層数でスタックしたナノ孔を金基板上に構築、ii)ナノ孔に導電性オリゴマーを挿入、iii)金表面上に構築したポリロタキサンのI-V特性をSTMにより観察、がある。

## 4. 研究成果

環状ヘキサβペプチドの3残基の6位水酸基にグリシンをエステル結合にて導入したcGAN6を、さらに、cGAN6の3残基のグリシンに、リポ酸を結合したcGAS6を合成した。また、ナフチル基を側鎖に有する環状トリβペプチド、グアニン基を側鎖に有する環状テトラβペプチド、ジアセチレン基を側鎖に有する環状テトラβペプチド、を合成した。いずれの環状βペプチドも自己組織化により、ペプチドナノチューブとなる条件を見出した。これらのことから、分子集合化によりナノチューブとなる環状βペプチドの例を増やすことができた。また、ペプチドナノチューブの会合体について、G-カルテット形成による4本のバンドル化の手法を提案することができた。さらに、ペプチドナノチューブの軸方向に沿った特定の面に、側鎖官能基の分子組織化を利用して官能基を並べる方法も提示できた。特に、ナノチューブに沿った官能基のスペーシングは、環状ペプチドの厚みに相当することから、ジアセチレンの重合に適した配置で固定化できることもわかった。このように、環状βペプチドの自己集合化によるペプチドナノチューブの構築と、サイズの定まったバンドル形成、ならびに、ポリジアセチレンとの複合化による機能化、について成果を挙げることができた。続いて、基板上にこれらのナノチューブを構築することを試みた。cGAS6は、安定なLangmuir膜とはならず、圧縮に伴って、あるいは、トランスファーの際に分子間での会合が促進されることが考えられる。この他の環状ペプチドについても、単分子膜を調製

し、Langmuir-Blodgett 法を用いてトランスファーを繰り返したが、FT-IRRAS 測定より積層を確認できていない。これは、アミド基と金基板との相互作用により、アミド基の配向がナノチューブ形成には不適な形で固定化され、基板表面に集積させることは困難であるためと考えられる。短いナノチューブ集合体をまず調製し、これを表面に固定化することを現在検討している。

#### 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)

[雑誌論文] (計 3 件)

① Y.Ishihara,S.Kimura, Nickel Coating on peptide nanotubes by electroless plating, *Thin Solid Films*,520.1837-1841(2012)DOI:10.1016/j.tsf2011.08.114 査読有り

② Y.Ishihara,S.Kimura, Peptide nanotube composed of cyclic tetra-β-peptide having polydiacetylene, *Biopolymers(Peptide Science)*,98,155-160(2012)  
DOI:10.1002/bip.22029 査読有り

③ Y.Ishihara,S.Kimura, Nanofiber formation of amphiphilic cyclic tri-β-peptide, *J Pept Sci*, 16, 110-114(2010)DOI:10.1002/psc.1206 査読有り

[学会発表] (計 3 件)

① 59 回高分子年次大会 2010. 05. 26  
(パシィフィコ横浜)  
環状 β-ペプチドからなるナノチューブをテンプレートとしたジアセチレンの光重合  
石原裕輔 木村俊作

② 第 60 回高分子年会 2011. 05. 25  
(大阪国際会議場)  
Quadruple Bundle Formation of Nanotube Composed of Cyclic β-Peptide Yusuke Ishihara, Shunsaku Kimura

③ China-Japan-U.S.A. Trilateral Symposium on Polymer Science 2011.05.11  
(中国 北京大学)  
Chromophore-Assisted Nanotube Formation of Cyclic β-Peptide Yusuke Ishihara, Shunsaku Kimura

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

木村 俊作 (KIMURA SHUNSAKU)  
京都大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：80150324