

平成21年 5月29日現在

研究種目：若手研究 B

研究期間：2007～2008

課題番号：19750045

研究課題名（和文） 分子エレクトロニクスのためのメタル化ペプチド創製と機能開拓

研究課題名（英文） Metallated Peptide: Synthesis, Structure, and Function

研究代表者

高谷 光 (TAKAYA HIKARU)

京都大学・化学研究所・准教授

研究者番号：50304035

研究成果の概要：

本提案課題ではアミノ酸やペプチドを利用して金属の組成・配列・空間配置を制御して集積化する新しい手法を開拓し、それらを用いて種々の有用金属元素を含む異種金属集積型分子デバイスの合成およびそれらの機能探索を目的とした研究を行った。

具体的にはパラジウムおよび白金ビピリジル錯体の結合した新規な金属結合型ノルバリリンおよびノルバリリンペプチドの開発に成功した。また、紫外線照射下において特徴的な発光挙動を示すこと、電気刺激に対して整流特性を示す分子コンデンサーとして作用することを見出した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：ペプチド、アミノ酸、超分子ゲル、超音波、異種金属集積型分子、分子エレクトロニクス

1. 研究開始当初の背景

複数の金属錯体のビルドアップによって合成された金属集積型分子は、単一の金属錯体では実現し得ない優れた物性や機能を示すが、これらは構成金属元素間における電子的・磁氣的相互作用や機能の連携に基づく「金属元素の相乗効果」に由来するものである。この事はすなわち金属集積型分子の物性と機能が、金属の種類や相互の位置関係といった集積様式によって決定付けられる事を示している。つまり、金属集積型分子の機能

開拓は、金属の集積様式制御の問題として捉えなおすことができる。この様な観点から申請者は金属の「組成・配列・空間配置」を制御する新しい手法の開発を目的とした研究を行ってきた。

またペプチドの分子エレクトロニクスデバイスへの応用としては、金表面に結合した16残基程度の α -ヘリックス型修飾ペプチドがヘリックスの双極子モーメントの方向に沿って整流特性を示すことが京都大学の木村俊作教授らによって見出されている(Kimura, S. et al. *Science*, **2004**, *34*,

1944, *Langmuir*, **2005**, *21*, 10624)。これらの例ではフェロセンを導入したペプチドが用いられているが、金属部分の酸化還元特性の違いやその変化を利用したポテンシャル勾配の構築、異種金属の導入等の様に、金属配列を工夫して電気特性を制御しようという試みはなされていない。また、本法によれば、電気特性のみならず、磁気、光特性などの物性が異なる金属種を望みの配列・空間配置で集積化することが可能であり、金属-金属相互作用や機能の連携などをデザインすることによって、未知の電気・磁気・光特性を示す分子エレクトロニクスデバイスの創出が可能になると考えた。

2. 研究の目的

本研究では申請者らが開発したメタル化アミノ酸を用いて、種々の有用金属元素を組み込んだ異種金属集積型メタル化ペプチド分子を行う。また、電子特性の異なる金属を配列することによりペプチド上に形成されるポテンシャル場を利用してペプチド由来の分子エレクトロニクス素子の創製を目指す。

申請者はペプチド上に種々の金属元素が配列したメタル化ペプチドの開発に成功し、 α -ヘリックスや β -シートなどの高次集積構造を利用することによって遷移金属錯体の集積様式制御が可能となることを見出している。提案課題では電気・磁気特性に優れた金属元素を含むメタル化アミノ酸およびメタル化ペプチドを任意の様式で集積化することによって新しいタイプの分子エレクトロニクス素子の創製を行う。具体的には図1に示す様に、種々の遷移金属を含むメタル化アミノ酸を電氣的・磁氣的特性が連続的に変化する順序で連結することによってペプチド上に連続ポテンシャル場を構築し、整流効果や蓄電効果を示す分子サイズのダイオードやコンデンサーなどの開発を行う。また、シリコンや金などの基板上にメタル化ペプチド素子を集積化することによる電子回路構築手法についても詳しい研究を行う。

3. 研究の方法

1) 異種金属集積型メタル化ペプチドの合成と基礎物性評価: 申請者らは既に、グルタミン酸の側鎖にアルジミン配位子と種々の遷移金属を結合させたメタル化アミノ酸の開発に成功し、有機合成的手法によってそれらを自由に連結しメタル化ペプチドへと誘導できることを明らかにしている。本研究ではメタル化アミノ酸の種類および連結順序をプログラムすることによって、金属組成や金属配列が制御された異種金属集積型メタル化ペプチドの合成を行う。具体的には、図5に示す様に、メタル化アミノ酸と天然のアミノ酸から3-5残基程度のメタル化オリゴペプチドの合成を行い、次にこれらのオリゴペプチドを相互に連

結することによって、側鎖に3-5個の金属が結合した10-25残基程度の異種金属集積型メタル化ペプチドの合成を行う。合成したペプチドは、NMR、UV、CD、蛍光測定によって立体構造と溶液内での動的挙動について検討する。さらに、CVを用いた電気化学測定を行い、メタル化ペプチドの基礎物性について詳しい研究を行う。

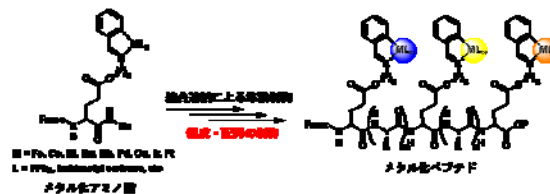
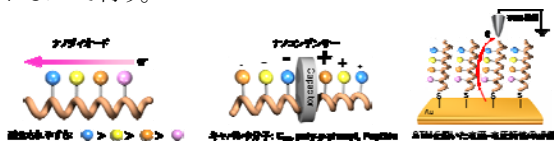


図5. 異種金属集積型メタル化ペプチドの合成

2) ペプチドの2次構造および3次構造を利用した金属集積制御と機能開拓: 申請者の開発したメタル化ペプチドは、図1に示した様に、分子内もしくは分子間の水素結合を介した自己組織化によって、2次構造である α -ヘリックス性ペプチドや、ほどけたペプチドが集積化した3次構造である β -シートタイプのメ超分子集合体を与える。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、UVスペクトル等から金属-金属間で電子移動が生じていることが明らかとなっており、効率の良い分子ワイヤーとして作用すると考えられる。特に申請者の手法では金属結合型アミノ酸の連結順序を変えることでペプチド主鎖上における金属原子の配列制御が可能であり、酸化還元電位や磁氣的特性の異なる金属を自由に配列した新しいタイプの分子ワイヤーの構築が可能である。そこで、本提案課題では種々の金属を任意の順列・組合せで連結することによって、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。

また、下図に示す様に、 α -ヘリックス構造に沿って金属原子を還元電位の高いものから低いものへと順番に配列することによって、ペプチド主鎖上に電荷勾配のある連続ポテンシャル場を構築する。この様な場ではポテンシャルの高い方から低い方への電子移動は容易に起こるが、低い方から高い方向への電子移動は起こりにくい。そのため、この種のペプチド分子は特定の方向に関して整流特性を示すナノダイオードとして作用することが期待される。また、2つの連続ポテンシャル場の間に電子移動を妨げるキャパシタ分子、もしくはただの空間を組み込んだメタル化ペプチドを設計すれば、分離されたペプチド分子の間での電子移動が阻害されることによって、安定な電荷分離状態を実現できると予想される。この様な機能を有する分子デバイスは整流効果や蓄電効果のあるナノコンデンサーとなることが期待できる。また、キャパシタ分子として例えばオリゴフェニレン等を用いれば、蓄電に伴い生じ

るねじれ構造を利用した ON/OFF 制御が可能な分子スイッチとしての機能も期待できる。尚、これらの電流-電圧特性の評価は京都大学の木村教授らによって開発された STM を用いる手法によって行う。



4. 研究成果

本研究では白金およびパラジウムの組成・組成配列を制御してペプチド上に集積化することに成功した。また、これらのメタル化ペプチドの有機溶媒中に超音波を照射することによって自己組織化が進行し、 β -シート多層積層体からなる超分子集合体を与えることを見出した。さらに、超音波の照射時間や周波数を調整することによって β -シートの積層様式が任意に調整する事に成功し、ペプチド集合体の熱特性や電気伝導特性を超音波刺激によって制御するという新しい物性制御手法の開拓に先鞭を付けた。また最近になって最白金とパラジウムの配列制御によってペプチド上に電子移動に有利なポテンシャル場を形成できることを明らかにし、本来は非常に弱い発光特性しか示さないパラジウムリッチな分子集合体が強い燐光を示すという新現象を発見した。また、パラジウムおよび白金ビピリジル錯体の結合した新規な金属結合型ノルバリンおよびノルバリンペプチドの開発に成功した。また、これらの自己組織化によってラセン状の光学活性な超分子集合体が得られること、それらが紫外線照射下において特徴的な発光挙動を示すこと、電気刺激に対して整流特性を示す分子コンデンサーとして作用することを見出した。

さらに、光・電子機能に優れた芳香族有機分子の集積制御による分子デバイス開発を目的とした研究を行った。その結果、ナフタレンジイミド(NDI)とピロールイミン(PI)の1:2組成混合物を適当な有機溶媒中から再結晶・集積化することによって、空孔を有する分子性有機結晶が生成する事を見出した。得られた結晶は顕著なベイポクロミズムを示し、例えばメタノールでは赤紫色、トルエンでは橙色、ホルムアルデヒドでは黄色と吸収する有機溶媒上記によって異なる色変化を示す分子センサーとなる事が明らかとなった。さらに、SPring-8における放射光実験によってベイポクロミズムに伴う結晶中の分子構造変化の詳細を解明した。

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. Takuji Hatakeyama, Yoshiyuki Kondo, Yu-ichi Fujiwara, Hikaru Takaya, Shingo Ito, Eiichi Nakamura, Masaharu Nakamura, "Iron-catalysed fluoroaromatic coupling reactions under catalytic modulation with 1,2-bis(diphenylphosphino)benzene with 1,2-bis(diphenylphosphino)benzene", *Chem. Commun.*, **2009**, 1216-1218.
2. Naota, T.; Murahashi, S.-I.; Takaya, H. (他 4 名, 7 番目), "Switchable C- and N-Bound Isomers of Transition-Metal Cyanocarbanions: Synthesis and Interconversions of Cyclopentadienyl Ruthenium Complexes of Phenylsulfonyletacetone Anions", *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 2482-2492, 査読有
2. 高谷 光, 直田 健, "遷移金属シアノカルバニオンの構造と反応性", 有機合成化学協会誌, **2007**, *65*, 989-998, 査読有
3. 4. Isozaki, K.; Takaya, H.; Naota, T., "Ultrasound-Induced Gelation of Organic Fluids with Metalated Peptides", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 2855-2857, 査読有

[学会発表] (計 21 件)

1. 高橋 永次・高谷 光・直田 健, 「芳香族ジイミド誘導体によるベイポクロミック有機結晶の開発と変色メカニズムの解明」, 第 19 回基礎有機化学討論会, 2008 年 10 月 3 日, 大阪
2. 尾形 和樹・丹那 晃央・禿 恵明・裨田 将之・高谷 光・村橋 俊一・直田 健, 「窒素結合型ルテニウムシアノカルバニオン錯体の合成と構造および炭素-炭素結合形成能」, 第 19 回基礎有機化学討論会, 2008 年 10 月 3 日, 大阪
3. 藤原 優一・畠山 琢次・高谷 光・中村 正治, 「嵩高い置換基を有するジホスフィン錯体を触媒とするクロスカップリング反応」, 第 58 回錯体化学討論会, 2008 年 9 月 28 日, 金沢
4. 「メタル化ペプチドを用いる金属の精密集積制御」, 大阪大学蛋白研究所セミナー「蛋白質合成法の最近の進歩と生命科学」, 2008 年 9 月 26 日, 阪大(吹田)
5. 高谷 光・磯崎 勝弘・福井 貞之・直田 健・中村 正治, 「安定な金属-炭素結合を有するアミノ酸結合型錯体およびペプチド」, 第 55 回有機金属化学討論会, 2008 年 9 月 20 日, 大阪
6. 「メタル化ペプチドを用いる金属の精密集積制御と機能開拓」, 有機合成協会「第 24 回若手化学者のための化学道場」, 2008 年 9 月 11 日, かんぼの宿徳島(徳島)
7. 高谷 光・磯崎 勝弘・福井 貞之・笹野 大輔・直田 健・中村 正治,

「Transition-Metal Bound Peptide: Synthesis, Structure, and Functions」, ISIS-5, 2008年9月5日, 神戸

8. 高橋 永次・高谷 光・直田 健, 「Development of Vapochromic Organic Crystals for Monitoring Systems of Sick-House Syndrome Gases」, IUCR2008, 2008年8月26日, 大阪

9. 「メタル化ペプチドを用いる金属の精密集積制御」, 分子研研究会「物質系と生体系での自己組織化—異分野融合的研究の新展開に向けて—」, 2008年8月7日, 分子研(岡崎)

10. 「メタル化ペプチドを用いる金属の精密集積制御—組成・配列・空間配置制御を目指して—」, 高分子学会フォーラム「自己組織化性高分子」, 2008年8月2日, 九大(福岡)

11. 「Transition-Metal-Bound Peptide: Synthesis, Structure, and Functions」, The Scripps Bio-Medical Forum, 2008年7月5日, 早大(東京)

12. 「メタル化アミノ酸およびペプチドを用いる金属集積制御」, 藤田研コロキウム, 2008年5月30日, 東大(東京)

13. 笹野 大輔・清家 弘史・高谷 光・中村 正治, 「白金結合型ノルバリンの合成およびその自己組織化特性」, 第89回日本化学会春季年会, 2008年3月30日, 東京

14. 岡田 吉弘・鍾 龍華・畠山 琢次・高谷 光・中村 正治・諸熊 奎治, 第89回日本化学会春季年会, 2008年3月30日, 東京

15. 「メタル化ペプチドを用いる金属の精密集積制御」, 日本化学会第88回春季年会「若い世代の講演賞」, 2008年3月29日, 立教大(東京)

16. 福井 貞之・清家 弘史・高谷 光・中村 正治, 「N,N'位にピリジル基を有するNHC配位子とその遷移金属錯体の合成」, 第89回日本化学会春季年会, 2008年3月29日, 東京

17. 藤原 優一・高谷 光・畠山 琢次・中村 正治, 「スピン制御を目指した新規ジホスフィン配位子(SciOPP)の開発と鉄触媒クロスカップリング反応への応用」, 第89回日本化学会春季年会, 2008年3月28日, 東京

18. 橋本 徹・藤原 優一・畠山 琢次・高谷 光・中村 正治, 「新規ジホスフィン(SciOPP)-鉄錯体を用いる鉄触媒鈴木-宮浦カップリング反応」, 第89回日本化学会春季年会, 2008年3月28日, 東京

19. 高橋 永次・高谷 光・直田 健, 「芳香族ジイミドを用いるベイポクロミック有機結晶の構造変化と変色機構に関する研究」, 第89回日本化学会春季年会, 2008年3月

27日, 東京

20. 「シックハウスガス可視化検知のためのベイポクロミック有機結晶の開発と粉末X線構造解析」, 理研シンポジウム「分析・解析技術と化学の最先端」, 2007年12月7日, 理研(埼玉)

21. 「メタル化ペプチドを用いる金属精密集積制御」, 分子研シンポジウム「金属と分子集合」-新領域創成を目指して, 2007年6月2日, 分子研(岡崎)

〔図書〕(計1件)

1. 「メタル化ペプチドを用いる金属の精密集積制御-組成・配列・空間配置制御を目指して」, 高谷 光, 磯崎 勝弘(他5名, 1番目), ウェットプロセスによるナノバイオテクノロジー, CMC出版, 130-145, 査読有

〔産業財産権〕

○出願状況(計1件)

名称: 発光ゲルの製造方法, その製造装置, および発光デバイスならびに発光制御方法
発明者: 直田 健, 高谷 光
権利者: 直田 健, 高谷 光

種類:

番号: 特開 2008-227051

出願年月日: 2008年2月10日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.build-up.jst.go.jp/part/seika/2nd/07.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高谷 光 (TAKAYA HIKARU)

研究者番号: 50304035

