

# 京都大学教育研究振興財団助成事業 成 果 報 告 書

2019 年 4 月 24 日

公益財団法人京都大学教育研究振興財団

会 長 藤 洋 作 様

所 属 部 局 工 学 研 究 科 材 料 化 学 専 攻

職 名 助 教

氏 名 宇 治 広 隆

助 成 の 種 類	<b>平成30年度 ・ 研究活動推進助成</b>			
申請時の科研費 研究 課 題 名	ペプチドナノチューブを足場に用いた機能性分子集合体の金基板上での組織化と特性評価			
上記以外で助成金を 充 当 した 研 究 内 容	ボラ型ヘリックスペプチド分子集合体に組み込んだパイ共役系二次元ナノシートの形成			
助成金充当に関 わ る 共 同 研 究 者	(所属・職名・氏名) 該当なし			
発表学会文献等	(この研究成果を発表した学会・文献等) 第67回高分子学会討論会 口頭発表1L05 第68回高分子学会年次大会 口頭発表1J23			
成 果 の 概 要	<b>研究内容・研究成果・今後の見通しなどについて、簡略に、A4版・和文で作成し、添付して下さい。(タイトルは「成果の概要／報告者名」)</b>			
会 計 報 告	交付を受けた助成金額	1,000,000 円		
	使用した助成金額	1,000,000 円		
	返納すべき助成金額	0 円		
	助成金の使途内訳	費 目	金 額	
		物品費	806,373	
		学会参加費	85,600	
		(使用見込み)出張旅費	6,960	
	(使用見込み)物品費	101,067		
当財団の助成に つ い て	(今回の助成に対する感想、今後の助成に望むこと等お書き下さい。助成事業の参考にさせていただきます。) 貴財団には研究活動推進助成として多大な御支援を賜りまして誠にありがとうございました。本助成により研究が途切れることなく遂行できたため、本年度は新たに科研費に採択して頂けました。このような助成なしには、新たな研究費獲得に向けた準備は困難であり、大変貴重でした。今後も同様の御支援を継続して頂きたく存じます。最後に、改めて御礼申し上げます。			

【研究内容】

有機分子の会合サイズに近いメゾスコピック領域での有機分子材料の構造制御や誘起される物性制御は、電子デバイスの微細化、特にフレキシブル性や生体適合性などのデバイスの多様化要請を解決する重要な技術である。有機電子デバイスの性能向上には構成する有機分子自身の物性のみならず、機能性部位の配向や会合様式などの空間的要素が物性に大きく影響を与えることが盛んに議論されている。この観点からすると、従来の導電性の高い共役系ポリマー等はコンフォメーションや鎖長の不均一さによって、分子配向・組織化の制御が難しいという問題点がある。一方、有機分子を自己組織化してボトムアップ方式によりデバイスを構築する、「分子エレクトロニクス」には、分子レベルでの機能化および構造制御が可能であり、サブミクロン以下でのデバイス開発に優位性がある。

申請者の所属する研究グループでは、 $\beta$ -アミノ酸の環状オリゴマーである環状 $\beta$ ペプチドが分子間水素結合を介した自己組織化により、チューブ状の分子集合体のペプチドナノチューブ (PNT) を形成することを報告してきた (図1)。この環状 $\beta$ ペプチドは、環骨格が平面構造を保ちながらスタックすることで PNT を形成する。このため、PNT 中のアミド基は環平面と垂直方向に配向し、PNT 全体として長軸方向にマクロダイポールモーメントを形成する。本研究課題では、この分子ダイポールを利用して構造と界面を制御したサブミクロンサイズの機能分子組織体の構築を提案している。分子由来の分極であるダイポールは、静電相互作用に基づく強い相互作用を生じ、また、局所的に強い電場を生じさせることから、ダイポールは分子の組織化と機能化を同時に制御できる重要な要素と考

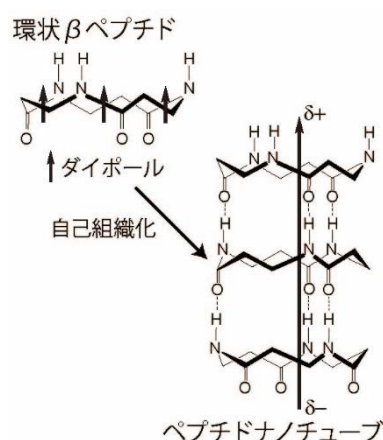


図1 ペプチドナノチューブ

えている。特に、環状 $\beta$ ペプチドの側鎖には、機能性官能基を容易に導入することができるため、PNT を足場に用いることで機能性部位を分子レベルで精確に配置することが可能である。そこで、環状ペプチド側鎖に電子ドナー性および電子アクセプター性官能基をそれぞれ導入した新規機能性環状 $\beta$ ペプチドを合成し、両者を共集合化することでドナーとアクセプターの制御配列の実現と機能性分子集合体の構築を目指した。

具体的には、電荷移動錯体を形成することが知られている、テトラチアフルバレン (TTF) とクロラニル (Chloranil) をそれぞれ電子ドナーおよび電子アクセプターに用いた新規機能性分子集合体の構築を目指した。これら機能性部位を PNT に沿って交互に積層することができれば、電荷移動錯体が方向を揃えて並ぶことから、強誘電性材料としての特性を発揮できると期待できる。強誘電性材料では、粒界の形成を抑制したダイポールの配向制御が課題である。PNT の側鎖にこれらの機能性官能基を導入することで、PNT のダイポールモーメントと静電相互作用し、エネルギー的に安定な逆並行型に一樣に配向した電荷移動錯体が形成すると考えられる。つまり、これまでの強誘電性材料では、適した構造に結晶化する調製方法の最適化が課題の一つであったが、PNT を足場に用いることで、自己組織化により目的構造へと容易に収束すると期待できる。これらの背景から、本研究課題では、クロラニルを側鎖に有する新規環状 $\beta$ ペプチドの合成と、申請者が既に開発したテトラチアフルバレンを側鎖に有する環状 $\beta$ ペプチドとの新規電荷移動錯体型 PNT の創製を目指した。

## 【研究成果】

$\beta$ -Asp- $\beta$ -Ala- $\beta$ -Ala の 3 量体ペプチド分子の Asp 側鎖にクロラニルを導入した環状トリ- $\beta$ -ペプチド (C3CAA) を合成した (図 2)。また、側鎖配向が容易なエチレンジアミン-コハク酸を環骨格に有する C3CES 及び、テトラチアフルバレン (TTF) を側鎖に持つ環状 $\beta$ ペプチド C3TAA と C3TES についても合成を達成した。

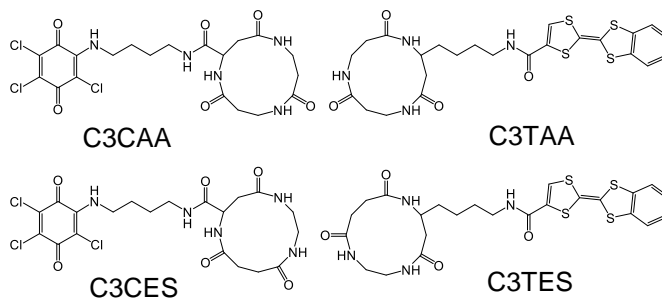


図 2 環状ペプチドの分子構造

合成した環状 $\beta$ ペプチドからペプチドナノチューブの調製を試みたところ、全てのペプチドでナノチューブの形成が確認できた (図 3)。また、電荷移動錯体型ペプチドナノチューブの形成を期待して、C3CAA/C3TAA 及び C3CES/C3TES の混合ペプチドナノチューブの調製を試みた。C3CAA/C3TAA では原子間力顕微鏡 (AFM) 観察から長さ数 $\mu\text{m}$ 、高さ数十 nm 程度の針状集合体が観察され、C3CES/C3TES では、長さ数 $\mu\text{m}$ 、高さ数十 nm 程度のロッド状集合体が観察された。これらの混合系のサンプルの UV 測定の時変化から共結晶を形成していることが示唆された。

これらのペプチドナノチューブを金基板上にキャストし、表面電位顕微鏡 (KFM) を用いて、表面電位の評価を行った。C3CES/C3TES の混合系から調製したペプチドナノチューブの表面電位は、C3CES 及び C3TES の単体のみから調製したペプチドナノチューブの表面電位よりも大きくなり、ペプチドナノチューブの形成に際して C3CES と C3TES が交互に配向して電荷移動錯体を形成したと考えられる。実際に、先に単体のみから調製したペプチドナノチューブを混合して調製した PNTmix のサンプルと比較しても、C3CES と C3TES を先に混合させた混合系ペプチドナノチューブ (C3CES/C3TES) の方が表面電位が大きくなったことから、当初の目的の電荷移動錯体型ペプチドナノチューブの調製に成功したと考えている。

得られた電荷移動錯体型ペプチドナノチューブに対して、40 $^{\circ}\text{C}$ 、100 $^{\circ}\text{C}$ の 2 つの温度における表面電位を測定し、焦電係数を評価した。

40 $^{\circ}\text{C}$ に比べて 100 $^{\circ}\text{C}$ では表面電位が減少し焦電性が確認でき、焦電係数  $\rho_T$  を求めると C3CAA/C3TAA では 2.0  $\mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$ 、C3CES/C3TES では 3.3  $\mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$ と求まった。先行研究のナフタレンを側鎖に持つ環状 $\beta$ ペプチド C3NAA のみからなるペプチドナノチューブの焦電係数は 0.27  $\mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$ であり、電荷移動錯体を形成させることでペプチドナノチューブの焦電特性が 1 桁向上した。

## 【今後の見通し】

今回達成したペプチドナノチューブの物性評価は、全て基板上でナノチューブの長軸が寝ている状態で行った。今後、金基板上でペプチドナノチューブを垂直配向に固定化することで、機能性ナノ薄膜を電極間に形成させることが可能となると考えている。電荷移動錯体のダイポールの形成方向と電極間の方向が一致するため、より精確な誘電体特性の評価と強誘電性材料としての応用展開が可能になると期待して研究を進めている。

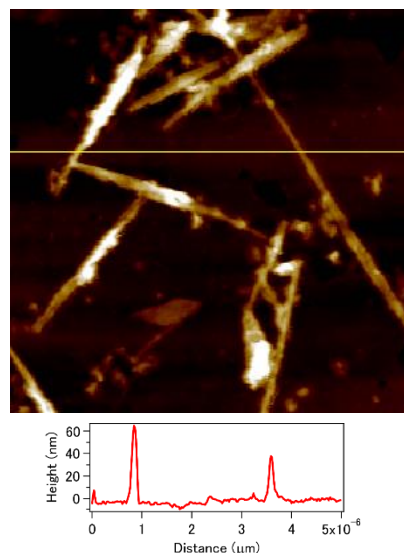


図 3 PNT の AFM 像