

分子ダイポール工学による分子ナノワイヤを通しての電子移動の制御
(研究課題番号 15350068)

平成 15 年度～平成 17 年度科学研究費補助金 (基盤研究(B)(2))
研究成果報告書

平成 18 年 3 月

研究代表者 木村 俊作
(京都大学 工学研究科 教授)

研究組織

平成 15 年 4 月～平成 16 年 3 月

研究代表者： 木村 俊作 (京都大学工学研究科教授)

研究経費

平成 15 年度 8,400 千円

平成 16 年度 2,100 千円

平成 17 年度 2,200 千円

計 12,700 千円

研究概要

超分子化学の発展により、“build-up”（ボトムアップ的）方式によるナノメートルサイズの精緻な構造を有する超分子集合体の調製法が進展し、更に高度な機能をもつ有機分子デバイス等の開発が現実味を帯びてきている。特に、電子移動を担う分子ナノワイヤの構築は重要であり、カーボンナノチューブや導電性ポリマーが検討されている。実際、これらの分子ナノワイヤを基板上に配線することやその伝導度測定等が最近可能となった。しかし、一段階進んでベクトルの電子移動を可能とする分子ナノワイヤの構築はまだ手つかずの状態である。一つの考えとして、分子内電荷移動が可能なユニットを組み込むことでダイオード特性を実現する試みがあるが、このユニットにより導電性が低下するのを免れない。そこで本研究では、1) ヘリックスポリペプチドの自己組織化膜により形成される強い電場の中に導電性ポリマーを固定化する、2) ヘリックスペプチドの外周に導電性ポリマーを巻き上げる、ことにより、ベクトルの電子移動が可能な分子システムの構築を行う。このベクトルの電子移動の動作原理は、ヘリックスペプチドではペプチド結合がヘリックス軸に沿って配向しているため大きなダイポールモーメント生じており、局所的に発生する約100万V/cmにも達すると見積もられる電場を利用することにある。上記1) では、このようなヘリックスペプチドを配向を揃えて基板表面上に垂直固定化することで強い電場を形成し、この場に導電性ポリマーを埋め込むことで基板法線方向でのベクトルの電子移動を実現する。上記2) では、導電性ポリマーがヘリックスペプチドに結合しているため、ポリマー単分子でベクトルの電子移動が可能であり、分子の配向を基板法線方向あるいは基板平面上に揃えることで、基板上任意の方向でのベクトルの電子移動が可能となる。このように、ヘリックスペプチドの大きなダイポールモーメントを利用することで、ベクトルの電子移動を可能とする分子システムを構築するのが本研究の目的である。

導電性ポリマーの開発と分子配線やその伝導度測定については、これまでに研究成果が多く集積されつつある。また、自己組織化膜を用いて電流方向を制御し、ダイオード特性を示す分子デバイスの開発も試みられている。しかし、分子が有するダイポールモーメントを利用して電子の流れを制御しようとする例はこれまでに報告されておらず、極めて独創的である。また、ヘリックスペプチド自己組織化膜による局所場の形成や究極的な単分子での電場形成を実現することを計画しており、他の分子デバイスと組み合わせる事が可能であることから、分子デバイスの機能を拡大するものとして有機エレクトロニクスへの貢献も大きいと期待され意義深い。

ヘリックスペプチドの電場により電子移動が加速されることが、光合成の活性中心での電荷分離過程で考えられている。この他、ヘリックスペプチドに結合した2つの官能基間での光励起電子移動がヘリックスペプチドのダイポールの影響を受けることが示されている。申請者は、光官能基を末端に結合したヘリックスペプチドを金表面上に固定化した自己組織化膜を用いて、光電変換システムを構築した。このシステムを用いて、ヘリックスペプチドの金基板上での向き（ダイポールの方向）を逆転することでアノード電流とカソード電流の間

の変換（光電流の流れる方向の制御）に既に成功している。これらはいずれも溶液系や分散系での観察であり、本研究のようにドライ系で分子の有するダイポールにより電子の流れを制御しようとする試みは初めてである。分子のダイポールを積極的に利用して新規な分子デバイスを構築しようとする試みは他にあまり例を見ず、ナノ構造での電子移動について新しい展開が予想され、長距離電子移動を理解する上でも有用な基礎的知見が得られるものと期待される。

これまでの背景

申請者は、本研究課題に関連して次の二つの科学研究費補助金を受けている。1) 基盤研究(B)(2)、平成12-14年、「配向したヘリックスペプチド薄膜の調製と機能発現」の課題名で研究経費として14,800千円。2) 特定領域研究(B)(2)、平成13-14年、「ヘリックス形成分子により電子移動を制御したレドックス系の開発」の課題名で研究経費として20,600千円。

1) では、シリンダー状の形状を有するヘリックスペプチドを、幾つかの種類の界面或いは基盤表面に配向を揃えて組織化する手法を確立し、これにより組織化薄膜の機能化について検討した。まず、配向の制御を空気/水界面で行った。一般に、ヘリックスペプチドを水表面に展開すると、ヘリックス軸を界面に横たえて配向する。この原因をヘリックスペプチドのダイポールと水中に生じるそのミラーイメージとの相互作用によるものと予想し、サブフェーズを水から水/メタノール (1/1 V/V) 混合溶液に変えて誘電率を低下させたところ、このサブフェーズ上ではヘリックスペプチドは垂直に近い配向をとるようになった。更に、金基板上でこの調製を繰り返して行うことにより、累積膜が調製可能となり、金基板上で垂直配向となる多層膜を得ることに成功した (Polymer, 43, 3533 (2002))。また、金基板上での安定なヘリックスペプチド累積膜を調製するため、ペプチド層間に水素結合が形成される分子設計を行い、1ポットで累積膜を得ることを考えた。N末端にウラシル基、C末端にジアミノトリアジン基をそれぞれ配置したペプチド分子を用いることで、C末端側を金基板に向け、垂直に近い配向をとる約5層のヘリックスペプチド累積膜の調製に成功した (Thin Solid Films, 393, 59 (2001))。一方、金基板以外に配向化したペプチド薄膜を作製する例として、合成石英板上へのヘリックスペプチドの固定化を試みた。シラン化剤を用いて石英板上にアミノ基を導入し、ヘリックスペプチドの末端にベンツアルデヒドを結合した誘導体との反応を行ったところ、良好に固定化されることが示された。基板表面への新しい固定化方法として意味があり、また、透明基板への固定化を可能とすることから、組織化膜の光機能化への応用を開くものと期待される。

垂直配向膜の機能について、まず、表面電位発生を解析した。ヘリックスペプチドをC末端側で金基板表面に固定化し、約5層累積した薄膜について表面電位を測定したところ、そのダイポールにより正の表面電位 (約500mV) の発生することが示された。C端で固定化した単分子膜でも同程度の正の表面電位発生が観測されたことより、金基板表面に形成される強い電場により、金基板からヘリックスペプチド薄膜へ電子の注入の起こる

ことが示唆された (Thin Solid Films, 393, 59 (2001))。次に、ヘリックスペプチドの末端にクラウンエーテルを結合した誘導体を合成し、金基板上に固定化して得られる単分子膜を用いて、金属イオンセンサーとしての機能を調べた。N末端で金基板に固定化し、表面にクラウンエーテルが規則正しく配列した単分子膜では、ヘリックスペプチドのダイポールによりクラウンエーテル部位の錯体形成能が高くなり、また、単分子膜のキャパシタンス変化よりイオン濃度を測定できることが示された。一方、C末端で金基板に固定化した単分子膜では、表面に位置するクラウンエーテル部位に金属イオンが捕捉されていなければイオンの単分子膜中への拡散が可能であり、水溶液中のレドックス種による電流を観測できた。しかし、この電流応答は、クラウンエーテル部位に金属イオンが捕捉されることにより消失し、イオン濃度に応じてスイッチングの起こることが示された (Biopolymers, 55, 391(2000))。このように、ヘリックスペプチドのダイポールの配向を制御することで、機能性超薄膜を得ることに成功した。

2) においては、ヘリックスペプチドを通しての電子移動の解析と、電子移動に及ぼすヘリックスダイポールの影響を評価することを目的とした。天然には、長距離電子移動を可能とするタンパク質が存在する。この機構には、through bond 説と through space (super exchange) 説が考えられているが、高い伝導度を示す共役系ポリマーと異なり、電子が分子全体にわたり非局在化することはない。しかしながら、片末端に光官能基を結合したヘリックスペプチドを金基板に固定化し、光電変換測定を行ったところ、ヘリックスペプチドは電子メディエーターとして機能し、更に、ヘリックスダイポールの向きの電子移動を促進していることを見出した (J. Am. Chem. Soc., 122, 2850 (2000))。そこで、ヘリックスペプチドの電子移動能を定量的に評価するため、フ

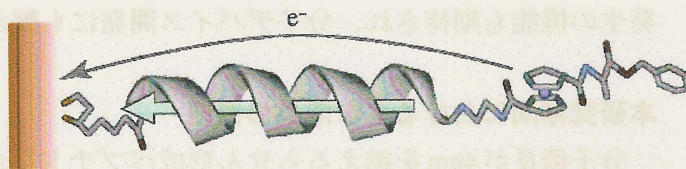


図1 フェロセンを結合したヘリックスペプチドを介しての金基板ヘリックスペプチド誘導体合成

フェロセンを片末端に結合したヘリックスペプチド誘導体を合成し、フェロセンから金基板への電子移動速度をクロノアンペロメトリーにより解析した (図1)。その結果、約 4nm の鎖長を介して電子移動の起こることが示された。更に、電子伝達能を表す指標、 β 、を求めたところ、共役系ポリマーと同程度の 0.3 の値となった。このように、ペプチド分子が電子メディエーターとなることを定量的に評価できた。ペプチド結合-水素結合の連鎖と分子間でホッピングの起こることが高い電子伝達能の原因と考えられる。更に、ドライ系でのペプチド分子の導電性について検討した。金基板上にヘリックスペプチドを固定化し、超高真空下、電流/電圧応答を scanning tunneling microscopy (STS) により解析した。3V 程度の高いバイアスを用いて STM 測定を行った後、STS 測定を行ったところ、ヘリックスペプチドの種類に応じて非対称な電流/電圧応答が観測され、ダイオードとしての特性を示した。これは、金基板とヘリックスペプチドとの結合部位、或いは、ヘリックスペプチドと探針との間にショットキーバリアが形成されたためと考えられる。このように、ヘリックスペプチドが自己組織化膜を形成すると、

電子メディエーターとして機能することを見出した。しかし、これは、上述したように分子間で起こる電子のホッピングの寄与が大きいためと考えられる。孤立した単一分子についての電子メディエーター機能は、電子の非局在性の観点から共役系ポリマーに一利あると考えられる。

これらの研究成果をふまえて、本研究では、電子メディエーターと、電子移動を制御する電場形成ユニットを、それぞれ得意とする分子に分担させ、それらを組み合わせることで、高い伝導度をもちながらその伝導度特性に非対称性が強く観測される導電性分子システムを構築することを考えた。例えば、ポリチオフエンをヘリックスペプチドの側鎖に結合し、共役系ポリマーがヘリックスロッドに巻き付くような構造を構築できると、ヘリックスペプチドのダイポールの方向への電子移動が、共役系ポリマーを介して促進されると期待される。また、このような分子システムでは、内在するダイポールモーメントにより、共役系ポリマーがダイポールを打ち消すように分極すると予想され、高い分子超分極率と相まって大きな非線形素子としても機能すると考えられる。このように、本研究により、共役系ポリマーの電子雲の広がり、ヘリックスペプチドのダイポールにより制御する指針が得られると期待され、分子の性質を変調できる新しい分子設計を提示できることから、「分子ダイポール工学」と名付けるべき新しい分野を開拓できると思われる。このような基礎研究として興味深いだけでなく、1方向への電子移動が促進される分子システムは、分子ダイオードとして機能するであろうし、らせん状共役系ポリマーを用いることで磁場発生の機能も期待され、分子デバイス開発にも繋がるものと期待される。

本研究期間における主な成果の概要

分子鎖長が4nmを越えるらせん形成ペプチドを合成し、金基板上に垂直配向で固定化し、電気化学的手法でヘリックスペプチドを介しての電子移動を測定した。この結果、ヘリックスペプチドが長距離電子移動のメディエーターとなること、ヘリックスペプチドのダイポールモーメントが電子移動速度に影響することを見出した。さらに、長距離電子移動は、電子ホッピング機構によることを提案した。

ヘリックスペプチドのダイオード特性に注目し、光電変換をヘリックスペプチドに組み込んだ。ここで、2種類の16量体ペプチド分子を金電極表面に固定化し、それぞれ異なる波長の光を吸収する官能基を結合した。一つのペプチド分子では、ダイポールが金基板方向に、他のペプチドでは逆方向に、それぞれ向いている。その結果、波長の違う光の照射で電流の方向が逆転する分子システムを開発できた。この分子システムでは、有機分子が1分子で電流の向きを決めていることから、分子フォトダイオードと名付けた。

ヘリックスペプチドをアルカンSAMに埋め、超高真空化でSTM観察することにより、単分子観察に成功した。ヘリックスペプチドの分子長は3nmから4nmであり、電子トンネリングでの観察の観点からヘリックスペプチドの電子メディエート能を

支持する結果でもある。さらに、ヘリックスペプチドのコンダクタンスを STM 観察において I - V 応答を調べて評価した。 I - V 応答には非対称性が観察され、ダイオード特性が認められた。とくに、ヘリックスペプチドの末端にフェロセン部位を導入した場合、この官能基が電子移動の中継点となり、ダイオード特性が強くなった。

ヘリックスペプチドを足場とし、ナフチル基を直線状に等間隔で配置することで、良好な電子移動システムを構築することに成功した。 3_{10} ヘリックス構造をとるペプチド分子において、3 残基毎にナフチルアラニンを配置すると、ナフチル基が等間隔でヘリックス軸に沿って配置される。この分子システムでは光高率な光電変換が観察された。また、ナフチル基間での電子ホッピングが認められ、その電子ホッピングの速度も見積もることができた。

Ala と Aib との交互配列を有するヘリックスペプチドは、鎖長が短い場合には 3_{10} ヘリックス、鎖長が長くなると α ヘリックスをとるようになる。従って、ある鎖長においては、両者のヘリックス構造が安定性において拮抗することになる。12 量体ペプチドを金基板上に固定化し、STM 観察を行ったところ、ヘリックスペプチドのイメージが、STM 走査時のバイアス電圧の極性に依存することを見出した。このことは、STM 観察時の電圧印加の向きによりヘリックスペプチドが 2 種類のヘリックス構造をスイッチしていることを意味しており、分子メモリに応用できることが示唆された。

【論文リスト】

1. T. Morita, S. Kimura, Long-Range Electron Transfer over 4 nm Governed by an Inelastic Hopping Mechanism in Self-Assembled Monolayers of Helical Peptides, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 8732-8733 (2003).
2. K. Kitagawa, T. Morita, M. Kawasaki, S. Kimura, Electric Properties of Self-Assembled Monolayers of Helical Peptides by Scanning Tunneling Spectroscopy, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **41**, 3493-3500 (2003).
3. F. Fujimura, M. Fukuda, J. Sugiyama, T. Morita, S. Kimura, Spontaneous Assembly Formation of Cyclic Dimer of β -Amino Acid in Water, *Chem. Lett.*, **33**, 810-811 (2004).
4. S. Yasutomi, T. Morita, Y. Imanishi, S. Kimura, A Molecular Photodiode System That Can Switch Photocurrent Direction, *Science*, **304**, 1944-1947 (2004).
5. K. Kitagawa, T. Morita, S. Kimura, Observation of Single Helical Peptide Molecule Incorporated into Alkanethiol Self-Assembled Monolayer on Gold by Scanning Tunneling Microscopy, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 15090-15095 (2004).
6. K. Yanagisawa, T. Morita, S. Kimura, Efficient Photocurrent Generation by Self-Assembled Monolayers Composed of 3_{10} -Helical Peptides Carrying Linearly Spaced Naphthyl Groups at the Side Chains, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 12780-12781 (2004).
7. H. Nishikawa, T. Morita, J. Sugiyama, S. Kimura, Formation of Gold Nanoparticles in Microreactor Composed of Helical Peptide Assembly in Water, *J. Colloid Interface Sci.*, **280**, 506-510 (2004).
8. N. Morino, K. Kitagawa, T. Morita, S. Kimura, Formation and Electronic Properties of Two-Dimensional PbS Nanostructure Composed of an α -Helical Peptide/Crown Ether Conjugate *Thin Solid Films*, **479**, 261-268 (2005).
9. I. Nakamura, H. Yoneda, T. Maeda, A. Makino, M. Ohmae, J. Sugiyama, M. Ueda, S. Kobayashi, S. Kimura, Enzymatic Polymerization Behavior Using Cellulose-Binding Domain Deficient Endogulucanase II, *Macromol. Biosci.*, **5**, 623-628 (2005).
10. K. Kitagawa, T. Morita, S. Kimura, Molecular Rectification of a Helical Peptide with a Redox

Group in the Metal-Molecule-Metal Junction, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 13906-13911 (2005).

11. J. Watanabe, T. Morita, S. Kimura, Effects of Dipole Moment, Linkers, and Chromophores at Side Chains on Long-Range Electron Transfer through Helical Peptides, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 14416-14425 (2005).

12. Y. Tada, T. Morita, J. Umemura, M. Iwamoto, S. Kimura, Photoresponsive Change of the Surface Potential Generated by Helical Peptide Self-Assembled Monolayers, *Polymer J.*, **37**, 599-607 (2005).

13. K. Kitagawa, T. Morita, S. Kimura, Electron Transfer in Metal-Molecule-Metal Junction Composed of Self-Assembled Monolayers of Helical Peptides Carrying Redox-Active Ferrocene Units, *Langmuir*, **21**, 10624-10631 (2005).

14. K. Kitagawa, T. Morita, S. Kimura, A Helical Molecule That Exhibits Two Length in Response to an Applied Potential, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **44**, 6330-6333 (2005).

15. S. Yasutomi, T. Morita, S. Kimura, pH-Controlled Switching of Photocurrent Direction by Self-Assembled Monolayer of Helical Peptides, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 14564-14565 (2005).

16. K. Kitagawa, T. Morita, S. Kimura, Electron Transport Properties of Helical Peptide Dithiol at a Molecular Level: Scanning Tunneling Microscope Study, *Thin Solid Films* in press (2005).

To gain further insight into the ET reaction in helical systems, we prepared SAMs from helical peptides carrying a redox-active group at the terminal, which are the simplest model for the polypeptide matrices seen in biological systems, and investigated the ET reaction occurring therein by electrochemical techniques. Two kinds of helical peptides, one carrying a ferrocene (Fc) moiety at the N-terminal end and a dithiolate group at the C-terminal end (Fc-L16SH, Figure 1) and the other, respectively, at the opposite terminal ends (SH-L16Fc, Figure 1), and their dithiolate counterparts without a Fc moiety were synthesized.

Previous studies have shown that smaller diameter helical helical peptides formed ordered monolayers on a gold surface with a parallel arrangement and vertical orientation.¹⁴ One distinctive point with these peptides is that the large dipole moment of the helix directs in an opposite way on gold for the Fc-containing peptides, the N-terminal patches of which contain the dithiolate group and the Fc moiety were designed to be the same. Despite other molecular aspects of the helical peptides, except the direction of the dipole moment are the same, the dipole effect on the ET reaction through a peptide monolayer can be examined clearly.

A gold substrate was immersed in an ethanol solution of the helical peptide to prepare SAM-modified substrate. The molecular orientation of the peptide SAMs was investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). As shown in Figure 2, the absorption at the amide I band (amide I absorption) gave the tilt angle of the helix with the surface normal (θ).¹⁵ 21°, 21°, 39°, and 25°, respectively, for the Fc-L16SH, SH-L16Fc, SH-L16SH, and SH-L16SH. These results indicate that the helical peptides were oriented on the gold surface with a parallel arrangement and vertical orientation.

These results indicate that the helical peptides were oriented on the gold surface with a parallel arrangement and vertical orientation.

Cyclic voltammetry (CV) was employed to investigate the reduction of the Fc moiety on the SAM-modified electrode in a 0.1 M HClO₄ aqueous solution. It was confirmed that an oxidized species was established in the cyclic voltammetry and the peptide monolayers were nearly free from defects (see Supporting Information). At potential scan rates (0.1–100 V/s), no peak was observed, suggesting the ET rate from the Fc moiety to gold is extremely slow. However, oxidative peaks were observed with the Fc-containing SAMs at the first scan when the cyclic voltammograms were recorded at a scan rate of 2 mV/s (Figure 3). These peaks are considered to be due to the oxidation of the Fc moiety because their peak potentials were about the same as that of the ferrocene derivative having two amide groups (BCE) in acetonitrile (see Supporting Information). The lack of the reduction peak is due to decomposition of the ferrocene derivative in a strong acidic medium after the first oxidation process,¹⁶ because the scan rate is too slow to reduce electrochemically the ferrocene in the lifetime. On the other hand, at a little lower scan rate (10 mV/s), anodic of oxidative and reductive peaks were observed even though they were slightly anodic (Figure 2b). The formal potentials obtained from a couple of the redox peaks were 0.413 and 0.431 V for the Fc-L16SH and SH-L16Fc SAMs, respectively. These values were nearly the same, suggesting that the Fc moiety would not experience