

3 辺をヘリックスペプチドとし、頂角にピレンを有する ヘリックストライアングルの合成と特性

京大院工 ○吉田健太郎・河村真一・森田智行・木村俊作

Helix triangle composed of helical peptides and pyrene units

Kentaro YOSHIDA, Shin-ichi KAWAMURA, Tomoyuki MORITA, and Shunsaku KIMURA

【緒言】

分子構造や、その集合体の構造の精密な制御は、化学における中心的な関心事である^{1),2)}。それは、生体システムの解明にも必要であり、新規な機能性分子材料の開発にも役立つ。この観点から、規則正しい多角形や多面体構造を、分子レベルで構築する、いわゆる、分子アーキテクチャーが大きな注目を浴びている。その手法として、遷移金属と多座配位子との配位結合を用いて、多角形、多面体構造を構築する手法がよく知られている。しかしながら、このような配位化学による方法は、対称性の高い構造の構築には優れているが、非対称な構造やキラルな構造の構築には適しておらず、また、構造の均一性や安定性にも問題がある。

一方、共有結合による分子アーキテクチャーもある。この方法では、分子が大きくなるにつれて合成が困難になるが、非対称な構造やキラルな構造も設計可能であること、構造が均一であること、共有結合による高い安定性をもつことなど、多くの利点がある。分子アーキテクチャーの目標は、単に規則正しい分子構造を構築することだけではなく、その分子構造特有の機能を発現させることができること、また、それらを組織化させて高次構造を形成できることが重要である。これらの実現には、共有結合による分子アーキテクチャーが適していると考えられる。

今回、我々は、分子アーキテクチャーの要素として、ヘリックスペプチドに注目した。ヘリックスペプチドは、規則正しい構造をもち、かつ分子設計の自由度が高く、また優れた自己組織化特性を有する。それだけではなく、規則正しく配列したアミド基による電子メディエーター機能、ダイポールモーメントによる電子移動の方向制御機能などの特性も有している³⁾。そこで、本研究では、ヘリックスペプチドを用いた新規な分子アーキテクチャーとして、ヘリックスペプチドとピレン誘導体からなる環状三角形分子「ヘリックストライアングル (HT30)」を設計・合成した (Figure 1)。本発表では、HT30 の合成、溶液中あるいは、基板上の単分子膜中における種々の分光測定結果について報告する。

【結果と考察】

1,8-アミノピレンカルボン酸の N 端にアラニン、C 端にアラニンと α -アミノイソ酪酸からなる交互配列 8 量体ペプチドを結合した 10 量体化合物を合成した。これを繰り返し単位として直鎖状 30 量体ペプチドを合成し、

両末端脱保護の後、環化縮合反応により HT30 を合成した。溶液中における吸収、蛍光スペクトル測定では、直鎖状の合成中間体との比較の結果、HT30 中の 3 つのピレン部位の間に基底状態、励起状態における電子的相互作用はないことがわかった。また、CD スペクトル測定の結果、HT30 のペプチド部位は 3_{10} ヘリックス構造をとっていることが示された。 3_{10} ヘリックス構造を仮定して、様々な初期構造について、分子力学法 MM2 計算と半経験分子軌道法 AM1 計算により、構造最適化した結果、目的とする三角形構造が最も安定な構造であることがわかった (Figure 1)。また、HT30 の溶液を気液界面に展開・圧縮することにより安定な単分子膜を調製できることがわかった。この単分子膜を垂直ディッピング法によって金基板、および石英基板上にトランスファーした。金基板上の単分子膜については、エリプソメトリーおよび赤外反射吸収スペクトル測定を行い、膜厚とペプチド部位の配向を調べた。石英基板上の単分子膜については、吸収、蛍光スペクトル測定を行い、ピレン部位の電子状態と分子占有面積を調べた。その結果、HT30 分子は、実際に構造最適化で得られたような三角形構造をとっており、表面に対して水平な配向で密にパッキングした単分子膜を形成していることが明らかになった。また、凝集状態にある単分子膜中においても、溶液中と同様に、ピレン部位は隣接相互作用のない単独の電子状態を有することがわかった。

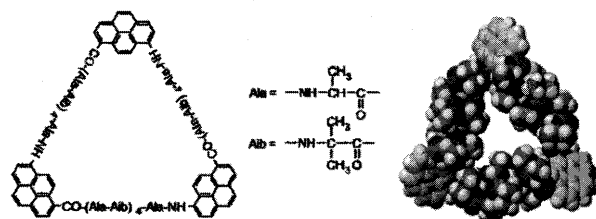


Figure 1. Chemical structure (left) and optimized geometry (right) of the helix triangle HT30.

【参考文献】

- 1) Lehn, J. M. *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*; VCH: Weinheim, Germany, 1995.
- 2) Fujita, M.; Ogura, K. *Coord. Chem. Rev.* 1996, **148**, 249-264
- 3) Yasutomi, S.; Morita, T.; Imanishi, Y.; Kimura, S. *Science* 2004, **304**, 1944-1947.