

ロイシンファスナーおよび側鎖の分子自己凝集性に与える影響

日大生産工(院) 角田 洋幸 日大生産工・JST PRESTO 長谷川 健
千葉大教育 山田 哲弘

1. はじめに

有機材料はその分子設計の自由度が高く、多様で有用な物性を期待できるという特長をもつ。そのため、有機 EL 素子の開発に代表されるように、有機化合物を用いた機能性薄膜材料の研究が、近年数多く報告されている。

そうした中、共有結合ではない複数の分子間相互作用によって分子集合系を構築する両親媒性分子が、山田らによって設計・合成された¹⁾。この分子は、分子中にオリゴロイシンを含み、分子間で水素結合とロイシンファスナーという超分子的な分子間相互作用が互いに垂直な2つの方向に相関し、これにより機械強度に優れた薄膜を形成するという設計がされている。実際、クロロホルム溶液からキャストし、圧縮・加熱処理した薄膜は、共有結合でモノマーが結合した高分子薄膜でないにもかかわらず折り曲げられるというユニークな特徴を示した。

筆者らはこれまでに、テトラロイシンを含む両親媒性分子を水面上で圧縮すると、ロイシンファスナーがかみ合うことを、赤外多角入射分解分光法(MAIRS)²⁾によって捉えることに成功している。

本研究では、オリゴロイシンを含む異なる化学構造を持つ4種類の類似分子をキャスト薄膜化し、それらの薄膜中での膜分子の凝集構造の違いを検討した。

2. 実験

山田らにより合成された一連のオリゴロイシンを含む両親媒性分子(図1)をクロロホルム溶液とし、赤外エレメント(半球型ゲルマニウム)上にキャストした。このキャスト膜の赤外スペクトルを、入射角 50° で一回

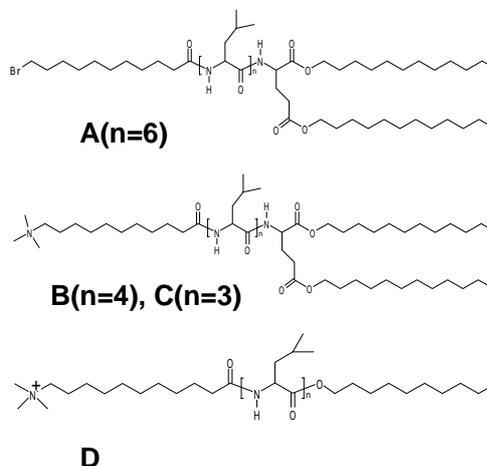


図1 オリゴロイシンを含む両親媒性分子の化学構造。これらの構造を、以下のように略称する；A: N^+ -Leu6-Glu, B: N^+ -Leu4-Glu, C: N^+ -Leu3-Glu, D: N^+ -Leu3。

反射による赤外内部全反射分光法(ATR法)により、非偏光で測定した。検出器にはHgCdTe(MCT)検知器を用い、500回積算を行い、分解能は 4 cm^{-1} 、変調周波数は60 kHzとした。

3. 結果と考察

膜分子の種類による β シート構造の様式の制御

これまでに報告されたオリゴロイシンを含む両親媒性分子の種々の薄膜では、分子間でのアミド基同士の水素結合により、 β シート構造を形成することがわかっている。この β シート構造の様式には、大別して平行型と逆平行型がある。このような β シート構造の様式の違いは、膜分子の自己凝縮過程の違いを反映したものと考えられる。したがって、 β シート構造の様式(平

Influence of Leucine Fastener and Residual Chains on Molecular Self-Assemblies

Hiroyuki KAKUDA, Takeshi HASEGAWA,
and Norihiro YAMADA

行, 逆平行) を制御できれば, 薄膜中の膜分子密度や構造欠陥を制御できると考えられる.

本研究では, ロイシン数の異なる種々の両親媒性分子 (図 1) をクロロホルム溶液から半球 Ge の底面にキャストし, そのキャスト膜の ATR スペクトルから, 薄膜中で自己凝縮により形成される β シート構造の様式の違いを検討した.

図 2 は, その ATR スペクトルであり, 表 1 に主なピーク位置をまとめた. まず図 2 の A, B, C によると, アミドバンドが 1630 cm^{-1} および 1690 cm^{-1} 付近に現れている. これらの波数は, おおむね逆平行 β シート構造が形成されていることを示唆する. また, 分子中に含まれるロイシン残基の数が増えるとともに, 1630 cm^{-1} 付近のバンドは低波数シフトし, 1690 cm^{-1} 付近のバンドは高波数シフトした. アミドバンドは, 分子間でアミド基間の水素結合によって逆平行 β シート構造, 平行 β シート構造, β ターン構造, α ヘリックス構造となるにしたがって, およそ $1630\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ まで高波数シフトすることが知られている³⁾. これは, ペプチド鎖部分の屈曲性の増加と相関があると考えられる. こう考えると, 図 2 の結果は, ロイシン残基の増加とともに, オリゴロイシン部分の屈曲性が減り, より強固な逆平行 β シート構造が形成されていることを示唆する. また, このような逆平行 β シート構造では, N 末端側に結合した 2 本のアルキル鎖と C 末端側の 1 本のアルキル鎖が交互に並ぶため, 分子は平行 β シート構造に比べてより密に充填すると考えられる.

一方, ロイシン残基の増加とともに分子全体が疎水的になることを考えると, 比較的誘電率の高いクロロホルム溶媒中では, よりロイシンを多く含む分子ほど, 互いに分子中の疎水性部分を接触させて強く凝集し, 熱力学的により安定な状態になると考えられる.

したがって, 図 2 の結果は, ロイシン残基をより多く含んだ疎水的な膜分子ほど, クロロホルム溶媒中で, よりアルキル鎖の充填度の高く, ペプチド部分の屈曲性の小さい逆平行 β シート構造をとり, この構造がキャスト膜の構造に反映したと考えられる.

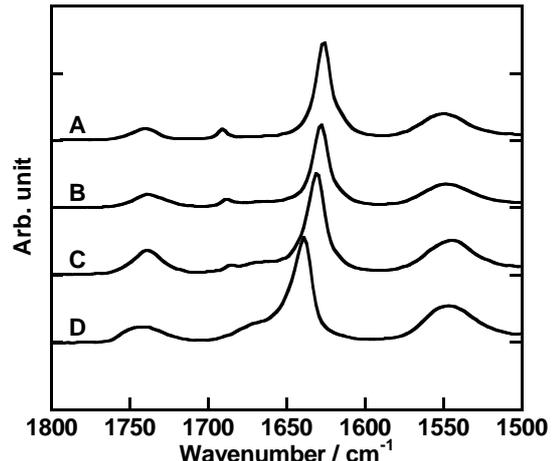


図 2 オリゴロイシンを含む種々の両親媒性分子 (図 1) のクロロホルム溶液からの Ge 基板へのキャスト膜の ATR スペクトル.

A; Br-Leu6-Glu, B; N⁺-Leu4-Glu,
C; N⁺-Leu3-Glu, D; N⁺-Leu3,

表 1 図 2 の ATR スペクトルに現れたアミドバンドの波数.

	A	B	C	D
波数/ cm^{-1}	1691, 1627	1688, 1628	1631, 1685	1639

一方, 図 2 中の D を見ると, アミドバンドが 1639 cm^{-1} に現れ, N⁺-Leu3 の半球 Ge 上のキャスト膜が, 平行 β シート構造を形成していることを示唆した. しかも, 平行 β シート構造を示唆する通常の波数 1635 cm^{-1} よりも高波数に現れているため, 分子中のペプチド部分はかなり屈曲した形態をしていると考えられる. このことは, N⁺-Leu3 は, アルキル鎖の数が N⁺-Leu3-Glu よりもアルキル鎖が 1 本少なく, 疎水性が弱まったためと考えられ, 上記の議論を支持している.

以上から, β シート構造の様式は, 分子中のロイシン残基の数と溶媒の誘電率により制御可能であることが示唆された.

4. 参考文献

- 1) N. Yamada, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, (2003), p. 5496.
- 2) T. Hasegawa, *J. Phys. Chem. B*, **106**, (2002), p. 4112.
- 3) J. Bandekar, *Biochem. Biophys. Acta*, **1120**, (1992), p. 123.