

学位論文題名

Self-assembly Process, Structure and Electron Transfer
Property of Peptide Monolayer on Gold Surface

(金表面でのペプチド単分子層の自己組織化過程, 構造及び電子移動特性)

学位論文内容の要旨

高度に構造・機能制御した分子を固体表面上に修飾することはセンサーや分子素子などのデバイス開発に重要である。固体表面上に自発的に形成される化学結合を用いて、機能分子を配列・固定させる自己組織化 (Self-assembling) 法によって安定な機能性表面が創成可能である。自己組織化法ではチオール (-SH) 基やトリメトキシシリル (-Si(OCH₃)) 基などの結合性官能基を持った長鎖アルキル分子を表面原子と反応させ、共有結合を形成させるとともにアルキル鎖間の相互作用により、配向性の高い単分子層を構築する。チオールの自己組織化単分子層 (Self-assembled monolayer、SAM) を利用した固体表面の機能化に関する研究が最も活発に行われている。高い機能を持った SAM を形成する為には、形成過程、形成分子層の構造及び機能について充分理解する必要がある。

本研究ではアルカンチオール及びペプチド SAM の形成過程及び構造とフェロセン基を末端に持つペプチド SAM の電子移動特性について、還元脱離法、サイクリックボルタンメトリー、エリプソメトリー、全反射赤外分光法及び電気化学水晶振動マイクロバランス法などを用い検討を行った。

本章は六章で構成されている。

第1章では、Au 電極上におけるアルカンチオール、及びペプチド自己組織化単分子層の構造、形成過程、電子移動特性などのこれまでの研究背景について述べ、さらに還元脱離法、赤外分光法、及びエリプソメトリー法の背景について述べた。

第2章では、本研究で使用した Au(111)基板の作成法、ペプチド分子の合成法、自己組織化単分子層の作成法、電気化学、赤外分光、エリプソメトリー及び電気化学水晶振動マイクロバランスの測定システム、測定条件、セルなどについて述べた。

第3章では、非常に広い範囲の濃度及び温度条件下での金(111)基板上へのデカンチオール SAM の形成過程について還元脱離法により詳細に調べた。デカンチオールの Au(111)基板への形成は物理吸着、ついで化学吸着の二つの過程で成ること、また、濃度が低い場合には物理吸着が、濃度が高い場合には化学吸着が律速段階であることを明らかにした。

第4章では、溶媒によって異なる構造を持つポリプロリン分子について、Au 基板への自己組織化過程を、還元脱離法、エリプソメトリー法、全反射赤外分光法によって詳細に調べた。アルカンチオール SAM の場合と同様、吸着量は吸着初期に非常に早く増加し、最初の 10 分間で飽和吸着率の 90%に達した。その後、吸着量はゆっくりと増加し、長い時間を経て飽和吸着量に達した。還元脱離ピーク位置もアルカンチオール SAM の場合と同様、浸漬時間と共に負電位側にシフトし、ペプチド鎖間の相互作用が増加している事を示している。この変化は吸着量の変化に比べてゆっくりしており、60 分まで明らかな変化を示した。この事は吸着量の増加よりも配向性の増加している時間がかかる事を意味している。最終的な還元脱離ピーク位置は-0.9 V であった。これはペンタンチオール (C5SH) の脱離位置に相当し、ペプチド間の相互作用がアルキル鎖間のそれに比べて弱いことを示している。エリプソメトリーと赤外分光測定により、分子は吸着初期には基板に横たわっており、浸漬時間の増加と共に徐々に配向性がよくなり、最終的にはポリプロリン軸が表面垂直方向に対し、32° 傾いた高度に配向した分子層が構築されたことが確認された。

第5章では、フェロセン基を末端に修飾した種々の長さを持つポリプロリン分子を Au(111)基板に構築し、SAM の電子移動特性を調べた。サイクリックボルタンメトリー法により電子移動速度を決定し、電気化学水晶振動マイクロバランス法により電子移動過程に伴う質量変化を調べた。酸性条件下でのフェロセンの還元ピークは、対イオンの解離の遅れによる不可逆な性質を示した。フェロセンの酸化ピークの走査速度の依存性から、電子移動速度を決定し、トンネリング電流の減衰係数 β は 0.1 で、ポリプロリン分子層が速い電子移動特性を持つことが分かった。

第6章では、本研究で得られた結果を総括し、今後の展開について述べた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 魚 崎 浩 平

副 査 教 授 喜 多 村 昇

副 査 教 授 坂 口 和 靖

副 査 教 授 嶋 津 克 明 (大学院環境科学院)

学 位 論 文 題 名

Self-assembly Process, Structure and Electron Transfer Property of Peptide Monolayer on Gold Surface

(金表面でのペプチド単分子層の自己組織化過程、構造及び電子移動特性)

高度に構造・機能制御した分子を固体表面上に修飾することはセンサーや分子素子などのデバイス開発に重要である。固体表面上に自発的に形成される化学結合を用いて、機能分子を配列・固定させる自己組織化 (Self-assembling) 法によって安定な機能性表面が創成可能である。自己組織化法ではチオール ($-SH$) 基やトリメトキシシリル ($-Si(OCH_3)_3$) 基などの結合性官能基を持った長鎖アルキル分子を表面原子と反応させ、共有結合を形成させるとともにアルキル鎖間の相互作用により、配向性の高い単分子層を構築する。チオールの自己組織化単分子層 (Self-assembled monolayer, SAM) を利用した固体表面の機能化に関する研究が最も活発に行われている。高い機能を持った SAM を形成する為には、形成過程、形成分子層の構造及び機能について充分理解する必要がある。申請者はこのような観点からアルキルチオール及びペプチド SAM の形成過程及び構造とフェロセン基を末端に持つペプチド SAM の電子移動特性について、還元脱離法、サイクリックボルタンメトリー、エリプソメトリー、全反射赤外分光法及び電気化学水晶振動マイクロバランス法などを用いて検討を行っている。

本論文は六章で構成されている。

第 1 章では、Au 電極上におけるアルキルチオール及びペプチド自己組織化単分子層の構造、形成過程及び電子移動特性などのこれまでの研究例について総括し、本研究で用いた実験手法のうち還元脱離法、赤外分光法及びエリプソメトリー法の背景について述べている。

第 2 章では、本研究で使用した Au(111)基板の作成法、ペプチド分子の合成法、自己組織化単分子層の作成法、電気化学、赤外分光、エリプソメトリー及び電気化学水晶振動マイクロバランスの測定システム、測定条件、セルなどについて詳しく述べている。

第 3 章では、非常に広い範囲の濃度及び温度条件下での金(111)基板上へのデカンチオール SAM

の形成過程について還元脱離法により詳細に調べている。デカンチオールの Au(111)基板への形成は物理吸着、ついで化学吸着の二つの過程で成ること、また、濃度が低い場合には物理吸着が、濃度が高い場合には化学吸着が律速段階であることを明らかにしている。これらの成果は現在非常に活発に研究が行われている自己組織化単分子層の形成過程について新しい知見を与えるものである。

第4章では、溶媒によって異なる構造を持つポリプロリン分子について、Au 基板上への自己組織化過程を還元脱離法、エリプソメトリー法、全反射赤外分光法によって詳細に調べている。アルキルチオール SAM の場合と同様、吸着量は吸着初期に非常に早く増加し、最初の 10 分間で飽和吸着率の 90%に達した後、ゆっくりと増加し、長い時間を経て飽和吸着量に達することを見いだしている。一方、還元脱離ピーク位置もアルキルチオール SAM の場合と同様、浸漬時間と共に負電位側にシフトしており、ペプチド鎖間の相互作用が時間とともに増加している事を示している。しかし、この変化は吸着量の変化に比べてゆっくりしており、吸着量がほぼ飽和に到達してからも変化が続いた。この事は吸着量の増加よりも配向性の増加に要する時間が長くなる事を意味している。最終的な還元脱離ピーク位置は-0.9 V とアルキルチオール SAM では、ペンタンチオール (C5SH) の脱離位置に相当し、ペプチド間の相互作用がアルキル鎖間のそれに比べて比較的小さいことを示している。さらにエリプソメトリーと赤外分光測定により、水中あるいはメタノール中での吸着過程を分子論的に追跡し、ポリプロリン分子は溶液中の構造を保ったまま吸着することおよび初期には基板に横たわっており、浸漬時間の増加と共に徐々に配向性がよくなり、最終的にはポリプロリン軸が表面垂直方向に対し、32°傾いた高度に配向した分子層が構築されることを明らかにしている。さらに、水中あるいはメタノール中で形成したポリプロリン SAM について溶媒を入れ替えると、交換後の溶媒中での構造に転換するが、その程度は水→メタノールの方が、その逆より大きいことも示している。以上の結果は機能性 SAM として注目されているペプチド SAM の高機能化に不可欠な形成過程の制御に対して非常に重要な結果である。

第5章では、フェロセン基を末端に持つ種々の長さのポリプロリン分子を Au(111)基板上に構築し、サイクリックボルタンメトリー法によりフェロセンの酸化ピークの走査速度の依存性から電子移動速度を決定し、電気化学水晶振動マイクロバランス法により電子移動過程に伴う質量変化を調べ、SAM の電子移動特性を議論している。電子移動速度の分子長依存性から求めたトンネリング電流の減衰係数 β は 0.1 \AA^{-1} と非常に小さく、ポリプロリン分子層が速い電子移動特性を持つことを見いだしている。

第6章では、本研究で得られた結果を総括し、今後の展開について述べている。

以上本研究は固体表面への機能性分子層の構築という物理化学的にもまた材料化学的にも重要な課題について、種々のその場測定手法を駆使して分子層形成過程及び構造を明らかにするとともに、ペプチド SAM の電子移動特性に関する新知見を得たものであり、その貢献は大なるものがある。関連原著論文は1編あり、英文で国際誌に掲載されている。よって審査員一同は、申請者が北海道大学博士(理学)の学位を授与される資格があるものと判定した。