

氏 名	北 川 和 哉
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2833 号
学位授与の日付	平 成 19 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 材 料 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Investigations on Electronic Properties Based on α -Helical Peptides at a Single Molecular Level (α -ヘリックスペプチドに基づく電子特性の単一分子レベル研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 木 村 俊 作 教 授 瀧 川 敏 算 教 授 田 中 一 義

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、様々ならせん形成ペプチドを設計・合成し、金基板上に配向固定化し、STM観察による単一分子レベルでのコンダクタンス等について検討した研究結果をまとめたものであって、序章、六章および結語からなっている。得られた主な成果は次の通りである。

第一章では、ヘリックスペプチドが有する優れた分子集合特性を利用し、硫化鉛のナノ構造体の調製を行い、ナノ構造体でのバンドギャップの大きさを検討している。このため、クラウンエーテル部位をC末端側に有するL-バリンと α -アミノイソ酪酸の交互配列からなるヘリックスペプチド24量体を合成し、鉛イオン水溶液の気/液界面上に単分子膜を調製すると同時に錯体形成させ、その単分子膜を基板表面に移しとっている。基板を硫化水素ガスに暴露させることで鉛イオンを硫化鉛へ転化している。分光学的手法およびSTM観察によりヘリックスペプチドと硫化鉛からなるナノ構造体の形成を確認している。また、電流-電圧特性を測定したところ、硫化鉛のナノ構造体由来する大きなバンドギャップを確認している。

第二章では、長鎖ヘリックスペプチドとアルカンチオールからなる混合単分子膜を金基板表面上に調製し、STMを用いた単一分子観察を行っている。単一あるいは少数の有機分子の電気特性をSTMにより解析する場合、マトリックスとしてアルカンチオールの単分子膜を用い、対象とする有機分子を分散させる方法がとられる。そこで、N末端側にチオフェニル基を有するL-ロイシンと α -アミノイソ酪酸の交互配列12量体、16量体からなるヘリックスペプチドを用い、金-硫黄結合により金基板表面上に自己組織化単分子膜を調製している。あらかじめ調製したドデカンチオールの自己組織化単分子膜中にペプチド分子を挿入し、混合単分子膜を調製したところ、ドデカンチオール単分子膜の膜構造を乱すことなく、ペプチド分子が固定化されることを明らかにしている。超高真空中でSTMを用いて混合単分子膜の表面観察を行い、ドデカンチオール単分子膜の欠陥領域に突出したペプチド分子を観察し、ペプチド数分子からなるヘリックスバンドル構造を形成していることを明らかにしている。STM観察により、分子長3～4 nmの長鎖ヘリックスペプチドを介した長距離電子移動が起こることを示している。

第三章では、N末端側あるいはC末端側にチオフェニル基を有する2種類のヘリックスペプチド12量体/ドデカンチオールの混合単分子膜を調製し、STM観察中に見られるヘリックスペプチドの明滅現象を解析している。ヘリックスペプチドの見かけの高さは二つの状態を示し、STM観察におけるバイアス電圧の極性を変えることによりとりえる状態を制御できることを明らかにしている。二つの状態はそれぞれヘリックスペプチドの α -ヘリックス、 3_{10} -ヘリックス構造であり、ヘリックスペプチドの有する大きなダイポールモーメントと外部電場との相互作用の結果、構造変化が誘起される事を示している。

第四章では、N末端側にチオフェニル基を有する2種類のヘリックスペプチド16量体およびドデカンチオールの金属-分子-金属接合内での電流-電圧特性をSTMにより解析している。L-ロイシンと α -アミノイソ酪酸の交互配列からなる単純なヘリックスペプチドとドデカンチオールの電流-電圧特性は簡易トンネリングモデルに従い、ヘリックスペプチドが電

子移動媒体として飽和アルキル鎖より優れていることを示している。一方、C末端側にフェロセン部位を導入したヘリックスペプチドの場合、負のバイアス電圧下でより導電性が高くなる整流性を示すことを明らかにしている。また、ヘリックスペプチドに導入されたフェロセン部位が金属-ペプチド界面での電子移動に大きく寄与していることを示している。

第五章では、フェロセン部位の数・配置が異なる3種類のヘリックスペプチド12量体を合成し、フェロセン部位の配置が電流-電圧特性に与える影響を検討している。両末端にフェロセン部位を有するヘリックスペプチドは、フェロセン部位を全く有さないヘリックスペプチドに比べ電流応答が大きく増加することを見出している。しかし、ペプチド分子鎖の中央付近に導入したフェロセン部位は電流-電圧特性に大きな影響を与えないことを観察している。以上の結果より、金属電極近傍に配置されたフェロセン部位が金属-ペプチド界面での電子移動を加速させる重要な役割を果たすこと、官能基の適切な配置が金属-分子-金属接合での分子コンダクタンスに大きな影響を与えることを明らかにしている。

第六章では、分子両末端が金-硫黄結合により化学結合した金基板-ペプチド-金ナノ粒子接合を調製し、接合内のペプチド分子の電流-電圧特性を解析している。C末端側、N末端側それぞれに、異なる保護基を有するチオフェニル基を導入したヘリックスペプチド12量体を合成し、あらかじめ調製したドデカンチオール自己組織化膜中に片末端側の保護基を除去したペプチド分子を挿入し、ついで他末端側の保護基を除去した後、金ナノ粒子と結合させて混合単分子膜を調製することに成功している。得られた混合単分子膜を超高真空中でSTM観察すると金ナノ粒子がヘリックスペプチドを介して表面に固定されていることを示している。そこで金ナノ粒子上にSTM探針を接触させ、電流-電圧特性を測定したところ整流性を示すことを見出している。ヘリックスペプチドが有するダイポールモーメントによる電子移動の加速効果によることが原因として説明している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、分子デバイスの創成を目的とした単一分子レベルでの電子特性の解析に関する研究の一環として、様々ならせん形成ペプチドを設計・合成し、金基板上に配向固定化し、STM観察による単一分子レベルでのコンダクタンス等について検討した研究結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. クラウンエーテル部位を有する長鎖ヘリックスペプチドを用いて、鉛イオン/ペプチド複合単分子膜を調製し、硫化鉛ナノ構造体を得ることに成功した。また、硫化鉛ナノ構造体に由来する大きなバンドギャップを確認した。

2. 長鎖ヘリックスペプチドとアルカチンチオールからなる混合単分子膜を金表面上に調製し、STMを用いた単一分子観察を行った。分子長3～4 nmの長鎖ヘリックスペプチドを介した長距離電子移動が起こることを示した。

3. ヘリックスペプチド12量体/ドデカンチオールの混合単分子膜を調製し、STM観察において、ヘリックスペプチドのらせん構造のスイッチに基づく明滅現象を見出した。また、ヘリックスペプチドのダイポールと外部電場との相互作用の結果、構造変化が誘起されることを示した。

4. 2種類のヘリックスペプチド16量体およびドデカンチオールの金属-分子-金属接合内での電流-電圧特性をSTMにより解析した。測定値を理論と照合することにより、ヘリックスペプチドの電子メディエート機能を評価した。

5. フェロセン部位の数・配置が異なる3種類のヘリックスペプチド12量体を合成し、電流-電圧特性に与える影響を検討した。電極近傍に配置されたフェロセン部位が金属-ペプチド界面での電子移動を加速させる重要な役割を果たすことを示した。

6. 分子両末端が金-硫黄結合により化学結合した金基板-ペプチド-金ナノ粒子接合を調製し、接合内のペプチド分子の電流-電圧特性を解析した。ヘリックスペプチドが有するダイポールによる電子移動の加速効果を認め、これに基づくと考えられる整流現象を見出した。

以上要するに、本論文は、「らせん形成ペプチドを金電極上に分子組織化し、その電子特性の解析を通して、新規分子デバイスへの応用の可能性を示す非常に重要な成果」であり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成19年3月27日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。