

表面グラフト化ポリペプチド薄膜の分子構造転移に伴う マクロ配向構造と表面電気特性

東工大物質 ○古屋 秀峰・細川 和穂・松園 拓人・梁 曉斌・安藤 慎治・中嶋 健

<緒言>

アミノ酸がペプチド結合によって繋がったポリペプチドは、主鎖が分子内水素結合によりらせん構造を形成し、ペプチド結合の双極子モーメントにより、大きな分子分極を発現する。したがって、主鎖らせんがマクロに集合配向することにより、圧電性や電子輸送性などの多様な電気特性が発現・増幅すると考えられ、電子デバイスの開発が期待されている。また、ポリペプチドの一種であるポリアスパルテートは温度変化に応じて、主鎖らせんの巻き方向や周期構造が変化する特異性を有し、分子構造転移に起因する電気物性変化が期待される（図1）。例えば約 140 °C で右巻き α -ヘリックス (α_R) から左巻き π -ヘリックス (π_L)へ不可逆的にらせん反転するポリ(β -フェネチル L-アスパルテート) (PPLA)の面内配向フィルムは、反転前後においてずり圧電値の符号が反転することが報告されている¹⁾。本研究ではポリアスパルテートの表面グラフト化薄膜を合成し、主鎖らせんの分子構造転移が及ぼすマクロな表面垂直配向構造への影響を温度可変多角入射分解赤外分光法 (VT MAIRS FT-IR)を用いて詳細に検討した。また、表面配向構造によって誘起される表面電気特性について、ケルビンプローブフォース顕微鏡 (KPFM)観察、およびコンダクティブ AFM 観察を行い、ミクロな主鎖らせん構造および構造転移との相関性を調べた。

<実験>

シランカップリング剤を用いて、重合開始点であるアミノ基を Si 基板表面に修飾した。 β -フェネチル、またはフェニルプロピル L-アスパルテート N-カルボキシ無水物(NCA)を加熱蒸発させて、蒸着重合を行い、C 末端を基板上に固定した表面グラフト化 PPLA または 3PLA 薄膜を作製した（図2）。また、らせん反転後の垂直配向構造を維持・制御するために、ポリ(β -デシル L-アスパルテート) (PDLA)とのブロック共重合体 (PPLA-*b*-PDLA および 3PLA-*b*-PDLA) 薄膜を合成した。得られた試料は、良溶媒に浸した直後に貧溶媒に浸す操作を行い、主鎖らせんを垂直配向させた。VT MAIRS FT-IR 測定は日本分光製 JASCO FT-IR-6100 を用い、入射角を 9° から 44° まで 7° ずつ変化させながら測定した。KPFM 観察は Bruker 製 MultiMode 8 を用い、PeakForce KPFM モードで測定を行った。

<結果・考察>

温度可変 FT-IR 測定により表面グラフト化ポリアスパルテート薄膜の二次構造を解析した。アミノ基の特性吸収バンド波数の帰属解析から、すべてのポリアスパルテート薄膜は室温で α_R -ヘリックス構造を形成していることが分かった。

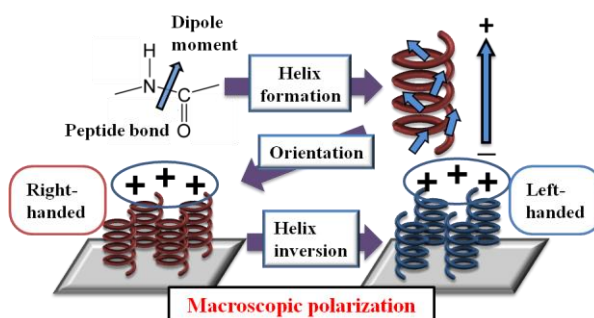


Fig. 1. Schematic diagram of helix transition and macroscopic polarization generated by assembly orientation of helix on substrates.

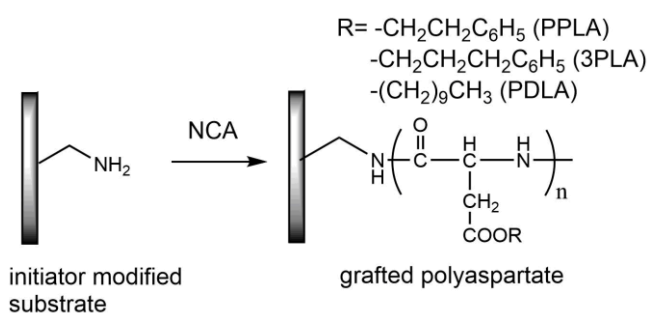


Fig. 2. Chemical structure of the surface-grafted polyaspartates films.

Orientation Structure and Electrical Properties of Surface-grafted Polypeptide Thin Films Exhibiting Molecular Structure Transition

Hidemine Furuya, Kazuho Hosokawa, Takuto Matsuzono, Xiaobin Liang, Shinji Ando, and Ken Nakajima

(School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-S1-20 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8550, Japan)

Tel & Fax: +81-3-5734-2806, E-mail: hfuruya@polymer.titech.ac.jp

昇温および降温過程の測定結果により、PPLA は 140°C で π_L -ヘリックスへの不可逆な転移を示し、3PLA は可逆的な右巻き⇄左巻き α -ヘリックスの反転挙動を起こすが明らかとなった。また、PDLA とブロック化した PPLA-*b*-PDLA は、ホモポリマーのらせん反転挙動と同様な挙動を示した。3PLA-*b*-PDLA では、不可逆的ならせん反転を示す PDLA ブロック鎖の影響は受けないで、3PLA ホモポリマーの挙動と同様に可逆的に主鎖らせん反転する部分が存在した。

温度可変 MAIRS FT-IR 測定において、面外方向の amide I と amide II の吸収バンドの吸収強度比から基板に対する主鎖らせん軸の垂直配向度 S を算出した。PPLA-*b*-PDLA の場合、室温においては α_R -ヘリックスの垂直配向度 S が 0.91 となり、主鎖は高度に垂直配向していることがわかった。また、160°C まで昇温すると、主鎖らせんが反転し π_L -ヘリックスを形成していて、冷却後の室温における垂直配向度 S は 0.60 であった。この結果から分子構造転移が起きても、マクロな垂直配向構造は、ほぼ維持されていることが明らかとなった。

図 3 に、3PLA と 3PLA-*b*-PDLA の温度可変 MAIRS FT-IR 測定により得られた主鎖の垂直配向度 S の温度依存性を示した。3PLA と 3PLA-*b*-PDLA とともに、らせん反転前の配向度は 0.95 以上であり、主鎖らせんが基板に対してほぼ完全に垂直配向していることが分かった。一方、可逆らせん反転後の配向度は 3PLA-*b*-PDLA が 0.68、3PLA が 0.28 であった。したがって、3PLA は可逆的ならせん反転により主鎖の垂直配向が崩れてしまうが、3PLA-*b*-PDLA はらせん反転後も PDLA の側鎖間相互作用により垂直配向は維持されることが分かった。

図 4 に PPLA-*b*-PDLA の KPFM 観察結果を示した。高度に垂直配向した α_R -ヘリックスの起伏の大きい表面凹凸形状が見られた。図 4 の中に示した一部の場所の同じ位置における基板高さと電位を比較すると、表面凸領域においては高い正の表面電位が観測され、表面凹凸と電位の大きさに相関があることが分かった。これは集合的に垂直配向した主鎖らせんの正の分極電荷が反映されていると考えられる。

図 5 に、表面の高さに対する表面電位値をらせん反転前後のそれぞれの場合について示した。らせん反転前後のどちらも、高さに比例して表面電位が大きくなることがわかった。また、表面電位値を一次関数として回帰解析を行い、得られた表面電位の高さに関する変化量を比較すると、 π_L -ヘリックスにおける値が α_R -ヘリックスの時の値よりも小さいことが明らかになった。これは主鎖が π_L -ヘリックスへ転移することにより、主鎖らせんの分子分極が減少することにより起因していると考えられる。 α_R -ヘリックスと π_L -ヘリックスのらせん周期構造は、それぞれ 18 残基 5 回転と 17 残基 4 回転であり、この周期構造の違いに起因する分極量と一致することが明らかとなった。

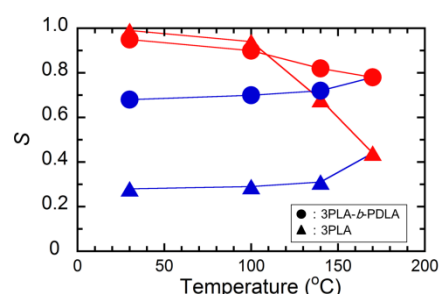


Fig. 3. Temperature dependence of helix orientation order S of 3PLA-*b*-PDLA and 3PLA: red and blue symbols indicate heating and cooling process, respectively.

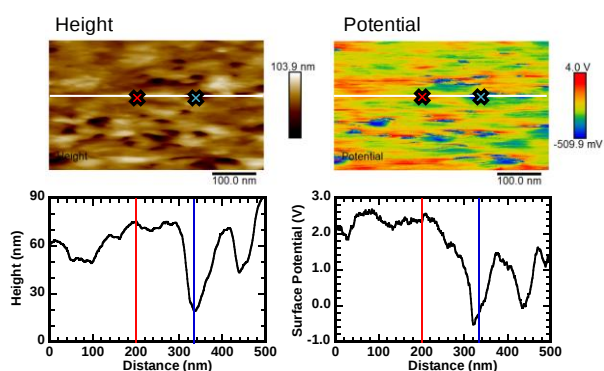


Fig. 4. The surface height and potential mapping images of vertically oriented PPLA-*b*-PDLA forming α_R -helix.

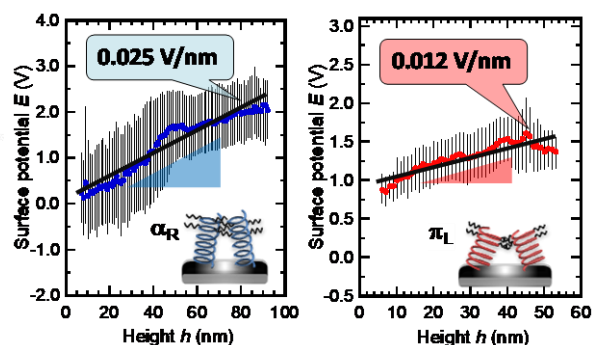


Fig. 5. The relationships between height and surface potential for PPLA-*b*-PDLA forming α_R and π_L helix, respectively.

〈参考文献〉

- 1) K. Tanimoto, et al., *The Japan Society of Applied Physics*, **53**, 09PC01 (2014).