

Title	セルフアセンブリレドックス活性高分子修飾電極
Author(s)	平, 修
Citation	
Issue Date	2001-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2779
Rights	
Description	Supervisor:横山 憲二, 材料科学研究科, 修士

【目的】

当研究室ではレドックス活性高分子を用いたバイオセンサーの研究を行ってきた。電極へのポリマーの固定化法として、塗布し架橋する方法が行われてきたが、ポリマー鎖の自由度が低下するため電子伝達速度が遅い、また物理的吸着であるため測定中に電極から脱離するという問題点があった。そこで本研究では Self-assembled monolayer (SAM) 法の金表面へのチオールまたは、ジスルフィドの特異的吸着を利用する方法に着目した。まず、電極表面に重合開始剤を導入し、電極表面でレドックス活性高分子を合成した(Fig. 1)。またレドックス活性高分子側鎖にジスルフィドを導入し金電極に固定化した。(Fig. 2)。これら2つのアプローチから、簡便なレドックス活性高分子修飾電極の作製、及びその電気化学的特性評価を行い高性能なバイオセンサーへの応用を検討した。

【実験と結果】

・表面重合法を利用したレドックス活性高分子修飾電極の作製

システアミンの DMF 溶液に金電極を浸漬させ、金表面にアミノ基を導入した。次に、この電極を 4-クロロメチル安息香酸とカルボキシル基活性化剤である PyBOP を DMF 溶液に 2 時間浸漬し、4-クロロメチル安息香酸を金表面に導入した。得られた電極を、アクリルアミド、ビニルフェロセン、触媒として 2-2 ビピリジル、塩化銅(I) の DMF 溶液に浸漬し、130℃で 3 時間、6 時間と各々電極表面で重合した。得られた電極を水溶液中で電気化学測定を行った結果、安定な電気化学応答が得られた。

・ジスルフィド含有レドックス活性高分子固定化電極の作製

ポリアリルアミン (Mw: 70,000) に、チオクト酸とフェロセンカルボン酸をカルボキシル基活性化剤である 1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)-カルボジイミド塩酸塩 (EDC)、N-ヒドロキシスクシンイミド (NHS) を用いてポリマー側鎖に修飾した。次に SAM 法を用いて、ポリマー溶液に金電極を 24 時間浸漬して、レドックス活性高分子修飾電極を得た。またジスルフィドよりもチオールの方が、金への吸着力が強いことが知られているので、還元剤のジチオスレイトールを用い、ポリマー側鎖のジスルフィドを還元し、金電極へ修飾した。電極を水溶液中で電気化学測定を行った結果、安定な電気化学応答が得られた。また、ジスルフィドを還元後、レドックス活性高分子を修飾した電極の方が、より安定な電気化学的応答が得られた。これより、レドックス活性高分子の固定化力を向上できたと考えられる。さらに酵素との反応においてもキャタリティックな電気化学応答が得られた。

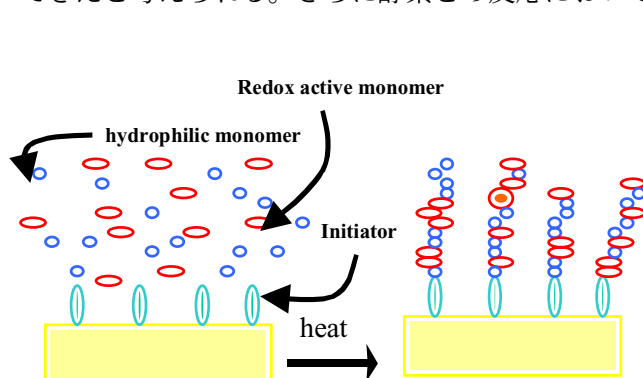


Fig. 1 Surface polymerization

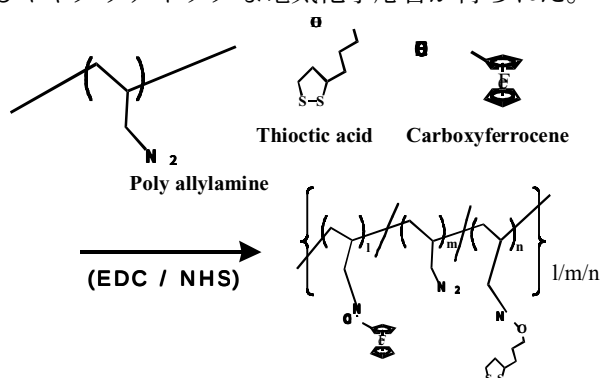


Fig. 2 Redox active polymer containing disulfide

Keyword

表面重合、Self-assembled monolayer (SAM) 法、レドックス活性高分子