

整理番号	2018-J-132	報告者氏名	北川 敏一
------	------------	-------	-------

研究課題名 分子三脚単分子膜による超高感度、高選択性金属イオンセンサーの開発

<代表研究者> 機関名： 三重大学 職名： 教授 氏名： 北川 敏一

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

Au 等の金属表面におけるチオール自己組織化単分子膜 (SAM) の形成による有機機能性膜の開発研究が近年盛んに行われており、例えば、特定の物質に応答する化学センサー機能を持つ有機分子を SAM に組み込むことより、高感度の化学センサーが構築できると期待される。本研究では、3 個の S-Au 結合により三点吸着する「分子三脚」を用い、金属イオン配位子の単分子膜を Au 表面に形成して高感度金属イオンセンサーを構築することを目的とした。配位子としては、Pd²⁺、Sn⁴⁺などとの錯体形成が知られている 2,2'-ビピリジン、及び Pb²⁺、Hg²⁺などに対して強い親和力を持つことが知られているデアザプリンを検討した。

まず、上記のそれぞれの配位子に、カップリング反応の継手であるエチニル基及び電気化学的に配位を検知するためのフェロセニル基を結合した分子を新たに合成した。これらを菌頭カップリング反応により三脚形トリチオアセテートに連結し、続いて 3 個の SAc 基を SH に変換することにより、イオンセンサーを形成するための三脚トリチオール-配位子-フェロセン結合体を得た。

これらのトリチオールの単分子膜を、溶液浸漬法により Au(111)基板上に作製した。得られた単分子膜修飾基板についてチオラートイオンの還元的脱離の電気量を計測し、高密度膜が形成されていることを確認した。サイクリックボルタンメトリーによるフェロセン部分の酸化還元電位の観測により金属イオンに対する応答を調べた結果、ビピリジンを結合した単分子膜は Pd²⁺イオン、デアザプリンを結合した単分子膜は Hg²⁺及び Pb²⁺イオンの存在下で大きな正電位側のシフトを示した。特に、デアザプリンを配位子とした場合には、10⁻⁹ M の Pb²⁺に高感度センサーが形成できた。このように、金属イオンに対するセンサー挙動が確認できたが、電位変化には数 10 分程度の長い時間が必要であった。これは、配位子の密集により金属イオンの完全配位が空間的に妨害されたことが原因と考えられたため、この点を改善するために、配位子を持つ三脚分子と持たない三脚分子の共吸着によって配位子密度を低下させた単分子膜を作製した結果、数秒以内の良好な応答性を達成できた。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

学会口頭発表

1. 分子三脚を用いたアミン配位子単分子膜の形成とその金属イオンセンサー挙動

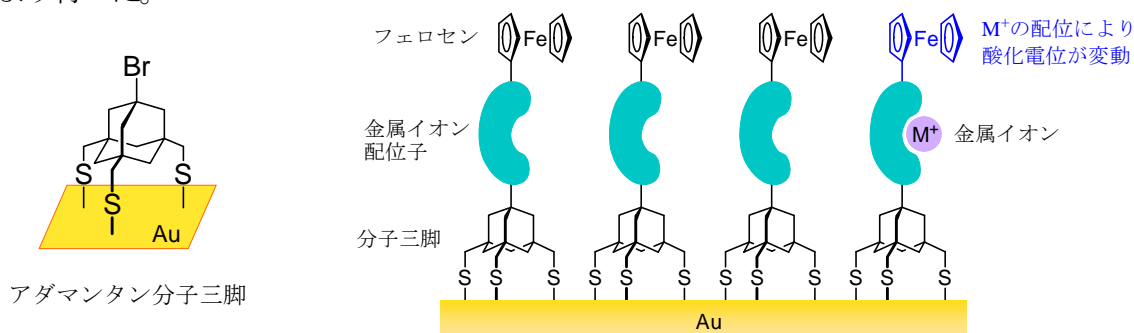
北川敏一・花井也実・川野貴史・戸野綾香・田幡浩輝・小林妙枝、日本油化学会第 59 回年会、2020 年 11 月、オンライン開催

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

【目的】

近年、Au等の金属表面におけるチオール自己組織化単分子膜(SAM)の形成による有機機能性膜の開発研究が盛んに行われている。様々な機能をもつ分子ユニット(例えば酸化還元活性分子)をAu基板に吸着させ、機能膜として利用することに興味を持たれる。例えば、特定の物質に応答する化学センサー機能を持つ有機分子をSAMに組み込むことより、高感度の化学センサーが構築できると期待される。しかし、機能分子ユニットは柔軟な炭素鎖を介して基板に結合されることが多く、その配向を精密に制御することは困難であった。

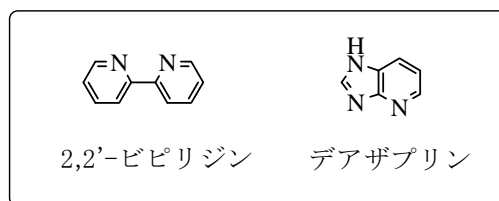
この問題は、アンカーを三脚形にすることにより解決できる。堅牢な分子構造の三脚を用いれば、上部に結合した機能分子ユニットを厳密に垂直方向に固定できる。先に我々は、この条件を満たす分子として、剛直な炭素骨格であるアダマンタンに3個の CH_2SH 基を脚として結合した「分子三脚」を開発し、これがAu基板表面に一定間隔で3点吸着して単分子膜を形成することをSTMにより確認した。本研究では、この「分子三脚」、すなわち剛直な炭素骨格であるアダマンタン構造をもつトリチオールをAuとの接点として用い、金属イオンに対する配位子を結合した単分子膜による高感度金属イオンセンサーの構築を目的とした。イオンの検出は、配位子近傍のフェロセンの酸化還元電位の変動により行った。



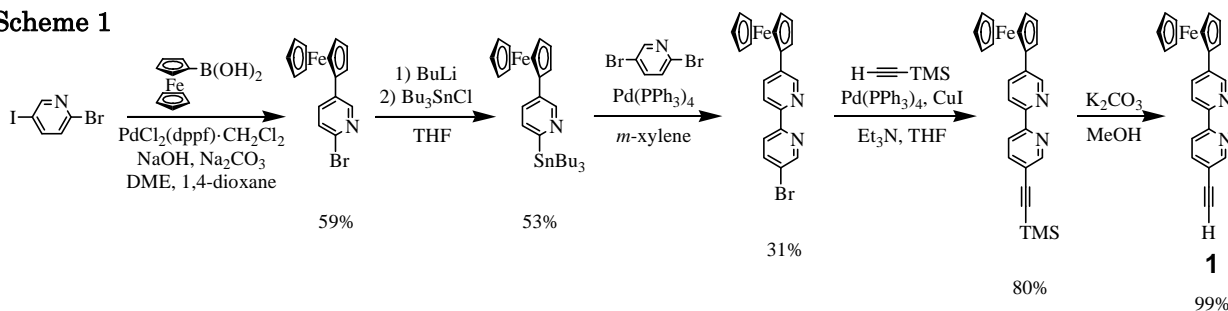
【結果と考察】

1. イオンセンサー単分子膜構成分子の合成

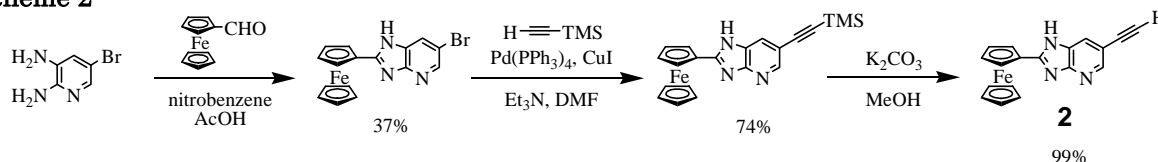
金属イオン配位子として、 Pd^{2+} , Sn^{4+} などとの錯体形成が知られている2,2'-ビピリジン、及び Pb^{2+} , Hg^{2+} などに対して強い親和力を持つことが知られているデアザプリンを検討した。これらの分子にフェロセニル基及び菌頭カップリング反応の継ぎ手であるエチニル基を結合した分子1, 2をそれぞれScheme 1及び2に示す方法で合成した。



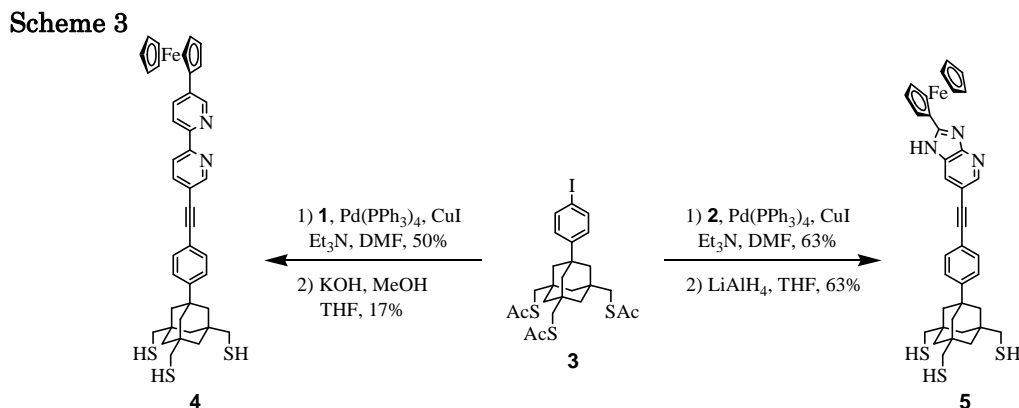
Scheme 1



Scheme 2



以前我々が合成したアダマンタン骨格の上部にヨードフェニル基を持つ三脚形トリチオアセテート **3** に、分子 **1** 及び **2** を菌頭カップリング反応により連結し、その後、KOH による加水分解あるいは LiAlH_4 による還元で 3 個の SAc 基を SH に変換することにより、トリチオール **4** 及び **5** を得た (Scheme 3)。



2. 自己組織化単分子膜の作製及び表面分子密度の評価

マイカの新鮮な劈開面に Au を真空蒸着 (膜厚 200 nm) した後、電気炉中でアニール (580 °C, 8 h) して Au(111)基板を調製した。この基板を **1** で合成したセンサー結合型三脚分子 **4** 又は **5** の CH_2Cl_2 溶液 (0.1 mM) に浸漬して、自己組織化単分子膜を作製した。得られた基板を作用電極とするサイクリックボルタンメトリーを負電位方向のスキャンで行うことにより、S-Au 結合の解離によるチオラートイオンの還元的脱着を観測し (例: Figure 1)、その電気量 (1 分子につき $3e^-$) を計測することによって高密度 (**4, 5** の表面分子密度: 1.5×10^{-10} 及び 2.4×10^{-10} mol/cm²) の単分子膜が形成されたことを確認した。

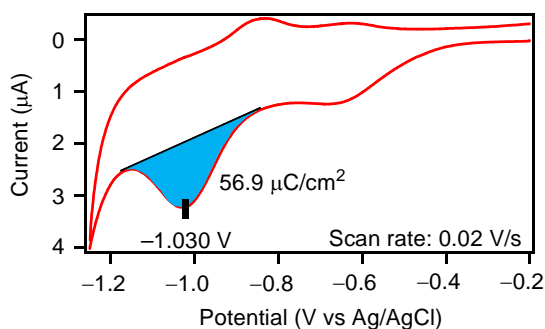


Figure 1. トリチオール**4**の単分子膜で修飾したAu基板を作用電極とするサイクリックボルタンメトリー (in 0.5 M KOH aq.).

3. イオンセンサー機能の検証

三脚分子 **4** の単分子膜について、膜構成分子中のフェロセン部分の酸化に由来する可逆波が、電解質溶液に Pd^{2+} の塩を添加することによって正電位側へシフトすること ($[\text{Pd}^{2+}] = 0.6$ mM で約 160 mV, Figure 2) が確認され、この単分子膜が Pd^{2+} センサーとして働くことが示された。これに対して、 Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Na^+ の添加ではシフトは認められなかった。

同様に、**5** の単分子膜は、 Pb^{2+} および Hg^{2+} (1.0 μM) の添加によりそれぞれ 180 mV および 200 mV のシフトを示した (Figure 3)。同濃度の Zn^{2+} および Cu^{2+} によるシフトは小さく、80 mV および 45 mV であった。

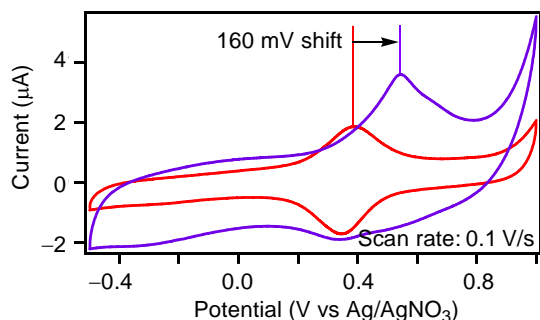


Figure 2. トリチオール**4**の単分子膜で修飾したAu基板を作用電極とするサイクリックボルタムメトリー (in 0.1 M TBAP/CH₂Cl₂).
red: without Pd²⁺. blue: with Pd²⁺ (0.60 mM).

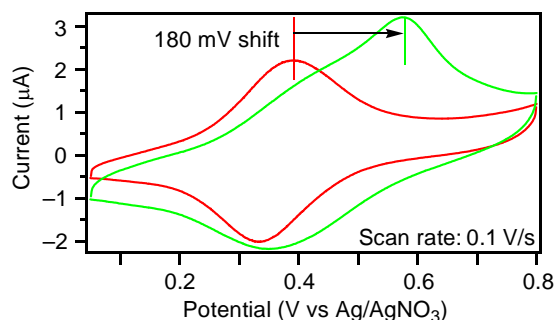


Figure 3. トリチオール**5**の単分子膜で修飾したAu基板を作用電極とするサイクリックボルタムメトリー (in 0.1 M TBAP/CH₂Cl₂).
red: without Pb²⁺. green: with Pb²⁺ (1.0 μM).

5の単分子膜は、特に低濃度の金属イオンに対して明確な応答を示した。電気化学的に鋭敏な微分パルスボルタムメトリーを用いた場合には、電解質溶液に10⁻⁹ MのPb(ClO₄)₂が存在するだけでボルタムグラムに変化が見られた。この結果は、単分子膜上のデアザプリンの分子数に満たないPb²⁺イオン量でも検出できことを意味するものである。これにより、極めて少量のイオンを検知可能な高感度センサーが形成できたとと言える。

5の単分子膜に対するPb²⁺の配位はFigure 4に示すLangmuirプロットを与え、直線部分の傾きの逆数から、結合定数 K は $6.0 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ であることが明らかにされた。また、プロットは濃度が大きい領域で下方に湾曲し、外挿により求めた直線部分の切片が1.51であることから、その逆数である66%の表面被覆率で配位が飽和状態に達したことが示された。100%の配位とならなかったのは、単分子膜上に分子が密集しているため、一部のデアザプリンに鉛イオンが配位しなかったことによるものである。

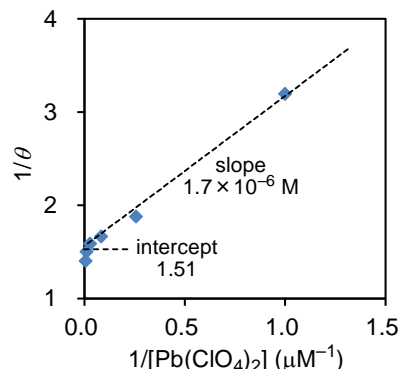


Figure 4. トリチオール**5**の単分子膜におけるPb²⁺濃度と配位率 θ のプロット。

4. 応答速度向上の試み

4及び**5**の単分子膜のイオンセンサーとしての応答は遅く、金属イオンを添加後に電位のシフトが完了するまでに数10分を必要とした(例: Figure 5)。これは、単分子中に配位子が密集しているため、金属イオンの接近が空間的に妨害され、配位の完了までに配位子の配向の揺らぎが必要となって時間を要したためと考えられる。

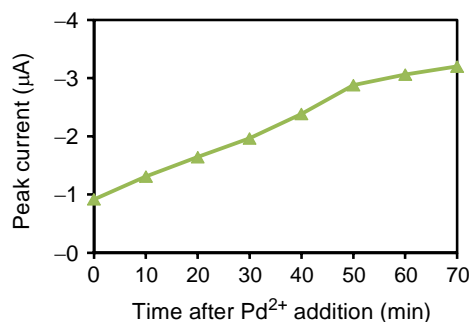


Figure 5. トリチオール**5**の単分子膜で修飾したAu基板に対するPb(ClO₄)₂ 1.0 μM添加時のフェロセンの酸化ピーク電流の応答性。

これを改善する目的で、アミン配位子を持つトリチオール **4** と持たないトリチオール **3** の共吸着によりピピリジンの表面密度を下げた単分子膜の特性を調べた。**4** と **3** をモル比 1 : 9 で含む溶液に Au 基板を浸漬し、ピピリジン表面密度が約 1/5 の単分子膜を作製した (Figure 6A)。これにより単分子膜上のピピリジン分子間に空隙が生まれ、配位が迅速に完了すると期待されたが、Pd²⁺ に対する応答にはやはり 10 分以上を要し、応答速度の改善は認められなかった。**5** と **3** からデアザプリン密度が約 1/4 の単分子膜を作製して Pb²⁺ に対する応答を調べたが、同様に速度の改善は見られなかった。以上の結果は、2 種類のトリチオールが単分子膜上で均一に分散せず、配位子が密集した領域を形成したため、空隙が効果的に生まれなかったことによると考えられる。

この問題を解決するために、アミン配位子を持たないトリチオール **3** の単分子膜を作製した後に膜表面上でエチニル基を持つデアザプリン **2** との菌頭カップリングを行うことにより、Figure 6B の単分子膜を作製した。これによりデアザプリン密度が 31% の単分子膜が得られた。この単分子膜上のフェロセニル基の酸化電位は、Pb²⁺ の添加により数秒以内に約 100 mV 正側にシフトすることが認められ、応答速度の問題が大幅に改善できた。

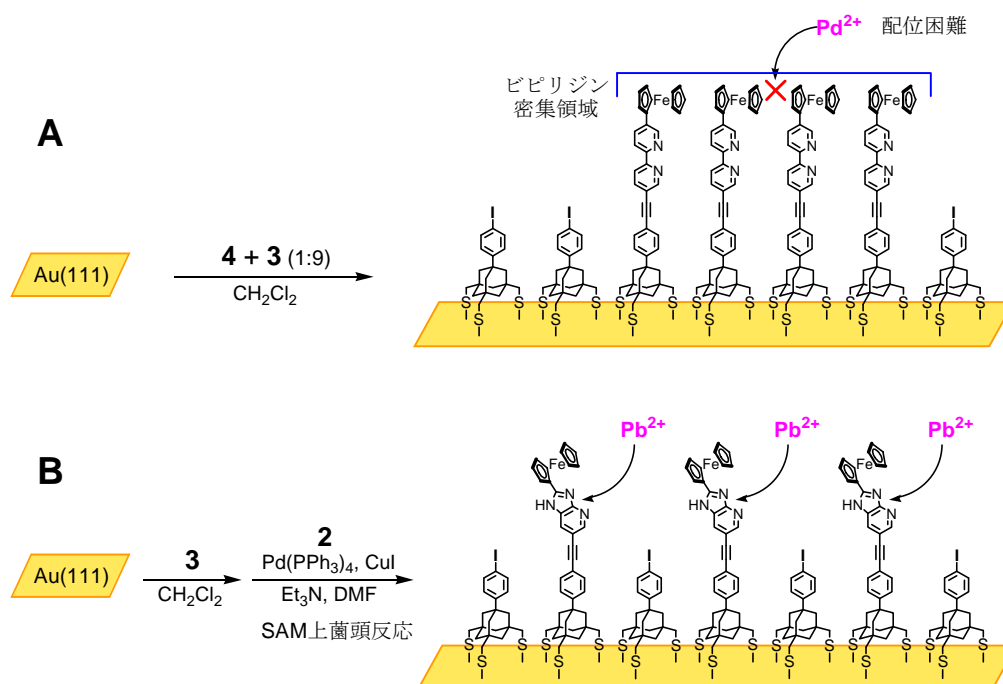


Figure 6. 2成分共吸着膜の作製と金属イオンの配位.

4. まとめ

三脚形トリチオールをアミン配位子の支柱に用いることにより、良好なイオン応答を示すセンサー単分子膜が形成できた。イオン選択性の高い配位子は数多く知られているため、今後それらと分子三脚の組合せにより、様々な金属イオンを酸化還元電位測定により簡便に検出できるイオンセンサーが可能になると期待される。