

平成 30 年 5 月 16 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05474

研究課題名(和文) 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

研究課題名(英文) Development of extra-sensitive selective ion sensors based on the monolayer of molecular tripod

研究代表者

北川 敏一 (Kitagawa, Toshikazu)

三重大学・工学研究科・教授

研究者番号：20183791

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：アダマンタン骨格をコアとする三脚形トリチオール(分子三脚)に、金属イオン配位能をもつデアザプリンと電気化学活性なフェロセンを結合した分子の自己組織化単分子膜をAu基板上に作製した。この単分子膜中のフェロセンの酸化還元電位はPb²⁺、Zn²⁺、Hg²⁺の存在下で正電位側にシフトするが、Cu²⁺、Na⁺存在下ではシフトしないことが確認された。また、この方法によって極めて低濃度(1.0E-9 M)のPb²⁺を検出できることが示された。以上、分子三脚の単分子膜を用いて、イオン選択性を有する超高感度イオンセンサーが構築できた。

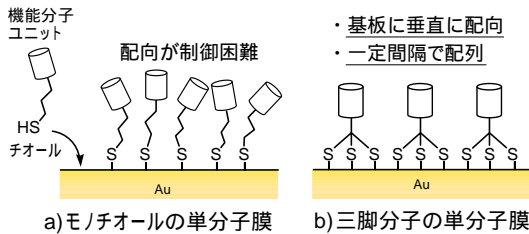
研究成果の概要(英文)：Self-assembled monolayer of molecular tripod, consisting of a tripod-shaped trithiol with the adamantane core, dezapurine as a metal ligand, and ferrocenyl group as an electroactive moiety, was prepared on a gold substrate. The redox potential of the ferrocenyl group in this monolayer was shifted to the positive side in the presence of Pb²⁺, Zn²⁺, and Hg²⁺, while no shift was observed with Cu²⁺ and Na⁺. The sensitivity to Pb²⁺ was so high that even 1.0E-9 M of Pb²⁺ could be detected. Thus, an extra-sensitive, selective ion sensor was developed using the self-assembled monolayer of molecular tripod.

研究分野：物理有機化学

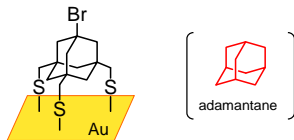
キーワード：イオンセンサー 自己組織化単分子膜 分子三脚 アダマンタン デアザプリン フェロセン 菌頭カ
ップリング サイクリックボルタンメトリー

1. 研究開始当初の背景

近年、Au を初めとする金属の平滑な表面にチオールを化学吸着させて形成される自己組織化単分子膜 (SAM) に関して、研究が活発に行われている。様々な機能をもつ分子ユニットを Au 基板に吸着させ、結晶、溶液等と異なる環境で物性を調べることに興味を持たれており、例えば化学センサー機能をもつ分子を 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、通常このような単分子膜では、膜中の分子が互いに密接しているため分子間に大きな相互作用が生じ、孤立状態での分子と異なった特性を示すという問題点があった (下図 a)。この問題は、Au に結合するアンカー部位の構造を三脚形にして、3 方向に広がった脚により広い間隔で分子を配列することにより解決できる (下図 b)。

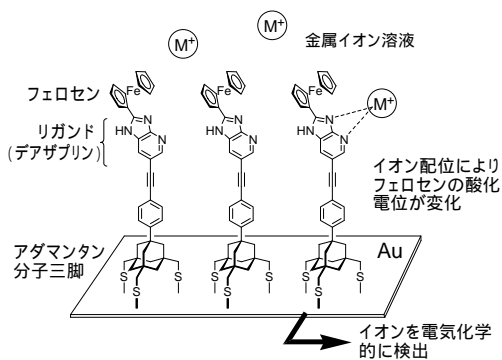


先に我々は、剛直な炭素骨格であるアダマンタンに 3 個の CH_2SH 基を脚として結合した「分子三脚」を開発した。この分子は Au 基板表面に 3 点吸着して単分子膜を形成し、広がった間隔で規則配列することが STM により確認できた。



2. 研究の目的

本研究では、この成果に基づき、アダマンタン三脚分子の上部に金属イオン配位能をもつリガンドと電気化学活性なフェロセンを結合した単分子膜を作製することにより、



デアザプリンを感応部位とする単分子膜イオンセンサー

電気化学的挙動に基づくイオンセンサーを開発することを目的とした。リガンドとしては、溶液中で Pb^{2+} イオンに配位することが知られているデアザプリンを用いた。Au 基板上の単分子膜中で三脚分子に固定されたデアザプリンは溶液中の Pb^{2+} と 1:1 錯体を形成性し、デアザプリン骨格に結合したフェロセニル基に電子的效果を及ぼして酸化還元電位を変化させる。この電位変化は Au 基板を作用電極とする電気化学測定により迅速かつ容易に測定できると考えられる。この方法により、 Pb^{2+} 等の金属イオンを選択的に検出可能な高感度イオンセンサーが実現できると期待した。

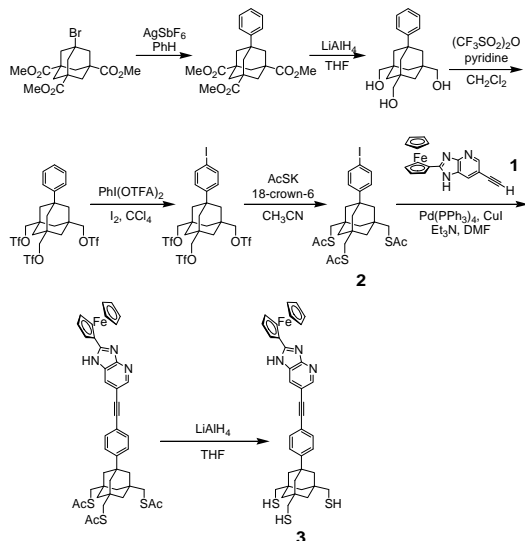
3. 研究の方法

アダマンタン骨格をもつ三脚分子にデアザプリン-フェロセン結合分子をクロスカップリングにり連結し、三脚分子-デアザプリン-フェロセン連結型トリチオールを合成する。Au 基板にこの分子の SAM を形成し、得られた基板を作用電極とする電気化学測定によりフェロセンの酸化還元を観測して単分子膜の吸着密度等の評価を行う。電解液に Pb^{2+} 等の金属イオンを添加した場合の酸化還元電位の変化から、イオンセンサーとしての特性を評価する。

4. 研究成果

(1) アダマンタン三脚-デアザプリン-フェロセン連結分子の合成

イオンセンサー機能ユニットであるフェロセニルデアザプリンに菌頭カップリングの継ぎ手であるエチニル基を結合した分子 1 を合成した。この分子を以前我々が開発した、アダマンタン骨格の上部にヨードフェニル基をもつ三脚形トリチオアセテート 2 に連結した。その後、水素化アルミニウムリチウムでトリチオールに変換することにより、センサー単分子膜の構成要素となる標記の 3 成分連結体 3 を合成した。



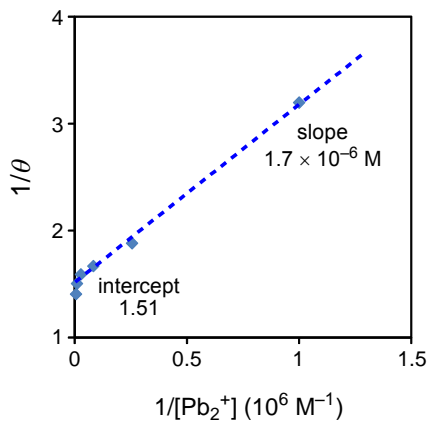
(2) 自己組織化単分子膜の形成と膜構造の確認

(1)で合成したトリチオール自己組織化単分子膜を、溶液浸漬法により Au(111)基板上に形成した。サイクリックボルタンメトリーで硫黄原子の還元的脱離を観測することにより、高密度単分子膜が形成されたことを確認した。さらに、イオン配位応答特性の基準となる、基板上フェロセンの酸化還元が可逆的に観測できた。

(3) イオンセンサー機能の検証

膜構成分子中のフェロセン部分の酸化還元由来する可逆波が、電解質溶液に Pb^{2+} の塩を添加することにより、正電位側へ約 0.10 V シフトすることを確認した。高感度測定に有利な微分パルスボルタンメトリーを用いることにより、 Pb^{2+} の濃度が極めて低い場合 (1.0×10^{-9} M) でもシフトを確認することができた。この結果は、得られた単分子膜が高感度の Pb^{2+} センサーとして働くことを示している。従来知られている、デアザプリン-フェロセン連結体の溶液中での蛍光変化による Pb^{2+} イオンの検出限界が 1.3×10^{-8} M であることから、SAM と電気化学測定を用いた本研究の方法では、より低濃度の Pb^{2+} を検出できることが明らかとなった。

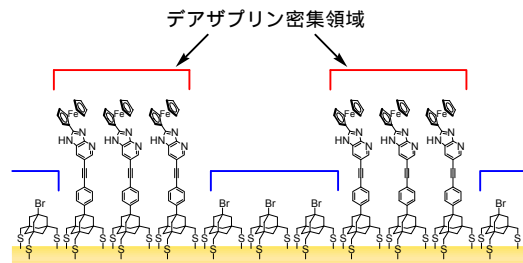
Pb^{2+} の配位のラングミュアプロット(下図)から結合定数は $K = 6.0 \times 10^5$ M であり、溶液中 (5.2×10^5 M) に近い値を示した。切片が 1 から大きくずれた (1.51) ことから、 Pb^{2+} の配位はデアザプリンを基準として 66% で飽和に達することが示された。



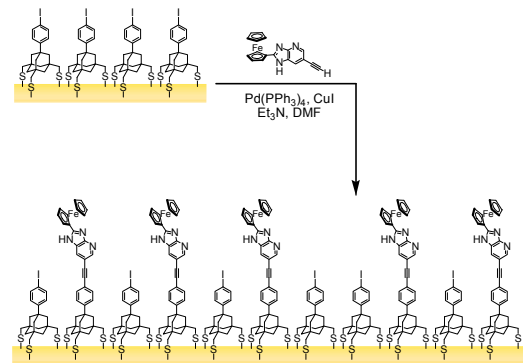
(4) 応答速度の改善

今回得られたセンサー単分子膜は Pb^{2+} により極めて高感度でフェロセン酸化還元電位のシフトを示したが、応答は遅く、シフトが完了するのに数十分を必要とした。これは、単分子中にデアザプリンが密集しているため、 Pb^{2+} の完全配位が空間的に妨害された結果と考えられた。これを解決する試みの一つとして、デアザプリンを結合しないアダマンタン三脚を共吸着させてデアザプリンの密度を下げることを検討した(下図)。この方

法によりデアザプリンの表面密度が約 1/3 および 1/6 の単分子膜を作製したが、 Pb^{2+} に対する応答速度は期待に反して改善されなかった。この原因として、2種類のチオールが均一に分散した SAM を形成せず、デアザプリンが密集した領域を形成しているためと考えられた(下図)。



そこで、デアザプリンの低密度単分子膜を作製するためのもう一つの方法として、上部にヨードフェニル基を持つ三脚形トリチオールの単分子膜に対して単分子膜上で菌頭カップリング反応を行った(下図)。得られた SAM はこれまでと同様にフェロセンに基づく電気化学的挙動を示したため、カップリング反応と膜作製の順序を入れ替えても同様のセンサー機能を持つ単分子膜を作製可能であることが示された。このようにして作製した SAM は、 Pb^{2+} に迅速に反応し、濃度変化の直後に酸化還元電位のシフトを示すことが確認できた。この結果、時間応答性を改良したイオンセンサーを得ることができた。



(5) イオン選択性の検討

当初の目標である高いイオン選択性を確認するために、 Pb^{2+} の他に Zn^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Na^+ によるフェロセンの酸化還元電位の影響を調べた結果、 Zn^{2+} 、 Hg^{2+} の存在下では正電位側へのシフトが観測されたが Cu^{2+} 、 Na^+ 存在下ではシフトは認められなかった。このことから、本研究のイオンセンサーは単一のイオンにのみ応答するものではないが、応答の有無は金属イオンの種類により明確に異なることが示された。

以上、分子三脚の単分子膜を用いることにより、イオン選択性を有する超高感度イオンセンサーが実現できた。

5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計4件)

Toshikazu Kitagawa, Shima Nakanishi, Aya Mizuno, Yohei Niwa, Hiroki Tabata, Katsuyuki Hirai, Takao Okazaki, Tuning the Coverage of Self-assembled Monolayer by Introducing Bulky Substituents onto Rigid Adamantane Tripod, *Archive for Org. Chem., ARKIVOC*, 査読有, 2018, 131-144. DOI: 0.24820/ark.5550190.p010.356

Takao Okazaki, Hiroyuki Yamamoto, Toshikazu Kitagawa, Ring-closure Reaction of 2-Benzoylbenzenediazonium Salts in 1-Butyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids, *Archive for Org. Chem., ARKIVOC*, 査読有, 2018, 50-59. DOI: 10.24820/ark.5550190.p010.195

Toshikazu Kitagawa, Takeshi Kawano, Self-Assembled Monolayer of Molecular Tripod as a Molecule-Electrode Junction, *Proceedings of the 3rd International Conference on Chemical Innovation*, 査読有, 74-77 (2016).

Takao Okazaki, Yuki Yamamura, Takeshi Futemma, Toshikazu Kitagawa, Cationic Intermediates for Electrophilic Reactions from 9,9-Dimethyl-9H-9-silafluorene, *Current Organic Chemistry*, 査読有, 2016 20, 3014-3021. DOI: 10.2174/1385272820666160916123656

[学会発表](計20件)

田幡浩輝、北川敏一、アダマンタン分子三脚-ピリジン-フェロセン連結化合物の単分子膜を用いた金属イオンの電気化学的検出、日本化学会第98春季年会、2018年3月20日、日本大学理工学部船橋キャンパス(千葉県船橋市)。

山口晃範、北川敏一、平井克幸、ジ(9-アントリル)ジアゾメタン-三脚形トリチオール連結化合物の単分子膜上での光照射によるカルベンの発生と捕捉、第48回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2017年11月12日、岐阜大学(岐阜県岐阜市)。

小林和樹、平井克幸、北川敏一、(9-アントリル)(2,6-ジクロロフェニル)ジアゾメタン-三脚形トリチオール連結化合物の合成とカルベンの発生、第48回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2017年11月12日、岐阜大学(岐阜県岐阜市)。

Hayato Yoshikawa, Toshikazu Kitagawa,

Stabilization of Phenylfluorenyl Radical by Fixing on a Monolayer of Tripod-shaped Trithiol, The 7th International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU (IS2EMU 2017), 2017年9月27日、三重大学(三重県津市)。

田幡浩輝、北川敏一、アダマンタン分子三脚-ピリジン-フェロセン連結化合物の単分子膜を用いた金属イオンの電気化学的検出、2017年有機反応機構研究会、2017年9月15日、泉ホール(広島県・東広島市)。

吉川速人、北川敏一、三脚形トリチオール単分子膜上への固定によるフェニルフルオレニルラジカルの安定化、日本化学会第97春季年会、2017年3月16日、慶應義塾大学日吉キャンパス(神奈川県横浜市)。

Yohei Niwa, Toshikazu Kitagawa, Examination of Sonogashira Coupling Reaction on Self-assembled Monolayer of a Tripod-shaped Trithiol on Gold, The 6th International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU (IS2EMU 2016), 2016年9月27日、三重大学(三重県津市)。

小林和樹、平井克幸、北川敏一、(9-アントリル)(フェニル)ジアゾメタン-三脚形トリチオール連結化合物の合成および単分子膜上での光照射によるカルベンの発生、2016年有機反応機構研究会、2016年9月6日、長崎県工業技術センター(長崎県大村市)。

北川敏一、平井克幸、西脇慶太、上田和典、分子三脚を用いたAu基板上への拘束による三重項カルベンの二分子的減衰の抑制、第27回基礎有機化学討論会、2016年9月3日、広島国際会議場(広島県広島市)。

Toshikazu Kitagawa, Takeshi Kawano, Self-Assembled Monolayer of Molecular Tripod as a Molecule-Electrode Junction, 3rd International Conference on Engineering Technology (ICET 2016), 2016年8月6日、Darul Iman Training Centre (DITC) Kemaman, Terengganu, Malaysia)。

熊澤速人、北川敏一、三脚形トリチオール単分子膜上でのフェニルフルオレニルラジカルの発生、第51回有機反応若手の会、2016年7月19日発表、諏訪湖ホテル(長野県諏訪市)。

上田和典、平井克幸、北川敏一、分子三脚を用いた金基板への固定による三重項カルベンの二分子的減衰の抑制、日本化学会第96春季年会、2016年3月27日発表、同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺

市).

Toshilazu Kitagawa, Katsuyuki Hirai, Keita Nishiwaki, Kazunori Ueda, Suppression of bimolecular decay of reactive triplet carbene by immobilization through self-assembled monolayer of tripod-shaped trithiol on gold, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, PACIFICHEM 2015, 2015年12月16日、ハワイコンベンションセンター(アメリカ合衆国ホノルル).

上田和典、西脇慶太、平井克幸、北川敏二、ジアリールジアゾメタン-三脚形トリチオール連結化合物の自己組織化単分子膜上での光照射によるカルベンの発生と捕捉、第46回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2015年11月8日、三重大学(三重県津市).

戸野綾香、梅村尚史、北川敏二、三脚形トリチオールの自己組織化単分子膜上での菌頭カップリングによる分子伸長と収率の電気化学的評価、第46回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2015年11月7日、三重大学(三重県津市).

Ayaka Tono, Toshikazu Kitagawa, Molecular Elongation by Sonogashira Coupling Reactions on the Self-assembled Monolayer of a Tripod-shaped Trithiol and Electrochemical Determination of Product Yield, The 5th International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU (IS2EMU 2015), 2015年9月29日、三重大学(三重県津市).

上田和典、西脇慶太、平井克幸、北川敏二、ジアリールジアゾメタン-三脚形トリチオール連結化合物の単分子膜上での光照射によるカルベンの発生と捕捉、2015年有機反応機構研究会、2015年9月27日、高知県立県民文化ホール(高知県高知市).

丹羽洋平、百瀬亮介、北川敏二、三脚形トリチオール-有機ラジカル連結分子の単分子膜の作製と電気化学的制御、2015年有機反応機構研究会、2015年9月27日、高知県立県民文化ホール(高知県高知市).

上田和典、平井克幸、北川敏二、(9-アントリル)(フェニル)ジアゾメタン-三脚形トリチオール連結化合物の単分子膜上での光照射によるカルベンの発生と捕捉、第26回基礎有機化学討論会、2015年9月25日、愛媛大学(愛媛県松山市).

北川敏二、分子三脚の自己組織化単分子膜 - 反応化学への貢献を目指して -、第50回有機反応若手の会、2015年7月29日、広

島エアポートホテル(広島県三原市).

[その他]
ホームページ等
<http://photon2.chem.mie-u.ac.jp/web/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

北川 敏一 (KITAGAWA, Toshikazu)
三重大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 20183791

(2) 研究分担者

平井 克幸 (HIRAI, Katsuyuki)
三重大学・地域イノベーション推進機構・
准教授
研究者番号: 80208793

岡崎 隆男 (OKAZAKI, Takao)
三重大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 90301241