

機関番号：17301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21750078

研究課題名（和文） 液液界面における dendrimer の分子包接挙動と相間電荷移動反応の動的制御

研究課題名（英文） Electrochemical control of the molecular encapsulation behavior and charge transfer reaction of the dendrimer at the liquid/liquid interface

研究代表者

永谷 広久 (NAGATANI HIROHISA)

長崎大学・工学部・助教

研究者番号：90346297

研究成果の概要（和文）：

液液界面における dendrimer のアニオン性蛍光色素に対する分子包接挙動について研究した。アニオン種は静電相互作用によってプロトン化した dendrimer に効率的に包接された。分光電気化学的測定から、アニオンを包接した dendrimer は吸着過程を伴ってイオン移動していることが明らかになった。さらに、液液界面で隔てられた亜鉛ポルフィリンと消光剤の間で生じる光誘起電子移動反応では、dendrimer を添加することで光電流値が増加することを見いだした。

研究成果の概要（英文）：

Molecular encapsulation of anionic fluorescent dye molecules in the dendrimer was investigated at the polarized liquid/liquid interface. The anionic species was electrostatically incorporated in the dendrimer depending on the pH conditions. The spectroelectrochemical analysis demonstrated that the interfacial mechanism of the dendrimer associated with anions involves transfer and adsorption processes. In addition, a heterogeneous photoinduced electron transfer between anionic zinc porphyrin and hydrophobic quenchers at the interface was examined in the presence of the dendrimer. The photocurrent response was significantly increased by the addition of the dendrimer.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：分光電気化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：液液界面、dendrimer、アニリノナフタレンスルホン酸、ポルフィリン、包接、イオン移動、吸着

1. 研究開始当初の背景

(1) 混じり合わない液体の境界領域（液液界面）における化学種の状態分析や物質移動の解明は、溶媒抽出反応や機能性薄膜合成における反応機構を理解する上で非常に重要である。とくに電気化学的に分極された液液界面では、界面電位差が物質輸送の駆動力として作用するため、電荷（イオン、電子）移動や吸着反応の電位依存性を明らかにしな

れば反応機構を解明できない。また、液液界面は、分離・検出の反応場としての分析化学的な重要性に加えて、生体膜のモデル反応場としてドラッグデリバリーの研究にも利用されている。

(2) dendrimer は、ペリフェリ（外殻）への各種官能基の導入によって機能性の付加が容易であり、インテリア（内殻）は外部環

境からの影響を受けにくい特異反応場として機能するなどの特徴がある。水溶液中での dendroliマーの立体構造は、pH 条件に大きく依存して変化する。例えば、エチレンジアミンコアとアミドアミンの対称的な分岐構造を有する polyamidoamine (PAMAM) dendroliマーは、酸性条件下でペリフェリの末端アミノ基とインテリアの三級アミンが共にプロトン付加されるため、正電荷による分子内静電反発からインテリアの空孔が拡大する。このような分子構造の変化は、溶媒の極性が変化することによっても生じ、空孔に薬剤を内包させた分子カプセルとしてドラッグデリバリーへの応用が試みられている。

(3) これまでに永谷らは、液液界面におけるアミノ末端を有する第4世代 (G4) PAMAM dendroliマーの界面反応挙動を分光電気化学的に研究し、吸着反応を伴う特異な反応機構を生じることを見いだした。さらに、プロトン付加が生じる酸性条件下において、アニオン性ポルフィリンと水相中および液液界面で安定な会合体を形成していることを確認し、会合状態を維持したまま二相間を移動するとともに、界面吸着性を示して疎水性アニオンに対する相間移動触媒として機能することが示唆された。

以上のことから、dendroliマーは静電相互作用や疎水性相互作用によってペリフェリやインテリアにイオン性化合物を安定に包接でき、分離・濃縮や二相間分配平衡の制御に応用できると考えられる。

2. 研究の目的

溶液内および液液界面における dendroliマーの反応挙動とイオン会合・分子包接機能の解明を進め、有機分子や金属イオンに対する溶媒抽出試薬や相間移動触媒として応用することを目的とした機能性の評価を行う。

(1) 各種 dendroliマーによる有機分子、金属イオンの包接機能の評価 (単分子カプセルとしての応用)。分子・イオンに対する選択性と内包 (濃縮) 効率について、世代および官能基 (末端基、枝構造) 依存性を明らかにする。

(2) dendroliマー存在下の液液界面における電荷移動・吸着反応機構の解明 (溶媒抽出試薬、相間移動触媒への応用)。dendroliマーのイオン移動反応機構と共存イオン種の相間分配平衡を明らかにする。

(3) 光反応性を有するアニオン性色素と dendroliマーの会合体形成と界面領域での光反

応性を評価し、光機能性を有する高感度検出試薬としての基礎検討を行う。

3. 研究の方法

水相中の PAMAM dendroliマーによるアニオン包接特性を研究するために、疎水性蛍光プローブである 8-anilino-1-naphthalene sulfonate (ANS) とその二量体である 4,4-dianilino-1,1-binaphthyl-5,5-disulfonate (bis-ANS) (図1) を用いて、分光学的検討を行った。また、四電極式ポテンシostat を用いて水/1,2-ジクロロエタン (DCE) 界面を分極し、電気化学測定と電位変調ポルトフルオロメトリー (PMF) を用いて、dendroliマーの界面反応挙動と液液界面におけるアニオン包接機能を分光電気化学的に検討した。さらに、光反応性を有するアニオン性ポルフィリンの亜鉛錯体と dendroliマーを会合させ、界面によって隔てられた有機相の電子供与性消光剤 decamethylferrocene (DMFc) との間で生じる不均一光誘起電子移動反応についても検討し、色素-dendroliマー会合体の液液界面における光反応性を評価した。

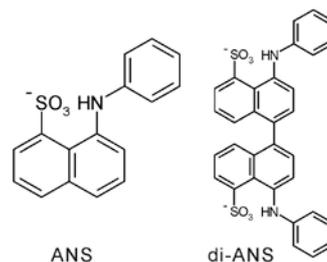


図1 ANS と bis-ANS の分子構造。

4. 研究成果

(1) 水溶液中の dendroliマーによるアニオン種に対する包接機能

dendroliマーの分子やイオンに対する選択性と内包効率は、疎水的なインテリア部を形成する官能基のプロトン付加平衡と空孔サイズ、包接対象である化学種の電荷、親水性-親油性バランスなどによって影響されると考えられる。dendroliマーには、溶液内での分子形状やサイズがほぼ等しいアニオン性カルボキシ末端の G3.5 PAMAM dendroliマーとカチオン性アミノ末端の G4 PAMAM dendroliマーを主に用いた。有機分子に対する包接特性は、周囲の環境に応じて分光お応答が変化するナフタレン誘導体を基準物質として紫外可視吸収法および蛍光光度法で分光学的に検討した。アニオン性の ANS は、分子周辺の極性が低くなると蛍光量子収率が增大するため、水溶液中で dendroliマーの疎水的な空孔に内包されて水分子が

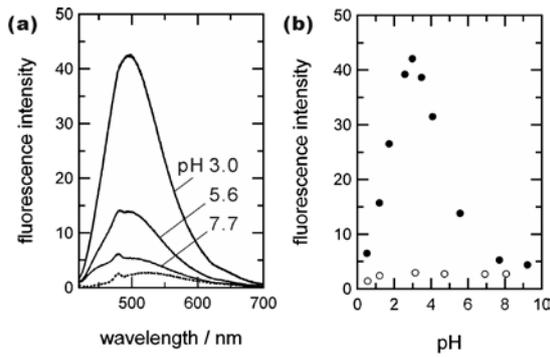


図2 G3.5 PAMAM デンドリマー共存下における ANS の蛍光応答の pH 依存性. 破線と○は ANS 単独の蛍光応答.

ら遮蔽されると蛍光強度が増大する。bis-ANS は、ANS と同様の特性を持ちながら分子サイズが2倍になるため、bis-ANS を併用することで内包効率の分子サイズ依存性を検討した。

デンドリマーと ANS を共存させると、ANS の蛍光強度は増大し、ANS が疎水的環境に存在することが確認できた。蛍光応答は pH 条件に強く依存し、G3.5 PAMAM デンドリマーと ANS が等モル (1:1) で共存する条件では、極大波長が 520 nm から 500 nm に短波長シフト (図 2 a) するとともに、 $1 < \text{pH} < 6$ の広い pH 条件で蛍光強度が増大した (図 2 b)。G3.5 PAMAM デンドリマーは、塩基性条件で-64、酸性条件で+62 の電荷を持つ。また、ANS の pK_a は約 2.5 であることから、ANS がアニオンとして存在し、デンドリマーの正電荷が増大する pH 3 付近で最も効率よく相互作用していることが確認された。G3.5 PAMAM デンドリマーの正電荷は、インテリアにのみ存在するため、ANS はデンドリマーの内殻に取り込まれた状態であると考えられる (図 3)。

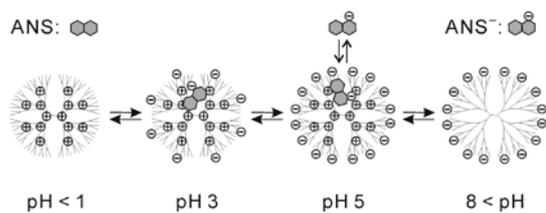


図3 G3.5 PAMAM デンドリマーと ANS の静電相互作用の模式図.

Bis-ANS についても同じような蛍光応答の
が得られたが、蛍光強度は $1 < \text{pH} < 8$ のさらに広い領域で増大し、ANS よりも安定に分子包接されることが確認された。

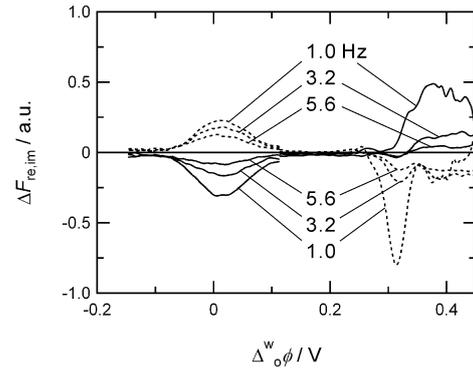


図4 pH 3.7 における G3.5 PAMAM デンドリマーと ANS 共存下の PMF 応答.

(2) 液液界面における分子包接と電荷移動反応機構

水/DCE 界面におけるイオン移動ボルタモグラムから見積もった G3.5 PAMAM デンドリマーの形式イオン移動電位 ($\Delta\phi_w^0 > 0.3 \text{ V}$) では、図 2 で蛍光強度の増大が確認された pH 条件においてのみ、PMF 応答が得られたことから、デンドリマーは正の分極領域で

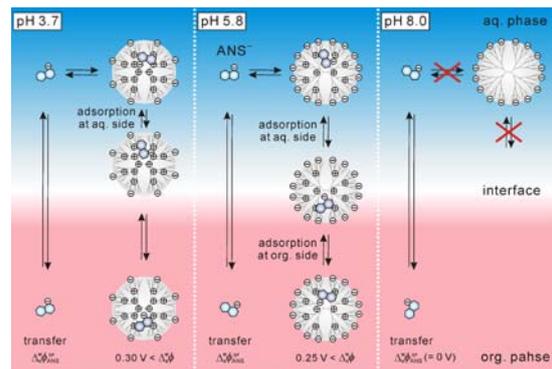


図5 液液界面における G3.5 PAMAM デンドリマーによる ANS の包接反応機構.

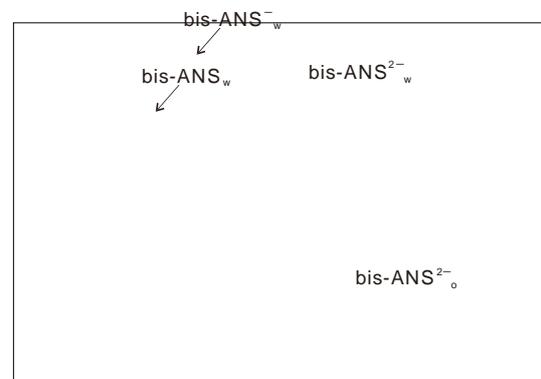


図6 G3.5 PAMAM デンドリマー共存下における bis-ANS のイオン移動電位の pH 依存性 (●: bis-ANS 単独系, ○: デンドリマー共存系).

アニオン性蛍光色素を包接し、吸着過程を伴ってイオン移動することが分かった(図4)。また、ANSのイオン移動電位(0V付近)でもアニオン種のイオン移動に関するPMF応答が得られており、この電位では dendroliマーに包接されていたANSが脱着し、単独でイオン移動することが明らかになった(図5)。さらに、 dendroliマー共存下では、bis-ANSのイオン移動応答が得られた電位($\Delta^w\phi^{1/2}$)は負電位側にシフトした(図6)。ANSの場合にはイオン移動電位が変化しなかったことから、包接分子のサイズや電荷数に依存して液液界面における dendroliマーの包接安定性が変化し、アニオン種の相間分配挙動が変化することが明らかになった。アミノ末端を有し、G3.5よりも大きな正電荷を有するG4 PAMAM dendroliマー系でも同様に検討したところ、bis-ANSだけでなく、G3.5 PAMAM dendroliマーではイオン移動電位の変化が観測されなかったANSについてもpH < 10で大きなネガティブシフトが確認でき、G4 PAMAM dendroliマーとアニオン種が強い静電相互作用を生じることが確認できた。ただし、蛍光強度の増大やピークシフトなどを検討した結果、被包接分子を外部環境(水相)から遮蔽する効果は、インテリアにのみ正電荷が存在し、アニオン種を内部に取り込むことができるG3.5 PAMAM dendroliマーが適していることが示唆された。

(3) ポルフィリン dendroliマー会合体の光反応性の検討

アニオン性亜鉛ポルフィリンには、meso位をスルホナトフェニル基またはカルボキシフェニル基で置換したZnTPPS⁴⁺とZnTPPC⁴⁺、 dendroliマーにはアニオン種と静電相互作用しやすい、正電荷を有するG4、

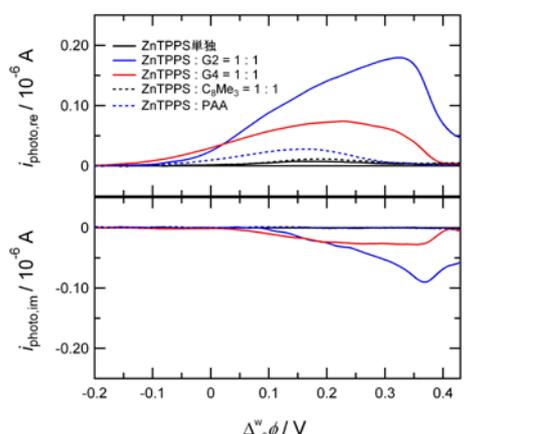


図7 PAMAM dendroliマー共存下の液液界面におけるZnTPPS⁴⁺-DMFc間の光電流応答。(i_{photo,re}:実数成分, i_{photo,im}:虚数成分, 励起周波数: 11 Hz, 励起光: 22 mW, 410 nm)。

G2 PAMAM dendroliマーを用いた。ZnTPPS⁴⁺では、 dendroliマーが共存しない場合は界面吸着性が低く、有機相のDMFcとの間で光誘起電子移動をほとんど生じなかったのに対して、 dendroliマーを添加すると、 dendroliマーが界面吸着性を示す正電位領域において、ポルフィリンの光還元起因する正の光電流値が増加した(図7)。とくにG2 PAMAM dendroliマーでは顕著な増加が観測されたことから、ZnTPPS⁴⁺と dendroliマーが静電相互作用によって共吸着し、ポルフィリンの界面濃度が増加したために光電流が大きくなったものと考えられる。G2 PAMAM dendroliマーよりも分子サイズが大きく、大きな正電荷を有するG4 PAMAM dendroliマーや dendroliマーの枝構造に近い polyallylamine (PAA)、カチオン性界面活性剤であるn-octyltrimethyl-ammonium (C₈TMA⁺)を添加した場合には、光電流値の増大に対する寄与が小さかった。界面張力測定の結果より、PAMAM dendroliマーの界面吸着性はG2よりもG4の方が高いことから、界面における亜鉛ポルフィリンと dendroliマーの吸着・会合状態が光反応性に大きく影響していることが明らかになった。

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2件)

- ① T. Osakai, J. Sawada, H. Nagatani, "Potential-modulated fluorescence spectroscopy of the membrane potential-sensitive dye di-4-ANEPPS at the 1,2-dichloroethane/water interface", *Anal. Bioanal. Chem.*, 査読有, **395(4)**, 2009, 1055-1061.
- ② H. Nagatani, T. Sakamoto, T. Torikai, T. Sagara, "Encapsulation of Anilinonaphthalene sulfonates in Carboxylate-Terminated PAMAM Dendrimer at the Polarized Water|1,2-Dichloroethane Interface", *Langmuir*, 査読有, **26(22)**, 2010, 17686-17694.

[学会発表] (計10件)

- ① 鳥飼大志, 永谷広久, 相樂隆正, "アニオン性ポルフィリンとイオン対形成した dendroliマーの液液界面における光反応挙動", 第47回化学関連支部合同九州大会, 2010年7月10日, 北九州.
- ② T. Sakamoto, H. Nagatani, T. Sagara, "Molecular Encapsulation and Ion-Transfer Behavior of Carboxy-Terminated PAMAM Dendrimer at the Liquid/Liquid Interface", *Nagasaki Symposium on Nano-Dynamics 2010*, 2010年1月21日, 長崎.

- ③ 坂本功, 永谷広久, 相樂隆正, “液液界面におけるカルボキシ末端ポリアミドアミンデンドリマーのアニリノナフタレン誘導体に対する包接挙動”, 日本分析化学会第58年会, 2009年9月24日, 札幌.

[その他]

ホームページ等

<http://www.ch.nagasaki-u.ac.jp/mol/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

永谷 広久 (NAGATANI HIROHISA)

長崎大学・工学部・助教

研究者番号：90346297

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし