

平成24年 6月12日現在

機関番号：12601  
 研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2009～2010  
 課題番号：21750090  
 研究課題名（和文） 電界を用いた触媒反応制御法の開発  
 研究課題名（英文） Development of New Methodology for controlling Catalytic Reaction by Electric Field

研究代表者  
 伊藤 喜光 (YOSHIMITSU ITOH)  
 東京大学・大学院工学系研究科・助教  
 研究者番号：00531071

研究成果の概要（和文）：本研究では、電荷を持った単分子膜の電場に対する応答性を触媒反応に展開する過程において、単分子膜の特異な動的挙動を観測することに成功した。単分子膜が刺激に対して応答する時間は従来考えられていたよりも長い場合がある事が明らかとなった。これはすべての刺激応答性単分子膜の研究において重要な知見であると考えられる。

研究成果の概要（英文）：During the investigation of electric field responsive self-assembled monolayer (SAM) as a switchable catalyst, we have succeeded in observing the peculiar dynamics of the monolayer. The response speed of the monolayer upon application of electric field is sometimes very slow compared to the regular understanding of the SAM dynamics. This observation is very important for all the research concerning the stimuli-responsive SAM.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：合成化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：反応場、単分子膜、電界

## 1. 研究開始当初の背景

有機金属触媒反応は現代有機合成の主流となっている反応であり、シガトキシン・パリトキシンのような複雑な骨格を持つ天然物や、ポリチオフェン・フラーレン誘導体のような有機物半導体の合成等、時代の最先端を行く化合物の合成にはなくてはならない反応としてその力量を発揮して来た。また、2010年のノーベル化学賞の対象となってい

ることからもその重要性は明らかである。その反応性発現の鍵となっているのが配位子設計であり、配位子上の置換基一個の違いが触媒機能に大きな差を生じさせる。一方で、メチル基とエチル基といった具合に不連続な変化でしかコントロール出来ない有機物配位子を用いるだけでは配位子の構造に敏感に反応してしまう触媒機能も自然と不連続な変化となって現れるため、厳密な触媒設

計を困難にしていることも事実である。更に反応を検討する際に、その都度配位子のデザイン・合成という煩雑な工程を踏まなければならないことも大きな課題である。このような問題は、有機金属触媒の“恩恵”に与るために避けては通れないものとしてこれまで正面から取組んでゆく研究はなされてこなかった。

本申請研究では、電極基板上に触媒分子の単分子膜を調製し、電極の電位によって触媒機能をコントロールすることにより化学反応の反応性の精密コントロールを行うことが目的であった。ところが研究を進める途上、単分子膜を構成している分子自身にこれまで報告されてこなかったような、動的な性質があることが明らかとなってきた。特に刺激を与えた直後の経時変化について、従来考えられていたよりも長い時間が必要でことが今回明らかとなっている。刺激応答性単分子膜（スマートサーフェス）は近年注目を集めており、次世代のセンサーやメモリーデバイス、タンパクや細胞の脱着コントロール、液晶分子の配向膜など様々な分野での応用が期待されている。しかしながら、今回発見したような非常に基礎的かつ重要な知見についての報告がなされていないのが現状である。今回見いだした現象は、単に反応のスイッチングに応用可能なだけでなく、広く刺激応答性単分子膜の研究一般に波及効果のある内容であることから、主たる研究目的を単分子膜の動的挙動の追求とすることとした。

## 2. 研究の目的

本研究では、ヘッドグループとして電荷を有する電極基板上の単分子膜を利用し、溶液中での単分子膜の挙動を明らかにする。特に刺激を与えた直後の経時変化に注目し、これまで考えてこられなかった単分子膜の動的挙動と安定化について考察していく。この成果は、電場応答性触媒の開発のための知見のみならず、刺激応答性単分子膜の研究分野において重要な基礎的知見を与えるものと考えている。

## 3. 研究の方法

本研究を遂行するに当たり、ポイントとなる箇所を上げる。

### (1) 電極基板

用いる基板は単分子膜の安定性を考慮してシリコンウエハとした。シリコンウエハ表面には自然酸化膜が存在し、シランカップリングにより容易に共有結合的で安定な単分子膜を作ることができる。最も汎用的な金-チオール相互作用に基づく単分子膜は、金基板上を、単分子膜を構成する分子が動く事が

出来るため、常に動的である。また、電位をかけたときに金-チオール相互作用が負のポテンシャルに対して弱く、解離しやすい。以上の事を回避するため本申請研究ではシリコンウエハ上の単分子膜を用いた。

### (2) 分子設計

一般に単分子膜には高密度なものと低密度なものが知られている。単純なアルキル基で修飾された単分子膜は高密度で結晶状のパッキングを有していることが知られており、動的な性質はない。今回我々が目的としているのは動的な性質を持つ単分子膜であり、それは低密度でかつ分子自身にコンホメーションの自由度がある単分子膜である。そのため、我々は高さが約 2 nm のアルキル鎖もしくはオリゴエチレングリコール鎖を持ち、かつ大きなヘッドグループを持つ分子を設計する必要がある。大きなヘッドグループは単分子膜形成後に脱離可能でなくてはならない。単分子膜形成後に大きなヘッドグループを外すことによって分子鎖に空間的な余裕が生まれ、動的な性質を獲得することが可能になる。ヘッドグループとしては今回 **Fmoc** 基を用いている。**Fmoc** 基は単分子膜形成後にピペリジンによって脱保護が可能である。

### (3) 分析方法

基板上の単分子膜の分子運動の分析は一般に困難である。一つの理由は分子の数の少なさである。観測するには高感度が必要になってくる。もう一つの理由は基板表面を選択的に分析する必要があることである。我々はこれらの問題に対して蛍光分光法を用いて解決した。蛍光分光法は高感度な分析方法として広く用いられており、特にバイオイメージングにおいては欠かせない手法である。我々は単分子膜を構成する分子中に蛍光分子を導入し、そのスペクトルを解析することにより分子の動的挙動を分析することとした。ただ、シリコンウエハ（電極基板）上では蛍光分子は消光されてしまうことから、より感度の高い方法である **front-face** 光学系を用いて測定を行った。蛍光分子が基板に近いほど消光されることから、蛍光強度の変化が分子の運動を表す事になる。また、溶液中での測定を行う必要があったことから、基板を溶液に浸したまま蛍光分析を *in-situ* で行う事ができるセルを独自に開発した。これにより、刺激を与えた直後からの経時変化を容易に観測できるようになった。

## 4. 研究成果

当初はアミノ酸由来の単分子膜を作製し、そこから触媒へと展開する予定であったが、

アミノ酸単分子膜を用いて検討を進めていく過程において単分子膜の動的過程、特に時間のかかる比較的遅い過程について発見があった。

#### (1) アミノ酸由来の単分子膜

触媒への展開をにらみ、アミノ酸誘導体でアミノ基とカルボキシル基の両方がフリーであるような単分子膜のデザインを行った。まずはチロシンのアミノ基とカルボキシル基の両方を Fmoc で保護し、フェノール性水酸基の先に末端オレフィン構造を有する長鎖アルキル基を導入した。ヒドロシリレーション反応によりオレフィンをシリル化して単分子膜前駆体とした。前駆体の溶液に親水化処理を行ったシリコンウエハを浸す事によって単分子膜の修飾を行った。修飾後、シリコンウエハをピペリジン溶液に浸す事により Fmoc 基の脱保護が行え、基板上にはアミノ基とカルボキシル基がフリーのアミノ酸単分子膜が作製された。前駆体までは通常の有機合成の手法に従って生成物の確認を行っている (NMR 等)。基板修飾過程は、各修飾ステップを石英板 (表面構造はシリコンウエハと同じシリカ) でも行い、ステップごとに UV-vis 分光、蛍光分光測定を行い、修飾・脱保護を確認した。また、Fmoc の脱保護前に X 線反射率測定を行い、膜厚が 2.4 nm とほぼ分子が直立した時の大きさと同じであることが明らかとなり、単分子膜であることを確認した。

この修飾表面を用いた種々の実験を行ったが再現性に乏しかったため、基板表面での分子の運動を観察するために FITC を用いてアミノ酸のアミノ基を修飾し、蛍光を持たせた。修飾後の基板を純水に浸した後に電場を印加したところ、蛍光強度が印加電圧に応じて変化した。さらに、基板を水中に浸してからの蛍光強度の経時変化を追跡したところ、蛍光はゆっくり増大し、最終的な平衡状態に落ち着くまでにほぼ半日という長い時間が必要であることが明らかとなった。これは、刺激応答性単分子膜の研究ではこれまで明らかになってこなかった現象である。尚、シリコンウエハ上での電場応答性単分子膜は今回が初の例となる。

#### (2) FITC 単分子膜

上記の現象をさらに詳しく追求するため、新たな単分子膜をデザインした。アミノ酸由来の単分子膜は構造が複雑であったため、よりシンプルにオリゴエチレングリコール鎖の先端に FITC が修飾されている構造の単分子膜を調製した。まずはオリゴエチレングリコールの片末端に Fmoc 基で保護されたアミノ基、もう一方の末端にシリル基を有する化合物を合成した。それを前述の方法でシリコンウエハ上に担持し、Fmoc を脱保護、FITC

で修飾して FITC 単分子膜を得た。

この単分子膜を用いてアミノ酸由来の単分子膜の時と同様に純水中で電場を印加したところ、+1.5 V (vs. Ag/AgCl) を印加した時に蛍光強度は増加した。一方、-1.5 V の電場を印加したところ、今度は逆に蛍光強度は減少した。これは、+1.5 V の電場を印加した際は分子が基板から遠ざかっている運動を示しており、-1.5 V の電場を印加した際は分子が基板に近づいている事を示している。これは繰り返し行っても蛍光強度の上下は再現する。電場を印加する時間によっても異なる現象がみられ、+1.5V/-1.5 V = 5 min/5 min のサイクルで印加した場合は蛍光強度が減少してから再び増加するときにシャープな立ち上がりを見せるのに対し、+1.5V/-1.5 V = 5 min/5 min の時は蛍光強度の立ち上がりが遅く、ヒステリシスが観測された。これはおそらく長時間印加された電場によって分子が基板と相互作用してしまい、立ち上がりにより時間がかかったためであると考えられる。電場を印加する実験を純水ではなく塩化ナトリウム水溶液中で実験を行うと蛍光強度の上下は観測されない。このことは FITC が本来有しているマイナスチャージが塩化ナトリウムによってスクリーニングされたためと考えることができ、電荷の存在が電場応答の鍵であると示唆される。一方、FITC 単分子膜を水に浸してからの蛍光強度の時間変化を追跡したところ、同じく蛍光強度が落ち着くのに 16 時間という長い時間を要する事が明らかとなった。蛍光強度の変化はシグモイド型であり、水中での構造変化のプロセスが多段階であることを示唆している。同じ実験を塩化ナトリウム水溶液で行うと蛍光強度の増加速度は上昇し、約半分の時間で平衡状態に達した。興味深い事にこのときに蛍光強度の増加はシグモイド型ではなくなった。

これらの実験より、次の事が言える。刺激応答性単分子膜は一度ドライになると再び wet な状態になるまでに時間がかかる場合がある。これはポリマーの溶解などでは既に知られている現象ではあるが、1 分子レベルでもこのような現象が観測された事は驚きである。また、電場を長時間印加しすぎると分子応答が遅くなる場合があり、注意が必要である。これらの知見は今度刺激応答性単分子膜の研究に重要な知見を与えると考えている。

#### 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)

[学会発表] (計 2 件)

- (1) Shuo Chen, Yoshimitsu Itoh, Takuzo Aida  
“Bioinspired Peptidic SAMs Responsive to  
External Stimuli”  
Pacifichem 2010, 2010/12/17, Hawaii.
- (2) 陳碩、伊藤喜光、相田卓三  
“新規な電場応答性コマンドサーフェス  
の設計”  
第91回日本化学会春季年会, 2011/3/28,  
神奈川大学

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

伊藤 喜光 (YOSHIMITSU ITOH)  
東京大学・大学院工学系研究科・助教  
研究者番号：00531071