

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：23903

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02749

研究課題名(和文) リチウムイオン内包フラーレンの高い電子捕捉能を利用した高感度選択的分子検出

研究課題名(英文) High-sensitive and selective molecular detection using efficient electron trapping of lithium-ion endohedral fullerene

研究代表者

青柳 忍 (Aoyagi, Shinobu)

名古屋市立大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：40360838

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：水溶液中に含まれるppb ($\mu\text{g/L}$)濃度の微量分子を、リチウムイオン内包フラーレン(Li+@C60)の高い電子捕捉能を利用して、電気化学的に高感度検出する技術を確立した。検出する分子から高効率に電子を捕捉するために、フッ素化した陰イオン性ポルフィリン誘導体を新規に合成し、Li+@C60と組み合わせ、LB法を用いてITO電極基板上に均一なLi+@C60超分子薄膜を形成した。作製した電極を電解水溶液に浸し、高強度単色光下で生ずる光電流を測定した。溶質としてプロポフォルとシクロヘキサンを比較すると、前者の光電流は後者より4倍程度大きく、両者の光電流は2-20 ppbの範囲で溶質濃度に比例した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では水溶液中に含まれるppb ($\mu\text{g/L}$)濃度のプロポフォルおよびシクロヘキサンを検出可能な分子検出技術を開発した。シクロヘキサンは慢性閉塞性肺疾患患者の呼気中に含まれる有機分子である。プロポフォルは肺がん患者の尿中に多く含まれる有機分子であり、また全静脈麻酔薬としてよく利用されている。これらのことから本研究で開発した分子検出技術は、人間の尿や呼気から特定疾病を発見する早期診断技術や、血中の麻酔薬濃度を評価・制御する医療技術の確立につながる可能性がある。また今後検出感度の向上を進めることにより、既存技術では達成の困難なppt (ng/L)濃度の分子検出技術の開発につながる可能性がある。

研究成果の概要(英文)：We have developed a technique for the high-sensitive electrochemical detection of trace molecules in aqueous solution at ppb ($\mu\text{g/L}$) concentration by utilizing the efficient electron trapping property of lithium-cation endohedral fullerene (Li+@C60). In order to trap electrons efficiently from molecules to be detected, a fluorinated anionic porphyrin derivative was synthesized and combined with Li+@C60 to form uniform Li+@C60 supramolecular thin films on ITO electrode substrates using the LB method. The prepared electrode was immersed in an aqueous electrolytic solution, and the photocurrents generated under intense monochromatic light were measured. When propofol and cyclohexane were compared as solutes, the former photocurrent was about four times larger than the later, and their photocurrents were proportional to the solute concentration in the range of 2-20 ppb.

研究分野：物性物理学

キーワード：分子検出 内包フラーレン

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン内包フラーレン ($\text{Li}^+\text{@C}_{60}$) は、正電荷を持つ自由なリチウム陽イオンが電子受容性の高い C_{60} 炭素殻によって隔離・保護された特異な分子構造を持つ分子であり、2010 年に本研究代表者らによって単離・構造決定された (S. Aoyagi *et al.*, *Nature Chem.* **2** (2010) 678.)。その特異な分子構造により、 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ の分子軌道は Li^+ を内包していない C_{60} に比べて 0.7 eV 程度安定化しており、高い電子捕捉能 (電子親和力) を示す。研究開始当初、 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ を陰イオン性の亜鉛ポルフィリン誘導体 ZnTPPS^{4-} と組み合わせた超分子錯体 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}/\text{ZnTPPS}^{4-}$ (図 1) において、照射によって励起された ZnTPPS^{4-} の価電子が $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ に速やかに捕捉されることで、長寿命の光電荷分離状態 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}^{\cdot-}/\text{ZnTPPS}^{3\cdot-}$ が形成されることが知られていた (K. Ohkubo *et al.*, *Chem. Commun.* **48** (2012) 4314.)。またこの特性により、 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}/\text{ZnTPPS}^{4-}$ 超分子を用いた色素増感太陽電池 (Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC) は、 ZnTPPS^{4-} のみを用いた DSSC に比べて、数倍大きな光 - 電流変換効率を示すことが報告されていた (K. Ohkubo *et al.*, *Chem. Commun.* **49** (2013) 4474.)。この DSSC では、光電荷分離した超分子が負極に電子を渡すと同時に、電解液中の溶質分子から電子を受け取ることで光電流を生ずる (図 2)。このとき生ずる光電流の大きさは溶質濃度に強く依存する。光 - 電流変換効率の大きい $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ 超分子を用いた DSSC では、特に溶質濃度に敏感な光電流が得られると期待でき、逆にこのことを利用することで高感度な溶質分子の検出を達成できると考えられた。 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ 超分子の光 - 電流変換効率から試算すると、10 mL の試料溶液から ppt (ng/L) 感度の分子検出が原理上可能であると期待でき、既存の分子検出技術では到達困難な高感度な分子検出を達成できると考えた。

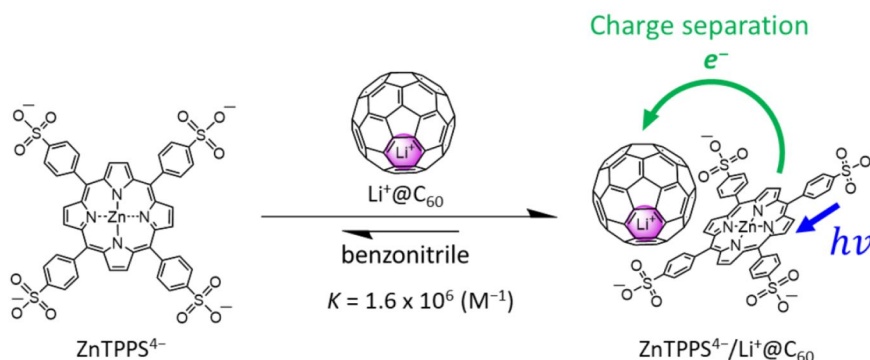


図 1 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}/\text{ZnTPPS}^{4-}$ 超分子

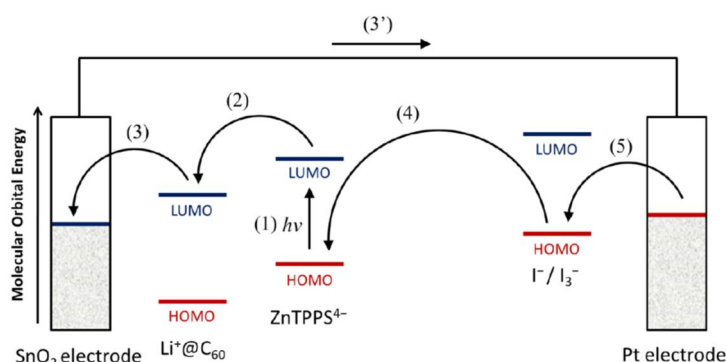


図 2 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}/\text{ZnTPPS}^{4-}$ 超分子を用いた DSSC (矢印: 電子の流れ)

2. 研究の目的

電子捕捉能の高い $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ と、強い可視光吸収を示す陰イオン性ポルフィリン誘導体を組み合わせた超分子錯体は、長寿命の光電荷分離現象を示す。この光電荷分離現象を利用して試験溶液中の微量分子から電子を効率的に外部に取り出し光電流として計測することで、高感度な分子検出を達成する。検出対象とする分子には、肺がん患者の尿中に多く含まれるジイソプロピルフェノール (プロポフェール) などを用い、各種疾病診断などへの応用が可能な、化学種の種類と濃度を高感度に判別可能である分子検出技術の確立を目指す。

3. 研究の方法

$\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ と陰イオン性ポルフィリン誘導体からなる超分子を用いた高感度微量分子検出を達成するため、主に以下の3つの研究課題に取り組んだ。

3 - 1. 新規 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ 超分子の合成

試験溶液中の溶質分子から $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ 超分子への電子移動を速やかに進行させ、より大きな光電流を得るために、 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ と組み合わせる陰イオン性ポルフィリン誘導体として、新規にフッ素化陰イオン性ポルフィリン誘導体を設計し、合成した。電気陰性度の高いフッ素を導入し最高占有分子軌道 (HOMO) 準位を安定化することで、溶質からポルフィリン誘導体への電子移動を促進できると考えた。テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ポルフィリンを出発物質に用い、中心金属として亜鉛を導入したのち、強塩基下でチオグリコール酸と反応させることで、目的化合物のテトラキス(4-カルボキシメチルチオ-2,3,5,6-テトラフルオロフェニル)亜鉛ポルフィリン ($\text{ZnTF}_4\text{PPTC}^{4-}$) を合成した。得られた $\text{ZnTF}_4\text{PPTC}^{4-}$ の $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ との溶液中での超分子会合特性を調べるとともに、光照射による電荷分離特性を調べた。

3 - 2. $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ 超分子薄膜の作製

合成した $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ 超分子を ITO 電極基板上に均一かつ緻密な超分子薄膜として再現よく固定化するために、ラングミュア-プロジェット (LB) 法を用いて $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ 超分子薄膜を作製した。水面上に $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ 超分子を含む溶液を展開したのち、表面圧一定の下で水中に浸した ITO 電極基板を一定の速さでゆっくり水面から引き上げることで $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ 超分子薄膜を ITO 電極基板上に転写した。 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}/\text{ZnTF}_4\text{PPTC}^{4-}$ 超分子に加えて $\text{Li}^+\text{@C}_{60}/\text{ZnTPPS}^{4-}$ 超分子の薄膜も作製した。また転写を複数回行うことで膜厚の異なる超分子薄膜も作製し、それぞれ光照射下で生ずる光電流を計測・比較した。

3 - 3. 分子検出感度の評価

作製した $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ 超分子薄膜を用いて安定かつ高感度な分子検出を達成するため、光電流の計測条件の最適化と、 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ 超分子薄膜の性能評価を行った。表面に $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ 超分子薄膜を形成した ITO 電極基板を、プロポフォルを微量に含む塩化カリウム水溶液中に浸し、光照射下で生ずる光電流を計測した。 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ 超分子薄膜の膜厚とポルフィリン誘導体の種類に加えて、励起光波長による光電流の変化を調べることで、最適な分子検出の測定条件を決定した。その後、最適な実験条件で、光電流の溶質種類と溶質濃度に対する依存性を調べることで、 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ 超分子薄膜の分子検出性能を評価した。

4. 研究成果

上述した3つの研究課題に対して、それぞれ以下の研究成果を得た。

4 - 1. $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ 超分子の合成

新規に設計したフッ素化陰イオン性ポルフィリン誘導体分子 $\text{ZnTF}_4\text{PPTC}^{4-}$ (図3) を84%の収率で得た。酸化電位測定の結果、 $\text{ZnTF}_4\text{PPTC}^{4-}$ の HOMO 準位は期待通り、電気陰性度の高いフッ素が導入されたことにより、フッ素を含まない ZnTPPS^{4-} (図1) に比べて0.24 eVほど安定化していた。 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}/\text{ZnTF}_4\text{PPTC}^{4-}$ 超分子の特性を評価した結果、溶液中の超分子結合定数は $7.2 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ 、光電荷分離状態の寿命は0.29 msであった(図4)。フッ素を含まない $\text{Li}^+\text{@C}_{60}/\text{ZnTPPS}^{4-}$ 超分子の結合定数は $1.6 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ 、光電荷分離状態の寿命は0.30 msであることから、フッ素導入に伴う結合定数と光電荷分離寿命の損失はほぼないことが確認できた。

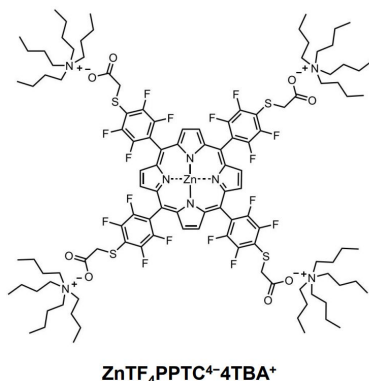


図3 $\text{ZnTF}_4\text{PPTC}^{4-}$ の塩

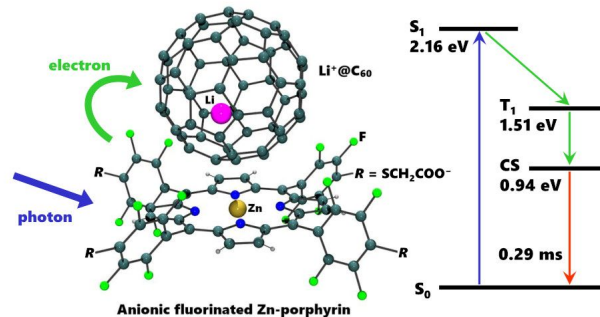


図4 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}/\text{ZnTF}_4\text{PPTC}^{4-}$ 超分子の光電荷分離

4 - 2 . Li⁺@C₆₀ 超分子薄膜の作製

LB 法により Li⁺@C₆₀/ZnTF₄PPTC⁴⁻ および Li⁺@C₆₀/ZnTPPS⁴⁻ の超分子薄膜を表面に転写した ITO 電極を、プロポフォルを微量に含む塩化カリウム水溶液中に浸し、波長 427 nm の光照射下で生じる光電流を計測し、比較・検討した。その結果、本研究で新規合成したフッ素化陰イオンポルフィリン誘導体を用いた Li⁺@C₆₀/ZnTF₄PPTC⁴⁻ では、20 倍以上の大きな光電流が得られることが分かった。超分子薄膜の転写回数および膜厚の異なる電極についても比較・検討した結果、転写を数回繰り返して薄膜を厚くすることで、光電流を最大で 2 倍程度増大できることを見出した。

4 - 3 . 分子検出感度の評価

光照射下の光電流および吸光度の経時変化を調べた結果、ポルフィリン誘導体の光分解によるものと考えられる光電流および吸光度の経時減衰が観測された。この光電流の減衰を抑えるため、励起光の波長について検討を行った。励起光の波長をポルフィリン誘導体の吸収極大近傍の 427 nm から、456 nm に長波長化することで、光電流の半減時間を 4 倍以上長寿命化できた。

最適化した Li⁺@C₆₀ 超分子薄膜の成膜条件と光電流の測定条件を用いて、プロポフォルおよびシクロヘキサンの塩化カリウム水溶液に対して溶質濃度に対する光電流の変化を計測した。それぞれラングミュア型の吸着モデルで説明できるような光電流の濃度応答が観測され、特に 2-20 ppb (μg/L) の濃度範囲では溶質濃度にほぼ比例する光電流が測定された。同じ濃度での光電流の大きさはプロポフォルの方がシクロヘキサンに比べて 4 倍程度大きく、この違いは両者の HOMO 準位の違いによって定性的に説明できた。

以上のように、本研究では、Li⁺@C₆₀ の高い電子捕捉能を利用して、水溶液に含まれる ppb 濃度の微量分子を、電気化学的に高感度検出できることを実証した。本研究で検出対象としたシクロヘキサンは慢性閉塞性肺疾患患者の呼気中に含まれる有機分子であり、プロポフォルは肺がん患者の尿中に多く含まれる有機分子であるとともに全静脈麻酔薬としてよく利用されている。これらのことから本研究で開発した分子検出技術は、人間の尿や呼気から特定疾病を発見する早期診断技術や、血中の麻酔薬濃度を評価・制御する医療技術に応用できる可能性がある。今後、暗電流の低減や電極面積の増大などにより検出感度の向上を進めることで、ppt (ng/L) 濃度の微量分子検出も達成できる可能性がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Miwa Kazuhira, Aoyagi Shinobu, Sasamori Takahiro, Ueno Hiroshi, Okada Hiroshi, Ohkubo Kei	4. 巻 125
2. 論文標題 Anionic Fluorinated Zn-porphyrin Combined with Cationic Endohedral Li-fullerene for Long-Lived Photoinduced Charge Separation with Low Energy Loss	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 918 ~ 925
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c10450	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Miwa Kazuhira, Aoyagi Shinobu, Sasamori Takahiro, Morisako Shogo, Ueno Hiroshi, Matsuo Yutaka, Yorimitsu Hideki	4. 巻 27
2. 論文標題 Facile Multiple Alkylations of C60 Fullerene	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 450 ~ 450
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules27020450	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Miwa Kazuhira, Aoyagi Shinobu, Sasamori Takahiro, Ueno Hiroshi, Okada Hiroshi, Ohkubo Kei
2. 発表標題 Anionic fluorinated Zn-porphyrin combined with Li+C60 for long-lived photoinduced charge separation with low energy loss
3. 学会等名 第60回記念 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三輪和平, 青柳忍, 上野裕, 岡田洋史, 河地和彦, 笠間泰彦
2. 発表標題 Li+@C60-フルオロ化テトラフェニルポルフィリン超分子
3. 学会等名 第57回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Aoyagi S, Miwa K, Ueno H, Okada H, Matsuo Y, Kokubo K
2. 発表標題 Structure of [60]fullerene with a mobile lithium cation inside
3. 学会等名 AsCA 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三輪和平, 青柳忍, 笹森貴裕, 上野裕, 岡田洋史, 大久保敬
2. 発表標題 Li+@C60/陰イオン性フッ化ポルフィリン超分子の合成と電荷分離
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三輪和平, 青柳忍, 松尾豊, 森迫祥吾, 笹森貴裕, 依光英樹
2. 発表標題 ナトリウム分散体を用いた C60の多重アルキル化
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Miwa K, Aoyagi S, Sasamori T, Morisako S, Ueno H, Matsuo Y, Yorimitsu H
2. 発表標題 Facile synthesis of icosapropyl [60]fullerene
3. 学会等名 第62回記念フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	上野 裕 (Ueno Hiroshi) (00775752)	東北大学・学際科学フロンティア研究所・助教 (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------