

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：14701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550096

研究課題名(和文) 超分子構造を利用した新規感応膜を用いるイオンセンサーの開発と応答機構の解明

研究課題名(英文) Development of Ion Sensors Based on Supramolecular Membrane Materials and Examination of Its Response Mechanism

研究代表者

矢嶋 摂子 (YAJIMA, Setsuko)

和歌山大学・システム工学部・准教授

研究者番号：80272350

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円、(間接経費) 1,290,000円

研究成果の概要(和文)：新しい性能を示すイオンセンサーを作製するために、超分子構造を形成する化合物を使用してイオン感応膜作製し、そのセンサー性能と応答機構を調べた。膜材料として、メソポーラスシリカと低分子ゲル化剤を用いた。その結果、クラウンエーテルを化学結合したメソポーラスシリカは、従来のゾル-ゲル感応膜を用いた場合とはイオン選択性が全く異なっていた。一方、低分子ゲル化剤を用いた場合は、イオノフォアを添加しなくても、特別なイオン選択性を示すセンサーを開発できた。さらに、これらのイオンセンサーの応答機構を調べるために、分光学的な手法を用いてイオン感応膜を観察し、特異な応答が得られた原因について考察した。

研究成果の概要(英文)：In order to develop novel ion sensors, I used functional materials, which form supramolecular structure, as membrane materials for ion-sensing membranes. I have chosen mesoporous silicas and low-molecular-weight gelators as supramolecular membrane materials. Ion-sensing membranes were constructed by these materials, and the ion sensor properties were investigated. When crown ethers were chemically bonded to mesoporous silicas, drastic selectivity reversal was achieved, in comparison with conventional sol-gel membranes based on the same crown ethers. When gel membranes were used as ion-sensing membranes, they showed specific ion selectivity, even though any ionophores were not added to the membranes. The ion-sensing membranes, which showed specific ion sensor properties, were observed by spectroscopic methods in order to elucidate response mechanism of EMF.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：イオンセンサー 低分子ゲル化剤 メソポーラスシリカ 超分子構造 センサー性能

1. 研究開始当初の背景

イオンセンサーの感応膜は、通常、金属イオンと選択的に錯形成するイオノフォアと呼ばれる有機化合物、イオノフォアを溶解するための膜溶媒、膜を強化するための支持体、センサーの性能向上のためのイオン性添加塩からなる。支持体としては、ポリ塩化ビニルが一般的に用いられる。イオンの定量は、感応膜を試料溶液に浸漬し、膜界面に発生する膜電位を測定することで行われる。イオンセンサーの性能は感応膜の組成に影響を受け、それぞれの組み合わせや割合によって、性能やイオン選択性が決定される。しかし、この組み合わせには限界があり、しかも、性能のよい新しいイオノフォアを数多く設計・合成するのは難しいため、イオンセンサーの性能向上が停滞している現状がある。新しいセンサーの開発のためには、これまでとは異なる発想でイオン感応膜を作製する必要がある。そこで、イオノフォア以外の膜材料として機能性材料を使用することを考えた。以前、筆者のグループでは、配向性の材料として液晶化合物を用いて作製したイオンセンサーが、従来とは異なるイオン選択性を示すことを見いだしている。この結果より、超分子構造を形成する化合物を用いれば、これまでにはない性能を示すイオンセンサーが作製できると考えた。

2. 研究の目的

本研究は、従来の感応膜の構成成分を根本的に見直し、超分子構造を形成する膜材料を利用することによって、新規センサーを作製することを目的とした。超分子構造を形成する膜材料を用いることで、添加しているイオノフォアにも規則性が生じ、従来使用されていたイオノフォアを用いても、これまでのイオンセンサーとは異なる機能が発現可能と予想できるからである。本研究では、超分子構造を形成する化合物として、メソポーラスシリカと低分子ゲル化剤に着目し、膜材料として使用した。メソポーラスシリカとは、アルコキシシラン化合物に界面活性剤を鋳型として添加し、作製して得られる化合物であり、均一な円筒状の細孔が蜂の巣状に配列した規則構造(配向性)をもつものである。一方、低分子ゲル化剤とは、それ自身が水素結合などにより配列し、生じた間隙に溶媒を取り込みゲル化する化合物である。これら2種類の化合物をイオン感応膜材料として使用して新規イオンセンサーを作製し、そのセンサー性能を調べた後、応答機構について解明することを目的として実験を行った。

3. 研究の方法

(1)メソポーラスシリカを用いるイオンセンサー

電位応答測定

様々な環サイズ(12-クラウン-4, 15-クラウン-5, 18-クラウン-6)をもつクラウンエー

テル誘導体にクロロジメチルシリル部位を導入した化合物を合成したものをイオノフォアとして使用し、メソポーラスシリカの細孔内に化学結合してイオン感応物質として使用した。メソポーラスシリカは、既存の方法を参考にして、イオン性および非イオン性の界面活性剤の2種類を選び、細孔径の異なるMCM-41およびSBA-15を作製した。クラウンエーテル化学結合型メソポーラスシリカをアルミナ薄膜の細孔(直径200 nm)内に担持したものを、イオン感応性電界効果型トランジスタ(ISFET)のゲート部分に可塑化ポリ塩化ビニル(PVC)膜で貼付するか、粉末状のまま可塑化PVC膜に分散させてISFETのゲート部分に貼付して、イオンセンサーとして使用した。電位応答は25で測定した。さらに、イオン選択係数も求めた。また、比較のために、テトラエトキシシランとジエトキシジメチルシランからなる従来のゾル-ゲルガラス膜(配向性をもたない)を作製し、クラウンエーテル誘導体を化学結合した膜についても測定を行った。

メソポーラスシリカの同定

クラウンエーテルがメソポーラスシリカに化学結合されたことを確認するために、元素分析、固体NMR測定、X線光電子分光(XPS)測定を行った。また、比表面積の測定も行った。

(2)低分子ゲル化剤を用いるイオンセンサー電位応答測定

イオン感応膜に使用した低分子ゲル化剤として、1分子中にアミド部位を2つもの(ゲル化剤1)と1分子中に尿素部位を2つもの(ゲル化剤2)の2種類を選んだ(図1)。膜溶媒としては、2-ニトロフェニルオクチルエーテル(NPOE)、セバシン酸ジオクチル(DOS)、ドデカンを使用した。ゲル化剤を様々な濃度で含むように膜溶媒に加え、加熱して溶解後、室温まで放冷することでゲルを作製した。ゲルの作製の際、従来のイオンセンサーには必ず使用するイオン選択性の化合物(イオノフォア)を添加しなかった。得られたゲルをイオン感応膜として、様々な塩に対する電位応答を25にて測定した。また、イオン選択性についても調べた。

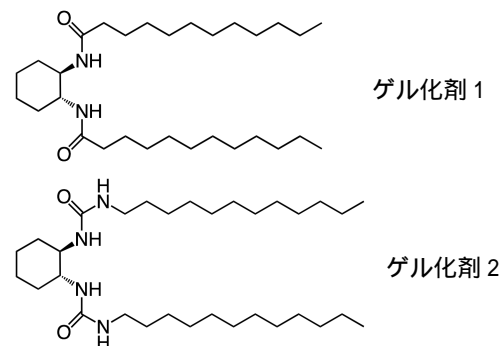


図 1. 本研究で使用した低分子ゲル化剤の化学構造

ゲルの分光学的測定

ゲルの構造に関する知見を得るために、示差走査熱量(DSC)測定を行った。また、赤外分光法により、ゲルの温度を変化させながら測定を行った。さらに、金属イオンやアニオンとゲル化剤との相互作用について調べるために、溶液状態で NMR スペクトルを測定した。

4. 研究成果

(1)メソポーラスシリカを用いるイオンセンサー

メソポーラスシリカの同定

環サイズの異なるクラウンエーテルを化学結合したメソポーラスシリカの元素分析を行ったところ、炭素、水素の割合が増加しており、クラウンエーテルが修飾されていることが確認できた。また、比表面積を測定した結果、クラウンエーテルを結合していないメソポーラスシリカと比較して小さくなっており、メソポーラスシリカの細孔内にクラウンエーテルが化学結合されていることが示唆された。また、固体 ^{13}C -NMR 測定を行ったところ、クラウンエーテル環由来のピークが観察された。

電位応答

クラウンエーテルを化学結合したメソポーラスシリカ(MCM-41)をイオン感応物質とするイオンセンサーの電位応答を測定した。その結果、12-クラウン-4 の場合、リチウムイオンやナトリウムイオンに対して、15-クラウン-5 の場合、ナトリウムイオンやカリウムイオンに対して、18-クラウン-6 の場合、カリウムイオンやセシウムイオンに対して、感度よく応答することがわかった。これは、配向性をもたない従来のゾル-ゲル感応膜を用いた場合と同様の結果であった。また、これらのイオン感応膜のイオン選択性について検討した。その結果、12-クラウン-4 を用いた場合、ゾル-ゲル感応膜はリチウムイオンに対して選択性を示したが、メソポーラスシリカはナトリウムイオンに対して選択性

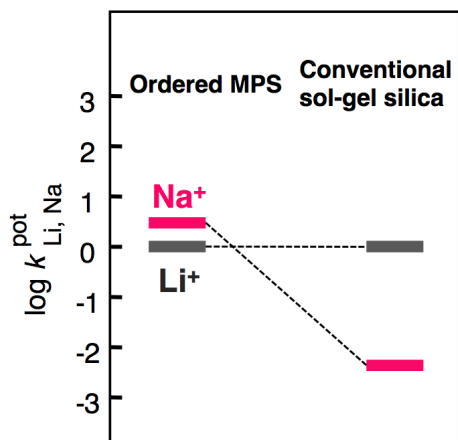


図2. 12-クラウン-4を化学結合したメソポーラスシリカおよびゾル-ゲル感応膜のイオン選択係数

を示した(図2)。15-クラウン-5を用いた場合、ゾル-ゲル感応膜はナトリウムイオンに対して選択性を示したが、メソポーラスシリカはカリウムイオンに対して選択性を示し、18-クラウン-6を用いた場合、ゾル-ゲル感応膜はカリウムイオンに対して選択性を示したが、メソポーラスシリカはセシウムイオンに対して選択性を示した。これは、ゾル-ゲルガラスに結合したクラウンエーテルは、1分子で1つの金属イオンと錯形成するのに対し、メソポーラスシリカに結合したクラウンエーテルが、2分子で1つの金属イオンと錯形成するビスクラウンエーテルのような形状となっていることを示していると考えられる。

また、細孔径の異なるメソポーラスシリカ(SBA-15)に18-クラウン-6を化学結合したものをイオン感応物質とするイオンセンサーの電位応答を測定したところ、カリウムイオンに対する感度が低く、より細孔径が小さいメソポーラスシリカ(MCM-41)を用いた場合とは異なる傾向を示した。これより、メソポーラスシリカの細孔径がセンサー性能に影響を及ぼすことがわかった。

イオン感応膜の分光学的観察

クラウンエーテルを化学結合したメソポーラスシリカの XPS 測定を測定したところ、膜界面付近に有機物がより多く存在することがわかった。このことより、メソポーラスシリカの細孔内に結合したクラウンエーテルが膜界面において高密度で存在し、隣り合う分子同士で金属を捕捉していると考えられる。

(2)低分子ゲル化剤を用いるイオンセンサー電位応答

1分子内にアミド部位を2つもつ低分子ゲル化剤(ゲル化剤1)を用いて、NPOE, DOS, ドデカンのゲルを作製し、塩化カリウムに対する電位応答を測定したところ、NPOE ゲルにつ

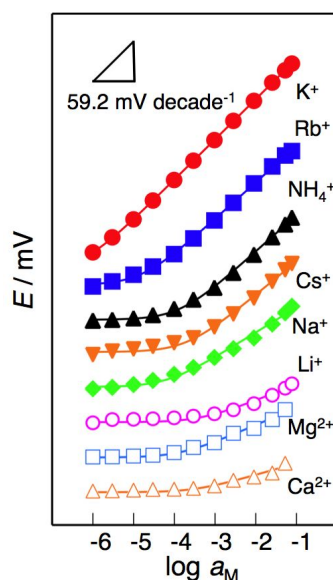


図3. ゲル化剤1のNPOEゲルの様々なイオンに対する電位応答

いては感度よく応答することがわかった。そのため、ゲル化剤 1 を 5wt%含む NPOE ゲルを作製し、様々な金属の塩化物に対して電位応答を測定した。その結果、カリウムイオンに対して非常に感度よく応答したものの、それ以外のイオンに対しては、あまり感度よく応答しなかった(図 3)。一方、1 分子内に尿素部位を 2 つもつ低分子ゲル化剤(ゲル化剤 2)を用いて NPOE ゲルを作製し、様々な金属の塩化物に対する電位応答を測定したが、どの金属イオンに対してもほとんど応答を示さなかった。しかし、カチオンをナトリウムイオンとした様々なアニオンの塩については負に感度よく応答し、アニオンの種類によって、その傾きが異なることがわかった。以上より、ゲル化剤がもつ官能基の種類によって、センサー性能が異なることがわかった。

ゲルの分光学的測定

(i) NMR スペクトル

金属イオン(リチウム, ナトリウム, カリウム)とゲル化剤との相互作用について調べるために、金属塩存在下、溶液状態でゲル化剤 1 の NMR スペクトルを測定した。その結果、カリウムイオンとの相互作用は、あまり強くなく、リチウムイオンとの相互作用が最も強いことがわかった。これは、電位応答の結果とは異なるものであり、ゲルの超分子構造がイオンセンサーの性能に影響を及ぼしている可能性が示唆された。また、ゲル化剤 2 については、アニオン(塩化物イオン, 過塩素酸イオン)との相互作用を溶液状態で調べた。その結果、どちらのイオンとも相互作用していることが観察された。これより、ゲル化剤 2 を用いた場合には、ゲル化剤とアニオンとが直接相互作用することにより、電位応答していると考えられた。このように、ゲル化剤の官能基を変化させることで、電位応答の応答機構が異なることが示唆された。

(ii) IR スペクトル

ゲルの超分子構造がセンサー性能に影響を及ぼしていると考えられるゲル化剤 1 の NPOE ゲルについて、IR スペクトルを測定した。DSC 測定により、ゲル化剤 1 を 5, 10, 20wt%含む NPOE ゲルのゾル-ゲル相転移温度は、それぞれ 80.8, 92.4, 109.0 であることがわかった。そこで、ゾル状態からゲル状態に変化するまで温度を上昇させて、IR スペクトルを測定した。アミド基由来の C=O 伸縮振動のピークが、ゾル状態では 1635 cm^{-1} に観察され、温度上昇とともにブロードになった。一方、温度上昇に伴って、1662 cm^{-1} 付近にピークが生じており、ゾル-ゲル相転移温度付近で、その吸光度が急激に大きくなることがわかった。これは、ゲル状態では水素結合が存在しているが、ゾル状態ではそれがなくなっていることを示している。さらに、ゲル状態では 1725 cm^{-1} 付近に新しくピークが生じていることがわかった。これらの結果より、ゲル状態ではゲル化剤同士が強く束縛されており、それにより生じた超分子構造がセ

ンサー性能に影響を及ぼしていることが示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

Setsuko Yajima, Kento Takami, Ryosuke Oue, Keiichi Kimura, Remarkable potassium selectivity of ion sensors based on supramolecular gel membranes made from low-molecular-weight gelators without any ionophore, Analyst, 査読有, 136, 5131-5133 (2011). DOI: 10.1039/C1AN15803A.

〔学会発表〕(計 18 件)

尾崎温美, 板垣友祐, 矢嶋摂子他 5 名, イオンセンサー用アミド基含有低分子ゲルの性能評価と分光的手法によるゲル構造の検討, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 27 日, 名古屋大学東山キャンパス.

板垣友祐, 矢嶋摂子, 木村恵一, 尿素部位を含む低分子ゲル化剤を感応膜材料として用いるイオンセンサーの性能, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 27 日, 名古屋大学東山キャンパス.

尾崎温美, 保科宏道, 板垣友祐, 矢嶋摂子他 6 名, アミド基を有する低分子ゲル化剤を用いるイオンセンサー用ゲル化膜のテラヘルツ分光, 日本分光学会テラヘルツ分光部会シンポジウム, テラヘルツ分光法の最先端 VII, 2013 年 10 月 28 日, 京都大学北部総合教育研究棟.

板垣友祐, 保科宏道, 尾崎温美, 矢嶋摂子他 3 名, アミド基含有低分子ゲルのテラヘルツスペクトルの溶媒効果, 日本分光学会テラヘルツ分光部会シンポジウム, テラヘルツ分光法の最先端 VII, 2013 年 10 月 28 日, 京都大学北部総合教育研究棟.

尾崎温美, 高見健人, 矢嶋摂子他 5 名, アミド基を有する低分子ゲル化剤を用いるイオンセンサーの性能評価とゲル化膜の分光学的検討, 日本分析化学会第 62 年会, 2013 年 9 月 12 日, 近畿大学東大阪キャンパス.

板垣友祐, 矢嶋摂子, 木村恵一, 尿素部位含有低分子ゲル化剤を用いるイオンセンサーの性能評価, 日本分析化学会第 62 年会, 2013 年 9 月 12 日, 近畿大学東大阪キャンパス.

矢嶋摂子, 高見健人, 尾崎温美他 2 名, 低分子ゲル化剤を感応膜材料とするイオンセンサー性能とゲル化膜の構造, 第 10 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 2013 年 5 月 26 日, 和歌山大学栄谷キャンパス.

板垣友祐, 矢嶋摂子, 木村恵一, 尿素部位を含む低分子ゲル化剤を感応膜材料として用いるイオンセンサー, 第 10 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 2013 年 5 月 25 日, 和歌山大学栄谷キャンパス.

尾崎温美, 高見健人, 矢嶋摂子, 木村恵一, 超分子構造を形成するアミド基含有低分子ゲルのイオンセンサー感応膜材料としての

性能ならびに構造評価,日本分析化学会第 73 回分析化学討論会,2013 年 5 月 19 日,北海道大学函館キャンパス.

中川祐介,矢嶋摂子,木村恵一,クラウンエーテル誘導体化学結合型不斉メソポーラスシリカを用いるエナンチオマーの電気化学的検出の検討,日本化学会第 93 春季年会,2013 年 3 月 23 日,立命館大学びわこ・くさつキャンパスキャンパス.

矢嶋摂子,高見健人,木村恵一,アミド基含有低分子ゲル化剤を感応膜材料とするイオンセンサーの性能評価,第 9 回ホストゲスト化学シンポジウム,2012 年 5 月 26 日

高見健人,矢嶋摂子,木村恵一,アミド部位を含む低分子ゲル化剤を用いるイオン感応膜のセンサー性能,日本分析化学会第 60 年会,2011 年 9 月 15 日,名古屋大学東山キャンパス.

〔図書〕(計 2 件)

矢嶋摂子,技術情報協会,ゲルの安定化と機能性付与・次世代への応用開発,第 8 節[2]低分子ゲル化剤を用いるイオンセンサーの開発,2013 年,pp. 545-548.

6. 研究組織

(1)研究代表者

矢嶋 摂子 (YAJIMA, Setsuko)

和歌山大学・システム工学部・准教授

研究者番号: 8 0 2 7 2 3 5 0