

分子センサー、分子認識能を有する高分子ナノシート集積体

東北大学多元物質科学研究所
宮下徳治

1. はじめに

近年、情報材料、電子材料、フォトニクス材料分野の新素材開発に関して高機能性、高選択性、および高密度化が求められ、分子レベルでの機能の設計および制御の研究が行われている。これに関連して「分子素子」、「バイオ素子」の概念が提案されている。このような状況において、従来の無機材料を中心とした素材探しから、有機材料、生体材料などのソフト系材料への関心が高まっている。情報材料に注目すると従来の電気信号、光信号などによる情報の記録、伝搬、増幅、変換といった概念から特定の分子や物質などによる情報変換のプロセスの探索も行われはじめている。神経系における情報伝達ではシナプスを介した特定物質の放出により情報の伝搬が行われ、ニューロン素子の開発の指針となっている。材料開発の興味は、ソフトマテリアル系やハイブリッド系へ興味がシフトしつつ有る。バイオミメティックについても、従来の酵素類似機能などと異なった新規な研究開発の動きが出てきている。

生体膜の情報変換プロセスでは、外界の様々な化学的、物理的刺激に対してこれを認識、識別し、その情報に対して選択的に応答を行っている。この生体膜における優れた情報変換機能はその高度な分子認識機能が中心となっている。生体膜における情報変換機能の概念的模倣により分子情報変換素子、分子メモリ、分子センサーなどの分子情報変換機能素子の開発が期待される。生体膜の分子認識には脂質二分子膜への吸着や疎水的取り込み（分配）などのように曖昧な分子識別と抗原-抗体、ホスト-ゲスト複合体に代表される特異的、選択的な分子識別が考えられるが、従来の高分子膜による分離濃縮膜や嗅覚センサーはいわば前者の分子認識機能を模倣したものである。しかし、分子の持つ多彩、多様な情報を的確に受容し、応答、伝達及び変換の機能が求められる分子情報機能膜の分子設計には後者の厳密な分子識別能が求められる。

我々は分子レベルでの膜厚や分子配向・配列の制御が可能である Langmuir-Blodgett (LB) 膜に注目し、組織体構造が規制された分子集積体を形成する分子構築法としてLB法を利用し、種々の試みを行っている。自然界では、構成成分は常に再生されることで機能・組織の安定性を維持しているが、人工系では、化学的安定な組織体の構築が重要である。我々は、高分子化合物の安定性、多様性、機能性を利用した組織体として、両親媒性高分子化合物からなる高分子LB膜（我々の命名で、高分子ナノシート）を中心に研究を行っている。本講演では、高分子ナノシート集積体の分子センサー、分子認識機能への応用展開、さらに金属ナノ粒子プラズモンとのハイブリッド機能について、最近の成果について紹介させて頂きたい。

2. 高分子ナノシート集積による 2D, 3D ナノ組織体の自在構築

水には不溶性であるが、極性基や親水基を有する両親媒性化合物を有機溶媒に溶解し、水面

上に静かに展開する。有機溶媒が蒸発した後、水面上に存在する分子をテフロン板などで表面だけをスweepし、水面上の分子を寄せ集めると分子が密にパックした単分子膜が形成される。この細密充填された単分子膜の水面上をシリコンウェハーなどの固体基板を横切らせると、単分子膜が規則正しく移し取れる。このプロセスの繰り返により高秩序な分子組織体が作製できる。この方法はラングミュアープロジェクト（LB）法と呼ばれている（図1）。

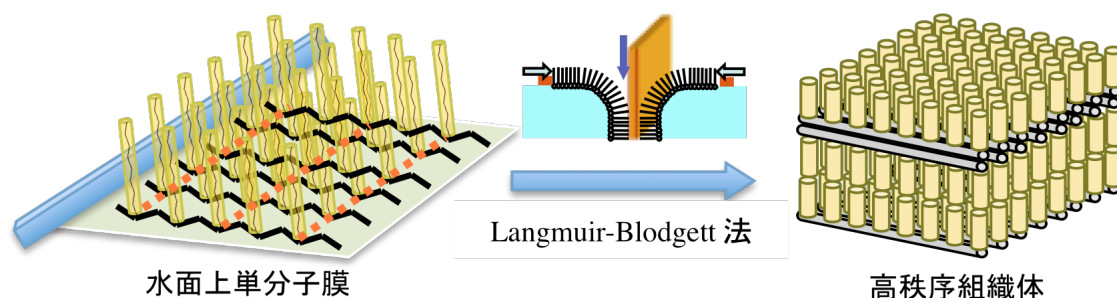


図1 LB法による高分子組織体の構築

従来のLB膜は低分子化合物が中心であったが、アミド構造を有するポリ-N-ドデシルアクリルアミド(PDDA)およびその共重合体は高分子化合物ではあるが、水面上でアミド基の水素結合形成により高分子鎖間で2次元ネットワークを形成し、高度に分子配向し、高分子鎖が密に



図2 高分子ナノシート集積膜の構造色および自己支持超薄膜

充填した高分子単分子膜（高分子ナノシート）を与えることを我々は世界に先駆け見いだしている。1層あたりの膜厚は1.72 nmであり、これは側鎖のドデシル基が水面からほぼ垂直(80°)に立ち上がった分子配向に一致した膜厚で、分光学的にも証明されている。この高分子ナノシートはシリコンなどの固体基板に自在に集積でき、ナノメートルレベルでの膜厚の規則正しい集積により、カラフルな構造色（バイオミメチックカラー）を呈する3次元ナノ組織体を形成する。さらに、ナノシートを集積したナノフィルムから自己支持膜（Free-standing Film）作製にも成功している。興味あることに2分子膜から数百層のフィルムの膜厚が二分子膜当たり3.3 nmの均一な厚さを有し、やはりカラフルな構造色を示した。この成果は、*J. Mater. Chem.*, **18**, 1302 (2008) (coverpage)に紹介されている。

また、N-ドデシルアクリルアミドポリマーの優れたLB膜形成能力を利用して、DDAモノマーと種々の機能団を有するアクリレートモノマーを共重合させることにより、電子・光機能性高分子ナノ組織体の構築にも成功し、論理演算回路、光電変換機能、光スイッチ、有機トランジスターへの応用展開も行なっている。

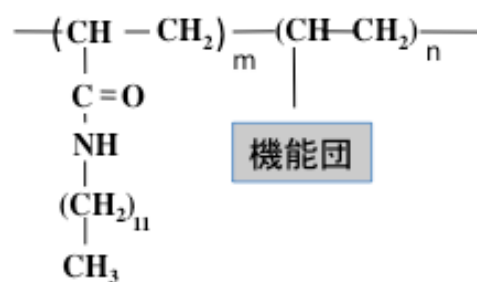


図3 機能性高分子ナノシート

3. 不斉認識組織体とキラルセンサー機能

分子認識機能団を有する高分子単分子膜の合成を行った。単分子膜形成能に優れたPDPAとの共重合体を合成した。LB膜は、組織体構造から言って、脂質二分子膜などの生体膜類似構造を有している。生体膜は分子認識サイトとなるゲート、チャンネル、レセプターなどと呼ばれるタンパク質と高度に配向制御された微視的環境を提供する脂質二分子膜とからなっている。これらの機能を高分子膜中に分子導入することが必要である。高秩序な高分子集積体を構築することが既に知られているPDPAナノシートを基盤材料として、共重合体合成を利用して不斉源をモノマーとして導入し、高度な分子認識能である不斉識別機能を有する組織体を分子設計した。

不斉源として軸不斉光学活性な1,1'-ビナフチル基を選択しPDPA共重合体として導入した(図4)。LB膜形成能を有しない嵩高い1,1'-ビナフチル基が導入されてもPDPA共重合体は安定な単分子膜を形成し、石英基板などの固体基板に移しとることができた。石英基板に累積したLB膜のCDスペクトルは正の第一コットン効果、負の第二コットン効果を示しておりビナフチルグループの*S*-configurationを支持した(図5)。また、UV吸収及びCDスペクトルにおいて、LB膜と溶液状態でピークのシフトは認められないが、LB膜のCDスペクトルの $\Delta\epsilon$ 値は、溶液の値に比較して5倍程度大きかった。このことは、LB膜中において、軸不斉光学活性1,1'-ビナフチル基が均一に分散しており、しかも

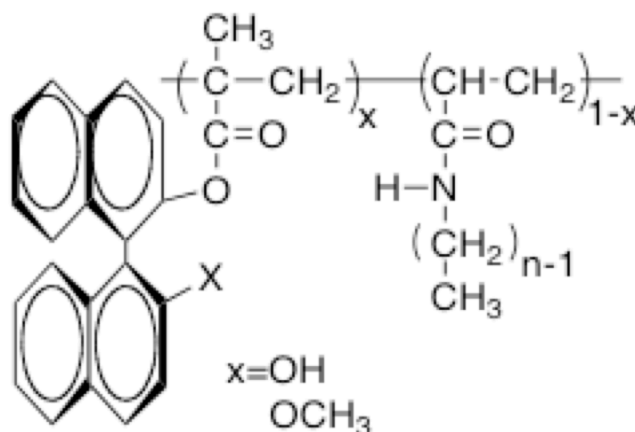


図4 軸不斉ビナフチルを有するPDPA共重合体

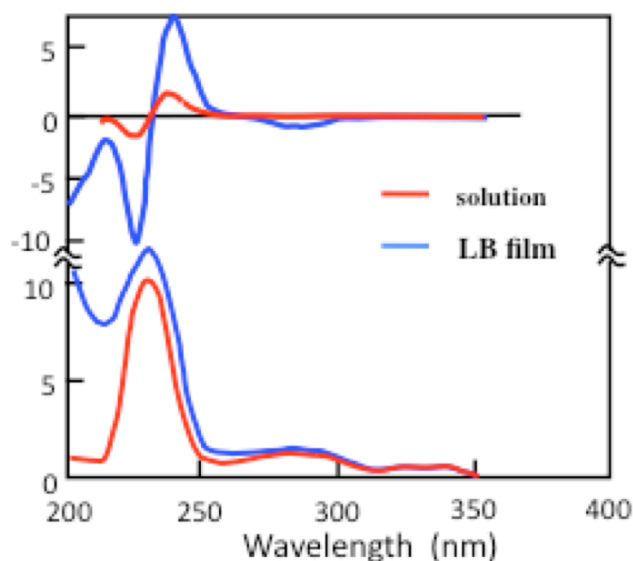


図5 軸不斉ビナフチル-アクリルアミド共重合体のUVおよびCDスペクトル

規則正しく配向されていることを示唆している。1, 1'-ビナフチル基は堅固で嵩高い立体構造を有し、しかも π 電子系を含む大きな不斉の場が提供できることが知られており、LB膜状態での不斉識別能が期待される。

金属電極に分子認識機能団（ホスト）を導入し、電解溶液中に加えられた分子（ゲスト）との相互作用を電気化学的ポテンシャル変化として検出する電気化学的センサーの開発を行なった。電極上に軸不斉ビナフチル基を有する前述の高分子ナノシートを集積し、光学異性体アミンへの不斉識別応答を検討した。1, 1'-ビナフチル基と基質との水素結合を可能にするヒドロキシル基を導入した軸不斉ビナフチル高分子ナノシートを金属電極上に一層だけ凝縮単分子膜状態で集積した。この電極を電解液中に浸し、光学活性フェニルエチルアミン（R, S-PEA）を添加し、電極電位に現れる応答を観測した。PEAの濃度が 10^{-7} M と希薄な状態から電位応答が現れ、しかも (S)-PEA と (R)-PEA では電位応答が明らかに異なり、単分子膜中の軸不斉ビナフチル基が PEA の光学異性体を不斉識別していることが示された（図6）。ナノシートが 1.8 nm と超薄膜であることが高感度を生じ、ナノシート内に軸不斉ビナフチル基が高度に配向していることが選択性を増幅しているものと思われる。

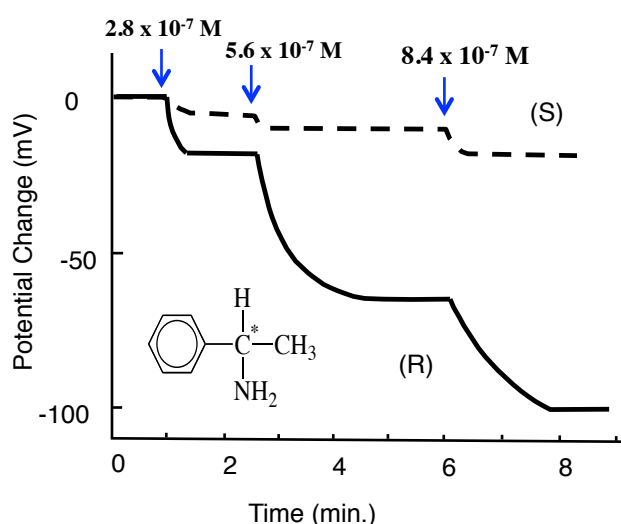


図6 光学活性フェニルエチルアミンへの電気化学応答

分子不斉識別機構として図7に示したようにアミン-水酸基間静電相互作用、疎水相互作用ポケット、 π 電子間相互作用や立体障害などの要素を考慮した不斉識別が提案された。

分子の高度な配向と分子レベルでの機能性、組織化が可能な高分子ナノシート集積体は分子情報機能膜、分子機能素子の組織体として今後期待される新素材であると思われる。

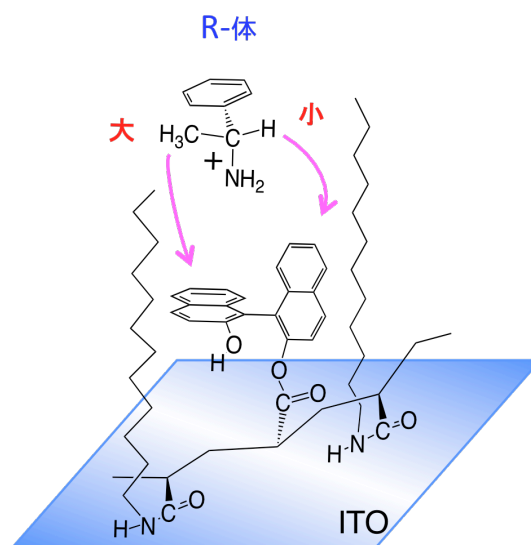


図7 分子不斉認識機構

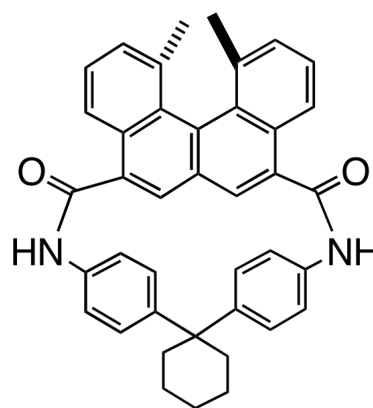


図8 面不斉大環状アミド化合物

上記の研究は、良質なナノシート中に不斉源を導入する試みであるが、従来の長鎖アルキル基や両親媒性基を有しない化合物も優れた単分子膜、LB膜を与えることがわかってきている。ラセン不斉を有する化合物の単分子膜形成やLB膜形成についても検討している。分子凝集力、分子間力に水素結合を利用して、ラセン不斉大環状アミド化合物が長鎖アルキル基を有しなくても安定な単分子膜、LB膜を形成、不斉機能を有する超薄膜の形成に成功している（図8）。

4. 分子センサー機能ナノシートの開発

* 金属錯体高分子ナノシートを用いた感圧および感音分子センサーの開発

高分子ナノシート内に発光性のプローブ分子を導入し、ナノ領域における酸素分圧、温度、酸度（pH）などの熱流体のセンシングナノシートの開発を行っている（図9）。燃料電池、血管内情報センシングなどにも関連して興味を持たれている。例えば、ビピリンジニルテニウム錯体の600nm付近の発光は酸素によって消光することを利用して、熱流体の流れ場における圧力センサー（感圧塗料、Pressure Sensitive Paint (PSP)）用の高分子ナノシートを開発している。ユーロピウムなどの希土類錯体をナノシートに導入することに成功し、温度感受性を有する超薄膜センサーの開発にも成功している（図10）。

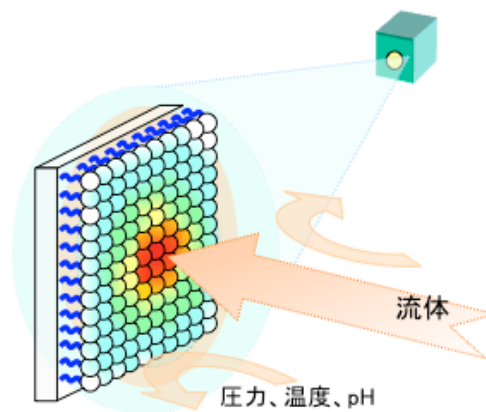


図9 情報変換を利用したセンサーナノシートの概念

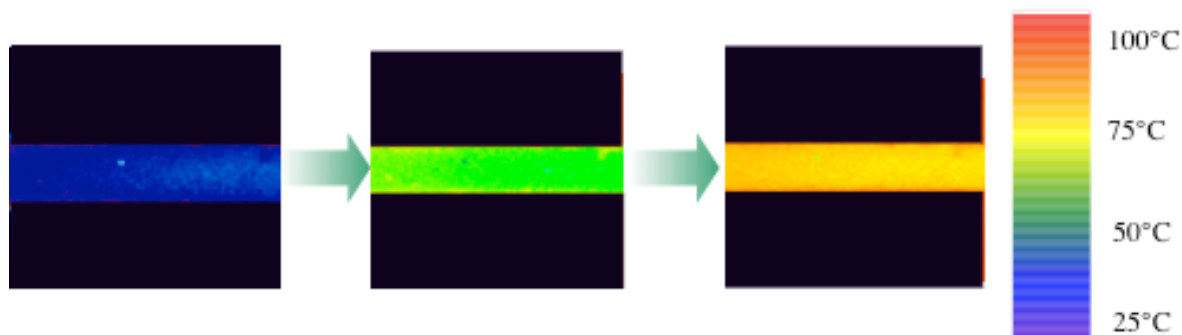


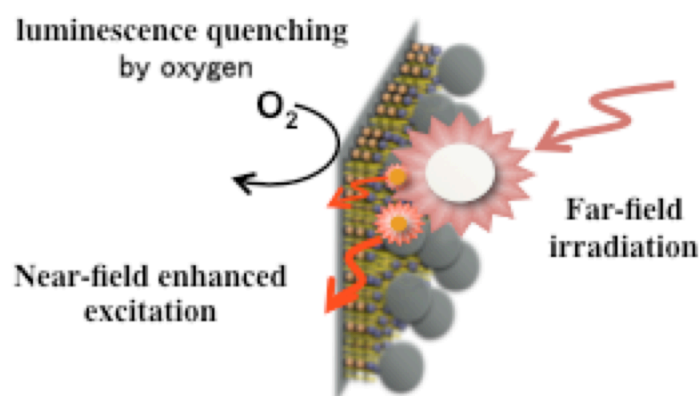
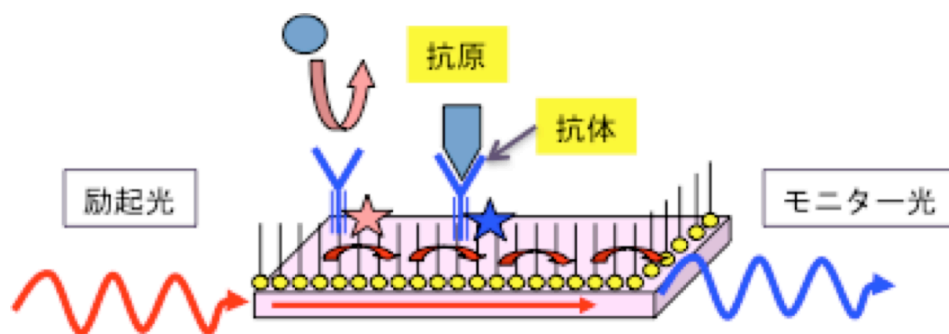
図10 マイクロチャンネル内の流体のユーロピウムナノシート発光による温度センシング

特に、ナノ薄膜の利点を生かし、ナノ領域での温度分布の2次元情報を可視化する材料として有用であることを明らかにした。マイクロチャンネル、マイクロリアクター、マイクロマシン、マイクロ燃料電池などの分野の温度情報解析に重要な基盤技術である。

* 光ファイバーセンサーへの応用展開

光ファイバー上へのナノシートの集積により、エバネセント波励起を利用したファイバーセンサーへの展開も研究を進行中である。ナノシートは、エバネセント波と十分に相互作用する

薄さであり、効率よく発光を検知でき、外部の因子による攪乱を防止でき、細胞などの生体系のセンシングに期待されている。発光性プローブを導入したナノシートは光ファイバーにも集積することが出来る。発光性ナノシート上に分子認識機能のナノシートを集積することで、光導波路センサーを開発することも可能である。また、センシングへの増幅効果として、金属ナノ粒子のプラズモンを利用した近接場光学などとのハイブリッド素子についても研究を展開している。これらについては時間が許す範囲内で詳細を紹介したい。



参考論文

- 1) M. Mitsuishi, J. Matsui, and T. Miyashita, *Polym. J.*, **38**, 877 (2006).
- 2) H. Endo, M. Mitsuishi, and T. Miyashita, *J. Mater. Chem.*, **18**, 1302 (2008).
- 3) M. Mitsuishi, J. Matsui, T. Miyashita, *J. Mater. Chem., (Highlight Article)* **19**, 325 (2009).
- 4) M. Mitsuishi, M. Ishifuji, H. Endo, H. Tanaka, and T. Miyashita, *Polymer Journal*, **39**, 411-422 (2007)
- 5) P. Qian, M. Matsuda, and T. Miyashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 5624 (1993)
- 6) F. Feng, T. Miyashita, H. Okubo, and M. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 10166 (1998)
- 7) 日本化学会誌「化学と工業」「私の自慢」(8月)(2008)
- 8) M. Mitsuishi, M. Mihashi, M. Aminuzzaman, S. Kikuchi, and T. Miyashita, *J. Nanoscience and Nanotechnology* **9**, 90-96 (2009).