

N205

分子インプリント高分子のゲート効果のキラル特異性に関する考察

(芝浦工大) ○(正)吉見 靖男*, (学)川名 雅仁, (学)安藤 寛之

1. 緒言

鋳型となる分子を、それに親和性のある機能性モノマーと複合体を形成させ、架橋性モノマーと共重合させれば、鋳型と特異的結合する分子インプリント高分子 (MIP) を合成できる。また MIP の薄膜は、鋳型の存在下でその溶質透過速度を変化させる「ゲート効果」を示す。我々は、電極上に固定した MIP 薄膜のゲート効果を電気化学的に検出する手法により、不斉識別センサの開発を目指している¹⁾。このゲート効果の性能 (感度、選択性) は、機能性モノマーと鋳型の複合体の安定性と、関係が深いと考えられる。前報^{2,3)}では、鋳型をフェニルアラニンアニリド (PAA)、機能性モノマーをイタコン酸とした系で核磁気共鳴 (NMR) 分光法から、複合体の安定性を評価した。さらに MIP をグラフトした電極でサイクリックボルタメトリーを行い、ゲート効果におけるキラル識別能を評価した。しかし、最も安定した複合体形成をもたらす機能性モノマー/鋳型のモル比と、最も顕著にキラル特異的なゲート効果を示すモル比が食い違っていた³⁾。そこで、今回は機能性モノマーをメタクリル酸 (MAA) とし、無極性溶媒系で同様の実験を行い、両実験結果の比較から、ゲート効果における複合体の形成能について考察した。

2. 実験操作

前報と同様に、鋳型としての L-(または D-)PAA、機能性モノマーとしての MAA、エチレングリコールジメタクリレート (架橋性モノマー)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (重合開始剤) をトルエンに溶解させた。この溶液に、メタクリル基を導入したインジウム-スズ酸化物 (ITO) ガラス電極を浸した。60 °C で 8 h、熱重合することで、PAA をインプリントした高分子を ITO 電極表面にグラフトした。この MIP グラフト ITO を作用極に用いてジクロロメタン中フェロセンのサイクリックボルタメトリーを行なった。

3. 結果と考察

PAA と MAA のモル比を 1:1~1:8 まで変化させた *d*-chloroform 中での NMR スペクトルを解析した。

モル比 1:1~1:6 の範囲では PAA の 1 級アミンのみの化学シフトが低磁場側へ大きく移動した。この移動は、PAA:PAA=1:6 でほぼプラトーに達した²⁾。これは PAA:MAA=1:6 のときに複合体が最も安定した状態になったこと示唆する。

次に、PAA と MAA のモル比を変化させ MIP-ITO を作製し、ジクロロメタン中でのサイクリックボルタメトリーを行った。PAA によるフェロセンの酸化電流の変化を評価した。PAA と MAA のモル比 1:6 で特に高いキラル選択性を示し、さらに高い MAA の比率で作製された電極では、鋳型に対する感度がより高くなった (Fig.)。機能性モノマーを MAA として、無極性溶媒中で分析や合成を行った場合は、鋳型と複合体の安定性が、ゲート効果の決定因子になりうることを示唆された。

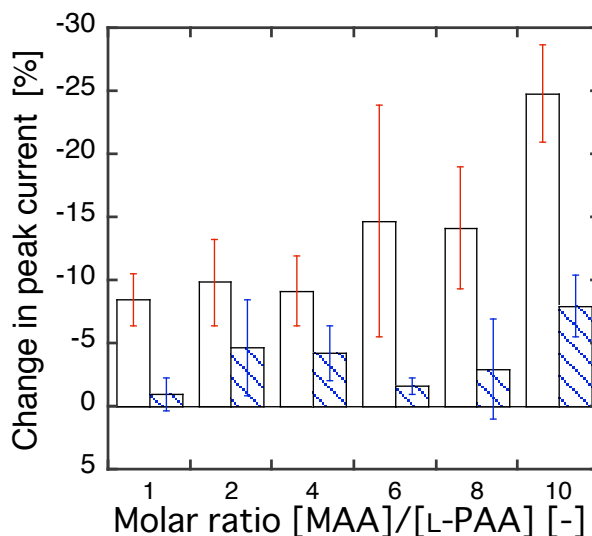


Fig. Change in oxidative peak current of ferrocene by L-PAA (open) or D-PAA (slashed) at L-PAA imprinted electrode prepared with varying molar ratio of MAA and the template.

4. 参考文献

- 1) Sekine, S. et al., *Sensors and Actuators B*, **73**, 49 (2007).
- 2) 旗持ら, 化学工学会 第 39 回秋季大会, 札幌, K202, (2007)
- 3) 旗持ら, 化学工学会 第 74 年会, 横浜, H208, (2009)

*TEL&FAX: 03-5859-8158 yosimi@sic.shibaura-it.ac.jp