

イニフーター重合法を用いた電極表面の 高分子精密修飾

Precision Modification of Electrode Surface by Iniferter Polymerization

研究代表者 北陸先端科学技術大学院大学材料科学研究科
助教授 横山 憲二
Kenji Yokoyama
Associate Professor, School of Materials Science, Japan Advanced Institute
of Science and Technology

Precision modification of electrode surface by iniferter polymerization is described. The redox polymer-modified electrode was fabricated by both light-induced and thermal iniferter polymerization methods of the monomer with ferrocenyl group. The resulting cyclic voltammogram of the redox polymer-modified electrode by the thermal iniferter polymerization demonstrated a current peak for the redox of ferrocene, and the high current density compared to the photopolymerization was obtained. The current peak increased with the increase in the polymerization time. In addition, a catalytic current for oxidizing glutathione also increased with the increase in the polymerization time. We can successfully control polymer chain length, namely, redox activity in the polymer, with the iniferter polymerization method by adjusting the polymerization time.

1. 研究目的

電子伝達メディエーターを用いることにより、電極反応が起こりにくい物質の酸化還元を行うキャタリティック電気化学反応が注目されている。電子伝達メディエーターは酵素電極間の電子授受反応にも利用できるため、バイオセンサーにも応用されている。これまで酵素電極間のメディエーターには低分子のフェロセン誘導体などが用いられてきた。しかし、低分子メディエーターを電極上に吸着させて用いる場合、メディエーターの脱離が問題となるため、最近ではレドックスポリマーを修飾した電極が注目されている。電極にレドックスポリマーを修飾す

る方法としては、レドックスポリマー溶液を電極に塗布し溶媒を蒸発させる方法、電極表面で直接ポリマーを合成する方法が試みられている。しかし、前者では膜厚の均一化、修飾するポリマーの量や位置の制御が困難である。また、後者については、レドックス活性モノマーを電解重合させてレドックス活性導電性ポリマーとした報告例があるが、導電性ポリマー自身が電気化学的にあまり安定でないため実用的ではないと考えられる。

そこで、本研究ではイニフーター重合法 (Fig. 1) により電極表面でレドックスポリマーの合成を行った。すなわち、電極表面上にイニフーターである

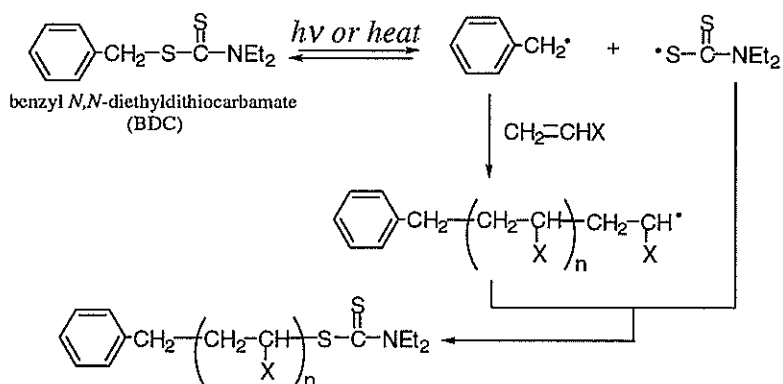


Fig. 1 Principle of iniferter polymerization

N,N-ジエチルジチオカルバメートを修飾し、レドックス活性基を有するビニルモノマー存在下で紫外線照射、または加熱することによって、電極表面上にレドックスポリマーを形成させた。イニファーター重合法によると、重合時間を調節することによってポリマー鎖長、すなわち高分子内のレドックス活性を制御することができると考えた。また、得られたレドックスポリマー修飾電極のレドックス挙動、電子伝達メディエーターとしての特性を調べ、バイオセンサーの電子伝達メディエーターとしての応用性を検討した。

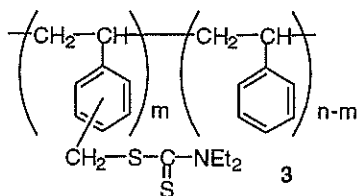
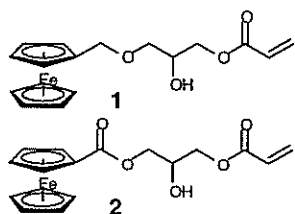
フェロセニルメタノールまたはフェロセンカルボン酸を原料とし、エピクロロヒドリンを用いてエポキシ化後、アクリル酸と反応させることにより、フェロセニル基を有するレドックス活性モノマー 1 および 2 を収率 75%、65% でそれぞれ合成した。

ポリスチレンをクロロメチルエチルエーテルを用いてクロロメチル基を導入した。次に、ジメチルホルムアミド中で *N,N*-ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムと反応させ、*N,N*-ジエチルジチオカルバミルメチルポリスチレン 3 を得た。¹H-NMR によりイニファーター導入率を調べたところ、87%であった。

2. 研究経過

2. 1. 方法

フェロセニル基を有するアクリル酸エステル (1, 2) とイニファーター化ポリスチレン (3) の合成



イニファーター重合と電気化学的評価

イニファーター化ポリスチレン 3 をグラッシーカーボン電極上に塗布し、ビニルフェロセン (VFc) とメタクリルアミド (MAm) のイニファーター共重合、1 または 2 のイニファーター重合を行う

た。

作製したレドックスポリマー修飾電極の電気化学測定は、リン酸緩衝液 (100 mM、pH 7.1、30 °C) 中で行った。対極には白金線を、参照極には飽和塩化カリウム銀塩化銀電極を用いた。また、電位掃引速度は 10 mV/s で行った。

キャタリティック電流の測定は、100 mM 還元型グルタチオンを含む 100 mM リン酸緩衝溶液で行った。

2. 2. 結果および考察

電極表面上での poly(VFc-co-MAm) の合成とその電気化学的特性

VFc は重合反応性が低いために、光イニフィーター重合によるホモポリマーは得られなかった。そこで MAm との共重合により電極表面上に poly(VFc-co-MAm) を形成させた。Fig. 2 は poly(VFc-co-MAm) 修飾電極のサイクリックボルタモグラムであり、フェロセンの酸化還元に伴う電流ピークが見られた。また、重合時間の増加とともに電流ピークは増加

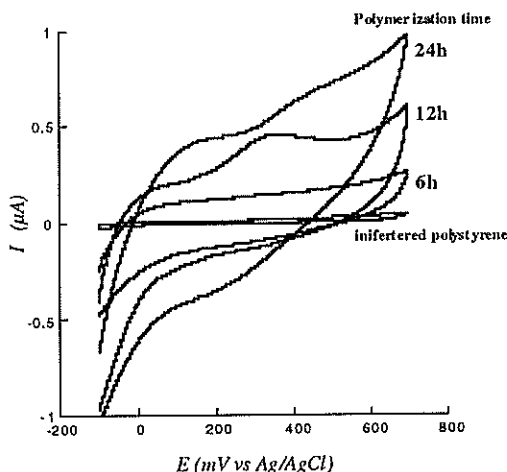


Fig. 2 Cyclic voltammograms of poly(vinylferrocene-co-methacrylamide)-modified electrode

する傾向が見られた。

さらに、この電極を用いて還元型グルタチオンの酸化に伴うキャタリティック電流を測定したところ、酸化波の増幅が見られた。この場合も重合時間の増加とともにキャタリティック電流は増加する傾向があった。

電極表面上での 1,2 のイニフィーター重合とその電気化学的特性

1 は VFc に比べて重合反応性が高いため、共重合させる必要がなく、光イニフィーター重合によりホモポリマーが得られた。しかし、モノマー自体の光吸収が大きいと、十分なレドックス活性を示すには至らなかった。そこで、熱イニフィーター重合を行った。

Fig. 3 は熱イニフィーター重合により作製した poly(3-ferrocenyl-methoxy-2-ol-propylacrylate (1)) 修飾電極のサイクリックボルタモグラムである。この図から、フェロセンの酸化還元に伴う電流ピークが見られ、また光重合に比べて高い電流密度が得られることがわかった。また、重合時間の増加とともに電流ピークは増加する傾向が見られた。

さらに、この電極を用いて還元型グルタチオンの酸化に伴うキャタリティック電流を測定したところ、酸化波の増幅が見られた (Fig. 4)。この場合も重合時間の増加とともにキャタリティック電流は増加する傾向があった。

以上のことから、レドックス活性導入量を制御した高分子修飾電極が作製でき、これらは電子伝達メディエーターとして利用できると思われる。

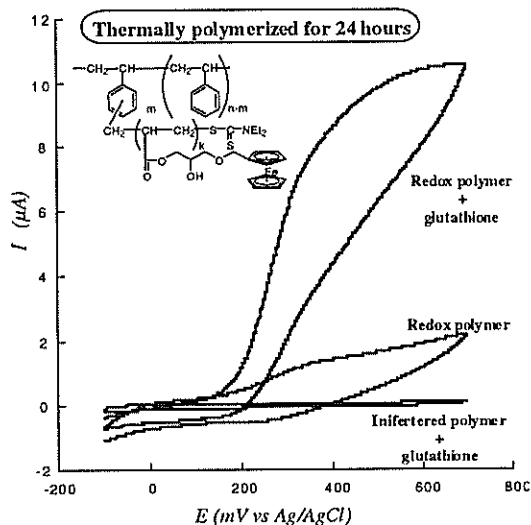


Fig. 4 Electrochemical oxidation of glutathione of poly(3-ferrocenyl-methoxy-2-ol-propylacrylate (1)) polymerized by thermal iniferter method

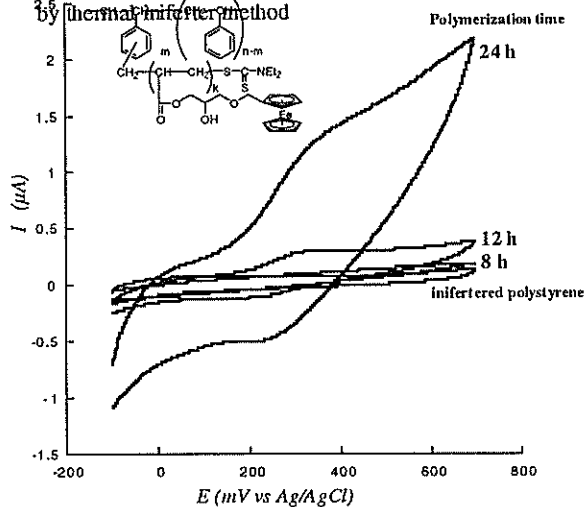


Fig. 3 Cyclic voltammograms of poly(3-ferrocenylmethoxy-2-ol-propylacrylate (1))-modified electrode

3. 研究成果

本研究では、電極表面上に高分子イニフィーターを修飾し、新規に合成したレドックス活性ビニルモノマー存在下で紫外線照射、または加熱することによって、

電極表面上にレドックスポリマーを形成させた。その結果、重合時間を調節することによってポリマー鎖長、すなわち高分子内のレドックス活性を制御することができた。

4. 今後の課題と発展

これまではポリスチレンをイニフィーター化し、電極に塗布して用いてきた。しかし、この方法では、電極表面での速い電子移動は期待できない。そこで今後は、チオール（またはジスルフィド）を有する低分子イニフィーターの設計を行い、金電極表面にセルフアセンブリモノレイヤー法により電極にイニフィーター分子を固定化する。

5. 学会発表、発表論文リスト

- ・ 第3回日本化学会バイオテクノロジー部会シンポジウム、1998年9月16-17日、愛媛大。
- ・ 電気化学会秋季大会、1998年10月23-24日、長岡技科大。
- ・ The Second Sanken International Symposium, Chemical and Physical Molecular Devices, January 26-27, 1999, Osaka University.
- ・ 電気化学会第66回大会、1999年3月31日-4月2日、横浜国大。
- ・ K. Yokoyama, O. Higashiura, S.

Hirama, "Surface modification of electrode by iniferter polymerization", in preparation.