

1 分子コンダクタンスによる 1 分子プロトン付加の検出

阪大産研

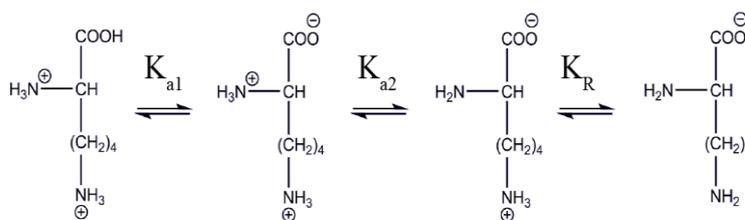
谷本幸枝, 横田一道, 筒井真楠, ○谷口正輝

Detection of Single Protonation through Single-Molecule Conductance

Sachie Tanimoto, Kazumichi Yokota, Makusu Tsutsui, ○Masateru Taniguchi
The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Japan

【Abstract】 In this study, we investigated the chemical reactions of single molecules connected via single-molecule conductance between nanoelectrodes. We aimed to detect protonation by which L-lysine changes to +1 in neutral solutions and +2 in acidic solutions. We could observe the difference in single-molecule conductance between the charged states because single-molecule conductance is strongly affected by molecular electronic structures and interactions between molecules and electrodes. Single-molecule conductances were measured using nano-fabricated mechanically controllable break junction, which can make nanogap electrodes with <1-nm spacing. In an acidic solution, single-molecule conductance was observed only at $\leq 0.5 mG_0$ ($G_0 =$ quantum conductance), whereas in a neutral solution, it was observed at $\geq 0.5 mG_0$. The result indicates that protonation in L-lysine decreases single-molecule conductance.

【序】 1 分子計測法の発展により、電極に接続された 1 分子の電気伝導度や熱起電力を高い再現性で計測できるようになり、電極に接続されている分子数や分子種などの基本的な性質を調べることが可能となった[1]。また、溶液中における 1 分子の電気伝導度計測は、DNA やペプチドを構成する塩基分子やアミノ酸分子の 1 分子識別を可能にし、生体高分子を 1 分子レベルで調べる解析法へと発展している[2]。開発してきた 1 分子計測法は、電極間に存在する 1 分子のわずかな電子状態変化を電気伝導度変化として検出できるため、1 分子の化学反応の検出が期待される。本研究では、アミノ酸である L-リジンのプロトン付加反応の検出を行った。

Figure 1. Protonation of L-lysine. $pK_{a1} = 2.2$, $pK_{a2} = 9.2$, $pK_R = 0.5$.

【実験方法】L-リジンは、2 個のアミノ基と 1 個のカルボキシル基を持つため、 $pH=1$ 、7、10、12 では、それぞれ+2 価、+1 価、0 価、-1 価が安定であり、 pH によりプロトン付加反応が生じる (図 1)。まず、酸・塩基性状態におけるナノギャップ電極と電気伝導度の安定性を調べるため、機械的破断接合により金のナノギャップ電極を作製し[1]、電気伝導度計測を行った。酸・塩基の pH 調整は、それぞれ塩酸と水酸化ナトリウムを用いた。その結果、塩基性条件下では、ナノギャップ電極の構造変化が生じるため、ナノギャップ電極と電気伝導度が非常に不安定であることが分かり、 $pH=1$ と 7 の L-リジン水溶液(2 μ M)の電気伝導度計測を行った。1 分子計測では、 $pH=1$ におけるプロトンと塩化物イオンによるイオン電流の影響を低減するため、酸化シリコンで被覆した金のナノギャップ電極を用いた[1,3,4]。

【結果・考察】

電極間距離が 0.5~0.7 nm の範囲で得られた 1 分子電気伝導度のヒストグラムを図 2 に示す。図 2 から明らかなように、電気伝導度 0.5 mG_0 ($1 \text{ G}_0 = 77.5 \text{ }\mu\text{S}$:量子化電気伝導度)の領域では、 $\text{pH} = 1$ 、 $\text{pH} = 7$ のどちらの水溶液においても 1 分子電気伝導度が観察された。一方、電気伝導度 > 5 mG_0 の領域では、 $\text{pH} = 7$ のみ電気伝導度が観察された。 $\text{pH} = 1$ における電気伝導度ヒストグラムで観察された 0.04 mG_0 , 0.08 mG_0 , 0.15 mG_0 のピーク電気伝導度は、1 個、2 個、4 個の L-リジン分子に対応すると考えられる。 $\text{pH} = 7$ では、複雑な電気伝導度を示すが、 $\text{pH} = 1$ よりも大きな電気伝導度が観察された。

電気伝導度は、主に、分子の電子状態と分子-電極間相互作用に支配される。プロトン付加により HOMO のエネルギーが安定化し、電気伝導度が金のフェルミエネルギーと HOMO のエネルギーの差が小さい程、大きいことを考慮すると、プロトン化により電気伝導度が減少すると期待される。一方、分子-電極間相互作用について考察すると、結合強度は、 $\text{Au-NH}_2 > \text{Au-COOH}$ であり、また、

$\text{Au-NH}_2 \gg \text{Au-NH}_3^+$ 、 $\text{Au-COO}^- > \text{Au-COOH}$ であることが報告されている[5]。この結合強度は、N と O の孤立電子対による配位結合の形成によるものと考えられている。 $\text{pH} = 1$ と 7 の条件下では、2 つの NH_2 基はプロトン化されているものの、電極と弱い結合を形成し、カルボキシル基は $\text{pH} = 7$ の方が電極と強い結合を形成すると考えられる。従って、L-リジンは、 $\text{pH} = 1$ では、 Au-NH_3^+ と Au-COOH 、 $\text{pH} = 7$ では、 Au-NH_3^+ と Au-COO^- で 1 分子接合を形成しており、強い分子-電極間相互作用を持つ $\text{pH} = 7$ の条件下で高い電気伝導度が期待される。このようなプロトン化による電子状態と分子-電極間相互作用の変化の結果、 $\text{pH} = 7$ で高い電気伝導度が得られたと考えられる。

【参考文献】

- [1] M. Taniguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn. in press*.
- [2] M. Di Ventra and M. Taniguchi, *Nat. Nanotech.* 11 (2016) 117.
- [3] T. Morikawa, K. Yokota, M. Tsutsui, and M. Taniguchi, *Nanoscale* 9 (2017) 4076.
- [4] S. Tanimoto, M. Tsutsui, K. Yokota, and M. Taniguchi, *Nanoscale Horiz.* 1 (2016) 399.
- [5] F. Cheng, X. Li, J. Hihath, Z. Juang, and N. Tao, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 15874.

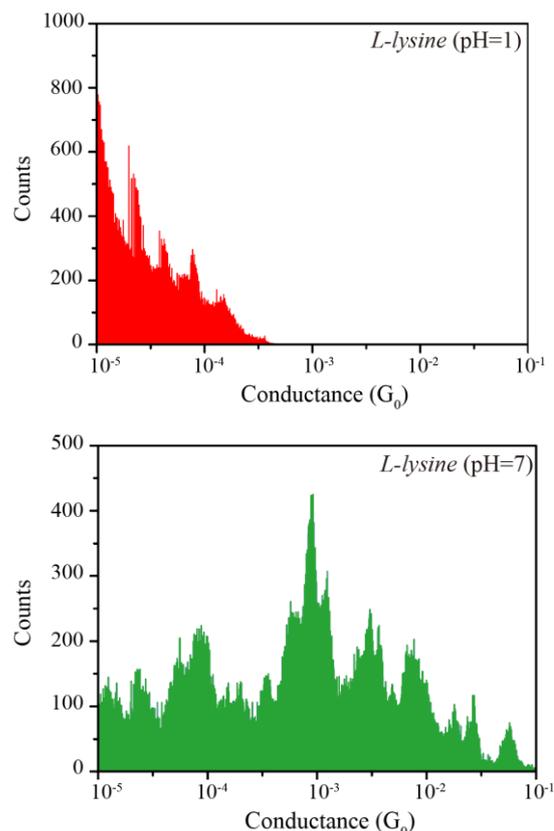


Figure 2. Conductance histograms of L-lysine in acidic and neutral solutions.