

カーボンナノチューブ表面に固定した Ru(II) 錯体の pH 応答性及びその応用

(中央大院理工) ○長谷川拓実・黒岩和希・小澤寛晃・芳賀正明

【諸言】単層カーボンナノチューブ (SWNT) は優れた電気的特性を持つ炭素材料の 1 つとして近年大きな注目を集めており、SWNT を利用したナノセンサーに関する研究が数多く行われてきた。また、金属錯体は光や pH などの外場に応答する機能性を有することから機能性デバイスへの応用が報告されてきている。しかし、カーボンナノチューブと金属錯体の複合体の研究例はまだあまり報告されていない。我々はこれまでに、ビス(ベンズイミダゾリル)ピリジンを配位子とした Ru 錯体を合成し、金基板表面での pH 変化に伴った Ru(II/III)のプロトン共役電子移動系を報告した^[1]。本研究では、SWNT 表面に pH 応答性 Ru 錯体 **1** を修飾して電気化学的手法により錯体のプロトン共役電子移動を明らかにし、さらに SWNT/Ru 錯体複合体を鉛筆の芯の表面に修飾することで汎用性のある pH デバイスを作成して評価した。

【実験】錯体 **1** は SWNT に吸着するアンカー基としてピレンを有している。ラウリル硫酸ナトリウム 0.1 g、SWNT 1 mg を水 10 mL 中で 1 時間超音波粉碎し、10000 G で 1 時間遠心分離を行い、上澄みを Pt 電極上へ滴下、乾燥させ、MeOH で洗浄して SWNT 電極を作製した。SWNT 電極を 0.1 mM アセトニトリル/錯体 **1** 溶液に 12 時間浸漬させ、Ru/SWNT 電極を作製した。Ru/SWNT 複合体を鉛筆の芯を電極として pH 応答を検討した。表面分析には、SEM、XPS、CV 測定を用いた。

【結果と考察】錯体 **1** は pH 2.0 の溶液中で、Ru(II/III)の酸化波が $E_{1/2} = +0.68\text{V}$ vs. Ag/AgCl に観測された。pH を徐々にアルカリ側に変化させるとピークは負電位側にシフトして、pH 6.0 では $E_{1/2} = +0.36\text{V}$ となった[Fig. 2 (a)]。同様な条件で錯体 **1** を修飾した Ru/SWNT 電極の CV 測定を行った結果、Ru(II/III)の酸化波が $E_{1/2} = +0.70\text{V}$ vs. Ag/AgCl 付近に観測された[Fig. 2(b)]。また、このピーク電流値が掃引速度の一次に比例することから、SWNT 上に Ru 錯体が吸着していることが確認できた。この場合も同様に、

pH が 2.0 から 8.0 の間でプロトン共役電子移動に伴う電位シフトが観測されて、SWNT 上でも Ru 錯体が pH 応答機能を発現することが確認できた。鉛筆芯を利用した SWNT・錯体複合体についても検討したので当日報告する。

[1] M. Haga, *et al. Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4566.

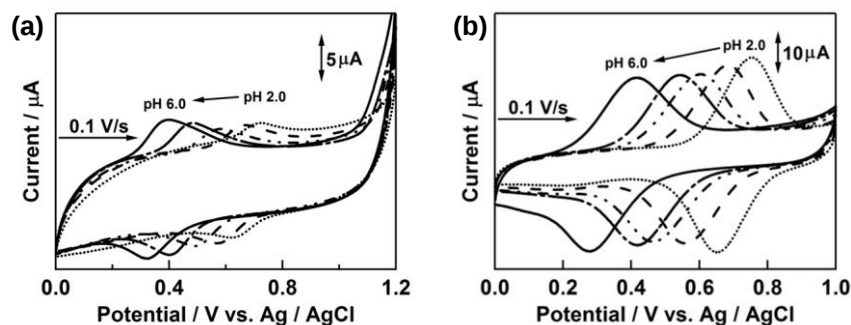


Fig. 2 Cyclic voltammograms of (a) Complex **1** and (b) Complex **1**/SWNT as a diluent of different pH solutions. Voltammetric curves were obtained at pH values of 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, and 6.0, respectively.

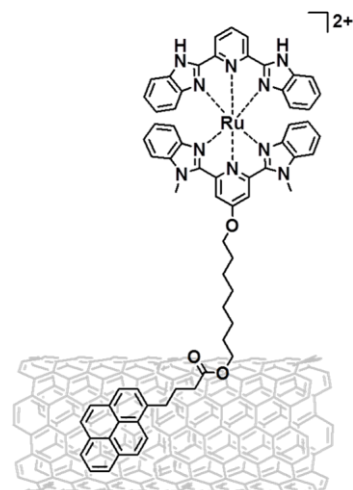


Fig. 1 The structure of Complex **1** on surface SWNT

Electrochemistry of pH-dependent Ruthenium(II) complexes on carbon nanotube surface and its application

T. Hasegawa, K. Kuroiwa, H. Ozawa, M. Haga (Chuo Univ., mhaga@kc.chuo-u.ac.jp)

Single-walled carbon nanotubes (SWNT) and metal complexes have paid much attention to achieve the desired functional electronic devices. However, the studies on the preparation of metal complexes/SWNT composites and their application are sparse. We synthesized a novel Ru complex bearing pyrene anchor group, which can be adsorbed onto SWNT surface. The formation of SWNT/Ru composite was confirmed by SEM, XPS, and the electrochemical measurements. The pH dependent cyclic voltammograms of Ru/SWNTs composites in Britton-Robinson buffer were measured. Proton-coupled electron transfer reaction of SWNT/ Ru composites was proved. Furthermore, the modified pencil lead by the SWNT/ Ru composites was used for the application of pH sensor device.