



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	PEG修飾半導体性クラスターの水中における光学特性と応答挙動 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	福永, 直人
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	乙第6985号
Issue Date	2016-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/62116
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Naoto_Fukunaga_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士（環境科学）

氏 名 福 永 直 人

学 位 論 文 題 名

PEG修飾半導体性クラスターの水中における光学特性と応答挙動

(Optical properties and response behaviors of PEG-modified semiconductor clusters in water)

現代の社会においてさまざまな汚染物質が引き起こす環境問題に適切に対処し、持続可能な発展を持続するためには対象となる物質を選択的に検出・除去するシステムを構築することが重要である。この目的のために、特定の化学物質を定性的、定量的、選択的に検出・分析するための化学センサーの開発は極めて重要であり、中でも簡便な光学的手法を用いた検出は、環境モニタリングやサンプリングから分析までその場で行うことができるオンサイト分析に適用可能であると期待される。硫化カドミウムやセレン化カドミウムのナノ粒子は、半導体としての性質に由来する特徴的な発光を示すことから、無機クロモフォアとして魅力的であり、表面に汚染物質に対する認識部位を導入することで様々なセンシング系が構築されている。一方、ナノ粒子より一回り小さいサイズを有する明確な組成・構造を有する分子性のカドミウムカルコゲニドクラスターも知られている。こうしたクラスター化合物は、ナノ粒子と類似した半導体性に起因する特徴的な光化学特性を示すうえ、構成原子のほとんどが無機コア表面に位置することから、表面近傍の変化に対して鋭敏に応答することが期待され、高感度な化学センサーとして利用できる可能性がある。本学位論文では、水系媒体中でのセンシングを想定して、高い親水性を有するポリエチレングリコール（PEG）を表面に導入したカドミウムカルコゲニドクラスターを用い、基礎的な光学の性質を表面近傍の構造的な観点から考察した。さらに、疎水性相互作用を利用して親油性フェノールを選択的に検出するための発光センシング系、さらには凝集誘起型の新たな手法による発光挙動を利用した化学センサーとしての可能性を模索した。

学位申請者は半導体性の $\text{Cd}_{10}\text{E}_4(\text{SR})_{12}$ ($\text{E} = \text{S or Se}$)の組成を有するクラスター群に着目し、有機部位 R にさまざまなPEG誘導体を導入することで水に可溶性発光性クラスターを合成した。単純なPEGユニットを無機コアに直結させた $\text{Cd}_{10}\text{Se}_4(\text{SR})_{12}$ 型クラスター ($\text{R} = \text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$, $n = 3, \sim 7, \sim 17, \sim 46$) の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、PEG鎖長が長くなるにしたがって吸収帯のブルーシフトが観察された。一方、発光スペクトルでは発光極大のブルーシフト、発光励起スペクトルではスペクトルパターンの変化が観察された。PEG鎖の双極子モーメントは鎖長とともに増大することが知られており、鎖長

の長いPEGが提供する極性の高い周辺化学環境が無機コアに電子的な摂動を与えたものと考えられる。実際、比較的鎖長の長いPEG ($n = 17$) と無機コアの間に十分に長いアルキルスパーサーを導入すると、短いPEG鎖を直結させた場合とほぼ同じスペクトル挙動が観察された。無機コアとの空間的距離を物理的に引き離すことで、PEG部位の摂動効果が弱まったためと解釈される。

続いて、アミド部位を無機コア近傍に持ちアルキル鎖をスパーサーにはさんだPEG修飾 $\text{Cd}_{10}\text{S}_4(\text{SR})_{12}$ 型クラスター ($\text{R} = \text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_8(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{CH}_3$) をデザインし、水中で各種中性有機ゲストに対する応答性を検討した。その結果、内分泌攪乱物質の可能性が指摘されている親油性フェノール類に対して選択的なturn-on型の発光応答を示すことを見出した。水中に微量に溶存した親油性フェノールが疎水性相互作用によってアルキル鎖が提供する疎水場に効率的に抽出され、さらにアミドとフェノール部位との水素結合によって無機コア近傍に捕捉されることで発光応答につながったものと考えられる。実際、比較的親水性のフェノール類や親油性アルコール・カルボン酸に対して発光応答は観られなかった。したがって、親油性フェノールとの特異的相互作用による表面有機部位の固定化が運動性の低下をもたらし、結果として励起エネルギーの無輻射失活が抑制されることで発光増大を示したものと考えられる。

さらに、親油性フェノールを過剰に添加することで二段階の発光応答を示すことを見出した。濁度、動的光散乱を用いた検討から二段階目においては巨大集合体が形成されていることを見いだした。PEG鎖と親油性フェノールの間で弱い水素結合が働き、PEG鎖自体を疎水化することでクラスター間での疎水性相互作用を誘起し、それによってもって有機部位の運動の抑制が起こり、凝集誘起型の発光増大を示したものと考えられる。実際に、疎水部位を持たないPEGのみで修飾されたクラスターを用いた場合でも、集合体形成に伴う発光増大が観察された。

以上のように、本学位論文では一連のPEG修飾半導体性クラスターを合成し、PEGの鎖長が及ぼす微細な極性変化が半導体性クラスターの無機コア由来の電子的な状態に影響を与え、光学的性質が変化することを明らかにした。さらに、アルキルアミド鎖をスパーサーに用いて無機コア近傍に適切なゲスト捕捉部位を構築することで親油性フェノールに対する選択的な発光応答を実現するとともに、PEG鎖との水素結合を介して有機ゲストが巨大集合体の形成を誘起し凝集誘起型の発光増大を示すことを見出した。本研究では、半導体性クラスターの化学センサーとしての利用の可能性を見出しただけでなく、従来相互作用能に乏しいと考えられてきたPEGの新たな可能性を示し、修飾部位としての適用拡大の基盤を得た。