

シクロデキストリン単分子層による界面構造と 機能のナノ制御

学位論文内容の要旨

固体界面は、環境モニタリング用のセンサー、電極や触媒などの環境修復材料、および燃料電池やキャパシタなどのエネルギー変換デバイスに利用されており、環境分野と密接に関わっている。界面の構造を原子・分子レベルで制御し、機能を最適化することは高効率な環境デバイスを構築するうえで極めて重要である。しかしながら、これまでの微細加工技術を用いてこのレベルで構造制御を達成することは極めて困難であり、新たな技術の開発が求められている。本研究では、分子を鋳型として用いて界面構造を分子レベルで精密制御する方法を提案し、その有用性を実験的に立証することを目的とした。鋳型分子として、分子内に 0.62 nm の空隙を有し、その空隙に種々の物質を包接する特性を有する β -シクロデキストリン (CD)を選択し、構造規制界面の構築、およびその界面を利用した環境モニタリングデバイスへの展開を行った。

(1) CD-SH/C₅SH 混合単分子層の構築とキャラクタリゼーション

鋳型に用いる CD チオール誘導体 (CD-SH)/1-ペンタンチオール (C₅SH)混合単分子層は、Au(111)基板を CD-SH 溶液、フェロセン (Fc)溶液、Fc/C₅SH 混合溶液へ逐次的に浸漬させて構築した。Fc および C₅SH は、それぞれ CD 空隙を保護、ならびに隣接 CD 間の隙間をブロックする役目を担っている。X 線光電子分光法 (XPS)より、CD-SH 自己組織化単分子層の各元素の表面原子数比は、CD-SH 分子の原子数比と一致することを確認した。また、電気化学法を用いて C₅SH 吸着前後の CD-SH 吸着量、CD 空隙数、C₅SH 吸着量、を定量的に評価した結果、(1) CD-SH が密にパッキングしていること、(2) 隣接 CD 間の隙間がないこと、(3) 吸着 CD-SH の全ての CD 空隙が反応場として利用可能であること、が明らかになった。これまでの CD 単分子層の研究では、このような CD 空隙以外に空サイトのない単分子層は構築されておらず、界面反応における隣接 CD 間の隙間の寄与を排除出来なかった。本研究で構築した CD 単分子層においては、空サイトは CD 空隙のみであるため、分子鋳型や厳密に構造規制された分子・サイズ認識サイトとしての利用が可能となる。このことから、極めて有用な CD 単分子層の構築法を確立したと言える。

(2) アニオンの反応阻害効果と SO_4^{2-} センサーへの展開

CD-SH/ C_5SH 混合単分子層上の種々の反応に対する共存アニオン (ClO_4^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , H_2PO_4^- , Cl^- , Br^-) の影響を評価した。その結果、 SO_4^{2-} , NO_3^- , H_2PO_4^- がフェロシアン化物イオンの酸化還元反応や CD 空隙への Fc の包接に対して阻害効果を示すことが明らかとなった。一方、ルテニウムアンミン錯体の酸化還元反応に対してはアニオンの反応阻害効果は認められなかった。これらの挙動や Fc 包接量のアニオン濃度依存性、および XPS スペクトルからアニオンの反応阻害効果の原因はアニオンの混合単分子層への吸着、または CD 空隙への包接であると結論した。一方、 ClO_4^- , Cl^- , Br^- は電極界面に吸着せず、電極反応やゲスト分子包接に対して阻害効果を示さなかった。このようなアニオンの反応阻害効果に基づき、ゲスト分子である Fc をマーカー分子としてアニオンのセンシングが可能であると着想した。実際に、Fc の酸化反応に対する電気化学応答は SO_4^{2-} 濃度とともに減少した。電流の減少から定量可能な SO_4^{2-} の濃度範囲は、0.1 nM ~ 1 mM であり、環境水中の SO_4^{2-} の濃度範囲 (nM ~ mM レベル) をほぼ全てカバーしている。したがって、本研究で調製した混合単分子層は優れた SO_4^{2-} センサーとなることがわかった。CD-SH 外層の第 2 級水酸基や C_5SH 末端に機能性官能基を導入することにより、 SO_4^{2-} への選択性の向上や他の環境モニタリングセンサーの構築が可能になると考えられる。

(3) CD 単分子層を鋳型に用いた Pd ナノクラスターの構築

CD-SH/ C_5SH 混合単分子層では、CD 空隙が均一に配列されている。本研究では、このようなナノ規制空間を鋳型として用いることで、サイズと構造が精密制御されたナノ規制界面が構築できるという発想に立って、その実験的検証を行った。具体的には、CD-SH/ C_5SH 混合単分子層上に Pd を析出させ、電気化学水晶振動子マイクロバランスを用いて析出挙動を評価した。その結果、Au(111)電極上とは全く異なる電流ならびに周波数の応答が観測された。CD 空隙に包接される種々のゲスト分子の存在下で Pd 析出を行ったところ、包接定数が高いゲスト分子ほど析出開始時間が遅くなった。これらの析出挙動ならびに走査型トンネル顕微鏡による界面構造の観察結果から、CD-SH/ C_5SH 混合単分子層がデザイン通りに鋳型として機能し、Pd 析出が CD 空隙のみで進行していると結論した。したがって、分子鋳型を用いることで原子レベルでの界面構造制御が可能であることが明らかとなった。他の金属や機能性分子を CD 空隙に析出させることも可能であることから、本法を活用することにより機能が最適化された高効率な環境デバイスの構築が期待できる。

本研究では、CD 空隙以外に空サイトのない単分子層を構築し、それを鋳型として用いることにより、原子レベルでの界面構造制御が可能になることを示した。また、この界面は SO_4^{2-} のセンシングにも有効であることもわかり、分子レベルでの構造制御が環境分野で重要な役割を果たすことを示した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 嶋 津 克 明

副 査 教 授 大 澤 雅 俊

副 査 教 授 小 西 克 明

副 査 教 授 坂 入 信 夫

学 位 論 文 題 名

シクロデキストリン単分子層による界面構造と 機能のナノ制御

固体界面は、電極や触媒などの環境修復材料、環境モニタリング用センサー、および燃料電池やキャパシタなどのエネルギー変換デバイスに利用されており、環境分野と密接に関わっている。したがって、固体界面の構造を精密制御することは、これらの環境関連デバイスの開発と機能の最適化を行う上で極めて重要である。申請者はシクロデキストリン (CD) の単分子層を構築し、その分子内空隙を鋳型として単一ないしは数原子、分子レベルで固体界面の構造を制御する方法を提案し、その有用性を実験的に検証するとともに、このレベルで構造制御された固体界面が環境関連デバイスとして有効であることを実証することを目的として研究を行った。

鋳型に用いたシクロデキストリン単分子層は、Au(111)基板をCDのチオール誘導体 (CD-SH) 溶液、フェロセン (Fc) 溶液、Fc/1-ペンタンチオール (C_5SH) 混合溶液へ逐次的に浸漬させて構築した。電気化学法により、CD-SH吸着量、CD空隙数、 C_5SH 吸着量を定量的に評価し、(1)CD-SHの吸着量は最密充填の92%と高密度であること、(2)隣接CD-SH間の隙間は C_5SH で覆われていること、(3)すべてのCD空隙は C_5SH を包接せず反応場として有効であること、を明らかにした。CD-SH単分子層に関する従来の研究では、反応サイトが分子内空隙だけなのか、あるいは分子間の隙間の寄与があるかが常に問題となってきた。また、ゲストを包接出来るCD空隙数の評価も十分行われてこなかった。申請者はこれらの問題点を十分把握したうえで、新規な界面調製法を提案し、精密な定量評価を行っている。ここで得られた成果は、本研究を進めるうえで基盤となる分子鋳型界面の構造をデザイン通りに制御し得たという意味で重要であるが、同時に、あらゆる目的に対して最適な構造を有するCD-SH単分子層の構築法とその定量法を提案したという意味でも、関連研究分野において大きな貢献をすると考えられる。

申請者はまた、CD-SH単分子層上でのFcの酸化還元反応が、 Cl^- 、 Br^- 、 ClO_4^- 溶液中ではアニ

オンの影響を受けないにも関わらず、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 H_2PO_4^- 溶液中ではアニオンにより反応阻害を受けることを見いだした。電気化学法によるFc包接量の評価、水晶振動子マイクロバランスによるアニオン包接挙動の検討から、反応阻害はこれらのアニオンのCD空隙への強い包接によりFcの包接が阻害されることが原因であることを明らかにしている。この現象を利用して、Fcの酸化還元をマーカーとしたアニオンセンサーが提案されている。最も感度の高い SO_4^{2-} をターゲットとしたセンサーでは、定量可能な濃度範囲が0.1 nM~1 mMと極めて広く、環境水における SO_4^{2-} の濃度範囲をほぼすべてカバーしている。これまで提案されている SO_4^{2-} センサーで、このような広範囲で動作するものはない。また、検出限界も極めて低く高感度であることから、優れた実用センサーへ繋がる研究であると思われる。また、界面においてアニオンがCD空隙に強く包接される現象はこれまで知られておらず、そのメカニズムは十分に明らかになったとは言えないが、現象の実験的検証は多角的に行われており、当該研究分野に重要な情報を与えたと言える。

申請者はさらに、CD-SH/ C_6SH 混合単分子層を鋳型に用いてパラジウムの電解析出を行った。電気化学水晶振動子マイクロバランスを用いてモニターした析出挙動は、Au(111)電極やCD-SH単一単分子層の場合と異なり、また包接定数が大きいゲスト分子共存下で析出速度が遅くなった。これらの析出挙動ならびに走査型トンネル顕微鏡による界面構造の観察結果から、Pd析出はCD空隙のみで進行していると結論している。これは界面に固定されたCD空隙がデザイン通りに鋳型として機能したことを示している。CD空隙サイズは0.62 nmと極めて小さく、分布もCD-SHの配列で規制できることから、提案された分子鋳型法は、有用な界面の微細構造制御法であると判断される。

以上のように、本研究では分子を鋳型に用いて数原子、分子レベル以下の精密さで固体界面の構造を制御するという新しい概念を提案し、その実験的立証を行った。また、このような構造規制界面が環境センサーとしても有効であることを示したことから、環境科学におけるナノ技術の有用性を示したものとしても評価できる。審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士（環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。