

機関番号：10101
 研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19350063
 研究課題名（和文） ゲストに誘起される半導体ナノクラスターの自己集積を利用する発光センシング
 研究課題名（英文） Luminescence sensing based on guest-associated assembling events of semiconductor clusters
 研究代表者
 小西 克明（KONISHI KATSUAKI）
 北海道大学・大学院地球環境科学研究所・教授
 研究者番号：80234798

研究成果の概要（和文）：

水系媒体に微量溶存した疎水性有機ゲスト化合物を高感度で検出できる化学センサーを目指して、ゲスト認識場を表面近傍に導入した発光性硫化カドミウムクラスターの分子設計を行った。その結果、水素結合性アミド基と疎水部位を表面近傍に有するクラスターを用いた場合に、ビスフェノール A などの疎水性フェノールに対して、水系媒体中で選択的に正の発光応答を示すセンシング系を構築することに成功した。

研究成果の概要（英文）：A series of water-soluble cadmium sulfide clusters bearing an alkyl-chain layer between the inorganic core and the outer PEG layer were synthesized. The photoluminescence titration experiments in aqueous media revealed that the clusters with a sufficiently hydrophobic inner environment exhibit definite emission enhancements upon the addition of bisphenol A or 4-nonylphenol. A marked preference for lipophilic phenols over related compounds, such as long-chain *n*-alkanol and non-lipophilic phenols, was observed, suggesting that not only hydrophobic interaction but also attractive force involving the phenolic OH group contribute to the positive responses.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	6,900,000	2,070,000	8,970,000
2008年度	3,900,000	1,170,000	5,070,000
2009年度	3,900,000	1,170,000	5,070,000
年度			
年度			
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：有機化学、錯体化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：超分子化学、分子認識、化学センサー、発光、クラスター

1. 研究開始当初の背景

半導体性を有する CdS, CdSe などのナノ粒子・クラスターは、粒子サイズに依存した光学特性（吸収・発光）を示すことから、センシング、光応答性材料などへの利用が活発に検討されている。代表者等は、これらの無機クラスターの光化学的特性が、表面近傍の化学、物理的環境の影響を大き

く受けることに着目し、表面に有機基を導入した発光性硫化カドミウム (CdS) クラスターを用いた検討を行ってきた。すなわち、有機/無機界面での物質認識に誘起されるクラスターの光化学特性の変化を利用することで「ゲスト応答型センサー」へのアプローチを行ってきた。これまでの研究で Farneth らによって報告された $Cd_{10}S_{16}Ph_{12}$

の組成を有する中性クラスターを用いて、各種ゲスト化合物への応答挙動を調べたところ、コロイド状の CdS ナノ粒子にはみられない独特な特性を示すことがわかってきた。例えば、表面にアリール基を直結させたクラスター ($\text{Cd}_{10}\text{S}_4(\text{SAr})_{12}$) を用いると、非極性溶媒中で 4 級アンモニウムイオンが π 相互作用で表面置換基の間にインターカレートして集積化し、その結果クラスター由来の発光が著しく増大する (Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 5943; Chem. Lett. 2006, 184)。すなわち、コロイド粒子の発光が有機カチオンで消光されるのとは対称的に “turn-on” 型の (正の) 発光応答を示す。さらに表面フェニル基上にポリエチレングリコール鎖 (PEG) を導入した水溶性クラスターを用いて、水溶液中で金属イオンに対する応答性を調べたところ、Cu (I), Ag (I) に対して選択的に正の発光応答を示すことも判明した (Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 5191)。これらの発光増強は、ゲスト化合物とクラスターとの相互作用によって引き起こされることから、その機構を解明するとともに分子認識的な方法論を通じて特定のゲスト種と相互作用するようなくみを施せば、特定のゲスト種に対して特異的に応答するセンシング系が構築できるものと期待される。

2. 研究の目的

上述の知見を基盤として、本研究では、 $\text{Cd}_{10}\text{S}_4(\text{SR})_{12}$ 型のクラスターの表面に適切な有機機能団を導入し、表面部とゲスト化合物との相互作用を通じて「色 (吸収)」や「発光」の変化で応答するセンシングシステムを創製することを目的とした。特に、表面有機部位によるゲストの捕捉やゲストが媒介するクラスターの集積化を発光応答の鍵と位置づけ、分子認識的な方法論に基づいて、水溶液中で有機ゲストに対して turn-on 型の応答を示す発光センシング系の構築を目指した。

3. 研究の方法

これまでの研究で見いだされた正の発光応答を示す系について、表面有機基とゲストの相互作用やゲストに誘起されるクラスターの集積化について、各種機器分析や滴定データを基に検討し、発光応答の機構について検討を行った。さらにそこで得られた知見をベースに、有機化学的手法を基軸として $\text{Cd}_{10}\text{S}_4(\text{SR})_{12}$ の表面有機置換基 (R) をデザインし、特定の化学種、官能基を識別、捕捉できるような分子認識場をクラスターの無機コアの近傍に構築することで、ゲスト選択的な turn-on 型発光応答系の開拓を行った。

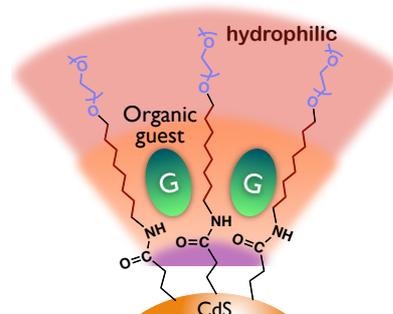
4. 研究成果

(1) 発光増強機構の検討

上述の 4 級アンモニウムイオンとの相互作用では、ゲストであるカチオンが表面フェニル基との π 相互作用で無機骨格表面近傍まで入りこむ。一方、Cu (I) との錯形成では、サイズ排除クロマトグラフィーを用いた検討から、金属イオンゲストがクラスター無機表面上の S 原子と相互作用して橋かけして、結果としていくつかのクラスターが近接化 (集積化) することが示唆された。これらの結果を併せて考えると、発光増強は表面置換基の「運動性」と密接に関係しているものと考えられる。すなわち、ゲストフリーの状態ではアリール基は自由回転しているが、ゲストのアリール基間への浸入 (インターカレーション) あるいはクラスターの近接化によって回転が阻害されると、無輻射失活のパスが抑制されて発光が増大する。したがって、表面の有機置換基の動きをゲストとの弱い引力的相互作用を通じて規制すれば、発光増強が引き起こされるものと考えられる。

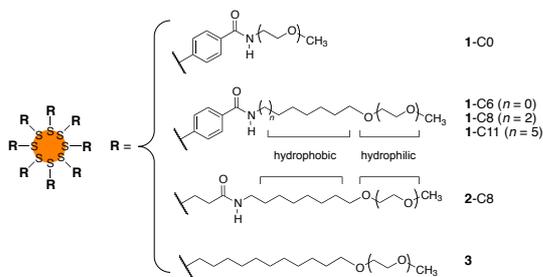
(2) 水溶液中で有機ゲストに対して応答するセンシング系の分子設計

上記で得た指針を基に、 $\text{Cd}_{10}\text{S}_4(\text{SR})_{12}$ 型のクラスターを用いて、分子認識的手法を基軸に、水系媒体中にわずかに溶存した疎水性



有機化合物を捕捉して応答する系の構築を行った。水系でクラスターコア近傍に親油性ゲストを捕捉するためには、疎水的な環境を構築することが重要であると考えられる (上図)。そこで、クラスター表面上の S 原子上にアミドスペーサーを介して疎水的な直鎖アルキル鎖 (C8) を連結させ、さらにその先にオリゴエチレングリコール鎖を導入した水溶性クラスター (1-C8, 2-C8) を設計した。

Tricine 緩衝液 (pH = 8.5) に溶解した 1-C8 に、bisphenol A (BPA) を添加したところ、350 nm で励起した時に観察されるクラスター由来の発光の強度が 2 倍ほどまでに増強された。一方、1-C8/BPA 混合系の吸収スペクトルは、1-C8、BPA のスペクトルの単純な足し合わせと完全に合致し、基底状態において両



者間には特別な相互作用はないものと考えられる。また、励起波長 (350 nm) での吸光度には変化は観察されなかったことから、ここで観察された発光強度の増大は、吸収される光量の変化によるものではなく、量子収率が増加したためであると結論できる。また、プロピオンアミドSpacerを有する 2-C8 を用いた場合にも、BPA に対して 1-C8 と同等の応答活性を示した。

以上の正の発光応答は、疎水的なオクタメチレン鎖が関与する疎水相互作用に駆動される BPA とクラスターレセプターの錯形成に起因すると考えられる。この点を明らかにするために、ベンズアミドタイプの一連のクラスターについて、発光応答性のアルキルユニットの鎖長依存性を調べた。その結果、C11 鎖を有する 1-C11 は 1-C8 と同程度の発光強度の増大を示したのに対し、アルキル鎖長の短い 1-C6 では発光応答は著しく低下した。さらに、アルキル鎖部位を持たない、1-C0 を用いた場合には全く発光強度の変化は全く観察されなかった。これらの結果から、クラスターコア周りが十分に疎水的である場合には、疎水性相互作用を主たる駆動力として BPA が効率的に取込まれ、結果的に発光応答を示したものと考えられる。実際、疎水性相互作用がほとんど働かないアセトニトリル、ジクロロメタン等の有機溶媒中では、1-C8 は BPA に対して全く応答性を示さなかった。

以上のように、疎水相互作用は基質の捕捉、および発光応答性において極めて重要な役割を果たしていることがわかった。実際、同様の応答性は、親油性の高い 4-nonylphenol (NP) に対しても観察されたが、これとは対照的に、親油性の低い単純な無置換 phenol や hydroquinone では、発光強度は全く変化しなかった (図 1)。さらに検討を進めたところ、BPA, NP のフェノール性水酸基が重要な役割を果たしていることが判明した。例えば、BPA の 2 つの OH 基をメチルエーテル化した、Me₂-BPA を用いたところ、発光応答は全く見られなかった。また、NP と同様に長鎖アルキル基を有する undecanol も応答性を示さなかった。従って、前述の疎水相互作用に加え、リンカーとして用いたアミド基とフェノール性 OH 基との間の形成される水素結合による固定化がゲスト捕捉および正の発光応答に関与しているものと考えられる。実際、2-C8 と類似の構造をもつ非アミド

型のクラスター (3-C8) は、BPA, NP に対する応答性を示さなかった。BPA と 1-C8 の間での水素結合の形成は赤外吸収スペクトルからも支持された。

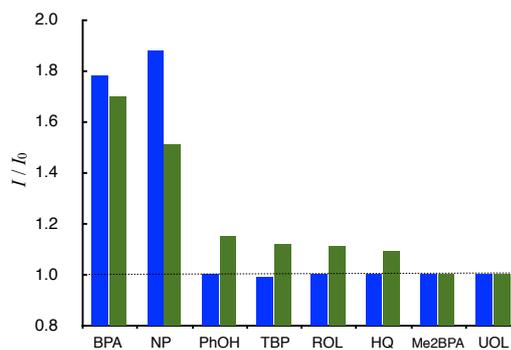
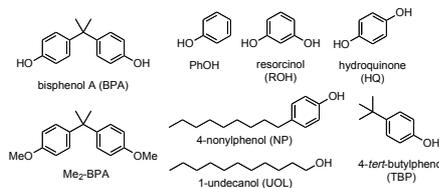


図 1. Relative PL emission intensities of 1-C8 (green bars) and 2-C8 (blue bars) upon addition of various guest molecules (0.40 mM) at 25 °C in 10 mM tricine buffer (pH = 8.8) containing acetonitrile (3 vol%). I/I_0 (y-axis) represents intensities relative to those of the clusters alone.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Katsuaki Konishi, Eri Takase, and Naoto Fukunaga, Surface-Functionalized CdS Clusters with Recognition Sites near the Interface: Selective Luminescence Response to Lipophilic Phenols, *Langmuir*, 査読有、Vol. 27, No. 4, 2011, 1332-1335.
- ② 小西克明、半導体ナノクラスターによる発光センシング、*光化学*、査読無、Vol. 40, No. 3, 2009, 193-196.
- ③ 小西克明、平谷卓之、有機/無機界面での物質認識を基軸とする無機ナノクラスター種の機能開拓、*有機合成化学協会誌*、査読有、VOL. 66, NO. 3 2008, 239-248.

[学会発表] (計 17 件)

- ① 小西克明、Molecular events at the organic-inorganic interface of surface-modified nanoclusters: An

- approach for luminescent guest-sensing modules Molecular Communication at the Organic-Cluster Heterogeneous Interface, PACIFICHEM 2010、2010年12月15～20日、ホノルル
- ② 福永直人、高瀬永理、七分勇勝、小西克明、疎水場を導入した水溶性 CdS クラスターの設計と応答機能、第60回錯体化学討論会、2010年9月27～30日、大阪
- ③ 小西克明、Molecular Communication at the Organic-Cluster Heterogeneous Interface、TOCAT post symposium 2010年7月24日、洞爺
- ④ 高瀬永理、小西克明、栄秀憲、表面近傍への有機ゲスト捕捉に対する無機クラスター種の光化学応答、日本化学会北海道支部 2009年夏季研究発表会、2009年7月11日、苫小牧
- ⑤ 井田麻奈美、小西克明、有機修飾 CdS クラスターの金属イオンとの相互作用、日本化学会北海道支部2009年夏季研究発表会、2009年7月11日、苫小牧
- ⑥ 小西克明、ソフトナノ界面を利用するクラスター性金属種の機能化、第89日本化学会春季年次大会、2009年3月27～29日、船橋
- ⑦ 高瀬永理、藤本信二、小西克明、ポリカチオンと複合化した水溶性 CdSe ナノ粒子の外部刺激に対する応答性、第61回コロイド及び界面化学討論会、2008年9月7～9日、福岡
- ⑧ 井田麻奈美、八巻明裕、小西克明、Cd₁₀S₄(SR)₁₂ クラスター表面での外部物質との相互作用、第61回コロイド及び界面化学討論会、2008年9月7～9日、福岡
- ⑨ 栄秀憲、小西克明、表面に認識部位を導入した半導体ナノクラスターの設計、第3回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、2008年5月31日～6月1日、東京
- ⑩ 小西克明、藤本信二、久保美菜子、平谷卓之、半導体クラスター・ナノ粒子の分子認識化学、第3回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、2008年5月31日～6月1日、東京
- ⑪ 小西克明、藤本信二、久保美菜子、平谷卓之、カチオン性ポリマー被覆による CdSe ナノ粒子の発光増強、第88日本化学会春季年次大会、2008年3月26～30日、東京
- ⑫ 小西克明、クラスター性ナノ金属種のソフト界面化学、第39回中部化学関係学協会支部連合協議会秋季大会、2007年11月8～9日、名古屋
- ⑬ 八巻明裕、平谷卓之、小西克明、半導

体ナノクラスターによる重金属イオンの検出と除去、第60回コロイド及び界面化学討論会、2007年9月22日、松本

- ⑭ 小西克明、平谷卓之、久保美菜子、八巻明裕、金子賢治、表面での分子認識に誘起される半導体 CdS クラスターの発光応答、第60回コロイド及び界面化学討論会、2007年9月20日、松本
- ⑮ 小西克明、有機物との異種界面を利用するクラスターの機能制御、元素相乗系第2回若手コロキウム、2007年9月7日、岡崎
- ⑯ 八巻明裕、平谷卓之、小西克明、半導体ナノクラスターと重金属イオンの相互作用、日本化学会北海道支部 2007 夏季研究発表会、2007年7月21日、旭川
- ⑰ 小西克明、久保美菜子、平谷卓之、ポリイオンコンプレックス形成に伴う半導体クラスターの発光増強、第56回高分子学会年次大会、2007年5月30日、京都

[産業財産権]

○取得状況 (計1件)

名称：ナノ粒子化合物、この化合物を用いる金属イオンの検出方法及び除去方法

発明者：小西克明

権利者：同上

種類：特許

番号：特開 2007-238558

取得年月日：2007年9月20日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小西 克明 (KONISHI KATSUAKI)

北海道大学・大学院地球環境科学研究院・教授

研究者番号：80234798

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし