

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 15 日現在

機関番号：14603

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2010～2012

課題番号：22681015

研究課題名（和文） 半導体ナノ結晶界面を基盤とするキラル化学の実践

研究課題名（英文） Chiral chemistry on the surface of semiconductor nanocrystals

研究代表者

中嶋 琢也（NAKASHIMA TAKUYA）

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・准教授

研究者番号：70379543

研究成果の概要（和文）：表面にキラル配位子を有する半導体ナノ結晶を合成し、基本的なキラル光学特性の解明、表面のキラル構造を介した不斉認識、さらに自己組織化特性の評価を行った。システイン保護 CdS ナノ結晶の円二色性（CD）スペクトルを詳細に評価し、光学活性の起源を明らかにした。また、CdTe ナノ結晶の発光特性を利用し、消光効率におけるエナンチオマー間の差を評価しキラルセンサーとした。さらに、キラル配位子により被覆された水溶性 CdTe ナノ結晶がファイバーネットワーク状の自己集合構造を形成することを見出した。

研究成果の概要（英文）：Semiconductor nanocrystals with chiral surface chapping layer have been synthesized and the chiral chemistry based on the semiconductor nanocrystals were demonstrated by means of the investigations of chiroptical properties, chiral recognition and self-assembly into chiral superstructures. The origin of chiroptical property of CdS nanocrystal was proposed based on the change in circular dichroism profiles dependent on the size of nanocrystals. The photoluminescence of CdTe nanocrystals with chiral surface ligands was modulated in response to enantiomers, thus demonstrating the chiral-sensing capability. Finally, the self-assembly of CdTe nanocrystals with chiral surface was studied.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	8,000,000	2,400,000	10,400,000
2011年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
2012年度	2,500,000	750,000	3,250,000
年度			
年度			
総計	14,200,000	4,260,000	18,460,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ表面・界面

1. 研究開始当初の背景

学術的には生命起源の考察や生体分子システムの理解、より実用的には創薬における重要性から不斉の認識、転写に関する研究が古くから行われている。代表として不斉合成は、基質や触媒のキラリティーが生成物のキラリティーを誘起する不斉転写を基本とする。また、DNA やタンパク質、キラル超分子構造を鋳型とするナノマテリアル合成もナノスケールのキラル構造転写である。一方、不斉触媒の開発と構造物理化学的興味から、キラル配位子を有する金属ナノクラスターが注目されている。バルクの金属は高い構造対称性からアキラルであるが、ナノスケールへのサイズダウンにより配位子のキラリティーを反映した電子遷移（キロプティカル特性）を示すことが報告されている。すなわち、配位子のキラリティーが中心金属の構造および電子状態に転写される。

一方、キラル配位子で被覆された半導体ナノ結晶が特徴的な円偏光二色性（CD）を示すことが報告されていたが、その光学活性の起源は未解明であり、またキラルセンサーへの応用も未開拓であった。

2. 研究の目的

本研究では、半導体ナノ結晶における光学活性発現の起源を評価するとともに、その応用を目的とした。すなわち、半導体ナノ結晶界面におけるキラル転写、メモリーシステムを確立し、さらに、キラル逆転写・増幅ならびにキラル識別システムへ発展させ、半導体ナノ結晶界面を基盤とするキラル超分子化学の開拓を目的に研究を行った。

3. 研究の方法

本研究は、(1)キラル配位子（チオール誘導体）存在下において、半導体ナノ結晶を製作し、その CD スペクトル変化から光学活性

の起源について考察した。(2)半導体ナノ結晶特有の発光特性、ならびにキラル表面配位子を介したキラル物質との相互作用を利用することで、発光変化に基づくキラルセンシングの実証を行った。(3)キラル表面を有する半導体ナノ結晶の自己組織化について検討し、その光学特性、自己組織化構造について評価した。

4. 研究成果

(1)キラル配位子保護半導体ナノ結晶のキラル光学特性

D-,L-システイン(Cys)により保護された CdS ナノ結晶の合成を行い、サイズ変化に伴う CD スペクトルの変化を評価した。

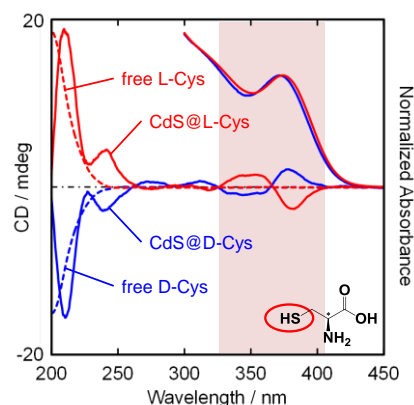


図 1. Cys 保護 CdS ナノ結晶の吸収、CD スペクトル

図 1 に示すように、Cys 被覆 CdS ナノ結晶は被覆していない Cys の CD とは異なる CD スペクトルを示し、エナンチオマーにより鏡像のプロファイルを与えた。また、ナノ結晶コアの吸収領域（エキシトン吸収帯）において強い CD ピークを与えた。詳細に評価するために、半導体ナノ結晶の成長過程における CD スペクトル変化の評価を行った。図 2、図 3 に示す通り、CD スペクトルにおいて、ナノ結晶の成長とともに、シフトするピーク領域（Ⅲ、Ⅳ）と、時間に対してシフトしない領域（Ⅰ、Ⅱ）が観測された。

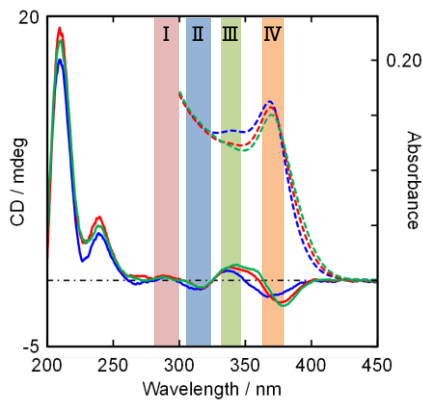


図 2. L-Cys 保護 CdS ナノ結晶の吸収、CD スペクトル変化

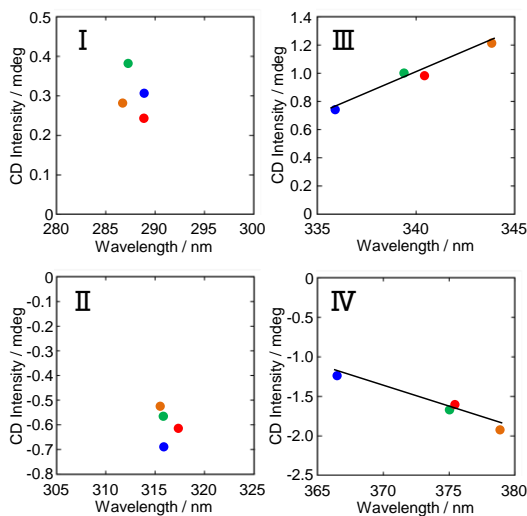


図 3. 図 2 の各領域におけるピーク位置プロット

時間とともにシフトする領域の CD はキラル配位子からアキラルなコアへの誘起分極に由来すること、また、シフトしない低波長領域については、キラル配位子単独、およびキラル配位子とナノ結晶コア界面に局在するキラル構造に由来することが考察された。以上、今回、CD スペクトルにおいて、サイズ依存する CD ピーク、サイズ非依存性の CD ピークを見出し、それぞれの由来について議論することが可能となった。

(2)キラル配位子保護ナノ結晶によるキラル認識

D-または L-システインにより保護された CdTe ナノ結晶の合成し、コアの CdTe ナノ結晶と検体となるキラル化合物間のエネルギー

移動または、電子移動に基づく消光効率におけるエナンチオマー間の差を評価した。具体的には、Stern-Volmer プロットによりその効率を比較した。

キラル化合物である葉酸と D,L-システイン保護 CdTe ナノ結晶の組み合わせにおいては、D-システイン保護 CdTe ナノ結晶について高い消光効率を与えた (図 4)。ナノ結晶の精製により、ナノ結晶表面における表面配位子と余剰配位子の分子数の制御を行ったところ、大量の余剰配位子を含むナノ結晶系ならびに表面配位子数が少ないナノ結晶系においてキラル識別は見られなかった。このことから、ナノ結晶表面におけるキラル配位子 (システイン) を介した、キラル分子間との相互作用の差が半導体ナノ結晶によるキラル認識に寄与していることが明らかとなった。

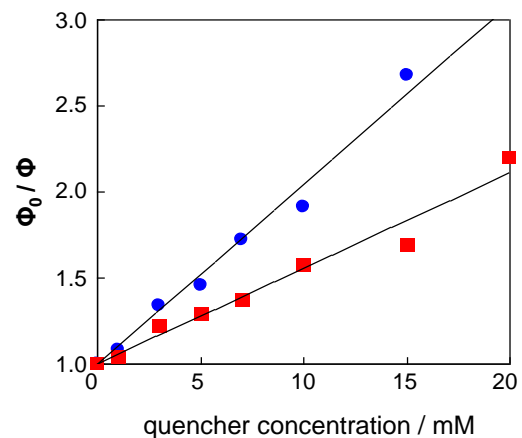


図 4. Stern-Volmer プロット (●: D-Cys 保護 CdTe ナノ結晶、■: L-Cys 保護 CdTe ナノ結晶)

(3)キラル配位子保護 CdTe ナノ結晶の自己組織化

L-Cys により被覆された CdTe ナノ結晶を調製した。貧溶媒を添加し、再沈澱法により余剰の配位子を除去し、イオン交換水に再分散させ室温で静置することによりナノ結晶の自己組織化を行った。

図 5 に L-システイン保護 CdTe ナノ結晶の

CD スペクトルを示す。CdTe ナノ結晶は、余剰配位子の除去により、330 nm 以下において調製直後のサンプルとは異なる CD スペクトルを与えた。従って、320 nm 以下において、大きく負に出ているシグナル (as-prepared) は、フリーのシステインの寄与が示唆された。精製後のサンプルを静置すると、黄色溶液が 2 日程度で茶褐色へと変化した。静置 3 日後の CD スペクトルは、400~550 nm において、わずかに正のブロードなシグナルを与えた。さらに、静置すると、4 日後、茶褐色のゲル状沈澱を与えた。ゲル状の沈澱においても発光が得られ、CdTe ナノ結晶により構成されていることが示唆された。

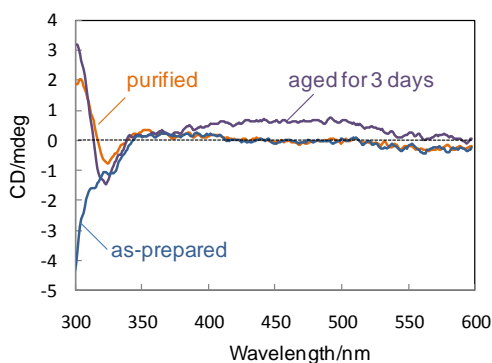


図 5. L-Cys 保護 CdTe ナノ結晶の CD スペクトル変化

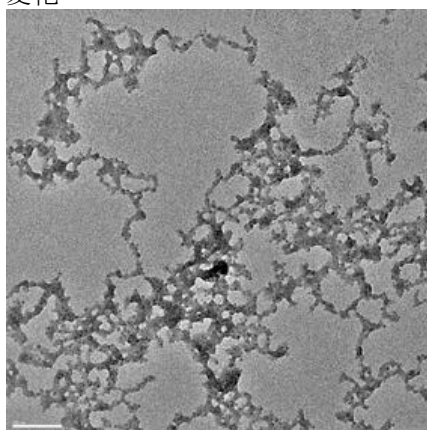


図 6. L-システイン保護 CdTe ナノ結晶の自己集合構造の TEM 像 (精製後 3 日静置) スケールバー : 100 nm

図 6 に静置 3 日後における集合構造の TEM 像を示す。非常に発達したファイバーネットワークの形成が確認された。これがさらに発達することで、水溶液中における分散状態が

保てず沈澱したものと思われる。高分解能 TEM 観察から、ファイバー構造は、CdTe ナノ結晶により構成されていることがわかった。溶液中で、図 6 のような集合構造が形成されいるとすれば、図 5 で得られた CD スペクトルは、個々の安定分散状態とは異なる集合構造特有のキロプティカル特性を与えたものと期待される。

以上、キラル保護剤被覆半導体ナノ結晶を用いて、CD スペクトルの由来の考察、表面配位子を介したキラル認識、超構造の形成と種々の展開を行った。今後、ナノ結晶表面における特異的な配位子間キラル相互作用や、円偏光発光特性など新しい展開を予定している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 24 件)

- ① X. Liu, Y. Adachi, Y. Tomita, J. Oshima, T. Nakashima, T. Kawai, "High-order nonlinear optical response of a polymer nanocomposite film incorporating semiconductor CdSe quantum dots", *Optics Express*, **20**, 13457-13469 (2012) doi: 10.1364/OE.20.013457 (査読有)
- ② T. Nakashima, H. Nakao, A. Tanaka, Y. Hasegawa, T. Kawai, "Synthesis of PbS/EuS Core/shell Nanocrystals", *Chem. Lett.*, **41**, 412-414 (2012) doi: 10.1246/cl.2012.412 (査読有)
- ③ Y. Nonoguchi, T. Nakashima, A. Tanaka, K. Miyabayashi, M. Miyake, T. Kawai, "Oligomerization of Cadmium Chalcogenide Nanocrystals into CdTe-Containing Superlattice Chains", *Chem. Commun.*, **47**, 11270-11272 (2011) doi: 10.1039/C1CC14103A (査読有)
- ④ S.-H. Jeong, J. W. Lee, D. Ge, K. Sun, T. Nakashima, S. I. Yoo, A. Agarwala, N. A. Kotov, "Reversible nanoparticle gels with colour switching", *J. Mater. Chem.*, **21**, 11639-11643 (2011) doi: 10.1039/C1JM11139F (査読有)
- ⑤ Y. Hayakawa, Y. Nonoguchi, H. P. Wu, E. W.-G. Diao, T. Nakashima, T. Kawai, "Rapid preparation of highly luminescent CdTe nanocrystals in an ionic liquid via a microwave-assisted process", *J. Mater.*

Chem., **21**, 8849–8853 (2011) doi: 10.1039/C1JM11059D (査読有)

- ⑥ T. Nakashima, J. Zhu, M. Qin, S. Ho, N. A. Kotov, “Polyelectrolyte and Carbon Nanotube Multilayers Made from Ionic Liquid Solutions”, *Nanoscale*, **2**, 2084-2090 (2010) doi: 10.1039/B9NR00333A (査読有)

〔学会発表〕(計 10 件)

- ① 辻知希, 中嶋琢也, 河合壯, “表面にキラル配位子を有する半導体ナノ結晶の合成とキラル光学特性” 日本化学会第 93 春季年会, 2013 年 3 月 23 日, 立命館大学
- ② T. Nakashima, H. Nakao, A. Tanaka, Y. Hasegawa, T. Kawai, “Synthesis and characterization of PbS/EuS core/shell nanocrystals” International Association of Colloid and Interface Scientists, 2012 年 5 月 14 日, 仙台
- ③ 辻知希, 中嶋琢也, 河合壯, “表面にセレノステインを有する半導体ナノ結晶の合成と特性” 日本化学会第 92 春季年会, 2012 年 3 月 27 日, 慶応大学
- ④ T. Nakashima, “SEMICONDUCTOR NANOCRYSTALS WITH CHIRAL SURFACE”, The 14th Asian Chemical Congress, 2011 年 9 月 11 日, タイ・バンコク
- ⑤ T. Nakashima, Y. Kobayashi, K. Ohta, T. Kawai, “Optical Activity of Cadmium Chalcogenide Nanocrystals and Chiral Memory on the Surface”, ISMSC2010, 2010 年 6 月 9 日, 奈良
- ⑥ T. Nakashima, Y. Nonoguchi, T. Kawai, “Size- and temperature-dependent photoluminescence of CdTe nanocrystals in an ionic liquid”, 6th Asian Photochemistry Conference, 2010 年 11 月 18 日, ニューージーランド・ウェリントン

〔図書〕(計 1 件)

- ① 長谷川靖哉・細川陽一・中嶋琢也, 「光化学への招待」ケイディーネオブック, 2010 年 11 月

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称：半導体ナノ結晶及びその製造方法
発明者：中嶋琢也ほか 3 名
権利者：奈良先端科学技術大学院大学
種類：特許
番号：特許公開 2013-18689
出願年月日：2011 年 7 月 13 日
国内外の別：国内

○取得状況 (計 1 件)

名称：半導体超微粒子を含有する組成物及び

その製造方法

発明者：河合壯、中嶋琢也

権利者：奈良先端科学技術大学院大学

種類：特許

番号：特許第 4997503 号

取得年月日：2012 年 5 月 25 日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://p.tl/0C9g>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中嶋 琢也 (NAKASHIMA TAKUYA)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科

学研究所・准教授

研究者番号：70379543