

# 学位論文の要約

題目 固体 NMR を用いたシステイン保護 CdSe マジックサイズクラスターの構造解析

氏名 栗原 拓也

## 1 序論

数～数百の原子から成る物質はクラスターと呼ばれ、バルクとは異なる構造・電子状態を持つことが知られている。近年では溶媒中にて有機分子を保護基として用いることで、構造の揃ったクラスターを大量に合成できるようになり、機能性材料への応用が活発に研究されている。化合物半導体である CdSe は、 $(\text{CdSe})_{13}$  や  $(\text{CdSe})_{34}$  といった特定の組成において高い安定性を持つマジックサイズクラスター (MSC) を形成することが報告されている。 $(\text{CdSe})_{34}$  MSC は、CdSe ナノ粒子と同様、主に発光機能が注目されている。ナノ粒子やクラスターの光物性には、粒子の形・大きさに加えて、表面構造や表面原子と保護基との相互作用が影響する。特にクラスターはサイズが小さいため、表面サイトに位置する原子の割合が大きく、したがって表面界面構造が発光特性に大きな影響を及ぼす。また、本来は熱力学的に不安定であるクラスターを安定化しているという観点からも、保護基と表面原子との相互作用は非常に重要なものである。しかしながら、 $(\text{CdSe})_{34}$  は単結晶が作製されておらず、そのため保護基まで含めたその構造はいまだ明らかにされていない。

本研究では、チオール基、アミノ基、カルボキシル基の 3 つの官能基を持つシステインを保護基として用いて合成した  $(\text{CdSe})_{34}$  (以下、CdSe-Cys) に対し、システインの構造や官能基と CdSe 表面との相互作用の解析を行った。解析手法として、局所構造の解析を得意とする固体 NMR を用い、得られた構造情報から、 $(\text{CdSe})_{34}$  の構造や安定性、物性に関する知見を得ることを目指した。

## 2 CdSe マジックサイズクラスターの合成および固体化法の確立

固体 NMR による構造解析を行うにあたり、溶液中で合成した CdSe-Cys を非破壊的に固体化する必要がある。また、核スピン間の距離や結合の情報を得る相関 NMR を行うためには、測定対象となる核種が同位体濃縮されていることが望ましい。そこで、先行研究に基づき、同位体試薬として入手可能な金属  $^{113}\text{Cd}$  を原料とする合成法、およびアセトンを経た溶媒として用いる固体化法を確立した。同位体濃縮して合成された CdSe-Cys に対して吸光および励起発光測定を行い、 $(\text{CdSe})_{34}$  がシステインを保護基として選択的に合成されたことおよび構造を保ったまま固体化されたことを確認した。

## 3 固体 NMR を用いた保護基-粒子表面結合の定量的解析法の確立

クラスターにおける保護基-表面間の化学結合はクラスターの構造や物性に大きく影響することが知られているが、その結合状態を分光法により直接的かつ定量的に解析することは容易ではない。本研究では  $J$  および双極子相互作用を利用した固体相関 NMR による結合状態の定量的解析法を考案し、CdSe-Cys におけるアミノ基と表面 Cd の N-Cd 結合に対して実際に解析を行った。 $J$  相関 NMR では、 $^{15}\text{N}$ - $^{113}\text{Cd}$   $J$  相関信号の観測より CdSe-Cys における N-Cd 結合の存在が直接的に示された。更に、 $J$  相関実験の測定条件を適切に設定することで結合形成の割合が定量可能であることを理論的に示し、実際に CdSe-Cys において、全体のうちおよそ 43% のシステインのアミノ基が N-Cd 結合を形成していることを解明した。 $^{15}\text{N}$ - $^{113}\text{Cd}$  双極子相関 NMR では、N-Cd 結合が

およそ 2.4 Å の結合長を持つことが明らかとなった。

#### 4 CdSe マジックサイズクラスターを保護するシステインの構造研究

システインはチオール基 SH、アミノ基 NH<sub>2</sub>、カルボキシル基 COO<sup>-</sup>の 3 種の官能基を持ち、それぞれが CdSe ナノ粒子やクラスターへの配位能を持つことが知られている。システインが(CdSe)<sub>34</sub>に対してどのように結合しているかは、これまでに研究例はあるものの、完全には明らかになっていなかった。そこで多核種固体 NMR、IR および XPS 測定により、保護基のシステインの構造解析を行った。チオール基については、IR、<sup>1</sup>H および <sup>13</sup>C NMR より、すべてのシステインにおいて S–Cd 結合が形成されていることが示唆された。アミノ基に関しては、すでに 43%のシステインが N–Cd 結合を形成していることが明らかとなっている。しかし先行研究では表面 Se に対しても配位する可能性が示されていたため、<sup>15</sup>N–<sup>77</sup>Se *J* 相関 NMR による解析を行った。結果、*J* 相関信号は観測されず、よってアミノ基は表面 Cd のみと結合していると結論付けた。最後にカルボキシル基について、IR、XPS、<sup>13</sup>C および <sup>23</sup>Na NMR より、MSC 表面の保護には関与しておらず、固体状態ではカウンターイオン Na<sup>+</sup>と相互作用していることが示された。以上をまとめると、(CdSe)<sub>34</sub> を保護するシステインには 2 種類の構造があり、~43%は S–Cd および N–Cd 結合を、残りの~57%は S–Cd 結合のみを持つ。この結果は(CdSe)<sub>34</sub> の構造や安定性を理解するための知見となることが期待される。

#### 5 CdSe マジックサイズクラスターにおける保護基の分子運動の研究

ナノ粒子やクラスターにおいては、表面界面の静的構造に加え、動的な構造も物性や機能に影響を与えることが知られており、一部のクラスターでは保護基の運動が発光効率を大きく左右することが報告されている。これまでの CdSe-Cys における保護基のシステインの構造研究の中で、システインが分子運動を行っている可能性が NMR より示唆されていた。そこでシステインの CH<sub>2</sub> 基を重水素化した CdSe-Cys を合成し、ダイナミクスの解析を得意とする温度可変固体 <sup>2</sup>H NMR 法によってシステインの分子運動の特定を行った。Quadrupolar Carr-Purcell-Meiboom-Gill 測定からは、システインには高い運動性を持つものとそうでないものが存在することが示された。S–Cd 結合のみを持つ一配位のシステインと、S–Cd および N–Cd 結合を持つ二配位のシステインでは、前者の方が運動の自由度が大きいと予想される。したがって一配位のシステインが高い運動性を持つと結論付けた。この運動を特定するべく四極子エコー測定によって得られた <sup>2</sup>H スペクトルの温度依存性を線形シミュレーションにより解析した。その結果、一配位のシステインの CH<sub>2</sub> 基は複数の分子内回転運動を受けて室温で 10<sup>4</sup> Hz 程度の擬等方回転運動をしていることを明らかにした。その活性化エネルギーは一般的なメチル基のものと同程度の 19 kJ/mol であり、これは(CdSe)<sub>34</sub> の表面はシステインが容易に運動できるような構造であることを示唆する。

#### 6 結論

本研究では、クラスターの保護基–表面結合の解析に有効な固体相関 NMR による定量的解析法を開発し、CdSe-Cys におけるアミノ基–表面 Cd 間の結合状態を明らかにした。更に多核種固体 NMR、IR、XPS 測定を行い、(CdSe)<sub>34</sub> を保護するシステインには S–Cd および N–Cd 結合を持つ二配位のものと、S–Cd 結合のみを持つ一配位のものが、およそ 43:57 の割合で存在することを特定した。また、後者のシステインが分子内回転運動を有することを、温度可変固体 <sup>2</sup>H NMR 法により解明した。以上、固体 NMR により保護基のシステインの構造解析を行うことで、いまだ未解明である(CdSe)<sub>34</sub> の構造や、その安定化の機構に関する知見を得ることができた。