

表面化学修飾によるカーボン量子ドットの光安定性と温度選択性の向上

1. 発表者：

- 外間進悟（京都工芸繊維大学 分子化学系 助教）
白矢昂汰（京都工芸繊維大学 工芸科学研究科 博士前期課程（機能物質化学専攻））
下村鈴音（京都工芸繊維大学 工芸科学研究科 博士前期課程（機能物質化学専攻））
吉田裕美（京都工芸繊維大学 分子化学系 教授）
前田耕治（京都工芸繊維大学 分子化学系 教授）

2. 発表のポイント：

- ◆カーボン量子ドット^(注1)の光安定性を、表面化学修飾により大幅に向上することに成功。
- ◆温度以外の環境要因（pH、塩、粘度、生体分子）による影響を低減し、より安定した温度測定が可能となった。
- ◆本発見は、細胞や生体分子の長時間イメージング、および、細胞内のようなナノ領域において信頼性の高い温度計測を可能にし、工学・生物学分野で広く応用可能である。

3. 発表概要：

京都工芸繊維大学・分子化学系、外間進悟助教らのグループは、カーボン量子ドット(CQD)の表面を化学的に修飾することにより、CQDの抱える問題である光褪色^(注2)への耐性を飛躍的に向上させることに成功しました。具体的には表面未修飾のCQDでは1800秒間の光照射により18%蛍光強度が低下したことにに対し、修飾後は光褪色がわずかに3%に留まっていました。加えて、修飾後のCQDがpHなどの影響をほとんど受けずに温度にのみ高い感度を示すナノ温度計として機能することを明らかにしました。未修飾のCQDでは、その発光は温度の他に塩強度・pH・粘性・生体分子などの環境因子の影響を受けて変化していましたが、修飾後のCQDでは、温度への蛍光の応答性は変わらずに、環境因子の影響を10~100倍程度低減していました。この成果は、細胞内のような複雑な環境下であっても表面修飾されたCQDが信頼性の高い温度計として機能することを示した初めての例となります。開発されたプローブは、安定な発光を必要とする蛍光イメージング^(注3)分野への貢献、温度が細胞機能を制御する仕組みを明らかにする温度生物学分野への貢献が見込まれます。

4. 発表内容：

研究の背景

2023年ノーベル化学賞の受賞対象である量子ドットは蛍光ナノ材料として我々の生活に欠かすことのできないものとなっています。一方で量子ドットは、重金属や希少金属を構成要素としているため、生体への毒性や採掘による環境への負荷が問題視されていました。そのような観点から近年、炭素を主な構成成分とし生体親和性の高い「カーボン量子ドット(CQD)」が新たな蛍光材料として注目されています。特に、細胞の蛍光イメージングや細胞内の温度計測への利用が期待されています。しかし、①イメージングにおいてCQDの蛍光は光褪色を



京都工芸繊維大学
KYOTO INSTITUTE OF TECHNOLOGY

起こしてしまう、②温度計測において温度以外の細胞内環境(pH、塩、粘度、生体分子)による影響を受けてしまい正確な温度計測が困難である、という課題がありました。

研究内容

研究チームはまず CQD の蛍光特性を解析することにより、上述した 2 つの問題が CQD のどのような性質に起因するのかを調べました。その結果、合成した窒素・硫黄共ドープ型 CQD (N,S-CQD)には、コアと表面に由来する 2 つの発光成分があることが分かりました。次に、環境との界面となる表面由来の発光を高分岐鎖ポリグリセロール (HPG) による表面化学修飾(N,S-CQD-HPG)によって消失させることを試みました(図 1(a))。その結果、紫外可視吸収スペクトルにおいて、N,S-CQD では 320 nm 付近に見られていた表面由来の吸収ピークが、N,S-CQD-HPG では低減していることが示されました。これにより、CQD の表面由来発光を大幅に低減できていることを確認しました。合成した N,S-CQD-HPG の蛍光強度は温度に対して線形に応答することから温度計として利用できることを確認し、繰り返しの測定によってもその性能が変化しないことを確認しました(図 1(b))。

次に、N,S-CQD-HPG の光安定性(光褪色への耐性)を評価しました(図 2)。実験では、光褪色を示すことがすでに報告されている窒素ドープ型 CQD (N-CQD)をコントロールとして用いました。1800 秒間の光照射によって、N-CQD では 54%、N,S-CQD では 18%程度の蛍光強度が光褪色により低減していました。一方で、N,S-CQD-HPG では蛍光強度の低減は 3%程度であり、光褪色の影響が大幅に低減されていました。この結果から、CQD の光褪色は表面由来発光の不安定性が原因であることを明らかにしました。

続いて、N,S-CQD-HPG の蛍光強度が、塩濃度・pH・粘度・生体分子などの環境因子による影響をどの程度受けるのかを評価しました。図 3 のプロットは横軸を環境因子の濃度、縦軸は水中を基準とした際の相対的な強度比を表しています。すなわち、1 から外れるほど環境の影響を受けていることになります。塩濃度について、N,S-CQD は 100 mM で 3.5%、1000 mM で 7.7%の蛍光低下を示したが、N,S-CQD-HPG では顕著な変化は見られませんでした。pH に関しては、N,S-CQD が pH 5~9 で安定だったのに対し、N,S-CQD-HPG は pH 3~10 の範囲で安定でした。粘度について、N,S-CQD は 10 wt%グリセロールで 12%の蛍光増強を示しましたが、N,S-CQD-HPG では 20 wt%まで影響がありませんでした。BSA 濃度の影響については、N,S-CQD が 100 µg/ml で 7.3%、1000 µg/ml で 61%の蛍光増強を示したのに対し、N,S-CQD-HPG では 1000 µg/ml でもほぼ変化がありませんでした。このように、各環境に対する影響を 10~100 倍程度低減できることを明らかにしました。N,S-CQD-HPG の光安定性と温度選択性は安定なナノ温度計測を可能にすることから、工学・生物学分野における正確な温度測定に貢献することが期待できます。

今後の展開

今回開発した CQD は青色の発光を示しますが、今後幅広い応用を展開するためには、緑発光・赤発光など多色化を進める必要があります。また、従来型の量子ドットと比較するとその蛍光強度は低いため、CQD の合成方法を最適化することで高輝度を図ることも求められます。これらの開発を通して、様々な分野の研究者がより扱いやすい CQD の開発を目指します。

5. 発表雑誌：

雑誌名：Nanoscale

論文タイトル：Carbon quantum dot modified with hyperbranched polyglycerol for bioapplication:



京都工芸繊維大学
KYOTO INSTITUTE OF TECHNOLOGY

Improved photostability and temperature selectivity

著者 : Shingo Sotoma*, Kota Shiraya, Suzune Shimomura, Yumi Yoshida and Kohji Maeda

(*責任著者)

DOI 番号 : 10. 1039/D5NR00331H

掲載 URL : <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2025/nr/d5nr00331h>

6. 特許出願に関する情報

出願番号 : 特願 2024-128932

出願日 : 2024/08/05

発明名称 : 温度センサー用組成物およびその製造方法

7. 用語解説 :

(注 1)カーボン量子ドット: 直径 10 nm 以下のナノサイズの炭素系蛍光ナノ粒子。従来の半導体量子ドット (CdSe や CdTe などの金属系)とは異なり、非毒性・生体適合性・高い水溶性・安価な合成プロセスといった特長を持つため、さまざまな分野で注目されています。

(注 2)光褪色: 蛍光分子が長時間の光照射によって不可逆的に蛍光を失う現象。

(注 3)蛍光イメージング: 蛍光物質を用いて生体試料や材料の特定の構造や分子などを可視化する技術。

8. 添付資料：

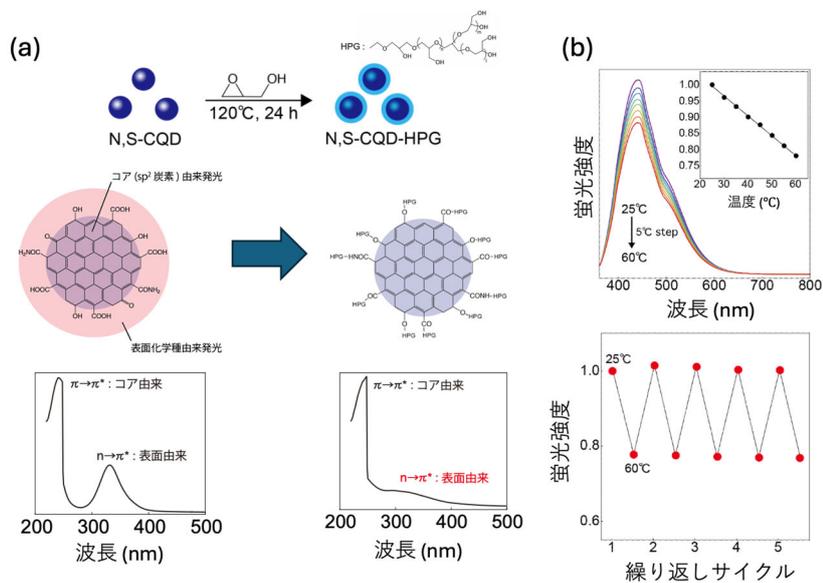


図 1. (a) N, S-CQD-HPG の合成と蛍光特性。(b) N, S-CQD-HPG の温度計としての性質。

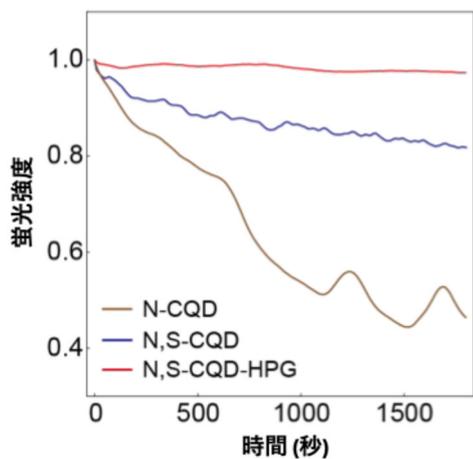


図 2. N-CQD, N, S-CQD, N, S-CQD-HPG の光安定性。励起光照射に対する発光強度の経時変化を示している。

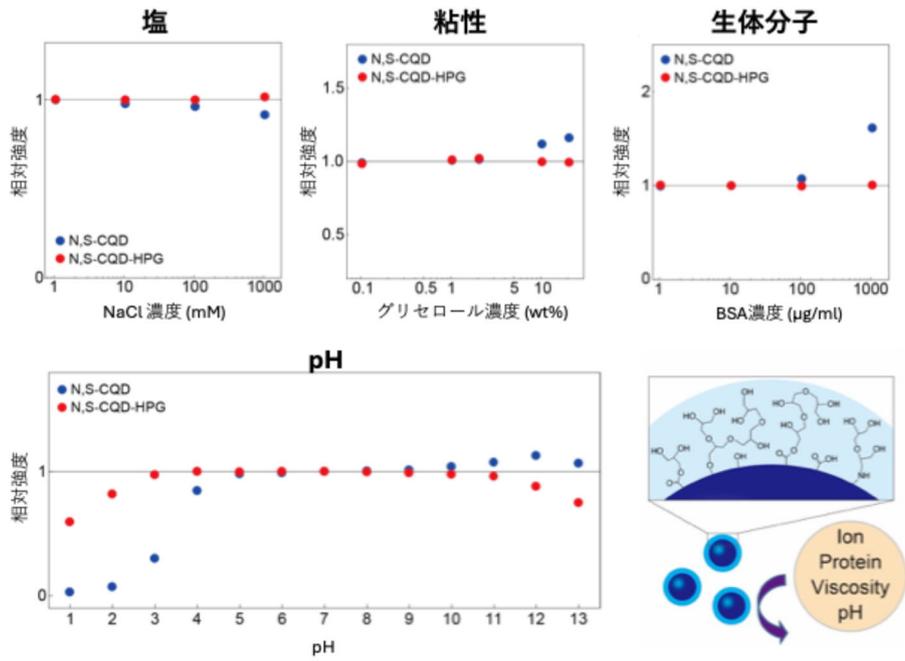


図 3. 環境因子に対する N, S-CQD, N, S-CQD-HPG の蛍光強度の影響。