

УДК 544.122.3; 538.911; 538.958

ХИРАЛЬНОЕ РАСПОЗНАВАНИЕ МОЛЕКУЛ ЦИСТЕИНА КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ CdSe и CdS

И.В. Корсаков^a, М.В. Мухина^a, В.Г. Маслов^a, А.В. Баранов^a, А.В. Федоров^a, Ю.К. Гунько^{a,b}

^a Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

^b Институт химии и Исследовательский центр адаптивных наноструктур и наноустройств (CRANN), Университет г. Дублин, Тринити-Колледж, Дублин 2, Ирландия

Адрес для переписки: mmuxina@gmail.com

Информация о статье

Поступила в редакцию 13.10.15, принята к печати 19.10.15

doi:10.17586/2226-1494-2015-15-6-1054-1061

Язык статьи – русский

Ссылка для цитирования: Корсаков И.В., Мухина М.В., Маслов В.Г., Баранов А.В., Федоров А.В., Гунько Ю.К. Хиральное распознавание молекул цистеина квантовыми точками CdSe и CdS // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2015. Т. 15. № 6. С. 1054–1061.

Аннотация

Представлены результаты исследования механизма хирального молекулярного распознавания биологических молекул аминокислоты цистеин полупроводниковыми нанокристаллами CdSe и CdS, обладающими собственной и индуцированной оптической активностью. Для наблюдения хирального распознавания подготовлены энантиобогащенные образцы нанокристаллов, покрытых ахиральными лигандами. Для этого в случае нанокристаллов CdSe с собственной оптической активностью выполнялось разделение рацемической смеси энантиомеров при помощи хирального межфазового перевода из хлороформа в воду с использованием хиральных молекул L- и D-цистеина. После этого для образцов нанокристаллов обоих типов проводилась замена хирального солюбилизатора цистеина или пеницил-ламина в случае квантовых точек CdSe и CdS, соответственно, на ахиральный додекантиол при помощи процедуры обратного межфазового перевода из воды в хлороформ. Далее подготовленные образцы были использованы для сравнения эффективности формирования гомо- (L-L) и гетерокомплексов (d-L или l-D) энантиобогащенных ансамблей квантовых точек и молекул цистеина. Эффективность образования комплексов оценивалась по выходу реакции комплексообразования. Данные спектроскопии кругового дихроизма, полученные для образцов нанокристаллов с собственной и индуцированной хиральностью, указывают на преимущественное формирование d-L гетерокомплексов нанокристаллов с молекулами L-цистеина по сравнению с формированием L-L гомокомплексов. Развитие способов получения хиральных нанокристаллов при помощи энантиоселективного межфазового перевода открывает большие возможности для исследования молекулярного распознавания в био-нано-интерфейсах.

Ключевые слова

квантовые точки, CdSe, CdS, хиральность, молекулярное распознавание, энантиоселективность, круговой дихроизм, поглощение.

Благодарности

Авторы благодарят Правительство РФ (грант 074-U01) и Минобрнауки РФ (проект 14.B25.31.0002) за частичную финансовую поддержку работы. Также М.В.М. благодарит Минобрнауки РФ за частичную поддержку работы в рамках предоставления стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов на 2015–2017 годы.

CHIRAL RECOGNITION OF CYSTEINE MOLECULES BY CHIRAL CdSe AND CdS QUANTUM DOTS

I.V. Korsakov^a, M.V. Mukhina^a, V.G. Maslov^a, A.V. Baranov^a, A.V. Fedorov^a, Yu.K. Gun'ko^{a,b}

^a ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

^b School of Chemistry and Centre for Research on Adaptive Nanostructures & Nanodevices (CRANN), University of Dublin, Trinity College, Dublin 2, Ireland

Corresponding author: mmuxina@gmail.com

Article info

Received 13.10.15, accepted 19.10.15

doi:10.17586/2226-1494-2015-15-6-1054-1061

Article in Russian

For citation: Korsakov I.V., Mukhina M.V., Maslov V.G., Baranov A.V., Fedorov A.V., Gun'ko Yu.K. Chiral recognition of cysteine molecules by chiral CdSe and CdS quantum dots. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2015, vol. 15, no. 6, pp. 1054–1061.

Abstract

Here, we report the investigation of mechanism of chiral molecular recognition of cysteine biomolecules by chiral CdSe and CdS semiconductor nanocrystals. To observe chiral recognition process, we prepared enantioenriched ensembles of the

nanocrystals capped with achiral ligand. The enantioenriched samples of intrinsically chiral CdSe quantum dots were prepared by separation of initial racemic mixture of the nanocrystals using chiral phase transfer from chloroform to water driven by L- and D-cysteine. Chiral molecules of cysteine and penicillamine were substituted for achiral molecules of dodecanethiol on the surfaces of CdSe and CdS samples, respectively, via reverse phase transfer from water to chloroform. We estimated an efficiency of the hetero- (d-L or l-D) and homocomplexes (l-L) formation by comparing the extents of corresponding complexing reactions. Using circular dichroism spectroscopy data we show an ability of nanocrystals enantiomers to discriminate between left-handed and right-handed enantiomers of biomolecules via preferential formation of heterocomplexes. Development of approaches for obtaining chiral nanocrystals via chiral phase transfer offers opportunities for investigation of molecular recognition at the nano/bio interfaces.

Keywords

quantum dots, CdSe, CdS, chirality, molecular recognition, enantioselectivity, circular dichroism, absorption

Acknowledgements

This work was supported by the Government of the Russian Federation (Grant 074-U01), and the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (Grant No. 14.B25.31.0002). M.B.M. thanks the Ministry of Education and Science of the Russian Federation for partial support via the Scholarships of the President of the Russian Federation for Young Scientists and Graduate Students for 2015–2017.

Введение

Большая часть взаимодействий между биомолекулами задействует естественный механизм молекулярного распознавания, который делает возможными такие важные процессы в биологических системах, как метаболизм, иммунный ответ, обработка информации и т.д. В распознавании рецепторами биомолекул левых (L) и правых (D) энантиомеров молекул-мишеней задействован принцип комплементарности. Такое распознавание происходит, только если молекула-мишень структурно и энергетически подходит молекуле-рецептору, подобно тому, как ключ подходит к замку. Экспериментально было неоднократно продемонстрировано [1–5], что относительно маленькая, но все-таки измеримая разница в энергии связи между гетеро- (D-L или L-D) и гомо- (D-D или L-L) комплексами рецепторов и мишеней является достаточной для хирального распознавания [6]. В классической модели трехточечного взаимодействия [7, 8] для достижения минимума энергии, что является необходимым условием формирования стабильного комплекса, обязательно образование трех связей между рецептором и мишенью. Несмотря на широкую распространенность, эта простая геометрическая модель имеет, как было недавно выяснено, множество исключений, в которых трехточечное взаимодействие не было обязательным условием для молекулярного распознавания [5, 9].

Развитие способов получения хиральных нанокристаллов сделало возможной реализацию процессов молекулярного распознавания в био-нано-интерфейсе. Хиральные нанокристаллы могут быть синтезированы из полупроводниковых материалов с диссимметричной кристаллической решеткой [10], в присутствии хиральных реагентов [11–16] или путем постсинтетической замены лигандов [17–21]. Недавно был предложен способ [22] получения хиральных нанокристаллов, тесно связанный с хиральным распознаванием на поверхности нанокристаллов. При помощи техники энантиоселективного межфазового перевода было показано, что рацемические смеси (D:L=50:50) энантиомеров нанокристаллов CdSe вместе с ахиральными нанокристаллами формируются естественным образом в процессе стандартного коллоидного синтеза и могут быть разделены при помощи межфазового (органическая/водная фаза) перевода с использованием хиральных лигандов. Наличие хиральных дефектов (например, винтовых дислокаций) [22–24], которые, согласно литературным данным [25–29], часто возникают в процессе однонаправленного роста полупроводниковых нанокристаллов, может играть важную роль в формировании энантиомеров нанокристаллов. Вне зависимости от использованного синтетического подхода на поверхности хиральных нанокристаллов формируются хиральные структуры, возникновение которых обусловлено либо присутствием хиральных лигандов в процессе формирования нанокристаллов [11], либо наличием хиральных дефектов, искажающих весь объем нанокристалла и выходящих на его поверхность [22]. Имеющиеся на поверхности хиральных нанокристаллов хиральные структуры делают их весьма привлекательными для исследования молекулярного распознавания в био-нано-интерфейсах.

В настоящей работе описывается развитие техники энантиоселективного межфазового перевода и приводятся результаты исследования процесса хирального распознавания между молекулами цистеина и поверхностью нанокристаллов. Спектроскопия кругового дихроизма (КД) используется, чтобы продемонстрировать преимущественную адсорбцию молекул L-цистеина на поверхности d-нанокристаллов, возникающую, поскольку формирование d-L гетерокомплексов энергетически более выгодно по сравнению с формированием l-L гомокомплексов.

Описание эксперимента

В работе использовались полупроводниковые коллоидные квантовые точки (КТ) CdSe, полученные в результате коллоидного синтеза, описанного в работе [30]. Размер КТ составлял 3,6 нм, максимум люминесценции нанокристаллов приходился на длину волны около 572 нм. КТ CdSe были покрыты солибилизатором олеиновой кислотой. Также были использованы КТ CdS, полученные с применением мик-

роволнового синтеза. Размер КТ составлял 1,7 нм, максимум длины волны люминесценции нанокристаллов находился около 328 нм. КТ были покрыты хиральным солюбилизатором пеницилламином.

Эксперимент выполнялся в три этапа. На первом этапе проводился хиральный межфазовый перевод, в ходе которого для получения оптически обогащенных образцов нанокристаллов 200 мкл раствора нанокристаллов в исходном состоянии были отмыты с метанолом и растворены в 1 мл хлороформа. Для замедления процесса перевода полученные растворы выдерживались 15 мин при температуре 4 °С. Затем 5 об. % раствора D- или L-цистеина в метаноле (молярная концентрация равна 0,25 М) было добавлено к раствору нанокристаллов, полученный раствор перемешивался. Через 1–2 мин после стереоспецифичной солюбилизации в раствор был добавлен 1 мл дистиллированной воды с pH 10–11. Для изменения pH дистиллированной воды был использован водный раствор КОН. Межфазовый перевод был инициирован путем интенсивного перемешивания до образования эмульсии, после чего раствор был оставлен на 1–2 мин. После полного разделения фаз водная фаза была отделена для дальнейшего анализа.

На втором этапе выполнялся обратный межфазовый перевод. Для инициации перевода из воды в хлороформ [31] 1 мл додекантиола (ДДТ) и 2 мл ацетона были добавлены к 1 мл водного раствора покрытых цистеином нанокристаллов, полученному в процессе хирального межфазового перевода. Далее раствор был интенсивно перемешан и нагрет до 56 °С. Через несколько минут раствор был центрифугирован, отмыт несколько раз толуолом и метанолом, затем нанокристаллы, покрытые ДДТ, были растворены в хлороформе.

На третьем этапе выполнялось сравнение выходов реакций комплексообразования d-L и l-L при помощи хирального межфазового перевода. Для этого 1 мл 10^{-5} М раствора нанокристаллов в хлороформе выдерживался в течение 15 мин при температуре 4 °С для замедления процесса. Затем 5 об. % раствора L-цистеина в метаноле (молярная концентрация равна 0,16 М) было добавлено к раствору нанокристаллов, и полученный раствор был перемешан. Через 1–2 мин после стереоспецифичной солюбилизации в раствор был добавлен 1 мл дистиллированной воды с pH 10–11. Для изменения pH дистиллированной воды был использован водный раствор КОН. Межфазовый перевод был инициирован путем интенсивного перемешивания до образования эмульсии, после чего раствор был оставлен на 1–2 мин. После полного разделения фаз водная фаза была отделена для дальнейшего анализа.

Спектры кругового дихроизма и поглощения были получены на спектрометре кругового дихроизма Jasco J-1500 (Jasco). Инфракрасные (ИК) спектры были получены на ИК-Фурье спектрометре Tensor 27 (Bruker).

Результаты

Для проверки способности хиральной молекулы цистеина энантиоселективно взаимодействовать с хиральной поверхностью квантовых точек в процессе межфазового перевода в растворе были выбраны КТ CdSe, синтезированные при помощи стандартной процедуры коллоидного синтеза и покрытые молекулами ахиральной олеиновой кислоты. В предыдущей работе нами было показано, что в результате синтеза формируется рацемическая смесь обладающих собственной хиральностью D- и L-нанокристаллов, которые могут быть изолированы в разных фазах при помощи хирального межфазового перевода [22]. Поскольку для наблюдения молекулярного распознавания в био-нано-интерфейсе требуется энантиобогащенный образец КТ, покрытых ахиральным лигандом, мы использовали двухэтапную процедуру предварительной подготовки образцов:

1. разделение энантиомеров нанокристаллов;
2. замена хиральных лигандов ахиральными.

Затем подготовленные образцы использовались для изучения молекулярного распознавания.

На первом этапе рацемическая смесь КТ CdSe была разделена при помощи хирального межфазового перевода с использованием L- и D-цистеина (см. раздел «Описание эксперимента»). На рис. 1, а, приведены спектры КД и поглощения, зарегистрированные для водных растворов энантиобогащенных ансамблей нанокристаллов, покрытых цистеином. У обоих образцов наблюдаются почти идентичные кривые поглощения с максимумом длинноволнового пика поглощения на длине волны 572 нм. Экситонному пику на спектрах поглощения спектрально соответствуют практически зеркальные полосы на спектрах КД l- и d-нанокристаллов, где d и l – это правовращающие и левовращающие энантиомеры соответственно. Здесь для обозначения нанокристаллических энантиомеров вместо системы D/L, относящейся к пространственной конфигурации, должна быть использована относящаяся к оптической активности нанокристаллов система d/l, поскольку полученные нами в эксперименте данные не позволяют прямо определить действительную конфигурацию каждого энантиомера. Важно отметить, что, как показано на рис. 1, а, правовращающие нанокристаллы присоединяют L-цистеин, и наоборот. Другими словами, в процессе хирального межфазового перевода формирование d-L и l-D гетерокомплексов является предпочтительным.

На втором этапе в ходе обратного межфазового перевода из воды в хлороформ (см. раздел «Описание эксперимента») хиральные молекулы цистеина на поверхности КТ были заменены ахиральными мо-

лекулами ДДТ. Замена цистеина была подтверждена с помощью ИК спектроскопии (рис. 2, а). Как видно из рис. 1, б, как для образца d-L, так и для образца l-D наблюдается 10 нм коротковолновый сдвиг полосы поглощения, обусловленный присоединением тиольных лигандов и сопровождающийся соответствующим смещением полос КД. После удаления хиральных лигандов интенсивность сигнала КД, нормированная на оптическую плотность, уменьшилась в 8 раз, и только две наиболее интенсивные полосы КД, соответствующие первому экситонному пику, различимы на спектрах КД. Данные интенсивности сигнала КД могут быть отнесены к собственной оптической активности нанокристаллов, поскольку увеличение сигнала КД, наблюдавшееся на первом этапе и обусловленное наличием хиральных лигандов на поверхности КТ, в данном случае не вносит вклад в спектры.

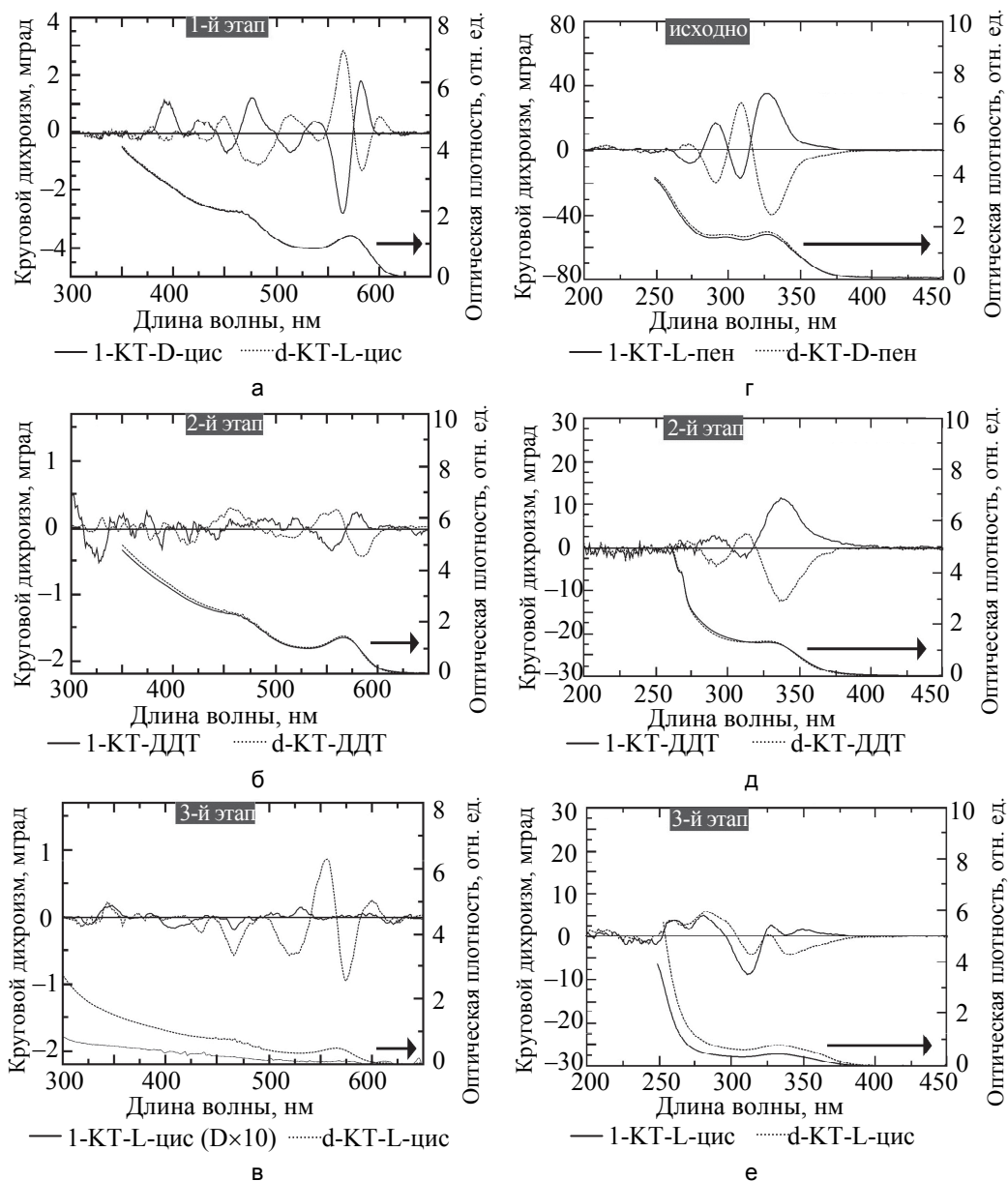


Рис. 1. Спектры поглощения и кругового дихроизма: для энантиобогащенных ансамблей КТ CdSe после хирального разделения с L- и D-цистеином в воде (а); для ансамблей КТ CdS, покрытых хиральными молекулами пеницилламина в исходном состоянии в воде (г); после замены хирального солибилизатора на ахиральные молекулы ДДТ в хлороформе (б, д); а также после сравнения эффективности хирального межфазового перевода для гетерокомплексов d-L и гомокомплексов l-L КТ и L-цистеина (в, е)

Если молекулярное распознавание цистеина на поверхности КТ инициирует разделение энантиомеров в процессе хирального межфазового перевода, то гетеро- и гомокомплексы должны формироваться с разной эффективностью. На третьем этапе было проведено сравнение выходов реакций комплексообразования для гетерокомплексов d-L и гомокомплексов l-L КТ и L-цистеина. В этом эксперименте использовались энантиобогащенные ансамбли КТ, покрытых ДДТ, подготовленные на втором этапе, концентрации

и объемы растворов КТ были выравнены перед проведением межфазового перевода (см. раздел «Описание эксперимента»).

Выход реакции определялся по формуле $\xi = \frac{n}{v}$, где n – количество полученного вещества в молях, а v – стехиометрический коэффициент при продукте реакции.

Отношение ξ_{d-l}/ξ_{l-l} может быть получено из $\xi_{d-l}/\xi_{l-l} = n_{d-l}/n_{l-l} = D_{d-l}/D_{l-l}$ при условии, что стехиометрические коэффициенты и коэффициенты экстинкции реагирующих веществ, как и объемы растворов, равны (здесь D – это оптическая плотность раствора КТ в водной фазе после хирального межфазового перевода на длине волны $\lambda=554$ нм).

В экспериментах с КТ CdSe, значение ξ_{d-l}/ξ_{l-l} лежит в диапазоне 2,75–49 при концентрации лиганда от 0,25 до 0,16 М, что указывает на преимущественное формирование гетерокомплексов. Спектры КД и поглощения d- и l-КТ, переведенных в воду после хиральных межфазовых переводов с использованием 0,16 М L-цистеина, представлены на рис. 1, в. В данном случае оптическая плотность l-l образца очень мала (около 0,02 при $\lambda=554$ нм), в отличие от d-l образца, для которого оптическая плотность составляет 0,48, а также отсутствует смещение длинноволнового пика поглощения по сравнению с раствором в хлороформе на втором этапе. Отсутствие смещения к спектральному положению, соответствующему покрытию молекулами цистеина, вероятнее всего, обусловлено неполным замещением молекул ДДТ из-за низкой концентрации цистеина, использованного на третьем этапе. В спектрах КД полосы l-l образца невозможно различить, в то время как для d-l образца наблюдается увеличение сигнала КД, вызванное наличием хиральных лигандов на поверхности КТ.

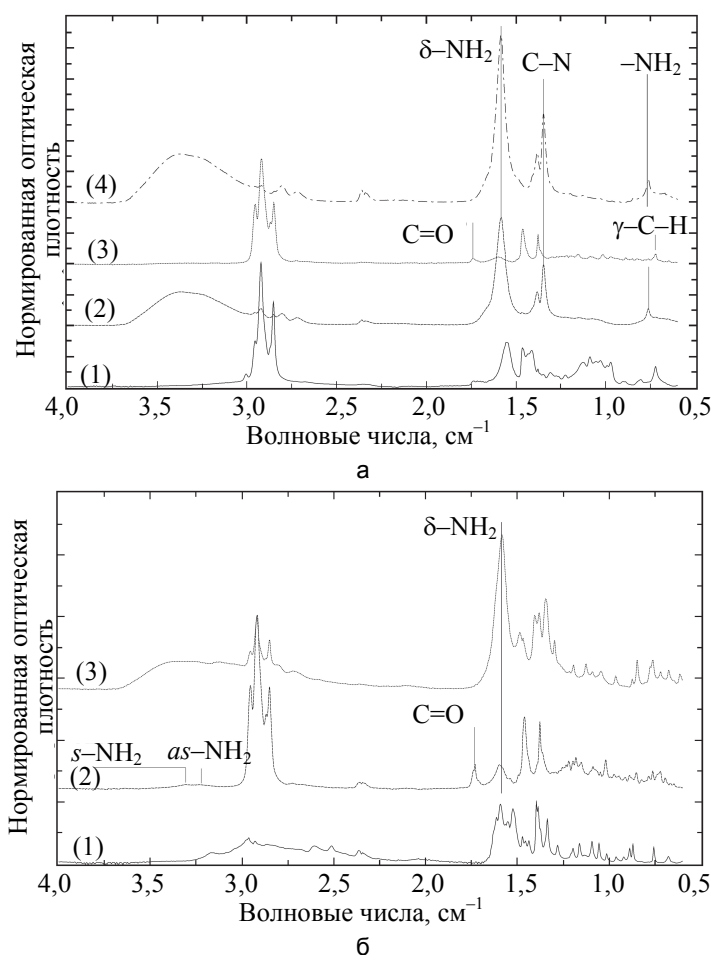


Рис. 2. ИК спектры КТ CdSe, снизу вверх: в исходном растворе в хлороформе (1); в воде после энантиоселективного межфазового перевода с цистеином (2); в хлороформе после обратного межфазового перевода водной фазы из воды в хлороформ с ахиральным лигандом ДДТ (3); снова в воде после энантиоселективного межфазового перевода с цистеином (4) (а). ИК спектры КТ CdS, снизу вверх: в исходном растворе в воде, покрытые пеницилламином (1); в хлороформе после обратного межфазового перевода водной фазы из воды в хлороформ с ахиральным лигандом ДДТ (2); снова в воде после энантиоселективного межфазового перевода с цистеином (3) (б)

Чтобы выяснить, как использование хиральных лигандов/стабилизаторов в процессе синтеза влияет на способность КТ распознавать левовращающие и правовращающие молекулы во время постсинте-

тического хирального межфазового перевода, были использованы КТ CdS, приготовленные при помощи микроволнового синтеза с использованием D- и L- энантиомерных форм пенициллина в качестве стабилизаторов (см. раздел «Описание эксперимента»). На рис. 1, г, приведены исходные спектры КД и поглощения, записанные для образцов L- и d-КТ CdS. Кривые поглощения образцов практически идентичны, максимумом длинноволнового пика поглощения наблюдается на длине волны 328 нм. Спектры КД L- и d-нанокристаллов практически зеркальны и характеризуются сильным КД сигналом около 40 мград.

Подобно образцам КТ CdSe, образцы КТ CdS были подготовлены для исследования молекулярного распознавания путем обратного межфазового перевода из воды в хлороформ с использованием ахиральных молекул ДДТ. Ожидалось, что хиральные молекулы исходного стабилизатора пенициллина будут заменены молекулами ДДТ. Однако данные ИК-Фурье спектроскопии, приведенные на рис. 2, б, показывают, что произошло лишь частичное замещение. Как видно из рис. 1, д, процедура обратного межфазового перевода привела к весьма незначительному изменению позиции первого экситонного пика на кривых поглощения КТ, в то время как полосы КД сместились на 9 нм в длинноволновую область, а величина сигнала КД, нормированная на оптическую плотность, уменьшилась почти в 4 раза по сравнению с исходными спектрами КД (рис. 1, г). Наиболее вероятно, что уменьшение сигнала КД вызвано удалением части хиральных молекул пенициллина с поверхности КТ, поскольку хиральное возмущение электронной системы КТ, вызванное наличием хиральных лигандов, в данном случае отсутствует.

На рис. 1, г–е, приведены спектры КД, записанные для образцов CdS после обратного межфазового перевода с ДДТ и последующего сравнения выходов реакций комплексообразования для d-L гетерокомплексов и L-L гомокомплексов КТ и L-цистеина. Полученные данные говорят о предпочтительности формирования d-L гетерокомплексов подобно случаю хиральных образцов, обладающих собственной хиральностью. Наиболее вероятно, что неполная замена является причиной маленького значения ξ_{d-L}/ξ_{L-L} , равного 1,24–1,83 при концентрации лигандов в диапазоне 0,08–0,05 М соответственно.

Образцы хиральных КТ CdS, покрытых молекулами ДДТ, далее использовались для сравнения выходов реакций комплексообразования гетерокомплексов d-L и гомокомплексов L-L КТ и L-цистеина. Как и в случае образцов CdSe с собственной хиральностью, концентрации и объемы растворов КТ были выравнены перед межфазовым переводом (см. раздел «Описание эксперимента»). Спектры КД и поглощения водных растворов d- и L-КТ после хирального межфазового перевода при помощи 0,05 М L-цистеина представлены на рис. 1, е. Первые экситонные пики кривых поглощения смещены на 5 нм в длинноволновую область, уширены, а значения оптической плотности образцов d-L и L-L заметно отличаются. Полосы КД также значительно смещены, а L-L образец характеризуется сложным набором полос КД, знаки которых в основном совпадают со знаками d-L образца. Значение ξ_{d-L}/ξ_{L-L} , полученное для КТ CdS, лежит в диапазоне 1,24–1,83 при концентрации лигандов 0,08–0,05 М, что говорит о преимущественном образовании d-L гетерокомплексов. Вместе с тем, наиболее вероятной причиной небольшой по сравнению со случаем КТ CdSe с собственной хиральностью величины ξ_{d-L}/ξ_{L-L} является неполная замена солицистеина на поверхности нанокристаллов.

Заключение

Исследован механизм молекулярного распознавания молекул L-цистеина на поверхности нанокристаллов CdSe и CdS. С помощью техники хирального межфазового перевода [22] была подтверждена способность энантиомеров нанокристаллов распознавать левовращающие и правовращающие молекулы цистеина в процессе постсинтетического межфазового перевода. Данные спектроскопии кругового дихроизма, полученные для образцов нанокристаллов с собственной и индуцированной хиральностью, указывают на преимущественное формирование d-L гетерокомплексов нанокристаллов с молекулами L-цистеина по сравнению с формированием L-L гомокомплексов.

Литература

1. Attard G.A., Ahmadi A., Feliu J., Rodes A., Herrero E., Blais S., Jerkiewicz G. Temperature effects in the enantiomeric electro-oxidation of d- and l-glucose on Pt{643}^s // Journal of Physical Chemistry B. 1999. V. 103. N 9. P. 1384–1385.
2. Horvath J.D., Gellman A.J. Enantiospecific desorption of r- and s-propylene oxide from a chiral Cu(643) surface // Journal of the American Chemical Society. 2001. V. 123. N 32. P. 7953–7954. doi: 10.1021/ja015890c
3. Kühnle A., Linderoth T.R., Hammer B., Besenbacher F. Chiral recognition in dimerization of adsorbed cysteine observed by scanning tunnelling microscopy // Nature. 2002. V. 415. N 6874. P. 891–893. doi: 10.1038/415891a
4. Kühnle A., Molina L., Linderoth T.R., Hammer B., Besenbacher F. Growth of unidirectional molecular rows of cysteine on a u (110)-(1x2) driven by adsorbate-induced surface rearrangements // Physical Review Letters. 2004. V. 93. N 8. P. 086101–1–086101–4. doi: 10.1103/PhysRevLett.93.086101

5. Greber T., Sljivancanin Z., Schillinger R., Wider J., Hammer B. Chiral recognition of organic molecules by atomic kinks on surfaces // *Physical Review Letters*. 2006. V. 96. N 5. Art. 056103. doi: 10.1103/PhysRevLett.96.056103
6. Hegstrom R.A., Rein D.W., Sandars P.G.H. Calculation of the parity nonconserving energy difference between mirror-image molecules // *Journal of Chemical Physics*. 1980. V. 73. N 5. P. 2329–2341.
7. Easson L.H., Stedman E. Studies on the relationship between chemical constitution and physiological action: molecular dissymmetry and physiological activity // *Biochem. Journal*. 1933. V. 27. P. 1257.
8. Booth T.D., Wahnou D., Wainer I.W. Is chiral recognition a three-point process? // *Chirality*. 1997. V. 9. N 2. P. 96–98. doi: 10.1002/(SICI)1520-636X(1997)9:2<96::AID-CHIR2>3.0.CO;2-E
9. Berthod A. Chiral recognition mechanisms // *Analytical Chemistry*. 2006. V. 78. N 7. P. 2093–2099. doi: 10.1021/ac0693823
10. Ben-Moshe A., Govorov A.O., Markovich G. Enantioselective synthesis of intrinsically chiral mercury sulfide nanocrystals // *Angewandte Chemie*. 2013. V. 125. N 4. P. 1275–1279. doi: 10.1002/anie.201207489
11. Elliott S.D., Moloney M.P., Gun'ko Y.K. Chiral shells and achiral cores in CdS quantum dots // *Nano Letters*. 2008. V. 8. N 8. P. 2452–2457. doi: 10.1021/nl801453g
12. Moloney M.P., Gallagher S.A., Gun'ko Y.K. Chiral CdTe quantum dots // *Materials Research Society Symposium Proceedings*. Boston, USA, 2009. V. 1241. P. 13–26.
13. Gerard V.A., Freeley M., Defrancq E., Fedorov A.V., Gun'ko Y.K. Optical properties and in vitro biological studies of oligonucleotide-modified quantum dots // *Journal of Nanomaterials*. 2013. V. 2013. Art. 463951. doi: 10.1155/2013/463951
14. Gallagher S.A., Moloney M.P., Wojdyla M., Quinn S.J., Kelly J.M., Gun'ko Y.K. Synthesis and spectroscopic studies of chiral CdSe quantum dots // *Journal of Materials Chemistry*. 2010. V. 20. N 38. P. 8350–8355. doi: 10.1039/c0jm01185a
15. Ben-Moshe A., Wolf S.G., Sadan M.B., Houben L., Fan Z., Govorov A.O., Markovich G. Enantioselective control of lattice and shape chirality in inorganic nanostructures using chiral biomolecules // *Nature Communications*. 2014. V. 5. Art. 4302. doi: 10.1038/ncomms5302
16. Moloney M.P., Govan J., Loudon A., Mukhina M., Gun'ko Y.K. Preparation of chiral quantum dots // *Nature Protocols*. 2015. V. 10. N 4. P. 558–573. doi: 10.1038/nprot.2015.028
17. Nakashima T., Kobayashi Y., Kawai T. Optical activity and chiral memory of thiol-capped CdTe nanocrystals // *Journal of the American Chemical Society*. 2009. V. 131. N 30. P. 10342–10343. doi: 10.1021/ja902800f
18. Tohgha U., Deol K.K., Porter A.G., Bartko S.G., Choi J.K., Leonard B.M., Varga K., Kubelka J., Muller G., Balaz M. Ligand induced circular dichroism and circularly polarized luminescence in CdSe quantum dots // *ACS Nano*. 2013. V. 7. N 12. P. 11094–11102. doi: 10.1021/nn404832f
19. Tohgha U., Varga K., Balaz M. Achiral CdSe quantum dots exhibit optical activity in the visible region upon post-synthetic ligand exchange with d- or l-cysteine // *Chemical Communications*. 2013. V. 49. N 18. P. 1844–1846. doi: 10.1039/c3cc37987f
20. Mukhina M.V., Maslov V.G., Baranov A.V., Fedorov A.V., Gun'ko Y.K. Chiroptical properties of CdSe nanoplatelets // *Proc. 6th Nanocon International Conference*. Brno, Czech Republic, 2015.
21. Mukhina M.V., Maslov V.G., Korsakov I.V., Purcell-Milton F., Loudon A., Baranov A.V. Optically active ii-vi semiconductor nanocrystals via chiral phase transfer // *Materials Research Society Symposium Proceedings*. 2015. V. 1793. doi: 10.1557/opl.2015.652
22. Mukhina M.V., Maslov V.G., Baranov A.V., Fedorov A.V., Orlova A.O., Purcell-Milton F., Gocan J., Gun'ko Y.K. Intrinsic chirality of CdSe/ZnS quantum dots and quantum rods // *Nano Letters*. 2015. V. 15. N 5. P. 2844–2851. doi: 10.1021/nl504439w
23. Baimuratov A.S., Rukhlenko I.D., Gun'ko Y.K., Baranov A.V., Fedorov A.V. Dislocation-induced chirality of semiconductor nanocrystals // *Nano Letters*. 2015. V. 15. N 3. P. 1710–1715. doi: 10.1021/nl504369x
24. Baimuratov A.S., Rukhlenko I.D., Noskov R.E., Ginzburg P., Gun'ko Y.K., Baranov A.V., Fedorov A.V. Giant optical activity of quantum dots, rods, and disks with screw dislocations // *Scientific Reports*. 2015. V. 5. Art. 14712. doi: 10.1038/srep14712
25. Yu Z., Maccagnano-Zacher S.E., Calcines J., Krauss T.D., Alldredge E.S., Silcox J. Small-angle rotation in individual colloidal CdSe quantum rods // *ACS Nano*. 2008. V. 2. N 6. P. 1179–1188. doi: 10.1021/nn700323v
26. Meng F., Morin S.A., Forticaux A., Jin S. Screw dislocation driven growth of nanomaterials // *Accounts of Chemical Research*. 2013. V. 46. N 7. P. 1616–1626. doi: 10.1021/ar400003q
27. Chen C.-C., Zhu C., White E.R., Chiu C.-Y., Scott M.C., Regan B.C., Marks L.D., Huang Y., Miao J. Three-dimensional imaging of dislocations in a nanoparticle at atomic resolution // *Nature*. 2013. V. 496. N 7443. P. 74–77. doi: 10.1038/nature12009

28. Yang B., Yuan F., Liu Q., Huang N., Qui J., Staedler T., Liu B., Jiang X.. Dislocation induced nanoparticle decoration on GaN nanowire // ACS Applied Materials and Interfaces. 2015. V. 7. N 4. P. 2790–2796. doi: 10.1021/am5079896
29. Dobrovolsky A., Persson P.O.A., Sukritanon S., Kuang Y., Tu C.W., Chen W.M., Buyanova I.A. Effects of polytypism on optical properties and band structure of individual Ga(N)P nanowires from correlative spatially-resolved structural and optical studies // Nano Letter. 2015. V. 15. N 6. P. 4052–4058. doi: 10.1021/acs.nanolett.5b01054
30. Bullen C.R., Mulvaney P. Nucleation and growth kinetics of CdSe nanocrystals in octadecene // Nano Letters. 2004. V. 4. N 12. P. 2303–2307. doi: 10.1021/nl0496724
31. Gaponik N., Talapin D.V., Rogach A.L., Eychmüller A., Weller H. Efficient phase transfer of luminescent thiol-capped nanocrystals: from water to nonpolar organic solvents // Nano Letters. 2002. V. 2. N 8. P. 803–806. doi: 10.1021/nl025662w

Корсаков Иван Владимирович	– лаборант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, korsakovivan@yandex.ru
Мухина Мария Викторовна	– кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, mmuxina@gmail.com
Маслов Владимир Григорьевич	– доктор физико-математических наук, профессор, профессор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, maslov04@bk.ru
Баранов Александр Васильевич	– доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, a_v_baranov@yahoo.com
Федоров Анатолий Валентинович	– доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, a_v_fedorov@inbox.ru
Гунько Юрий Кузьмич	– доктор химических наук, профессор, руководитель подразделения, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация; профессор, Институт химии и Исследовательский центр адаптационных наноструктур и наноустройств (CRANN), Университет г. Дублин, Тринити-Колледж, Дублин 2, Ирландия, IGOUNKO@tcd.ie
Ivan V. Korsakov	– laboratory assistant, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, korsakovivan@yandex.ru
Maria V. Mukhina	– PhD, scientific researcher, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, mmuxina@gmail.com
Vladimir G. Maslov	– D.Sc., Professor, Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, maslov04@bk.ru
Alexander V. Baranov	– D.Sc., Professor, Head of laboratory, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, a_v_baranov@yahoo.com
Anatoly V. Fedorov	– D.Sc., Professor, Head of Chair, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, a_v_fedorov@inbox.ru
Yuri K. Gun'ko	– D.Sc., Professor, Head of section, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation; Professor, School of Chemistry and Centre for Research on Adaptive Nanostructures & Nanodevices (CRANN), University of Dublin, Trinity College, Dublin 2, Ireland, IGOUNKO@tcd.ie