

【はじめに】直径 2 nm 以下の金ナノクラスターの有機配位子による表面修飾は、クラスターの安定性ばかりでなくその電子状態や構造に著しい影響を与える。我々は特に、キラルな表面配位子に注目し、その配位子によって保護された金ナノクラスターの作製及び電子状態・不斉光学特性の研究を行ってきた。その結果、作製された金ナノクラスターは大きな光学活性 (g -因子) を持ち、それがナノクラスターのサイズに依存する事、表面配位子の立体化学がナノクラスターの不斉光学特性を支配している事を明らかにした。^[1] その金ナノクラスターの光学活性発現の起源に関しては、配位子によって誘起されるコアの幾何構造の歪みや、配位子の不斉場に起因するコアの電子密度の歪みなどが指摘されているが未だ明確な結論は得られていない。今回、その起源の詳細を明らかにする事を目的として、表面イオン対形成反応を利用した金ナノクラスターの油/水相間移動過程を検討し、表面配位子の立体構造の変化がクラスターの電子状態・不斉光学特性に与える影響を調べた。^[2] また、キラル相間移動を利用した、アキラル金ナノクラスターからの不斉変換にも成功した。

【実験】 2種類のキラル penicillamine ((*S*)-Pen、(*R*)-Pen) エナンチオマー (Fig. 1)、あるいはそのラセミ体 (*rac*-Pen) によって表面修飾された金ナノクラスターを作製し、その電子遷移領域における円偏光二色性 (CD) を調べた。各 Pen を用いて作製された金ナノクラスターは全てポリアクリルアミドゲル電気泳動法 (PAGE) によって精密にサイズ分画され、その移動度に応じて試料を **1**, **2**, ... と呼ぶ事にした (Fig. 1 左図)。更に、例えば (*S*)-Pen を用いて作製された試料に対しては、**1_s**, **2_s**, ... の様に番号の後にその配位子の立体配置記号を付けて区別した。金

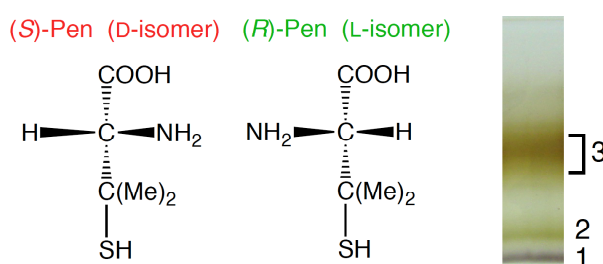


Fig. 1. キラル penicillamine (Pen) の構造、及び、Pen 修飾金ナノクラスターの PAGE による分画

コアの直径は、小角 X 線散乱測定と Γ -分布関数によるサイズ解析により、**1**: 0.57 nm (shape parameter $\nu = 6.25$)、**2**: 1.18 nm ($\nu = 68.3$) であり、主にこの 2 種類の金ナノクラスターについて、以下の相間移動の実験を行った。(i) 水/トルエン 2 相系において、TOABr (tetraoctylammonium bromide) を相間移動触媒に用いて相間移動を行う。(ii) 水/クロロホルム 2 相系において、DMEBr ((1*R*,2*S*)-*N*-dodecyl-*N*-methylephedrinium bromide) を相間移動触媒に用いて相間移動を行う。

【結果・考察】 (I) キラル Pen 修飾金ナノクラスターの不斉光学特性: Fig. 2a-2b に、水溶液中の **1_s** 及び **1_r** (= **1_s(w)**、**1_r(w)**) の吸収及び CD スペクトルを示す。吸収スペクトルは 573 nm 付近に極大を持ち、分子的性質を有していることがうかがえる。両試料とも大きなコットン効果を示し、**1_s** と **1_r** はお互いに鏡像関係にある事が分かった。これは、(*S*)-あるいは(*R*)-Pen 修飾金ナノクラスターの立体構造 (配置) が分子の様に明確に定義されている事を意味している。

(II) 金ナノクラスターの水/トルエン相間移動に伴うスペクトル変化: 分画された金ナノクラスターは、表面配位子が持つ脱プロトン化したカルボキシル基と TOA カチオンとの 1:1 イオン対形成反応により、水相からトルエン相へ相間移動する。^[2] Fig. 2c-2d に、相間移動後のトルエン中における **1_s** 及び **1_r** (= **1_s(o)**、**1_r(o)**) の吸収及び CD スペクトルを示す。相間移動後もそれらの CD シグナルは鏡像関係を維持していることが分かるが、その形状は相間移動前に測定された水相中のもの

(Fig. 2b) と比較して大きく変化した。例えば、Fig. 2b と 2d を比較すると、いくつかの CD ピークが長波長側にシフト (シフト量 : 130~166 meV) している事が分かる。一方、金属コアの電子状態を反映する吸収スペクトルも若干の長波長シフトをするが、形状はほとんど変化がなくそのシフト量もわずか (26 meV) である。この吸収スペクトルの長波長シフトはトルエン由来の溶媒効果であると考えられる。^[3] TOA 自身は光学不活性であるが、Pen とのイオン対形成反応による相間移動を通して、キラル Pen 表面配位子はそのコンフォメーションを大きく変化させる事が予想される。従って、観測された大きな CD シグナルの変化はこのコンフォメーション変化、即ち、表面配位子の不斉場の変化に起因すると考えるのが妥当であり、ナノクラスターの光学活性の起源が表面保護基による効果である事を示唆する重要な結果である。

(III) 光学不活性金ナノクラスターのキラル相間移動による不斉変換: TOA カチオンによる金ナノクラスター相間移動の実験結果は、キラル表面配位子の不斉場が原因でその金コアの電子状態にキラリティが生じ、光学活性が発現する事を物語っていた。もし相間移動触媒 (カチオン) 自身に不斉中心があると、例えば光学「不活性」な *rac*-Pen 修飾金ナノクラスターに光学活性を付与する事 (不斉変換) が可能ではないかと考えられる。本研究では、水/クロロホルム 2 相系において、DME カチオンとの表面イオン対形成反応による相間移動により不斉変換が可能であることが明らかとなった (概念図は Fig. 3a)。勿論、出発物質の *rac*-Pen 修飾金ナノクラスター ($\mathbf{1}_{rac}$ および $\mathbf{2}_{rac}$) に CD シグナルは観測されない。しかし、DME カチオンによってクロロホルム相に移動した試料は十分に観測可能な CD シグナルを示した (Fig. 3b 右図には $\mathbf{1}_{rac}$ に対する結果を示す)。尚、電子スペクトルの形状に変化は無く、スペクトルシフトも見られなかった (Fig. 3b 左図)。従って、ここでも相間移動に伴う金ナノクラスターの金属コアの変形は無いと考えられ、誘起された CD シグナルは表面配位子に吸着した第 2 層目の DME のキラリティに起因する不斉場効果であることが明らかとなった。

[1] Yao, H.; Miki, K.; Nishida, N.; Sasaki, A.; Kimura, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15536.

[2] Yao, H.; Fukui, T.; Kimura, K. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14968.

[3] Negishi, Y.; Tsukuda, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4046.

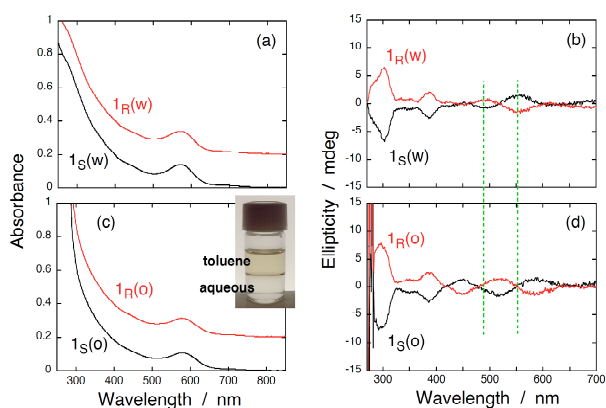


Fig. 2. (a) 相間移動前の $\mathbf{1}_S(w)$, $\mathbf{1}_R(w)$ の吸収スペクトル (b) 相間移動前の $\mathbf{1}_S(w)$, $\mathbf{1}_R(w)$ の CD スペクトル (c) TOA⁺による相間移動後の $\mathbf{1}_S(o)$, $\mathbf{1}_R(o)$ の吸収スペクトル (d) TOA⁺による相間移動後の CD スペクトル

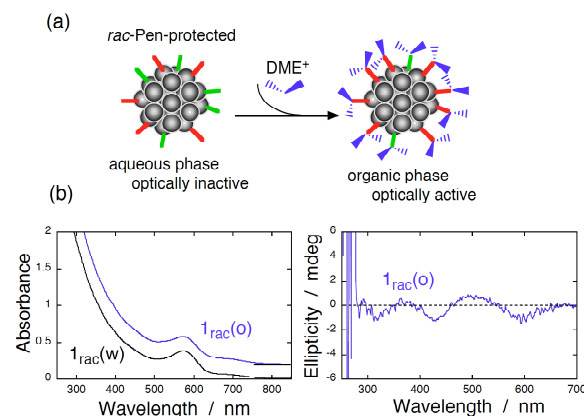


Fig. 3. (a) *rac*-Pen 修飾金ナノクラスターのキラル相間移動概念図 (b) DME⁺による相間移動前後の $\mathbf{1}_{rac}(w)$, $\mathbf{1}_{rac}(o)$ の吸収スペクトル、及び、DME⁺による相間移動後の $\mathbf{1}_{rac}(o)$ の CD スペクトル