

4B17

キラル配位子交換反応による銀ナノクラスターへの 光学活性の付与

(兵庫県立大院・物質理学) ○西田直樹, 八尾浩史, 木村啓作

【序論】表面が有機配位子で修飾された金属ナノクラスターはバルク金属ではみられない特異な性質や構造を発現する特徴から次世代のナノデバイスを構築するためのビルディングブロックとして注目されており、その基礎物性の解明はナノサイエンスにおける重要な研究課題の1つである。とりわけ、有機配位子の化学構造は、クラスターの安定性、反応性、電子状態を制御する上で極めて重要な役割を果たすと考えられる。これまでの研究において、我々はキラル化合物の一種である D/L ペニシラミンで保護された銀ナノクラスターの電子遷移における大きな光学活性の発現を見出し、その起源が、金属コアの歪み、もしくはコアのキラル配列によるものであることが明らかにされた [1]。これらの知見をもとに本研究ではキラル配位子交換反応によってアキラルな銀ナノクラスターに光学活性を付与させる研究を行った [2]。

【実験方法】銀ナノクラスターの作製は、表面配位子のペニシラミンの存在下で銀イオンを水素化ホウ素ナトリウムによって還元することにより行った。配位子交換反応は、ラセミ体で保護された銀ナノクラスターを出発物質とし、光学純度 100%の D 体、もしくは L 体ペニシラミンを溶液中で共存させる事により行った。銀ナノクラスターのサイズ分布をできるだけ狭くするためにポリアクリルアミドゲル電気泳動 (PAGE) 法により複数のフラクションに分画した。分画した試料は、サイズの小さなものから 1、2、…、と呼び、例えば D-ペニシラミン (D-Pen) で配位子交換されたものを 1_{eD} 、 2_{eD} とした。分画された銀ナノクラスターの不斉光学特性は円二色性 (CD) スペクトルによって評価した。

【結果】図 1 に PAGE によるサイズ分別の結果を示す。配位子交換された銀ナノクラスターは標準的に作製された試料とは異なる分離パターンを示した。しかし、フラクション 1、2 においてはこれまでのものと同じ移動度を示した。この事実は、フラクション 1、2 はこれまでの試料の場合と同じコアサイズ、化学組成をもつものであることを意味している。また、フラクション 1、2 の銀コアのサイズはそれぞれ 1.05nm 及び、1.30nm である。 1_{eD} 、 1_{eL} の CD スペクトルを調べたところ、これらは大きなコットン効果を示した。また、図 2 に CD スペクトルをもとに計算された異方性因子 (g 値 = $\Delta \epsilon / \epsilon$) を示す。この値は光学純度 50% ペニシラミンで修飾された銀ナノクラスターと同程度であった。配位子交換された銀ナノクラスター表面の D-、もしくは L-ペニシラミンの鏡像体過剰率 (ee) を実験的に見積もった結果、ee 値は 50-60%であった。以上の結果より、配位子交換反応によって金属コアの歪みが誘起

され、大きなキラリティが発現した。つまり、光学不活性な銀ナノクラスターの光学活性機能化を配位子交換反応という表面由来の反応を通して達成することができた。

[1] Nishida, N.; Yao, H.; Ueda, T.; Sasaki, A.; Kimura, K. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2831.

[2] Nishida, N.; Yao, H.; Kimura, K. *Langmuir.* **2008**, *24*, 2759

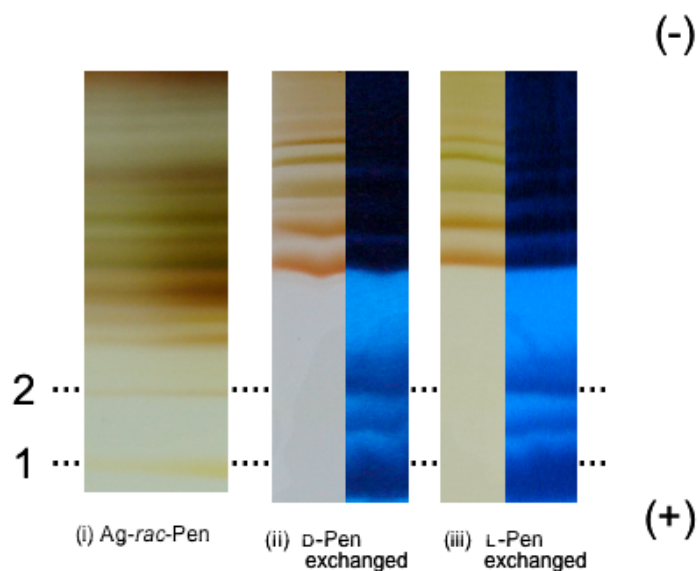


図 1 PAGE によるサイズ分布の結果

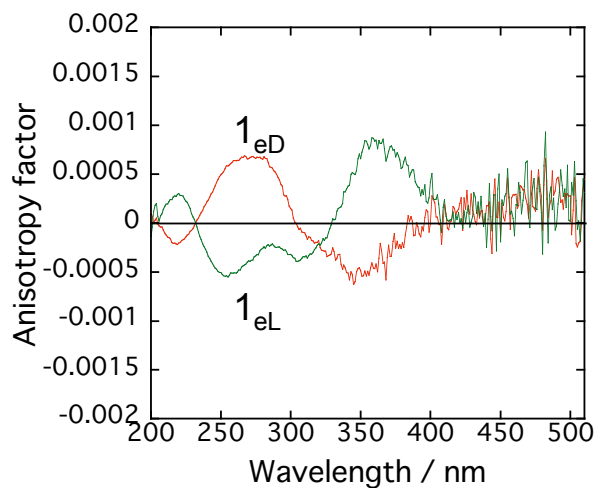


図 2 1_{eD} 、 1_{eL} の異方性因子