

キラルチオール置換反応により合成された銀三角形ナノプレートの

光学活性に関する研究

(中央大・理工) ○西田直樹, 小島康裕, 田中秀樹

Chiral Ag triangular nanoplate synthesized by protectant-substitution reaction

(Chuo Univ.) ○Naoki Nishida, Yasuhiro Kojima and Hideki Tanaka

【序】不斉光学特性をもつ金属ナノ粒子は、分子単体とは異なる光学活性を発現することから注目されている。一方、銀三角形ナノプレートは一つの金属結晶面が大きく露出した形状を持っており、ナノプレートへの表面有機配位子の吸着に関して、球状粒子とは異なる効果が期待できる。以前、我々は銀三角形ナノプレートと光学活性分子の一つであるグルタチオンを組み合わせることによって、三角形ナノプレートに特有な2つの表面プラズモンバンドに対応する光学活性を見出した[1]。しかし、グルタチオンは1種類の鏡像異性体(L体)しかなく、鏡像関係を持つ単純な分子を用いて検証することが光学活性の発現機構を考える上でも望まれる。そこで本研究では、銀三角形ナノプレートを2種類のキラルペニシラミン(D-/L-Pen)と付加することにより、鏡像関係を持つ光学活性銀三角形ナノプレートの合成を試み、その不斉光学特性の評価を行った。

【実験】硝酸銀とポリビニルピロリドン(PVP)のエタノール溶液に、超高压水銀ランプによる紫外線照射を行うことによって、銀三角形ナノプレートを得た[2]。この溶液に、光学活性分子であるD-もしくはL-Penの水溶液を加え攪拌した。得られた生成物を走査透過型電子顕微鏡(STEM)観察、紫外可視吸収スペクトル、円偏光二色性

(CD) スペクトル測定、X線光電子分光(XPS)測定を行い評価した。

【結果と考察】図1にAg:D-Penの吸収スペクトル測定の結果を示す。350 nm付近に鋭い吸収ピークと400nm以降の波長にかけてブロードな吸収が得られた。これらの吸収は三角形ナノプレート特有のプラズモン吸収帯に由来する。これらからPen付加反応によっても三角形はその形状を保っていることがわかった。さらに図1の挿入図にAg:D-PenのSTEM像を示す。STEM像を見ると、形状がほぼ正三角形の三角形ナノ結晶が見てとれる。この形状はPen付加反応前の、PVP保護三角形ナノプレートの形

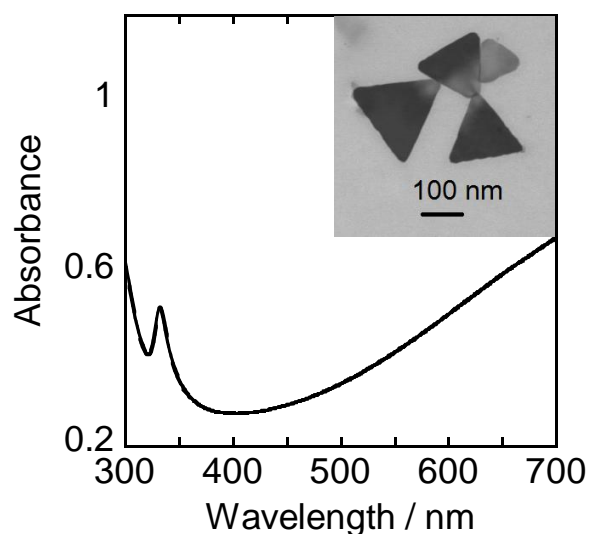


図1. Ag:D-Penの吸収スペクトルとSTEM像

状とほぼ同じである。この STEM 像より Pen 付加反応によっても三角形はその形状を保っていることがわかった。

図 2 に Ag:D-Pen の CD スペクトルを示す。350 nm 付近と 400nm 以降の波長で、お互いに鏡像関係にあるコットン効果が見て取れる。この波長領域はナノプレートのプラズモンバンドによく一致している。このことから、不斉分子が付加したことによって誘起された不斉電流がナノプレート内に生じたと考えられる。また、鏡像関係を持つことから、ナノプレート表面に吸着している分子のキラリティに応じて誘発される不斉電流が反転し、プラズモン領域のコットン効果の反転が誘発されたと推定される。

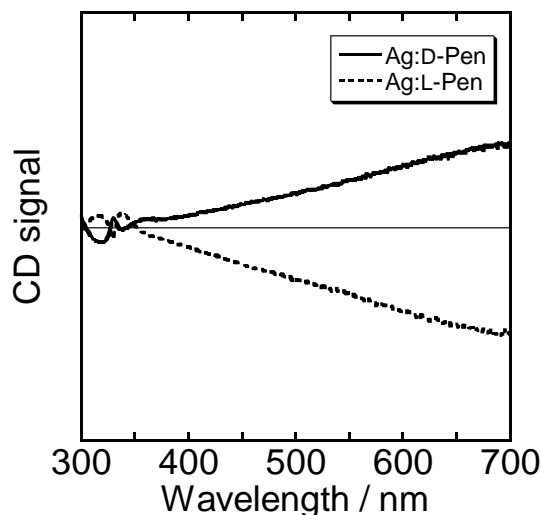


図 2. Ag:D-/L-Pen の CD スペクトル

図 3 に Ag:D-Pen の XPS スペクトルを示す。反応前の PVP 保護ナノプレートでは Ag 3d の結合エネルギーは 367.5 eV に見られているが[2]、今回の Ag:D-Pen の Ag 3d の結合エネルギーは 368.2 eV に見られた。この結合エネルギーは金属銀に対応することから、三角形ナノプレートの PVP が外れたことが考えられる。さらに、S 2p スペクトルでは、結合エネルギーが 162.1 eV に観測されている。この結合エネルギーは Pen 分子内の S-H 結合とは異なり、S-Ag 結合と一致している。このことから、Pen 分子の S-H 結合が切れ、S と Ag が結合していることが分かった。これらの XPS の結果から、三角形ナノプレートの PVP から Pen への置換反応がおきたと考えられる。

[1] N. Nishida, Y. Kojima, H. Tanaka, *Chem. Lett.*, 41 (2012) 926.

[2] H. Murayama, N. Hashimoto, H. Tanaka, *Chem. Phys. Lett.*, 482 (2009) 291.

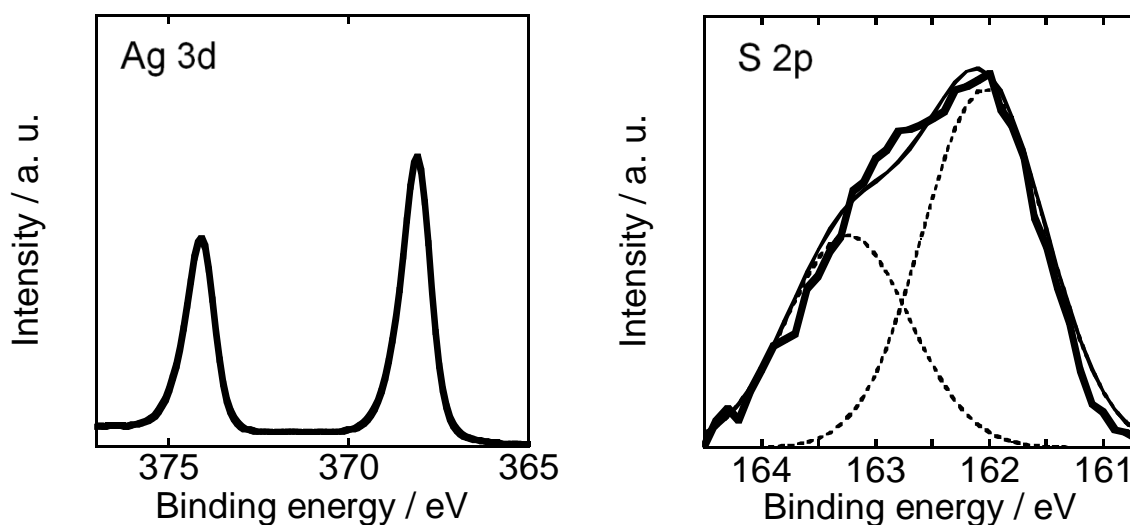


図 3. Ag:D-Pen の XPS スペクトル