

## 銀フェニルアセチリドナノ結晶の不純物によるキラル誘起

(日大・文理)○伊藤 翔太, 十代 健

## Silver acetylide nano helical structure induced by impurities

(Nihon Univ.)○Shota Ito, Ken Judai

【序】バルクには見られないナノサイズ特有の現象を研究するようになって久しいが、現在はそのサイズ制御に留まらず、ナノ粒子、ナノロッド、ナノシートなどの形状も制御にすることで独自の物理的・化学的特性の開発が目指されている。とりわけナノスケールでの螺旋構造の製作は、極小のコイル素子としての応用も視野に入れ、我々の研究室では重点的に取り組んでいる。本研究では銀フェニルアセチリドのナノ結晶に銀-p-トリルアセチリドを少量添加することで螺旋構造へと変化することを見出し、その生成機構の解明を行った。

一方、生体内では、蛋白質や DNA 等、ナノサイズの螺旋構造は一般的によく見られ、その右巻きか左巻きかの旋回方向は一方向である。これは蛋白質や DNA が片側のエナンチオマーから構成されていることに由来している。銀フェニルアセチリド分子は光学活性中心のないアキラルな分子であるが、その結晶はキラルな構造であるナノ螺旋を形成している。アキラル分子のナノ結晶でのキラリティー発現から、本研究は生物学におけるホモキラリティー問題の解決に繋がる可能性もある。

【実験方法】硝酸銀を出発物質として、トリエチルアミン存在下でエチニルベンゼン、p-エチニルトルエンを反応させ、銀フェニルアセチリドと銀-p-トリルアセチリドの粗結晶をそれぞれ得た。ナノ螺旋結晶は、再結晶を経由して形成している。元来不溶であるアセチリドをトリメチルホスフィンを用いてホスフィン錯体に変換し、トルエンに溶解させた。このとき正確にナノ結晶中の不純物量を決定するため、純度の高いホスフィン錯体を正確に混合してトルエン溶液を作成している。その後、トルエン溶液をエタノールで希釈することによりホスフィンを分離し、銀フェニルアセチリドのナノ結晶を得た。得られたナノ結晶の構造及び組成は走査型電子顕微鏡(SEM)観察、フーリエ変換赤外分光(FT-IR)、粉末 X 線回折(XRD)により評価した。

【結果と考察】 Fig.1 に不純物濃度 0%、つまり 100%銀フェニルアセチリドのナノ結晶の SEM 像を示す。100%の銀フェニルアセチリドではナノリボン形状を示し、そのリボン形状は全く捻じれていない。不純物が混合していない銀フェニルアセチリドの結晶は直線的である。

次に Fig.2(a), (b), (c)に不純物を添加したナノ結晶の SEM 像を示す。銀-p-トリルアセチリドを

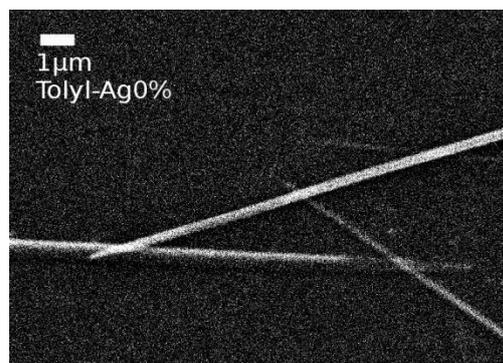


Fig.1 100%銀フェニルアセチリドの SEM 像

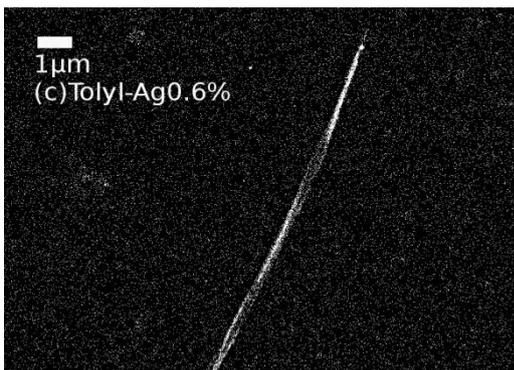
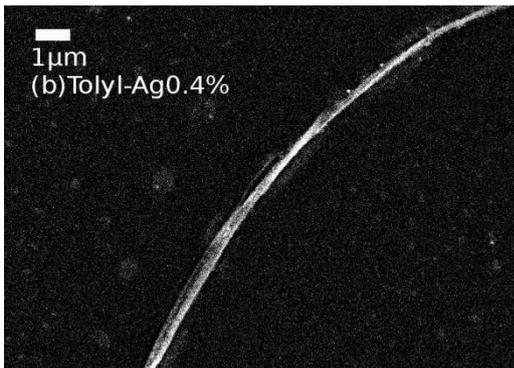
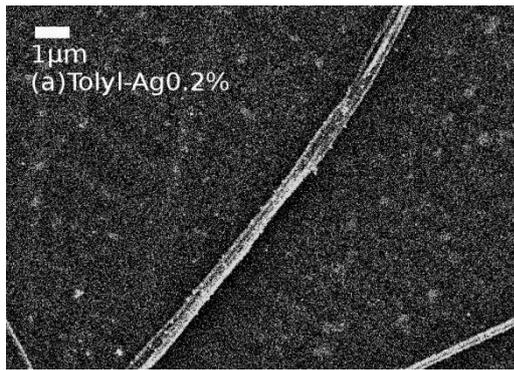


Fig.2 不純物濃度を変化させた銀フェニルアセチリドのSEM像

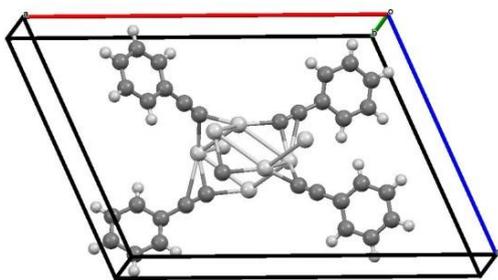


Fig.4 銀フェニルアセチリド結晶構造

加えると直線だったナノ構造は捻じれるようになり、濃度が増加するにしたがい、捻じれ具合も強くなっている。この捻じれた構造は結晶の長軸方向とは垂直にリボンが回転しており、一種の螺旋構造である。

粉末 X 線回折は、不純物濃度が 0%、1.6%、3.2% のサンプルで測定した。(Fig.3) 銀フェニルアセチリドと銀-p-トリルアセチリドは完全に異なる X 線回折のピークを与えている。また、螺旋誘起する不純物濃度より高い濃度においても銀フェニルアセチリドの粉末 X 線回折のピークシフトは見られなかった。これは極微量の不純物によって銀フェニルアセチリド結晶が螺旋構造へ誘起することを示唆している。

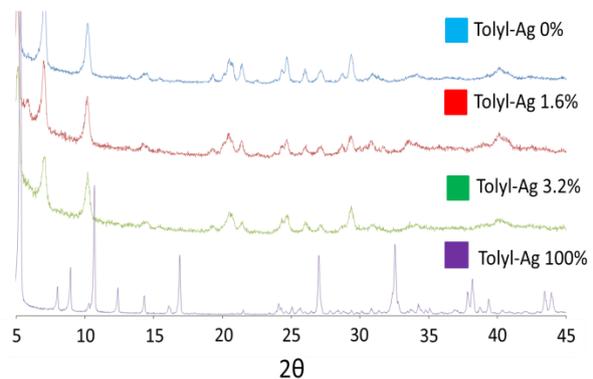


Fig.3 不純物濃度 0%、1.6%、3.2%、100% の銀フェニルアセチリドの粉末 X 線回折

銀フェニルアセチリドの結晶構造は既に報告例があり [1]、その構造を Fig.4 に示す。Fig.3 の X 線回折パターンはこの結晶構造で説明できる。銀フェニルアセチリドは光学活性の持たないアキラルな分子であるが、その結晶では  $P2_1$  のキラルな空間群に属している。銀フェニルアセチリド結晶に不純物として銀-p-トリルアセチリドを添加することによって螺旋構造へと変化するが、そもそも銀フェニルアセチリドの結晶がキラル結晶化を経て、右手系と左手系のキラリティーが発現していることも重要であると考えている。

[1]Stephen S.Y.Chui, *et al.*," Structure Determination of Homoleptic Au, Ag, and Cu Aryl/Alkylethynyl Coordination Polymers by X-ray Powder Diffraction" *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 1739-1749