

Enantioseparation and chiral induction of Ag₂₉ nanocluster

M20海自52

派遣先 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies
2021 (オンライン)

期 間 2021年12月17日～2021年12月22日 (5日間)

申請者 奈良先端科学技術大学院大学 博士後期課程3年 吉 田 裕 斗

海外における研究活動状況

研究目的

銀ナノクラスター (Ag NC) は導電性インクへの応用が進み、生体適合性を示すことから新たなナノ材料として期待されている。特に29個の銀原子で構成される Ag₂₉ NC はキラルな配位子を利用することで円二色性を示し、円偏光発光を示すようになることが知られている。しかしながら、Ag₂₉ NC の示すキラリティに着目した例はなく光学活性の起源は未解明であった。そこで本研究では Ag₂₉ NC の光学分割に取り組んだ。

海外における研究活動報告

本派遣では、2021年12月17日から12月22日の5日間にかけてオンラインアプリケーションのZOOM上で開催されたThe International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem 2021) に参加した。今回の会議は環太平洋に面するアメリカ合衆国、カナダ、日本、中国、韓国、ニュージーランド、オーストラリアの化学協会が主体となって開催される大型の国際会議である。しかしながら新型コロナウイルスの感染拡大防止措置により、オンライン開催の運びとなった。申請者は本国際会議において口頭発表を行った。以下に本発

表の概要を述べた。

近年、円偏光やスピントロニクス技術などの工学的応用の観点から、ナノスケール材料におけるキラリティの重要性が認識されるようになってきた。中でも、キラルな構造を持つ無機ナノ粒子が注目されている。ナノ粒子より、さらに小さいサイズ領域を有する金属ナノクラスター (NC) は、一定数の金属原子と配位子によって形成され、様々な物性において優れた均一性を示す。特定の数の金属原子と配位子を持つNCは、最も安定な構造において、本質的に不斉な原子配列を有している例が金 (Au) を使用した Au NC の系でいくつか報告されている。しかしながら、NC はナノ粒子に比べ安定性が低く、構造解明に必要な結晶構造解析が困難であった。これまでのNC研究は、比較的高い安定性を示す Au NC を中心に世界で展開されてきた一方で、Au NC 特有の問題として、形成するNCのサイズ分布が広く、均一なサイズを得にくいことが弱点として挙げられてきた。しかし、銀 (Ag) を使用した Ag NC は Au NC と比較して剛直な表面構造に由来する高いサイズ均一性を示すことから触媒をはじめとした工業的応用が期待されており、構造の解明が期待されていた。

本研究では、結晶構造が解明された Ag₂₉ NC に着目した。その結果、1,3-ベンゼンジチオー

ル(BDT)配位子を持つ Ag_{29}NC は、その原子配列、特に配位子配向にキラリティを持つことを見出した。この Ag_{29}NC についてキラルカラムを接続した高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用いて分析した。分離されたフラクションは同一の吸収スペクトルを示す一方で鏡像のCDスペクトルを示したことから、エナンチオ分離が成功したことを示唆した。実験結果をサポートするために既報の結晶構造からモデルを構築し、TDDFT計算によるスペクトルの再現を試みた。DFT最適化モデルは、20面体の Ag_{13} コアを囲むシェル構造中の原子配列にキラル構造が出現していることを明らかにした。また、TDDFTの結果、光学活性が配位子シェル構造を含むNC全体で非局在化した分子軌道間の電子遷移に由来することが明らかになった。また、水溶性ではあるが、BDTと同様の二座配位子であり、 Ag_{29}NC を選択的に与えるジヒドロリポ酸(DHLA)をキラル配位子として用いると本質的に不斉な Ag_{29}NC を片手優先的に調製できることが知られている。DFT計算の結果、ホモキラルなDHLAを使用することで左右

手型の Ag_{29}NC 間に有意なエネルギー差が生じることが推定された。本研究結果は、これまで分析が困難であった Ag NC の新たな分析手法を提供し、キラル Ag NC という新たな側面を開拓したものである。

なお、本発表に対し、いくつか質問をいただき英語による質疑応答の機会を得ることが出来た。また、最近のキラル化学に関する幅広い展開を知ることが出来た。本発表を構成するDFT計算は江原正博教授(分子科学研究所)に協力していただいた。この場をお借りして厚く御礼申し上げる。

最後に国際会議への参加をご支援いただいた村田学術振興財団に深く御礼申し上げる。

この派遣の研究成果等を発表した
著書、論文、報告書の書名・講演題目

H. Yoshida, M. Ehara, T. Kawai, T. Nakashima, Enantioseparation and chiral induction of Ag_{29} nanocluster, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem 2021), 2021年12月18日, (口頭)