

令和3年度
博士学位論文

発光性銀ナノクラスターの非対称構造と発光特性に関する研究

吉田 裕斗

奈良先端科学技術大学院大学

先端科学技術研究科

光反応分子科学研究室

目次

第1章 序論

1-1 背景	1
1-2 貴金属ナノクラスター (NC)	2
1-3 キラル NC	5
1-4 Ag NC	7
1-5 本論文の目的	8
1-6 論文構成	9
参考文献	10

第2章 Ag₂₉ ナノクラスターの非対称構造と光学分割

2-1 背景	14
2-2 X線結晶構造の詳細な分析	15
2-3 実験	
2-3-1 試薬	17
2-3-2 分析装置	17
2-3-3 定義	18
2-3-4 合成	18
2-3-5 密度汎関数理論 (Density functionally theory, DFT) 計算	19
2-4 キラルカラムを用いた Ag ₂₉ (BDT) ₁₂ (TPP) ₄ の光学分割と光学特性	20
2-5 DFT 計算による各分画の帰属とキラル配位子による対掌性誘導機構の考察	25
2-6 結論	33
参考文献	34

第3章 非対称構造を有する銀ナノクラスターのキラリティー誘導

3-1 背景	37
3-2 実験	
3-2-1 試薬	37
3-2-2 分析装置	38
3-2-3 定義	38
3-2-4 合成	38
3-3 Ag ₂₉ (DHLLA) ₁₂ における二つの安定構造の詳細	40
3-4 Ag ₂₉ (R-DHLLA) ₁₂ における光学特性の調製温度依存性	42
3-5 Ag ₂₉ (R-DHLLA) _x (S-DHLLA) _{12-x} における光学特性の調製温度・配位子エナンチオ純度依存性	46
3-6 熱誘起対掌性反転と反転における活性化エネルギー算出	49

3-7	$\text{Ag}_{29}(\text{R-DHLA})_{12}$ の対掌性決定機構の提案	53
3-8	結論	55
	参考文献	56
第4章 非対称構造を有する Ag_{29} ナノクラスターの光学特性におけるキラル配位子のエナンチオ組成の影響		
4-1	背景	58
4-2	実験	
4-2-1	試薬	58
4-2-2	分析装置	59
4-2-3	合成	59
4-3	光学特性における配位子のエナンチオ組成依存性	60
4-4	DFT 計算によるラセミ組成 NC とエナンチオピュア組成 NC の安定性の比較	67
4-5	$^1\text{H NMR}$ による配位子間相互作用の評価	70
4-6	結論	73
	参考文献	74
第5章 総括		
5-1	本論文の総括	76
5-2	今後の展望	78
	参考文献	79
	目録	80
	謝辞	81

第1章 序論

1-1 背景

半導体産業の発展につれ、パーソナルコンピューターやスマートフォンのような電子機器が普及したことによって超情報化社会が進む現在、様々な情報が収集され、瞬時に処理されている。これによって私たちは国境を越え世界中の人と繋がるのが可能になり外交、ビジネス、娯楽の面でもグローバル化は著しく進んできた。日本が誇る最大の産業である自動車分野においては、小型化されたセンサーを搭載することによって障害物や歩行者、他車等の周辺環境を認識することで安全性能を高め、車載通信機で様々な情報を得ることも可能になるなど、情報処理能力で向上してきた利便性の例は枚挙にいとまがない。このように発展してきた情報化社会を支えてきたのは、優れたハードウェアであり、その根幹はナノテクノロジーと呼ばれる物理的な技術群に支えられている。現代産業における主流のナノテクノロジーは、半導体の微細加工に代表されるように様々な物質のナノメートルオーダーにおける精密な構造制御技術、微細加工技術として極めて重要視されており、フォトレジストに見られるような決められた形に成型していくトップダウン型の技術である。

一方で超分子のように分子間力による自己組織化を制御することで新たな物性を見出す手法が代表的なボトムアップ型のナノテクノロジーは、化学分野において幅広く研究が行われている。例えばDNA折り紙は自在にナノ構造を構築できる技術の一つである¹。また、炭素の同素体であるフラーレン^{2,4}、グラフェン^{5,6}、カーボンナノチューブ⁷⁻¹¹は木炭のようなバルク材料とはサイズと構造が異なることで、得られる機能や物性がそれぞれ全く異なる。この発見に端を発したナノオーダーの新たな物性への興味から、最近では次世代ディスプレイの材料として半導体ナノ粒子や量子ドット、触媒活性を示す貴金属ナノ粒子が注目されている。特に金ナノ粒子はサイズが小さいためにセンシング^{12,13}や細胞イメージング用プローブ¹⁴、触媒としての応用可能性が示されたことから、ナノ材料分野において盛んに研究が行われている。

1-2 貴金属ナノクラスター (NC)

金 (Au) は化学的に安定な元素であり、酸化耐性を有していることから美しい金属光沢を保つため、装飾品や貨幣用途として古くから用いられてきた。一方で、100 nm 程度以下のサイズを有する金微粒子は、表面プラズモン吸収による鮮やかな赤色を示すことから赤色ステンドグラスの顔料として用いられてきた。さらに粒径が小さい金ナノ粒子 (Au NP) は、量子サイズ効果により半導体性を獲得することで拡大したバンドギャップによる様々な色の蛍光を示すと報告されたが¹⁵⁻¹⁹、のちの詳細な質量分析と X 線構造解析から、これらは特定組成のナノクラスター (NC) に由来する性質であることが予想された。Au、パラジウム、ロジウム、白金の NP は酸化触媒としての機能を示すことから自動車の窒素酸化物類の浄化目的に使用されている²⁰。このように、金属 NP は粒径を小さくすることでバルクとは異なる物理的・化学的特性を示すようになるため、基礎物性に関する興味に加えて触媒^{21,22}、センシング²³等の幅広い応用への期待から活発に研究されている。

Brust らが Au(I)-thiolate (Au-S) 錯体を溶媒中で還元剤を添加する湿式還元法を報告して以来²⁴、現在に至るまでチオール配位子で保護された Au や銀 (Ag) に代表される貴金属 NP は、興味深い構造-物性相関を示すことから活発に研究が進められている。このようにして得られた NP は従来のプラズモン共鳴を示す NP とは異なる特性を示すことからチオラート保護金属 NC と呼ばれ明確に区別されている。光の吸収原理においては、バンド構造化した電子準位を有する NP と異なり分子や錯体のように離散化した電子準位間の遷移に基づいた吸収を示すことが知られている (図 1)²⁵。

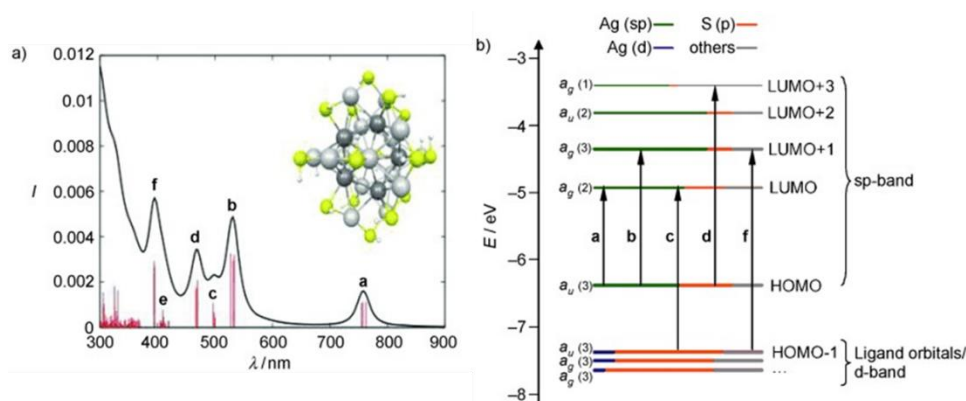


図 1 (a)[Ag₂₅(SH)₁₈]⁻の離散化した電子準位に基づいた理論吸収スペクトルと(b)対応する理論分子軌道エネルギー準位図 (参考文献 25 から引用)

いくつかの NC は明確な発光を示すことが報告されている。光吸収と同様に発光は電子遷移に由来する。特に電子供与性の強い配位子を用いた場合やコアの金属原子間の距離がより近い NC において蛍光強度が増大する傾向にあることから、配位子から金属への電荷移動 (Ligand to Metal Charge Transfer, LMCT) や Ligand to Metal-Metal Charge Transfer (LMMCT) に基づいた発光を示すと考えられている^{26-31,38} (図 2)。一般に NC では、サイズ³²、合金化^{33,34}、幾何構造の変化^{35,36} によって発光特性が決定されることから単結晶構造解析と併せて、構造と発光特性を関連付けた研究が広く展開されている³⁷。

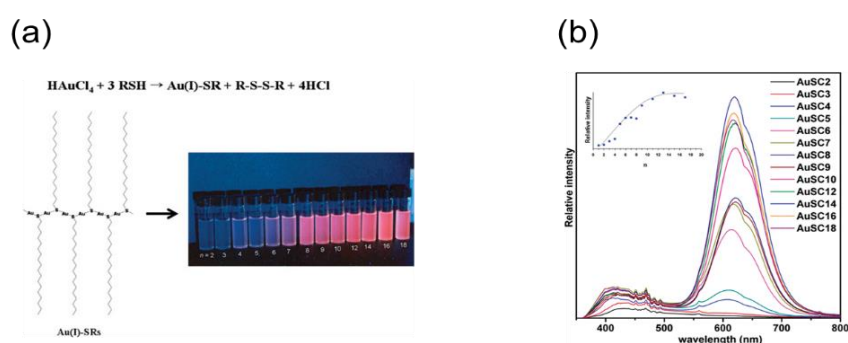


図 2 アルキル鎖の長さに依存した AuNC の発光強度変化 (参考文献 38 から引用)

また、NC は magic number と呼ばれる一定の原子数と配位子数に収束する性質を示す。これは、超原子と呼ばれ複数の金属原子が見かけ上一つの原子と同じような電子軌道を有し、非局在化された超原子軌道が閉殻状態となった時に高い安定性を示す為であると考えられている^{39,40}。NC 安定性の指標の一つとされている超原子軌道は、一般的な原子軌道 (1s, 1p) との相似性から 1S, 1P と記述される。例えば、 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^{-}$ は正二十面体の Au_{13} コアに対して Au とチオラート (SR) からなるステープル構造と呼ばれる架橋構造 (6 つの $-\text{S}-\text{Au}-\text{S}-\text{Au}-\text{S}-$ 鎖) が結合しており (図 3)、NC 全体として $(1\text{S})^2(1\text{P})^6$ の閉殻超原子構造の電子配置により安定化されるためにマイナス 1 価のアニオンとして存在する^{37,40,41}。

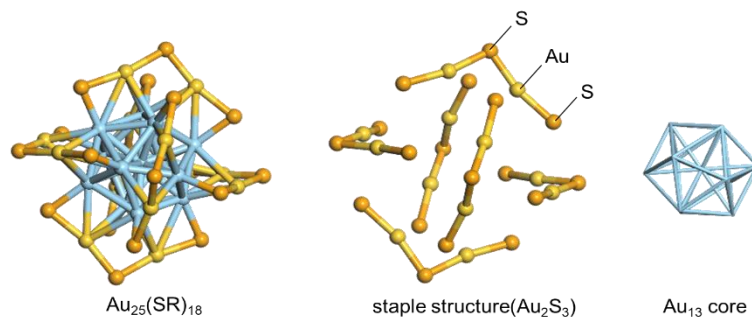


図 3 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ の結晶構造と構成要素 (参考文献 40, 41 から引用)

このように Au NC は超原子理論に裏付けられた高い安定性を示し一定の原子数に収束するものの、そのサイズ分布は広く、均一性が高いとは言えなかった。しかし、ゲル電気泳動法やゲル浸透クロマトグラフィー、HPLC を用いたサイズ分離技術や質量分析技術の発展により単一組成を有する Au NC の分離と同定が行われている⁴²⁻⁴⁴。

一方で、Au NC の次に研究されている Ag NC は Au NC 同様に magic number をはじめとした一定のサイズに収束する性質を示しながら Au NC よりも狭いサイズ分布で得られる傾向がある。これは、チオラートを有機配位子とした場合、Au NC ではシェル構造において S に 2 つの Au が結合したフレキシブルな鎖状 $\mu_2\text{-S}$ の配位構造を取りやすいのに対し³⁷、Ag NC では S に 3~4 個の Ag が結合した $\mu_3\sim\mu_4\text{-S}$ のような、より立体的に固定化された剛直な配位結合様式を取りやすいことが一因とされる (図 4)^{45, 46}。このことから、Ag NC は Au NC よりも均一な NC を得られ、また、優れた発光特性を示すことからイメージングプローブや発光源としての応用が期待されている。さらに、ボトムアップ型で集積したナノアーキテクチャーにおける最小単位としても注目されており、構造と物性を解明するための研究が盛んに行われている⁴⁷。

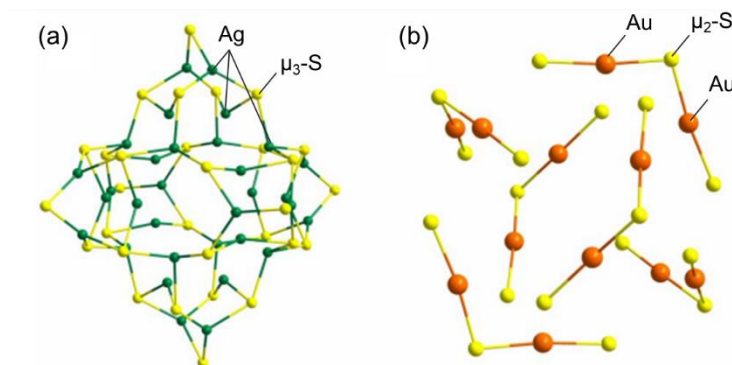


図 4 (a) $[\text{Ag}_{44}(\text{SR})_{30}]^{4+}$ と(b) $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^{-}$ のシェル構造 (参考文献 46 から引用)

1-3 キラル NC

キラリティーは「ある物体とその鏡像を重ね合わせることはできない」と定義される自然界に遍在する基本的な性質である。ナノオーダーのキラリティーは生体内で極めて重要な情報として用いられており、選択的に L-アミノ酸や D-糖類を認識するホモキラルな系を構築し、今日までの生命の発展に寄与してきた。そのため、高い生体適合性を示す NC のキラリティーは、触媒活性と発光特性を示すことに注目され、医薬、工学分野において立体選択的な合成用途の不斉触媒⁴⁷ やセンシング^{48, 49} への応用が期待されている。このような経緯からナノ粒子系においてキラリティーの起源を解明することは基礎物性を明らかにすることに繋がるため、現在でも盛んな研究トピックの一つである。例えば Au NP は、キラル形状やナノ粒子自体のキラル超構造形成⁵⁰⁻⁵² によってプラズモン吸収帯に円二色性 (CD) を示すことが知られている。一方で、ナノ粒子よりサイズの小さい NC においては、キラル配位子を用いることで光学活性を示す NC を容易に合成可能である (図 5)⁵³。

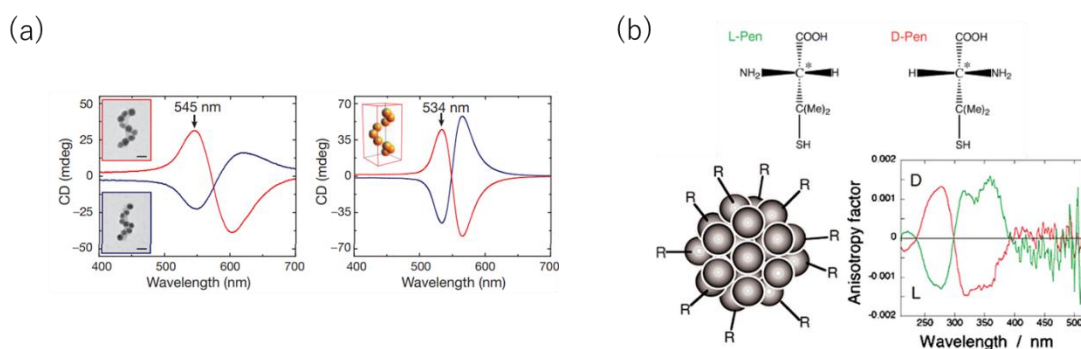


図 5 (a)Au NP のらせん配列と(b) Ag NC のペニシラミン導入による光学活性の発現 (参考文献 51, 53 から引用)

1998 年にグルタチオン保護 Au NC の示すキラリティーについて報告されて以降⁵⁴、光学活性を示す Au, Ag NC が多数報告されている。グルタチオン等のキラル配位子を用いると、キラルな配位子によるキラル静電場の影響により、NC の電子状態にキラリティーが伝搬される。これらは、NC の対称・非対称構造に関わらず光学活性を示す^{55, 56}。一方、最近では、特定の配位子・組成を有する Au, Ag NC において、非対称原子配列構造を有することが X 線単結晶構造解析によって明らかにされている。例えば、Au₃₈(SR)₂₄, Au₁₀₂(SR)₄₄ に代表されるいくつかの Au NC は、ステープル構造と呼ばれるコアとシェルを繋ぐ架橋構造がキラルな配置をとることが明らかになった⁵⁶⁻⁵⁸。興味深いことにこれらはアキラルな配位子を導入しているにも関わらず、Au NC の骨格に本質的なキラリティーを有していることを示している (図 6)。また、Ag₁₄ NC や Ag₃₀ NC においても非対称構造を有することが明らかにされ、自己集合型の制御可能なキラリティーを示す結晶構造を与えることが報告された^{47, 59-63}。

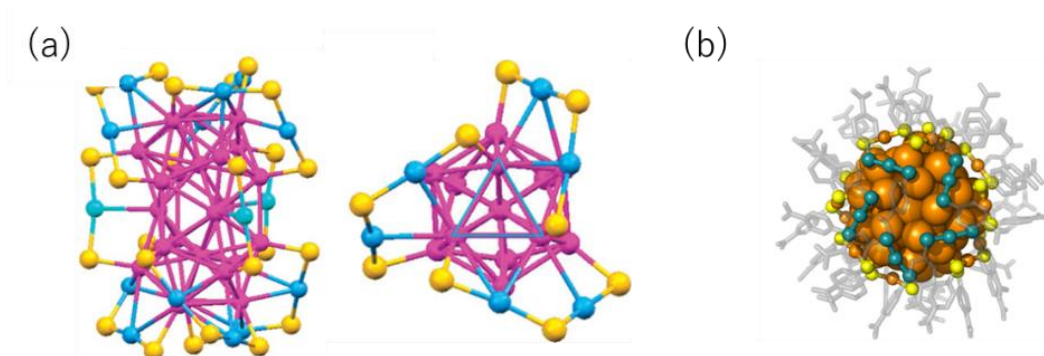


図 6 (a) $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ と (b) $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}$ の結晶構造から明らかにされたステープル構造のキラル配置 (参考文献 57, 58 から引用)

一方、水溶性 Ag NC においては、DNA のようなキラルテンプレートを用いて作製した Ag NC が発光性と共に光学活性を示すことが報告されている^{64,65}。また、アミノ酸誘導体のような水溶性キラル配位子を用いることでも脂溶性 Ag NC と同様に NC キラリティーを制御することが可能である^{66,67}。このようにして得られた水溶性 Ag NC は生体適合性の高さからバイオセンシングやイメージング等の生物学分野への応用⁶⁸⁻⁷³が期待され、自己集合した超構造 NC の結晶が円偏光発光 (CPL) を示したことから新たな CPL 源としても高い注目を集めている。しかしながら、水溶性配位子を用いた場合、質量分析によるサイズの同定は可能である一方で、構造解析に適した結晶を得ることは困難であり、構造とキラル光学特性の相関を解明するまでには至らなかった。

1-4 Ag NC

Henglein らが電子線のパルス照射した過塩素酸銀 (AgClO_4) のメタノール溶液に特異な吸収スペクトルを見出したことに端を発し⁷⁴、これまでに安定な Ag NC を合成する研究が行われてきた。2013 年に Desireddy らは高い安定性と構造均一性を有する *p*-Mercaptobenzoic acid (MBA) を用いた $\text{Ag}_{44}(\text{MBA})_{30}$ の合成と単結晶構造を報告した⁷⁵。

このように、これまでに報告された結晶構造は単座配位子に保護された NC の報告が多数を占めていた。対照的に、複数座配位子によって保護された NC は単座配位子保護 NC と比較してシェル構造において剛直な架橋構造を形成し、より高い安定性と発光特性を示すことが知られている^{76, 77}。2015 年に Bakr らによって二座配位子である 1, 3-Benzenedithiol (BDT) と単座配位子である Triphenylphosphine (TPP) から構成された $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_4$ の詳細な結晶構造が報告された⁷⁸。この結晶構造については第二章で詳述するが、同様の組成を有する Ag NC として、二座配位子として機能し末端にカルボキシ基を有するジヒドロリポ酸 (DHLLA) を用いた $\text{Ag}_{29}(\text{DHLLA})_{12}$ が報告されており⁷⁹、DHLLA のキラリティーに依存した光学活性及び円偏光発光を示すことを当研究グループから報告した⁸⁰。この二種類の異なる配位子組成を有する Ag_{29} NC は類似の吸収・発光特性を示すことから同一の幾何構造を有することが示唆された。一般的に配位子交換反応を除いた NC 合成は、配位子の化学種と NC の幾何構造と組成の組み合わせによって 1 対 1、または 1 対複数の対応を与えることが知られている。例えば、 Au_{38} NC は 2-phenylethanethiol を配位子とした場合に得られる代表的な Au NC だが、同時に異なる組成の Au_{25} , Au_{40} , Au_{144} NC を与える⁸¹。一方で Ag NC では 2-phenylethanethiol または、基本構造が同一な 2-phenylethanethiol 誘導体によって Ag_{44} NC が選択的に合成される⁸²。しかしながら、 Ag_{29} NC は、BDT と DHLLA のような親水性・疎水性の性質や構造の異なる配位子を用いても $\text{Ag}_{29}(\text{ligand})_{12}$ という特定のサイズ・組成に排他的に収束する性質を示す点で特異的である。これまでの NC 研究では、(1)配位子によって決定される NC の構造と物性の相関を解明してきたが、(2)異なる配位子によって与えられる同一組成の NC の構造と物性の相関について注目した報告はこれまでにない。

1-5 本論文の目的

キラリティーは、化学、生物学、医薬学分野において重要視されており、特定の分子を認識するために必要不可欠な情報である。このため、エナンチオピュアな化学種の合成及び同定は極めて重要な操作であり、エナンチオ選択的な合成やそれを可能にする不斉触媒の開発は重要視されている。一方で、NCはキラルセンシング、エナンチオ選択的触媒、生体のキラル認識等への応用が期待され、基本的特性として構造と物性の起源の解明が最優先課題とされている。これまで Au NC では結晶構造やシミュレーションが多数報告され、キラリティーとその起源がキラルなコア^{83,84}、キラルな電子摂動⁸⁵、キラルな配位構造^{86,87}にあることが解明されてきた。しかしながら、Ag NC は、Au NC と比較して物理的特性への興味や材料コストへの利点がある一方で、低い酸化耐性に由来する低安定性により、結晶構造の報告例は少なく、構造と物性の相関は未解明な部分が多かった。そこで本研究では、前項で述べた(2)の観点から、結晶構造が既知な $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_4$ をもとに、光学活性を示す $\text{Ag}_{29}(\text{DHLLA})_{12}$ についてキラリティーの起源、及びキラリティー誘導過程を解明することを目的とした。この研究の達成は、Ag NC 系におけるキラル配位子の役割を明らかにするだけでなく、進展が停滞していた Ag NC の基本的な物性の起源の解明に繋がることが期待される。また、これまで未解明であった異なる組成の NC 系に波及することで、より広範な NC の基礎物性の解明が一層進展することが期待される。

1-6 論文構成

本論文の構成は第 1 章の序章、第 2 章から第 4 章までの本章、第 5 章の総括から構成されている。

第 1 章では、半導体産業を筆頭に発展してきたナノテクノロジーを背景とし、ボトムアップ型アプローチにおけるナノ粒子分野について紹介した。特に NC は単一組成・サイズで得られることからナノテクノロジーにおける構成単位として優れており、構造や基本的な物性の解明が必要とされていることについて述べている。また、ナノオーダーにおけるキラリティーの重要性に触れながらこれまでに解明されてきたキラル NC について述べている。

第 2 章では、既報のアキラルな二座チオール配位子である 1,3-Benzenedithiol (BDT) を用いて合成した Ag_{29} NC において、BDT がキラルな配列・配向を取っていることを発見し、高速液体クロマトグラフィーを用いた光学分割について述べる。得られた分画の円二色性 (CD) スペクトルは、簡素化した NC モデルから時間依存密度関数理論計算 (TDDFT) によって再現された。さらに二座のキラル配位子である (*R*)-Dihydrolipoic acid (DHLLA) を用いて合成された $\text{Ag}_{29}(\text{R-DHLLA})_{12}$ が安定な左巻き (*AC*) の原子配列をとることで光学活性を有する Ag_{29} NC が誘導される現象について TDDFT の結果から考察している。

第 3 章では、 $\text{Ag}_{29}(\text{dithiolate})_{12}$ の合成に同一のキラル配位子を用いても調製時の温度で NC の示す対掌体純度が増減を示した現象について考察している。低温下の NC は、ラセミ組成の NC に近い CD 強度を示したことから利き手の選択性が弱まっていることを示す一方で、高温下で合成された NC が強い CD 強度を示した。これは、熱力学的に好ましくない利き手を持つ右巻き (*C*) NC の形成を可能にする速度論過程の存在を示唆している。また、低温条件で合成した NC を熱処理することで、CD 強度が増強されたことから準安定な *C*-NC が利き手反転を起こし、熱力学的に安定な *AC*-NC が形成されたと考えられる。これらの実験結果から、キラルな配位子は、NC 形成における速度論過程よりも、NC の熱力学的安定性に決定的な影響を与えることが示唆されている。

第 4 章では、エナンチオマー分子間の相互作用が物理化学特性に影響を及ぼす報告例に着目し、キラルな表面配位子の光学純度を制御し、エナンチオマー間の相互作用が Ag NC の発光特性に与える影響について考察している。DHLLA の光学純度を調整した $\text{Ag}_{29}(\text{R-DHLLA})_x(\text{S-DHLLA})_{12-x}$ ($x = 0 \sim 12$) を合成し、発光特性について調査した結果、光学純度の高い DHLLA を用いると、高い発光性を示す NC が得られた。この傾向は Ag_{29} NC 上の配位子の配向に由来すると考え、DFT 計算を用いて、エナンチオピュアな配位子系とラセミ配位子系の表面構造を比較したところ、エナンチオピュアな配位子で構成される表面構造において、DHLLA 末端のカルボキシ基が銀との配位構造を形成し、安定化に寄与することが示唆される結果を得ている。

第 5 章では、これまでの研究結果を基にキラル配位子がキラル NC 形成から光学特性の発現に至るまでをまとめ、本論文の総括としている。

参考文献

- 1 M. Endo, Y. Yang and H. Sugiyama, *Biomater. Sci.*, **2013**, 1, 347–360
- 2 F. Diederich and R. L. Wetten, *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25, 119–126
- 3 C. Wen, J. Li, T. Aida, I. Honma, H. Komiya, K. Kitazawa and K. Yamada, *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, 18, 2162–2163
- 4 A. M. Rao, Ping Zhou, Kai-An Wang, G. T. Hager, J. M. Holden, Ying Wang, W. T. Lee, Xiang-Xin Bi, P. C. Eklund, D. S. Cornett, M. A. Duncan and I. J. Amster, *Science*, **1993**, 259, 955–957
- 5 K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, *Science*, **2004**, 306, 666–669
- 6 A. S. Mayorov, R. V. Gorbachev, S. V. Morozov, L. Britnell, R. Jalil, L. A. Ponomarenko, P. Blake, K. S. Novoselov, K. Watanabe, T. Taniguchi and A. K. Geim, *Nano Lett.*, **2011**, 11, 6, 2396–2399
- 7 S. Iijima, *Nature*, **1991**, 354, 56–58
- 8 S. Iijima, T. Ichihashi and Y. Ando, *Nature*, **1992**, 356, 776–778
- 9 N. Hamada, S. Sawada and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.*, **1992**, 68, 1579–1581
- 10 T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan, *Nature*, **1992**, 358, 220–222
- 11 P. M. Ajayan and S. Iijima, *Nature*, **1993**, 361, 333–334
- 12 K. Saha, S. S. Agasti, C. Kim, X. Li and V. M. Rotello, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 5, 2739–2779
- 13 E. D. Fabrizio, S. Schlücker, J. Wenger, R. Regmi, H. Rigneault, G. Calafiore, M. West, S. Cabrini, M. Fleischer, N. F. van Hulst, M. F. Garcia-Parajo, A. Pucci, D. Cojoc, C. A. E. Hauser and M. Ni, *J. Opt.*, **2016**, 18, 063003
- 14 L. A. Austin, B. Kang and M. A. El-Sayed, *Nano Today*, **2015**, 10, 542–558
- 15 J. Zheng, C. Zhang, and R. M. Dickson, *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, 93, 7, 077402
- 16 C. C. Huang, Z. Yang, K. H. Lee and H. T. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 36, 6824–6828
- 17 C. I. Richards, S. Choi, J. C. Hsiang, Y. Antoku, T. Vosch, A. Bongiorno, Y. L. Tzeng and R. M. Dickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 15, 5038–5039
- 18 I. Diez, M. Pusa, S. Kulmala, H. Jiang, A. Walther, A. S. Goldmann, A. H. E. Müller, O. Ikkala and R. H. A. Ras, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 2122–2125,
- 19 S. Kundu, B. Ghosh, S. Nandi, M. Ghosh, A. Pyne, J. Chatterjee and N. Sarkar, *ACS Appl. Bio Mater.*, **2020**, 3, 7, 4282–4293
- 20 M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano and N. Yamada, *Chem. Lett.*, **1987**, 16, 2, 405–408
- 21 D. T. Thompson, *Nano Today*, **2007**, 2, 4, 40–43
- 22 Y. Zhu, H. Qian, B. A. Drake and R. Jin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 1295–1298
- 23 S. Oaew, N. Karoonuthaisiri and W. Surareungchai, *Biosens. Bioelectron.*, **2009**, 25, 435–441
- 24 M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin and R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*,

- 1994, 801–802
- 25 O. M. Bakr, V. Amendola, C. M. Aikens, W. Wenseleers, R. Li, L. D. Negro, G. C. Schatz and F. Stellacci, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 32, 5921–5926
 - 26 R. L. White-Morris, Marilyn M. Olmstead, Alan L. Balch, O. Elbjeirami and M. A. Omary, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 21, 6741–6748
 - 27 Z. Wu and R. Jin, *Nano Lett.*, **2010**, 10, 2568–2573
 - 28 J. Liu, P. N. Duchesne, M. Yu, X. Jiang, X. Ning, R. D. Vinluan III, P. Zhang and J. Zheng, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 8894–8898
 - 29 Y. Huang, L. Fuksmana and J. Zheng, *Dalton Trans.*, **2018**, 47, 6267–6273
 - 30 J. M. Forward, D. Bohmann, J. P. Fackler Jr. and R. J. Staples, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 25, 6330–6336
 - 31 Y. Chen, T. Yang, H. Pan, Y. Yuan, L. Chen, M. Liu, K. Zhang, S. Zhang, P. Wu and J. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 1686–1689
 - 32 C. J. Lin, C. Lee, J. Hsieh, H. Wang, J. K. Li, J. Shen, W. Chan, H. Yeh and W. H. Chang, *J. Med. Bio. Eng.*, **2009**, 29, 6, 276–283
 - 33 M. van der Linden, A. J. van Bunningen, L. Amidani, M. Bransen, H. Elnaggar, P. Glatzel, A. Meijerink and F. M. F. de Groot, *ACS Nano*, **2018**, 12, 12751–12760
 - 34 X. Dou, X. Yuan, Q. Yao, Z. Luo, K. Zheng and J. Xie, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 7459–7462
 - 35 X. Kang, Y. Song, H. Deng, J. Zhang, B. Liu, C. Panc and M. Zhu, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 66879–66885
 - 36 X. Kang, S. Jin, L. Xiong, X. Wei, M. Zhou, C. Qin, Y. Pei, S. Wang and M. Zhu, *Chem. Sci.*, **2020**, 11, 1691–1697
 - 37 X. Kang, H. Chong and M. Zhu, *Nanoscale*, **2018**, 10, 10758–10834
 - 38 S. Cha, J. Kim, K. Kim and J. Lee, *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 25, 6297–6303
 - 39 M. Walter, J. Akola, O. Lopez-Acevedo, P. D. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, R. L. Whetten, H. Grönbeck and H. Häkkinen, *PNAS*, **2008**, 105, 27, 9157–9162
 - 40 Y. Negishi, N. K. Chaki, Y. Shichibu, R. L. Whetten and T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 37, 11322–11323
 - 41 M. W. Heaven, A. Dass, P. S. White, K. M. Holt and R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 12, 3754–3755
 - 42 Y. Negishi, W. Kurashige, Y. Niihori, T. Iwasa and K. Nobusada, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12, 23, 6219–6225
 - 43 C. Gautier and T. Bürgi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 34, 11079–11087
 - 44 Y. Niihori, M. Matsuzaki, T. Pradeep and Y. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 13, 4946–4949
 - 45 S. Chen, W. Du, C. Qin, D. Liu, L. Tang, Y. Liu., S. Wang and M. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.*,

- 2020, 59, 7542–7547
- 46 H. Yang, Y. Wang, H. Huang, L. Gell, L. Lehtovaara and S. M. H. Häkkinen, *Nat. Commun.*, **2013**, 4, 2422
- 47 J. Liu, L. Chen, H. Cui, J. Zhang, L. Zhang and C.Y. Su., *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 6011–6061
- 48 Y. Wang, J. Xu, Y. Wang and H. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 2930–2962
- 49 A. Sharma, T. Mori, H. Lee, M. Worden, Eric. Bidwell and T. Hegmann, *ACS Nano*, **2014**, 8, 12, 11966–11976
- 50 H. Shinmori and C. Mochizuki, *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 6569–6572
- 51 A. Kuzyk, R. Schreiber, Z. Fan, G. Pardatscher, E. Roller, A. Högele, F. C. Simmel and A. O. Govorov, T. Liedl., *Nature*, **2012**, 483, 311–314
- 52 H. Lee, H. Ahn, J. Mun, Y. Y. Lee, M. Kim, N. H. Cho, K. Chang, W. S. Kim, J. Rho and K. T. Nam, *Nature*, **2018**, 556, 360–365
- 53 N. Nishida, H. Yao, T. Ueda, A. Sasaki and K. Kimura, *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 11, 2831–2841
- 54 T. G. Schaaff, G. Knight, M. N. Shafigullin, R. F. Borkman and R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 10643–10646
- 55 I. Chakraborty, T. Udayabhaskararao and T. Pradeep, *Chem. Commun.*, 2012, 48, 6788–6790
- 56 S. Knoppe and T. Bürgi, *Acc. Chem. Res.*, **2014**, 47, 4, 1318–1326
- 57 H. Qian, W. T. Eckenhoff, Y. Zhu, T. Pintauer, R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 24, 8280–8281
- 58 S. Knoppe, O. A. Wong, S. Malola, H. Häkkinen, T. Bürgi, T. Verbiest and C. J. Ackerson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 11, 4129–4132
- 59 G. Deng, B. K. Teo and N. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143, 27, 10214–10220
- 60 T. G. Schaaff, G. Knight, M. N. Shafigullin, R. F. Borkman and R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 10643–10646
- 61 H. Yao, K. Miki, N. Nishida, A. Sasaki and K. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 15536–15543
- 62 A. Sanchez-Castillo, C. Noguez and I. L. Garzon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 1504–1505
- 63 M. Zhu, H. Qian, X. Meng, S. Jin, Z. Wu and R. Jin, *Nano Lett.*, **2011**, 11, 3963–3969
- 64 J. T. Petty, J. Zheng, N. V. Hud, R. M. Dickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 5207–5212
- 65 Y. Chen, M. L. Phipps, J. H. Werner, S. Chakraborty and J. S. Martinez, *Acc. Chem. Res.*, **2018**, 51, 11, 2756–2763
- 66 H. Yao, T. Fukui and K. Kimura, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 41, 14968–14976
- 67 N. Nishida, H. Yao, T. Ueda, A. Sasaki and K. Kimura, *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 11, 2831–2841
- 68 R. Jin, C. Zeng, M. Zhou and Y. Chen, *Chem. Rev.*, **2016**, 116, 10346–10413
- 69 I. Chakraborty and T. Pradeep, *Chem. Rev.*, **2017**, 117, 8208–8271
- 70 S. Maity, D. Bain and A. Patra, *Nanoscale*, **2019**, 11, 22685–22723

- 71 D. Bain, S. Maity and A. Patra, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, 21, 5863–5881
- 72 K. Zheng, X. Yuan, N. Goswami, Q. Zhang and J. Xie, *RSC Adv.*, **2014**, 4, 60581–60596
- 73 X. Kang and M. Zhu, *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, 48, 2422–2457
- 74 P. Mulvaney and A. Henglein, *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, 168, 3–4, 391–394
- 75 A. Desireddy, B. E. Conn, J. Guo, B. Yoon, R. N. Barnett, B. M. Monahan, K. Kirschbaum, W. P. Griffith, R. L. Whetten, U. Landman and T. P. Bigioni, *Nature*, **2013**, 501, 399–402
- 76 Z. Wang, M. Wang, Y. Li, P. Luo, T. Jia, R. Huang, S. Zang and T. C. W. Mak, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140, 3, 1069–1076
- 77 J. Huang, Z. Wang, S. Zang and T. C. W. Mak, *ACS Cent. Sci.*, **2020**, 6, 11, 1971–1976
- 78 L. G. AbdulHalim, M. S. Bootharaju, Q. Tang, S. D. Gobbo, R. G. AbdulHalim, M. Eddaoudi, D. Jiang and O. M. Bakr, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 37, 11970–11975
- 79 I. R. Antoine, F. Bertorelle, R. Hamouda, D. Rayane, P. Dugourd, Ž. Sanader, V. B. Koutecký, P. F. Breveta and R. Antoine, *Nanoscale*, **2016**, 8, 2892–2898
- 80 J. Kumar, T. Kawai and T. Nakashima, *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 1269–1272
- 81 I. Dolamic, B. Varnholt and T. Bürgi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, 15, 19561–19565
- 82 B. E. Conn, A. Desireddy, A. Atnagulov, A. Wickramasinghe, B. Bhattarai, B. Yoon, R. N. Barnett, Y. Abdollahian, Y. W. Kim, W. P. Griffith, S. R. J. Oliver, U. Landman and T. P. Bigioni, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, 20, 11238–11249
- 83 P. D. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, D. A. Bushnell and R. D. Kornberg, *Science*, **2007**, 318, 5849, 430–433
- 84 J. Huang, Z. Wang, S. Zang and T. C. W. Mak, *ACS Cent. Sci.*, **2020**, 6, 11, 1971–1976
- 85 M. R. Goldsmith, C. B. George, G. Zuber, R. Naaman, D. H. Waldeck, P. Wipfack and D. N. Beratan, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, 8, 63–67
- 86 S. Knoppe, N. Kothalawal, V. R. Jupally, A. Dassb and T. Bürgi, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 4630–4632
- 87 J. J. Pelayo, I. Valencia, A. P. García, L. Chang, M. López, D. Toffoli, M. Stener, A. Fortunelli and I. L. Garzón, *Adv. Phys. X*, **2018**, 3, 1

第2章 Ag₂₉ ナノクラスターの非対称構造と光学分割

2-1 背景

本質的に不斉な NC は、熱力学的に安定な構造として、表面の金属-チオラートネットワークを含む NC コアに非対称な原子配列を有しているが、アキラルな配位子を用いると両対掌体は等エネルギーであるため、ラセミ混合物として合成される¹⁻¹⁹。いくつかの研究では、キラル HPLC^{7-9,18}、キラル界面活性剤を用いた相間移動¹¹、キラル試薬やキラルイオン^{3,15}との相互作用によるラセミ混合物からの片エナンチオマーまたは両エナンチオマーの分離に成功している。しかしながら、キラル Ag NC の光学分割に関する報告は NC 自体の低い化学的安定性に由来する技術的困難さからこれまでになかった³¹。

Ag₂₉NC は、顕著な発光特性を有する安定な AgNC の一つである³²⁻⁴⁴。二座配位子である α -dihydrolipoic acid (DHLA) を用いて合成された水溶性の AgNC は、660 nm 付近をピークとして明確な赤色発光を示す³⁶。Adhikari らによる第一報³⁶ではその組成は明らかにされていないものの、後に質量分析 (ESI-MS) によって、 $[\text{Ag}_{29}(\text{DHLA})_{12}]^{3-}$ であることが明らかになった³⁹。また、これらの報告では、ラセミ体の DHLA が用いられていたのに対し、当グループでは、DHLA のエナンチオマーを用いて、同組成の $\text{Ag}_{29}(\text{DHLA})_{12}$ が合成され、光学活性が発現することを確認した⁴⁴。用いた DHLA のキラリティーに応じて、鏡像関係の円二色性 (CD) スペクトルに加えてキラルな発光である円偏光発光 (CPL) 活性が確認された。明確な光学活性が確認されたものの、そのキラリティーの起源がキラルな配位子に誘起された電子的な要因に基づくものか、安定な非対称構造 (本質的不斉) に基づくものかは不明であった。一方、 $\text{Ag}_{29}(\text{DHLA})_{12}$ と同様の組成を有する類似 NC として脂溶性の $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_4$ (BDT: 1, 3-Benzendithiol, TPP: Triphenylphosphine) が報告されている³²。同様の組成だけでなく、670 nm 付近の発光を含めた類似の光学特性を示すことから類似の構造を有することが強く示唆された。また、この報告により、 $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_4$ の単結晶構造が初めて明らかにされた。後に、Whetten らによる $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_4$ の単結晶構造の詳細な解析結果から、やや歪んだ 20 面体の Ag₁₃ コアを囲むシェル構造に本質的なキラリティーがあることが示唆された⁴²。そこで、本章では、キラルカラムを接続した HPLC を用いて $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_4$ の光学分割を検討した。これにより、Ag₂₉NC が有する本質的なキラリティーの存在を実験的に明らかにするとともに、Ag NC 系における新たな分析手法の提案とエナンチオマーNC の光学特性の解明に繋げることを期待した。

2-2 X線単結晶構造の詳細な分析

$\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_4$ の単結晶データ³²を慎重に分析したところ、立方体格子 ($Z = 8$) は等数の両エナンチオマーの NC から構成されていることを発見した (図 2-1)。具体的には、 $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_4$ は二十面体の Ag_{13} コア (図 2-1g) とシェル構造 (図 2-1f) から構築されている。シェル構造に注目すると、TPP の配位している Ag (緑) を中心として 3 つの BDT がシェル構造における単位ユニット ($\text{Ag}(\text{BDT})_3$) を構成しており、4 つの等しい $\text{Ag}(\text{BDT})_3$ ユニットがシェル構造中に存在する (図 2-1h, i)。ここで、二座配位子の BDT は、チオール基によって $\text{Ag}(\text{BDT})_3$ ユニットの中心 Ag 原子に Ag_{13} コアとシェルを接続する μ_3 -S 配位構造を取っており、もう一方は μ_2 -S 配位構造を取りシェル構造構築に寄与している。また、BDT は金属錯体の Δ 、 Λ 配位構造のように、右回り、左回りいずれかの配向を有し、明確な不斉配列を示す。これが、アキラルな BDT を配位子に用いた NC であるにも関わらずキラリティーを示す要因となっている。また、この $\text{Ag}(\text{BDT})_3$ は立方体格子において隣接する NC で反対の配向方向を有しており、全体としてラセミ結晶を形成している。そこで、本章では、ラセミ体として形成される $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_4$ のエナンチオマー分離を試みた。

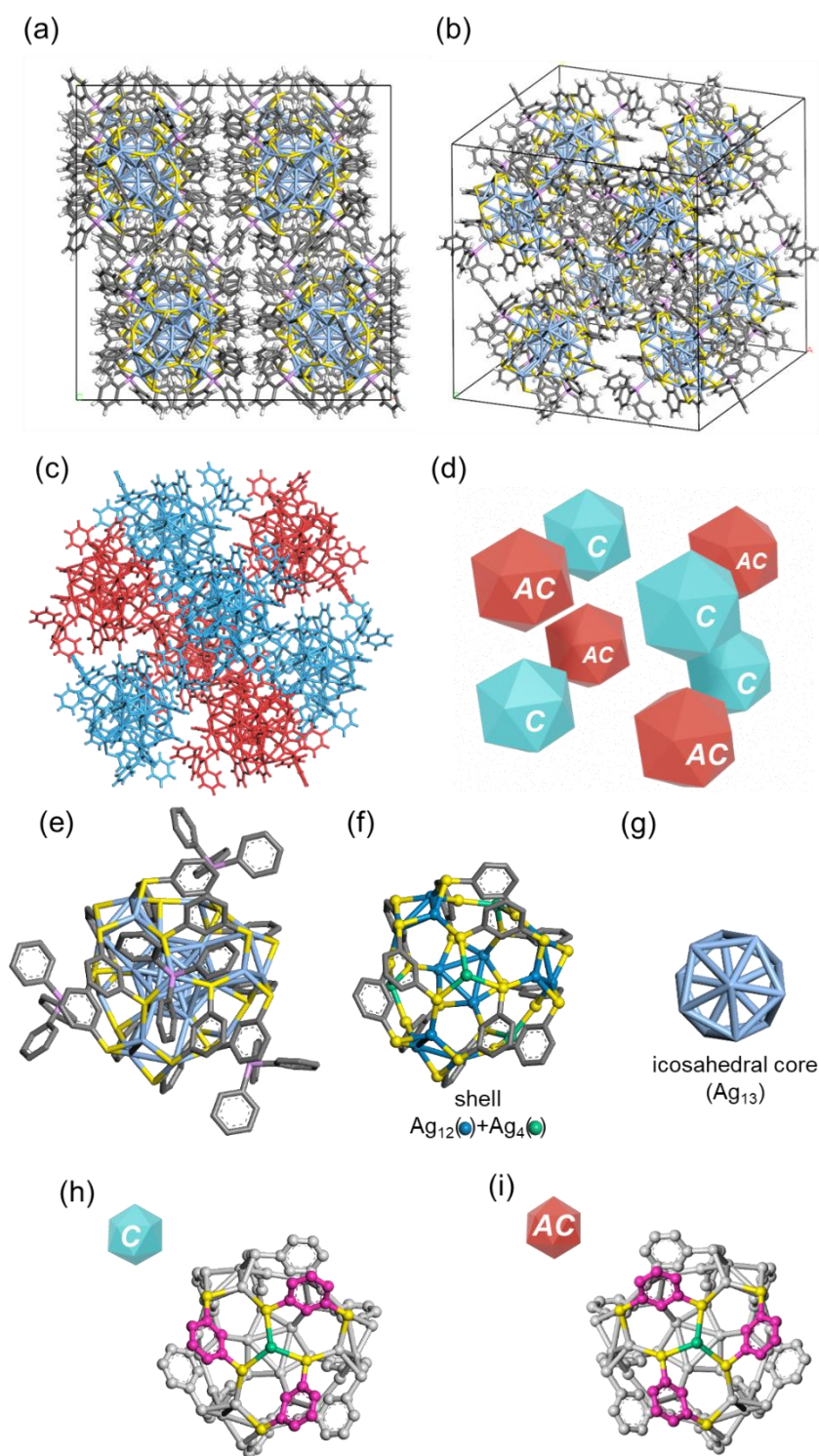


図 2-1 (a) $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_4$ の単結晶中パッキング構造と(b)俯瞰視点、(c)パッキング構造中の NC が示す左 (赤) と右 (青) の利き手と(d)その模式図、(e) $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_4$ の全体と(f)シェル及び(g)コアの構造、シェル構造中の BDT 配向による(h)右(C)と(i)左巻き(AC)構造を示す $\text{Ag}(\text{BDT})_3$ ユニット (BDT はカラー表示で強調) (結晶データは参考文献 32 から引用)

2-3 実験

2-3-1 試薬

試薬は下記の会社から購入し精製せずに使用した。水は脱イオン水を使用した。

N,N-dimethylformamide (DMF) 富士フイルム和光純薬工業株式会社

Ethanol (EtOH) 富士フイルム和光純薬工業株式会社

Methanol (MeOH) 富士フイルム和光純薬工業株式会社

1-Propanol 富士フイルム和光純薬工業株式会社

Acetone 富士フイルム和光純薬工業株式会社

Acetonitrile (AcCN) 富士フイルム和光純薬工業株式会社

Hexane 富士フイルム和光純薬工業株式会社

硝酸銀 (AgNO₃) 富士フイルム和光純薬工業株式会社

1,3-Benzenedithiol (BDT) 東京化成工業株式会社

Triphenylphosphine (TPP) 富士フイルム和光純薬工業株式会社

(*R*)- α -Lipoic acid (LA) 東京化成工業株式会社

Sodium Borohydride (NaBH₄) 東京化成工業株式会社

2-3-2 分析装置

高速液体クロマトグラフィー

JASCO EXTREMA HPLC システムは下記の機器で構成されたものを使用した。

ポンプ PU-4180 日本分光株式会社製

UV 検出器 UV-4075 日本分光株式会社製

CD 検出器 CD-4095 日本分光株式会社製

カラムオーブン CO-4060 日本分光株式会社製

カラム CHILALPAK IA (5 μ m, 4.6 \times 250 mm) ダイセル株式会社製

エレクトロスプレーイオン化 (ESI) 質量分析

JMS-T100LC AccuTOF 日本電子株式会社製

分光測定

紫外可視分光光度計 JASCO V-760 日本分光株式会社製

蛍光分光高度計 JASCO FP-8500 日本分光株式会社製

円二色性分散計 JASCO J-725 日本分光株式会社製

2-3-3 定義

異方性因子 g_{abs} は、CD (θ ; 楕円率) と吸光度 (Abs) のデータより以下の式を用いて導出した。

$$g_{\text{abs}} = \frac{\theta [\text{mdeg}]}{32980 \cdot \text{Abs}} \quad (2-1)$$

2-3-4 合成

$\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_4$ は、文献に報告されている方法に従って以下に示すように調製した³²。同様に、 $\text{Ag}_{29}(\text{R-DHLA})_{12}$ は、報告された手順に従って調製した⁴⁴。

20 mL スクリューバイアルに、5 mL CHCl_3 と BDT (0.054 mmol, 6.25 μL) を加えた。9 mL スクリューバイアルに 2.5 mL MeOH と AgNO_3 (0.6 mmol, 10 mg) を加え超音波振盪によって溶解させた。得られた AgNO_3 溶液を BDT 溶液に滴下し、溶液が無色透明から懸濁した黄色に変化したことを確認した。9 mL スクリューバイアルに 500 μL CHCl_3 と TPP (0.38 mmol, 100 mg) を加え、超音波振盪によって溶解させた。得られた TPP 溶液を 20 mL スクリューバイアルに滴下し、溶液が懸濁した黄色溶液から、無色透明に変化した。15 分間攪拌した後、脱イオン水 (250 μL) に NaBH_4 (0.14 mmol, 5.3 mg) を加えた水溶液を滴下した。溶液の色が直ちに無色透明から黒色に変化した。遮光条件で室温下、1000 rpm で 30 分攪拌した後、溶液が赤色沈殿を伴う赤色懸濁溶液に変化した。これについて 8000 rpm, 5 分間遠心分離を行い、赤色沈殿物である NC と無色の透明上澄み溶液に分離した。上澄み溶液をパスツールで取り除いた後、 CH_2Cl_2 を加え、振盪攪拌し、同条件で遠心分離を行った。この操作を 3 回繰り返し、未配位の TPP を除去した。沈殿した NC は減圧乾燥後、EtOH 中に再分散させ、0.22 μm シリンジフィルターでろ過し、ろ液を $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_4$ として利用した。この時、過度な乾燥操作は NC の劣化による不溶化や発光特性の喪失を招く要因になるため、留意する必要がある。

2-3-5 密度汎関数理論(Density functionally theory, DFT)計算

DFT 計算は、筆者が作成した NC のモデルに対して、分子科学研究所 江原正博教授により実施された。Ag₂₉ NC の各モデルについて汎関数として B3LYP を用いて DFT と TDDFT (時間依存型密度汎関数理論) 計算を行った⁴⁵。Ag 原子には相対論的有効内殻ポテンシャル LANL2DZ32 を用い、その他の原子の基底関数は 3-21G とした⁴⁷。ECD スペクトルのシミュレーションには、約 300 nm 程度までのエネルギー範囲をカバーするように 200 の励起状態を解き、回転強度は速度形式で計算した。すべての計算は、Gaussian 09 (version E.01) を用いて行った⁴⁸。また、第 3 章と第 4 章でも本条件と同様に行った。

2-4 キラルカラムを用いた $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_4$ の光学分割と光学特性

$\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_4$ は、Bakr らが報告した方法に従って調製した³²。精製した NC について、HPLC による分離を試みた。HPLC 技術は、単分子膜で保護された AuNC のサイズに依存した分離に応用され⁴⁹、さらに、サイズ、コアおよびリガンド組成、配位異性体に依存した金属 NC の高分解能分離技術に発展している⁵⁰⁻⁵⁵。逆相 HPLC は、疎水性の表面配位子を持つ NC の極性に基づくサイズ分離に主に用いられてきたが^{54,55}、同一組成のエナンチオマー NC の分離には、キラリティーに依存した相互作用が必要である。Bürigi らは、2-Phenylethanethiol を配位子とする本質的に不斉な Au_{38} NC の光学分割のために、固定相としてアリアル官能化セルロースを末端構造に有するシリカゲルを充填したキラルカラムを採用した^{7,8}。本実験では、分離のための固定相にアリアル置換アミロース (Amylose tris-(3,5-dimethylphenylcarbamate)) を有する CHIRALPAK IA (DAICEL 社製) を選択した。固定相の 3,5-dimethylphenyl ユニットと $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_4$ 表面のフェニル基との間でキラルな π - π 相互作用が光学分割の主な駆動力として働くことを期待した。

最初に DMF を注入用溶媒及び移動相として試したところ、両エナンチオマーが同じ保持時間を示した。HPLC 用キラルカラムを用いた光学分割は、移動相と固定相の間における分配平衡の違いに起因するため、NC は DMF 中で過剰に溶媒和されている可能性があった。そこで、NC に適度な溶解力を持つ EtOH を選択した。50 μL の EtOH 溶液 (0.02 mg ml^{-1}) を注入した後、EtOH を溶離液として 0.5 ml min^{-1} の流速で分離に成功した。検出波長は 450 nm、カラムオープン温度は 20°C に設定した。精製した NC は、DMF、EtOH、Acetone など中程度の極性を持つ溶媒には溶解するが、AcCN, MeOH, 1-Propanol には良い溶解性を示さなかった。完全な分離には至らなかったものの、UV-Vis 検出器で 16.9 分と 20 分に 2 つのピークが確認された (図 2-2)。

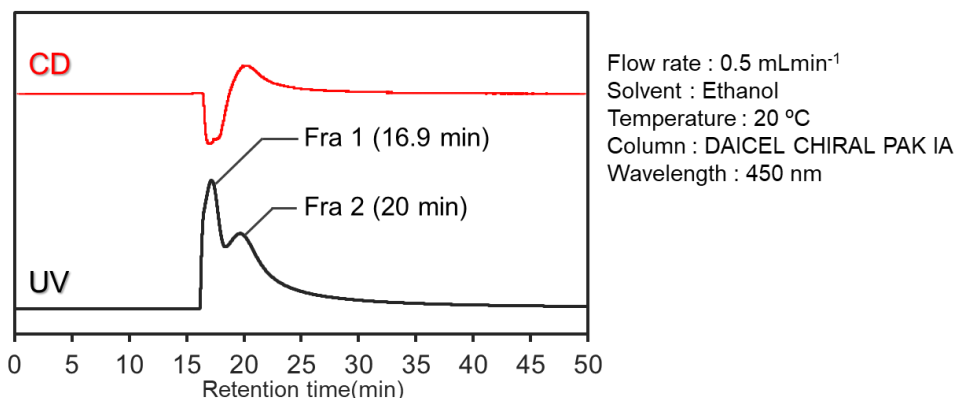


図 2-2 CD(上)と UV(下)検出器において検出波長 450 nm で得られた $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_4$ の光学分割を示す HPLC クロマトグラム。溶離液は EtOH を使用し、流速は 0.5 mL min^{-1} とした。

また、CD 検出器によるクロマトグラムでは、前者と後者のピークに対応する負と正のシグナルがそれぞれ存在し、光学分割に成功したことが明らかになった。さらに DMF, MeOH, AcCN, Hexane などの溶媒を EtOH に混合し、溶出溶媒に関連する分離条件を検討した。しかし、どの溶媒を用いてもピーク分離はあまり改善されず、ピークのブロード化やカラムの目詰まりが頻発した (図 2-3)。

そこで、EtOH を用いた数回の分離操作で分画を回収し、光学特性を測定した。回収した各 EtOH 溶液を ESI-MS で分析したところ、TPP が消失した $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ に対応する m/z 値が得られた (図 2-4) ³²。

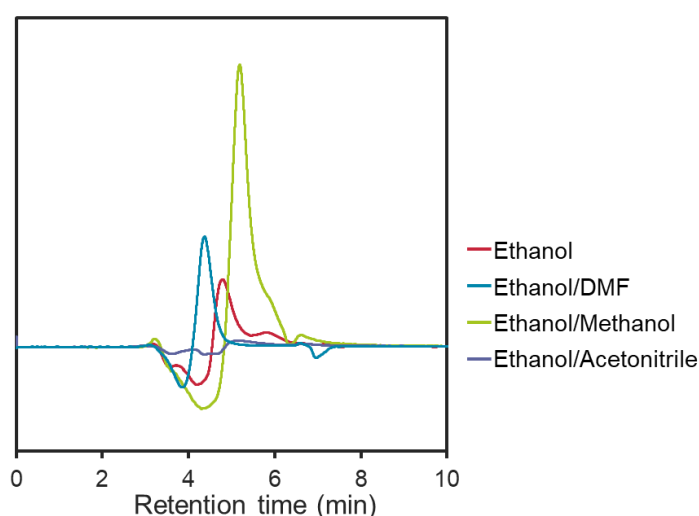


図 2-3 $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_4$ のキラル HPLC クロマトグラムにおける溶離液組成の比較。EtOH, EtOH/DMF (9/1), EtOH/MeOH (9/1) および EtOH/AcCN (9/1) を使用し、CD 検出器 (at 450 nm) で観測した。第 2 溶媒の添加 (10 vol%) では、EtOH のみの時と比較してピーク分離はあまり改善されなかった。

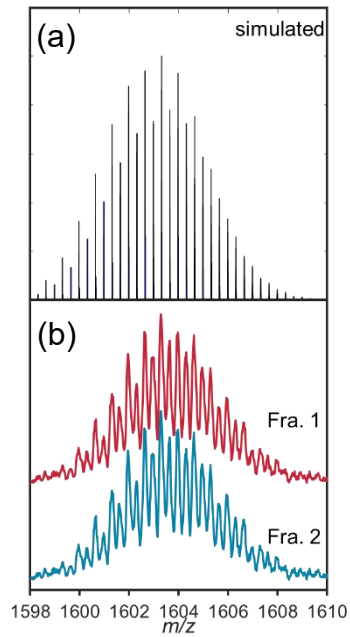


図 2-4 $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ の(a)同位体ピークパターンシミュレーションと(b)第 1 分画と第 2 分画の ESI-MS のピーク。溶離液は Acetone を用いて、ネガティブイオンモードで検出された。

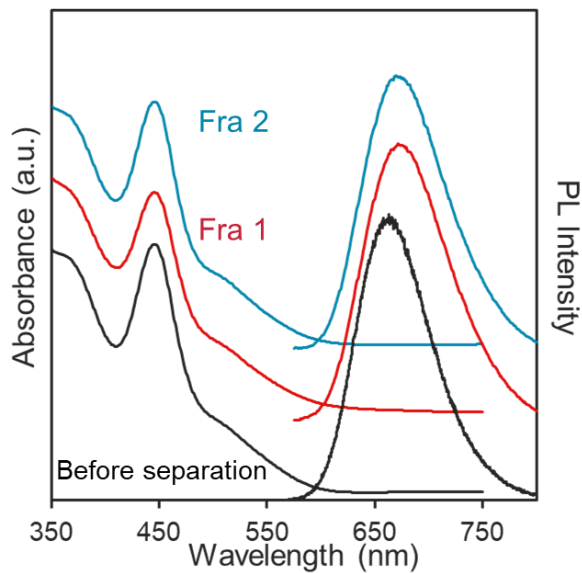


図 2-5 $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_4$ の EtOH 中の UV-vis スペクトル (左) と DMF 中の発光スペクトル (右)。光学分割前のサンプル (黒) は DMF 中に、光学分割後のサンプル (赤, 青) は 10 mM TPP DMF 溶液中に再分散した。蛍光スペクトル測定の励起波長は 450 nm とした。

一般に、チオール類と比べてホスフィン類はNCに対する配位力が弱いことが報告されているため、TPPと固定相のアリール基との間の強い π - π 相互作用により、NCの表面から除去された可能性がある³²。一方、分取したフラクションの吸収と発光スペクトルは、光学分割前のラセミ混合物と同様であり、キラルカラムを通した光学分割後も $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}$ のNC組成が維持されていることが確認された(図2-5)。

分取された各分画のCDスペクトルは鏡像であり、キラルな置換基を持たない配位子で構成される $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}$ に固有のキラリティーを明確に示した(図2-6)。550 nm付近に非常に弱い第1コットン効果のシグナルが観測され、第1分画では負、第2分画では正のシグナルが観測された。その後、各分画では、460 nmに第1コットン効果と同じ符号のより顕著なCDシグナルが得られた。TPPの存在は、吸収と発光スペクトルのプロファイルにほとんど影響を与えないことが報告されているが³²、CDスペクトルはTPPの添加によってわずかに変化した(図2-7)。

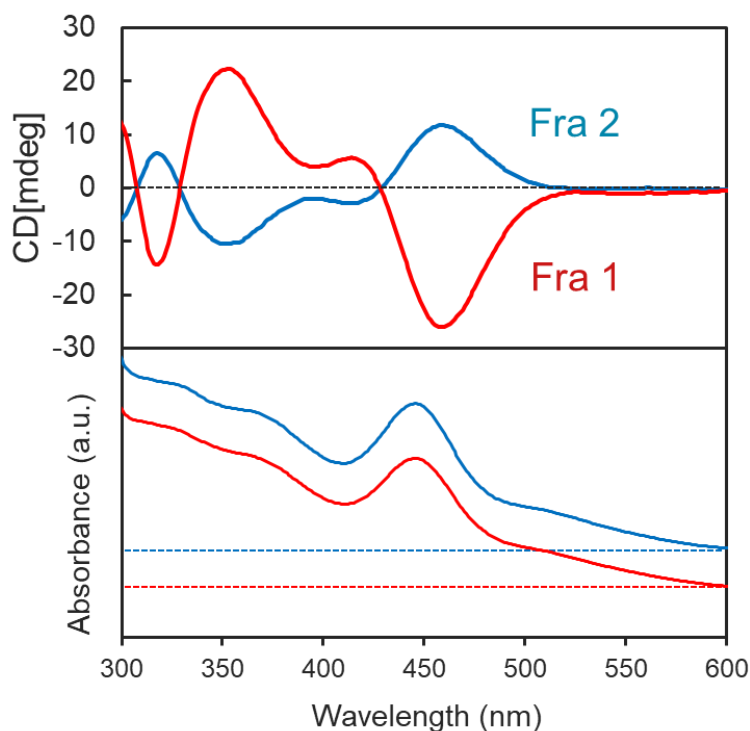


図 2-6 EtOH 中の Fra 1 と Fra 2 が示すそれぞれの CD スペクトル (上) と UV-Vis スペクトル (下)。点線はそれぞれのベースラインを示す。

分離した NC を DMF に再分散させると、CD プロファイルは分離した状態の EtOH 溶液のものとは変わらなかった。しかし、10 mM の TPP を添加すると、5~10 nm の短波長シフトと 500 nm 以上の領域に第一コットン効果シグナルが見られた (図 2-7)。この結果は、TPP 分子の消失を裏付けるとともに、CD 活性に寄与する NC の電子構造に対する TPP の影響が無視できない程度に大きいことを示唆している。第 1 分画は鏡像のエナンチオマー混入による影響が少なかったため⁵⁶、第 2 分画に比べて大きな CD 振幅が得られた。各分画をキラル HPLC でさらに分析し、より正確なエナンチオ純度⁸を推定しようと試みたが、TPP 脱離サンプルの安定性が低かったため、測定は困難であった³²。そこで異方性因子として CD を規格化した値である g_{abs} (式 (2-1)) によって評価した。 $g_{\text{abs}}@460 \text{ nm}$ は、 1.1×10^{-3} 以上と推定されたが、これは $\text{Ag}_{29}(\text{R- or S-DHLA})_{12}$ ⁴⁴ で得られた値 ($1.5 \times 10^{-3}@500 \text{ nm}$, 図 2-8) と同様の範囲である。

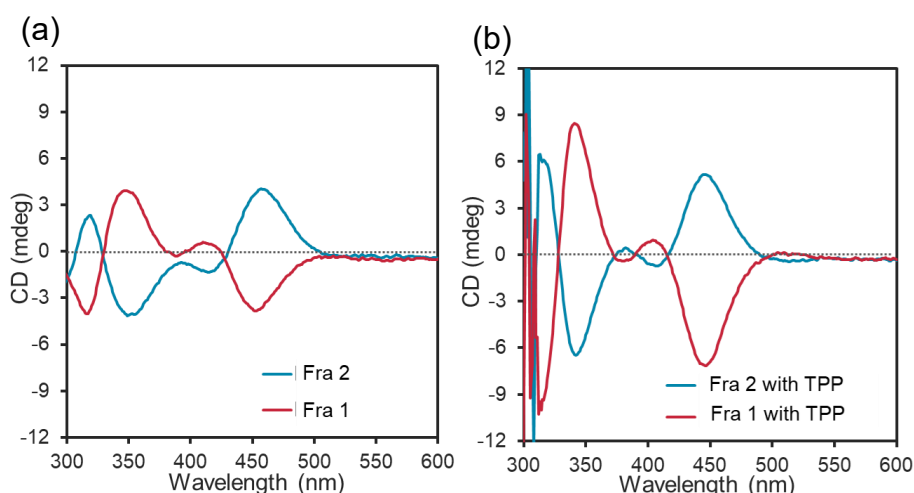


図 2-7 光学分割後の NC の (a) DMF 中に再分散後と (b) 10 mM TPP DMF 溶液中に再分散後の各分画が示した CD スペクトル

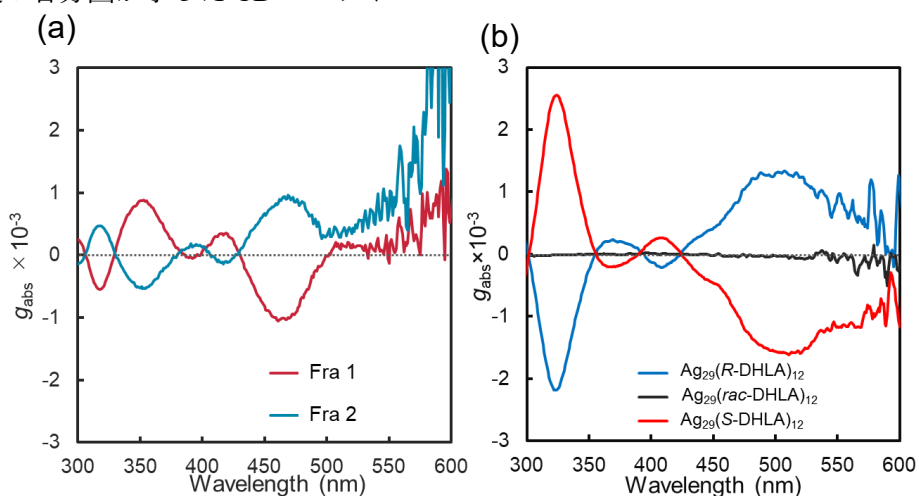


図 2-8 (a) 各分画が示す EtOH 中の見かけの g_{abs} スペクトルと (b) H_2O 中の $\text{Ag}_{29}(\text{DHLA})_{12}$ が示す g_{abs} スペクトル

2-5 DFT 計算による各分面の帰属とキラル配位子による対掌性誘導機構の考察

各 HPLC フラクション中の NC 構造(利き手)を予測するために、モデル NC を基に TDDFT 計算を行った。モデル NC のエナンチオマー構築のために、単結晶構造³² から両エナンチオマーの NC を抽出した。計算コストを削減するため、BDT を 1,3-propanedithiolate (1,3-dithiolate) に置き換え、TPP を除去した。TPP が NC 表面から失われたことは、HPLC 後の ESI 質量分析の結果からも示唆された。最初に $[\text{Ag}_{29}(\text{1,3-dithiolate})_{12}]^{3-}$ のモデル構造を DFT 計算で最適化した。次に最適化された基底状態の構造に基づいて、吸収スペクトルと CD スペクトルのシミュレーションを行った。最適化された両エナンチオマーのモデルは、対称性の高い 13 個の Ag 原子からなる 20 面体のコア (図 2-9: 水色) と、キラルな原子配列を持つシェルによって構成されている。外側のシェルでは、20 面体コアの全ての頂点 Ag 原子を覆う 12 個の Ag 原子が 4 つの三角形を形成し (青)、残りの 4 個の Ag 原子 (緑) が正 20 面体コアの面上にある。Whetten らが報告しているように、シェル内のこれら 2 種類の Ag 原子、すなわち三角形を形成する 12 個の Ag 原子と面上の存在する 4 つの原子は、不斉に歪んだ四面体状に配置されていることが明らかになった⁴²。シェル構造中の Ag 原子 (緑) の 1 つに焦点を当てると、二座配位子 (赤紫色) が $\text{Ag}(\text{1,3-dithiolate})_3$ ユニットの中心 Ag 原子 (緑) に単座配位しており、シェルの本質的な不斉形状には限定的な影響しか与えていない。

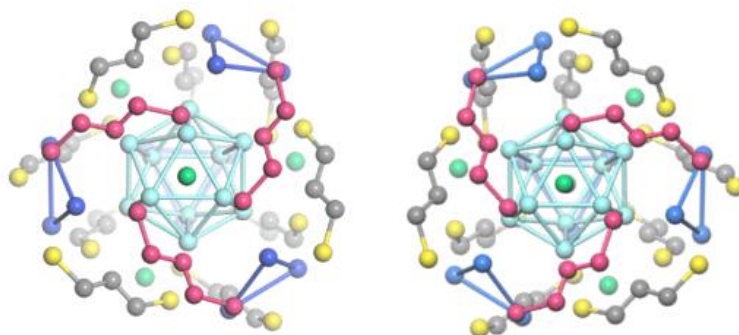


図 2-9 $\text{Ag}_{29}(\text{1,3-dithiolate})_{12}$ の AC-NC (左) と C-NC (右) の構造最適化モデル。水素原子は簡単のため省略。Ag₁₃ コア: 水色, 三角形ユニット: 青色, $\text{Ag}(\text{1,3-dithiolate})_3$ ユニットの中心 Ag: 緑色, $\text{Ag}(\text{1,3-dithiolate})_3$ ユニットの強調された配位子: 赤色

汎関数の一つである B3LYP は NC のサイズが十分に小さくバルク金属性に乏しい場合、比較的良いシミュレーション結果を与えることが知られている⁵⁷。そこで基底状態に最適化された構造に基づき B3LYP を用いた TDDFT 計算を行った。その結果、キラル光学特性のシミュレーションに成功し、実験値と良い一致を示した。具体的には、一般的な低分子化合物と異なり、NC 系の電子遷移は多様な励起状態を取り得ることが明らかになった。C-NC では、負の第 1 コットン効果が小さく、第 1 分画に似た CD スペクトルが得られ、AC-NC の CD シミュレーションは第 2 分画のスペクトルと類似の結果を示した (図 2-10)。その他の汎関数については、実験データとシミュレーションデータ間の遷移エネルギーと旋光強度 (R) の乖離が見られ、DFT 計算で使用した汎関数と基底関数に起因すると考えられる (図 2-11)⁵⁸。

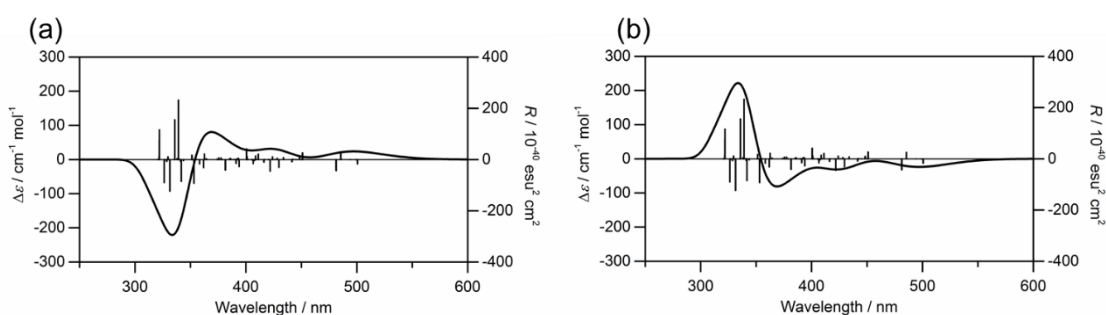


図 2-10 構造最適化後の $\text{Ag}_{29}(1,3\text{-dithiolate})_{12}$ モデルを用いた (a) AC-NC と (b) C-NC の CD スペクトルの TDDFT によるシミュレーション

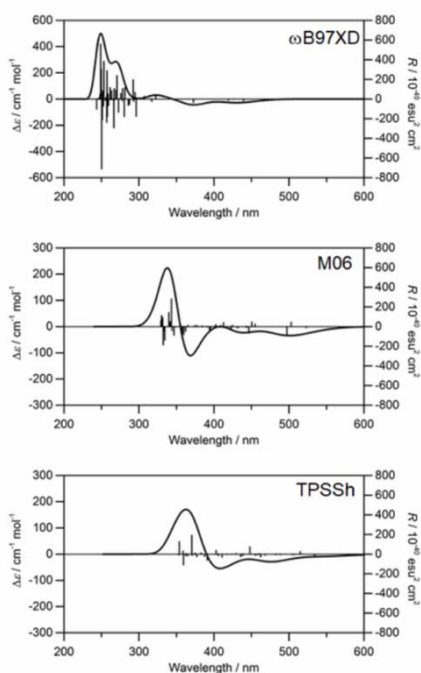


図 2-11 C-NC の最適化モデルを用いた 3 種類の異なる汎関数でシミュレーションされた CD スペクトル

また、三重縮退した最低励起状態 (T 対称性) はかなりの旋光強度を持ち、HOMO-LUMO 遷移によって帰属される (図 2-12 および表 2-1)。HOMO (図 2-12、No.611-613) は Ag_{13} コアの超原子の P 軌道とヘリカル配置された S 原子の p 軌道に対応し、LUMO (LUMO, LUMO+1, 614-618) は Ag_{13} コアの超原子 D 軌道に対応する。430 nm 以上の電子遷移は HOMO、HOMO-1 (608-610)、HOMO-3 (603-605) から LUMO への遷移に対応していることから、キラル光学特性において、シェルに局在する軌道が大きく寄与しており、シェルと Ag_{13} コア間の電荷移動の関与が示唆された。

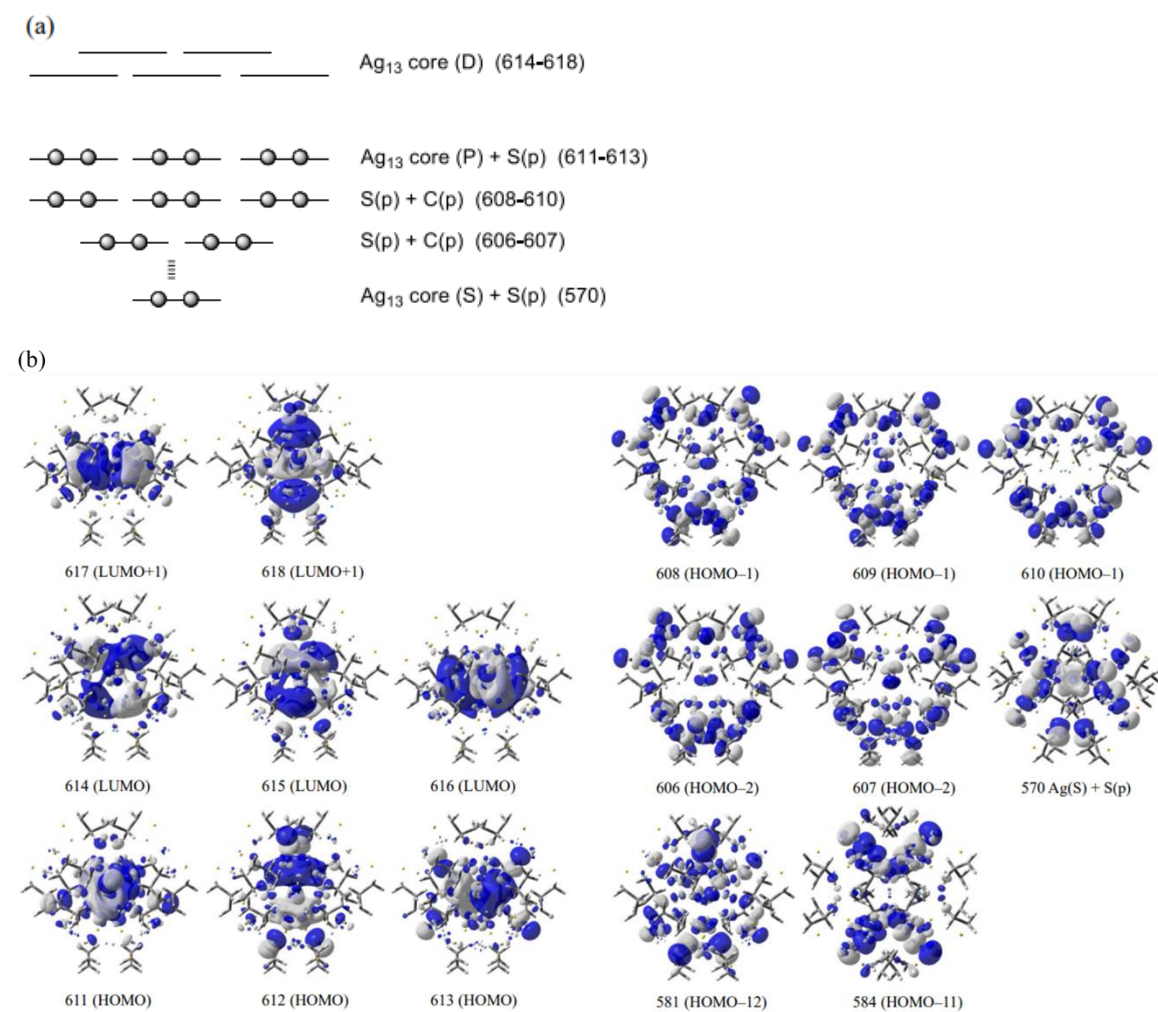


図 2-12 (a) 軌道エネルギーダイヤグラム, (b) $[Ag_{29}(1,3\text{-dithiolate})_{12}]^{3-}$ のフロンティア分子軌道

表 2-1 光学遷移のシミュレーション結果。(B3LYP/LANL2DZ(Ag)+3-21G(C, H, O, S)) 旋光強度(<R>)が 10.0 au より大きい遷移のみを掲載。

State number ^a	λ_{abs} (nm)	ΔE_{abs} (eV)	<R> ^b	Transition character ^c
1-3	501	2.476	-17.5	H → L
7-9	485	2.554	23.2	H → L+1
10-12	481	2.577	-42.0	H → L+1
13-15	451	2.747	26.4	H-1 → L
31-33	430	2.885	-29.6	H-1 → L
46-48	422	2.938	-44.7	H-3 → L
54-56	411	3.015	22.3	H-3 → L
68-70	407	3.048	-12.2	H-5 → L
80-82	401	3.093	41.4	H-7 → L
83-85	394	3.147	-28.6	H-4 → L+1
95-97	391	3.168	-14.5	H-8 → L
110-112	382	3.246	-41.5	H → L+2
131-133	363	3.419	20.9	H-9 → L+1
134-136	362	3.426	-30.1	H-9 → L+1
137-139	359	3.456	-14.6	H-1 → L+2
144-146	353	3.510	-95.5	H-11 → L
148-150	351	3.528	16.1	H-11 → L
156-158	342	3.626	-80.3	H-8 → L+1
163-165	339	3.655	235.5	H-11 → L+1
171-173	336	3.688	151.6	H-4 → L+2
175-177	332	3.740	-118.9	H-12 → L+1
186-188	327	3.788	-62.9	H-7 → L+2
192-194	322	3.848	135.0	H-8 → L+2
195-197	322	3.854	18.2	H → L+2

^a Only triply degenerate (T symmetry) states have large rotatory strength.

^b Rotatory strength was calculated in velocity form; only one component out of three is shown.

^c H and L represent HOMO and LUMO, respectively.

$\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_4$ のキラル HPLC 分離と $\text{Ag}_{29}(1, 3\text{-propanedithiolate})_{12}$ モデルに基づく DFT 計算により、 Ag_{29}NC 系の本質的な不斉が明らかになった。さらに、 $\text{Ag}_{29}(\text{DHHLA})_{12}$ ⁴⁴ の合成におけるキラリティー誘導機構について、DFT 計算を用いて議論する。de Groot らによるラセミ DHLA 存在下での AgNC 合成の詳細な検討から、 $\text{Ag}_{29}(\text{DHHLA})_{12}$ の組成が最も安定な構造として排他的に形成されることが示唆された⁴³。さらに、 $\text{Ag}_{29}(\text{DHHLA})_{12}$ は、 $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_4$ と類似の組成と光学特性を示すことから、構造に本質的なキラリティーを持つことが予想されるが、その結晶構造はまだ得られていない。エナンチオマー-DHLA を用いることで、配位子が左巻きと右巻きの $AC\text{-NC}$ と $C\text{-NC}$ の間にそれぞれエネルギー差が生じると考えられる。この仮定を実証するために、DFT 計算を実施した。

DFT シミュレーションでは、計算コストを下げるために4つの脱プロトン化(R)-DHHLA と8つの(R)-butane-1, 3-dithiol を含む混合配位子を用いて、右巻き ($C\text{-NC}$) と左巻き ($AC\text{-NC}$) の配位子の向きを変えた NC モデルを構築した (総電荷量: -7)。これらの配位子は、 Ag 原子の1つに集束した各 $\text{Ag}(1, 3\text{-dithiolate})_3$ ユニットを構築し、1つの(R)-DHHLA と2つの(R)-butane-1, 3-dithiolate を持つように均一に分配した。3位を置換した 1, 3-propanedithiolate 誘導体の配位には、図 2-13 に示すように、片方のエナンチオマー-NC ごとに2つの配向パターンがある。 $\text{Ag}(1, 3\text{-dithiolate})_3$ ユニットを単位とすると、1, 3-propanedithiolate は、1位または3位のいずれかのチオール基で中央の Ag 原子 (緑) に配位することができる。NC の利き手 (C -または $AC\text{-NC}$) と配位子の配向の組み合わせから、考えられる4つのモデル NC を L-1、R-1、L-3、R-3 と名付けた (図 2-13)。 $\text{Ag}_{29}(\text{R-DHHLA})_4(\text{R-butane-1, 3-dithiolate})_8$ の計算に先立ち、配位子間の立体的な相互作用を比較するために、より単純化した $\text{Ag}_{29}(\text{R-butane-1, 3-dithiolate})_{12}$ で比較したところ、これら4つのパターンのうち、L-1 と R-3 モデルは他のモデルよりも安定性が低く、3位の嵩高い置換基が中心 Ag 原子から外側に位置するため、隣接する $\text{Ag}(1, 3\text{-dithiolate})_3$ ユニットの隣の配位子との立体反発が大きくなる (図 2-14 及び表 2-2)。

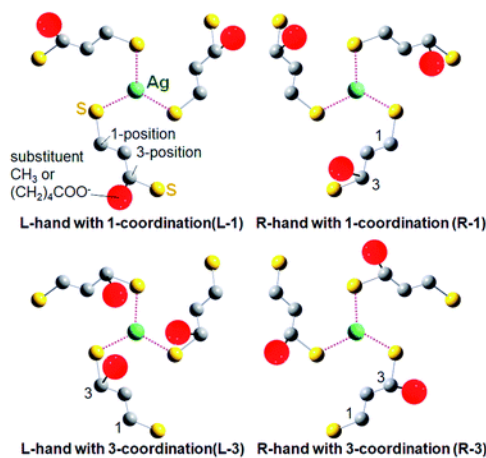


図 2-13 1, 3-propanedithiolate がとり得る $\text{Ag}(1, 3\text{-dithiolate})_3$ ユニットにおける NC の利き手 (AC -又は C -) と R 体配位子の配向性による 4 通りの可能性

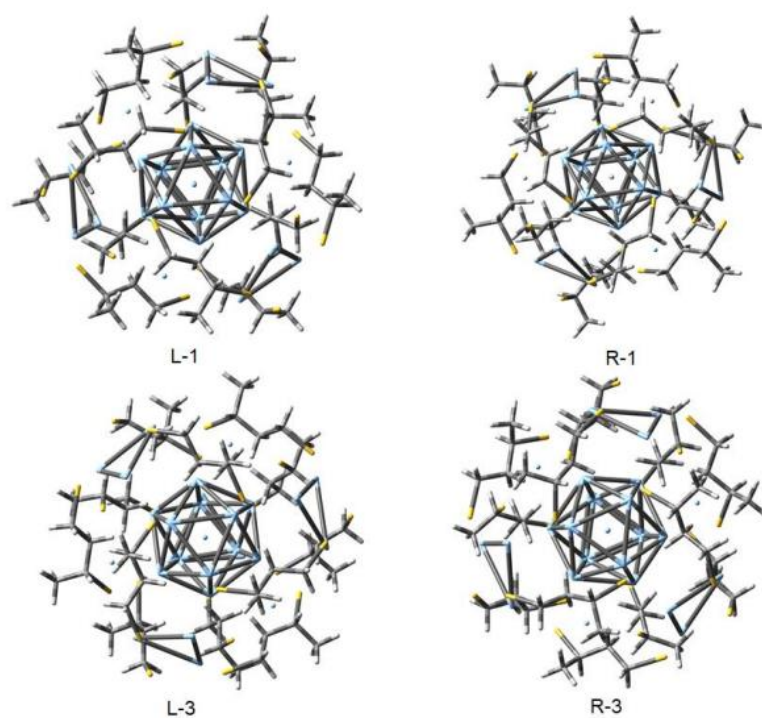


図 2-14 異なる配位子配向 (L-1, L-3: AC-NC, R-1, R-3: C-NC) でそれぞれ構築した $\text{Ag}_{29}(\text{R-butane-1, 3-dithiolate})_{12}$ の構造最適化モデル (C: 灰色, H: 白色, S: 黄色, Ag: 水色)

表 2-2 図 2-14 のモデルより得られた最適化構造間のエネルギー差

Models	Energy (a.u.)	ΔE (kcal mol ⁻¹)
L-hand 1-coordination(L-1)	-15616.24770	10.50
R-hand 1-coordination(R-1)	-15616.26429	0.00
L-hand 3-coordination(L-3)	-15616.26411	0.05
L-hand 3-coordination(R-3)	-15616.22328	25.79

そこで、R-1 と L-3 について、 $\text{Ag}_{29}(\text{R-DHLA})_4(\text{R-butane-1,3-dithiolate})_8$ を NC モデルとして比較した (図 2-15)。興味深いことに、(R)-DHLA 配位子のカルボキシ基 (COO^-) は、どちらのモデルでも各 $\text{Ag}(1,3\text{-dithiolate})_3$ ユニットの中央の Ag 原子に配位しており、 $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_4$ ³² における TPP 配位子の役割と同様に、NC 構造全体の安定化に寄与していることがわかった。R-1 と比較して、L-3 モデルは $0.48 \text{ kcal mol}^{-1}$ だけ安定性が高いことが推定された。このように、AC-NC は (R)-DHLA の存在下で優先的に形成されることが示唆された。

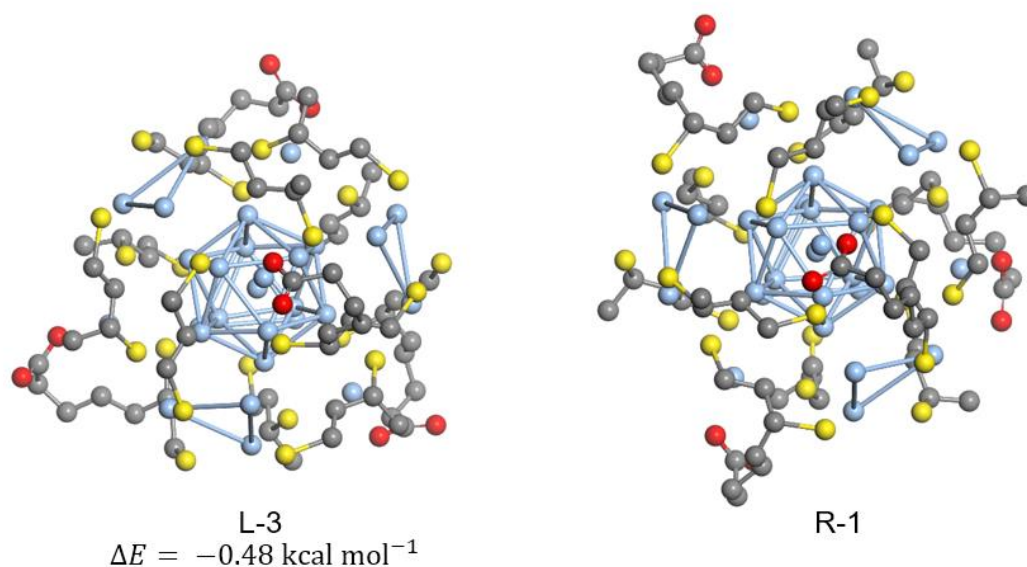


図 2-15 異なる配位子配向 (L-3: AC-NC, R-1: C-NC) でそれぞれ構築した $\text{Ag}_{29}(\text{R-DHLA})_4(\text{R-butane-1,3-dithiolate})_8$ の構造最適化モデル。DHLA のカルボキシ基は L-3, R-1 共に Ag 原子に配位している。簡単な比較のため、水素原子はモデル上から除去した。(C: 灰色, O: 赤色, S: 黄色, Ag: 水色)

計算の結果を裏付けるため、TDDFT 法を L-3 モデルに適用し、吸収スペクトルと CD スペクトルのシミュレーションを行った。図 2-16 に、シミュレーションした CD と $\text{Ag}_{29}(\text{R-DHLA})_{12}$ ⁴⁴ の実験データを比較した結果を示す。TDDFT シミュレーションにおいては、500nm 付近の正の第一コットン効果の再現が見られた。シミュレーションと実験スペクトルの違いは、モデルの配位子構造が単純化されていることや、DFT 計算で使用した関数に起因すると思われる。一方で、反対の利き手を有する R-1 モデルでは、同じ領域で負の第一コットン効果が得られ、実験結果と大きく異なる CD スペクトルが得られた (図 2-16)。このように、(R)-DHLA の存在下で左巻きの AC-NC が優先的に形成されることは、TDDFT 法を用いた CD スペクトルシミュレーションによって裏付けられた。 $\text{Ag}_{29}(\text{R-DHLA})_{12}$ の完全構造モデルに基づいた計算では、左巻きと右巻きの NC のエネルギー差がより大きくなる可能性があるが、今回の計算方法では収束が困難であった。

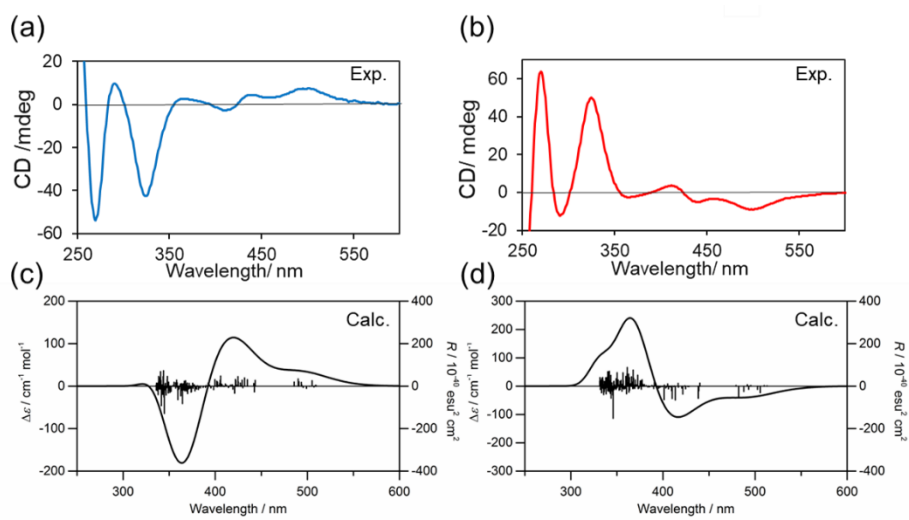


図 2-16 (a)Ag₂₉(R-DHLA)₁₂と(b)Ag₂₉(S-DHLA)₁₂の実験的に得られた CD スペクトルと(c)図 2-15 の構造最適化 L-3 モデルと(d)R-1 モデルから得られた TDDFT による CD スペクトルシミュレーション

2-6 結論

本章では、まず既報の $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_4$ の結晶構造に着目し、本質的な不斉となる非対称原子配列構造が形成されていることを明らかにした。キラルカラムを接続した HPLC を用いて、ラセミ体として調製される $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_4$ の光学分割に成功し、得られた分画は鏡像の CD スペクトルを示した。DFT 最適化モデルでは、20 面体の Ag_{13} コアを囲むシェルの原子配列にキラル構造が出現していることが明らかになった。このモデル構造に基づいて TDDFT 計算を行ったところ、光学活性が配位子シェル層を含む NC 全体で非局在化した分子軌道間の電子遷移に起因することが明らかになった。一般に、DHLLA のようなエナンチオマーの配位子を用いることで、本質的に不斉な NC を片手優先的に調製できることが知られている。このことは、ホモキラルな配位子系を用いることで右手と左手の NC の間にエネルギー差が生じることが DFT 計算によって推定された。HPLC を用いた光学分割法は、これまで困難であった AgNC の新たな分析手法を提供し、キラル AgNC という分野を発展させることが期待される。

参考文献

- 1 C. Zeng, C. Liu, Y. Chen, N. L. Rosi and R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 11922–11925
- 2 X.-K. Wan, S.-F. Yuan, Z.-W. Lin and Q.-M. Wang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2014**, 53, 2923–2926
- 3 Y. Zhu, H. Wang, K. Wan, J. Guo, C. He, Y. Yu, L. Zhao, Y. Zhang, J. Lv, L. Shi, R. Jin, X. Zhang, X. Shi and Z. Tang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2018**, 57, 9059–9063
- 4 C. Zeng, T. Li, A. Das, N. L. Rosi and R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 10011–10013
- 5 O. Lopez-Acevedo, H. Tsunoyama, T. Tsukuda, H. Häkkinen and C. M. Aikens, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 8210–8218
- 6 H. Qian, W. T. Eckenhoff, Y. Zhu, T. Pintauer and R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 8280–8281
- 7 I. Dolamic, S. Knoppe, A. Dass and T. Bürgi, *Nat. Commun.*, **2012**, 3, 798
- 8 S. Knoppe, I. Dolamic, A. Dass and T. Bürgi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012**, 51, 7589–7591
- 9 C. Zeng, T. Li, A. Das, N. L. Rosi and R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 10011–10013
- 10 P. D. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, D. A. Bushnell and R. D. Kornberg, *Science*, **2007**, 318, 430–433
- 11 S. Knoppe, O. A. Wong, S. Malola, H. Hakkinen, T. Bürgi, T. Verbiest and C. J. Ackerson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 4129–4132
- 12 C. Zeng, Y. Chen, K. Kirschbaum, K. J. Lambright and R. Jin, *Science*, **2016**, 354, 1580–1584
- 13 C. Zeng, Y. Chen, K. Kirschbaum, K. Appavoo, M. Y. Sfeir and R. Jin, *Sci. Adv.*, **2015**, 1, e1500045
- 14 F. Tian and R. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141, 7107–7114
- 15 J. Yan, H. Su, H. Yang, C. Hu, S. Malola, S. Lin, B. K. Teo, H. Häkkinen and N. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 12751–12754
- 16 H. Yang, J. Yan, Y. Wang, G. Deng, H. Su, X. Zhao, C. Xu, B. K. Teo and N. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 16113–16116
- 17 C. Liu, T. Li, H. Abroshan, Z. Li, C. Zhang, H. J. Kim, G. Li and R. Jin, *Nat. Commun.*, **2018**, 9, 744
- 18 S. Jin, F. Xu, W. Du, X. Kang, S. Chen, J. Zhang, X. Li, D. Hu, S. Wang and M. Zhu, *Inorg. Chem.*, **2018**, 57, 5114–5119
- 19 R. S. Dhayal, Y. R. Lin, J. H. Liao, Y. J. Chen, Y. C. Liu, M. H. Chiang, S. Kahlal, J. Y. Saillard and C. W. Liu, *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 9943–9947
- 20 B. Li, Y. J. Kong, S. Li, X. F. Liu, P. Luo and S. Q. Zang, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2019**, 36, 1900069
- 21 T. G. Schaaff, G. Knight, M. N. Shafigullin, R. F. Borkman and R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 10643–10646

- 22 T. G. Schaaff and R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 2630–2641
- 23 H. Yao, K. Miki, N. Nishida, A. Sasaki and K. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 15536–15543
- 24 M. Zhu, H. Qian, X. Meng, S. Jin, Z. Wu and R. Jin, *Nano Lett.*, **2011**, 11, 3963–3969
- 25 N. Nishida, H. Yao, T. Ueda, A. Sasaki and K. Kimura, *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 2831–2841
- 26 N. Cathcart, P. Mistry, C. Makra, B. Pietrobon, N. Coombs, M. Jelokhani-Niaraki and V. Kitaev, *Langmuir*, **2009**, 25, 5840–5846
- 27 M. Farrag, M. Tschurl and U. Heiz, *Chem. Mater.*, **2013**, 25, 862–870
- 28 H. Yao, M. Saeki and K. Kimura, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 15909–15915
- 29 A. Sánchez-Castillo, C. Noguez and I. L. Garzón, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 1504–1505
- 30 H. Yao, *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, **2016**, 26, 428–439
- 31 R. Jin, S. Zhao, Y. Xing and R. Jin, *CrystEngComm*, **2016**, 18, 3996–4005
- 32 L. G. AbdulHalim, M. S. Bootharaju, Q. Tang, S. Del Gobbo, R. G. AbdulHalim, M. Eddaoudi, D. E. Jiang and O. M. Bakr, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 11970–11975
- 33 X. Kang, S. Wang and M. Zhu, *Chem. Sci.*, **2018**, 9, 3062–3068
- 34 A. Nag, P. Chakraborty, M. Bodiuzzaman, T. Ahuja, S. Antharjanam and T. Pradeep, *Nanoscale*, **2018**, 10, 9851–9855
- 35 X. Wei, X. Kang, Q. Yuan, C. Qin, S. Jin, S. Wang and M. Zhu, *Chem. Mater.*, **2019**, 31, 4945–4952
- 36 B. Adhikari and A. Banerjee, *Chem. Mater.*, **2010**, 22, 4364–4371
- 37 W. T. Chen, Y. J. Hsu and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, 3, 2493–2499
- 38 P. T. Chin, M. van der Linden, E. J. van Harten, A. Barendregt, M. T. Rood, A. J. Koster, F. W. van Leeuwen, C. de Mello Donega, A. J. Heck and A. Meijerink, *Nanotechnology*, **2013**, 24, 075703
- 39 I. Russier-Antoine, F. Bertorelle, R. Hamouda, D. Rayane, P. Dugourd, Z. Sanader, V. Bonacic-Koutecky, P. F. Brevet and R. Antoine, *Nanoscale*, **2016**, 8, 2892–2898
- 40 M. van der Linden, A. Barendregt, A. J. van Bunningen, P. T. Chin, D. Thies-Weesie, F. M. de Groot and A. Meijerink, *Nanoscale*, **2016**, 8, 19901–19909
- 41 D. M. Black, G. Robles, P. Lopez, S. B. H. Bach, M. Alvarez and R. L. Whetten, *Anal. Chem.*, **2018**, 90, 2010–2017
- 42 P. Lopez, H. H. Lara, S. M. Mullins, D. M. Black, H. M. Ramsower, M. M. Alvarez, T. L. Williams, X. Lopez-Lozano, H.-C. Weissker, A. P. García, I. L. Garzón, B. Demeler, J. L. Lopez-Ribot, M. J. Yacamán and R. L. Whetten, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2018**, 1, 1595–1602
- 43 M. van der Linden, A. J. van Bunningen, M. U. Delgado-Jaime, B. Detlefs, P. Glatzel, A. Longo and F. M. F. de Groot, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, 122, 28351–28361
- 44 J. Kumar, T. Kawai and T. Nakashima, *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 1269–1272

- 45 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648–5652
- 46 P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82, 270–283
- 47 J. S. Binkley, J. A. Pople and W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 939–947
- 48 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci and G. A. Petersson, *Gaussian 09*, Wallingford, CT, **2009**
- 49 V. L. Jimenez, M. C. Leopold, C. Mazzitelli, J. W. Jorgenson and R. W. Murray, *Anal. Chem.*, **2003**, 75, 199–206
- 50 Y. Negishi, C. Sakamoto, T. Ohyama and T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, 3, 1624–1628
- 51 Y. Niihori, M. Matsuzaki, T. Pradeep and Y. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 4946–4949
- 52 Y. Niihori, Y. Kikuchi, A. Kato, M. Matsuzaki and Y. Negishi, *ACS Nano*, **2015**, 9, 9347–9356
- 53 Y. Niihori, Y. Koyama, S. Watanabe, S. Hashimoto, S. Hossain, L. V. Nair, B. Kumar, W. Kurashige and Y. Negishi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2018**, 9, 4930–4934
- 54 Y. Niihori, C. Uchida, W. Kurashige and Y. Negishi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, 18, 4251–4265
- 55 Y. Niihori, K. Yoshida, S. Hossain, W. Kurashige and Y. Negishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2019**, 92, 664–695
- 56 K. Shimomura, T. Ikai, S. Kanoh, E. Yashima and K. Maeda, *Nat. Chem.*, **2014**, 6, 429–434
- 57 M. Chen, J. E. Dyer, K. Li and D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. A*, **2013**, 113, 34, 8298–8313
- 58 A. Fernando, K. L. D. M. Weerawardene and N. V. Karimova, C. M. Aikens, *Chem. Rev.*, **2015**, 115, 12, 6112–6216

第3章 非対称構造を有する銀ナノクラスターのキラリティー誘導

3-1 背景

第2章では、(R)-ジヒドロリポ酸(R-DHLA)が左巻き(AC-NC)の原子配列を持つ $\text{Ag}_{29}(\text{R-DHLA})_{12}$ を優先的に安定化させることについて述べた¹。この本質的に不斉なNCは、NC全体に非局在化した軌道間の電子遷移に由来する特徴的な円二色性プロファイルを示す¹。一方、配位子はNCの表面に自己組織的に配置されており、キラル配位子間やキラル配位子とキラルなコアとの間における立体化学的な相互作用は、らせん高分子(モノマーユニットのキラリティーによるらせんの巻き方向の決定)と同様に²⁻⁵、NC合成時の利き手(対掌性)決定に影響を及ぼすことが予想される。このように、キラル配位子が片方の対掌性の非対称NCを選択的に形成する能力は、「対掌性誘導力」と考えることができ、NCが示すグローバルキラリティー(対掌性)として評価することが可能である。いくつかの報告では、本質的に不斉なコア上にどのように不斉配位子が配置され、エナンチオマーNCを選択的に安定化するかを、明確なX線結晶構造解析を通じて詳述しているが、NC合成時の段階で配位子の利き手誘導力がどのように作用するかについては未解明であった。そこで本章では、NC調製時にエナンチオマー配位子の対掌性誘導力がNCの対掌性決定に影響を与える要因を解明することを目的とした。

3-2 実験

3-2-1 試薬

試薬は下記の会社から購入し精製せずに使用した。水は脱イオン水を使用した。

硝酸銀(AgNO_3) 富士フイルム和光純薬工業株式会社

(R)- α -Lipoic acid(R-LA) 東京化成工業株式会社

(S)- α -Lipoic acid(S-LA) 東京化成工業株式会社

Sodium Borohydride(NaBH_4) 富士フイルム和光純薬株式会社

3-2-2 分析装置

JASCO V-760 紫外可視分光光度計 日本分光株式会社製

JASCO J-725 円二色性分散計 日本分光株式会社製

3-2-3 定義

エナンチオマーNCの配位子組成は鏡像体過剰率 (enantio excess, ee) として以下の式(3-1)で定義した。

$$ee = \frac{[R - \text{DHHLA}] - [S - \text{DHHLA}]}{[R - \text{DHHLA}] + [S - \text{DHHLA}]} \quad (3-1)$$

例えば、 $ee = 0.5$ の NC の配位子組成は、

$$ee = 0.5 = \frac{0.75 - 0.25}{0.75 + 0.25}$$

となり、 $\text{Ag}_{29}(\text{R-DHHLA})_x(\text{S-DHHLA})_{12-x}$ が $ee = 0.5$ の時、表面配位子組成は $\text{R-DHHLA}/\text{S-DHHLA} = 3/1$ の割合で存在する $\text{Ag}_{29}(\text{R-DHHLA})_9(\text{S-DHHLA})_3$ として調製された、と表せる。

また、 Ag_{29} NC が示す本質的なキラリティーを示す対掌体過剰率 (handedness excess, he) を以下の式 (3-2) で定義した。 ee が配位子のキラリティーから算出されるのに対し、 he は g_{abs} から見積もられる正味のエナンチオマーNCの存在割合、すなわち $AC\text{-NC}$ と $C\text{-NC}$ がそれぞれ測定サンプル中にどれだけ含まれているのかを示す値である。分母に相当する最大の g_{abs} は、実験的に得られた最大値である $|g_{\text{Max}}|: 1.9 \times 10^{-3}$ とした。そのため、 he 値は最大可能値として見積もっている。

$$he = \frac{[AC\text{-NC}] - [C\text{-NC}]}{[AC\text{-NC}] + [C\text{-NC}]} = \frac{g_{\text{abs}}}{|g_{\text{Max}}|} \quad (3-2)$$

3-2-4 合成

$\text{Ag}_{29}(\text{R-DHHLA})_{12}$ は、報告された手順に従って調製した^{16,17}。

6 mL 脱イオン水に NaBH_4 (2.6×10^{-4} mol, 10 mg) を加えた 9 mL スクリューバイアルにリポ酸 (5.0×10^{-5} mol, 10 mg) を加えた。黄色粉末のリポ酸は、激しく泡立ちながら、速やかに溶解し無色透明水溶液になった。終夜攪拌した後、リポ酸は S-S 結合が還元されたジヒドロリポ酸 (DHHLA) に変化し、溶液は薄い黄色を呈した。ここに 0.1 M AgNO_3 水溶液 (1.0×10^{-5} mol, 200 μL) を加え、溶液の色が薄黄色から懸濁した黄色に変化したことを確認

した。15分間攪拌した後、脱イオン水（100 μL ）に NaBH_4 （ 2.6×10^{-4} mol, 5.0 mg）を加えた水溶液を滴下した。溶液の色が直ちに無色透明から暗赤色に変化した。遮光条件で大気下、1000 rpm で8時間（25 $^{\circ}\text{C}$ ）, 2時間（60 $^{\circ}\text{C}$ ）, 3日間（10 $^{\circ}\text{C}$ ）攪拌した後、赤色透明な $\text{Ag}_{29}(\text{DHHLA})_{12}$ 溶液が得られた。

合成した NC から 100 μL 分取し、3000 μL の H_2O 中に希釈して吸収、CD スペクトルの測定を行った。NC 系では、系中に存在する遊離した配位子は NC の安定化に強く寄与していることが知られている²⁰。特に DHHLA は吸収特性において NC の主要な光吸収を示す波長領域と重ならないため、既報に従って光学特性の測定時に遊離配位子や過剰な Ag イオンの除去等を含む精製操作は行わなかった。

3-3 $\text{Ag}_{29}(\text{DHHLA})_{12}$ における二つの安定構造の詳細

第2章の結果より、 $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_4$ (BDT: 1,3-Benzenedithiol, TPP: Triphenylphosphine) と組成や光学特性が類似していることから^{21, 22}、 $\text{Ag}_{29}(\text{DHHLA})_{12}$ も本質的なキラリティーを持つ類似の構造を有していることが強く示唆された(第2章)¹。 Ag_{29}NC は、 C_3 対称の配位子配置を持つ4つのキラルな $\text{Ag}(1, 3\text{-dithiolate})_3$ ユニットを含む Ag-dithiolate オリゴマー骨格からなるシェル構造に、明確なキラル構造を有している(図3-1a)。 NC の原子配列(グローバルキラリティー)と配位子の配向から考えられる4通りのジアステレオマー構造の組み合わせが考えられ、その中で配位子間の立体的な相互作用が抑制された2つの組み合わせが可能である(図3-1b)^{1, 17}。

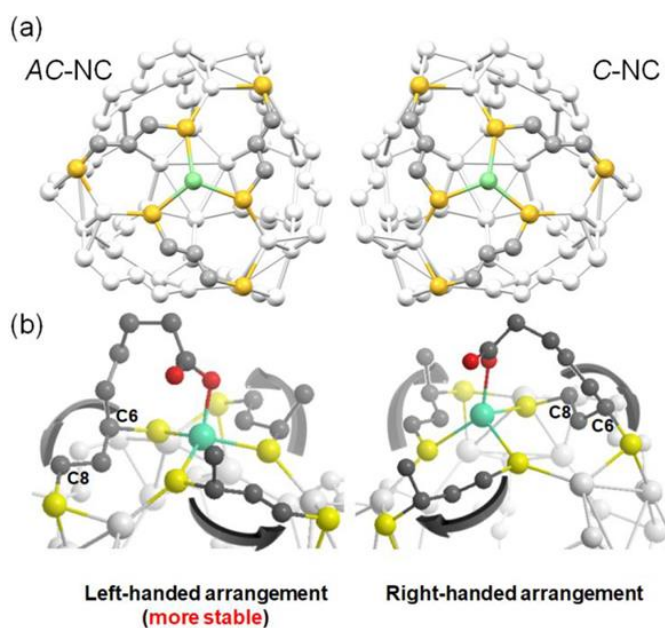


図 3-1 (a) $\text{Ag}_{29}(\text{1,3-dithiolate})_{12}$ のキラルシェル構造のモデル (各モデルで1つの $\text{Ag}(1, 3\text{-dithiolate})_3$ ユニットのみのカラーで強調した。) (b) $\text{Ag}(R\text{-DHHLA})(R\text{-butane-1,3-dithiolate})_2$ ユニットにおける $R\text{-DHHLA}$ 配位子の可能な配向 Ag(緑), S(黄), O(赤), C(灰)

第2章で示した通り、簡略化したモデル構造である $\text{Ag}_{29}(R\text{-DHHLA})_4(R\text{-butane-1,3-dithiolate})_8$ をもとにした密度汎関数理論 (DFT) 計算では、 $R\text{-DHHLA}$ を用いた場合、 $AC\text{-NC}$ は時計回りの NC ($C\text{-NC}$) よりも安定であると予測された¹。しかし、簡略化した $AC\text{-NC}$ モデルと $C\text{-NC}$ モデルのエネルギー差は、 $0.48 \text{ kcal mol}^{-1}$ とかなり小さく見積もられた¹。これは同一の $\text{Ag}(\text{dithiolate})_3$ ユニットにおけるカルボキシ基と中央の Ag 原子との距離の違いが要因となっていることが考えられる(図3-2)。具体的には、 $R\text{-DHHLA}$ ($R\text{-6,8-dimercaptooctanoic acid}$) は、 $AC\text{-NC}$ モデルでは $C6$ 位のチオラートとカルボキシ基で中心 Ag 原子に結合するが、 $C\text{-NC}$ モデルでは反対の $C8$ 位のチオラートがその役割を担う(図3-2)。

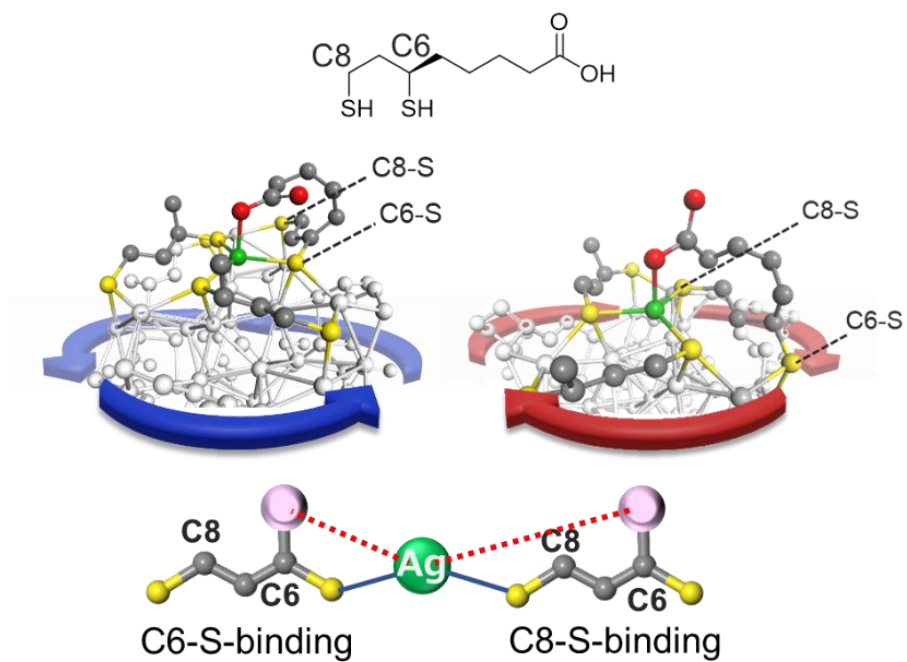


図 3-2 DHLA の配向による二種類のカルボキシ基と中心 Ag(緑)の配位構造モデル
Ag(緑), S(黄), O(赤), C(灰)

3-4 $\text{Ag}_{29}(\text{R-DHLA})_{12}$ における光学特性の調製温度依存性

まず、調製温度の影響を評価するために、 R-DHLA の存在下で Ag_{29}NC を 5, 20, 30, 40, 50, 60, 70°C で調製した。全ての温度条件において Ag_{29}NC に典型的な吸収スペクトル¹⁸⁻²⁰ が得られたことで NC の形成が確認された(図 3-3a)。

調製温度の上昇とともに NC 合成の時間は短縮された。これは CD スペクトルの変化によって確認され、 CD スペクトルの変化が止まるまで、5°C では約 24 時間かかったのに対し、70°C では 30 分以内に終了した。60°C 以上での加熱処理は、吸収スペクトルの波形にわずかながら影響が見られたことから NC が熱によって劣化している可能性がある。5, 20, 60°C で調製した NC のエレクトロスプレーイオン化法による質量分析 (ESI-MS) を行った結果、いずれも DHLA を使用することで $[\text{Ag}_{29}(\text{DHLA})_{12}]^{3-}$ の単一組成が得られた (図 3-4)¹⁸⁻²⁰。さらに、5-70°C の範囲で調製した NC の吸収スペクトルも、他方で報告されている $\text{Ag}_{29}(\text{DHLA})_{12}$ の吸収スペクトルとよく一致していた¹⁸⁻²⁰。エナンチオマー配位子を用いると光学活性を有する NC が優先的に形成されるが^{1, 15}、 NC の CD 強度は調製温度に対して明確な依存性を示した(図 3-3b)。

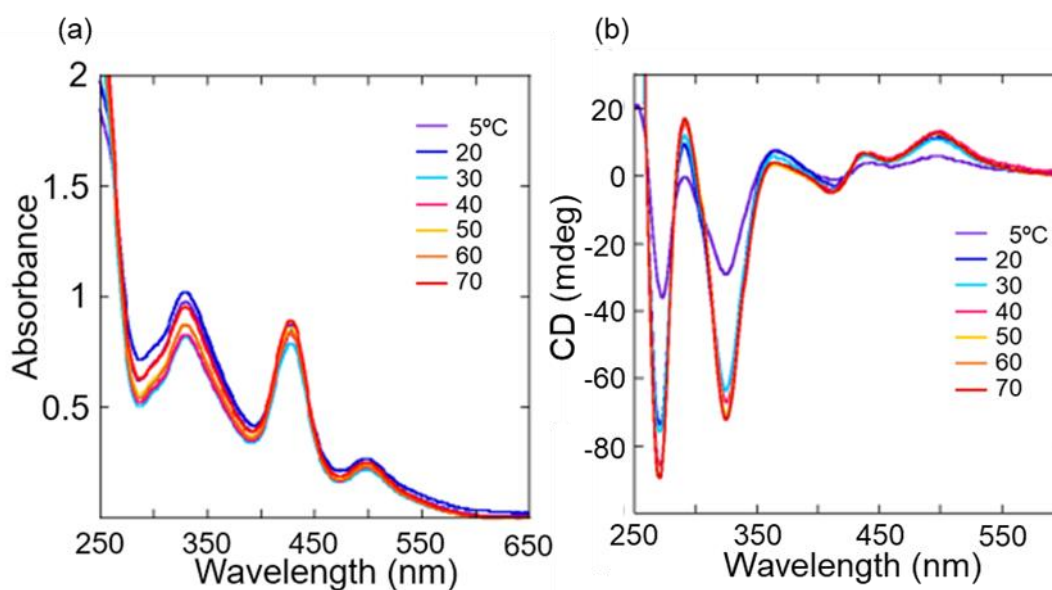


図 3-3 様々な温度で調製した H_2O 中の $\text{Ag}_{29}(\text{R-DHLA})_{12}$ の(a)紫外可視吸収スペクトルと(b)CD スペクトル

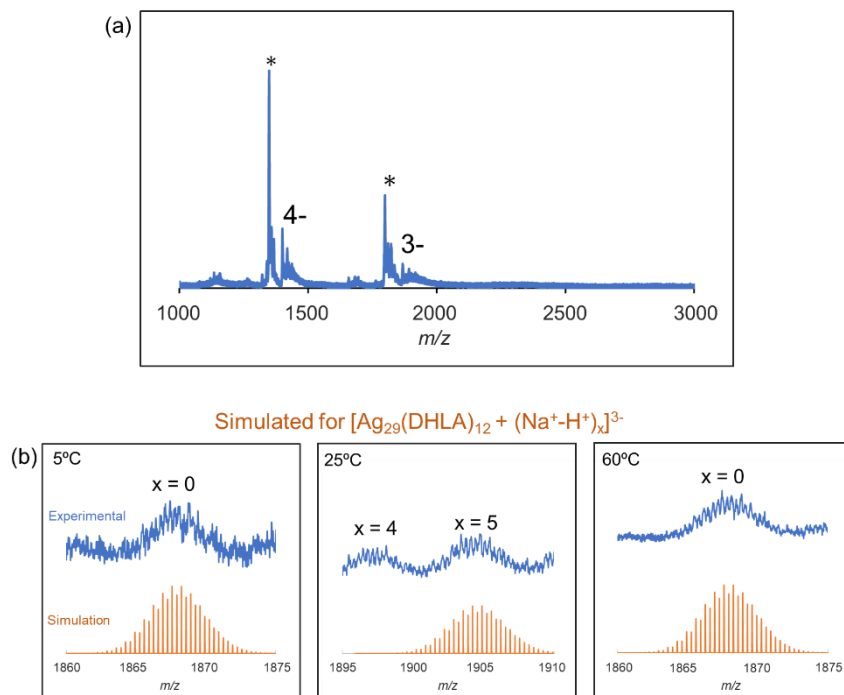


図 3-4 (a) 5 °C で調製した未精製 Ag₂₉NC の ESI-MS スペクトル (アスタリスクは、Ag₂₉NC に含まれる DHLA 1 分子の消失分に対応したピークを表す。) と (b) 異なる温度で調製された Ag₂₉ NC の実験値とシミュレーションの電荷状態(3-)における同位体パターンの比較(5, 25, 60 °C) ([Ag₂₉(R-DHLA)₁₂ + (Na⁺ - H⁺)_x]³⁻)。 (a)の溶離液は Acetone とし、各ピークはネガティブイオンモードで検出された。

より明確に比較するために、CD スペクトルを規格化した異方性因子 g_{abs} 値に変換し、調製温度に対してプロットした (図 3-5)。DHLA を用いた AgNC の合成は、 $\text{Ag}_{29}(\text{DHLA})_{12}$ の組成を排他的に与えるため、 g_{abs} 値の変化は、調製温度に応じて、C-NC と AC-NC の比率が変化していることを示しており、DHLA の配向性が温度に依存して変化することを示唆している。NC 形成が完全な熱力学的制御下にあると仮定したとき、より熱力学的に安定な AC-NC の割合は、低温になるほど増加するはずである。しかし、得られた傾向は逆であり、NC 形成には NaBH_4 による Ag イオンの急速な還元など、多くの部分で速度論的制御下のプロセスが含まれていることが示唆され²³、その場合、DHLA の持つ利き手方向への誘導力は極めて小さくなると考えられる。さらに、C-NC と AC-NC 間の小さいエネルギー差は、熱力学的に準安定な C-NC 形成の要因になっている。これらのことから NC 形成における熱力学的制御の相対的な寄与は、調製温度を高くすることで増加することが明らかになった。キラル配位子の利き手選択性は、50 °C 付近で最大になり、70°C 以上では熱による NC の分解が促進された。

さらに、60°C で調製した 1.6×10^{-3} という高い g_{abs} 値を持つ $\text{Ag}_{29}(\text{R-DHLA})_{12}$ に、5°C で NaBH_4 を添加して還元・再生処理を行った。この時、 NaBH_4 は、還元剤として働き、シェル構造を構成する Ag 原子を 1 価から 0 価に還元し、NC からのシェル構造、及び DHLA の脱離を促進する。その後、DHLA のチオール基と再び空気酸化された 1 価の Ag が Ag-S 結合を再生し、NC 上で新たなシェル構造を再構成する^{17,20}。興味深いことに、この Ag_{29} NC の還元再生プロセスを 5°C で行ったところ、NC の光学活性が低下し、500 nm における g_{abs} 値は、0 に近い値を示した (図 3-5, 3-6b)。これは、NC を低温で再還元したことによって合成された NC の対掌体過剰率 (he) が減少したことを示している。同温度で直接合成した NC よりも g_{abs} 値が小さい ($g_{\text{abs}}: 0.6 \times 10^{-3} @ 5^\circ\text{C}$, 図 3-6) ことから、低温下のシェル構造の再生が DHLA の利き手誘導力を弱め、速度論的に進行していることが考えられる。この時、キラルシェル構造の再生過程で NC-NC 間の相互作用が働き、AC-NC が鑄型となり C-NC を誘導することで対掌体過剰率が抑制され、NC のラセミ化を誘導していることが考えられる。このキラルテンプレート効果²⁴ について検証するため、濃度を調整したサンプルを合成し、CD 測定を行ったところ、一定の高濃度以上で CD の符号が弱まり、反転する現象を見出した (図 3-7)。即ち、濃度上昇と共に、準安定な C-NC の割合が増加していることを示している。これは、AC-NC が C-NC 合成の鑄型となっているというよりも、むしろ、高濃度化における NC-NC 間相互作用を通じて、C-NC が同じキラリティーを有する C-NC の鑄型となり自己複製的に合成されている可能性を示唆しているが、詳細な議論は継続中の検討課題である。このように、 Ag_{29} NC の調製に関する温度依存性の実験から、キラルな DHLA の有する NC の利き手選択性は、速度論的制御と熱力学的制御が相互に作用していることが示唆された。

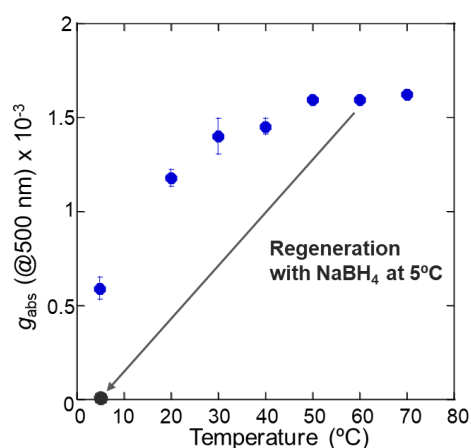


図 3-5 $\text{Ag}_{29}(\text{R-DHLA})_{12}$ の g_{abs} 値 (500 nm) と調製温度のプロット

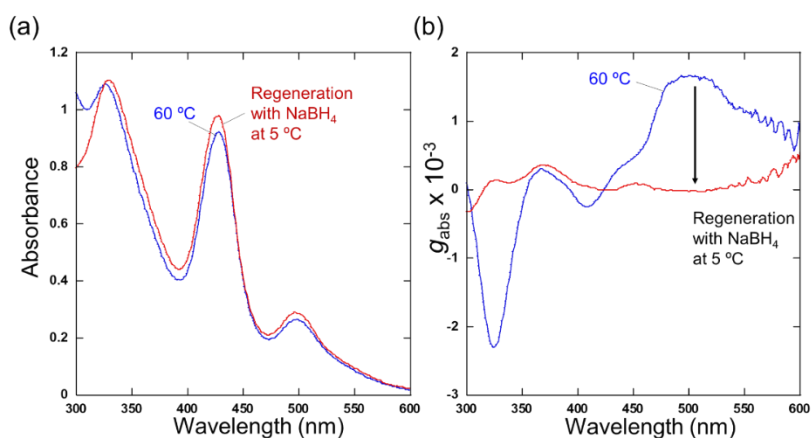


図 3-6 60°Cで調製した $\text{Ag}_{29}(\text{R-DHLA})_{12}$ に 5°Cの NaBH_4 を加えて再還元した後の(a)吸収スペクトルおよび (b) g_{abs} のスペクトル変化

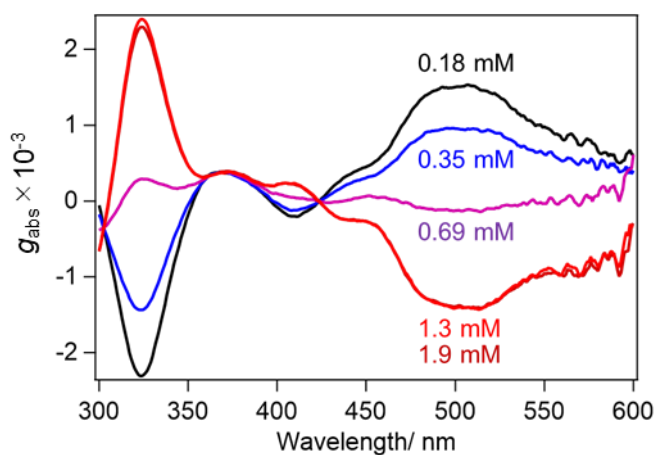


図 3-7 5°C で合成された調製時 NC 濃度の異なる $\text{Ag}_{29}(\text{R-DHLA})_{12}$ の g_{abs} スペクトル (測定サンプルの濃度は約 30 μM)

3-5 $\text{Ag}_{29}(\text{R-DHLA})_x(\text{S-DHLA})_{12-x}$ における光学活性の調製温度・配位子エナンチオ純度依存性

DHLA のエナンチオマー混合組成を変化させた時、DHLA による NC の利き手誘導メカニズムが NC 形成におけるキラリティーの発現をどのように制御するのか、すなわち「Majority rules」が働く実験条件について検討した^{2,3}。 $\text{Ag}_{29}(\text{DHLA})_{12}$ は、*R*-, *S*-DHLA の調製時の混合比を変化させながら、10, 25, 60°C で NaBH_4 を加えてそれぞれ調製した¹⁷。具体的には *R*-, *S*-DHLA は 12:0 から 0:12 の間で調製時比率を変化させ、*ee* の値が 1 から -1 の間で 0.17 ずつ変調し、合計 13 サンプルを調製した。次章で詳細を述べるが、*R*-, *S*-DHLA は NC 上にランダムに分布していることが明らかになっており、NC 上でエナンチオマー配位子が自発的に偏る、いわゆるセルフソーティングの可能性は低いと考えられる¹⁷。非ラセミ配位子組成 ($ee \neq 0$) で調製した $\text{Ag}_{29}(\text{R-DHLA})_x(\text{S-DHLA})_{12-x}$ は、 $ee > 0$ (*R*-rich) 及び $ee < 0$ (*S*-rich) の NC では、それぞれ 500 nm 付近に正および負の第 1 コットン効果を示す CD スペクトルを示した (図 3-8)。*R*-rich な条件で調製した $\text{Ag}_{29}(\text{DHLA})_{12}$ の規格化された CD スペクトルは、ほぼ同じスペクトル形状を示した (図 3-8d)。この事実は、250nm 以上の CD スペクトル形状は NC のグローバルキラリティーが大きく反映されており、個々のキラル配位子の影響は無視できることを示唆している。

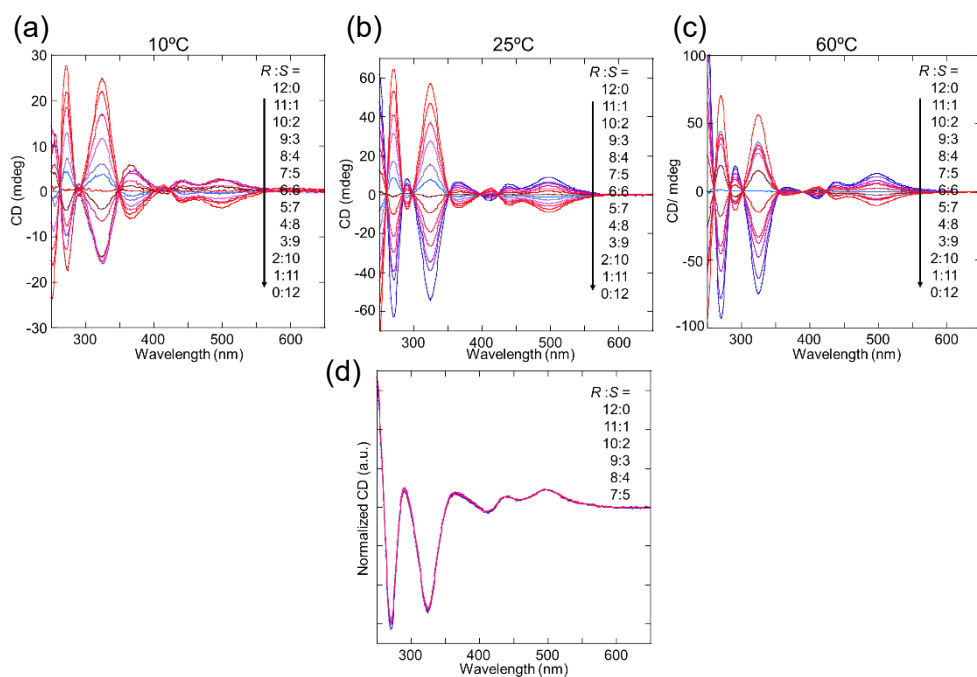


図 3-8 各 *ee* について(a)10, (b)25, (c) 60°C で調製した H_2O 中の $\text{Ag}_{29}(\text{DHLA})_{12}$ の CD スペクトルと(d)*R*-rich 条件下 25°C で調製した $\text{Ag}_{29}(\text{DHLA})_{12}$ の規格化した CD スペクトル

次に、NC の光学活性を g_{abs} 値に換算し、実験的に得られた最大の g_{abs} 値を $|g_{\text{Max}}|$: 1.9×10^{-3} と仮定して、対掌体過剰率 (Handedness excess: he) を推定した¹。25°C で調製した NC では、 g_{abs} 値と ee 値の間に見かけ上の直線関係が得られたことは、当グループからの以前の報告と一致した¹⁵。しかし、 ee に対する he の傾きは、比例関係を仮定した場合の理想的な傾き (図 3-9 の点線) に比べて緩やかであり、キラリティーの抑制効果が示唆された。また、10°C では利き手誘導力がさらに抑制され、この温度での NC 形成において熱力学的過程の寄与が著しく小さいことが確認された。また、先述の NC-NC 相互作用を通じたキラルテンプレート効果も考慮すると低温でのより大きなキラリティー抑制現象に寄与している可能性がある。一方で、60°C で調製した NC ではプロットの形状がシグモイド状に変化しており、キラリティーの増幅、すなわち「Majority rules」効果が発現していることが明らかになった。また、 $-0.83 < ee < 0.83$ の範囲の $|he|$ は、理想的な傾きよりも大きい傾向を示した。これは調製温度を高くすることで、熱力学的な制御の寄与が大きくなり、DHLLA の利き手誘導力の強さが強調された結果であると考えられる。また、エナンチオピュアな配位子組成 ($ee = \pm 1$) の NC において 60°C で加熱しているにも関わらず $|he|$ の値が 1 より小さい値を示した。これは、高温下でも速度論過程の寄与が無視できないことと対掌性反転の活性化障壁が比較的高いことが考えられる。以上のことから、調製温度を上げると、熱力学的制御の寄与が大きくなり、DHLLA の利き手誘導力が増強される傾向が明らかになった。なお、同一 NC 内の 4 つの $\text{Ag}(\text{DHLLA})_3$ ユニットは、DHLLA の R, S に関わらず、左右いずれかの同じ配位子配向を有している (図 3-1)。AC-NC と C-NC は、Ag 原子を中心としてそれぞれ左回りと右回りの配向を持つ。両配向間の相対的な安定性は、 $\text{Ag}(\text{DHLLA})_3$ ユニット中の DHLLA のエナンチオマー組成に依存するはずである。 $\text{Ag}(\text{DHLLA})_3$ ユニットでは $R:S$ 比が 3:0, 2:1, 1:2, 0:3 の組み合わせが考えられ、3:0, 2:1 は熱力学的に左巻きを好み、1:2, 0:3 は右巻きを好むと思われる。この主要な配位子キラリティーが NC キラリティーを多数決によって決定するという仮説は、 $\text{Ag}(\text{DHLLA})_3$ ユニット内の組成が $R:S$ の存在比に依存することから、「majority rules」を発現する根拠となり得る¹⁷。しかし、いずれの $R:S$ 比においても AC-NC と C-NC 間のエネルギー差は本質的に小さいため、わずかながらキラリティーが増幅される結果になったと考えられる。

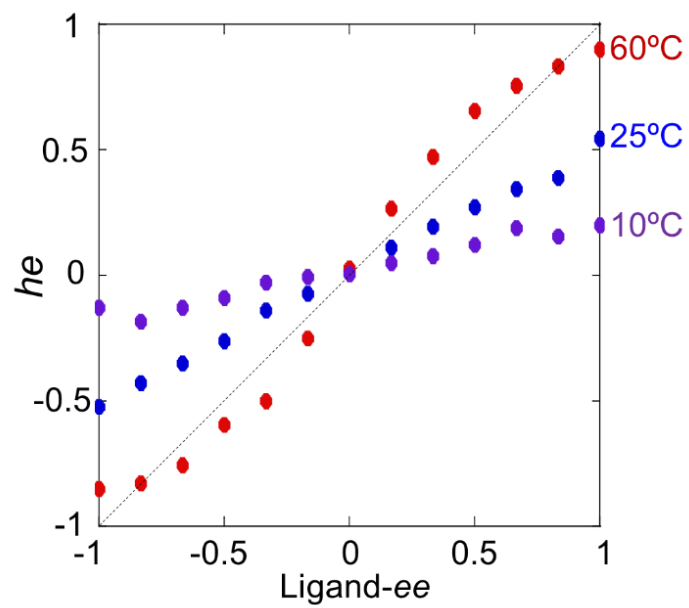


図 3-9 10, 25, 60°C で調製した H₂O 中の Ag₂₉(R-DHLA)_x(S-DHLA)_{12-x} の ee に対する he のプロット

3-6 熱誘起対掌性反転と反転における活性化エネルギー算出

5°CでNaBH₄により再構成したNCサンプルはほぼ等量のC-NCとAC-NCを含んでいる(図3-5, 3-6)。この、Ag₂₉(R-DHLA)₁₂について、45~60°Cの範囲で加熱処理を行った(図3-10a)。この処理によって熱力学的に準安定なC-NCの対掌性反転を誘発し、より熱力学的に安定なAC-NCの割合を増加させた。加熱処理中の吸収スペクトルはごくわずかな変化のみ示し、Ag₂₉(R-DHLA)₁₂の基本的な構造と組成を保っていることを示唆している(図3-11)。そこで、NaBH₄を用いずに様々な温度で加熱した際の g_{abs} 値の変化について速度論解析を行った結果、速度論的過程を含むことなく、対掌性反転の見かけの活性化障壁を推定することができた²⁵。まず、再生したNC溶液を45, 50, 55, 60°Cで加熱すると、500 nmにおける第一コットン効果のCD振幅が回復し、AC-NCが熱力学的に安定な状態であることが確認された。また、加熱温度が高いほど、 g_{abs} 値は急速な回復傾向を示した(図3-10a)。 g_{abs} 値の変化から各温度におけるC-NCからAC-NCへの見かけの速度定数 k を算出した(図3-10)²⁵。 k の導出は以下の計算式によって行われた。また、実際の対掌性反転過程は後述の通り、遊離DHLAが関与する配位子交換を伴って起きていると考えられるが、系中に大過剰・一定量のDHLAが存在するため、NCの内部構造変換(1分子反応)と仮定した。

C-NCからAC-NCへの対掌性反転は1分子反応を仮定した時、速度式は以下のように表される。



$$\frac{d[C-NC]}{dt} = -k[C-NC] \quad (3-4)$$

$$\int_0^{[C-NC]} \frac{d[C-NC]}{[C-NC]} = -k \int_0^t dt \quad (3-5)$$

$$\ln[C-NC] - \ln[C-NC]_0 = -kt \quad (3-6)$$

NCの初期濃度は C_0 として以下のように表される。

$$C_0 = [C-NC]_0 + [AC-NC]_0 = [C-NC] + [AC-NC] \quad (3-7)$$

he は、利き手過剰率として以下のように表される。

$$he = \frac{[AC-NC] - [C-NC]}{[C-NC] + [AC-NC]} = \frac{C_0 - 2[C-NC]}{C_0} \quad (3-8)$$

式(3-6)より、 $[C-NC] = [C-NC]_0 e^{-kt}$ と表されるので、式(3-8)に代入、整理した。

$$\ln(1 - he) = -kt + \ln\left(\frac{2[C-NC]_0}{C_0}\right) \quad (3-9)$$

式(3-5)に基づいて $\ln(1-he)$ を時間に対してプロットし(図3-10b)、傾きとして得られた各温度の速度定数(k)はArrhenius型の温度依存性を示した(図3-10c)。ここからArrheniusプロットを解析した結果、活性化エネルギー(E_a^\ddagger)は $26.1 \pm 1.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ と推定された(表3-1)。

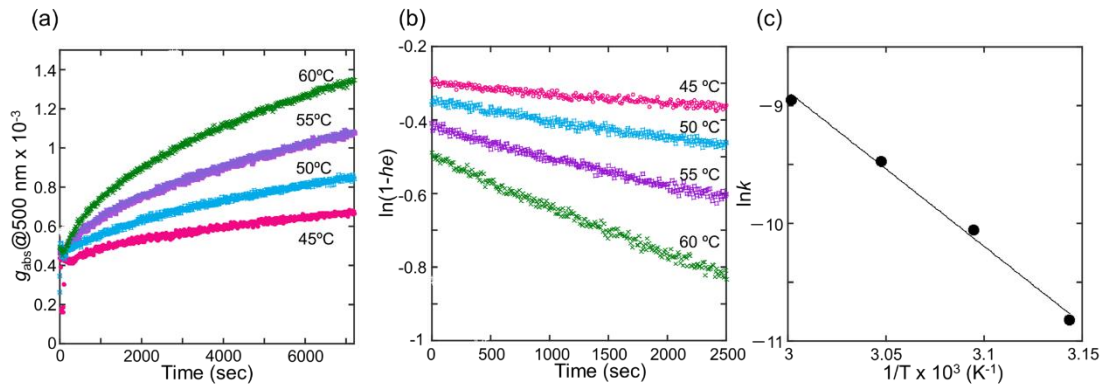


図 3-10 (a)5°Cで再生された $\text{Ag}_{29}(\text{R-DHLA})_{12}$ の様々な温度での加熱処理による g_{abs} の経時変化 (b)加熱時間に対する $\ln(1-he)$ の経時変化 (c) $\text{Ag}_{29}(\text{R-DHLA})_{12}$ の対掌体反転における Arrhenius プロット

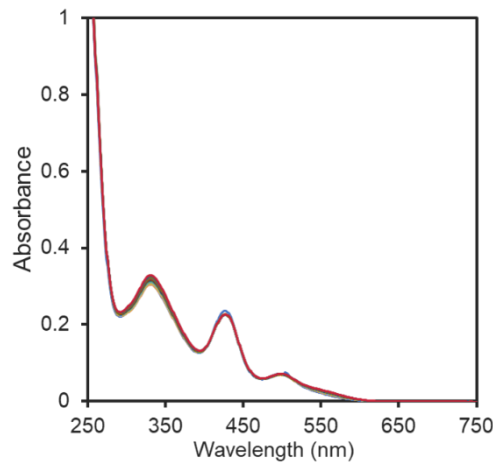


図 3-11 5°C で再生された $\text{Ag}_{29}(\text{R-DHLA})_{12}$ の加熱操作(3000 秒@60°C)による吸収スペクトルの変化

表 3-1 C-NC から AC-NC の対掌性反転反応の活性化パラメータ

E_a^a (kcal mol ⁻¹)	$A^{a,b}$ (s ⁻¹)	ΔH^\ddagger^c (kcal mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger^c (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	$\Delta G^\ddagger^{c,d}$ (kcal mol ⁻¹)
26.1	1.9×10^{13}	24.9	-1.9	25.5

^aArrhenius プロットより導出

^b頻度因子

^cEyring-Polanyi プロットより導出

^d25°C として算出

この値は、本質的なキラリティーを有する Au₃₈ NC の反転現象で報告されている値とよく似ており²⁵、Au NC 系と Ag NC 系における金属-チオラート結合および金属-金属結合の結合エネルギーの違いに由来していると考えられる。例えば、DHLLA は NC 上に二座で結合しているのに対し、Au₃₈ NC 上のチオラート分子は単座である。このことから、Ag NC では Ag-S および Ag-Ag の相互作用が Au-S, Au-Au と比較して弱い²⁶、二座配位子で安定化した NC であっても、対掌性反転のエネルギー障壁が抑制された可能性がある。また、過剰な R-DHLLA を除去する精製プロセスを施すと、加熱による Ag NC の劣化が加速される²⁰。したがって、NC 表面の R-DHLLA と溶液中で遊離した R-DHLLA の配位子交換が熱的に活性化された対掌性反転に重要な役割を果たしていると考えられる²⁷。最近、本現象に類似したラセミ化に伴うキラリティー反転を示す Au₃₈ NC において、NC 表面上の Au-thiolate オリゴマーであるステーブル構造の再配列機構が考察されており、Au-S 結合の切断を必要としないスライド機構が提案された²⁸。これは Au-S の結合エネルギーと比較して活性化障壁が低く見積もられていることと、初期状態に対する遷移状態の取り得る配位子の配置を示す尺度として考えられている活性化エントロピー(ΔS[‡])が 0 に近い値を示していることから遷移状態で配位子が完全に解離しないキラリティー反転機構として考えられた²⁵。そこで本系においても同様に、得られた速度定数 *k* について Eyring-Polanyi 式 (図 3-12, 式 3-6) を適用し、活性化パラメータとして活性化エンタルピー(ΔH[‡])、ΔS[‡]、自由エネルギー(ΔG[‡])を推定した (表 3-1)。Eyring-Polanyi 式は以下に示す式 (3-6) のように表される。

$$\ln\left(\frac{kh}{T k_B}\right) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (3-10)$$

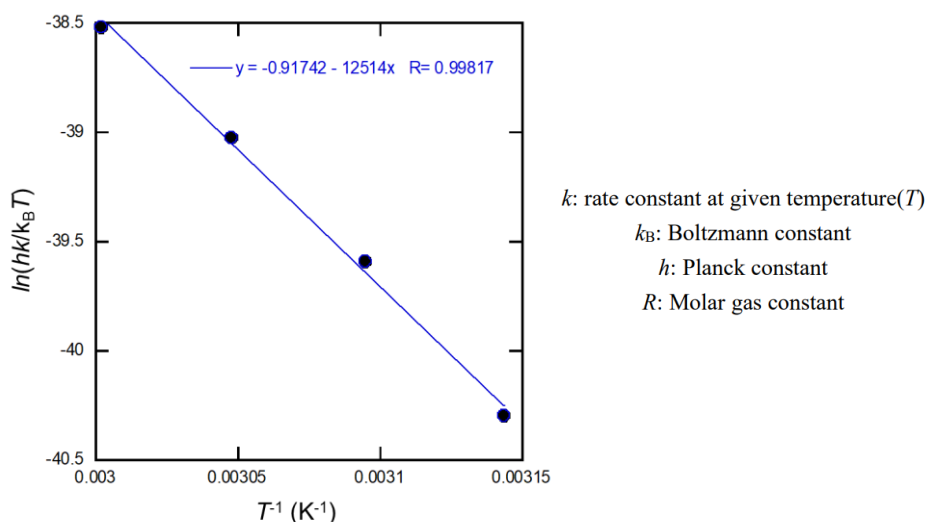


図 3-12 C-NC から AC-NC の利き手反転反応における Eyring-Polanyi 式による解析

ΔH^\ddagger は、Arrhenius プロットで得られた活性化障壁 (E_a) に近い値で得られた。また、 ΔS^\ddagger の寄与がわずかに認められ、負の値 ($-1.8 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) を示した。 ΔS^\ddagger の減少は、遊離の DHLA が配位子交換により、NC 表面に束縛されることに対応すると考えられ、これらのことから NC の対掌性反転は、遊離した DHLA が関与する配位子交換プロセスで進行したことが強く示唆された。この仮説の場合、キラリティー反転が NC と遊離配位子によるため先述した一分子反応としての仮定に矛盾するが、遊離配位子は系中に大過剰存在するため、定数とみなすことが出来る。また、配位子のピボット回転による配位子反転機構も考えられるが、その場合、配位子が反転前の反対方向を向くことになり、配位子間の立体反発が大きくなることが予想される (図 3-14) ¹。よって、対掌性反転過程では Ag_{29} NC の表面 Ag-S 結合の解離、再結合を伴う配位子交換が必要であると考えられる ²⁷。

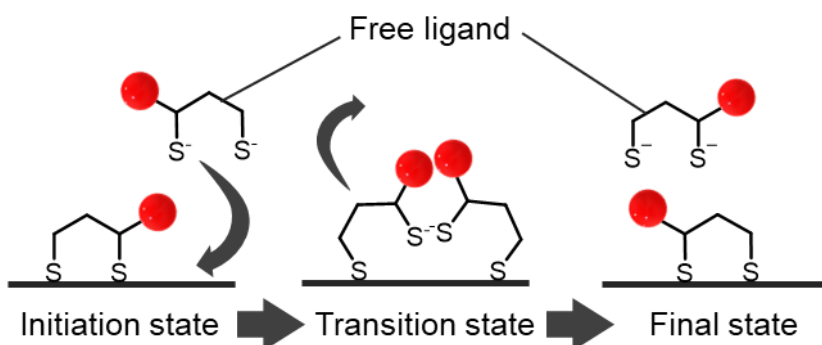


図 3-13 $\text{Ag}(\text{dithiolate})_3$ ユニットにおける遊離配位子を介した利き手反転の模式図。遊離配位子が遷移状態 (図中央) で結合することで配位子の自由度が系全体として低下し、 ΔS^\ddagger が負の値を取るようにになると考えられる。

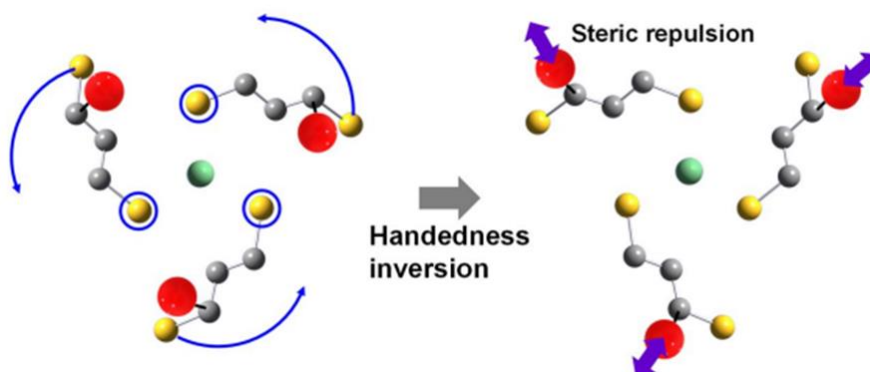


図 3-14 $\text{Ag}(\text{dithiolate})_3$ ユニットにおける配位子のピボット回転による利き手反転の模式図

3-7 $\text{Ag}_{29}(\text{R-DHLA})_{12}$ の対掌性決定機構の提案

上述の温度依存性を示す実験結果に基づいて、ここでは、 $\text{Ag}_{29}(\text{R-DHLA})_{12}$ の形成における利き手誘導機構を提案する (図 3-14)。 AgNO_3 と R-DHLA の溶液に NaBH_4 を添加すると、急速に核生成と成長が進み、大きな銀ナノ粒子(NP)が形成され黒色不透明溶液になった¹⁸。この段階では、NP は光学活性を持たず、吸収スペクトルの全領域で幅広い光吸収を示した (図 3-15a)。次にサイズ収束またはエッチング処理を経て、 Ag_{29} NC が得られる。NP からのサイズ収束過程で、 $\text{Ag}_{29}(\text{DHLA})_{12}$ に特徴的な CD プロファイルが検出され始める (図 3-15b)。この結果は、 Ag_{29} NC が DHLA の存在下で他の組成との混合物ではなく、排他的に形成されるという報告と一致している¹⁸。サイズ収束過程は NC 形成における実質的な対掌体選択過程と考えられるが、その遷移状態において、 AC-NC と C-NC の形成に必要な活性化エネルギーの差 (それぞれ $\Delta G_{\text{AC}}^\ddagger$ と $\Delta G_{\text{C}}^\ddagger$) は小さいと考えられる。そのため、熱力学支配性の低い低温条件では、速度論的に捕捉された構造として準安定な C-NC の割合が増加する。言い換えれば、 R-DHLA の持つ利き手誘導力は、速度論制御下の合成プロセスではあまり機能しなかったと考えられる。また、DHLA のカルボキシ基は、NC 表面の Ag 原子に配位することで Ag_{29} NC の安定化に優位な役割を果たしていると考えられている^{1,17}。この配位において、NC 表面上の R-DHLA の右巻きおよび左巻きの配置は僅かなエネルギー差を生じ、その結果、 C-NC よりも安定な AC-NC が形成されることになる。したがって、DHLA の配向性は、立体的な効果 (立体障害) によらず、 $\text{Ag}(\text{ligand})_3$ ユニット中の中心 Ag 原子へのカルボキシ基のアクセス性に由来するものであると考えられる。ただし、NC が形成された後でも、強力な還元剤 (NaBH_4) による DHLA の交換と表面の再配列が頻繁に行われることで速度論支配的な対掌体交換が誘発される可能性は考慮すべきであり、これは速度論支配で起こる。 NaBH_4 非存在下では、 100 kJ mol^{-1} を超える大きなエネルギー障壁により、 C-NC は速度論的に閉じ込められた状態として安定化され、熱力学的に安定な AC-NC への対掌性反転には 40°C 以上の加熱操作が必要となる (図 3-14)。

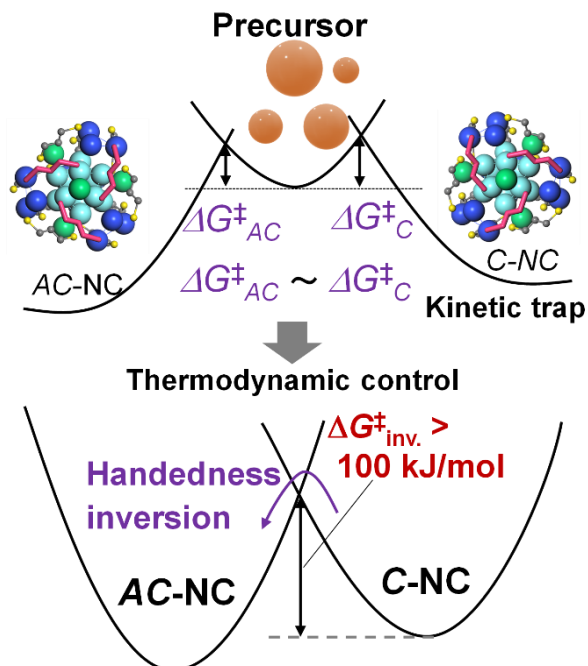


図 3-15 $\text{Ag}_{29}(\text{R-DHLA})_{12}$ の形成におけるエネルギーダイアグラム

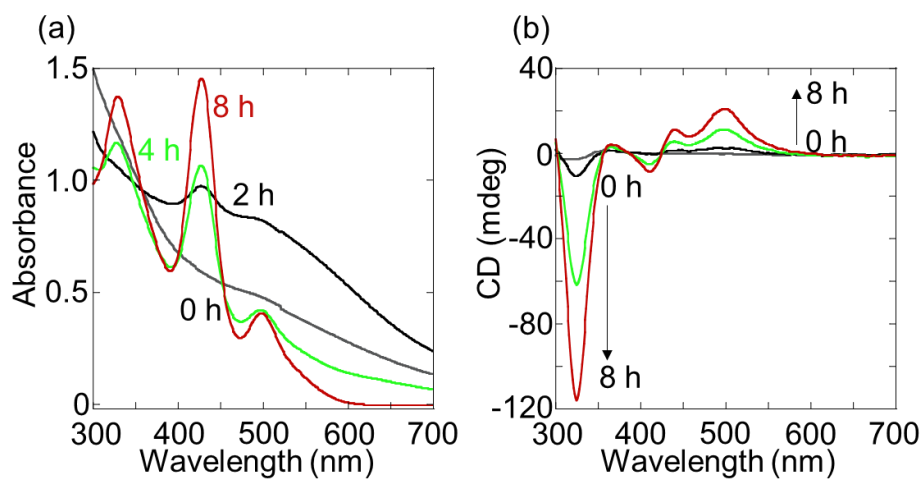


図 3-16 室温下での $\text{Ag}_{29}(\text{R-DHLA})_{12}$ の形成における(a)吸収スペクトルと(b)CD スペクトルの経時変化

3-8 結論

本研究では、本質的に非対称な原子配列を持つ Ag_{29} NC の形成において、キラルな配位子である DHLA の利き手誘導力を評価した。DHLA のキラリティーは、調製温度によってその働きに変化が見られ、低温下での速度論的に制御されたプロセスではほとんど影響を与えないが、高温化の熱力学的に制御されたプロセスでは、利き手反転を含めて顕著な影響を与えた。どちらか一方のエナンチオマーNCをより選択的に形成するには、実質的な対掌性選択プロセスである NC 形成の遷移状態において作用するような利き手誘導機構の導入が必要である。一方、本章で得られた NC におけるキラリティー誘導のエネルギーランドスケープは、非対称 NC システムにおけるダイナミックなキラリティー制御に重要な知見を与えた。

参考文献

- 1 H. Yoshida, M. Ehara, U. D. Priyakumar, T. Kawai and T. Nakashima, *Chem. Sci.*, **2020**, *11*, 2394–2400
- 2 M. M. Green, B. A. Garetz, B. Munoz, H. Chang, S. Hoke and R. G. Cooks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 4181–4182
- 3 J. van Gestel, A. R. Palmans, B. Titulaer, J. A. Vekemans and E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 5490–5494
- 4 M. Liu, L. Zhang and T. Wang, *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 7304–7397
- 5 E. Yashima, N. Ousaka, D. Taura, K. Shimomura, T. Ikai and K. Maeda, *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 13752–13990
- 6 S. Knoppe, R. Azoulay, A. Dass and T. Bürgi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 20302–20305
- 7 Y. Wang, B. Nieto-Ortega and T. Bürgi, *Nat. Commun.*, **2020**, *11*, 4562
- 8 S. Takano and T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2016**, *7*, 4509–4513
- 9 S. Li, X. S. Du, B. Li, J. Y. Wang, G. P. Li, G. G. Gao and S. Q. Zang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 594–597
- 10 B. Li, Y. J. Kong, S. Li, X. F. Liu, P. Luo and S. Q. Zang, *Part. Part. Syst. Charact.*, **2019**, *36*, 1900069
- 11 Z. Han, X. Y. Dong, P. Luo, S. Li, Z. Y. Wang, S. Q. Zang and T. C. W. Mak, *Sci. Adv.*, **2020**, *6*, eaay0107
- 12 Y. Yang, Q. Zhang, Z. J. Guan, Z. A. Nan, J. Q. Wang, T. Jia and W. W. Zhan, *Inorg. Chem.*, **2019**, *58*, 3670–3675
- 13 Y. Shichibu, Y. Ogawa, M. Sugiuchi and K. Konishi, *Nanoscale Adv.*, **2021**, *3*, 1005–1011
- 14 M. Sugiuchi, Y. Shichibu and K. Konishi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 7855–7859
- 15 J. Kumar, T. Kawai and T. Nakashima, *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 1269–1272
- 16 B. Adhikari and A. Banerjee, *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, 4364–4371
- 17 H. Yoshida, J. Kumar, M. Ehara, Y. Okajima, F. Asanoma, T. Kawai and T. Nakashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2020**, *93*, 834–840
- 18 M. van der Linden, A. J., van Bunningen, M. U. Delgado-Jaime, B. Detlefs, P. Glatzel, A. Longo and F. M. F. de Groot, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, *122*, 28351–28361
- 19 I. Russier-Antoine, F. Bertorelle, R. Hamouda, D. Rayane, P. Dugourd, Z. Sanader, V. Bonacic-Koutecky, P. F. Brevet and R. Antoine, *Nanoscale*, **2016**, *8*, 2892–2898
- 20 M. van der Linden, A. Barendregt, A. J. van Bunningen, P. T. Chin, D. Thies-Weesie, F. M. de Groot and A. Meijerink, *Nanoscale*, **2016**, *8*, 19901–19909
- 21 L. G. AbdulHalim, M. S., Bootharaju, Q. Tang, S. D. Gobbo, R. G. AbdulHalim, M. Eddaoudi, D. E. Jiang and O. M. Bakr, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 11970–11975

- 22 Y. Zeng, S. Havenridge, M. Gharib, A. Baksi, K. Weerawardene, A. R. Ziefuss, C. Strelow, C. Rehbock, A. Mews and S. Barcikowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143, 9405–9414
- 23 Z. Wu, M. A. MacDonald, J. Chen, P. Zhang and R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 9670–9673
- 24 H. Jedrzejewska and A. Szumna, *Chem. Rev.*, **2017**, 117, 4863–4899
- 25 S. Knoppe, I. Dolamic and T. Bürgi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 13114–13120
- 26 T. Udayabhaskararao and T. Pradeep, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2013**, 4, 1553–1564
- 27 L. Tang, X. Kang, X. Wang, X. Zhang, X. Yuan and S. Wang, *Inorg. Chem.*, **2021**, 60, 3037–3045
- 28 S. Malola and H. Häkkinen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141, 6006–6012

第 4 章 非対称構造を有する Ag₂₉ ナノクラスターの光学特性におけるキラル配位子のエナンチオ組成の影響

4-1 背景

一般にエナンチオマーの関係にある一対のキラル分子は、単分散状態では基本的に同一の物理化学的特性を示す。しかし、エナンチオマーが他のキラル分子と相互作用すると、ジアステレオマー相互作用によるエネルギー差が生じる。ジアステレオマー集合体は、単分散しているキラル分子と異なる分子秩序や充填構造を伴うため¹、キャリア移動度^{2,5}、光電変換性能⁶、機械的特性⁷、エネルギー伝達効率⁸などの物理化学的特性に影響を及ぼすことが知られている。このため、エナンチオマー組成はキラル分子の集合系において構造や機能を決定づける重要な因子の一つである。

一方で、NC の発光特性に影響を与える因子について議論されており、シェル構造の剛直性が NC の発光に影響を与えていると考えられている¹⁸⁻²²。例えば、[PtAg₂₈(BDT)₁₂(TPP)₄]⁴⁺ のカウンターカチオンとして、バルキーな長鎖アルキルアンモニウムを用いることで NC の露出した表面を効果的に覆い、TPP の回転運動を抑制することによって発光を増強することが知られている¹⁹。

これまでに報告されたキラルな配位子を持つ NC は、エナンチオピュアな配位子組成、またはラセミ組成を用いて調製されていた。キラル配位子に保護された NC の表面は、配位子の自己組織化プラットフォームとして集合系を構築している。これまでにキラル配位子間の相互作用や配位子配向がシェル構造構築において重要な役割を果たしていることを解明してきたが¹⁷、キラル配位子間相互作用が NC の物理化学的特性に影響を与える可能性は考慮してこなかった。そこで本章では、高い発光特性を有する Ag₂₉(DHLLA)₁₂ の配位子組成を調節した Ag₂₉(*R*-DHLLA)_{*x*}(*S*-DHLLA)_{12-*x*} を合成した³⁰⁻³⁴。さらに、光学特性に及ぼすエナンチオマー配位子組成の影響について基本的な光学特性を比較し、発光特性に及ぼす影響を評価することを目的とした。

4-2 実験

4-2-1 試薬

試薬は下記の会社から購入した。*(R)*-、*(S)*- α -リボ酸はそれぞれ Ag NC の合成に使用する前に、エタノールで再結晶して精製した。その他の試薬は精製せずに使用した。水は脱イオン

水を使用した。

硝酸銀(AgNO_3) 富士フイルム和光純薬工業株式会社

(*R*)- α -Lipoic acid(*R*-LA) Aldrich Co.

(*S*)- α -Lipoic acid(*S*-LA) Aldrich Co.

Sodium Borohydride(NaBH_4) 富士フイルム和光純薬株式会社

4-2-2 分析装置

JASCO V-670 紫外可視吸収分光光度計 日本分光株式会社製

Hitachi F-7000 蛍光分光光度計 株式会社日立製作所製

Hamamatsu C9920-02 ($\lambda_{\text{PL}} < 800 \text{ nm}$) 発光量子収率 浜松ホトニクス株式会社製

Hamamatsu C4334 ストリークスコープ 浜松ホトニクス株式会社製

Hamamatsu C4780 ピコ秒蛍光測定装置 浜松ホトニクス株式会社製

Coherent Verdi Nd:YVO4 ($\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$) レーザーモジュール Coherent Inc.

Coherent PulseSwitch キャビティダンパー Coherent Inc.

Coherent Mira-900 Ti:Sapphire レーザーシステム Coherent Inc.

Horiba Jovin Yvon Fluorolog-3 spectrofluorometer (Model : FL3-11-NIR) 近赤外分光光度計
株式会社堀場製作所製

NMR 測定では、遊離の DHLA を可能な限り除去するために、貧溶媒としてアセトンを用いて沈殿-再分散のサイクルを繰り返して NC サンプルを精製した。実験には JEOL NOESY の標準的な設定を用い、緩和時間とミキシングタイムをそれぞれ 1.5 秒と 0.5 秒とし、スキャン数を 32 とした。

4-2-3 合成

$\text{Ag}_{29}(\text{DHLA})_{12}$ の合成は第 3 章と同様の手順で、室温で行った⁹。 $\text{Ag}_{29}(\text{R-DHLA})_x(\text{S-DHLA})_{12-x}$ の合成においては、*R*-DHLA と *S*-DHLA の割合を配位子の総量である 10 mg ($5.0 \times 10^{-5} \text{ mol}$) 以内で変更した。

4-3 光学特性における配位子のエナンチオ組成依存性

配位子のエナンチオマー組成を変えて調製した全ての試料は、文献で報告されているものと同じ構造の吸収バンドを持つ非常に類似した吸収プロファイルを示した(図 4-1a)¹¹⁻¹⁴。このことから、第 3 章と同様、配位子のエナンチオ純度に関わらず、 $\text{Ag}_{29}(\text{DHHLA})_{12}$ 組成の選択的な形成が確認された¹⁴。一方、全ての試料は 650 nm 付近に同一の発光ピーク位置を示し(図 4-1b)、これも同一の電子構造を有していることを支持している。発光強度は酸素に敏感であり、発光状態に三重項状態が関与していることが示唆された²⁷⁻²⁹。そのため、発光寿命測定を含む発光測定は、 N_2 バブリングによる脱気操作後に行った。図 4-1c は、 $\text{Ag}_{29}(\text{DHHLA})_{12}$ の絶対発光量子収率 (800 nm 以下の Φ_{PL}) を配位子のエナンチオ純度(エナンチオ過剰率: ee) に対してプロットしたもので、 Φ_{PL} 値が明確な ee 依存性を示している。エナンチオピュアな DHHLA 配位子 ($|ee|=1$) を用いて合成した Ag_{29} NC は、最大の Φ_{PL} 値 (約 13%) を示し、ラセミ体の条件 ($ee=0$) で合成した Ag_{29} NC は、最小の Φ_{PL} 値 (7%) を示した。DHHLA のエナンチオマーの非ラセミ混合物で合成した Ag_{29} NC は、エナンチオピュアとラセミ配位子組成 NC の中間の Φ_{PL} 値を示したが、より大きい $|ee|$ で調製した NC はより高い Φ_{PL} 値を示した。

エナンチオピュアな配位子で調製された Ag_{29} NC の水溶液 ($\text{Ag}_{29}(\text{S-DHHLA})_{12}$ および $\text{Ag}_{29}(\text{R-DHHLA})_{12}$) の等量混合溶液は、個々の溶液と同等の発光量子収率 (Φ_{PL} : 13%) を示した。(赤三角形, 図 4-1c)。すなわち、それぞれの NC 表面における DHHLA のエナンチオ組成は混合前後で変化していないことを示唆している。これに、第 3 章と同様に、合成時の AgNO_3 水溶液と等量の濃度で NaBH_4 を加え、還元再構成プロセスを施すことで、DHHLA の再配向を試みた¹²。この再還元による NC の再生プロセスでは、 $\text{Ag}_{29}(\text{DHHLA})_{12}$ の組成は変化せずに NC が得られたため、吸収プロファイルに変化は見られなかった(図 4-2)。興味深いことに、 NaBH_4 添加により再生された Ag NC は、 NaBH_4 を添加する前に比べて発光強度が著しく低下し、結果として得られた Φ_{PL} : 7% (緑三角, 図 4-1c) は、ラセミ体の DHHLA で調製した NC ($ee=0$) で得られたものと一致した。一方、エナンチオピュアな Ag NC ($ee=1$) を NaBH_4 で単独で再生しても、 Φ_{PL} に変化は見られなかった。この結果は、キラルな DHHLA 配位子を持つ NC の特性について、2つの事実を示唆している。

1つ目は、NC 上の DHHLA のエナンチオマー組成が再構成プロセス後に変化したことである。(R)-, (S)-DHHLA は、 $\text{Ag}_{29}(\text{S-DHHLA})_{12}$ と $\text{Ag}_{29}(\text{R-DHHLA})_{12}$ を等量混合した直後では別々の NC 上に配位していたが、還元剤の添加による NC 再構成後は単一の NC 上に系中の存在比に応じて再分配されたと考えられる。配位子組成と NC の対掌性の組み合わせにおける熱力学的な安定性の違いに関わらず、 NaBH_4 を用いた再生プロセスでは、NC 表面上においてエナンチオマー間で分離した状態になり、いわゆるセルフソーティングは起こっていない。し

たがって、再構成プロセス後は、ラセミ体の DHLA を用いて作製した NC と同様に平均的な組成は、 $\langle \text{Ag}_{29}(\text{R-DHLA})_6(\text{S-DHLA})_6 \rangle$ となると考えられる。これは NaBH_4 での再構成が速度論的に NC を与えるという前章の考察と矛盾しない。

2つ目は、 Φ_{PL} 値が ee 依存性を示していた図 4-1c の結果と併せて、同一の NC 上にヘテロキラルな DHLA が存在することにより、NC の発光特性が低下することである。これについては 4-4 と 4-5 で説明する。

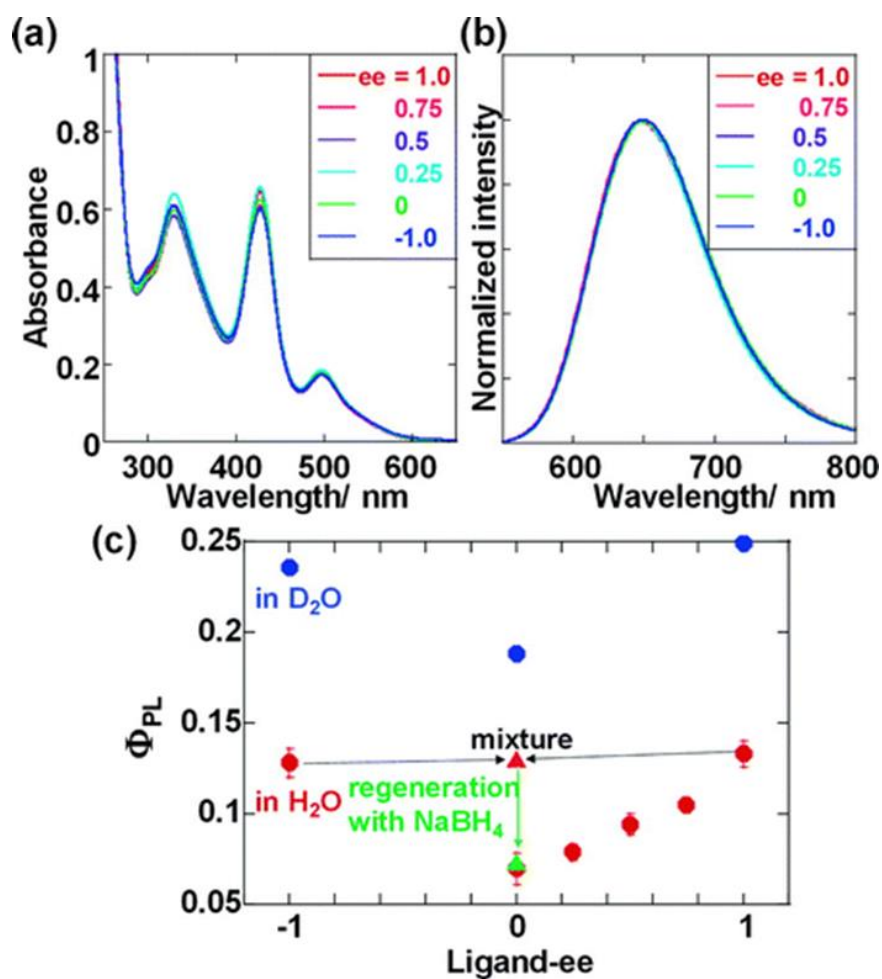


図 4-1 H_2O 中で異なる配位子 ee で合成した $\text{Ag}_{29}(\text{DHLA})_{12}$ の(a)吸収および(b)発光スペクトル(励起波長: 450 nm, 最大発光波長: 650 nm)と(c)発光量子収率(Φ_{PL}) 赤: H_2O , 青: D_2O

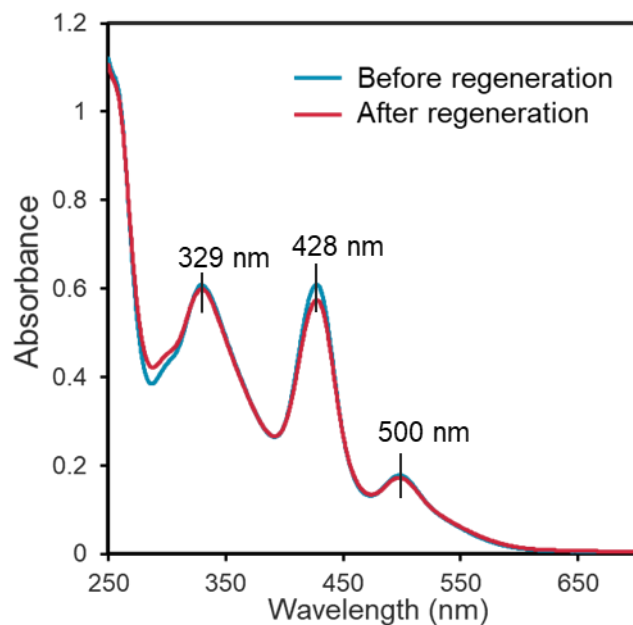


図 4-2 NaBH_4 による $\text{Ag}_{29}(\text{S-DHLA})_{12}$ と $\text{Ag}_{29}(\text{R-DHLA})_{12}$ 等量混合水溶液の再還元前(青)と後(赤)の吸収スペクトル

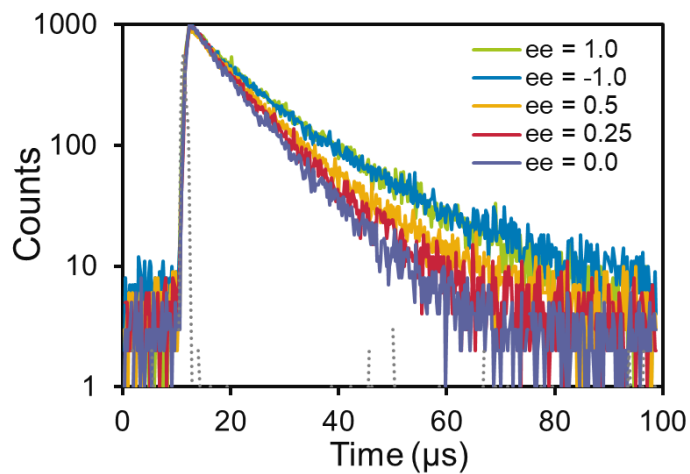


図 4-3 異なる ee で調製された $\text{Ag}_{29}(\text{DHLA})_{12}$ の時間分解発光減衰曲線

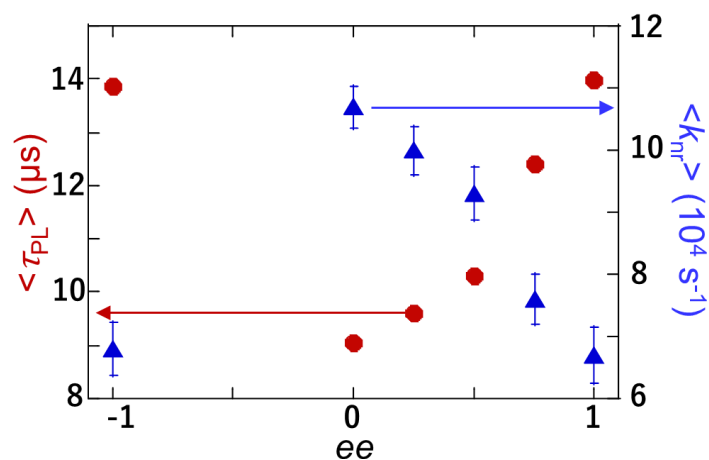


図 4-4 ee に対する $Ag_{29}(DHHLA)_{12}$ の平均寿命($\langle \tau_{PL} \rangle$, 赤)と平均無輻射失活速度定数 ($\langle k_{nr} \rangle$, 青)のプロット

配位子のエナンチオマー組成は NC の発光寿命 (τ_{PL}) に明確な差異を与えた。それぞれの発光減衰曲線は二次の指数関数に従っており (図 4-3)、短寿命成分は $7 \mu s$ 前後、長寿命成分は $20 \mu s$ 前後の時定数を持つ 2 成分の存在を示した。さらに、単純な比較のために、平均寿命 $\langle \tau_{PL} \rangle$ を ee の関数としてプロットした (図 4-4 および表 4-1)。 $Ag_{29}(DHHLA)_{12}$ は $10 \mu s$ 前後の $\langle \tau_{PL} \rangle$ を示し、発光状態への三重項状態の寄与、あるいは励起状態における NC の幾何学的・電子的変化を示している。 $\langle \tau_{PL} \rangle$ は、 Φ_{PL} のデータと同様に、 $|ee|$ の値に依存していた。 Φ_{PL} と $\langle \tau_{PL} \rangle$ のデータから、平均の無輻射失活速度定数 $\langle k_{nr} \rangle$ を推定した。ラセミ体の DHHLA 組成 ($ee=0$) を持つ Ag NC は最大の $\langle k_{nr} \rangle$ ($1.1 \times 10^5 s^{-1}$) を与えたが、エナンチオピュア体の DHHLA を持つ Ag NC は最小の $\langle k_{nr} \rangle$ ($Ag_{29}(R-DHHLA)_{12}$, $Ag_{29}(S-DHHLA)_{12}$ でそれぞれ 6.7×10^4 , $6.8 \times 10^4 s^{-1}$) を示した。金属-チオラートで構成されたステーブル構造を含むシェル構造の振動・構造緩和は、無輻射過程に寄与していると考えられる。エナンチオピュアな DHHLA の組成 ($|ee|$ の値が大きい) で構成された Ag_{29} NC でより小さな $\langle k_{nr} \rangle$ が得られたことは、強固な表面キャッピング層の形成を示唆している。言い換えれば、ラセミ配位子組成を持つ Ag NC は、エナンチオピュアな DHHLA 配位子を持つ Ag NC と比較して、より露出した Ag 原子を有している可能性がある。この仮説は、以下に示す発光特性に対する溶媒の影響によって支持された。 D_2O 中における Ag NC の Φ_{PL} について、 H_2O 中で測定した値と比較して、エナンチオピュア、ラセミ体組成を有する NC 間で明確な違いが観察された。ラセミ体の DHHLA を用いた Ag NC の Φ_{PL} は、 H_2O 中の 7% から D_2O 中の 19% へと 2.7 倍もの増加を示し (図 4-1c)、これはエナンチオピュアな Ag NC の Φ_{PL} (約 1.8 倍) よりも明らかに高い。これらのサンプルの D_2O 中における Φ_{PL} の増加は、ランタノイドの発光と同様に、水の高エネルギー振動モード (O-H) と励起状態の相互作用が発光消光プロセスの一部である可能

性を示唆している³¹。つまり、ラセミ組成を有する Ag₂₉ NC で観察された D₂O 中におけるより顕著な Φ_{PL} の増加は、エナンチオピュア組成の NC と比較して、溶媒分子と NC コアとの間で、より顕著な相互作用があることを示している。また、D₂O では H₂O 中と比較して、 Φ_{PL} の増加に伴い、 $\langle\tau_{\text{PL}}\rangle$ が増加し、 $\langle k_{\text{nr}}\rangle$ が減少した (表 4-1)。

表 4-1 発光特性のまとめ

サンプル (<i>ee</i>)	時定数 $\tau_i(\alpha_i)$ (μs)	平均寿命 ^[a] $\langle\tau_{\text{PL}}\rangle(\mu\text{s})$	発光量子収率 Φ_{PL}	発光速度定数 $\langle k_{\text{r}}\rangle$ ^[b] (s^{-1})	無輻射失活速度定数 $\langle k_{\text{nr}}\rangle$ ^[c] (s^{-1})
1.0	$\mu_1 = 7.13 (0.67)$ $\mu_2 = 19.2 (0.33)$ $\mu_1 = 9.88(0.64)$ ^[d] $\mu_2 = 21.7 (0.36)$ ^[d]	14.0 16.4 ^[d]	0.13 0.25 ^[d]	9.51×10^3 15.2×10^3 ^[d]	6.20×10^4 4.58×10^4 ^[d]
0.75	$\mu_1 = 7.79(0.91)$ $\mu_2 = 25.8 (0.09)$	12.4	0.11	8.46×10^3	7.21×10^4
0.5	$\mu_1 = 7.59(0.94)$ $\mu_2 = 24.5 (0.06)$	10.3	0.094	9.09×10^3	8.79×10^4
0.25	$\mu_1 = 7.19(0.91)$ $\mu_2 = 19.1(0.09)$	9.60	0.079	8.26×10^3	9.59×10^4
0	$\mu_1 = 6.83 (0.93)$ $\mu_2 = 19.2(0.07)$ $\mu_1 = 9.24(0.64)$ ^[d] $\mu_2 = 18.8 (0.36)$ ^[d]	9.05 14.4 ^[d]	0.070 0.19 ^[d]	7.71×10^3 13.1×10^3 ^[d]	10.3×10^4 5.63×10^4 ^[d]
-1.0	$\mu_1 = 7.61(0.70)$ $\mu_2 = 19.7(0.30)$ $\mu_1 = 8.98(0.62)$ ^[d] $\mu_2 = 21.7 (0.38)$ ^[d]	13.9 16.6 ^[d]	0.128 0.236 ^[d]	9.2×10^3 14.2×10^3 ^[d]	6.29×10^4 4.60×10^4 ^[d]

[a] 平均寿命は右式で算出した。: $\langle\tau\rangle = \sum \alpha_i \times \tau_i^2 / \sum \alpha_i \times \tau_i$.

[b] $\langle k_{\text{r}}\rangle = \Phi / \langle\tau\rangle$

[c] $\langle k_{\text{nr}}\rangle = (1 - \Phi) \langle k_{\text{r}}\rangle / \Phi$

[d] D₂O で測定した値

$\text{Ag}_{29}(\text{DHHLA})_{12}$ は、配位子のエナンチオマー組成にかかわらず、近赤外領域 ($>800 \text{ nm}$) に発光バンド (ショルダー) を示した (図 4-5)。ほとんどの Ag_{29}NC の発光は、 650 nm 付近の強い赤色の発光バンドと共に^{9-14, 21}、より長波長側にショルダーを伴うことが報告されている¹²⁻¹⁴。本章では、この近赤外領域の発光バンドの強度もエナンチオマーの組成に依存することを見出した。エナンチオピュアな DHHLA を用いた AgNC は、両バンドを含む全体の発光強度が大きくなる一方で、メインの発光(650 nm)に対する近赤外領域の相対発光強度はラセミ組成を有する AgNC において、より大きな値を示した(図 4-5)。したがって、推定された k_{nr} には、近赤外発光状態への励起状態の緩和が一部関与していると考えられる。 $\text{Ag}_{29}(\text{DHHLA})_{12}$ の近赤外発光は、配位子によって安定的に被覆されていない表面状態を有する NC 種に由来することが示唆されている¹²⁻¹⁴。つまり、ラセミ体の DHHLA を含む Ag NC の近赤外発光バンドが大きいことは、エナンチオピュアな配位子系を含む NC と比較して、表面構造が不安定であると考えられる。さらに、この近赤外発光バンドは酸素に鋭敏な応答を示した。空気飽和の状態では近赤外発光バンドが消失したことから、 Ag NC の励起状態と酸素分子との相互作用が示唆された (図 4-6)。 1280 nm の一重項酸素発光が観測されないことから、 AgNC の三重項励起状態から酸素へのエネルギー移動の可能性は除外されるが、 Ag NC の酸化や励起状態での電荷移動の可能性が示唆される。

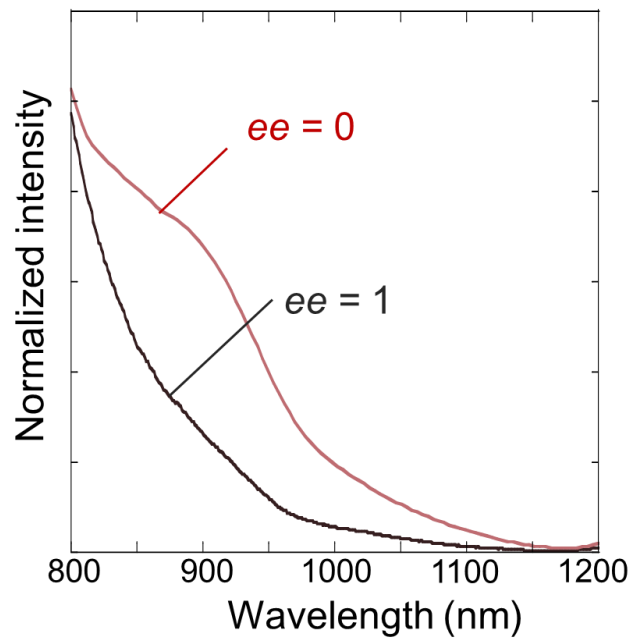


図 4-5 $ee = 0, 1$ で調製された $\text{Ag}_{29}(\text{DHLA})_{12}$ の近赤外領域の発光スペクトル

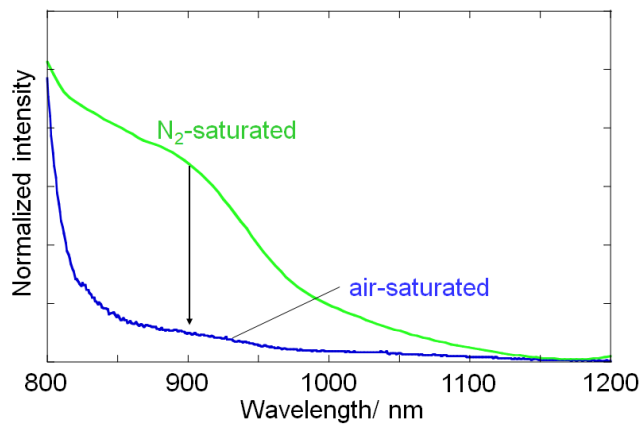


図 4-6 窒素(緑)と空気(青)飽和下における $\text{Ag}_{29}(\text{rac-DHLA})_{12}$ の発光スペクトル

4-4 DFT 計算によるラセミ組成 NC とエナンチオピュア組成 NC の安定性の比較

DFT 計算により、DHHLA でキャップされた Ag NC の構造と安定性を比較するために、ラセミおよびエナンチオピュアの配位子組成を持つ $\text{Ag}_{29}(\text{DHHLA})_{12}$ モデルをそれぞれ構築した。第 1 章から、 Ag_{29} NC は、20 面体の Ag_{13} コアを囲む外殻に固有のキラリティーを持つことが明らかになった¹⁷。より具体的には、NC 表面において、二座配位子が左巻きまたは右巻きのらせん状に配置される (図 4-8)。第 2 章で明らかのように、エナンチオピュアな (*R*)-DHHLA 組成を有する $\text{Ag}_{29}(\text{R-DHHLA})_{12}$ は、右巻き NC (*C*-NC) よりも安定と計算される左巻き NC (*AC*-NC) を形成する¹⁷。DFT 計算の計算コストを削減するために、水素を除去した 4 つの DHHLA と残りの 8 つの配位子に簡略化したキラル配位子として 1,3-butane-dithiolate を用いて、 $[\text{Ag}_{29}(\text{DHHLA})_4(1,3\text{-butane-dithiolate})_8]^{7-}$ の組成で *AC*-NC モデルを作製した。NC は、外殻に 4 つの等価な配位ユニット構造 (Ag-Lig_3 , 図 4-7a, b) を有しているため¹⁷、各 Ag-Lig_3 ユニットに 1 つの DHHLA を割り振ったモデルを設計した (最適化された完全な構造については図 4-7c, d を参照)。*AC*-NC モデルの Ag-Lig_3 ユニットでは、3 つの配位子が左巻きで配向している。ラセミ NC モデルを構築する際に、 Ag-Lig_3 ユニットにおける (*R/S*)-DHHLA および (*R/S*)-1,3-butane-dithiolate は、*R/S* の組成が均等になるように分配した。 Ag-Lig_3 ユニットに非対称構造を持つ C6 位置換 α , γ -propane-dithiolate 誘導体は 2 種類の取り得る配位パターンがある (図 4-8)。*AC*-NC において、*R* 体は、 Ag-Lig_3 ユニットの C6 位の α -thiolate 基が中央の Ag 原子に結合し、*S* 体は C8-thiolate を利用して結合する。これにより、隣接する Ag-Lig_3 ユニットの配位子間の立体障害を最小化する (図 4-8)¹⁷。DHHLA のカルボキシ基は、いずれのモデルにおいても、各 Ag-Lig_3 ユニットにおける中央の Ag 原子に結合しており、 $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_4$ の TPP と同様の役割を果たしていることがわかった^{15,17}。

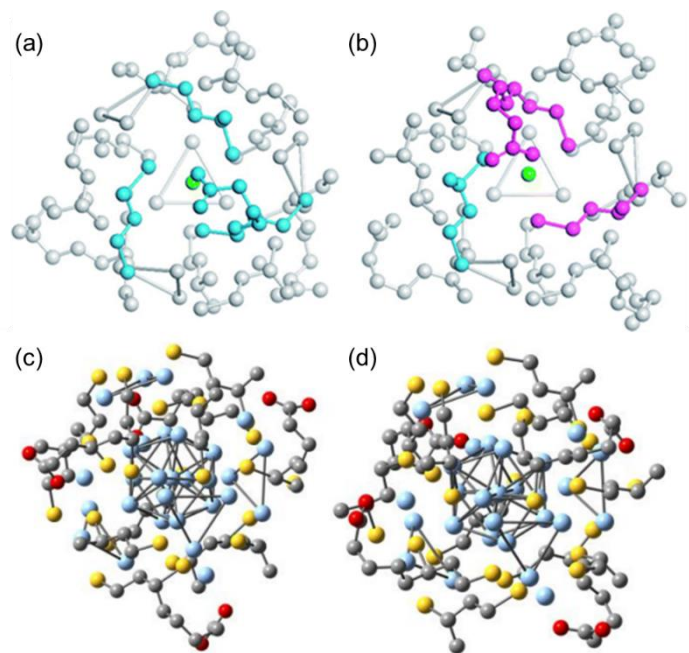


図 4-7 構造最適化した(a) $\text{Ag}_{29}(\text{R-DHLA})_4(\text{R-butane-1, 3-dithiolate})_8$, (b) $\text{Ag}_{29}(\text{R-DHLA})_2(\text{S-DHLA})_2(\text{R-butane-1,3-dithiolate})_4(\text{S-butane-1,3-dithiolate})_4$, (c) $[\text{Ag}_{29}(\text{R-DHLA})_4(\text{R-1, 3-butane-dithiolate})_8]^{7-}$ 及び (d) $[\text{Ag}_{29}(\text{R-DHLA})_2(\text{S-DHLA})_2(\text{R-1, 3-butane-dithiolate})_4(\text{S-1, 3-butane-dithiolate})_4]^{7-}$ のモデル。 Ag_{13} の 20 面体コアと水素原子は省略し、(a)と(b)ではシェル構造の一部である Ag-Lig_3 ユニットの R 体および S 体の配位子はそれぞれ青色または紫色で示した。

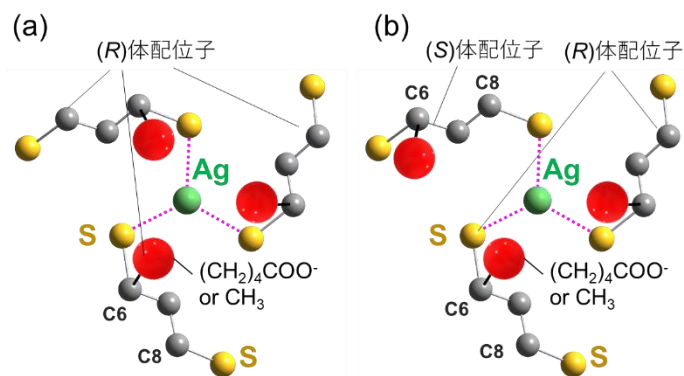


図 4-8 $AC\text{-}NC$ における(a) R 体と(b)ラセミ組成 (R - Lig_2 , S - Lig) で構成された Ag-Lig_3 ユニットの模式図

DFT 計算の結果、ホモキラル(*R* 体のみ)の配位子組成の AC-NC の最適化構造は、それぞれのラセミ配位子組成を用いた AC-NC よりも 7.93 kcal mol⁻¹ 安定であることがわかった。このことからホモキラル組成を有する NC では、全ての配位子が同一の配位方向をとることが予想される。しかし、ラセミ混合系では配位子の結合方向(配向)が *R* 体と *S* 体で反転するため、配位子間の立体的な反発がより頻繁に起こり、NC の安定性が低下する可能性がある。すなわち、配位子間の立体反発のような好ましくない相互作用は、配位子末端のカルボン酸による NC コアのキャッピング効果を低下させ、ラセミ組成の表面において、より NC コアが露出され易くなっている可能性が考えられる。これは Ag₂₉(DHLLA)₁₂ が示した |*ee*| 依存性の発光特性の結果と一致している。また、ラセミ配位子間の立体的な相互作用は、Ag-Lig₃ ユニットの中央 Ag 原子へのカルボキシ基の配位にも影響を及ぼし、短寿命成分の寄与が大きくなると推測できる²¹。

4-5 ^1H NMR による配位子間相互作用の評価

AgNC の表面における配位子間相互作用を調べるために、 ee が 1, 0.5, 0 の AgNC サンプルについて ^1H NMR 測定を行った。NMR 測定では、報告されている手順に従ってサンプルを精製し¹⁶、遊離した DHLA を可能な限り除去した。Ag₂₉(BDT)₁₂(TPP)₄ で用いられている対称構造を持つ 1,3-benzenedithiolate (BDT) と異なり、非対称構造を持つ DHLA 配位子は、前節で述べたように、配位子のキラリティーと NC 利き手の組み合わせによって、2つの異なる結合方向(配向)を取り得る (図 4-8)。このような配位子配向の違いは、NC 表面のエナンチオマー組成に応じてキラル配位子間でジアステレオ相互作用を生じさせ、異なる ^1H NMR パターンを示すようになると考えられた。しかしながら、 ^1H NMR のピークパターンの違いはあまり明確ではなく、識別が困難であった (図 4-9)。

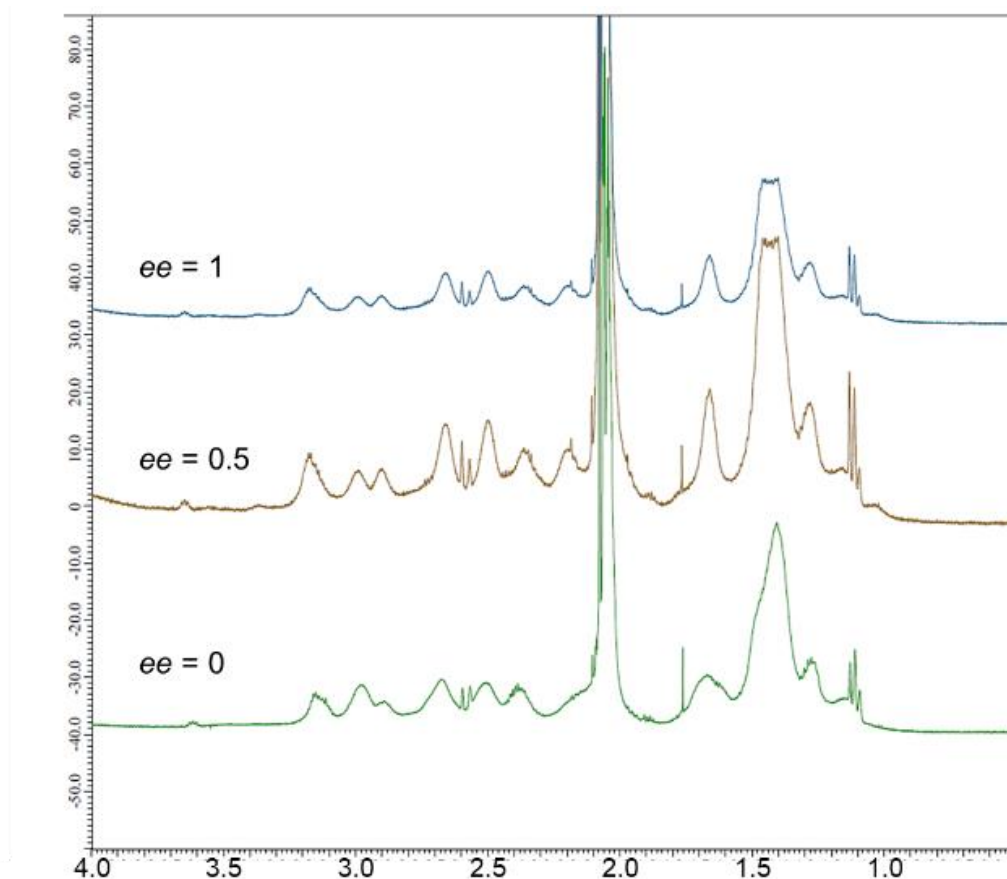


図 4-9 $ee = 1, 0.5, 0$ で調製した Ag₂₉(DHLA)₁₂ の ^1H NMR (600 MHz, D₂O)

そこで明確な比較のために、2D NMR を用いた分析を試みた。特に、核オーバーハウザー効果分光法 (NOESY) により、同一 NC 上で隣接する配位子間の空間において双極子-双極子(スピン結合)相互作用を確認することができ、混合 DHLA 組成の NC における配位子の分布と配置に関する情報を得ることができた³²。NOESY スペクトルに現れるクロスピークは、対応するプロトン (核スピン) が十分に近接 (約 0.5 nm 以下) していることを示しており、配位子内および配位子間の空間的な相互作用の存在を示している³²。一方、ホモキラルな DHLA 組成の NC(図 4-10a, b)とラセミな配位子組成の NC(図 4-10d) では、NOESY チャート上のシグナルパターンが異なることから 4-3 の結果と併せて考慮すると DHLA が NC 表面でセルフソーティングしておらず、ランダムに配位している可能性を支持する結果を得た。NOESY スペクトルにおけるクロスピークの数、 $|ee|=1$ の NC の方がラセミ配位子系のものより明らかに多い。2.1 ppm 以上のシグナルは主にアンカーとなる 1,3-propanedithiolate 部分に帰属でき、2.1 ppm 以下のシグナルは主にカルボキシ基を繋ぐ柔軟なアルキル基に由来する。ホモキラルな配位子を持つ NC は、ほぼ全領域で相関を示した。一方、ラセミ組成の NC においては、2.1 ppm 以下の柔軟な置換基間の相関は比較的保たれていたが、2.1 ppm 以上の相関ピークは、ホモキラル組成の NC に比べて明らかに減少していた。

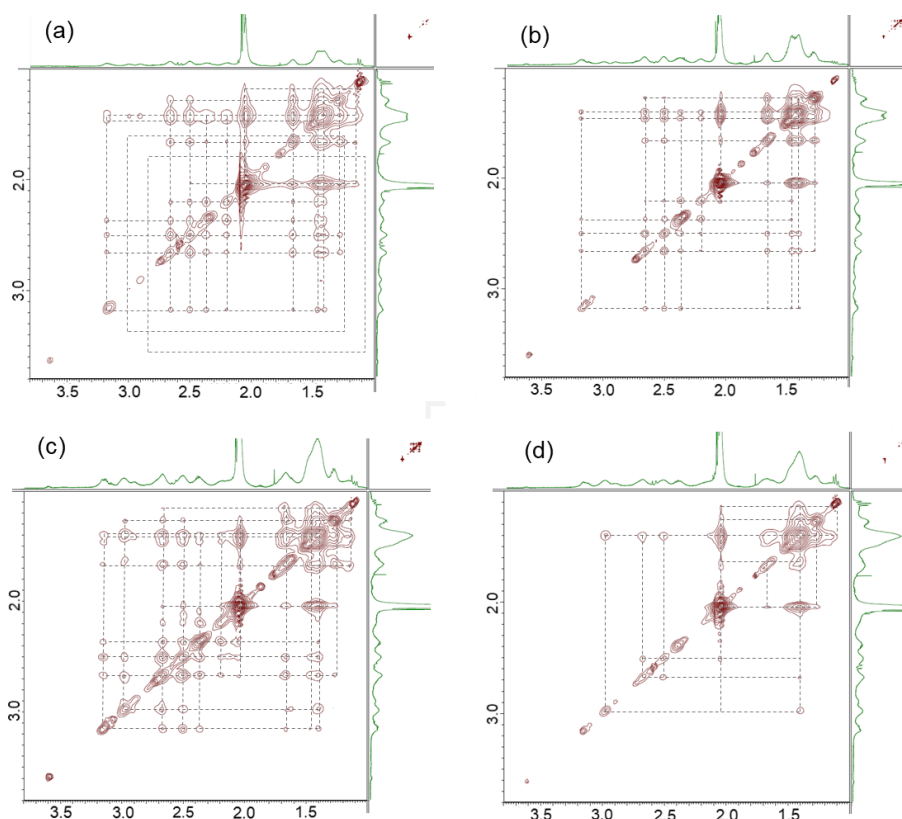


図 4-10 (a) $ee = 1$, (b) $ee = -1$, (c) $ee = 0.5$, (d) $ee = 0$ で調製された $\text{Ag}_{29}(\text{DHLA})_{12}$ の NOESY スペクトル(600 MHz, D_2O)

NC の表面においては、限られた空間に多数の配位子を配置し、互いに接近させるため、原理的には双極子-双極子(スピン結合)相互作用が増加するはずである。しかし、同一の電子環境下にあるプロトン間の相互作用は、同一の化学シフトを与えるため NOE でも識別できない。このことから、ホモキラル配位子系とラセミ配位子系の NC の NOESY チャートの違いは、DFT 計算の項で示唆したように、配位子の結合方向の違いで説明できる。ホモキラルな配位子は、Ag-Lig₃ ユニット内で同一の巻き方向で配向するため、NC 全体でも異方性を示す。Ag-Lig₃ ユニット内の各配位子は、隣接する Ag-Lig₃ ユニット間で背中合わせのように隣り合う配位子を持つ。全ての隣接する配位子ペアは、ホモキラルな配位子組成で構成される NC ではアンチパラレル (head to tail, H-T) の配向を取り、ラセミ DHLA 組成で構成される NC ではパラレル (head to head, H-H) の配向を取る (図 4-11)。H-T 配向においては、アンカーユニットを含むプロトン間が NOE 活性となる。例えば、3.14 ppm の H^a は、隣接する DHLA の H^b, H^c, H^d と相互作用することができる (図 4-11a)。しかし、ラセミ組成の配位子間においては、H-H 配向のため、鏡像的な配置をとる。このため、R/S 間の DHLA ペアにおいて、鏡像関係にあるプロトンは NOE 不活性となり、クロスピークの数が最小となる。このように、NOESY の結果は、エナンチオマー組成に応じて NC 上の DHLA の配向が明確に定義されていることを裏付けるものであり、DFT 計算項で構築したモデルが適切であることを示唆している。さらに、ラセミ配位子組成の NC でみられる H-H 配向をとる配位子対は、ホモキラルな DHLA 組成でみられる H-T 配向よりも顕著な立体障害があると考えられ、ラセミ DHLA 組成からなる NC の安定性が低いことの一因となっていると考えられる。 $|ee| = 0.5$ の NC は、Ag-Lig₃ ユニットにジアステレオマー相互作用とともに H-H、H-T 両方の配向ペアを有しているため、NOESY チャートのクロスピーク数はホモキラルな配位子組成の NC よりも多かった (図 4-10c)。しかし、H-H 配向の配位子対が NC 表面にあることで、ホモキラル組成のものと比較して NC 表面をより不安定にし、NC の発光特性の低下を導く。

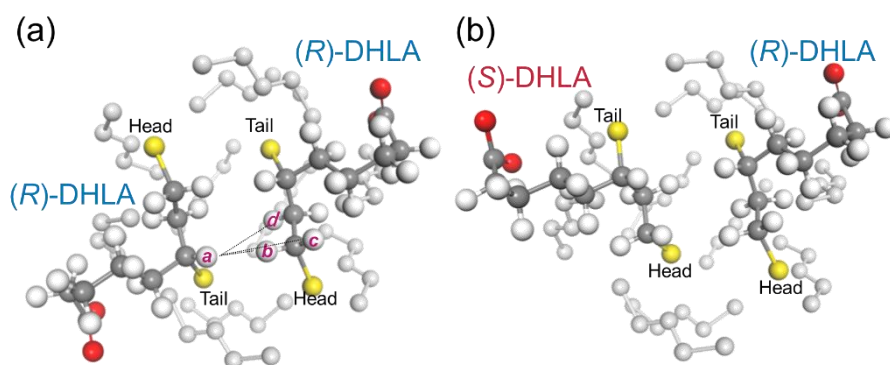


図 4-11 ホモキラルおよびラセミ型配位子組成の NC における(a)アンチパラレル(H-T)配向及び(b)パラレル(H-H)配向の隣接配位子対の模式図

4-6 結論

本章では、 $\text{Ag}_{29}(\text{R-DHLA})_x(\text{S-DHLA})_{12-x}$ の発光特性を指標として物理化学的および構造的
特性に及ぼすキラル配位子のエナンチオ純度 ($|ee|$) の影響を調べた。非対称構造を有する
シェル上のキラルな配位子間の相互作用に由来して、 $|ee|$ に依存した NC の物理化学的特性
をもたらした。 $|ee|$ の値が高い NC は、 $|ee|$ の値が低い NC に比べて、NC コアの保護がより効
果的に行われることで、高い発光効率を得られることが明らかになった。例えば、同一の対
掌性を有する NC 上において、*R* 体と *S* 体の DHLA は反対の結合配向を示す。*R* 体、*S* 体が
共存する低 $|ee|$ 組成の NC においては、反対の配向性を有する *R/S* 体配位子ペア間に、より
大きな立体反発が発生し、NC の表面安定性を低下させることが考察された。

参考文献

- 1 J. R. Brandt, F. Salerno and M. J. Fuchter, *Nat. Rev. Chem.*, **2017**, 1, 0045
- 2 Y. Zhu, N. Gergel, N. Majumdar, L. R. Harriott, J. C. Bean and L. Pu, *Org. Lett.*, **2006**, 8, 355–358
- 3 F. Pop, P. Auban-Senzier, A. Frackowiak, K. Ptaszynski, I. Olejniczak, J. D. Wallis, E. Canadell and N. Avarvari, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 17176–17186
- 4 X. Shang, I. Song, H. Ohtsu, Y. H. Lee, T. Zhao, T. Kojima, J. H. Jung, M. Kawano and J. H. Oh, *Adv. Mater.*, **2017**, 29, 1605828
- 5 T. Hatakeyama, S. Hashimoto, T. Oba and M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 48, 19600–19603
- 6 J. Liu, Y. Zhang, H. Phan, A. Sharenko, P. Moonsin, B. Walker, V. Promarak and T. Q. Nguyen, *Adv. Mater.*, **2013**, 25, 3645–3650.
- 7 M. B. Taraban, Y. Feng, B. Hammouda, L. L. Hyland and Y. B. Yu, *Chem. Mater.*, **2012**, 24, 20, 3998–4003
- 8 R. Sathy, R. Metivier, A. Brosseau, T. Kawai and T. Nakashima, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2018**, 9, 4516–4521
- 9 J. Kumar, T. Kawai and T. Nakashima, *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 1269–1272
- 10 B. Adhikari and A. Banerjee, *Chem. Mater.*, **2010**, 22, 4364–4371
- 11 I. Russier-Antoine, F. Bertorelle, R. Hamouda, D. Rayane, P. Dugourd, Z. Sanader, V. Bonacic-Koutecky, P. F. Brevet and R. Antoine, *Nanoscale*, **2016**, 8, 2892–2898
- 12 M. van der Linden, A. Barendregt, A. J. van Bunningen, P. T. Chin, D. Thies-Weesie, F. M. de Groot and A. Meijerink, *Nanoscale*, **2016**, 8, 19901–19909
- 13 D. M. Black, G. Robles, P. Lopez, S. B. H. Bach, M. Alvarez and R. L. Whetten, *Anal. Chem.*, **2018**, 90, 2010–2017
- 14 M. van der Linden, A. J. van Bunningen, M. U. D. Jaime, B. Detlefs, P. Glatzel, A. Longo and F. M. F. de Groot, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, 122, 28351–28361
- 15 L. G. AbdulHalim, M. S. Bootharaju, Q. Tang, S. Del Gobbo, R. G. AbdulHalim, M. Eddaoudi, D. E. Jiang and O. M. Bakr, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 11970–11975
- 16 P. Lopez, H. H. Lara, S. M. Mullins, D. M. Black, H. M. Ramsower, M. M. Alvarez, T. L. Williams, X. Lopez-Lozano, H.-C. Weissker, A. P. García, I. L. Garzón, B. Demeler, J. L. Lopez-Ribot, M. J. Yacamán and R. L. Whetten, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2018**, 1, 4, 1595–1602
- 17 H. Yoshida, M. Ehara, U. D. Priyakumar, T. Kawai and T. Nakashima, *Chem.*

- Sci.*, **2020**, 11, 2394–2400
- 18 K. Pyo, V. D. Thanthirige, K. Kwak, P. Pandurangan, G. Ramakrishna and D. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 8244–8250
 - 19 M. S. Bootharaju, S. M. Kozlov, Z. Cao, A. Shkurenko, A. M. El-Zohry, O. F. Mohammed, M. Eddaoudi, O. M. Bakr, L. Cavallo and J.M. Basset, *Chem. Mater.*, **2018**, 30, 2719–2725
 - 20 K. L. D. M. Weerawardene, E. B. Guidez and C. M. Aikens, *J. Phys. Chem. C*, **2017**, 121, 15416–15423
 - 21 Y. Niihori, N. Takahashi and M. Mitsui, *J. Phys. Chem. C*, **2020**, 124, 5880–5886
 - 22 X. Kang and M. Zhu, *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, 48, 2422–2457
 - 23 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648
 - 24 P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82, 270
 - 25 J. S. Binkley, J. A. Pople and W. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 939–947
 - 26 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci and G. A. Petersson, *Gaussian 09*, Wallingford, CT, **2009**
 - 27 H. Kawasaki, S. Kumar, G. Li, C. Zeng, D. R. Kauffman, J. Yoshimoto, Y. Iwasaki and R. Jin, *Chem. Mater.*, **2014**, 26, 2777–2788
 - 28 D. Hikosou, S. Saita, S. Miyata, H. Miyaji, T. Furuike, H. Tamura and H. Kawasaki, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, 122, 12494–12501
 - 29 Z. Han, X. Y. Dong, P. Luo, S. Li, Z. Y. Wang, S. Q. Zang and T. C. W. Mak, *Sci. Adv.*, **2020**, 6, eaay0107
 - 30 Z. Wu, M. A. MacDonald, J. Chen, P. Zhang and R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 9670–9673
 - 31 S. V. Eliseeva and J.C. G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 189–227
 - 32 L. E. Marbella and J. E. Millstone, *Chem. Mater.*, **2015**, 27, 2721–2739

第5章 総括

5-1 本論文の総括

本論文では結晶構造が既知な $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_4$ の非対称な原子配列に着目し、類似構造を有し、光学活性を示す $\text{Ag}_{29}(\text{DHHLA})_{12}$ についてキラリティーの起源、及びキラリティー誘導過程を解明することを目的とした。一般に金属ナノクラスター (NC) の光学活性は、構成元素の非対称配置、またはキラル配位子層の非対称場 (キラル電場) によって誘起される。第2章では、アキラルな二座配位子である 1,3-Benzenedithiol (BDT) と単座配位子である Triphenylphosphine (TPP) から構成される $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{TPP})_4$ におけるキラリティーが、本質的にキラルな原子配列に起因していることに着目し、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) での光学分割に成功した。分取したフラクションは鏡像の円二色性 (CD) スペクトルを示した。この CD スペクトルは、アキラルな 1,3-propanedithiolate を配位子とした Ag_{29} NC のモデルに基づく時間依存密度汎関数計算 (TDDFT) により再現された。さらに、キラル配位子として BDT と同様の二座配位子で構成される $\text{Ag}_{29}(\text{DHHLA})_{12}$ (DHHLA: α -dihydrolipoic acid) の合成におけるキラル誘導機構を DFT 計算によって解明した。その結果、*R*-DHHLA を用いると、左巻きの原子配列がより安定になり、光学活性を持つ本質的にキラルな Ag_{29} NC の対称性を破壊し、脱ラセミ化をもたらすことが明らかになった。

第3章では、 Ag_{29} NC の合成においてキラル配位子である DHHLA を用いると、固有の対掌性を持つ右手 (Clockwise, C) または左手 (Anticlockwise, AC) 型の NC が選択的に形成されることに着目した。キラル配位子が持つ NC のキラリティー誘導力 (利き手誘導力) について、 $\text{Ag}_{29}(\text{DHHLA})_{12}$ の調製温度と DHHLA の鏡像体過剰率 (*ee*) に依存したキラル増幅または抑制現象の観点から考察した。NC の調製温度を下げると、 $\text{Ag}_{29}(\text{DHHLA})_{12}$ の光学活性は抑制された。これは、 $\text{Ag}_{29}(\text{DHHLA})_{12}$ の形成過程において速度論的プロセスが大きく関与し、熱力学的に不利な利き手を持つ NC の形成を可能にするためであると考えられた。低温で調製した $\text{Ag}_{29}(\text{DHHLA})_{12}$ に加熱処理を施すことで光学活性が回復したことから、準安定な NC は熱力学的に安定な NC を形成するために対掌性反転を起こすことが示唆された。これらの実験結果は、キラル配位子の DHHLA が NC の形成において、速度論的過程よりも熱力学的な安定性に決定的な影響を与えることを示唆している。

これまで、キラルな構造が CD 活性や円偏光発光のようなキラル光学特性以外の物理化学的特性を誘起することはよく知られた事象であるが、より一般性の高い、化学安定性や発光特性などの物理化学的特性におけるキラル構造の影響は未開拓であった。特にエナンチオマーの関係にある分子は、組み合わせによってジアステレオ的に相互作用し、その集合体では異なる物理化学特性を与えることが知られている。

そこで、第4章では、キラルな表面配位子の光学純度が Ag NC の発光特性に与える影響

を明らかにした。具体的には、キラルな二座配位子 α -dihydrolipoic acid (DHHLA) の ee を変化させて $\text{Ag}_{29}(\text{R-DHHLA})_{12}$ ($ee = 1$)、 $\text{Ag}_{29}(\text{S-DHHLA})_{12}$ ($ee = -1$)、 $\text{Ag}_{29}(\text{R-DHHLA})_x(\text{S-DHHLA})_{12-x}$ ($-1 < ee < 1, ee \neq 0$)、 $\text{Ag}_{29}(\text{R-DHHLA})_6(\text{S-DHHLA})_6$ ($ee = 0$) をそれぞれ合成した。いずれの Ag_{29} NC も同一の吸収・発光プロファイルを示した。興味深いことに、発光量子収率 (Φ_{PL}) は DHHLA の ee に対して明確な依存性を示した。 $|ee|$ が 1 に近い DHHLA 組成ほど、より発光性の高い NC を与える。この $|ee|$ 依存性を示す Φ_{PL} は、 Ag_{29} NC 上の配位子の配向によるシェル構造の安定性に関連して議論された。エナンチオピュアな組成とラセミ組成からなる $\text{Ag}_{29}(\text{dithiolate})_{12}$ モデルの表面構造安定性について、DFT 計算を用いて比較した結果、エナンチオピュアな組成の NC が、より安定な表面を構成していることが示唆された。また、NOESY 測定により、エナンチオマー組成に応じて配位子の配向が制御されることが確認された。

本研究を通じて、 Ag_{29} NC の有する本質的なキラリティーと光学特性の起源を解明した。キラル配位子はキラル NC 合成においてキラル選択性を与えるだけでなく、NC 表面のエナンチオ組成によって光学特性に影響を与えるという知見は、配位子の持つ役割を明確化し、その重要性を再定義するものである。一般に、NC は金属原子と配位子の組み合わせによって様々な組成とサイズ、幾何構造を獲得することが可能であり、比較的、自立的調整能が高いナノ材料である。原子レベルで精密な構造を有していることからボトムアップ型アプローチにおける構成単位として注目を集めている NC は、単一の基本的な物性の解明が求められており、本研究の手法と成果によって Ag NC キラリティーの理解を深めることが期待される。

5-2 今後の展望

ナノ粒子サイズのビルディングブロックを利用したボトムアップ型アプローチによる自己集合制御はナノテクノロジーの主要な目的の一つである。特に NC は構造多様性、サイズ及び組成均一性の高さから高度な超構造形成の材料として期待されている。超構造形成には、NC 間に働く相互作用を正確に理解する必要がある、これを制御することによって、任意の形状及びサイズの NC 集合体作成の足掛かりとなる。また、NC 間に働く相互作用を理解することは、他分子との相互作用を明確にすることが可能にあり、分子認識、生体への導入や NC をベースとした金属有機フレームワーク(MOF)等はその高い安定性から新たな光学分割材料や触媒への応用が期待できる分野である。

$\text{Ag}_{29}(\text{R-DHLA})_{12}$ では準安定な C-NC と AC-NC を隔てる活性化障壁が低く、加熱操作によって C-NC のキラリ反転を誘起し、AC-NC が得られた。不斉触媒やキラリビルディングブロックとしての応用を見据えると、よりエナンチオ純度の高い NC を得るための高度なエナンチオ分離手法の開発または、より利き手誘導力が強いキラリ配位子の設計等が必要である。片方のキラリティーを選択的に合成可能になることは分離操作に掛かるコストを削減でき、工業的利用に向けて大きく前進させることが可能である。キラリ選択的な NC 合成におけるキラリ配位子の有効性は、本論文のみならず、 Au_{38} NC において配位子交換法によるキラリ配位子の導入によりラセミ化が抑制されたことから確認された¹。また、これまでにラセミ条件で合成され分晶化が確認された系はいくつかあり、エナンチオ純度の高い NC 集合体を得られている²。しかしながら、キラリ NC の完全な不斉合成は未だに達成されておらず、今後の検討課題となっている。また、ビルディングブロックとしての NC 構造体構築にはこれまでの研究のように闇雲な結晶化を目指すだけでなく、サイズ制御性も考慮する必要があるが、ある種の凝集系システムと言える NC の自己組織化を制御することは極めて困難であることが予想される。しかしながら、これらの課題を克服することによって NC 集合系の化学は、高精度な分子認識による NC の高い生体適合性を活かしたドラッグデリバリーシステムへの応用^{3,4}や、凝集 NC 系による新たな発光特性の獲得が期待される⁵。

以上のように本研究で明らかになったキラリ NC の将来展望について述べた。現状、NC 単体の物性について解明は進んでいるものの、キラリティーに着目した研究は少なく、集合系に関する報告例も少ないことから集合系 NC は発展途上の分野であり、今後の発展が強く期待される。本研究で示した NC キラリティーの研究が新たな NC 物性の発見や上述した将来展望における研究の礎となれば幸いである。

参考文献

- 1 S. Knoppe, S. Michalet and T. Bürgi, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 29, 15354–15361
- 2 X. Q. Liang, Y. Z. Li, Z. Wang, Y. C. Liu, Z. Z. Cao, L. Feng, Z. Y. Gao, Q. W. Xue, C. H. Tung and D. Sun, *Nat. Commun.*, **2021**, 12, 4966
- 3 Q. Li, Y. Pan, T. Chen, Y. Du, H. Ge, B. Zhang, J. Xie, H. Yu and M. Zhu, *Nanoscale*, **2018**, 10, 10166–10172
- 4 A. Y. Ammar, D. Sierra, F. Mérola, N. Hildebrandt and X. L. Guével, *ACS Nano*, **2016**, 10, 2, 2591–2599
- 5 D. Hikosou, S. Saita, S. Miyata, H. Miyaji, T. Furuike, H. Tamura and H. Kawasaki, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, 122, 12494–12501

目録

本学位論文を構成する主たる研究論文を以下に示す。

学位の主たる部分を公表した論文

(1) “Impact of Enantiomeric Ligand Composition on the Photophysical Properties of Chiral Ag₂₉ Nanoclusters”, Hiroto Yoshida, Jatish Kumar, Masahiro Ehara , Yasuo Okajima, Fumio Asanoma, Tsuyoshi Kawai and Takuya Nakashima, 2020 年 4 月 6 日, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 93, 834–840

(2) “Enantioseparation and chiral induction in Ag₂₉ nanoclusters with intrinsic chirality”, Hiroto Yoshida, Masahiro Ehara, U. Deva Priyakumar, Tsuyoshi Kawai and Takuya Nakashima, 2020 年 1 月 19 日, *Chemical Science*, 11, 2394–2400

(3) “Chirality Induction in the Synthesis of Ag₂₉ Nanoclusters with Asymmetric Structure”, Hiroto Yoshida, Miwa Kuzuhara, Riku Tanibe, Tsuyoshi Kawai and Takuya Nakashima, 2021 年 11 月 23 日, *The Journal of Physical Chemistry C*, 125, 27009–27015

謝辞

本研究は奈良先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科 光反応分子科学研究室（旧：光情報分子科学研究室）に於いて、河合壯教授、並びに、中嶋琢也准教授の指導の下で行われた成果をまとめたものです。本研究遂行にあたり、日々のご指導、ご鞭撻を賜った河合壯教授に深く感謝申し上げます。また、日々の研究方針の策定から実験結果の考察、論文出版に至るまで手厚くサポートして戴きました中嶋琢也准教授に深く感謝申し上げます。

本論文執筆並びに学位審査において建設的なご助言を頂きました副指導教員の機能超分子化学研究室・廣田俊教授、機能有機化学研究室・荒谷直樹准教授に厚く御礼申し上げます。

本論文を構成する DFT 計算全般について、分子科学研究所・江原正博教授の協力なしには遂行困難な課題でした。また、第 2 章の DFT 計算について、International Institute of Information Technology Hyderabad 校の U. Deva Priyakumar 教授にもご協力して戴き、第 4 章では Indian Institute of Science Education and Research Tirupati 校の Jatish Kumar 助教にご協力して戴きました。ここに厚く御礼申し上げます。

平素より研究室内でご指導戴きました森本積准教授、野々口斐之助教(現 京都工業繊維大学講師)、山田美穂子助教、Louis Marine 助教に深く感謝いたします。

資料測定では本学技術職員の皆様に多大なご協力を戴きました。質量分析測定、蛍光寿命測定、NMR 測定に際しまして西川嘉子様、岡島康雄様、浅野間文夫様に心より御礼申し上げます。

技術補佐員の谷篤史様、山田美久様、青木洋代様、倉本明子様、藤田真江様、村山智子様、後藤千草様には平素の研究活動でお世話になりました。また葛原美和様には各種データの測定から配位子合成に至るまでご協力戴きましたことをここに厚く御礼申し上げます。

学会等の旅費手続き及び研究予算管理で秘書の播磨登子様、渡邊公美子様、加藤恭子様、下平淳子様、竹苗敬子様にお世話になりました。ここに厚く御礼申し上げます。

測定装置の使用法から発表資料の作成に至るまで研究生活全般にわたり多くの指導とアドバイスを戴きました先輩方である橋元祐一郎博士、中野元博博士、Jan Patrick Dela Cruz Calupitan 博士、Ramarani Sethy 博士、谷口祐基博士、Tang Yan Bing 博士、小路山啓太氏、茂川香澄氏、竹内直弥氏、南出実穂氏、清水大椰氏に心より感謝致します。特に筆者が博士後期課程に進学後も研究生活における道標となり続けて下さりました久野純平博士と朝戸良輔博士に厚く感謝申し上げます。

同期の北野拓也氏、高田阿美氏、松岡志織氏、山本孟氏には博士前期課程の 2 年間を励ましあい、刺激を受けながら過ごすことが出来ました。特に水津了氏には 5 年間を共に過

ごし、研究とプライベートの両面で楽しく過ごすことが出来ました。ここに心より感謝致します。

後輩の大井かなえ氏、北勇真氏、幸本洵一氏、西大地氏、後藤陽亮氏、澤崎智哉氏、谷口聡生氏、田野遼祐氏、八木智子氏、入口雅史氏、筒井文菜氏、出店純香氏、西正人氏、藤谷知樹氏、後藤光貴氏、島琴乃氏、辻雄伍氏、野澤真佑子氏、原田奈侑氏、松本大河氏には研究生生活を支えて貰いました。特に、同じ研究グループに属していた米澤俊平氏、屋宮竜太氏、谷辺陸氏、嶋田捷生氏、石井航氏、大田哲滉氏からは研究を進めるにあたり沢山の刺激を貰い、勉強もさせて戴きました。ここに心より感謝致します。

留学生の Florencio de los Reyes 氏、Joy Ann Panis 氏、Rai Rajib 氏には、英語での研究に関する議論や発表資料のアドバイスをして戴きましたことに心より感謝致します。

本研究に必要な分光測定から器具の取り扱いまで基礎的な技術、知識をご指導いただきました芝浦工業大学 工学部 応用化学科・永直文教授に厚く御礼申し上げます。

最後に学生生活を支え続けて下さり、励ましてくれた家族（父：尚宏 母：佐恵子 兄：祐生）に心より感謝申し上げます。