

## 論文内容の要旨

博士論文題目

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

Study on asymmetric structure and luminescent properties of silver nanoclusters

氏名 吉田裕斗

(論文内容の要旨) 本論文は 5 章から構成される。第 1 章ではナノクラスター (NC) に関する基本的知見をまとめており、キラル NC の例やその光学活性の起源について紹介している。また、銀ナノクラスター (Ag NC) では、水溶性キラル配位子を用いることで、容易に光学活性を付与できる一方、結晶化が困難であり、構造-光学活性相関の議論が進んでいないという課題を提起し、本博士論文研究の目的を述べた。第 2 章では既報のアキラル二座配位子 1,3-benzene-dithiol (BDT) を用いて合成した  $\text{Ag}_{29}$  NC が、非対称な原子配列構造を有することに注目し、キラルカラムを用いたラセミ体 NC の光学分割の結果について述べている。これにより、 $\text{Ag}_{29}$  NC が配位子のキラル配向に基づく本質的なキラリティーを有することを実証した。さらに、キラル水溶性配位子  $\alpha$ -dihydrolipoic acid (DHHLA) を用いることで、類似組成・構造を有する  $\text{Ag}_{29}(\text{DHHLA})_{12}$  が合成され、いずれかの対掌体を優先的に形成することが考察された。第 3 章では、 $\text{Ag}_{29}(\text{DHHLA})_{12}$  合成における DHHLA の示す対掌性誘導力について詳細に考察している。DFT 計算の結果から、NC 表面における DHHLA の配向と DHHLA 間の立体的相互作用が NC 対掌体の熱力学的な安定性を決定することが示された。速度論過程の寄与が無視できない NC の形成における熱力学過程の相対的寄与が NC の対掌性誘導に影響を及ぼすことが考察された。第 4 章では、鏡像体分子間の相互作用が物理化学特性に与える効果に着目し、DHHLA の光学純度制御と  $\text{Ag}_{29}(\text{R/S-DHHLA})_{12}$  の発光特性の相関について考察している。NC 表面における (R)-、(S)-DHHLA 間の立体反発は NC の不安定化の要因となり、R/S 配位子混合組成を有する NC の発光効率を低下させることが考察された。第 5 章では、研究結果にもとづきキラル NC 形成から光学活性の発現、発光特性の制御に至るまでのキラル配位子の役割をまとめ、今後の展望を示し本論文の総括としている。

## (論文審査結果の要旨)

キラルな表面や構造を有する金属ナノクラスター(NC)が種々合成され、その光学活性と構造の相関が明らかにされつつある。しかし、結晶構造が明らかな NC は明確な原子配列構造を元に議論が進められる一方、多くのキラル水溶性配位子を有する NC については、結晶化が困難であり、その構造と光学活性の相関は未解明な部分が多かった。例えば、水溶性のキラル配位子である  $\alpha$ -dihydrolipoic acid(DHLA)を用いて合成される銀 NC、 $\text{Ag}_{29}(\text{DHLA})_{12}$  は、円二色性や円偏光発光などの明確な光学活性を示す一方、その構造的起源については明らかにされていない。本論文では、 $\text{Ag}_{29}(\text{DHLA})_{12}$  を対象に、光学活性の起源ならびにキラル配位子 DHLA による対掌性誘導機構の詳細の解明、さらに、NC 表面における DHLA の配向と相互作用に基づく光学特性の制御に取り組んだ。

まず、類似の組成、光学特性を示す既知の脂溶性  $\text{Ag}_{29}$  NC の結晶構造を元に、その原子配列に非対称性が存在することを見出し、ラセミ体として得られる  $\text{Ag}_{29}$  NC のキラルカラムを用いた光学分割に成功した。さらに、キラル配位子である DHLA を用いることで、表面における DHLA の配向と NC の対掌性の組み合わせにより、 $\text{Ag}_{29}$  NC の対掌体間で安定性に差が生じ、DHLA のキラリティーに応じた対掌体を得られることを明らかにした。次に、 $\text{Ag}_{29}$  NC 形成における DHLA の対掌性誘導機構について詳細を評価し、速度論支配過程の寄与が無視できない NC 生成における熱力学支配過程の相対的な寄与の増大とともに NC の対掌体過剰率が向上することが示された。さらに、本論文では、エナンチオマー間の相互作用が立体特異的になることに注目し、DHLA の光学純度制御と  $\text{Ag}_{29}(\text{R/S-DHLA})_{12}$  の発光特性の相関について考察している。NC 表面における (R)-、(S)-DHLA 間の立体反発は NC の不安定化の要因となり、R/S 配位子混合組成を有する NC の発光効率を低下させることが考察された。

以上、本論文では  $\text{Ag}_{29}$  NC における光学活性の起源と対掌性誘導の機構を詳細に評価し、そのエネルギーランドスケープを提案した。また、キラル配位子のエナンチオマー混合組成を通じた配位子間相互作用に基づく表面構造への摂動が、NC の安定性と光学特性に与える影響を顕在化させた。本研究で得られた知見は、ナノスケールにおける無機物質の非対称構造制御法やキラル機能材料の設計指針において有用であり、審査委員一同は、本論文が博士(工学)の学位論文として価値あるものと認めた。