

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月23日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22510104

研究課題名（和文） 金属ナノクラスターのポストキラル変換と不斉光学応答

研究課題名（英文） Postsynthetic asymmetric transformation of monolayer-protected metal nanoclusters and their chiroptical responses

研究代表者

八尾 浩史（YAO HIROSHI）

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・准教授

研究者番号：20261282

研究成果の概要（和文）：光学不活性な金属ナノクラスターのポストキラル変換と不斉光学応答のコントロール、及びその物理化学的特性を明らかにする研究を行い、以下に述べる重要な結果を得た：(1) キラルフルクトースが表面で結合する反応を利用し、アキラル配位子のフェニルボロン酸で保護した金ナノクラスターのポストキラル変換を達成した。得られた複雑な円二色性（CD）信号は、磁気円二色性（MCD）の測定から解釈できる事を解明すると共に、不斉場効果の起源を確固たるものにした。(2) 吸収や CD 信号に対する表面配位子の長さ効果を表面アミノ基の反応のコントロールを通して検討した所、特に CD 信号には小さいながらも重大な影響を与える事が分かった。(3) 光学不活性金ナノクラスターのキラル連結をキラルジチオール配位子交換によって達成し、非常に大きな不斉光学信号を得た。これは、表面におけるヘリカルなクラスター連結を示唆する結果となった。

研究成果の概要（英文）：We have intensively studied on postsynthetic asymmetric transformation of optically inactive monolayer-protected metal nanoclusters. We found that: (1) Gold nanoclusters protected by achiral mercaptophenylboronic acid were successfully synthesized. Addition of D- or L-fructose brought about appreciable circular dichroism (CD) signals with an opposite sign (mirror-image relationship) in metal-based electronic transitions. Simultaneous deconvolution analysis of electronic absorption and magnetic circular dichroism (MCD) spectra of the pristine nanoclusters gave quantitative interpretation on the complicated CD responses: (2) Reaction of the outermost amino groups on D-/L-penicillamine-protected gold nanoclusters with ethyl isocyanate modified the chiral surface structure. Ligand size (length) was extended through additional reactions of the carbamoylated amino groups. Their optical and chiroptical responses were overall similar to each other, but the ligand size had a distinct influence on the chiroptical response: (3) Cross-linking chemistry of optically-inactive gold nanoclusters by chiral dithiol with two stereogenic centers (L-dithiothreitol) was demonstrated. The large chiroptical activity can be due to surface intrinsic handedness caused by a cyclic cross-linking with dithiol molecules.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノマイクロ科学・ナノ材料

キーワード：ナノ多機能材料・光学活性・クラスター

1. 研究開始当初の背景

(1) アメリカの Whetten らの研究グループによる、キラルグルタチオン保護金ナノクラスターの大きな光学活性発現の報告に(1999年)そのランドマークを見出す事ができるが、その光学活性の起源等、多くの本質的な問題を未解決に残したまま5年近く全く報告がない状態が続く。本研究代表者は、その問題解決のためには配位子のキラリティを系統的に変化させる必要があると考え、水溶性キラル配位子のペニシラミンを選択し、*R* 体、*S* 体、及びそのラセミ体で表面保護した金ナノクラスターの作製を行い、研究に取り組んだ。作製した金ナノクラスターをサイズ分別し(電荷を持った配位子を用いたため、電気泳動によって精密サイズ分別が可能であった)、その円二色性(CD)を検討したところ、極めて大きな不斉光学応答が観測されると共に、見事な「鏡像関係」が明らかとなった。これは金属ナノクラスターの構造が配位子に依存して「立体化学」的にコントロールされている事を物語る極めて重要な結果となった(H. Yao 他, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, **127**, 15536)。また様々な考察から、観測された光学活性性能はキラル表面配位子場がもたらす「dissymmetric field (不斉場)」モデルで合理的に説明される事を提案した。尚、理論的には金属ナノクラスターが発現する光学活性は金属コアの歪みに由来する「chiral core」モデルで説明されると考えられていたため、混迷の時代を迎える。一方、キラル配位子保護の「銀」ナノクラスターについては「金」に比べて非常に大きな不斉光学応答が見出され、銀ナノクラスターについては intrinsically chiral core モデルが妥当な起源であり、金属コアの種類によっても不斉光学応答の起源は異なる事を物語る重要な結果となった。

(2) 種々金属ナノクラスターの不斉光学応答の詳細なメカニズムの解明には、逆にその「コントロール」が不可欠であると実感した。そこで、これまでの様に金属と「強い結合」を形成するキラルチオール配位子を利用するのではなく、始めにアキラルな(あるいは光学不活性な)チオール配位子を用いてナノクラスターを作製し、その後、このクラスターの表面操作による、M-S 結合(Mは金属種; Metal-Sulfur 結合)に「関連しない」ポストキラル変換を系統的に行えば、不斉光学応答における表面配位子の効果のみを顕わに抽出、コントロールできるのではないか、

そのメカニズムの詳細な解明に寄与できるのではないかと考えるに至った。この「ポストキラル変換」の手法は、後からキラル中心をクラスター表面に自由に導入できるため、反応系の選択幅は広く、また、ナノクラスターベースの新しい立体化学の構築が可能であると考えに至った。

2. 研究の目的

金属ナノクラスターの M-S に関連しない表面配位子反応の例は極めて限定的である。何故なら、表面反応により通常は粒子のサイズが著しく変化してしまい、小さなサイズを維持するのが困難であるため、また、表面反応といえば「配位子交換反応」ばかり注目されているため、である。そこで上述の研究背景を鑑み、アキラル表面配位子修飾金属ナノクラスターのポストキラル変換と不斉光学応答のコントロール、その周辺物理化学の確立を基本的な柱として、① アキラルな(あるいは光学不活性な)チオール配位子で修飾された金属(金・銀を中心とする)ナノクラスターの、M-S 結合を介さない水溶液系ポストキラル変換反応の探索、② ポストキラル化ナノクラスターの電子状態と不斉光学応答の相関を明らかにする事、特に、ポストキラル変換手法を用いて発現した不斉光学応答と、磁気円二色性(MCD)応答を評価し、その光学活性起源に迫る事、更には、③ アキラルナノクラスター間のポストキラル連結を利用したナノクラスターベースの立体化学とナノクラスター間相互作用を明らかにする事、を本目標と掲げた。

3. 研究の方法

(1) 金属ナノクラスターのポストキラル変換反応の探索: まず、アキラルな配位子で修飾された金属ナノクラスターの合成からスタートするが、ポストキラル変換には表面保護配位子の高い反応性を必要とする。その様な配位子として、フェニルボロン酸に注目し、研究を展開した。フェニルボロン酸(Ph-B(OH)₂)は、キラル単糖類のグルコースやフルクトースなどの1,2-ジオールとエステル結合して安定なボロン酸エステルを形成する事が知られている(図1)。この反応は水溶液系で行うことができるためにその応用範囲が広く、これをナノクラスター表面配位子反応系に適用した。

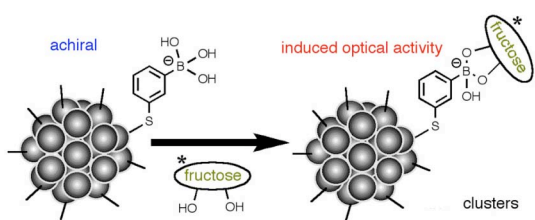


図 1. フェニルボロン酸表面配位子を利用した金属ナノクラスターポストキラル変換手法の概念図

(2) 配位子の「長さ」がナノクラスターの不斉光学特性に与える影響：表面が反応活性を示すキラルな置換基で修飾された金属ナノクラスターの表面反応は、配位子の「先端」の化学修飾が可能である。これを利用した興味深い反応を探索し、配位子の長さが不斉光学特性に与える影響を研究した。具体的には、表面にアミノ基を持つナノクラスターの表面を誘導体化（化学修飾）すればその不斉場の空間的影響を顕著に調べる事が可能となるであろう。反応は、アミノ基とエチルイソシアネートを用いたウレア結合生成による配位子化学変換を採用した。

(3) 磁気円二色性：ポストキラル変換手法の結果発現する不斉光学応答と、本科研費で導入した磁気円二色性 (MCD) 応答との相関を詳細に調べ、ナノクラスターの電子状態に関する新たな知見を得る研究を展開した。MCD は、印加外部磁場によって分裂したナノクラスターの基底状態や励起状態間の遷移を検出するものであり、その縮退度の有無等、電子状態に関する情報を詳しく知ることができる。表面がフェニルボロン酸で保護された単一サイズを持つ金ナノクラスターをターゲットに、これがキラルなフルクトースと反応する事を利用してポストキラル変換を試みると共に、その電子状態等を MCD 測定により詳しく調べた。

(4) ジチオールによる架橋反応を利用したキラル連結：光学不活性な金属ナノクラスター間のポストキラル連結を利用したナノクラスターベースの立体化学の構築を目指し、配位子交換反応を利用してナノ粒子間の連結を試みた。具体的には、キラルジチオール (L-ジチオトレイトール) を用いての表面連結反応を試み、反応進行と不斉光学応答との関連を研究した。

4. 研究成果

(1) メルカプトフェニルボロン酸を配位子に選択し、直径 1.1 nm のボロン酸保護金ナノクラスターを作製する事に成功した。粒子径及びその分布は、リガクの佐々木博士の研究協力による X線小角散乱測定によって決定した。このナノクラスターを用いて、キラル

な糖類の一種であるフルクトースとの反応を試みたところ、表面配位子とフルクトースの結合が確認され、その結果、不斉光学応答 (CD 信号) が現れた (図 2)。またその CD 応答は金属コアの遷移に由来するものであり、かつ、用いるフルクトースの立体化学に応じて見事な鏡像関係を示した。一方、電子吸収スペクトルに変化はなく、コア自身の歪みは無いものと推察された。これは本研究代表者が提案する不斉場モデルを強く支持する結果であると共に、表面構造が立体的に (構造的に) 規定されている事を意味する。更に、フェニルボロン酸とフルクトースとの結合定数は溶液の pH に依存する事を利用し、pH で可逆的に不斉光学信号をコントロールすることにも成功した。尚、同様の配位子を持った Ag ナノクラスターの作製と不斉変換にも成功している。

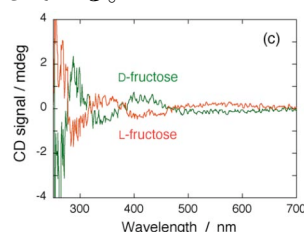


図 2. フェニルボロン酸保護 Au ナノクラスターとキラルフルクトースとの反応により発現した CD 信号

(2) 表面がキラルペニシラミンで保護された金ナノクラスターを作製し、これを出発物質に用いた。このクラスターとエチルイソシアネートを反応させ、その後、ゲル電気泳動によりサイズは精密分画した。反応を通したウレア結合生成により配位子の構造は変化するが、その反応進行の多様性によって「配位子の長さ」が種々異なった金ナノクラスターが生成した。即ち、アミノ基の 1 つの水素原子を起点としてウレア結合が生成するとエチル基分の長さだけ表面配位子は「伸びる」。しかし反応が更に進行するとウレアの水素原子が新たな起点となって更に配位子の長さが伸長する (図 3)。この様な状況の下、様々な配位子長を持った金ナノクラスターが生成したのである。同じサイズの試料で電子スペクトルを比較するとそれらは全く同一である一方、円二色性応答には違いが見られた。これはまさしく「不斉場効果」の確固たる証拠を示している。

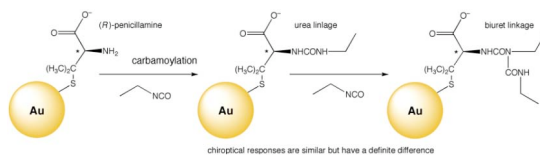


図 3. 表面アミノ基のウレア結合生成反応とその配位子の長さの伸長効果

(3) 表面がフェニルボロン酸で保護された単一分面の金ナノクラスターの電子状態を詳しく調べ、かつ、フルクトースとの反応で得られた不斉光学信号の内容を詳細に評価するために MCD 測定を行った。吸収スペクトルと MCD を同時測定し、得られた結果をスペクトル分割の手法でデコンボリューションし、その遷移成分を明らかにした (図 4)。この結果、ブロードな吸収スペクトルに隠れていた電子状態が明らかとなり、これまで説明ができなかった不斉光学 (CD) 応答の複雑な形状を見事に解釈する事ができた。また、この手法を Au₂₅ クラスターに適用し、その電子状態 (特に励起状態) の縮退性を初めて明らかにした。これは理論からの予測とは若干異なり、更なる理論・実験両面からの検討の必要性を訴える事となった。

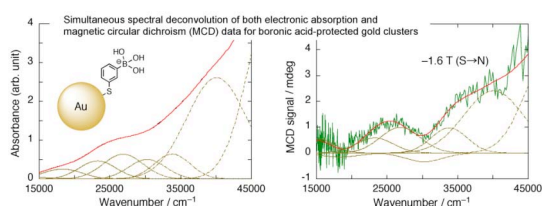


図 4. フェニルボロン酸保護 Au ナノクラスターの電子吸収及び MCD 信号の同時スペクトル分割

(4) 金クラスターのキラル連結を、キラルジチオールによる配位子交換反応を用いて試み、その不斉光学応答発現の有無と、そのメカニズム解明に迫った。出発物質にはラセミペニシラミンで保護された金ナノクラスターを用い、キラルジチオールには L-ジチオトレイトールを選択した (図 5)。その結果、配位子交換反応は部分的に行われるものの、粒子間の連結は極めて低濃度のゲル中における電気泳動、及び電子顕微鏡の観察結果から確認された。連結された粒子集合体の大きさは数十〜数百 nm であるが、構成 1 次粒子は 0.8 nm 程度である。CD 信号はこれまでシングルナノクラスターで観測されている値の約 10 倍の強度を示し、表面におけるヘリカルな連結構造を示唆する結果が得られた。

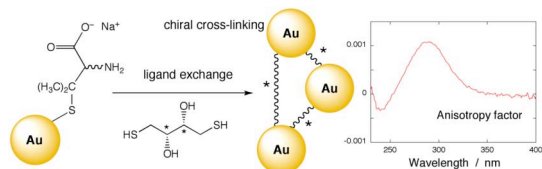


図 5. キラルジチオールによる配位子交換反応を利用したキラル連結と巨大不斉光学応答の出現

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 13 件)

- ① Ryota Ueno, Hiroshi Yao : On the Surface Structure of 1,3-Dithiol-Protected Gold Nanoparticles interpreted by the Size Effect of IR Absorption Properties, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **426**, 39–46 (2013) 査読有.
DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.03.013
- ② Hiroshi Yao, Noriyuki Kitaoka, Akito Sasaki : Chemical Transformation of Chiral Monolayer-Protected Gold Clusters: Observation of Ligand Size Effects on Optical and Chiroptical Responses, *Nanoscale*, **4**, 955–963 (2012) 査読有.
DOI: 10.1039/C2NR11544A
- ③ Hiroshi Yao, Masanori Saeki, Akito Sasaki : Boronic-Acid-Protected Gold Clusters capable of Asymmetric Induction: Spectral Deconvolution Analysis of Their Electronic Absorption and Magnetic Circular Dichroism, *Langmuir*, **28**, 3995–4002 (2012) 査読有.
DOI: 10.1021/la204731a
- ④ Hiroshi Yao, Koji Ashiba : Efficient Excitation-Energy Transfer in Ion-Based Organic Nanoparticles with Versatile Tunability of the Fluorescence Colours, *ChemPhysChem*, **13**, 2703–2710 (2012) 査読有.
DOI: 10.1002/cphc.201200191
- ⑤ Hiroshi Yao, On the Electronic Structures of Au₂₅(SR)₁₈ Clusters Studied by Magnetic Circular Dichroism Spectroscopy, *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 1701–1706 (2012) 査読有.
DOI: 10.1021/jz300396u
- ⑥ Tomoki Enseki, Hiroshi Yao : Controlled Formation of Fluorescent Organic Nanoparticles of Carbocyanine Dye via Ion-Association Approach, *Chem. Lett.*, **41**, 1119–1121 (2012) 査読有.
DOI: 10.1246/cl.2012.1119
- ⑦ Hiroshi Yao, Ai Kuriyama, Keisaku Kimura : Organic Mediator-Induced Structural Transformation in Superlattices of Monolayer-Protected Gold Nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci.*, **354**, 55–60 (2011) 査読有.
DOI: 10.1016/j.jcis.2010.10.053
- ⑧ Hiroshi Yao, Hisamu Sasahara, Keisaku Kimura : Organic Porphyrin Nanoparticles with Induced Optical Activity: Ion-Based Synthesis from

Achiral Chromophore and Chiral Counterions, *Chem. Mater.*, **23**, 913–922 (2011) 査読有.

DOI: 10.1021/cm102736d

- ⑨ Hiroshi Yao, Koji Ashiba : Highly Fluorescent Organic Nanoparticles of Thiocyanine Dye: A Synergetic Effect of Intermolecular H-Aggregation and Restricted Intramolecular Rotation, *RSC Advances*, **1**, 834–838 (2011) 査読有.
DOI: 10.1039/C1RA00497B
- ⑩ Hiroshi Yao, Naoki Nishida, Keisaku Kimura : Conformational Study of Chiral Penicillamine Ligand on Optically Active Silver Nanoclusters with IR and VCD Spectroscopy, *Chem. Phys.*, **368**, 28–37 (2010) 査読有.
DOI: 10.1016/j.chemphys.2009.12.006
- ⑪ Hiroshi Yao, Masanori Saeki, Keisaku Kimura : Induced Optical Activity in Boronic-Acid-Protected Silver Nanoclusters by Complexation with Chiral Fructose, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 15909–15915 (2010) 査読有.
DOI: 10.1021/jp910875s
- ⑫ Hiroshi Yao, Motoi Kurokami, Keisaku Kimura : Carbon Graphite Surfaces Modified with Two-dimensional Arrays of N-Acetyltri-peptide-Protected Gold Nanoparticles, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **361**, 174–179 (2010) 査読有.
DOI: 10.1016/j.colsurfa.2010.03.033
- ⑬ Maged El-Kemary, Hiroshi Yao : Synthesis, Characterization and Optical Properties of Organic Nanoparticles of Piroxicam Anti-Inflammatory Drug, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **212**, 170–175 (2010) 査読有.
DOI: 10.1016/j.jphotochem.2010.04.012

[学会発表] (計 18 件)

- ① 上野竜太・八尾浩史 : ジチオール配位子保護金ナノクラスターの作製と評価, Cat-on-cat 新規表面反応研究センターシンポジウム 2012, 2012 年 12 月 8 日 先端科学技術支援センター (兵庫県)
- ② 船田智仁・八尾浩史 : ES IPT 反応型有機ナノ粒子の作製とその発光特性, Cat-on-cat 新規表面反応研究センターシンポジウム 2012, 2012 年 12 月 8 日 先端科学技術支援センター (兵庫県)
- ③ Hiroshi Yao : Ligand-Protected Metal Nanoparticles with Chirality:

Postsynthetic Asymmetric Transformation via the Boronic Acid–Saccharides Chemistry, 2012 EMN (Energy Materials Nanotechnology) Fall Meeting (招待講演), 2012 年 11 月 30 日, ラスベガス (アメリカ合衆国)

- ④ Hiroshi Yao : Postsynthetic Asymmetric Transformation of Boronic-Acid-Protected Gold Nano-clusters Studied by Magnetic Circular Dichroism (MCD) and Electronic Circular Dichroism (ECD), The 13th edition of Trends in Nanotechnology International Conference (TNT2012), 2012 年 9 月 14 日, マドリッド (スペイン)
- ⑤ Hiroshi Yao : Ion-Based Organic Dye Nanoparticles with Versatile Fluorescence Colour Tunability: Efficient Antenna Effect, 26th Conference of the European Colloid and Interface Society (ECIS 2012), 2012 年 9 月 4 日, マルメ (スウェーデン)
- ⑥ Ryota Ueno, Hiroshi Yao : Synthesis of Chiral Dithiol-Protected Gold Nanoclusters: Do Chiroptical Responses Recognize the Ligand Structures including Dithiol Bonding Motif?, Gold 2012: The 6th International Conference, 2012 年 9 月 6 日, 京王プラザホテル (東京都)
- ⑦ Tomoki Enseki, Hiroshi Yao : Organic Nanoparticles of Carbocyanine Dye: Synthesis and Interesting Spectroscopic Properties, IACIS (International Association of Colloid and Interface Scientists) 2012, 2012 年 5 月 15 日, 仙台国際センター (宮城県)
- ⑧ Tomoki Enseki, Hiroshi Yao : Synthesis and Optical Properties of Organic Carbocyanine Dye Nanoparticles, International Meeting on Novel Catalyst Design and Surface Science, 2011 年 12 月 9 日, イーグレ姫路 (兵庫県)
- ⑨ Tatsuya Sugimoto, Keisaku Kimura, Hiroshi Yao : Creation of Functional Hybrids of Avidin Protein and Gold Nanoparticles, International Meeting on Novel Catalyst Design and Surface Science, 2011 年 12 月 9 日, イーグレ姫路 (兵庫県)
- ⑩ Hirofumi Yamauchi, Tetsuaki Dobashi, Seiichi Sato, Hiroshi Yao : Electrical Properties of Surface-Modified Gold Nanoparticle Assemblies, International Meeting on Novel Catalyst Design and Surface Science, 2011 年 12 月 9 日, イ

- ーグレ姫路 (兵庫県)
- ⑪ 杉元達哉・木村啓作・八尾 浩史：金ナノ粒子の表面構造制御とアビジンタンパク質との結合，第 63 回コロイドおよび界面化学討論会，2011 年 9 月 9 日，京都大学 (京都府)
 - ⑫ Hiroshi Yao, Koji Ashiba : Organic Dye Nanoparticles with Intense Fluorescence caused by a Combined Effect of Intermolecular H-aggregation and Restricted Intramolecular Rotation, 12th Conference on Methods and Applications of Fluorescence (MAF12), 2011 年 9 月 12 日，ストラスブール (フランス共和国)
 - ⑬ Hiroshi Yao : Porphyrin Nanoparticles with Induced Optical Activity, 25th ECIS (European Colloid and Interface Society) Conference, 2011 年 9 月 5 日，ベルリン (ドイツ連邦共和国)
 - ⑭ Hiroshi Yao : Optical Activity and Asymmetric Transformation of Monolayer-Protected Gold Clusters, BIT 2nd Annual World Congress of Catalytic Asymmetric Synthesis 2011 (招待講演)，2011 年 8 月 9 日，北京 (中華人民共和国)
 - ⑮ Masanori Saeki, Hiroshi Yao, Keisaku Kimura : Synthesis of Monodisperse Boronic-Acid Protected Gold Nanoclusters and Their Chiral Sensing Applications for Sugar, International Conference on Nanoscopic Colloid and Surface Science (NCSS 2010), 2010 年 9 月 21 日，幕張メッセ (千葉県)
 - ⑯ Hiroshi Yao : Induced Optical Activity in Boronic-Acid-Protected Silver Clusters by Complexation with Chiral Fructose, Pacificchem 2010, 2010 年 12 月 17 日，ホノルル (アメリカ合衆国)
 - ⑰ Hiroshi Yao : Boronic-acid-protected Silver Nanoclusters: High Affinity for Chiral Saccharides and Induced Optical Activity, International Conference on Nanostructured Materials – NANO 2010, 2010 年 9 月 17 日，ローマ (イタリア)
 - ⑱ Hiroshi Yao : Functionalization of Carbon Graphite Surfaces with Two-Dimensional Arrays of Biomolecular Ligand-Protected Gold Nanoparticles, 24th Conference of the European Colloid and Interface Society (ECIS 2010), 2010 年 9 月 6 日，プラハ (チェコ共和国)

〔図書〕 (計 4 件)

- ① Hiroshi Yao, Mesoscopic Morphology, Optical Anisotropy and Spectroscopic Properties of Cyanine J-Aggregates; in *J-Aggregates, Volume 2*, World Scientific (Singapore), 403–441 (全 520 頁) (2012).
- ② Hiroshi Yao, Mesoscopic Self-Assembly of Trimethine Cyanine Dye in Solution: Electrolyte-Induced Conversion in Their Supramolecular Structures: in *Molecular Self-Assembly: Advances in Chemistry, Biology and Nanotechnology*, Nova Science Publishers, 213–231 (全 268 頁) (2011).
- ③ 木村啓作・八尾浩史・佐藤井一，ナノの本質 – ナノサイエンスからナノテクノロジーまで，共立出版，536 頁 (2011).
- ④ Hiroshi Yao, Prospects for Organic Dye Nanoparticles: in *Advanced Fluorescence Reporters in Chemistry and Biology. II. Molecular Constructions, Polymers and Nanoparticles*, Springer, 285–304 (全 459 頁) (2010).

〔その他〕

産学交流

- ① 八尾浩史：強発光性有機ナノ粒子の創製，はりま産学交流会，2012 年 10 月 17 日 姫路商工会議所 (兵庫県)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

八尾浩史 (YAO HIROSHI)

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・准教授

研究者番号：20261282

(2) 研究協力者

佐々木明登 (SASAKI AKITO)

(株) リガク・X線研究所