

平成22年 4月 9日現在

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2007 ~ 2009

課題番号：19310076

研究課題名 (和文) 金属ナノクラスターのキラル化学：基礎学理の解明と展開

研究課題名 (英文) Chiral chemistry in metal nanoclusters: Fundamentals and applications

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)：サイズが2 nm以下の光学活性 (キラル) 金ナノクラスターのシステムティックな合成に世界に先駆けて成功し、その光学活性の起源が表面配位子のもたらず不斉場にあるという概念を提唱した。更に、金に比べて約1桁大きな不斉光学応答を持つキラル銀ナノクラスターの作製にも成功した。この結果は巨大な光学活性性能を持つ金属クラスターの作製指針を与える重要なものとなった。また、その表面配位子の状態解明を目指して振動円二色性 (VCD) を研究した結果、銀クラスター表面とカルボキシル基との相対的な配座関係が重要である事が分かった。更に、ナノクラスター表面配位子と、新たに加えたキラル分子との静電相互作用やボロン酸エステル結合生成を利用する事により、その金属ナノクラスターの不斉変換を達成した。以上、金属ナノクラスターの光学活性は、金属の種類や配位子の構造に大きく依存して発現していることを明らかにした。

研究成果の概要 (英文)：We found large optical activity in gold nanoclusters (< 2 nm) protected by a pair of penicillamine enantiomers. The observed optical activity was attributed to a dissymmetric field induced by the chiral ligands. We have also succeeded in synthesizing a pair of optical isomers of silver nanoclusters. Their chiroptical response was several-fold larger than that of the analogous gold nanoclusters with comparable core size. The dissymmetric field effect from chiral ligands should be a universal origin for their optical activity, but its enhancement observed in a small size region of silver might be attributed to additional contributions from a chiral silver core. Next, the VCD spectra of penicillamine-protected silver nanoclusters have been studied experimentally, and analyzed theoretically. The spectral assignment suggested that the solvent effect was necessary to account for an agreement between the experimental and theoretical VCD spectra, resulting in the P_N-type conformation as the most probable isomer. Furthermore, we have achieved asymmetric transformation or symmetry breaking of the optically inactive gold and silver nanoclusters using chiral phase-transfer or boronic-acid chemistry.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	13,500,533	4,050,000	17,550,533
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	15,600,533	4,680,000	20,280,533

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) 1998年、アメリカの Whetten らのグループは、キラルなグルタチオンを表面配位子に選んで金ナノクラスター (2 nm 程度) を作製、その電子遷移に対する円二色性 (CD) を初めて観測し、光学活性金ナノクラスターの存在を初めて明らかにした (*J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 10643.)。彼らは光学活性の原因を金属コアのヘリカルな構造に由来すると考えた。非常に興味深い内容には無理があり、本研究代表者は疑問を抱いた。何故なら、クラスターの周りが不斉場で満ち溢れているにもかかわらず、その影響を殆ど考えていない。この問題を解決するためには表面配位子の立体化学を「系統的」に制御して金属ナノクラスターを精密に作製し、その「キラル化学」を研究していく必要があると考えた。

(2) そこで本研究代表者はまず、新規キラル表面配位子を検討し、アミノ酸系のチオール (ペニシラミン) が優れている事を見出した。2種類のエナンチオマー (D/L体) およびそのラセミ体を用いて1~2 nm スケールの金ナノクラスターの作製に成功、この金ナノクラスターが、金コアの電子遷移に由来する大きな光学活性性能を示す事、更に重要な事は、その応答が「鏡像関係」を示す事を世界で初めて明らかにした。これは、分子でもバルクでもないナノクラスター領域において、その構造が「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興味深い結果となった。また、観測された不斉光学特性は、キラル表面配位子がもたらす「dissymmetric field (不斉場) 効果」で合理的に説明される事を提案するに至った (H. Yao 他, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 15536)。幸い、この結果に対しては相当の反響を得たが、まだまだ説明すべき点は多く残されていた。

2. 研究の目的

上記研究背景を鑑み、金属ナノ粒子・ナノクラスターのキラル化学の確立とその基礎学理の解明・展開を中心的な柱として、次に示す項目を本研究の目的・目標に設定した。

(1) 立体化学的に系統性を持ったキラル配位子を用いての光学活性金属ナノクラスター、特に作製が困難なキラル銀ナノクラスターの化学的合成及び精密サイズ分別。

(2) 光学不活性金属ナノクラスターからのキラル変換・不斉誘導・表面反応。

(3) キラル金属ナノクラスターの電子状態、更には、表面配位子解析を通しての光学活性の起源の詳細な解明。

これら目標の達成は、ナノからサブナノ領域における新しいキラル化学・制御手法を提供してくれるものである。

3. 研究の方法

(1) 光学活性銀ナノクラスターの合成と不斉光学特性評価

実用的観点から注目されている「銀」に対し、キラルペニシラミンを表面配位子に用いてそのナノクラスターの作製が可能かどうかを検討した。銀は金とは異なり、クラスターサイズ領域に於いて非常に不安定であるため、量子サイズ効果に関する統一的な見解は得られておらず、その解明が急務であった (例えば *J. Chem. Phys.* 2001, 115, 998)。様々なサイズを持ったナノクラスターの作製及びその分別は、研究代表者が手にする「ゲル電気泳動」という手法により解決した。その結果、サイズの関数としての銀ナノクラスターの光学活性性能 (不斉光学特性) を評価する事が可能となった。

(2) 金属ナノクラスターのキラル表面配位子状態解析

赤外領域での振動円二色性 (Vibrational CD: VCD) 分光法は、分子振動領域におけるIR吸収の円二色性を測定するものであり、分子のコンフォメーションや立体配置に依存した振動モードを高精度に検出する事ができる。従って、立体構造を、VCD測定を通して明らかにしようとする研究は、キラル金属ナノクラスターの表面修飾分子の結合・吸着状態を解析し、光学活性の起源を解明する上で極めて重要な手法である。最近ではVCDスペクトルの予測を可能にする非経験的な理論も確立されるに至っている。以上の点から、VCD分光法を、作製された種々のキラル表面修飾金属ナノクラスターに対して積極的に活用し、表面化学種のコンフォメーション、立体化学、吸着・結合状態の解明を行った。

(3) 光学不活性金属ナノクラスターのキラル変換・不斉誘導

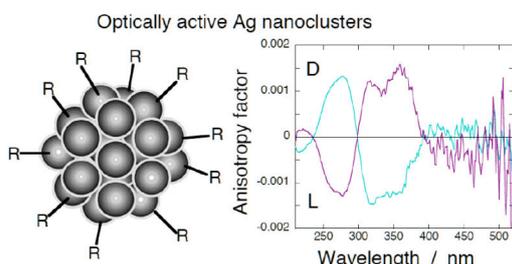
表面配位子の不斉場が金属ナノクラスターの光学活性性能に大きく影響するならば、アキラル、あるいは、ラセミ表面配位子で修飾したナノクラスターに対してその表面配位子の反応を制御すれば、クラスターの不斉誘

導が可能になるはずである。とりわけ、光学「不活性」な金属ナノクラスターに光学活性を付与する「キラル変換」の実現は、基礎学理上も応用上も極めて意義がある。ここではナノクラスターの油水相間移動の手法及びボロン酸エステル結合反応を利用する手法を考えた。即ち、1つはキラル相間移動触媒を有力な候補として検討し、他方はボロン酸とキラルジオールの化学を積極的に利用した。これらは、そのメカニズムに関して一層深遠な知見を与えてくれた。

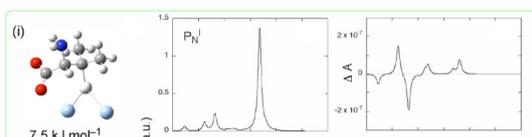
4. 研究成果

(1) アミノ酸系チオール分子（ペニシラミン）を表面配位子に用いて、サイズが 2 nm 以下の光学活性（キラル）金ナノクラスターのシステマティックな合成、サイズ別に世界に先駆けて成功し、その光学活性の起源が表面配位子のもたらす不斉場にあるという概念を提唱するに至った。

(2) 金に比べて約 1 桁大きな不斉光学応答を持つキラル銀ナノクラスターの作製、精密サイズ別に成功した。この結果は巨大な光学活性性能を持つ金属クラスターの作製指針を与える重要なものとなった（下図）。また、金ナノクラスターの時とは異なり、光学活性の起源は銀コアの歪みが大きく影響していることを明らかにした。

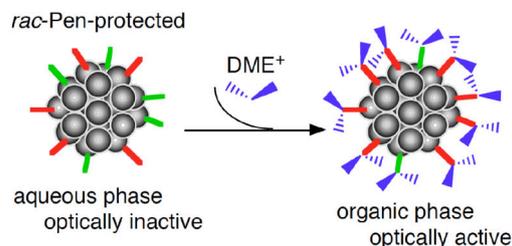


(3) ペニシラミン表面配位子の構造・状態解明を目指して、その表面配位子修飾銀ナノクラスターの振動円二色性（VCD）を研究した。理論的計算との合理性から、銀クラスター表面上では配位子が持つカルボキシル基の存在がクラスターの安定性に重要である事が分かった（下図参照）。



(4) 金属ナノクラスター表面配位子と、新たに加えたキラル分子との静電相互作用やボロン酸エステル結合生成を利用する事により、ナノクラスターの不斉変換を達成した。即ち、カルボキシル基のようなアニオン性表面を持つナノクラスターは、エフェドリン誘導体のようなキラルカチオン性相間移動剤

との反応により水相から油相に相間移動し、不斉光学特性が発現すること、また、ボロン酸を表面配位子に持つ銀ナノクラスターはキラルジオールと水相中で反応して不斉光学応答を示すことを見出した（下図参照）。以上の結果は、金属ナノクラスターの光学活性は、金属の種類や配位子の構造に大きく依存して発現していることを物語っている。



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 14 件）

- ① N. Nishida, Hiroshi Yao, T. Ueda, A. Sasaki, K. Kimura, Synthesis and Chiroptical Study of D-/L-Penicillamine-Capped Silver Nanoclusters, *Chem. Mater.*, 査読有, 19, 2007, 2831–2841.
- ② Hiroshi Yao, T. Fukui, K. Kimura, Chiroptical Responses of D-/L-Penicillamine-Capped Gold Clusters under Perturbations of Temperature Change and Phase Transfer, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, 111, 2007, 14968–14976.
- ③ Hiroshi Yao, K. Moriyama, K. Kimura, Chemometric and Microscopic Analyses for the Size Growth of Monolayer-Protected Gold Nanoparticles during their Superlattice Formation, *Langmuir*, 査読有, 23, 2007, 13151–13157.
- ④ Hiroshi Yao, T. Isohashi, K. Kimura, Electrolyte-Induced Mesoscopic Aggregation of Thiocarbocyanine Dye in Aqueous Solution: Counterion Size Specificity, *J. Phys. Chem. B*, 査読有, 111, 2007, 7176–7183.
- ⑤ Hiroshi Yao, Y. Morita, K. Kimura, Effect of Organic Solvents on J Aggregation of Pseudoisocyanine Dye at Mica/Water Interfaces: Morphological Transition From Three-Dimension to Two-Dimension, *J. Colloid Interface Sci.*, 査読有, 318, 2008, 116–123.
- ⑥ Hiroshi Yao, Optically Active Gold Nanoclusters, *Curr. Nanosci.*, 査読有, 4, 2008, 92–97.
- ⑦ N. Nishida, Hiroshi Yao, K. Kimura, Chiral Functionalization of Optically Inactive

- Monolayer-Protected Silver Nanoclusters by Chiral Ligand-Exchange Reactions, *Langmuir*, 査読有, 24, 2008, 2759–2766.
- ⑧ Hiroshi Yao, S. Kobayashi, K. Kimura, Proof of Partial Flattening of Meso Substituents in Tetracationic Porphyrin at a Mica/Solution Interface, *Chem. Lett.*, 査読有, 37, 2008, 594–595.
- ⑨ N. Nishida, E. S. Shibu, Hiroshi Yao, T. Oonishi, K. Kimura, T. Pradeep, Fluorescent Gold Nanoparticle Superlattices, *Adv. Mater.*, 査読有, 20, 2008, 4719–4723.
- ⑩ Hiroshi Yao, T. Fukui, K. Kimura, Asymmetric Transformation of Monolayer-Protected Gold Nanoclusters via Chiral Phase-Transfer, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, 112, 2008, 16281–16285.
- ⑪ Hiroshi Yao, M. Yamashita, K. Kimura, Organic Styryl Dye Nanoparticles: Synthesis and Unique Spectroscopic Properties, *Langmuir*, 査読有, 25, 2009, 1131–1137.
- ⑫ K. Kimura, N. Sugimoto, S. Sato, Hiroshi Yao, Y. Negishi, T. Tsukuda, Size Determination of Gold Clusters by Polyacrylamide Gel Electrophoresis in a Large Cluster Region, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, 113, 2009, 14076–14082.
- ⑬ Hiroshi Yao, M. Kurokami, K. Kimura, Gold Nanoparticle Superlattices Self-Assembled at a Solid/Liquid Interface, *Microelec. Eng.*, 査読有, 86, 2009, 809–811.
- ⑭ Hiroshi Yao, N. Nishida, K. Kimura, Conformational Study of Chiral Penicillamine Ligand on Optically Active Silver Nanoclusters with IR and VCD Spectroscopy, *Chem. Phys.*, 査読有, 368, 2010, 28–37.
- [学会発表] (計 17 件)
- ① Hiroshi Yao, Takayuki Minami, Keisaku Kimura, Three-Dimensional Superlattices of N-Acetylglutathione-Protected Gold Nanoparticles: Emergence of Fivefold Symmetry, Trends in Nanotechnology 2007, 2007 年 9 月 5-6 日, San Sebastian (Spain)
- ② Naoki, Nishida, Hiroshi Yao, Keisaku Kimura, Synthesis and Chiroptical Study of Optically Active Thiolate-Capped Silver Nanoclusters, Trends in Nanotechnology 2007, 2007 年 9 月 5-6 日, San Sebastian (Spain)
- ③ Toshiyuki Fukui, Hiroshi Yao, Keisaku Kimura, Temperature-Dependent Chiroptical Responses of Chiral Monolayer-Protected Gold Nanoclusters, Trends in Nanotechnology 2007, 2007 年 9 月 5-6 日, San Sebastian (Spain)
- ④ 西田直樹, 八尾浩史, 佐々木明登, 上田智康, 木村啓作, キラルチオールで保護された銀ナノクラスターの作成と光学活性, 第 60 回コロイドおよび界面化学討論会, 2007 年 9 月 22 日, 信州大学 (松本)
- ⑤ 福井俊行, 八尾浩史, 木村啓作, キラル単分子修飾金ナノクラスターの不斉光学特性: 温度及び分散相依存性, 第 60 回コロイドおよび界面化学討論会, 2007 年 9 月 22 日, 信州大学 (松本)
- ⑥ Hiroshi Yao, 招待講演: Influence of Achiral/Chiral Phase Transfer on the Chiroptical Responses of Ligand-Protected Gold Nanoclusters, International Symposium on Monolayer-Protected Clusters (ISMPC08), 2008 年 9 月 12–13 日, Jyväskylä (Finland)
- ⑦ Hiroshi Yao, Motoi Kurokami, Keisaku Kimura, Gold Nanoparticle Superlattices Self-assembled at a Solid/Liquid Interface, 34th International Conference on Micro and Nano Engineering 2008, 2008 年 9 月 15–19 日, Athens (Greece)
- ⑧ Masayuki Sugimoto, Seiichi Sato, Hiroshi Yao, Yuichi Negishi, Tatsuya Tsukuda, Keisaku Kimura, Electrophoretic Size Determination of Gold Clusters from Au Magic Numbered Clusters to Au Nanoparticles, Nano Ostrava 2008, 2008 年 9 月 1–4 日, Ostrava (Czech Republic)
- ⑨ Naoki, Nishida, Hiroshi Yao, Keisaku Kimura, Chiral Functionalization of Monolayer-Protected Silver Nanoclusters by Chiral-Exchange Reactions, Nano Ostrava 2008, 2008 年 9 月 1–4 日, Ostrava (Czech Republic)
- ⑩ 八尾浩史, 福井俊行, 木村啓作, キラル配位子修飾金ナノクラスターの光学活性・不斉変換, 第 2 回分子科学討論会, 2008 年 9 月 24–27 日, 福岡国際会議場 (福岡)
- ⑪ 西田直樹, 八尾浩史, 木村啓作, キラル配位子交換反応による銀ナノクラスターへの光学活性の付与, 第 2 回分子科学討論会, 2008 年 9 月 24–27 日, 福岡国際会議場 (福岡)
- ⑫ 西田直樹, E. Shibu, 八尾浩史, 大西胤生, 木村啓作, T. Pradeep, Fluorescent gold nanoparticle superlattices, 第 2 回分子科学討論会, 2008 年 9 月 24–27 日, 福岡国際会議場 (福岡)
- ⑬ 登川善仁, 佐藤井一, 八尾浩史, 木村啓作, ポリアクリルアミドゲル電気泳動法による金ナノ粒子の分画とサイズ測定, 第 2 回分子科学討論会, 2008 年 9 月 24–27 日, 福岡国際会議場 (福岡)
- ⑭ Hiroshi Yao, 招待講演: Optical Activity in Monolayer-Protected Metal Clusters, 238th ACS National Meeting, 2009 年 8 月 19 日, Washington D.C. (USA)

- ⑮ Hiroshi Yao, Ion-based Fluorescent Organic Nanoparticles, Romanian Conference on Advanced Materials; Rocam 2009, 2009年8月26日, Brasov (Romania)
- ⑯ 佐伯昌紀, 八尾浩史, 木村啓作, ボロン酸修飾銀ナノクラスターの作製と不斉変換, 第62回コロイドおよび界面化学討論会, 2009年9月19日, 岡山大学(岡山市)
- ⑰ 北岡典征, 八尾浩史, 木村啓作, 佐々木明登, キラル配位子修飾金ナノクラスターの表面化学反応と光学活性, 第19回日本MRS学術シンポジウム, 2009年12月8日, 横浜

[図書] (計1件)

- ① Hiroshi Yao, Keisaku Kimura, Formatex, Modern Research and Educational Topics in Microscopy: No.3 of the Microscopy book series, 2007, 568-575 (全1033頁)

[その他]

ホームページ等

http://www.sci.u-hyogo.ac.jp/material/funct_mat1/Site_1/Publications.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

八尾浩史 (YAO HIROSHI)

研究者番号: 20261282

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号:

研究協力者

佐々木明登 (SASAKI AKITO)

(株) リガク・X線研究所