

博士論文審査報告書

論文題目：光学活性を持つ銀ナノクラスターの作製と評価

申請者：西田 直樹

1. 論文内容の要旨

表面が有機配位子で修飾された金属ナノクラスターは次世代ナノデバイスを構築するための新しい構成要素として注目されており、その基礎物性の解明はナノサイエンスにおける重要な研究課題の一つである。とりわけ、有機配位子の化学構造は、ナノクラスターの安定性、反応性、電子状態を制御する上で極めて重要な役割を果たす。最近、キラルな有機配位子によって金ナノクラスターを保護する手法が開発され、その金コアの電子遷移に大きな光学活性が発現する事が明らかとなった。一方、銀は、同じ貴金属でも金と比べてその凝集エネルギーは小さく、配位子の表面修飾によって金属コアが大きく影響をうける可能性があり金とは異なった不斉光学的挙動を示す事が期待される。以上を鑑み、本論文ではキラルな有機配位子で保護された金属ナノクラスターの光学活性の起源の詳細な解明を目指して、キラル銀ナノクラスターの作製とその不斉光学特性の詳細な研究を行った。

キラルな配位子として D-/L-penicillamine (D-/L-Pen) を選択し、この配位子によって修飾された銀ナノクラスターの作製に成功した。ナノクラスターはゲル電気泳動によりサイズ及び化学組成ごとに精密に分画された。尚、様々な鏡像体過剰率 (ee) の Pen 配位子を用いて作製しても、全て同じサイズ・化学組成のナノクラスターに分画可能であった。

本論文では、以下の事実が重要な結果として与えられる：① 同程度のサイズの金クラスターと比べてその光学活性の大きさ (g-因子として評価) は約 10 倍程度大きい、② 配位子の立体化学が異なると、クラスターの円二色性は鏡像関係にあるコットン効果を示す、③ サイズが 1.5 nm 以下になると g-因子の急激な上昇が見られる、④ クラスターの電子状態を反映する吸収スペクトル、不斉光学特性を反映する円二色性スペクトルは、配位子 Pen の ee に依存する。本研究における銀ナノクラスターの光学活性の起源は、配位子の不斉場由来、あるいは、金属コアのキラルな配列由来、のどちらかが考えられる。金属コアのキラルな配列がキラルな表面配位子によって誘起される時、配位子 Pen の ee に依存してその電子状態、つまりは、吸収スペクトルが異なると期待され、今回の実験結果はこれを裏付けるものである。従って、銀ナノクラスターの光学活性の起源が金属コアのキラル配列によるものであると結論された。

以上の知見をもとに、キラル配位子交換反応によってアキラルな銀ナノクラスターに光学活性を付与させる研究を引き続き行った。配位子交換反応は、ラセミ体で修飾された光学不活性銀ナノクラスターを出発物質とし、光学純度 100% の D 体もしくは L 体の Pen を溶液中で共存させる事により達成した。その結果、配位子交換の収率はおよそ 50% であったが、その交換収率に応じての不斉光学特性が観測された。この手法は、アキラルな金属ナノクラスター・ナノ粒子の簡便なキラル変換手法として極めて意義深いものである。配位子交換で得られたナノクラスターの電子スペクトルは金属コアのゆがみを反映するような挙動を示し、先に本論文で提唱した銀ナノクラスターの光学活性発現のモデルとも矛盾しないことを明らかにした。

2. 論文審査結果

本論文は、アミノ酸誘導体の一つであるキラルなチオール配位子 D-/L-penicillamine で表面修飾された銀ナノクラスターの作製とその光学活性の発現に関する研究、特に、その銀ナノクラスターの電子状態・不斉光学特性のクラスターサイズ依存性、表面配位子の鏡像体過剰率 (ee) 依存性に関する詳細な研究をまとめたものである。

チオール配位子によって表面修飾された金属ナノ粒子・ナノクラスターは、新しい機能性物質のビルディングブロックとして大きな注目を集めている。特に、コア直径が数 nm 以下のナノクラスターについては、バルク金属では見られない新規な構造や物性が発現すると期待されているが、合成法を始めとしてその安定性・反応性・電子状態などほとんど未解明なのが現状である。最近、キラルな有機チオール配位子によって修飾された金ナノクラスターが、表面配位子のキラリティ・立体化学を反映した光学活性を示すことが報告された。その光学活性の起源については、チオールが配位することによるコアの幾何構造の歪みや、配位子の不斉場に起因するコアの電子密度の歪みなどが指摘されているが、いまだに明確な結論が得られていない。本論文では、キラル配位子によって修飾された金属ナノクラスターの光学活性の起源の詳細を明らかにする事、金以外の光学活性金属ナノクラスターを作製し、金属元素の違いが与える影響を明らかにする事、を目的として penicillamine 修飾「銀」ナノクラスターの研究を行い、次に示す成果を得た。まず、銀ナノクラスターの円二色性 (CD) シグナル (光学活性) は、そのコアサイズが小さくなるに従って大きくなり、直径約 1.5 nm 付近より急激な増大が観測される事、そして結果的に金と比べて 10 倍程度大きな性能を持つことが明らかになった。また、表面配位子の鏡像体過剰率をパラメータとして変化させ、電子スペクトル及び CD スペクトルが ee の関数になる事を見出した。得られた知見は総合的に考察され、キラル配位子修飾銀ナノクラスターにおいては金属コアの幾何構造のゆがみはその光学活性発現の最大の理由である事を明らかにした点は学術的に評価される。更に進んだ展開として、光学不活性な銀ナノクラスターを出発物質として、表面配位子交換という手法を用いてそのキラル変換を達成した研究は、簡便な「キラルビルディングブロック」の作製法として非常に重要であり、その意義も大きい。

よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として価値のあるものと認める。

また、平成 20 年 8 月 5 日、論文内容およびこれに関連する事項について試問を行った結果、合格と判定した。

主査：木村啓作 印

副査：鳥海幸四郎 印

：杉村高志 印

：富宅喜代一 印

(神戸大学 大学院理学研究科、教授)

：八尾浩史 印