

配位子交換反応を利用する金ナノクラスターのキラル架橋化と巨大不斉光学応答

(兵庫県立大院 物質理学) ○八尾浩史・八百村翔太

【緒言】 コアサイズがおよそ 2 nm 以下のチオール保護金ナノクラスターは、量子サイズ効果による電子準位の離散化に加え、 $-S-(Au-S)_n-$ をユニットとする表面配位がナノクラスター全体の安定性や電子状態に大きな影響を与えるため、バルク金属では見られない特異的な構造や物性が発現する。我々は特に、キラルな表面配位子に注目し、その配位子によって保護された金ナノクラスターの作製及びその不斉光学特性の研究を行ってきた。その結果、作製された金ナノクラスターの光学活性性能はそのサイズに依存する事や表面配位子の立体化学がナノクラスターの不斉光学応答を支配している事を明らかにした。一方で、キラルな金ナノクラスターを配列させ、集合体としての新たな機能を発現させる研究も活発化している。今回、金ナノクラスターのキラルな集合体の構築を目指して研究を行った。

【実験】 表面がラセミ体のペニシラミン (*rac*-Pen : $HS-C(CH_3)_2-CH(NH_2)COOH$) で保護された金ナノクラスターを出発物質として、脱気条件下、2座配位機能を有する L-ジチオトレイトール (L-DTT : $HS-CH_2-C^*(H)(OH)-C^*(H)(OH)-CH_2-SH$) を加えて 24 時間放置し、配位子交換反応を利用してナノクラスター同士の架橋を試みた (Fig. 1a に概念図)。反応後は試料をゲル電気泳動に掛け、未反応の L-DTT 等を取り除いた上で評価を行った。

【結果・考察】 配位子交換反応後のナノクラスターを IR 及び元素分析すると、その配位子交換は部分的であり、交換収量は 67%であった。従って、表面は未交換の *rac*-Pen による負の電荷を持つと考えられるため、電気泳動による分画を行った。試料は極めて低濃度 (3%) のゲル中でのみ移動が見られたため、電荷を持たないが故にゲル中を移動しない L-DTT を除去した上で光学/不斉光学特性の評価を行った。その結果、0.8 nm のコアサイズを持つナノクラスターが 20~50 nm 程度の塊 (集合体) となっていることが分かった。円二色性 (CD) 信号と吸収スペクトルからその集合体の異方性因子 (*g*-因子) を計算すると Fig. 1b の様になり、 10^{-3} を超える極めて大きな値となった。キラルなチオールで保護されたシングル金ナノクラスターの、このサイズ領域での *g*-因子の大きさは通常 10^{-4} 程度である事が知られており、本結果は 10 倍程度大きい。これは、集合体中に inherent chirality が存在していることを示唆している。表面が、2個の L-DTT によって架橋されていると仮定して簡単なモデルを組み、その安定構造と CD 応答を計算した所、安定構造には螺旋用様のねじれが出現し、その CD 強度も、架橋がない場合に比べて 10 倍程度大きい応答を示すことが明らかとなった (Fig. 1c)。

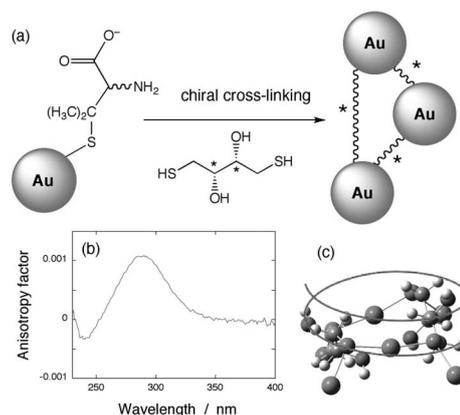


Fig. 1. (a) Scheme for the ligand exchange chiral cross-linking. (b) Anisotropy factor of the Au nanocluster aggregate. (c) Proposed model showing surface inherent or helicity.

Observation of Large Chiroptical Responses by Ligand Exchange Cross-Linking of Gold Nanoclusters with Chiral Dithiol

H. YAO, S. YAOMURA (Univ. Hyogo, yao@sci.u-hyogo.ac.jp)

We here present a study of cross-linking chemistry of optically-inactive monothiol-protected gold nanoclusters by chiral bidentate dithiol with two stereogenic centers, L-dithiothreitol (L-DTT), and explore the impacts of the cross-linking on their chiroptical responses. The pristine protective ligand is racemic penicillamine (*rac*-Pen), and the products of the ligand exchange reactions indicate partial exchange. Gel electrophoresis with a very low gel concentration (3%) can make the products separable into two components, each of which has the similar mean core diameter of about 0.8 nm. Very large optical activity with the maximum anisotropy factors of about 1.0×10^{-3} is found for the assemblies. We propose that the observed optical activity is due to surface intrinsic handedness caused by a cyclic cross-linking with at least two L-DTT molecules.