

金属ナノコロイドの創成とその不斉光学特性、 反応性に関する研究

Investigation of chirality and reactivity for metal nanocolloids with specific structures

応用化学専攻 小島 康裕
KOJIMA Yasuhiro

1. 緒言

近年、金属ナノ粒子のプラズモン共鳴と光学活性分子とがカップリングし、新たなキラリティーが発現することがわかってきた。一方、三角形ナノプレートは、規則正しい結晶構造や、可視領域における特殊なプラズモン共鳴をもつ非常に興味深いナノ粒子である。この規則正しい構造は、強いキラリティーを発現させる原動力となる可能性がある。そこで本研究では、光学活性分子で保護された銀三角形ナノプレートの合成法を検討した。¹ 分子には、チオール基をもつグルタチオン (GSH) およびペニシラミン (Pen) を用いた。また、それらのキラリティーの強さを、異方性因子を用いることで定量的に比較した。

2. 実験手順

硝酸銀とポリビニルピロリドン (PVP) のエタノール溶液に紫外線照射を行い、銀三角形ナノプレート (Ag:PVP) の溶液を得た。ここに GSH の水溶液を加え 20 時間振とうした後、生成した沈殿を洗浄し試料を得た。¹ 同様の操作を D-Pen、L-Pen についても行った。また、合成の際の D 体と L 体の鏡像体過剰率 (ee 率) を 0~100% まで変化させた実験も行った。これらを純水に分散させ、吸収スペクトル、円偏光二色性 (CD) スペクトル、走査透過型電子顕微鏡 (STEM) による分析を行った。また、CD スペクトルの強度を吸収スペクトルで規格化した異方性因子を算出した。さらに、分散液をフタル酸緩衝液 (pH 4.0)、リン酸緩衝液 (pH 6.86)、炭酸緩衝液 (pH 10.0) に変え、

CD スペクトルを測定した。また、比較のため、HCl 及び NaOH で同様の pH に調節した溶液でも分散させ解析を行った。

3. 結果及び考察

3-1. GSH 化ナノプレートの光学活性

GSH を添加して得られた沈殿は水に分散させることが可能であったが、本来、出発物質の Ag:PVP ナノプレートは水によって分解される。すなわち、ナノプレートの配位子が PVP から GSH へ置換され、水に対する分散性に変化が出たと考えられる。図 1a に示した溶液の吸収スペクトルには、矢印で示されたナノプレートに特有の 2 つの吸収帯がみとれる。すなわち、ナノプレートは SG 置換されても形状を保持していると考えられる。またこのナノプレートの異方性因子を測定したところ、図 1b に矢印で示したように 2 つのコットン効果が観測されている。これらは、図 1a で見られる 2 つの吸収帯の波長域とよく一致していること、一方で GSH 分子自身の波長域とは異なっていることから、ナノプレートのプラズモ

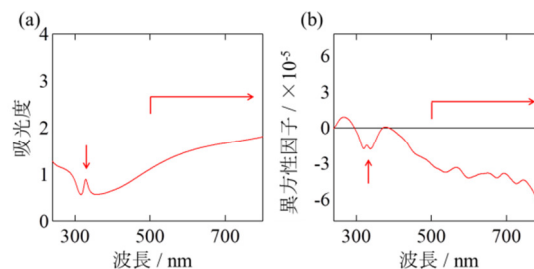


図 1. SG 体の (a) 吸収スペクトル及び STEM 像、(b) 異方性因子

ン共鳴とカップリングしたキラリティーが誘起されたと考えられる。

3-2. D/L-Pen 化ナノプレートの光学活性

ペニシラミンを添加した場合の異方性因子を図 2a に示す。D 体においては、ナノプレートのプラズモン共鳴と同じ領域にコットン効果が得られていること、及び D 体と L 体では鏡像関係にあるコットン効果が得られていることが見てとれる。また、観測された異方性因子は SG 体と比べ約 50 倍程度の大きい値であることがわかる。これは、ペニシラミン分子が分子内に CO_2^- と NH_3^+ 基を共に持つ双性イオンであることに起因すると考えられる。すなわち、これらの官能基間の静電相互作用によって、分子が規則正しく配向していたと考えられる。実際、図 2b に示したように ee 率を変化させたところ、99 %ですでに劇的に減少し、90 %ではほぼ通常程度の異方性因子になることがわかった。このことから、同じ不斉構造をもった分子が協同的に相互作用することによって異方性因子が増大されたと考えられる。一方、分散液の pH を変化させたところ、図 3 に示したように、中性域のみでこのような異方性因子の増大が観測されている。ここで、ペニシラミン分子の CO_2^- と NH_3^+ 基は、図 3 中に示したように、pKa 値がそれぞれ 1.8、7.9 において、Pen I~Pen III のイオン状態になることが知られている。今回観測された異方性因子の増大は、これらの状態変化とよく対応していることから、確かにペニシラミン分子の双性イオン状態が増大現象

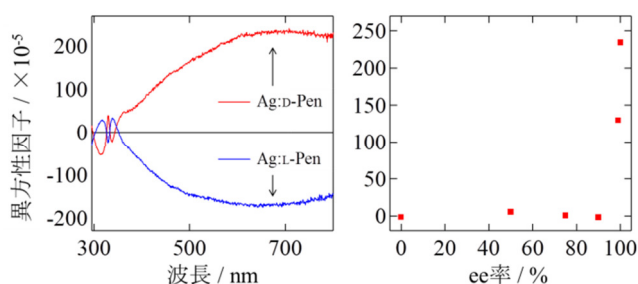


図 2. (a) D 体と L 体の異方性因子と
(b) ee 率を変えたときの異方性因子 (700 nm)

とよく符合することがわかった。すなわち表面分子のイオン化により、分子間のイオン結合が誘起され、分子が秩序を持って配向したため、強いコットン効果が得られたことが示唆される。

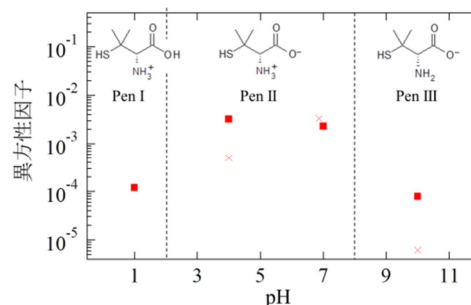


図 3. pH を変化させた場合の異方性因子 (700 nm)

4. 結言

チオール基をもつ光学活性分子を用いた実験により、PVP 保護銀ナノプレートに光学活性なチオール基をもつ分子を添加することで、ナノプレートの保護基を置換することができた。こうして得たナノプレートはプラズモン共鳴とカップリングしたキラリティーが発現することがわかった。また、双性イオンであるペニシラミンで置換した場合は、50 倍程度強い異方性因子を示すことがわかった。これは、ナノプレート表面の分子の配向に関係していると考えられる。

5. 業績一覧

- 1) N. Nishida, Y. Kojima, and H. Tanaka: *Chem. Lett.* 41(2012)926-928.
- 2) Y. Kojima, N. Nishida and H. Tanaka: ISSPIC XVI, Leuven, Belgium, July, 2012.
- 3) 小島康裕, 西田直樹, 田中秀樹: 日本化学会第 92 回春季年会, 東京, 2012 年 3 月.
- 4) Y. Kojima, N. Nishida and H. Tanaka: EAC2011, Manchester, U.K., September, 2011.
- 5) 小島康裕, 西田直樹, 田中秀樹: 日本化学会第 91 回春季年会, 神奈川, 2011 年 3 月.