

キラル銀クラスター合成における対掌性制御

(奈良先端大物質) ○中嶋 琢也・○吉田 裕斗・河合 壯

Chirality control in the synthesis of silver cluster (Division of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology) ○Takuya Nakashima, Hiroto Yoshida, Tsuyoshi Kawai

The use of enantiomeric ligand led to the chiral induction in Ag₂₉ nanoclusters (NCs) with intrinsic chirality owing to the handedness-directing capability of chiral ligands. The handedness-directing power of ligand is possible to operate in thermodynamically and kinetically controlled manners. We demonstrate that temperature has an effect on the handedness-directing capability of enantiomeric ligand, which is further investigated in terms of chirality amplification experiment with changing the enantiopurity of ligand, suggesting an interplay between the kinetic and thermodynamic processes in the preferential handedness induction of NCs.

Keywords : Cluster; Chirality; Thermodynamic control; Kinetic control

ジチオレート配位子を用いて合成される Ag₂₉ クラスターは銀原子配列ならびにチオレート配位子配向においてキラル構造を有する¹⁾。キラルなジチオレート配位子であるジヒドロ- α -リポ酸 (DHHLA) を用いることで、左右いずれかの原子配列を有するクラスターが優先的に生成し、(*R*)-DHHLA は左巻き (*AC*: anticlockwise) の原子配列を優先的するが、量子化学計算により見積もられる右巻き (*C*: clockwise) クラスターとのエネルギー差は数 kcal/mol 程度であり、キラル誘導能は低い。

(*R*)-DHHLA を用いて種々の温度で Ag₂₉ クラスターを合成し、その光学活性を CD スペクトルにより評価した。CD ピーク 500 nm における異方性因子 ($g = \Delta\epsilon/\epsilon$) を調製温度に対してプロットしたところ、温度上昇とともに g 値が増加することが分かった。調製温度が高くなるほど、クラスターの光学純度が向上する現象は熱力学的な平衡では説明されず、クラスター形成において動力学的過程が支配的であること、さらに、DHHLA においては動力学的なキラル誘導能が低いことが分かった。また、低温で作製したクラスターを加熱すると、 g 値が増加し、*C*-クラスターからのキラル反転により *AC*-クラスターの存在比が高くなることが示唆された。発表では、Ag₂₉ クラスター形成におけるキラル誘導とキラル反転のエネルギーダイアグラムについて詳細を説明する。

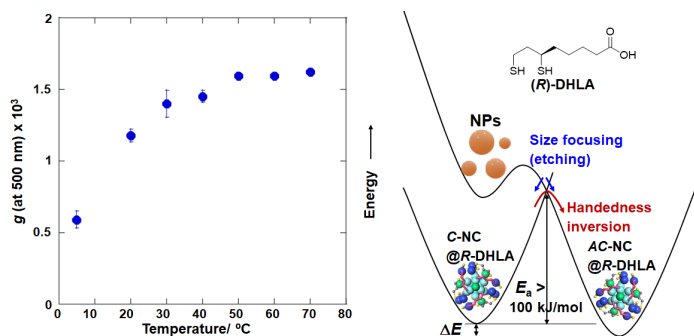


Figure. (left) Plots of g -values (at 500 nm) of Ag₂₉ clusters as a function of preparation temperature. (Right) Energy landscape illustrating the handedness induction in the formation of Ag₂₉ clusters.

1) M. Ehara, U. D. Priyakumar, T. Kawai and T. Nakashima, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 2394.