

ナフタレンジチオールを配位子とする Ag₂₉ クラスターの合成とキラリティー誘起

(大阪公立大理) ○山野 一哉・石井 航・中嶋 琢也

Synthesis and chirality induction of Ag₂₉ cluster capped with naphthalene-1,3-dithiol
(Department of Chemistry, School of Science, Osaka Metropolitan University) ○Kazuya Yamano, Wataru Ishii, Takuya Nakashima

Atomically precise chiral clusters are an ideal candidate to discuss the relationship between asymmetric structure and chiroptical properties. Ag₂₉ clusters functionalized with 1,3-benzenedithiol were reported to possess intrinsic chirality in the asymmetric arrangement of ligands. In the current study, we synthesize 1,3-naphthalenedithiol, which is further used for the preparation of Ag₂₉ clusters. The asymmetric synthesis of Ag₂₉ clusters with 1,3-naphthalenedithiol is also investigated.

Keywords : chiral clusters; optical activity; photoluminescence

キラルクラスターは、原子レベルで非対称配列構造を有し、特徴的なキラル光学特性を示す。例えば、1,3-ベンゼンジチオール(BDT)を配位子とする Ag₂₉ クラスターは表面で BDT が非対称配列したキラル構造として得られる¹⁾。一方、クラスターの光学特性は、コアの原子配列に加え、配位子間の相互作用に依存する。そこで、本研究では、BDT からベンゼン環を拡張した 1,3-ナフタレンジチオール(NDT)を合成し、NDT を配位子とする銀クラスターの調製を行った。合成した銀クラスターについて、光学特性の変化を評価し、キラル試薬による脱ラセミ化合成について検討を行った。

BDT と同様、NDT を配位子として用いた場合においても、[Ag₂₉(NDT)₁₂]³⁺の組成で Ag₂₉ クラスターが得られることを確認した。吸収、発光スペクトルにおいては、Ag₂₉(BDT)₁₂ に比べていずれも数 nm 程度長波長シフトすることを見出した。さらに、アニオン性の Ag₂₉ クラスター合成において、キラルなアンモニウム塩(BQNC)を共存させ合成を行ったところ、Fig. 1 に示すように、明確な光学活性が得られ、構造非対称性を有する Ag₂₉(NDT)₁₂ が立体選択的に合成されていることが明らかとなった。

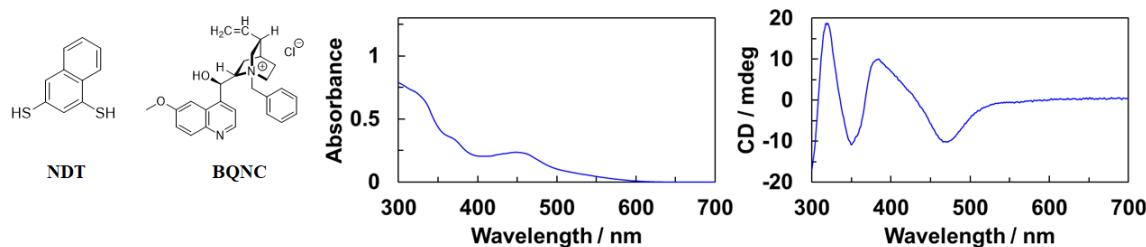


Fig. 1 Chemical structures of NDT and BQNC. UV-vis and CD spectra of Ag₂₉ clusters prepared in the presence of BQNC.

1) H. Yoshida, M. Ehara, U. D. Priyakumar, T. Kawai, T. Nakashima, *Chem. Commun.*, 2020, **11**, 2394.