

様 式 C-7-1

令和元年度科学研究費助成事業（科学研究費補助金）実績報告書（研究実績報告書）

所属研究機関名称		奈良先端科学技術大学院大学	機関番号	1 4 6 0 3
研究 代表者	部局	先端科学技術研究科		
	職	准教授		
	氏名	中嶋 琢也		

1. 研究種目名

新学術領域研究（研究領域提案型）

2. 課題番号

16H06522

3. 研究課題名

表面配位に基づく非対称ナノ粒子システムの構築と光・電子機能開拓

4. 研究期間

平成28年度～令和2年度

5. 領域番号・区分

2802

計画研究

6. 研究実績の概要

ナノ粒子やナノクラスター(NC)の配位子は配位結合により無機コアに配位し、その成長、構造並びに電子状態を制御する。特に、不斉構造を有する配位子を用いることで、コアの原子配列や電子状態に非対称性を導入し、光学活性を付与することが可能である。一方、ある特定の原子数を有するナノクラスターにおいては、最安定構造に本質的なキラル原子配列を有するものも存在する。

令和元年度はジチオレート二座配位子と銀原子からなるNCがAg29クラスターを形成し、その原子配列に本質的なキラリティーを有することを明らかにした。さらに、調製により等量得られる左右のエナンチオマーをキラルHPLCにより分離することに成功し、それぞれの分離成分が円二色性（CD）測定において鏡像のCDスペクトルを与えることを見出した。また、共同研究によりキラルAg29クラスターの電子状態計算を行い、光学活性（CD）の起源が、チオレートを含むAg-S外骨格からAg23中心クラスターへの電子遷移に基づくことを明らかにした。この、原子配置キラリティーを有するAg29クラスターの合成において、キラリティーを有するジチオレート配位子ジヒドロリボ酸（DHLLA）を用いることで、左右の原子配列間にエネルギー差を生じさせ、左右いずれかのキラルAg29クラスターを選択的に合成できることを見出した。

令和2年度はAgクラスターの特異なキラル応答性について評価し、集積配位アシンメトリー系特有の物性の開拓を推進する。

7. キーワード

ナノクラスター 発光 キラリティー キラル分離

8. 現在までの進捗状況

区分	(2) おおむね順調に進展している。
理由	昨年度のキラル原子配列を有する硫化水銀ナノ粒子だけでなく、金属クラスター系においてもキラル原子配列を有するものを見出し、その構造解析、電子状態解明に取り組むことができた。さらに、ナノクラスター系においては、通常のパルク無機物質では実現不可能なキラル応答性の可能性が示され、発展的かつ本課題特有の現象が見出されている。また、計算化学との共同研究においても相補的な貢献が認められ、順調に進展しているといえる。

2 版

9. 今後の研究の推進方策

引き続き、ナノ粒子、ナノクラスターにおける非対称化を推進し、非対称化により導かれる特異物性（光学活性、電子スピン偏極、不斉触媒、キラルセンサーなど）を開拓する。また、ナノ材料の非対称化においてはキラル配位子への有機化学的設計を積極的に導入し、増幅、反転等を含むナノ材料系で類を見ないキラル応答性を実現する。

10. 研究発表（令和元年度の研究成果）

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件／うち国際共著論文 2件／うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Yonezawa Shumpei, Sathy Ramarani, Fukuhara Gaku, Kawai Tsuyoshi, Nakashima Takuya	4. 巻 55
2. 論文標題 Pressure-dependent guest binding and release on a supramolecular polymer	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 5793～5796
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/c9cc02696g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 —

1. 著者名 Asthana Deepak, Hisamitsu Shota, Morikawa Masa-aki, Duan Pengfei, Nakashima Takuya, Kawai Tsuyoshi, Yanai Nobuhiro, Kimizuka Nobuo	4. 巻 1
2. 論文標題 Aqueous Photon Upconversion by Anionic Acceptors Self-Assembled on Cationic Bilayer Membranes with a Long Triplet Lifetime	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organic Materials	6. 最初と最後の頁 043～049
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1055/s-0039-3400250	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Yoshida Hiroto, Ehara Masahiro, Priyakumar U. Deva, Kawai Tsuyoshi, Nakashima Takuya	4. 巻 11
2. 論文標題 Enantioseparation and chiral induction in Ag ₂₉ nanoclusters with intrinsic chirality	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 2394～2400
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/c9sc05299b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Seiji Tsunega, Ren-Hua Jin, Takuya Nakashima, Tsuyoshi Kawai	4. 巻 85
2. 論文標題 Transfer of Chiral Information from Silica Hosts to Achiral Luminescent Guests: a Simple Approach to Accessing Circularly Polarized Luminescent Systems	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemPlusChem	6. 最初と最後の頁 619～626
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) /10.1002/cplu.201900615	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 —

1. 著者名 Nakashima Takuya, Shigekawa Kasumi, Katao Shohei, Asanoma Fumio, Kawai Tsuyoshi	4. 巻 21
2. 論文標題 Solvation of quantum dots in 1-alkyl-1-methylpyrrolidinium ionic liquids: toward stably luminescent composites	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Science and Technology of Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 187～194
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/14686996.2020.1735923	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 —

〔学会発表〕 計8件 (うち招待講演 1件／うち国際学会 1件)

1. 発表者名 中嶋琢也・米澤俊平・Sethy Ramarani・河合壯
2. 発表標題 超分子集合体上のゲスト結合解離挙動における圧力効果
3. 学会等名 第17回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 米澤俊平・Sethy Ramarani・河合壯・中嶋琢也
2. 発表標題 ナフタレンジイミドキラルナノファイバーをホストとするペリレンジイミド誘導体の結合挙動
3. 学会等名 第17回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

2 版

1. 発表者名 Hiroto Yoshida・Jumpei Kuno・Tsuyoshi Kawai・Takuya Nakashima
2. 発表標題 Impact of Chiral Surface Structure on Physicochemical Property of Silver Nanocluster
3. 学会等名 The International Conference on Photocatalysis and Photoenergy 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉田裕斗・江原正博・河合壯・中嶋琢也
2. 発表標題 高速液体クロマトグラフィーによるアキラル配位子を有するAg ₂₉ ナノクラスターの光学分割
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中嶋琢也
2. 発表標題 コアと表面配位子のシナジーが導くナノ粒子の化学
3. 学会等名 分子システム科学センター 第68回セミナー (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 米澤俊平・河合壯・中嶋琢也
2. 発表標題 キラル超分子ナノファイバーをホストとするペリレンジイミド誘導体の結合挙動
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 久野純平・河合壯・中嶋琢也
2. 発表標題 Highly Enantioselective Synthesis of Chiral Mercury Sulfide Nanoparticles
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中嶋琢也・屋宮竜太・吉田裕斗・河合壯
2. 発表標題 銀ナノクラスターにおけるキラル増幅
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

1 1. 研究成果による産業財産権の出願・取得状況

計0件（うち出願0件／うち取得0件）

1 2. 科研費を使用して開催した国際研究集会

計0件

1 3. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

—

1 4. 備考

—