



Title	Novel synthetic strategies towards atomically precise cationized Au cluster compounds [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	成田, 国広
Citation	北海道大学. 博士(工学) 甲第14870号
Issue Date	2022-03-24
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/85253">http://hdl.handle.net/2115/85253</a>
Rights(URL)	<a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a>
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	Narita_Kunihiro_review.pdf (審査の要旨)



[Instructions for use](#)

## 学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士(工学) 氏名 成田 国広

審査担当者 主査教授 米澤 徹  
副査教授 橋本 直幸  
副査教授 林 重成  
副査准教授 磯部 繁人

### 学位論文題名

#### Novel synthetic strategies towards atomically precise cationized Au cluster compounds

(原子精度カチオン性金クラスター化合物の新規合成手法の確立)

金クラスターには特異的に安定なサイズ、化学組成が存在し、たとえば  $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ 、 $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ 、 $\text{Au}_{44}(\text{SR})_{28}$ 、 $\text{Au}_{68}(\text{SR})_{34}$ 、 $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}$ 、 $\text{Au}_{144}(\text{SR})_{60}$  など特定数の Au 原子、表面リガンド (SR) で構成される。しかし、それら合成に用いられたリガンド種は中性・アニオン性に限られ、カチオン性のリガンドを用いた原子精度で精密な金クラスター合成の成功例はなかった。カチオン性金クラスターはアニオン性物質と親和性を示すことから、特にバイオイメージング、生体応用分野での活躍が期待されている。本論文では、原子精度で精密なカチオン性金クラスターの新規合成手法を確立することを目的とし、様々なアプローチによるカチオン性金クラスターの合成と解析を行った。

本論文は 6 章で構成されている。

第 1 章では本論文の研究背景として、これまでの金クラスターの歴史、合成法及び、カチオン性金クラスターの現状、課題、アプリケーションをまとめ、本研究の目的と概要を示した。

第 2 章では、直接還元法でカチオン性金クラスターの合成を検討した。直接還元法でカチオン性金クラスターを合成する際の問題点は以下の 2 つである。直接還元法では塩化金酸とリガンドを混合することで形成する  $\text{Au}(\text{I})-\text{SR}^+$  錯体が溶液に均一に溶解している事が重要であるが、カチオン性リガンドを用いた場合イオン相互作用により錯体がポリマー状に会合し均一に溶解しない。クラスター形成時に表面リガンドが有するカチオン基同士の静電反発によりクラスター構造が壊れる。そこで、水酸化ナトリウムで  $\text{Au}(\text{I})-\text{SR}^+$  錯体の会合を防ぎ、適切なカウンターアニオン ( $\text{PF}_6^-$ ) でカチオン基を中和することで、上記 2 つの問題点を解決し、最も安定で盛んに研究される金クラスターの中で最大・最小サイズであるカチオン性金クラスター  $\text{Au}_{25}(\text{SR}^+)_{18}(\text{SR}^+ = \text{S}(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+)$  の合成を世界で初めて実現した。

第 3 章では、同カチオン性リガンドを用いてカチオン性金クラスター  $\text{Au}_{144}(\text{SR}^+)_{60}$  の世界で初めての合成に成功した。単一組成の  $\text{Au}_{144}$  クラスターを得る上で準安定の構造類似体  $\text{Au}_{142}$ 、 $\text{Au}_{143}$ 、 $\text{Au}_{146}$  等の存在が問題となったが、最適条件での熱エッチング、選択的再沈殿により解決した。 $\text{Au}_{25}$  及び  $\text{Au}_{144}$  の 2 サイズのカチオン性金クラスターの合成成功により、中間サイズのカチオン性金クラスター (例えば、 $\text{Au}_{38}(\text{SR}^+)_{24}$ 、 $\text{Au}_{44}(\text{SR}^+)_{28}$ 、 $\text{Au}_{68}(\text{SR}^+)_{34}$ 、 $\text{Au}_{102}(\text{SR}^+)_{44}$  など) も合成可能であることが示唆された。

第 4 章では、より広範な表面特性を有するクラスター材料を合成する手法として、合成した

クラスターの表面リガンドに対して化学反応を行う表面化学反応手法を開拓した。この表面反応法により、中性金クラスター  $\text{Au}_{25}(4-\text{PyET})_{18}$  の表面ピリジル基をトリフルオロメタンスルホン酸メチルを用いてメチル化し、段階的に表面電荷数が制御されたカチオン性金クラスター  $\text{Au}_{25}(4-\text{PyET}-\text{CH}_3^+)_x(4-\text{PyET})_{18-x}$  を得ることに成功した。金ナノクラスターの表面での有機化学反応をクラスターを破壊せずに行った例はなく、非常に興味深い。このとき、トリフルオロメタンスルホン酸メチルから生成したトリフルオロメタンスルホン酸が未反応のピリジル基をプロトン化し反応の進行を阻害したが、反応と精製を 3 回繰り返すことで全 18 個のリガンドが反応した  $\text{Au}_{25}(4-\text{PyET}-\text{CH}_3^+)_x$  ( $x=18$ ) を主生成物として得ることに成功した。また、反応試薬、反応時間、反応回数を調整することで、反応の進行度合いを制御することにも成功した。

第 5 章では、約半数のリガンドがカチオン化したカチオン性金クラスター  $\text{Au}_{25}(4-\text{PyET}-\text{CH}_3^+)_x(4-\text{PyET})_{18-x}$  ( $x=8.5$ ) に対して直鎖型カチオン性リガンド  $\text{HS}(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$  へのリガンド交換を行い、ユニークなりガンド交換反応速度論を明らかにした。

第 6 章では本論文を総括し、今後の展望を述べた。

これを要するに著者は、これまで合成がされてこなかったカチオン性の表面リガンドを持つ、精密に制御され、原子数およびリガンド分子数が決定した金ナノクラスターを世界で初めて合成することに成功し、その質量分析をはじめとするさまざまな分析法を駆使して同定することに成功した。特に、金原子を 144 個含む大きなクラスターの合成に成功している。さらには、カチオン性クラスターの表面反応による合成やリガンド交換にも、クラスターを破壊せずに反応進行させる条件を見出した。これによって、従来のクラスター科学の範囲を大きく広げたものであり、材料科学に対して貢献するところ大なるものがある。よって、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。