HOKKAIDO UNIVERSITY

| | |
|---|---|
| Title | Surface Chemistry of Cationic-Ligands-Protected Gold Nanomolecules : Ligand Exchange, Protonation, and Menshutkin Reactions on Au25 Cluster [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review] |
| Author(s) | 黄, 仲 |
| Degree Grantor | 北海道大学 |
| Degree Name | 博士(工学) |
| Dissertation Number | 甲第13830号 |
| Issue Date | 2019-12-25 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/76581 |
| Rights(URL) | https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/ |
| Type | doctoral thesis |
| File Information | Zhong_Huang_review.pdf, 審査の要旨 |

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

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　HUANG Zhong

審査担当者　主　査　教　授　米澤 徹
副　査　教　授　三浦 誠司
副　査　教　授　橋本 直幸
副　査　准教授　池田 賢一
副　査　特任准教授　Soorathep Kheawhom

学位論文題名

Surface Chemistry of Cationic-Ligands-Protected Gold Nanomolecules: Ligand Exchange, Protonation, and Menshutkin Reactions on $Au_{25}$ Cluster
(カチオン性リガンド保護金ナノ分子の表面化学:金 25 量体クラスター上でのリガンド交換・プロトン化とメンシュトキン反応)

チオール分子 (SR) で保護された原子数を決定した金クラスターは、その特徴ある物性と応用から非常に興味が持たれている重要な材料である。金クラスター表面の官能基 R は分散媒中に飛び出しており、クラスターの分子的な性質を決定する重要な化学的要素である。この官能基 R の電荷状態は正、負、0(中性) の 3 種類あるが、一般には負電荷か電荷をもたないものが金クラスターに使われており、$Au_n(SR)_m$ の構造を作っている。それ用いる SR 分子はたとえば、フェニルエタンチオール、メチルベンゼンチオール、アルカンチオール、グルタチオン、メルカプトカルボン酸などである。カチオン性の官能基 R を用いて合成した金クラスターの例はほとんどない。しかしながら、バイオ系への金クラスターの応用を考えた時、カチオン性の金クラスターはアニオン性のバイオ分子などと相互作用を強く示すことが可能である。このことから、カチオン性のチオール分子 (リガンド) に保護された金クラスターの研究は極めて重要であるはずであり、本論文はこうしたカチオン性金クラスターの表面化学反応を取り上げたものである。

第 1 章では、原子数を制御して得られる貴金属クラスターについて総括し、特に、そのなかでよく研究されている $Au_{25}(SR)_{18}$ について詳細に述べた。それらの合成、構造解析、表面決定と表面工学・表面反応、そしてそれらの応用について触れている。

第 2 章では、カチオン性リガンド $HS(CH_2)_{11}N(CH_3)_3^+$ への交換による $Au_{25}(SCH_2CH_2Ph)_{18}$(フェニルエタンチオール保護金 25 クラスター) のカチオン化についてその成果を述べた。反応時間を変えて、得られるクラスターに含まれる二種類のチオール分子の数を正確に決定した。その反応速度は、電荷をもたない中性チオール分子同士の交換反応とは異なり、カチオン性リガンドの数によって変化することを明らかとした。

第 3 章では、塩基性であるピリジンエタンチオール ($HS(CH_2)_2$Py:4-PyET と 2-PyET) によって保護された金 25 クラスターの合成法の開拓を行った。4-PyET 保護金 25 クラスターの Na 塩 ($[Au_{25}(4\text{-PyET})_{18}]^-Na^+$) の単結晶構造解析に成功し、リガンドの正確な位置を決定することができた。$Na^+$ イオンはピリジン基の窒素に配位していた。この構造はフェニルエタンチオール保護金クラスターと類似した構造であった。また、このクラスターのプロトン附加・脱離反応の制御に成功

し、カチオン性金 25 クラスターの新しい形を見出した。また、プロトン附加により、分散媒への分散性を制御できることも見出している。

第 4 章では、第 3 章で合成した $Au_{25}$(2-PyET)$_{18}$ と $Au_{25}$(4-PyEt)$_{18}$ の蛍光挙動について検討した。このピリジンエタンチオール保護金クラスターは蛍光発光を示し、これはリガンド-コア金属相互作用によるものと考えられる。

第 5 章では、$Au_{25}$(4-PyET)$_{18}$ の表面におけるメンシュトキン反応 (メチルピリジル化反応) について検討した。$Au_{25}$(4-PyET)$_{18}$ クラスターとジメチルサルフェート ($(CH_3)_2SO_4$) との反応によってカチオン性金 25 クラスター $Au_{25}$(4-PyET-$CH_3^+$)$_x$(4-PyET)$_{18-x}$ を得ることに成功した。この金クラスター表面でのメチル化反応手法は新しい容易なカチオン性金クラスターの手法として注目される。

第 6 章では本研究の成果を総括した。

現在、原子数を正確に決めた金属クラスターの研究は盛んに行われているものの、カチオン性クラスターの例はほとんどなく、さらにはクラスター自体の表面にあるリガンドのクラスター表面での反応について注目して研究した結果はこれまで報告が無い。本研究成果は非常に微細であるが詳細に構造決定される単一分子材料である金 25 量体カチオンクラスターの表面反応に関する研究で、クラスター材料の新しい領域を広げた研究として位置づけられ、材料科学のなかでもナノ材料分野において特に大きな成果であると認められる。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格があると認める。