



Title	Novel synthetic strategies towards atomically precise cationized Au cluster compounds [an abstract of entire text]
Author(s)	成田, 国広
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。 https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第14870号
Issue Date	2022-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/85257
Type	doctoral thesis
File Information	Narita_Kunihiro_summary.pdf



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

材料科学専攻 先進材料ハイブリッド工学研究室

成田 国広

金 (Au) クラスターは粒径約 2 nm 以下の極小金ナノ粒子であり、HOMO-LUMO 遷移、フォトルミネセンス、触媒活性等のバルク金や局在プラズモン共鳴を示す金ナノ粒子にはないユニークな特性を有し、触媒、バイオイメージング、生体応用等の様々な分野で注目されている。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、特定数の Au 原子、表面リガンド (SR) で構成される ($\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ 、 $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ 、 $\text{Au}_{44}(\text{SR})_{28}$ 、 $\text{Au}_{68}(\text{SR})_{34}$ 、 $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}$ 、 $\text{Au}_{144}(\text{SR})_{60}$ 等)。金クラスターの合成方法は大きく分けて 2 つあり、塩化金酸とリガンドを混合し Au(I)-SR 錯体を形成し還元する直接還元法、クラスターを合成した後に表面リガンドを目的のリガンドへ交換するリガンド交換法に分類できる。上記 2 つの方法でこれまでに様々なサイズ、リガンド種の金クラスターが合成されてきた。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。本研究では、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を行った。

まずは最も一般的なクラスターの合成手法である直接還元法によるカ

チオン性金クラスターの合成を試みた。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 Au(I)-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。本研究では、水酸化ナトリウムで Au(I)-SR⁺錯体の会合を防ぎ、適切なカウンターアニオン (PF₆⁻) 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 Au₂₅(SR⁺)₁₈ 及び Au₁₄₄(SR⁺)₆₀ の新規合成に成功した (SR⁺ = S(CH₂)₁₁N(CH₃)₃⁺) (Figure 1, 2)。Au₁₄₄(SR⁺)₆₀ の合成では、準安定の構造類似体 Au₁₄₂、Au₁₄₃、Au₁₄₆ 等の存在が Au₁₄₄ 単一組成へのサイズ統一を難しくしたが、最適条件での熱エッチング、選択的再沈殿により単一組成の Au₁₄₄(SR⁺)₆₀ を得た。Au₂₅ 及び Au₁₄₄ 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、Au₃₈(SR⁺)₂₄、Au₄₄(SR⁺)₂₈、Au₆₈(SR⁺)₃₄、Au₁₀₂(SR⁺)₄₄ 等) も合成可能であることが示唆された。

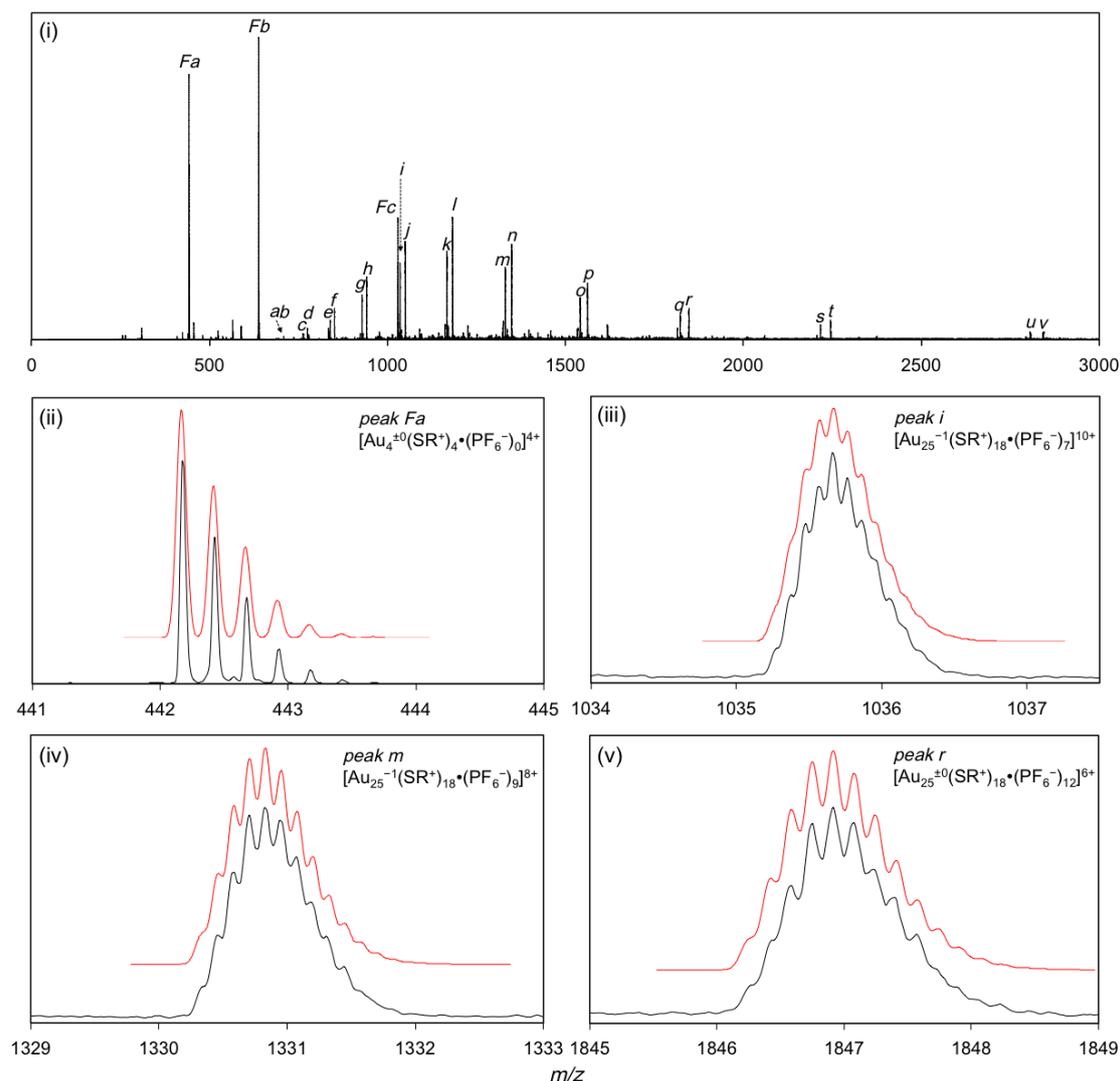


Figure 1. Wide range (i) and magnified (ii-v) positive mode high-resolution electrospray ionization mass spectra (ESI-MS) of the obtained fully cationized $\text{Au}_{25}(\text{SR}^+)_{18}$ clusters. Black lines indicate the observed data, and red lines in (ii-v) indicate the simulated isotope patterns.

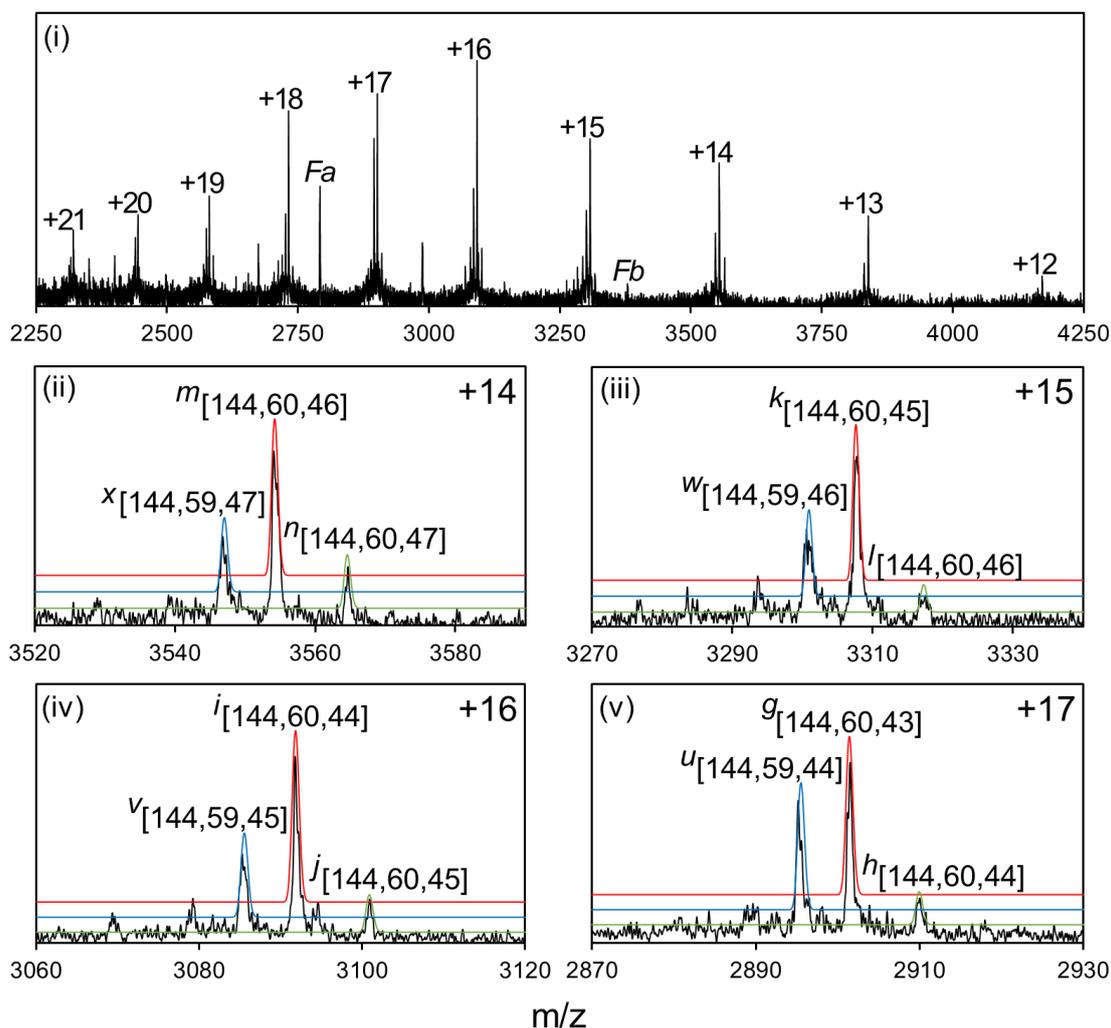
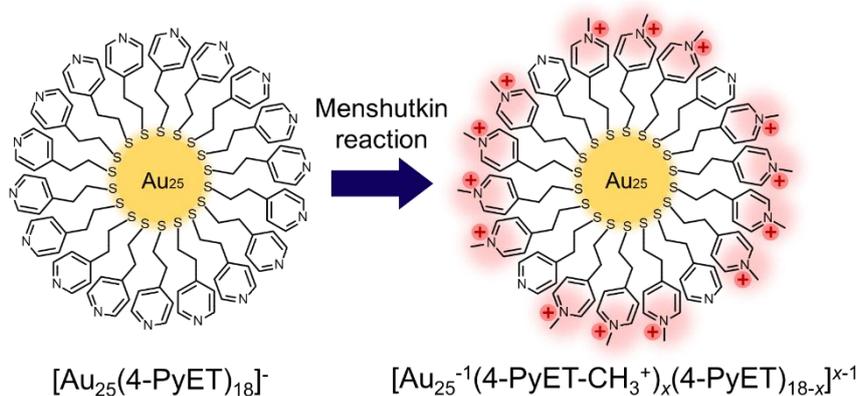


Figure 2. Wide-range (+12-+21) and expanded (+14, +15, +16, and +17) positive-mode electrospray ionization mass spectra (ESI-MS) of the obtained fully cationized $\text{Au}_{144}(\text{SR}^+)_{60}$ clusters with different numbers of PF_6^- counter anions after thermal etching (60 °C) for 3 days and selective precipitation. Black lines indicate the observed spectra, and red, green, blue lines in (+14, +15, +16, and +17) indicate the simulated isotopic patterns. The values in the brackets denote [number of Au, number of SR^+ , number of PF_6^- anions].

さらに本研究では、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。具体的には、中性金クラスター $\text{Au}_{25}(\text{4-PyET})_{18}$ ($\text{4-PyET} = \text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Py}$) の表面ピリジル基 (Py) に対してトリフルオロメタンスルホン酸メチルを用いて表面反応を行い、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 $\text{Au}_{25}(\text{4-PyET-CH}_3^+)_x(\text{4-PyET})_{18-x}$ を得ることに成功した (Scheme 1)。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 $\text{Au}_{25}(\text{4-PyET-CH}_3^+)_{18}$ ($x=18$) を主生成物として得た (Figure 3)。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。

Scheme 1. Menshutkin (methylation) reaction on $\text{Au}_{25}(\text{4-PyET})_{18}$ clusters.



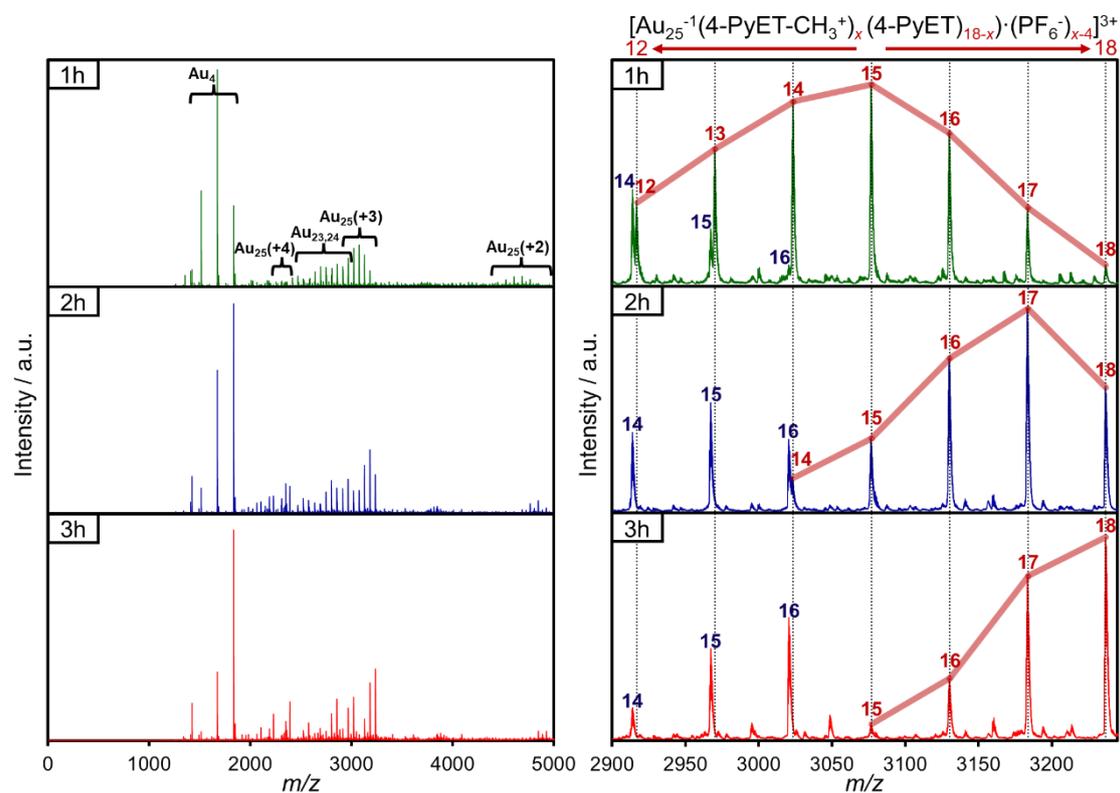


Figure 3. Positive-mode ESI-MS of the samples after different numbers of reaction cycles (left), and the expanded ESI-MS of group Au₂₅(+3) (right). The red and blue numbers indicate the x values of $[\text{Au}_{25}^{-1}(4\text{-PyET-CH}_3^+)_x(4\text{-PyET})_{18-x}(\text{PF}_6^-)_{x-4}]^{3+}$ and fragmentation product $[\text{Au}_{24}^0(4\text{-PyET-CH}_3^+)_x(4\text{-PyET})_{16-x}(\text{PF}_6^-)_{x-3}]^{3+}$, respectively.

また、表面反応法で得た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 $\text{Au}_{25}(\text{4-PyET-CH}_3^+)_x(\text{4-PyET})_{18-x}$ ($x=8.5$) に対して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、ユニークなリガンド交換反応速度論を明らかにした。カチオン-カチオンのリガンド交換は静電反発により抑制され、中性-カチオンのリガンド交換が主として起こることが予想されたが、実験結果は予想に反してカチオン-カチオンのリガンド交換の方が主として進行した (Figure 4)。これはクラスター全体のエネルギー量がより低くなるように作用した結果であると考えられる。

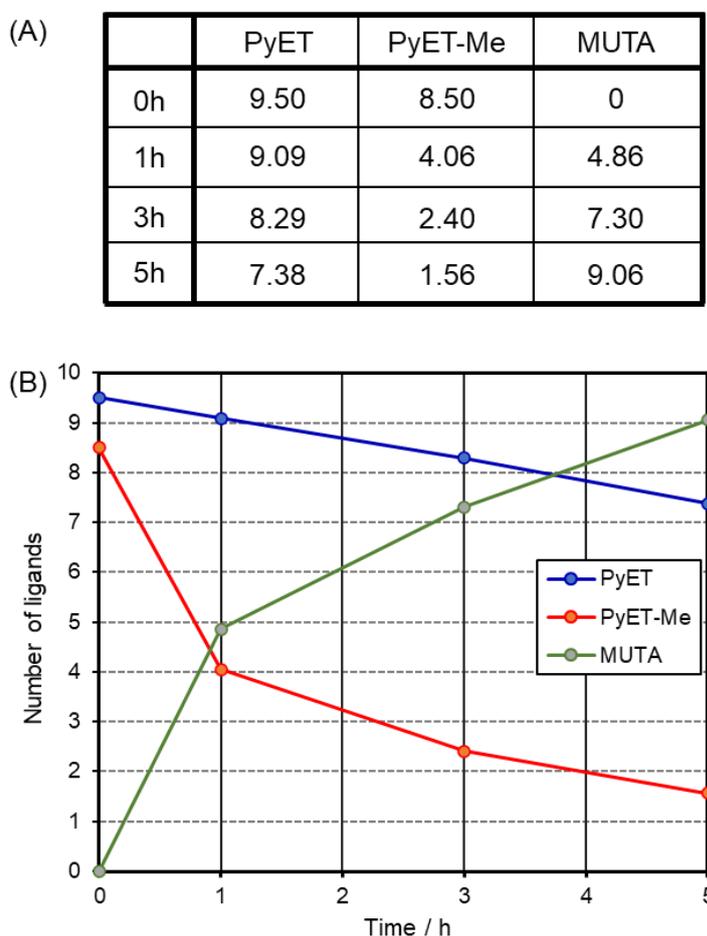


Figure 4. (A) the average numbers of the 3 types of ligands (average composition of the Au_{25} clusters) at the each reaction time calculated from the ESI-MS results, and (B) their changes during the ligand-exchange reaction.

以上のように、本研究では、様々なアプローチでカチオン性クラスターの合成を試みた。その結果、直接還元法でカチオン性金クラスター $\text{Au}_{25}(\text{SR}^+)_{18}$ 及び $\text{Au}_{144}(\text{SR}^+)_{60}$ の合成に成功し、さらに表面反応法で $\text{Au}_{25}(\text{SR}^+)_{18}$ を主生成物として得ることに成功した。また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に対してカチオン性リガンドへのリガンド交換を行い、リガンド交換のユニークな反応速度論を明らかにした。

本論文は6章で構成されている。1章では背景として、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。2章では、直接還元法でカチオン性金クラスター $\text{Au}_{25}(\text{SR}^+)_{18}$ ($\text{SR}^+ = \text{S}(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$) の合成に成功した。水酸化ナトリウムを用いて錯体のポリマー化を抑制し、適切なカウンターアニオンを用いてカチオン基を中和することで、カチオン性金クラスター合成の問題点を解決した。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 $\text{Au}_{144}(\text{SR}^+)_{60}$ の合成に成功した。単一組成の Au_{144} クラスターを得る上で準安定の構造類似体 Au_{142} 、 Au_{143} 、 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。4章では、異なるアプローチである表面反応法により、中性金クラスター $\text{Au}_{25}(4\text{-PyET})_{18}$ の表面ピリジル基をメチル化し、カチオン性金クラスター $\text{Au}_{25}(4\text{-PyET-CH}_3^+)_{x}(4\text{-PyET})_{18-x}$ を得ることに成功した。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 $\text{Au}_{25}(4\text{-PyET-CH}_3^+)_{x}(4\text{-PyET})_{18-x}$ ($x=8.5$) に対して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、ユニークなリガンド交換反応速度論を明らかにした。6章では本論文を総括し、今後の展望を述べた。