

■受領No.1324

ボトムアップ分子集積技術による 新規金属ナノクラスター型人工光合成システムの提案

代表研究者

石田 洋平

北海道大学大学院工学研究院 助教



1. 研究目的

近年、金属原子 数~数10個程度で構成される金属ナノクラスターが、有機分子のような光学特性を示すことが明らかになってきた。Auクラスターは触媒、化学センシング、光学イメージング、バイオラベリング、発光デバイスに应用可能であり、異なるリガンドに保護されたクラスター同士のリガンド交換は、クラスターの機能性開拓に広く応用されている。

本研究では、ナノシート上でのクラスター間距離のコントロールを可能とするためにクラスター表面のカチオン電荷数の制御を試みた。中性のAu₂₅クラスター Au₂₅(SCH₂CH₂Ph)₁₈とカチオン性チオール(11-mercaptoundecyl)-*N,N,N*-trimethylammonium (SR⁺)を用いたリガンド交換を初めて調査した。クラスターに付着したリガンドの同定を定量的に行う質量分析により、様々なモル比で2種のリガンドが付着したAuクラスターの同定 (Au₂₅(SR₀)_{18-x}(SR⁺)_x)を行うことができる。

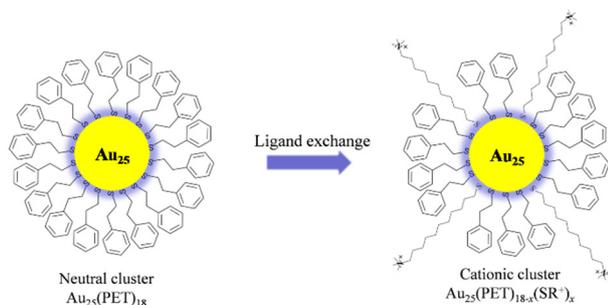


Figure 1. Schematic representation of the ligand-exchange reaction.

リガンド交換プロセスはエレクトロスプレーイオン化質量分析法により観測し、その反応速度は¹H-NMRの結果と組み合わせ、2種のリガンドの平均存在比を算出した。

2. 研究内容

【実験方法】

[TOA⁺][Au₂₅(PET)₁₈⁻](TOA⁺:(C₈H₁₇)₄N⁺;PET: SCH₂CH₂Ph)の合成法は、Murrayらが報告した合成法を参考にした。典型的なリガンド交換反応に倣い、[TOA⁺][Au₂₅(PET)₁₈⁻] (1 mg, 0.11 μmol)と KPF₆ (3.6 mg, 10 μmol)をアセトン(1 mL)に溶解し、交換可能なりガンド量の5倍のカチオン性チオール(SR⁺·PF₆⁻, 3.87 mg, 9.9 μmol)を加えた後、室温で特定時間攪拌した。過剰リガンドや副生成物を取り除くため、生成物をメタノールで5度洗浄した。精製後、試料を一晩真空乾燥した。

【結果と考察】

まず吸収スペクトル測定によりリガンド交換プロセスを観察した。Au₂₅クラスターの特徴的な吸収ピーク(400、450、670 nm)は、時間経過とともに消失した。リガンド交換中、沈殿物は観測されなかったため、吸光度の減少はAu₂₅クラスターの分解を意味する。670 nmの吸光度から判断すると、10 minではAu₂₅クラスターの分解は観測されず、30 min、60 minではそれぞれ~5%、~10%の吸光度の減少が観測された。これらの結果から、Au₂₅

クラスターはリガンド交換中、特に反応時間60 min以上で不安定であることが分かった。

リガンド交換中の試料のESI-MS (positive-mode) を測定した結果、カチオン性Au₂₅クラスター $[\text{Au}_{25}^{0/\pm 1}(\text{PET})_{18-x}(\text{SR}^+)_x(\text{PF}_6^-)_y]^{0/x-y\pm 1}$ ($0 \leq x \leq 18, y \leq x$) を観測した。x値は時間の経過に対応して増加した(10 minでx=0-3、30 minでx=1-5、60 minでx=2-6)。反応時間を90、120、180 minに長くすると、x値は2-9、3-11、3-12と更に増加した。反応時間を90 minより長くすると、Au₂₅クラスターの分解物や特定できない不純物のピークが多く観測された。ESI-MS(positive mode)とESI-MS(negative mode)の測定結果を組み合わせることにより、リガンドの交換数(x値)の最小値と最大値を各反応時間ごとに特定することに成功した。

多種類のリガンドで保護されたクラスターまたはナノ粒子の同定にはNMRが用いられることが多く、多種類のリガンドの平均存在比を特定できる。カチオン性Auクラスター場のPET及びSR⁺を抽出するため、各試料をヨウ素を用いて処理した。PETに属するピーク7.18、2.64 ppmとSR⁺に属するピーク2.98、1.22 ppmに基づき、我々はAuクラスター表面のPET及びSR⁺の平均存在比を計算した。これらの結果から算出した平均リガンド交換数をFigure 2Aに示した。リガンド交換速度は50 min付近から遅くなり始めた。Figure 2Bに、Figure 2Aに基づく擬1次速度プロットを示した。反応は、速い反応(-0.0043 min⁻¹、フェーズ I)と遅い反応(-0.0026 min⁻¹、フェーズ II)の2段階に分けられる。この結果は、室温同条件下において、カチオン性リガンドへのリガンド交換が既報の反応速度一定の中性チオールから中性チオールへのリガンド交換とは異なることを示している。

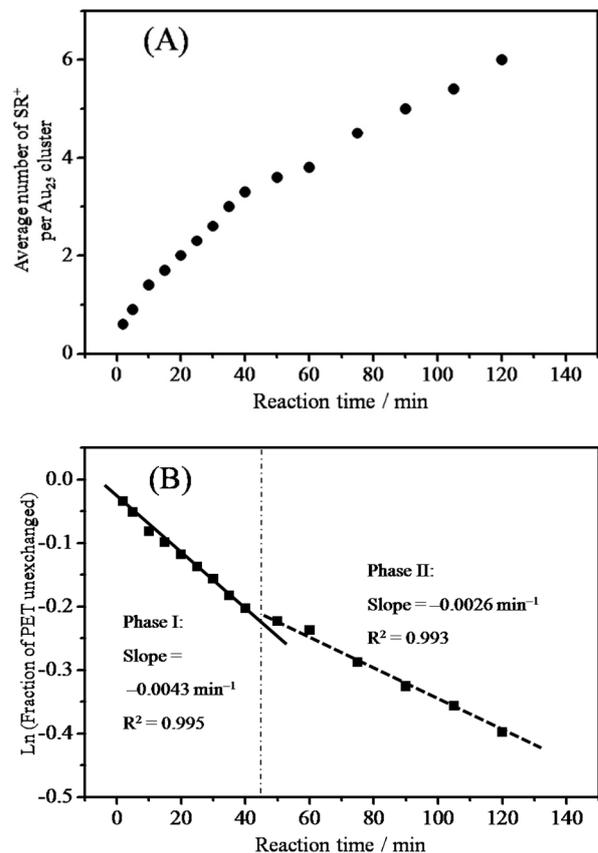


Figure 2. (A) Average number of SR⁺ ligands per cluster (max: 18) on the cluster surface during the ligand-exchange reaction as determined by ¹H-NMR spectroscopy. (B) Ln (Fraction of unexchanged PET on the cluster surface) for the ligand-exchange reaction with SR⁺ as a function of reaction time. The two lines in (b) are the lines of best fit at 0–40 min (Phase I) and 50–120 min (Phase II), respectively.

これらの結果から、カチオン性リガンドを用いたリガンド交換の速度論は中性リガンド同士のリガンド交換とは異なり、カチオン性リガンド同士がどう相互作用するかに大きく影響される。本系で重要な要因となる静電反発は2種類考えられ、(i)交換完了後のSR⁺と未反応のSR⁺の静電反発、(ii)交換完了後のSR⁺同士の静電反発である。静

電反発(i)はクラスター表面でPETが外れSR⁺が結合する際に生じる。フェーズIIで反応速度が低下したように(Figure 2B)、静電反発(i)は更なるリガンド交換を妨げる。静電反発(ii)は、Au₂₅クラスター表面上に密に存在するカチオン基同士の強い反発である。カチオン性リガンドへのリガンド交換が進むほど(x値が大きくなるほど)、Au₂₅クラスターの安定性が低下し分解が起こる。これもクラスター分布において最大量となるx値が減少する方向へ推移した理由であるが、吸収スペクトルから見積もったクラスターの分解量から考え、静電反発(i)(ii)が主な原因であると結論づけた

3. 発表 (研究成果の発表)

- 1 Huang, Z.; **Ishida, Y.**; Yonezawa, T. “Basic [Au₂₅(SCH₂CH₂Py)₁₈]-Na⁺ Clusters: Synthesis, Layered Crystallographic Arrangement, and Unique Surface Protonation” *Angew. Chem. Inter. Ed.* **2019**, in press. DOI: 10.1002/anie.201908905
- 2 **Ishida, Y.***; Suzuki, J.; Akita, I.; Yonezawa, T.* “Ultra-rapid Cationization of Gold Nanoparticles via a Single-step Ligand Exchange Reaction” *Langmuir* **2018**, *34*, 10668–10672.
Editor’s Choiceに選定された
- 3 Huang, Z.; **Ishida, Y.***; Narita, K.; Yonezawa, T.* “Kinetics of Cationic-Ligand-Exchange Reactions in Au₂₅ Nanoclusters” *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 18142–18150.