

金属クラスターの二次元集合構造を原料とする 超薄金属ナノシート材料の創生

北海道大学 大学院工学研究院 石田洋平

Construction of Ultrathin Metal Nanosheet Materials from Two-dimensional Assembly of
Metal Nanoclusters

Yohei Ishida

Faculty of Engineering, Hokkaido University

本研究課題では、粘土ナノシートの層間空間に二次元配列された金属ナノクラスターを原料とした全く新しい合成手法により、厚さがシングルナノサイズに制御された金属ナノシート群を創製することを目指し、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 $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{18}$ 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 ($\text{Au}_{25}(\text{SR}_0)_{18-x}(\text{SR}^+)_x$)を行うことができる。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 $^1\text{H-NMR}$ 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。

The final purpose of this research was a synthesis of ultrathin metal nanosheets using the assembled structure of metal nanoclusters inside interlayer spaces of two-dimensional nanosheet materials. To control the relative adsorption density of clusters on the nanosheet surfaces, which is achieved by coulombic interaction between cationic clusters and anionic nanosheet, we conducted the first investigation into the kinetics of cationic-ligand-exchange processes through the reaction of $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{18}$ with a cationic thiol $\text{HS}(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$, which resulted in different populations of the two thiolate ligands (SR_0 and SR^+), i.e., $\text{Au}_{25}(\text{SR}_0)_{18-x}(\text{SR}^+)_x$. The ligand-exchange process was monitored by electrospray ionization mass spectrometry and the reaction kinetics is discussed in combination with $^1\text{H-NMR}$ results; these techniques reveal that the kinetics of the cationic-ligand-exchange process, which is different from a typical neutral-thiol-to-neutral-thiol ligand exchange, is strongly dependent on how the SR^+ ligands interact with each other during the ligand-exchange process. There are two main factors that determine the unique reaction kinetics, namely coulombic repulsions (i) between the attached SR^+ ligands and free ligands in solution that hinder further ligand exchange, and (ii) among the surface SR^+ ligands on the thiolate monolayer, which promotes the thermal decomposition of the nanocluster.

1. はじめに

本研究課題では、粘土ナノシートの層間空間に二次元配列された金属ナノクラスターを原料とした全く新しい合成手法により、厚さがシングルナノサイズに制御された金属ナノシート群を創製することを目的とした。粘土ナノシートは表面に均一に分布したアニオン電荷を有する二次元層状の無機材料であり、申請者はこれまで、粘土ナノシート上/層間へのカチオン性有機分子の二次元配列を研究してきた。粘土ナノシート、有機分子の電荷配置をコントロールする事により、粘土ナノシート上でサブナノメートルスケールに距離が制御された有機分子の規則配列が形成する事を見出した。この申請者オリジナルの配列技術を金属ナノ粒子に適応する事で、ナノシート層間を利用した新たな金属ナノ構造体の合成が可能であるという考えに至った。

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 Au_{25} クラスター $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{18}$ 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 ($\text{Au}_{25}(\text{SR}_0)_{18-x}(\text{SR}^+)_x$)を行うことができる。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 $^1\text{H-NMR}$ 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。¹⁾

2. 実験方法

$[\text{TOA}^+][\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}^-]$ (TOA^+ : $(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{N}^+$; PET : $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$)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、 $[\text{TOA}^+][\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}^-]$ (1 mg, 0.11 μmol)と KPF_6 (3.6 mg, 10 μmol)をアセトン (1 mL)に溶解し、交換可能なリガンド量の5倍のカチオン性チオール ($\text{SR}^+\cdot\text{PF}_6^-$, 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。

3. 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。リガンド交換中の吸収スペクトルの変化を Figure 2 に示す。 Au_{25} 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 Au_{25} クラスターの分解を意味する。670 nm

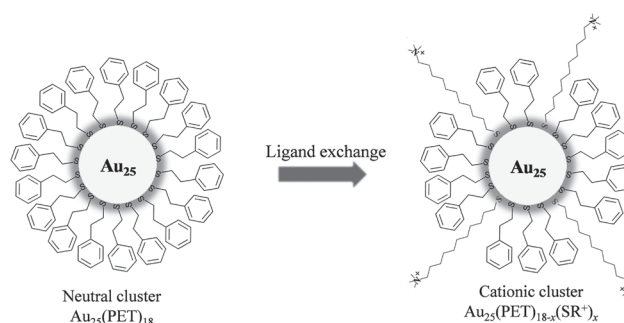


Figure 1. Schematic representation of the ligand-exchange reaction (PET: 2-phenylethanethiol; SR^+ : (11-mercaptoundecyl)-*N,N,N*-trimethylammonium).

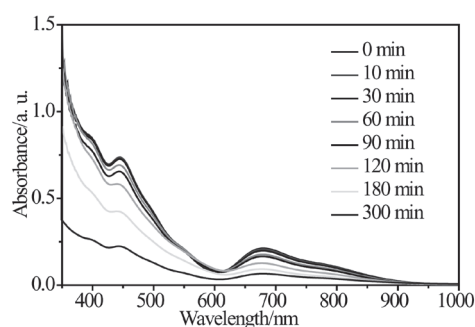


Figure 2. UV-vis absorption spectra of Au_{25} during the ligand-exchange reaction.

の吸光度から判断すると、10 min では Au_{25} 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、 Au_{25} 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) の測定結果を Figure 3 に示した。

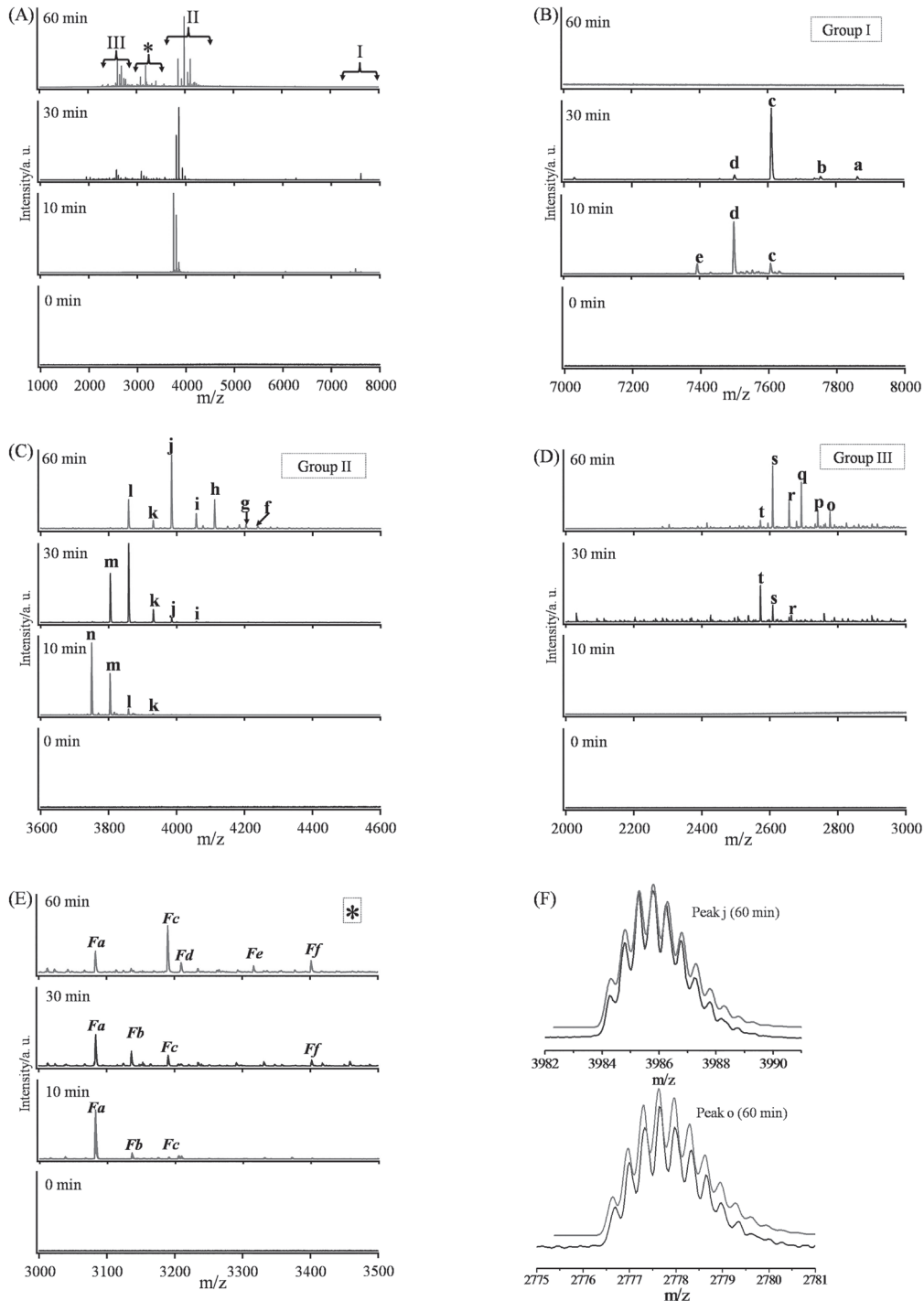


Figure 3. (A) Positive-mode ESI mass spectra of samples collected at different times during the ligand exchange process. (B–D) Expanded spectra of the regions indicated in (A). (B) Group I (7000–8000 m/z), (C) group II (3600–4600 m/z), (D) group III (2000–3000 m/z), and (E) fragments* (3000–3500 m/z). (F) Expanded high-resolution ESI mass spectra (blue) and the simulated isotope patterns (red) of representative peaks.

Table 1. Structural and charge assignments of positive-mode ESI-MS in Figure 3.

Group	Peak	Assignment	Charge (e)	10 min m/z (obs.)	30 min m/z (obs.)	60 min m/z (obs.)	m/z (calc.)
I	a	Au ₂₅ ⁻¹ PET ₁₅ (SR ⁺) ₃ •(PF ₆ ⁻) ₁	+1	—	7863.88	—	7863.89
	b	Au ₂₅ ⁰ PET ₁₆ (SR ⁺) ₂ •(PF ₆ ⁻) ₁		—	7755.68	—	7755.64
	c	Au ₂₅ ⁻¹ PET ₁₆ (SR ⁺) ₂ •(PF ₆ ⁻) ₀		7610.71	7610.67	—	7610.68
	d	Au ₂₅ ⁰ PET ₁₇ (SR ⁺) ₁ •(PF ₆ ⁻) ₀		7502.44	7502.47	—	7502.43
	e	Au ₂₅ ⁺¹ PET ₁₈ (SR ⁺) ₀ •(PF ₆ ⁻) ₀		7394.17	—	—	7394.19
II	f	Au ₂₅ ⁻¹ PET ₁₂ (SR ⁺) ₆ •(PF ₆ ⁻) ₃	+2	—	—	4239.26	4239.28
	g	Au ₂₅ ⁰ PET ₁₃ (SR ⁺) ₅ •(PF ₆ ⁻) ₃		—	—	4185.17	4185.16
	h	Au ₂₅ ⁻¹ PET ₁₃ (SR ⁺) ₅ •(PF ₆ ⁻) ₂		—	—	4112.70	4112.67
	i	Au ₂₅ ⁰ PET ₁₄ (SR ⁺) ₄ •(PF ₆ ⁻) ₂		—	4058.52	4058.58	4058.55
	j	Au ₂₅ ⁻¹ PET ₁₄ (SR ⁺) ₄ •(PF ₆ ⁻) ₁		—	3986.09	3986.10	3986.07
	k	Au ₂₅ ⁰ PET ₁₅ (SR ⁺) ₃ •(PF ₆ ⁻) ₁		3932.01	3931.97	3930.92	3931.95
	l	Au ₂₅ ⁻¹ PET ₁₅ (SR ⁺) ₃ •(PF ₆ ⁻) ₀		3859.51	3859.47	3859.48	3859.46
	m	Au ₂₅ ⁰ PET ₁₆ (SR ⁺) ₂ •(PF ₆ ⁻) ₀		3805.34	3805.38	—	3805.34
	n	Au ₂₅ ⁺¹ PET ₁₇ (SR ⁺) ₁ •(PF ₆ ⁻) ₀		3751.24	—	—	3751.22
III	o	Au ₂₅ ⁻¹ PET ₁₂ (SR ⁺) ₆ •(PF ₆ ⁻) ₂	+3	—	—	2777.98	2777.96
	p	Au ₂₅ ⁰ PET ₁₃ (SR ⁺) ₅ •(PF ₆ ⁻) ₂		—	—	2741.78	2741.78
	q	Au ₂₅ ⁻¹ PET ₁₃ (SR ⁺) ₅ •(PF ₆ ⁻) ₁		—	—	2693.50	2693.46
	r	Au ₂₅ ⁰ PET ₁₄ (SR ⁺) ₄ •(PF ₆ ⁻) ₁		—	2657.37	2657.36	2657.38
	s	Au ₂₅ ⁻¹ PET ₁₄ (SR ⁺) ₄ •(PF ₆ ⁻) ₀		—	2609.08	2609.07	2609.06
	t	Au ₂₅ ⁰ PET ₁₅ (SR ⁺) ₃ •(PF ₆ ⁻) ₀		—	2573.02	2573.01	2572.97
Fragments							
*	Fa	Au ₂₁ ⁺¹ PET ₁₃ (SR ⁺) ₁ •(PF ₆ ⁻) ₀	+2	3082.85	3082.84	3082.83	3082.84
	Fb	Au ₂₁ ⁰ PET ₁₂ (SR ⁺) ₂ •(PF ₆ ⁻) ₀		3136.99	3137.01	—	3136.96
	Fc	Au ₂₁ ⁻¹ PET ₁₁ (SR ⁺) ₃ •(PF ₆ ⁻) ₀		3191.07	3191.10	3191.09	3191.08
	Fd	Au ₂₁ ⁺¹ PET ₁₂ (SR ⁺) ₂ •(PF ₆ ⁻) ₁		3209.43	—	3209.41	3209.44
	Fe	Au ₂₁ ⁺¹ PET ₁₁ (SR ⁺) ₃ •(PF ₆ ⁻) ₂		—	—	3336.06	3336.04
	Ff	Au ₂₁ ⁺¹ PET ₁₂ (SR ⁺) ₃ •(PF ₆ ⁻) ₂		—	—	3404.66	3404.70

Figure 3A は 3つの主ピーク帯 +1 (グループ I、7000-8000 m/z)、+2 (グループ II、3600-4600 m/z)、+3 (グループ III、2000-3000 m/z) を含む全体図であり、各ピーク帯の拡大図及び詳細を Figure 3B-D 及び Table 1 に示した。ESI-MS (positive mode) 測定の結果、カチオン性 Au₂₅ クラスタ [Au₂₅^{0/+1} (PET)_{18-x} (SR⁺)_x (PF₆⁻)_y]^{0/+x-1} (0 ≤ x ≤ 18、y ≤ 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 クラスタから二硫化物の形成により 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 4A 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 4B に、Figure 4A 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。

さらにリガンド交換の速度論について、ESI-MS 測定から特定したりガンド交換数分布を用いて議論した。中性チオールから中性チオールへのリガンド交換反応の場合、 m/z の差が用いた 2 つの分子量の差となるため、ESI-MS 測定で各ピークが狭い分子領域に現れた。そのため、様々なリガンド比で保護されたクラスターの存在比がピーク強度比で議論することができる。一方、カチオン性チオールへのリガンド交換反応の場合、 $[\text{Au}_{25}^{0/\pm 1}(\text{PET})_{18-x}(\text{SR}^+)_x(\text{PF}_6^-)_y]^{x-y\pm 1}$ のように付加された PF_6^- の数、Au コアの電荷によってクラスターが様々な電荷状態を取るため、クラスターの存在比を直接ピーク強度比によって

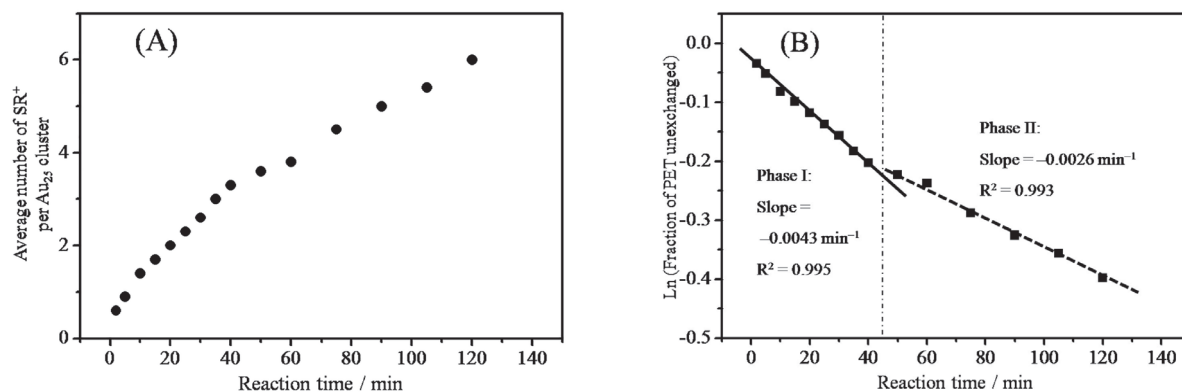


Figure 4. (A) Average number of SR⁺ ligands per cluster (max: 18) on the cluster surface during the ligand-exchange reaction as determined by ¹H-NMR spectroscopy. (B) Ln (Fraction of unexchanged PET on the cluster surface) for the ligand-exchange reaction with SR⁺ as a function of reaction time. The two lines in (b) are the lines of best fit at 0–40 min (Phase I) and 50–120 min (Phase II), respectively.

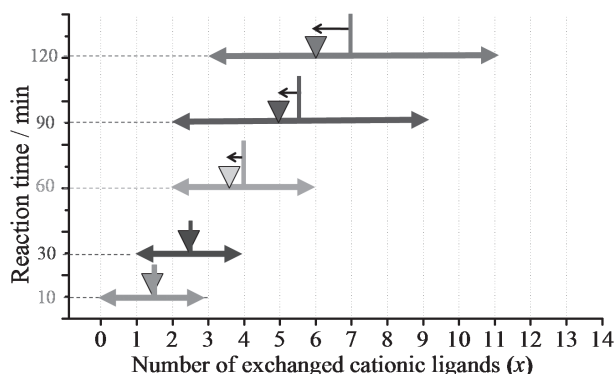


Figure 5. Distributions of SR⁺ numbers on Au₂₅ clusters at different reaction times. Inverse triangles: average SR⁺ number (max: 18) determined by ¹H-NMR spectroscopy; double-headed vertical arrows: SR⁺ distributions determined by ESI-MS; horizontal bars: ESI-MS-distribution centers; and black arrows: differences between the average numbers determined by ¹H-NMR spectroscopy and observed center determined by ESI-MS.

議論することはできない。そのため Figure 5 に示したように、 x 値の最小値、最大値 (ESI-MS positive mode、negative mode により特定) 及び平均値 (10 min で 1.4、30 min で 2.5、60 min で 3.8、90 min で 5.0、120 min で 6.0、 $^1\text{H NMR}$ により特定) のみによってリガンド交換の速度論を議論した。

既報の中性チオールから中性チオールへのリガンド交換におけるリガンド交換数は 2 項式で表すことができ、 $^1\text{H NMR}$ 測定結果から算出した平均リガンド交換数は、ESI-MS 測定で観測されたクラスターのリガンド交換数の最大・最小個数の平均値と一致する。本研究では、反応時間 10 min、30 min においてそれらの値は一致した。Figure 4B 中フェーズ I で反応速度が一定であることから、カチオン性リガンドを用いたリガンド交換も中性チオールから中性チオールへのリガンド交換の速度論に従うことが分かった。しかし、反応時間が 30 min 以上になると平均リガンド交換数は、観測されたクラスターのリガンド交換数の最大・最小個数の平均値とは一致せず、 x 値が減少する方向へ推移した (Figure 5 中黒矢印)。反応時間と共に推移幅は増大した。本系での Au クラスタ分布は反応時間 30 min 以上経過すると、既報のガウス分布とは一致しないことが分かった。

Figure 4 の結果に基づいて、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 (Figure 6)。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 (Figure 4B)、反応時間 30 min 以降クラスター分布が 2 項式で表すことができなくなったように (Figure 5)、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、 Au_{25} クラスタ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)、 Au_{25} クラスタ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。

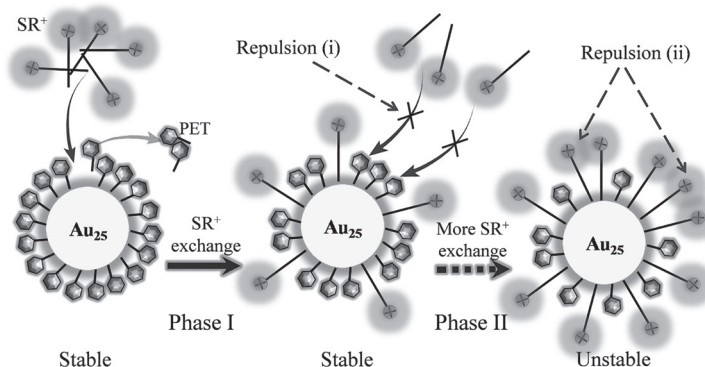


Figure 6. Schematic representation of various coulombic repulsions during cationic-ligand exchange: (i) between the surface SR^+ and the free SR^+ in solution, and (ii) between the SR^+ ligands on the cluster surface (PET: 2-phenylethanethiol; SR^+ : (11-mercaptoundecyl)- N,N,N -trimethylammonium).

4. 結論

表面が中性の分子性金クラスターへのカチオン性配位子のリガンド交換反応により、段階的に表面電荷数が制御されたクラスター材料の合成に成功し、その物理化学的な挙動を明らかとした。その後、本手法を基に異なる組成の新しい分子性金クラスター化合物群の研究を進めている。²⁻⁴⁾

5. 謝辞

本研究は、平成 30 年度日本板硝子工学助成会の研究助成を受けて行ったものであり、心より感謝申し上げます。

6. 参考文献(成果論文)

- 1) 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.
- 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. [ACS Editors’ Choice に選出された]
- 3) Huang, Z.; **Ishida, Y.**; Yonezawa, T. Basic [Au₂₅(SCH₂CH₂Py)₁₈]⁻·Na⁺ Clusters: Synthesis, Layered Crystallographic Arrangement, and Unique Surface Protonation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 13411–13415.
- 4) Narita, K.; **Ishida, Y.**; Yonezawa, T.; Huang, Z. Super Polycationic Molecular Compounds: Au₁₄₄(SR⁺)₆₀ Clusters. *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123, 21768–21773.