

2016年10月31日

金属クラスターのナノ構造制御に基づく

人工光合成モデルの提案

北海道大学大学院工学研究院

石田 洋平

本研究課題は、エネルギー枯渇問題を解決するための本命技術である人工光合成の実現を、全く新しいアプローチで挑むものである。植物の光合成ではクロロフィル色素の規則配列により高効率な光エネルギー捕集・伝達を達成しており、この機能がなければ、光密度の薄い太陽光下では光合成反応が進行しない。我々が太陽光を新しいエネルギー源として利用するにあたり、いかに効率的に光エネルギーを集め伝達するか、が最重要な課題である。人工光合成研究の歴史は約40年である。これまで科学者は、“植物に習い、模倣する”という観点から人工光合成研究を推進してきた。すなわち、自然界に存在するクロロフィル等を模倣した有機分子・錯体が研究対象であり、その理解と機能向上、集合構造の制御、がすべての研究の根幹にあった。

本研究では、金属クラスターを分子として用いた人工光合成の提案を着想した。近年、金属原子数～数10個からなる金属ナノクラスターが、まるで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。構成する原子数で特性が大きく変化する金属ナノクラスターは、金属だけで無限の性能を引き出す可能性がある夢のような材料である。申請者のオリジナリティである集合構造制御を適用することで金属ナノクラスターの分子としての性能を最大限に引き出し、新しい人工光合成系の提案を目指し本研究を立案した。

本研究ではまず、正電荷を帯びた金ナノクラスターの合成を行った。正電荷を帯びた金クラスターの合成はこれまで全く報告されていないため、本研究が世界初の合成例となった。まず、 HAuCl_4 水溶液 (20mM) とリガンドである 11-メルカプトウンデシルトリメチルアンモニウムクロライド ($\text{HS}(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \cdot \text{Cl}^- \cdot \text{SR}^+$) (80mM) を用意した。次に、水 (2.5mL) –エタノール (4mL) 中で HAuCl_4 (1 mL) と SR^+ 水溶液 (0.5 mL) を混合し $\text{Au(I)}\text{-SR}$ 複合体を形成した。5分攪拌し溶液が透明になった後、 NaBH_4 溶液 (0.2mL) を加えた。この NaBH_4 溶液は 0.2 M の NaOH 水溶液 5 mL に NaBH_4 21.5 mg を溶かすことにより作製した。

3時間後、 KPF_6 をエタノールに溶かした溶液 (50 mM, 3 mL) を反応溶液へ加え、カウンターイオンを Cl^- 、 OH^- の混合体から PF_6^- へ変えた。これはエレクトロスプレーイオン化質量分析 (以下、ESI-MS) での観測のために重要な操作である。最終生成物である、茶色の沈殿物をアセトニトリルに溶かし、ジクロロメタン、エタノール、水で再沈殿を繰り返すことにより精製を行った。この操作により $\text{Au}_{25}^0(\text{S}(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+)_{18}(\text{PF}_6^-)_{18}$ 、 $\text{Au}_{25}^{-1}(\text{S}(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+)_{18}(\text{PF}_6^-)_{17}$ の混合物を得た。(収量は約 1.5mg、Au を基準にして収率は 16%)

合成した金クラスターはまず、光吸収分光法で測定した。得られた金クラスターは、441、677 nm の波長に明瞭な吸収ピークを持ち、546、783nm に弱いピークを示した。これは報告されたチオラート保護 Au₂₅ クラスターの吸収位置と一致する。677nm のエネルギーバンドは Au₂₅ クラスターの HOMO-LUMO 遷移に対応している。この吸収スペクトルは、合成したクラスターが高純度の Au₂₅ クラスターであることを示している。

続いて、合成した Au₂₅ クラスターの質量分析をポジティブモード ESI-MS で、アセトニトリルを溶媒として用いて行ったところ、Au₂₅^{-1/+0}(SR⁺)₁₈(PF₆⁻)₃₋₁₄ (4+~14+の電荷数)のピークが得られた。ここには2種類のコアチャージの状態 (Au₂₅⁻¹ と Au₂₅⁺⁰) と、それぞれのクラスターに対応するカウンターイオン (PF₆⁻)₃₋₁₄ が見られた。ここで重要なのは、カウンターイオンである PF₆⁻の数に対応した 4+~14+という様々なチャージ状態が金クラスター分子から見えるということである。さらに、Au₂₅ クラスターの ESI-MS 分析で一般に観察される分解物である Au₄(SR⁺)₄ も、異なる数の PF₆⁻が付加した状態で観測された。観測されたピークは、化学式から理論計算した質量分析のデータとよく一致し、アイソトープパターンも一致した。

中性、アニオン性の Au クラスターに関する論文が多く報告されている中、私たちはその最後のシリーズとして、「全てカチオン性のチオラートで保護された Au₂₅ クラスター」の合成に世界で初めて成功した。本系で得られた新規カチオン性金ナノクラスターは、そのカチオン性から特に生体分子にとの適合性が高く、また金属源として金を採用しているために毒性も小さいため、将来の新しいバイオマーカーとしての利用も有望である。これらの成果を、学術論文として発表した (末尾)。

現在、本実験で得られた新規カチオン性金ナノクラスターの静電相互作用による集合構造制御を行っている。精密な集合構造制御を達成したのち、クラスター間での光化学反応の検討を行う。

Ishida, Y.; Narita, K.; Yonezawa, T.; Whetten, R. L. Fully Cationized Gold Clusters: Synthesis of Au₂₅(SR⁺)₁₈. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2016, 7, 3718–3722.