

氏名	石田洋平
所属機関	北海道大学大学院工学研究院
研究題目	金属分子を光合成色素として利用する新規人工光合成系の構築

## 1. 研究の目的

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、が最も重要な課題である。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。

## 2. 研究の内容(手法、経過、評価など)

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<sub>4</sub> 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(HS(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>・Cl<sup>-</sup>:SR<sup>+</sup>)(80mM)を用意した。次に、水(2.5mL)-エタノール(4mL)中で HAuCl<sub>4</sub>(1 mL)と SR<sup>+</sup>水溶液(0.5 mL)を混合し Au(I)-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<sub>4</sub> 溶液(0.2mL)を加えた。この NaBH<sub>4</sub> 溶液は 0.2 M の NaOH 水溶液 5 mL に NaBH<sub>4</sub> 21.5 mg を溶かすことにより作製した。

3 時間後、KPF<sub>6</sub> 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<sup>-</sup>、OH<sup>-</sup>の混合体から PF<sub>6</sub><sup>-</sup>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 Au<sub>25</sub><sup>0</sup>(S(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>)<sub>18</sub>(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)<sub>18</sub>、Au<sub>25</sub><sup>-1</sup>(S(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>)<sub>18</sub>(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)<sub>17</sub> の混合物を得た。(収量は約 1.5mg、Au を基準にして収率は 16%)

## 2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です)

合成した金クラスターはまず、光吸収分光法で測定した(図1)。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 Au<sub>25</sub> 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 Au<sub>25</sub> 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 Au<sub>25</sub> クラスターであることを示している。

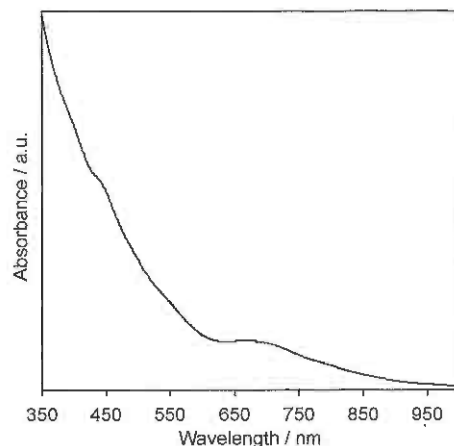


図1. 得られた金クラスターの吸収スペクトル。

続いて、合成した Au<sub>25</sub> 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、Au<sub>25</sub><sup>-1/±0</sup>(SR<sup>+</sup>)<sub>18</sub>(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)<sub>3-14</sub> (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 (Au<sub>25</sub><sup>-1</sup>と Au<sub>25</sub><sup>±0</sup>)と、それぞれのクラスターに対応するカウンターイオン (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)<sub>3-14</sub>が見られた(図2)。ここで重要なのは、カウンターイオンである PF<sub>6</sub><sup>-</sup>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、Au<sub>25</sub> 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 Au<sub>4</sub>(SR<sup>+</sup>)<sub>4</sub>も、異なる数の PF<sub>6</sub><sup>-</sup>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。

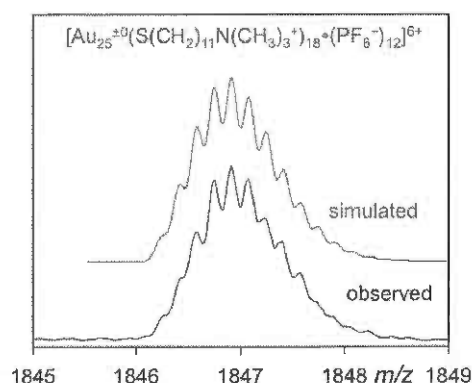


図2. 得られた金クラスターの ESI-MS スペクトルの  $[\text{Au}_{25}^{\pm 0}(\text{SR}^+)_{18}(\text{PF}_6^-)_{12}]^{6+}$  部の拡大図。黒線が実験値、赤線が計算したアイソトープパターン。

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 Au<sub>25</sub> 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、2報の学術論文として発表した。

### 3. 研究の結論、今後の課題

本研究により、世界で初めて完全カチオン性金クラスターの合成に成功した。

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、人工光合成系の構築の検討を行う。

#### 4. 成果の価値(とくに判りやすく書いて下さい)

##### 4. 1. 社会的価値

近年の化石エネルギー枯渇の問題を鑑みても、新たなエネルギー資源としての太陽光の利用は大本命の研究課題である。植物による光合成反応は、地球上における最も重要なエネルギー変換反応の一つである。無尽蔵に降り注ぐ太陽光エネルギーを利用した新たなエネルギー循環システムを目指した人工光合成研究が世界中で行われている。本研究課題は、これまで40年間にわたり有機化合物を用いて研究されてきた人工光合成を、新たに金属クラスター材料を用いて達成するものである。エネルギー問題に直接資する本研究課題によって得られる成果は、専門家に留まらず、一般社会への大きなインパクトを与えると期待される。

##### 4. 2. 学術的価値

金属ナノ構造体の光化学への応用は、貴金属においては局在プラズモン共鳴を利用した研究例にほぼ限られている。超微細な金属ナノクラスタの発光特性が発見されたのはごく近年であり、現在最前線の研究領域である。これまでの発光性貴金属ナノクラスター研究においては、その単独のクラスタの調整、物性評価が研究の主流だったが、本研究課題では更に踏み込み、規則的な集合構造を形成した際の物性評価に焦点を当てた。本研究による成果は、これまで有機分子や金属錯体に主に限られていた基礎的な光化学反応(電子移動、エネルギー移動など)を、新たに金属ナノ粒子に拡張する。

##### 4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いて下さい。未発表のものは公表予定を書いて下さい)

- 1) Ishida, Y.; Narita, K.; Yonezawa, T.; et al. (2016). Fully Cationized Gold Clusters: Synthesis of  $Au_{25}(SR^+)_{18}$ . *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 7, 3718–3722.
- 2) Ishida, Y.; Huang, Y.L.; Yonezawa, T.; et al. (2017). Charge Neutralization Strategy: A Novel Synthetic Approach to Fully Cationized Thiolate-Protected  $Au_{25}(SR^+)_{18}$  Clusters with Atomic Precision. *ChemNanoMat*. in press. DOI: 10.1002/cnma.201700012.