

令和 4 年 6 月 7 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05214

研究課題名(和文) 種々のアミノ酸を配位子とした金錯体の合成、構造解析と担持金ナノ粒子調製への応用

研究課題名(英文) Synthesis of Au complex coordinated with amino acid for preparation of supported small Au nanoparticles

研究代表者

村山 美乃 (Murayama, Haruno)

九州大学・理学研究院・准教授

研究者番号：90426528

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：シリカや活性炭などの担体上に、微小な金ナノ粒子を含浸法で固定化するための前駆体として、種々のアミノ酸( L-アラニン, L-アミノ酪酸, トリプトファン, ヒスチジン, チロシン, アスパラギン酸)を金に配位させ、水溶性が高く、塩化物イオンを含まない金-アミノ酸錯体を合成した。これらを前駆体とすると直径が3 nm以下の金ナノ粒子を担持できた。Au L3端XAFS, 197Auメスbauerなどによる構造解析、さらにTG-DTAなどによる熱分析の結果、Au(3価)平面4配位構造とAu(1価)直線2配位構造があり、水素または空気下での焼成において還元過程を最適化することで、粒子径を2 nm以下とすることもできた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

粒子径が数 nm以下の微小な金ナノ粒子の特性を応用する研究が広がっている。金ナノ粒子を担体上に固定化することは分離、回収、再利用や大スケールでの取り扱いの容易さの点から、実用に適しているといえる。しかし、その調製法において前駆体が塩化金酸にほぼ限られていることが原因で、ナノ粒子材料の機能の一端を担う担体の選択が制限されるという課題があった。本研究では、前駆体として水溶性が高く、塩化物イオンを含まない金-アミノ酸錯体を新規合成した。これまで金ナノ粒子の固定化が難しかったシリカや活性炭上に最小で2 nm以下の金ナノ粒子を担持することができ、今後の金ナノ粒子応用研究に貢献することが期待される。

研究成果の概要(英文)：To prepare supported small gold nanoparticles, water-soluble and chloride-free gold (Au) complexes coordinated with various kinds of amino acids, such as L-alanine, L-aminobutyric acid, tryptophan, histidine, tyrosine, and aspartic acid, were synthesized. Au nanoparticles were prepared with less than 3 nm diameter by the impregnation method. Particularly, Au nanoparticles with less than 2 nm diameter were provided using Au complex coordinated with tryptophan. Local structures of Au were analyzed by Au L3-edge X-ray absorption fine structure and 197Au Mossbauer spectra. Moreover, thermal behavior, containing decomposition temperature and reduction temperature, was investigated by TG-DTA. The molecular structures of Au complexes coordinated with L-alanine and L-aminobutyric acid were determined as mononuclear complexes of Au<sup>3+</sup> with square-planar coordination. While complexes coordinated with L-amino acid were mixture of Au<sup>3+</sup> and Au<sup>1+</sup>, which was linear coordination.

研究分野：ナノ科学, 触媒化学, X線構造解析

キーワード：担持金ナノ粒子 金-アミノ酸錯体 X線吸収微細構造 選択的吸着剤 メスbauer分光法

### 1. 研究開始当初の背景

粒子径が数ナノメートル以下の微小な金ナノ粒子の特性を応用する研究が広まっている。貴重な資源である金を分離・回収し、再利用する必要性や大スケールでの取り扱いに適している点を考慮すると、担体上に固定化した担持金ナノ粒子とすることは、コロイド溶液よりも実用に適しているといえる。しかし、担持金ナノ粒子の調製法は、前駆体が塩化金酸にほぼ限られていることが原因で、ナノ粒子材料の機能の一端を担う担体の選択が制限されるという課題があった。例えば、塩化金酸由来の塩化物イオンが金原子の凝集を促進するため、一般的には塩基を加えて溶液中で  $\text{Au}(\text{OH})_4^-$  を生成させる析出沈殿法がよく用いられるが、表面に酸性官能基をもつシリカは静電反発により  $\text{Au}(\text{OH})_4^-$  との親和性が低く、微小な金ナノ粒子を担持することが難しかった。一方で、担体を選ばない金属ナノ粒子固定化法のひとつに含浸法があるが、それには、塩化物イオンを含まない金前駆体が不可欠となる。

### 2. 研究の目的

そこで、本研究では任意の担体上に微小な金ナノ粒子を固定化することができる共通の調製法の実現を目的として、新たな金前駆体の合成を目指した。これまでに、アミノ酸のひとつである  $\beta$ -アラニンに金を配位させた錯体をシリカ上に含浸すると、錯体中のカルボキシ基と担体表面の水酸基との高い親和性によって固定化されることを見出した。この知見を受けて、分子構造の多様性が高いアミノ酸の特長をいかし、担体表面の特性に合わせて最適な官能基をもつアミノ酸の金 - アミノ酸錯体を系統的に合成することとした。塩化金酸に代わる出発物質、具体的には塩化物イオンを含まず、種々の担体それぞれに最適な親和性のある金化合物ができれば、担体を選ばない金ナノ粒子固定化法の開発に繋がると期待される。

ここでは、合成した金 - アミノ酸錯体の構造が金粒子径に大きく影響すると予想されることから X 線吸収微細構造、メスバウアー分光法などの分析手法を用いて構造解析するとともに、金ナノ粒子生成過程における金 - アミノ酸錯体の分解温度ならびに金イオンの還元温度の評価も行い、得られた金ナノ粒子の粒子径との相関を検討した。

### 3. 研究の方法

金 - アミノ酸錯体は、塩化金酸の水/エタノール混合液にアミノ酸と水酸化ナトリウムの水/エタノール混合液を室温で混合し、冷凍庫に一晩静置した後、ろ過、洗浄して合成した。アミノ酸には、 $\beta$ -アラニン ( $\beta$ -ala)、 $\gamma$ -アミノ酪酸 (GABA)、トリプトファン (Trp)、ヒスチジン (His)、チロシン (Tyr)、タウリン (Tau) などを光学異性体の区別はせずに用いた。得られた金 - アミノ酸錯体を少量の水に再溶解させてシリカ (富士シリシア製  $\text{SiO}_2$  Q-15) に含浸後、空気下または水素/窒素混合ガス雰囲気下、 $300^\circ\text{C}$  で焼成し、担持金ナノ粒子を調製した。金担持量は 1 wt% とした。

金アミノ酸錯体および含浸後の焼成過程における構造変化を SPring-8, BL14B2 と SAGA-LS, BL06 にて Au L3 吸収端 XAFS 測定により調べた。 $^{197}\text{Au}$  メスバウアースペクトルは、京都大学複合原子力科学研究所にて作成した  $\gamma$  線源  $^{197}\text{Pt}$  を用いて、20 K 以下で測定した。金ナノ粒子の観察と粒子径の計測には走査透過型電子顕微鏡 (JEM-ARM200F, JEOL) を用い、さらに粉末 X 線回折パターンに、シェラー式を適用して結晶子サイズも見積もった。

### 4. 研究成果

得られた金 - アミノ酸錯体の金回収率および金含有率を表 1 に示す。種々のアミノ酸において、それぞれ対応する金錯体が金の回収率 80% 以上で得られた。これらの結果から、 $\beta$ -ala 以外にも様々なアミノ酸から金錯体を調製できることがわかった。

表 1 調製した金 - アミノ酸錯体の収率と金含有率

entry	ligand	yield/%	Au content/%
1	$\beta$ -ala	81	43
2	Trp	51	27
3	His	89	40
4	Tau	98	18
5	GABA	99	38
6	Tyr	86	29

ただし, Trp では金の回収率が 51%と中程度だった(entry 2)。Au-Trp はエタノールへの溶解度も高いことから, 錯体が析出, 沈殿せず, 回収率が低くなったと考えられる。また, これらのアミノ酸以外にもグルタミン酸やロイシン, フェニルアラニン, プロリンなど様々なアミノ酸でも検討を行ったが, これらのアミノ酸からは粉末錯体を得られなかった。

得られた錯体の熱重量示差熱測定 (TG-DTA) を行い, 錯体中の配位子と金の割合および錯体の分解温度を調査した (図 1)。Au-Trp と Au-His どちらの錯体も室温から約 100 °C までに 1 段階目の重量減少が観測された(図 2-)。DTA ピークがほとんど見られないことから, この範囲での重量減少は錯体中に含まれる水やエタノールの脱離であると考えられる。Au-Trp においては, 200 °C から 2 段階目の重量減少が始まり, 300 °C 付近で急激に重量が減少し, その後は重量に変動が見られなかった(図 2-(a)-)。一方 Au-His においては, 200 °C から 2 段階目の重量減少が始まり, 500 °C までゆるやかな重量減少が続いた(図 2-(b)-)。これらの結果から, どちらも 200 °C から錯体の分解が始まるが, 分解が完了する温度に違いがあり, Au-Trp では 300 °C までに分解が完了するのに対して, Au-His では, 500 °C になるまで錯体および配位子の分解が続いていると考えられた。TG の変化量と MP-AES で得られた金含有率から, それぞれの錯体における配位子/金比を計算したところ, Au-Trp では 1.8, Au-His では 2.0 だった。すなわち, どちらの錯体も金に対して 2 分子のアミノ酸が配位していると示唆された。

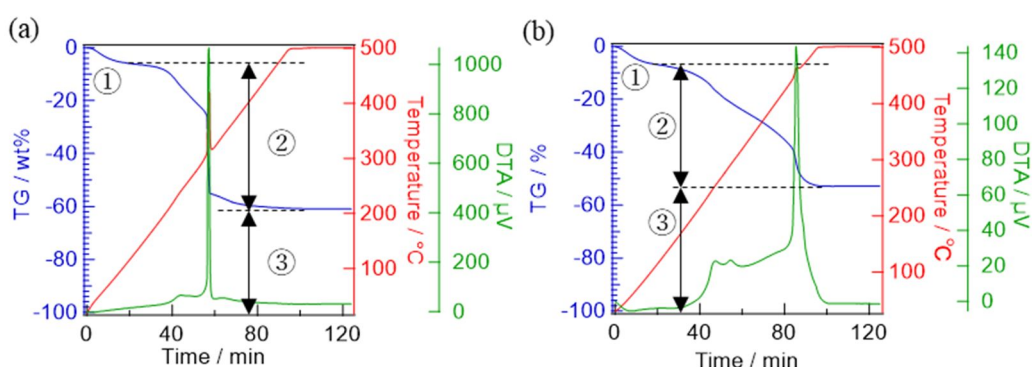


図 1. 金 - アミノ酸錯体(a) Au-Trp 錯体 (b) Au-His 錯体の TG-DTA パターン。

XAFS 測定により各錯体の Au 近傍の電子状態および配位原子を解析した。ホワイトライン (11920 eV) のピーク強度を 3 価の標準試料 Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と比較すると, α - アミノ酸錯体の金の価数は Au<sup>3+</sup> と Au<sup>1+</sup> の混合状態をであることが分かった。また, 動径構造関数においては, どの錯体も Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 特有の 1.4-2.0 Å のピークと一致していることから, 金には酸素原子もしくは窒素原子が配位していることが示唆された。

また, メスbauerスペクトルより錯体中の Au の価数について解析すると, α - アミノ酸錯体で Au<sup>3+</sup> と Au<sup>1+</sup> のピークが観測された。このことは XAFS 測定の結果とも一致した。α - アミノ酸錯体の Au<sup>3+</sup>/Au<sup>1+</sup> 比を算出したところ, 7/3 となった。

各種金 - アミノ酸錯体を前駆体として空気焼成により担持した結果を表 2 に示す。Au-β-ala を前駆体として調製した担持金ナノ粒子は粒子径が 2.9 nm だった(entry 1)。α - アミノ酸錯体を前駆体として用いたところ, Au-Trp, Au-His, Au-Tyr で粒子径 5 nm 以下のシリカ担持金ナノ粒子が得られた(entries 2-4)。Au-Tau では 5.2 nm, Au-GABA では 2.4 nm のシリカ担持金ナノ粒子が得られた(entries 5 and 6)。

表 2 各種金—アミノ酸錯体を前駆体としたシリカ担持金ナノ粒子の粒子径

entry	precursor	particle size (nm) <sup>a</sup>
1	Au-β-ala	2.9
2	Au-Trp	3.2
3	Au-His	4.0
4	Au-Tyr	4.6
5	Au-Tau	5.2
6	Au-GABA	2.4

<sup>a</sup> Particle size of the synthesized Au NPs was determined by XRD.

さらに, Au-Trp 錯体を前駆体として水素/窒素混合ガス流通下での焼成条件の検討を行った(表 3)。H<sub>2</sub> 20 mL/min で粒子径が 2 nm 以下のシリカ担持金ナノ粒子が得られた(entries 1-3)。また, H<sub>2</sub> 20 mL/min に N<sub>2</sub> 60 mL/min を加えても粒子径はさほど変化しなかった(entry 4)。N<sub>2</sub> 60 mL/min では粒子径が 5.6 nm まで増大した(entry 5)。これらの結果から, Au-Trp を前駆体として

シリカに金ナノ粒子を担持する場合には H<sub>2</sub> 20 mL/min での焼成が効果的であるということがわかった。

表 3. Au-Trp を前駆体としたシリカ担持金ナノ粒子調製における焼成ガス条件検討

entry	flow rate (mL/min)		particle size (nm) <sup>a</sup>
	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	
1	5	0	6.7
2	10	0	2.6
3	20	0	< 2.0
4	20	60	2.1
5	0	60	5.6

<sup>a</sup> Particle size of the synthesized Au NPs was determined by XRD.

表 3 entry 3 の条件で調製した金ナノ粒子径を走査透過型電子顕微鏡観察より計測したところ、 $1.7 \pm 0.6$  nm となった。

以上の結果を次のようにまとめる。

各種アミノ酸から金 - アミノ酸錯体が得られた。これらの錯体を前駆体として水素・窒素混合ガス下で焼成を行うことにより、含浸法という簡便な担持金ナノ粒子調製法で粒子径 2 nm 以下のシリカ担持金ナノ粒子調製に成功した。また、XAFS スペクトルやメスバウアースペクトルの解析結果から、 $\alpha$ -アミノ酸錯体の金の価数は Au<sup>3+</sup>と Au<sup>1+</sup>の混合状態であることが分かり、さらに分解・還元温度の分析結果から、できるだけ低温で金の還元が進行することが金の凝集を抑制するために重要ではないかと示唆された。本研究により、金 - アミノ酸錯体を前駆体とした含浸法によりあらゆる担体に粒子径 3 nm 以下の金ナノ粒子を担持できることが示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 磯谷敦子, 村山美乃, 木村萌水, 篠崎貴旭, 山本英治, 藤井力, 飯塚幸子, 徳永信	4. 巻 114
2. 論文標題 担持金ナノ粒子を用いた老香成分DMTS除去技術の実用化に向けた検討	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Brew. Soc. Japan	6. 最初と最後の頁 779-786
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 村山美乃, 磯谷敦子, 徳永信	4. 巻 33
2. 論文標題 清酒の劣化臭吸着剤としてのシリカ担持金ナノ粒子の応用	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 放射光	6. 最初と最後の頁 222-230
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ayaka Sonoura, Akihide Hayashi, Yoshinori Ato, Hiroaki Koga, Haruno Murayama, Makoto Tokunaga, Mitsutaka Okumura	4. 巻 49
2. 論文標題 DFT study for selective adsorption of 1, 3-dimethyltrisulfane responsible for aged odor in Japanese sake using supported gold nanoparticles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 218-221
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190868	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 村山美乃
2. 発表標題 担持金ナノ粒子への吸着による硫黄化合物の選択的除去
3. 学会等名 触媒学会千葉地区講演会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 村山美乃・高木真由・本間徹生・小林康浩・磯谷敦子・飯塚幸子・奥村光隆・山本英治・徳永信
2. 発表標題 含浸法による担持金ナノ粒子調製における金 アミノ酸錯体分解過程の解析
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 八木 政俊・村山 美乃・高木 真由・磯谷 敦子・山本 英治・飯塚 幸子・徳永 信
2. 発表標題 シリカ担持金ナノ粒子を用いた焼酎に含まれる硫黄化合物の吸着
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 村山美乃、徳永 信、磯谷敦子
2. 発表標題 担持金ナノ粒子による日本酒および焼酎の香りの制御
3. 学会等名 第10回 超異分野学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 村山美乃，高木真由，本間徹生，大橋弘範，小林康浩，山本英治，徳永信
2. 発表標題 種々のアミノ酸 - 金錯体を前駆体とした含浸法による担持金ナノ粒子の調製
3. 学会等名 第124回 触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高木真由, 村山美乃, 本間徹生, 山本英治, 徳永信
2. 発表標題 担体上への金ナノ粒子固定化法の最適化と前駆体としての金-アミノ酸錯体の構造解析
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村山美乃
2. 発表標題 種々のアミノ酸を配位子とした金錯体の構造解析と担持金ナノ粒子調製への応用
3. 学会等名 第57回触媒研究懇談会(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Haruno Murayama, Mayu Takaki, Takayuki Hasegawa, Tetsuo Honma, Hironori Ohashi, Yasuhiro Kobayashi, Makoto Tokunaga
2. 発表標題 Structures of Au amino acid complexes for preparing supported small nanoparticles
3. 学会等名 2nd French Conference on Catalysis 2019 (FCCat2) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村山美乃
2. 発表標題 担持金ナノ粒子の調製と日本酒の劣化臭吸着剤への応用
3. 学会等名 第13回九州シンクロトン光研究センター研究成果報告会(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村山美乃・八木政俊・高木真由・磯谷敦子・飯塚幸子・徳永信
2. 発表標題 各種焼酎に含まれる硫黄化合物のシリカ担持金ナノ粒子への吸着による選択的除去の効果
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 村山美乃, 徳永信, 磯谷敦子	4. 発行年 2020年
2. 出版社 エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 804
3. 書名 最新吸着技術便覧 プロセス・材料・設計 (新訂三版)	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	徳永 信  (Tokunaga Makoto)  (40301767)	九州大学・理学研究院・教授   (17102)	
研究分担者	本間 徹生  (Honma Tetsuo)  (50443560)	公益財団法人高輝度光科学研究センター・産業利用・産学連携推進室・主幹研究員   (84502)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------