

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：17401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20492

研究課題名（和文）CD-MOFを鋳型とした均一サイズ金ナノクラスターの新規合成プロセスの開発

研究課題名（英文）Synthesis of size-controlled gold nanoclusters using CD-MOF as a template

研究代表者

永井 杏奈（Nagai, Anna）

熊本大学・大学院先端科学研究部（工）・助教

研究者番号：30910400

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,400,000円

研究成果の概要（和文）：シクロデキストリン系金属有機構造体（CD-MOF）は規則的に配列した細孔を有する多孔質ナノ孔結晶であり、吸着法や同時結晶化法によりナノ孔内に機能性分子を導入することができる。本研究では、金ナノクラスターの凝集を抑制する有機配位子を導入したCD-MOFを合成し、これをテンプレートとして金ナノクラスターを合成した。得られた金ナノクラスターは極めて微小であり、高いサイズ均一性を有し、光学特性を示すことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属ナノクラスターは触媒やバイオセンサーなどの工学系から医薬系といった広い分野で応用が期待されている。しかし、金属ナノクラスターのサイズを合成時に制御することは容易ではなく、均一サイズの金属ナノクラスターの合成方法の確立が望まれる。本研究では、CD-MOFのナノ孔を用いて、均一サイズの極めて微小な金ナノクラスターの合成方法を開発した。

研究成果の概要（英文）：Cyclodextrin-based metal-organic Frameworks (CD-MOF) are porous nanopore crystals with regularly arranged pores. CD-MOF can introduce functional molecules into the nanopores by adsorption or co-crystallization methods. In this study, we prepared CD-MOF including organic ligands that inhibit the aggregation of gold nanoclusters. Gold nanoclusters were synthesized using this as a template. The obtained gold nanoclusters were found to be extremely small, highly uniform in size, and exhibit optical properties.

研究分野：反応工学

キーワード：多孔質結晶 ナノ孔 金属ナノクラスター 金属有機構造体

1. 研究開始当初の背景

金属ナノクラスターは金属原子が数個から数百個集まった構造からなり、その特性は構成原子数によって大きく変化する。また、金属ナノ粒子やバルク金属と異なる特性を持つことから、次世代材料として注目を集めている。中でも、光学的性能を示す金ナノクラスターはバイオイメージング用分子プローブとしての応用が注目されている。しかし、従来技術による金ナノクラスターの合成では、生成したクラスター間の相互作用により凝集することから、クラスターのサイズを高度に制御することは容易でない。一般的に金ナノクラスターは有機配位子により保護して安定化させ、凝集を抑制する合成法が報告されている。しかしその手法では、クラスターのサイズを高度に制御することはできないため、電気泳動法やイオン排除クロマトなどの手法を用いて分子量毎に分離する必要がある。CD-MOF をテンプレートとして用いることでサイズを高度に制御した金ナノクラスターを簡便に合成することができれば、ナノクラスターの物性を活かした研究の発展に貢献できると考えた。

CD-MOF は γ -シクロデキストリン(γ -CD)とアルカリ金属イオンから構成される多孔質ナノ孔結晶で、原料が γ -CD であることから生体的合成材料であり、従来の MOF に比べて低コストである。図 1 に示すように、 γ -CD 自身が底の空いたバケツのような形で表され、その内部の空間が疎水性であることから、結晶化と共に約 1 nm の疎水性ナノ孔が形成される。さらに、結晶化の際、6 分子の γ -CD が集積しすることで最小ユニットが形成され、その中央に約 1.7 nm の親水性ナノ孔が生成するので、両親媒性ナノ孔結晶となる。

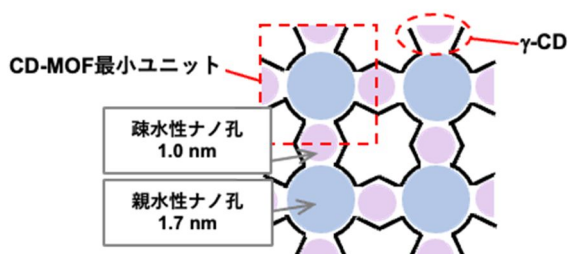


図 1 CD-MOF の断面の模式図

2. 研究の目的

- (1) 高いサイズ均一性を有する金ナノクラスターの新規合成プロセスの開発およびその抽出・単離を目的とする。CD-MOF は水に可溶であることからナノ孔に存在するゲスト分子のみを容易に抽出することができる。これまでに、CD-MOF を用いた金属ナノクラスターの合成は数件報告されているものの、抽出して得られた金属ナノクラスターは分子間相互作用により凝集し、サイズの分布幅も広い。そこで、CD-MOF のナノ孔へ金ナノクラスターを保護する有機配位子を予め導入する。その後、金源を導入することで有機配位子に保護された金ナノクラスターを CD-MOF のナノ孔内で作製する。
- (2) 金ナノクラスターはバイオイメージング用分子プローブとしての応用が注目されている。構成原子数により蛍光特性が異なることが報告されているため、合成した金ナノクラスターの光学的特性を調査する。

3. 研究の方法

CD-MOF への有機配位子の導入は、CD-MOF 結晶合成時に同時に取り込む共結晶化法を用いた。その後、得られた CD-MOF へ金源となる金属塩を吸着させ、原料の γ -CD が有するグルコースの還元作用によって金ナノクラスターが CD-MOF ナノ孔に生成する。得られた金ナノクラスターについて導入量や構成原子数、光学特性および抽出した際の安定性について調査した。

4. 研究成果

(1)有機配位子を導入した CD-MOF の合成：金ナノクラスターの凝集を抑制するための有機配位子として 4-メルカプト安息香酸(MBA)を用いた。これまでに、カルボン酸を有する医薬中間体や機能性分子は CD-MOF へ吸着・包接しやすいことを明らかにしており、MBA もカルボン酸を有していることから共結晶化法により CD-MOF 内に導入することに成功した。この手法での MBA の導入量は CD-MOF 合成時の MBA の仕込み量を変化させることで容易にコントロール可能である。また、MBA の分子サイズから吸着法での導入も試みたが、吸着量が少なく、導入量のコントロールも困難であったことから、共結晶化法が適していると考えた。

(2)有機配位子を導入した CD-MOF のナノ孔内での金ナノクラスターの合成：金ナノクラスターの金属源として、塩化金酸を用いた。塩化金酸溶液に MBA を導入した CD-MOF を浸漬させることで金属塩を吸着させ、CD-MOF の原料である γ -CD が有するグルコースの還元作用によりナノ孔内に金ナノクラスターを導入することに成功した。金ナノクラスターの導入量は塩化金酸の仕込み濃度を変化させることでコントロール可能であったが、塩化金酸の仕込み濃度が高すぎると金属塩として残留することを明らかにした。

(3)CD-MOF の結晶構造：(1)、(2)で得られた CD-MOF の結晶構造について粉末 X 線回折により調査した。MBA を導入した CD-MOF は通常の CD-MOF 同様の XRD パターンを得たことから、MBA の導入による結晶構造の変化はないことを明らかにした。一方で、MBA を導入した CD-MOF へ金ナノクラスターを導入した際、回折ピークが低下し、非結晶のような回折パターンを検出した。これは、CD-MOF へ導入された金ナノクラスターにより、X 線の散乱が起きたことで、CD-MOF 本来の回折パターンを得られなかったのではないかと考えられる。

(4)金ナノクラスターの抽出：金ナノクラスターを導入した CD-MOF を水に溶解させ、数時間静置した溶液を紫外・可視分光法により測定し、金ナノクラスターの安定性を調査した。金ナノクラスターは約 10 nm 以上のサイズで表面プラズモンによる吸収ピークが検出されることが知られている。図 2 に示すように、MBA を導入していない CD-MOF で合成した金ナノクラスター

は 550 nm 付近に表面プラズモンに由来するピークを検出したが、MBA を導入した CD-MOF を用いて合成した金ナノクラスターはそのピークが検出されなかった。これは、表面プラズモンを示さない数 nm サイズの金ナノクラスターの存在を示唆しており、CD-MOF から溶液中に抽出しても、合成した金ナノクラスターは凝集することなく安定であることを明らかにした。

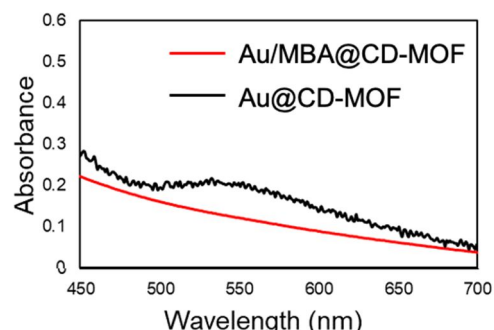


図 2 金ナノクラスターの安定性の評価

(5)CD-MOF 内で合成した金ナノクラスターの物性評価：合成した金ナノクラスターの質量分析を行い、CD-MOF 内で得られた金ナノクラスターの金の構成原子数および表面修飾された MBA の分子数を算出した。さらに、蛍光分光法を用いて得られた金ナノクラスターの蛍光特性について評価した。質量分析により得られた金ナノクラスターの構成原子数とその原子数で示すと報告されている蛍光波長が一致したことから、CD-MOF のナノ孔を用いることで高いサイズ均一性を有する金ナノクラスターを合成できることがわかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 永井杏奈, 松田元秀, 草壁克己
2. 発表標題 形態制御を目指した金ナノクラスターの合成と物性評価
3. 学会等名 第60回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 A. Nagai, M. Matsuda, M. Sakuragi, K. Kusakabe
2. 発表標題 Preparation of Au nanoclusters by encapsulation in cyclodextrin-based metal organic framework
3. 学会等名 ICYRAM2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 野田 尚吾, 永井 杏奈, 津志田 雅之, 松田 元秀
2. 発表標題 シクロデキストリン系MOFを用いたPd-Auナノ粒子の合成
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2023年年会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------