

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05248

研究課題名（和文）配向制御機能を有する一次元超分子ゲル触媒の開発と二酸化炭素還元能の高効率化

研究課題名（英文）Development of 1D catalysts of supramolecular gel with alignment controllable and improvement of their catalytic ability for reduction of carbon dioxide

研究代表者

桑原 穰 (Kawahara, Yutaka)

熊本大学・大学院先端科学研究部（工）・助教

研究者番号：60347002

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：刺激応答型超分子系ナノ構造体として、レドックス応答性基を修飾したグルタミド誘導体G-Vxを新たに設計し、その合成・単離に成功した。

G-Vx誘導体が分子集積ナノ構造体を形成していることを確認した。超分子組織体中でビオロゲン部位がキラルな配向構造を形成し、キラル光学特性が誘起された。組織体はレドックス刺激に反応し、G-Vxが一電子還元体カチオンラジカルを生成し、キラル光学特性も変化した。これらのレドックス反応時の変化により、G-Vx誘導体は、キラル光学スイッチ材料として利用可能であることを提案できた。グルタミドナノ構造体との複合系における触媒能向上について、再現性を含めて確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでに、アミノ酸を分子骨格に含む合成脂質であるグルタミド誘導体の自己組織性を利用して、触媒機能を有する金属錯体を集積した超分子系ナノ触媒システムを提案した。本研究では、集積させた触媒性金属錯体の空間的配置を制御することにより、触媒反応の効率化を目的とした、刺激応答性グルタミド誘導体およびその超分子組織体の開発を実施した。今後、触媒性金属錯体との複合体をより安定的に形成する分子組織体を最適な組合せから探索することにより、汎用性があり、かつ社会問題解決に貢献できる分子触媒システムの開発につながる事が期待される。

研究成果の概要（英文）：Glutamide (G) derivatives, lipid-type molecules derived from glutamic acid, are promising molecular tools for chiral assembly. In this study, we designed and successfully synthesized a new redox-responsive viologen (Vx) -modified glutamide derivative, G-Vx, to develop stimuli-responsive supramolecular assemblies. We confirmed that the G-Vx derivative could form a supramolecular nano-assembly with chiral orientation of the G and the Vx moieties and its chiral optical properties were induced by the chiral orientation. In response to a reduction stimulus, the Vx moiety of the G-Vx assembly reduced to a cation radical state, and the chiroptical properties also changed. By the redox-responsive changes, we can suggest that the supramolecular assembly of the G-Vx derivatives can be utilized as chiroptical switchable materials. The improvement of catalytic ability in systems combining with catalytic moieties and the nanostructures was confirmed.

研究分野：有機機能材料

キーワード：超分子キラル組織体 二酸化炭素還元 超分子ゲル キラルナノテンプレート 酸化還元応答性材料 刺激応答性配向変化

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化をはじめとする社会諸問題を解決する方策の一つとして、固定化・還元による二酸化炭素 (CO₂) の削減および有価物への変換技術が広く研究されている。CO₂還元による一酸化炭素へ変換は、その CO₂削減に寄与でき、既存の C1 化学がそのまま利用できる点において極めて魅力的である。CO₂還元触媒能を有する金属錯体触媒の中でも、レニウムビピリジントリカルボニル (ReL: Fig.1) 錯体群は、生成物選択性の高さから研究が進められてきた。本課題では、機能性 (触媒性) 部位として、CO への変換選択性が高い ReL 錯体を用いる CO₂還元反応に注目した。生体内反応の仕組みに見られるように、反応活性 (触媒) 部位の空間的位置制御は高効率反応の重要な要因である。すなわち、金属錯体部位を効果的に集積・配置することにより、反応効率の向上が期待できると考える。ここでは、金属錯体部位の集積および配向制御手法として、これまでに多くの知見を有し、近接する機能性部位の自己組織化を誘起できる分子ツールであるグルタミド (G) 超分子組織体 (超分子ゲル) の導入を行う。この G 誘導体は、他と比べて分子設計の自由度が高く、機能性部位を多彩に分子設計することができる汎用性を特徴的とし、超分子組織化に関して、多くの研究成果が報告されている。^[1]

2. 研究の目的

本課題では、これまでに研究開発を進めてきた G 超分子系ナノ構造体において、機能性官能基に対する集積機能を制御できる集積制御型ナノ構造体を開発する。さらに、超分子系一次元ナノ構造体材料をテンプレートとして利用して、触媒部位である金属錯体の空間的配置 (配向・集積構造) を制御可能とした、集積制御型ナノ触媒システムを構築する。これにより、集積制御型ナノ触媒システムを用いた CO₂還元反応における反応効率向上 (触媒能向上) を目指す。これまでに報告された G 超分子組織体の自己組織性を利用して、触媒部位の集積に適した G 誘導体に新たに外部応答性を付与することにより、外部刺激による分子組織化の制御を可能とする刺激応答型 G 超分子組織体を構築し、触媒部位の配向制御および触媒能の向上を目指す。

3. 研究の方法

目的の実現のために以下の 3 つの研究項目について、研究計画を立案し、実施した。その概要を以下に示す。

3-1. 刺激応答型グルタミド誘導体の分子設計と合成:

これまでの知見を踏まえて、金属錯体部位との相互作用が期待できるピリジニウム基を有するカチオン性 G 誘導体 (例えば、G-Py: Fig.1) を念頭に設計し、刺激応答型超分子ナノ構造体の構築のため、アミド結合に近接した位置に電気応答 (レドックス応答) 性を有する 4,4'-ビピリジン (ビオロゲン: Vx) 基を連結した G-Vx 誘導体 (Fig.1) を設計・合成した。Vx 誘導体は還元反応による電荷の減少により 2 つのピリジニウム環の平面性増大が誘起され、分子間相互作用が強まり、一次元ナノ構造体および Re 錯体との触媒複合体 (超分子ゲル触媒) における組織化構造が安定化すると予想される。

3-2. グルタミド系ナノ構造体および超分子ゲル触媒の集積構造解析と配向制御機能の評価:

これまでの研究経験を踏まえて、G-Vx の自己組織化性能および刺激応答配向制御の性能は、主に顕微鏡 (共焦点顕微鏡、電子顕微鏡) 観察および分光法 (紫外可視吸収 (UV-vis) 分光、円二色性 (CD) 分光等)、熱分析 (示差走査熱量計 (DSC)) を用いて解析した。また、計算化学的手法の結果を併せて比較評価した。レドックス応答性基または光刺激応答性基の刺激応答による分子内および分子間相互作用の制御により、ナノ構造体の配向構造と金属錯体との触媒複合体における組織化構造の安定性を制御する。

複合組織体の構造安定性においても顕微鏡観察および分光法を用いた。また、レドックス応答性 Vx 基における還元種の特性評価のため、電子スピン共鳴 (EPR) 分光を測定・評価した。

3-3. 還元触媒反応の評価と二酸化炭素還元反応に適したナノ触媒の探索、反応機構の解明:

集積状態を確認できた超分子ゲル触媒について、電気化学的触媒能または光化学的触媒能を評価し、反応が促進する触媒系を探索した。分光分析及び計算化学的手法の結果を併せて比較解析した。

4. 研究成果

4-1. 刺激応答型グルタミド誘導体の分子設計と合成

刺激応答型超分子系ナノ構造体の開発のために、刺激応答性基として、レドックス応答性の

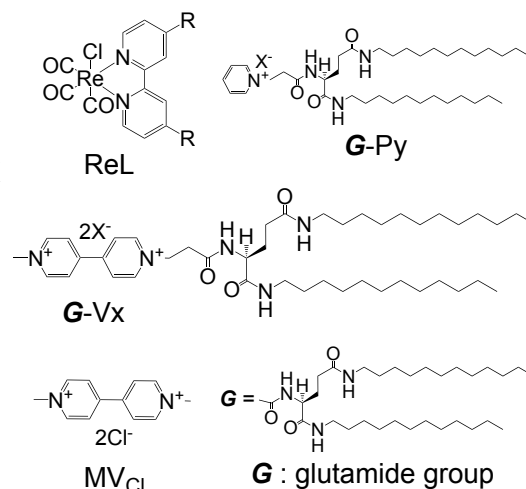


Fig. 1. Molecular structures of a rhenium complex (ReL), glutamide (G) derivatives (G-Vx and G-Py) and Methyl viologen (MVCl)

Vx 基を採用し、これまでの Vx 誘導体および G 誘導体の既報合成法を参考に、G 誘導体の末端アミノ基にスペーサーを介して Vx 基を連結した G-Vx 誘導体を新たに設計し (Fig. 1)、その合成・単離に成功した (Scheme 1)。

4-2. グルタミン系ナノ構造体および超分子ゲル触媒の集積構造解析と配向制御機能の評価:

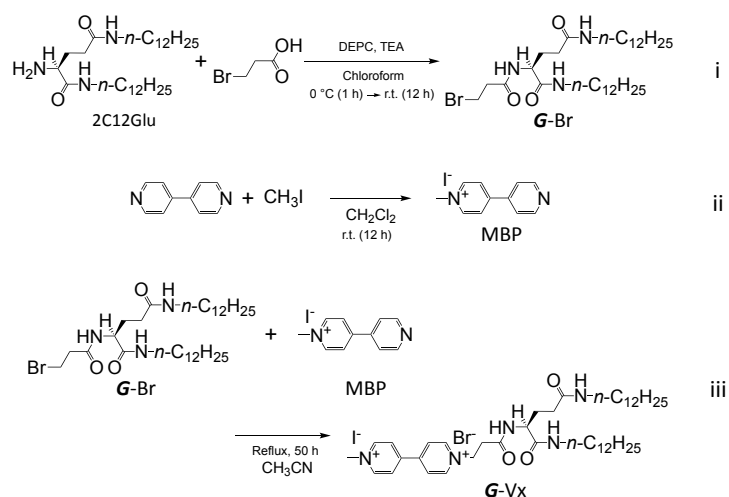
合成したレドックス応答性 G-Vx について、分光分析 (紫外可視吸収分光、円二色性分光) における各種 (溶媒および濃度、温度) パラメータに対する依存性の検討・評価を行なった。G-Vx 水溶液における熱分析 (DSC) 測定の結果、超分子組織体構造の

相転移温度 (昇温) が約 68°C と算出され、G-Py 水溶液における 43°C と比較して、安定した分子組織体が形成していることが示唆された。同じく、G-Vx の相転移に関連した臨界ゲル化濃度を算出し、集積構造体の安定性に関する知見を得て、自己組織化分子構造体を形成する条件を見出した。電子顕微鏡観察により、G-Vx 誘導体がナノメートルスケールの分子集積構造体を形成していることを確認した。G-Vx 水溶液の UV-vis スペクトルにおける Vx 基の紫外可視吸収帯に対応して、キラル光学特性 (CD シグナル) が誘起されることを確認した (Fig. 2、A 線)。G 超分子組織体中で、Vx 部位がキラルな配向構造を形成していることが示唆された。加えて、特異な可視光域の吸収帯とそれに対応する CD シグナルの発現を見出した。次に、そのキラル光学特性のレドックス応答性を評価した。組織体が維持された状態で還元刺激 (還元剤添加) に応答することが確認され、その CD シグナルも対応して変化した (Fig. 2、B 線)。濃度および温度を変化させながら、参照化合物 MVCl (Fig. 1) についての測定結果を参考に、EPR 分光測定における条件検討を進め、G-Vx 水溶液の EPR スペクトルを測定した。還元剤添加後の G-Vx 水溶液の EPR スペクトル (Fig. 3) より、還元した G-Vx が MVCl と同様に一電子還元状態であるカチオンラジカルが生成していることが示唆された。集積構造体の形成による特異な可視光域のキラル光学特性の発現について、分光法 (紫外可視吸収分光、円二色性分光) および計算化学的手法を利用して、発現機構の解明を進め、Vx 部位の対イオンとの電荷移動錯体形成に因ることを提案した。

レドックス応答時の変化を組み合わせることにより、レドックス応答型グルタミン G-Vx 誘導体は、キラル光学スイッチ材料として利用可能であることを提案した。カチオン性 G 誘導体 (G-Vx または G-Py 等) と金属錯体との複合体形成能と、レドックス応答によるキラル光学特性変化を評価した。G-Vx 誘導体において、金属錯体 (触媒部) との複合体を安定して形成する条件は現時点では見い出せなかった。

4-3. 還元触媒反応の評価と二酸化炭素還元反応に適したナノ触媒の探索、反応機構の解明:

光化学的触媒系における導入が必要となる光増感部として、G 誘導体と相互作用する金属錯体の分子設計と合成を行ない、複合化を評価した。また、G ナノ構造体との複合系における触媒能向上について、再現性を確認すると共に、導入する触媒部位単体の電気化学的触媒能 (一酸化炭素発生効率、触媒反応の時間依存性など) を評価した。



Scheme 1. Synthesis of the glutamide derivative (G-Vx)

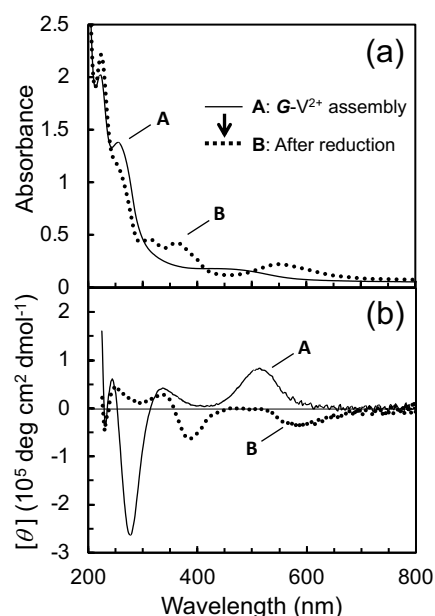


Fig. 2. (a) UV-vis absorption and (b) CD spectra of an aqueous G-Vx solution before and after reduction

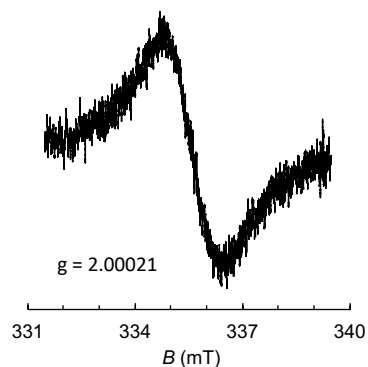


Fig. 3. ESR spectrum of an aqueous G-Vx solution

<引用文献>

[1] 例えば、H. Ihara, M. Takafuji, Y. Kuwahara, Y. Okazaki, N. Ryu, T. Sagawa and R. Oda, in Molecular Technology, ed. H. Yamamoto and T. Kato, WILEY-VCH, 2018, vol. 4, ch. 11, pp. 297-337.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kuwahara Yutaka, Ito Mio, Iwamoto Tatsumi, Takafuji Makoto, Ihara Hirotaka, Ryu Naoya, Mani Tomoyasu	4. 巻 12
2. 論文標題 Chemical redox-induced chiroptical switching of supramolecular assemblies of viologens	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 2019 ~ 2025
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d1ra08984f	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 該当する

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 2件/うち国際学会 7件）

1. 発表者名 桑原 穰
2. 発表標題 超分子ナノファイバーを利用した機能基のキラル配向組織化と機能発現
3. 学会等名 第61回化学関連支部合同九州大会（招待講演）
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Yutaka Kuwahara, Mio Ito, Hirotaka Ihara, Makoto Takafuji, Naoya Ryu, Tomoyasu Mani
2. 発表標題 Redox-responsive chiroptical switches using supramolecular gels of glutamide derivatives
3. 学会等名 The 3rd Materials Research Meeting/ The 24th IUMRS-International Conference in Asia (MRM2023/IUMRS-ICA2023)（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yutaka Kuwahara, Nanami Hano, Mio Ito, Masahiro Matsunaga, Aiki Kamo, Nao Nagatomo, Makoto Takafuji, Noriko Okita, Hirotaka Ihara
2. 発表標題 Circularly Polarized Luminescent Polymer System Fabricated with Glutamide-derived Supramolecular Gel
3. 学会等名 The 1st KOSEN Research International Symposium（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 伊東 美音, 桑原 穰, 伊原 博隆, 高藤 誠, 龍 直哉, 萬井 知康
2. 発表標題 ビオローゲン誘導体の超分子組織化による円偏光機能の発現とその酸化還元応答性
3. 学会等名 第59回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yutaka Kuwahara, Mio Ito, Yuki Fujimoto, Tatsumi Iwamoto, Hiroataka Ihara, Makoto Takafuji, Naoya Ryu, Tomoyasu Mani
2. 発表標題 Chiroptical supramolecular gel induced by cationic glutamide derivatives and their binary systems
3. 学会等名 POLYSOLVAT-14, 14th International IUPAC conference on Polymer-solvent Complexes and Intercalates and 1st conference on Next-Generation of (Macro)-Molecular Self-Assembled Systems (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 桑原穰
2. 発表標題 グルタミド自己組織化ツールを利用したキラル超分子システムによる分子機能向上
3. 学会等名 The 9th IROAST Symposium on Nano-organics and Nano-hybrids (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Mio Ito, Yutaka Kuwahara, Hiroataka Ihara, Makoto Takafuji, Naoya Ryu, Tomoyasu Mani
2. 発表標題 Supramolecular chiral organization of vionlogen-modified glutamide derivatives and their redox responsiveness
3. 学会等名 The Pacific Polymer Conference (PPC17) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 伊東美音, 桑原穰, 岩本竜弥, 龍直哉, 高藤誠, 伊原博隆
2. 発表標題 電子授受によるカチオン性グルタミド超分子組織体の光学特性変化
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Masahiro Matsunaga, Yutaka Kuwahara, Mio Ito, Tatsumi Iwamoto, Makoto Takafuji, Hirotaka Ihara
2. 発表標題 Chiroptical properties for chiral assembling systems of metal complexes induced by glutamide derivatives as supramolecular templates
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021 (MRM2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Mio Ito, Yutaka Kuwahara, Naoya Ryu, Tomoyasu Mani, Hirotaka Ihara, Makoto Takafuji
2. 発表標題 Chiroptical properties and their stability for supramolecular assemblies of viologen-modified glutamide derivatives and their reduced derivatives
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2020) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yutaka Kuwahara, Nao Nagatomo, Makoto Takafuji, Kyohei Yoshida, Shoji Nagaoka, Reiko Oda, Taisuke Hamada, Hirotaka Ihara
2. 発表標題 Enantioselective chiroptical response with glutamide-based supramolecular organogels
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2020) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊東 美音・桑原 穰・岩本 竜弥・龍 直哉・高藤 誠・伊原 博隆
2. 発表標題 電子授受によるカチオン性グルタミド超分子組織体の光学特性変化
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松永 将大・桑原 穰・岩本 竜弥・濱田 翔平・伊原 博隆・高藤 誠
2. 発表標題 カチオン性グルタミド誘導体をテンプレートとする金属錯体複合超分子集合体の形成と機能性評価
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 真島 彩佳・龍 直哉・桑原 穰・高藤 誠・神徳 啓邦・小田 玲子・伊原 博隆
2. 発表標題 マルチカイロ情報システムのためのポルフィリン官能化キラル分子集合
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

researchmap-桑原穰 https://researchmap.jp/YKUWAHARA https://orcid.org/0000-0003-2554-6993 Web of Science Researcher ID: G-2790-2011 Scopus Author ID: 7103395914
--

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	伊原 博隆 (Ihara Hirotaka) (10151648)	熊本大学・大学院先端科学研究部(工)・特任教授 (17401)	
研究分担者	龍 直哉 (Ryu Naoya) (90743641)	熊本県産業技術センター(ものづくり室、材料・地域資源室、食品加工室)・その他部局等・研究主任 (87402)	

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