

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 4 月 4 日現在

機関番号：23701

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K06968

研究課題名（和文）新規量子ドット光触媒の利用と創薬有機化学の新展開

研究課題名（英文）New Applications of Quantum Dot Photocatalysis and Novel Developments in Medicinal Organic Chemistry

研究代表者

山口 英士（EIJI, YAMAGUCHI）

岐阜薬科大学・薬学部・講師

研究者番号：10737993

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）：これまで光触媒として用いられることの少なかった量子ドットに着目し、その特性を活かしたオーダーメイド光触媒の開発研究を行なった。

本研究では、さまざまな組成、粒子径の量子ドットを合成し、その光物性と反応性との相関関係の解明を目指した。この研究の中で既存の合成法で導かれる量子ドットは、溶媒や機械的刺激に対し敏感であり分解反応が進行することを見出した。

これに対し、分解を防ぐためにコロイドのキャップ化剤を二座のアニオン性配位子を用いることで、分解の抑制が可能である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

量子ドットは、そのサイズ径や組成により光物性をコントロール可能であることが知られている。一方でその光触媒としての利用はほとんどなされておらず、興味が持たれていた。

本研究では、既存のコロイド状量子ドットを光反応へ使用するとコロイドが分解し、触媒としての機能の発現がこんなんであることを見出した。

これに対しコロイドを安定化させるようなキャップ化剤を合成することで、分解の抑制が可能であることを明らかにした。この結果は持続可能な化学の発展に大きく寄与するものである。

研究成果の概要（英文）：We conducted research to develop tailor-made photocatalysts using quantum dots, which have been less commonly used as photocatalysts to date. In this study, we synthesized quantum dots of various compositions and particle sizes to elucidate the correlation between their optical properties and reactivity. Through our research, we found that the quantum dots synthesized using existing methods were sensitive to solvents and mechanical stimuli, leading to decomposition reactions. To prevent decomposition, we demonstrated that it is possible to use bidentate anionic ligands as colloidal capping agents to suppress decomposition.

研究分野：有機光化学

キーワード：量子ドット 光化学 有機化学 光触媒

1. 研究開始当初の背景

近年有機光化学はフォトドックス触媒の出現により著しく発展し、有機合成化学の分野において革命をもたらした。フォトドックス触媒は、ルテニウムやイリジウムをベースとした均一系の金属錯体が大きな役割を担っており、光触媒化学の発展の大部分はこのような金属錯体の進歩の恩恵であると言っても過言ではない。一方で、このような光触媒にも問題点がある。例えば、均一系光触媒自体が高価、残留金属の除去が困難、単一の光触媒では多様な反応には対応できず、煩雑な合成手順を経て適切な誘導体を合成する必要があった。

それゆえ、このような課題を一挙に解決可能な新奇光触媒は長い間望まれている。

量子ドットは半導体のナノ結晶(～20 nm)であり、量子閉じ込め効果によりその結晶のサイズに依存して物理的、化学的性質を大きく変化させることが知られている。量子ドットは、多くの光触媒と同等かそれ以上に可視光領域に大きな吸光係数を持ち、重原子効果により励起寿命が長寿命なことなど、従来の光触媒の利点を兼ね備えている。また、量子ドットは、単一の組成であってもサイズ依存的に光電気的特性だけでなく励起酸化還元電位をも制御でき、光触媒では困難な触媒機能の調整が容易である。このように量子ドットは、光触媒として十全に機能可能な分子であり、その触媒機能を完全に制御することで、単一の組成で多様な反応に対し触媒し得る潜在性を秘めている。しかしながらこれまでに光触媒として有機化学へ利用はされておらず触媒機能や性質の調整方法に関して未だ不明な点が多い。

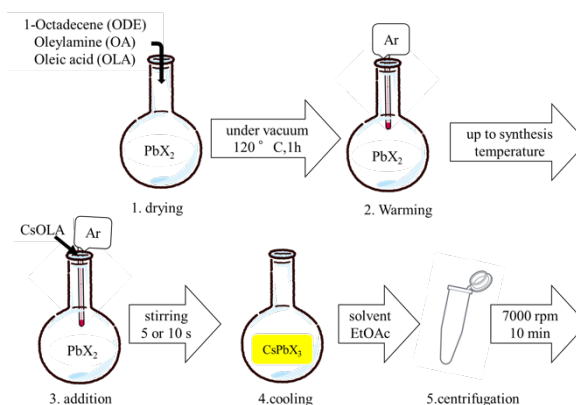
そこで、本研究では量子ドットの光触媒としての機能の完全な制御方法を解明し、オーダーメイド光触媒として精密合成反応への応用に向けた基盤研究を実施する。

2. 研究の目的

本研究の目的は、量子ドットの光触媒としての利用に向けた基盤構築と応用展開である。すなわち、コロイド状量子ドットの構造やサイズを完全に制御した汎用合成方法を確立し、量子ドットの機能をコントロールした有機化学におけるオーダーメイド光触媒としての基盤を構築する。また、合成した量子ドット光触媒を利用した実際の光触媒反応に用いることで、その適用限界と応用性の系統的な解明を目指す。

3. 研究の方法

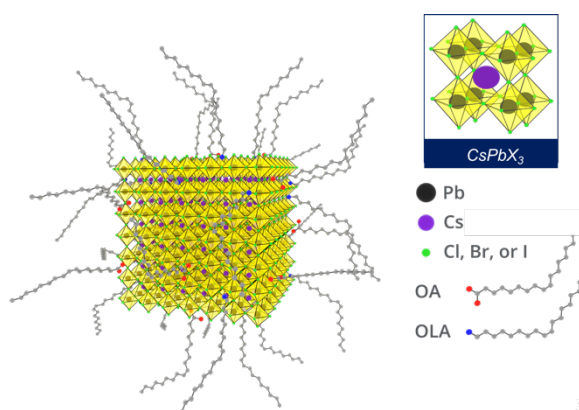
量子ドットの合成には既存のホットインジェクション法を参考にした。ハロゲン化鉛、溶媒として1-オクタデセン、キャップ剤としてオレイルアミンとオレイン酸を加え、真空下1時間、120℃で加熱乾燥を行った。次に、アルゴン置換し、温度計で内部の温度を測りながら、目的とする条件の反応温度まで加熱した。目的の反応温度に到達したら、セシウムオレイン酸を添加し、加えたあと5秒または10秒をタイマーで計測しながら、攪拌させた。攪拌後、フラスコを氷で冷やすことで反応を終了させた。その後、酢酸エチルを溶媒として加えてよく攪拌したのち、回転数7000 rpmで10分間遠心分離をし、遠心分離した時に得られた固体を酢酸エチルで洗浄することで目的とする量子ドットが得られた。



今回紹介するペロブスカイト型量子ドットは下記の構造を有している。中心核にセシウム、鉛、ハロゲンが1:1:3の比率のものを今回はペロブスカイトと呼ぶこととする。本合成方法で合成したペロブスカイト量子ドットは、このような金属周りをオレイン酸(OLA)や

オレイルアミン(OA)がキャップをしたコロイド構造を有しており、この構造に起因して有機溶媒への溶解性が向上させる役割がある。

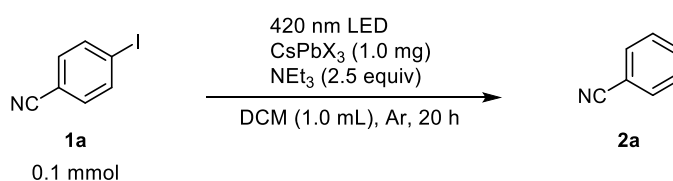
合成を達成したペロブスカイト構造を有する量子ドットはおよそ 50 種類である。条件としては反応温度(140 °C~200 °C)、反応時間(5 秒、10 秒)、ハロゲンの組成(Br, Cl, I)、また添加剤として銅及びマンガンの検討をおこなった。この目的として温度と反応時間に依存してどのような粒子径の量子ドットが合成できるのか、ハロゲンの組成を変えることでどのような粒子径あるいは物性を持つのかを見るために合成をおこなった。



4. 研究成果

合成した量子ドットを光触媒として用いアリールハライドの還元反応をおこなった。反応条件の最適化の結果、基質に対しトリエチルアミンを 2.5 等量用いジクロロメタン中 420 nm LED を照射することで反応が進行し対応する水素化体が得られることが判明した。この条件のもと合成した量子ドットを光触媒として用いた結果を示す。

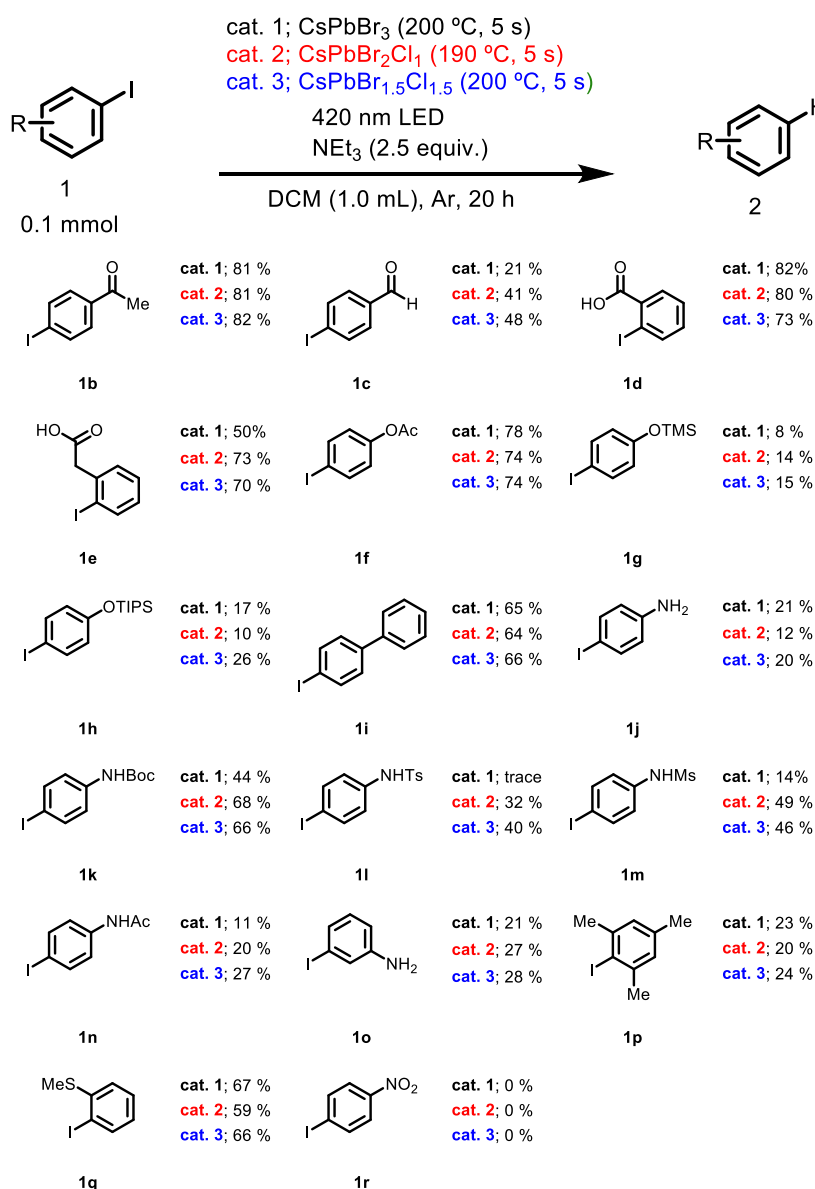
CsPbBr₃ を基盤としたペロブスカイト型量子ドットでは、低温から高温で合成した触媒では高温で合成したもの(entry 1-3)が、また同一温度では反応時間が長いほう(entry 3,4)が反応性が高いことを明らかになった。この結果は粒子径が大きな量子ドットがこの反応の触媒として有利であることを示している。また、ハロゲンの一部を塩素またはヨウ素に変えてみたところ、塩素の場合では反応性は向上し、収率が 8 割近くとなり、臭素：塩素が 1.5:1.5 の時に収率 84 %で最も高い収率で目的物が得られることが分かった(entry 5-12)。また、ヨウ素を導入したものでは活性の低下が見られ、収率が 50 %近くまで減少した(entry 13-16)。このことから組成に含まれるハロゲンの割合による反応性の違いは大きくは見受けられなかったが、導入するハロゲンの違いが反応性に大きく影響することが判明した。これはペロブスカイトに他のハロゲンを導入することでその励起レドックスポテンシャルを調整可能であることを示唆している。



entry	CsPbX ₃	yield (%) ^{a)}	
1	Br ₃	(140 °C, 5 s)	50
2		(190 °C, 5 s)	65
3		(200 °C, 5 s)	66
4		(200 °C, 10 s)	76
5	Br _{2.5} Cl _{0.5}	(190 °C, 5 s)	80
6		(200 °C, 5 s)	71
7	Br ₂ Cl ₁	(190 °C, 5 s)	77
8		(200 °C, 5 s)	78
9	Br _{1.5} Cl _{1.5}	(190 °C, 5 s)	82
10		(200 °C, 5 s)	83
11		(190 °C, 5 s)	78
12	Br ₁ Cl ₂	(200 °C, 5 s)	82
13	Br _{2.5} I _{0.5}	(190 °C, 5 s)	60
14		(200 °C, 5 s)	49
15	Br ₂ I ₁	(190 °C, 5 s)	53
16		(200 °C, 5 s)	57

先の水素化反応の結果より、収率がよかった量子ドットを 3 種類選択し、その他のヨウ化物による水素化反応の反応性の調査をおこなった(Table 2)。選択した量子ドットは臭素が 3 分子で温度 200 °C、合成時間 5 秒、臭素 : 塩素が 2:1 で温度 190 °C、合成時間 5 秒及び臭素 : 塩素が 1.5:1.5 で温度 200 °C、合成時間 5 秒の条件である。電子求引性のカルボニル基を持つ基質(**2b,2d,2e**)では比較的反応性が高く、どの量子ドットにおいても 70 %を超える収率で目的物が得られた。同様にカルボニル基を持つアルデヒド(**2c**)の場合には反応があまり進行しない結果となった。保護基を有するヒドロキシ基ではアセチル化したもの(**2d**)では良好な収率で目的物が得られたが、TMS 基(**2g**)や TIPS 基(**2h**)で保護したものでは収率の低下が見られた。電子供与性のアミノ基(**2f**)の場合には目的物が 20 %と反応性は低かったが、保護基を用いたアミン(**2k-2m**)では反応が進行し、最大で収率が 68 %(**2g, cat 2**)まで向上した。置換基が 4 位以外に配位する基質においては、ほとんどが良好な収率で反応の進行が確認された (**2d,2e,2o-2q**)。今回の反応においては置換基の位置は影響を受けにくいことが分かった。一方で、ニトロ基をもつ基質では 3 種類の量子ドットにおいて反応が進行しなかった(**2r**)。これはニトロ基を有する場合には励起状態になった際にニトロ基の不安定さに起因して基底状態に戻るため反応が進行しなかったと考えられる。

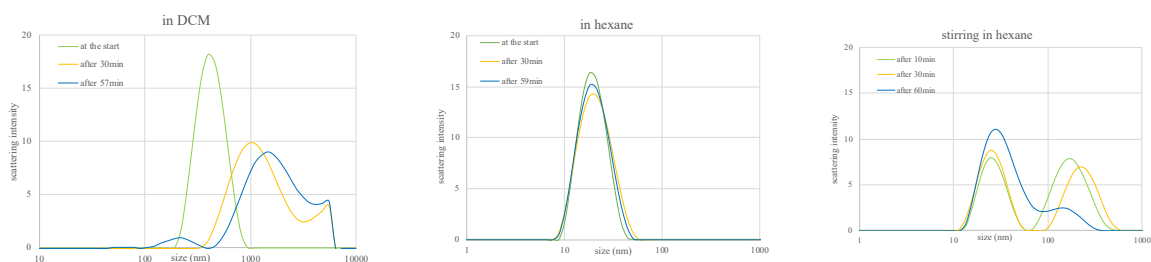
Table 2. Application for substrate^{a)}



次に合成した量子ドットの物性について述べる。まず、粒子径についてである。測定機器は製剤学研究室にあるゼータサイザーを用いて溶媒中での量子ドットの様子について観察した。測定に使用した量子ドットは CsPbBr₃ 180 °C 1 sec を用いた。まず、水素化反応の最適溶媒であるジクロロメタンを用いて測定をおこなったところ、1 時間の間に平均粒子径の増大が見られた(Figure 3a)。測定開始時には 463.1 nm であったのが測定開始 60 分後は 1408 nm まで平均粒子径が増加した。一方で、非極性溶媒のヘキサンを溶媒として用いてジクロロメタンの時と同様に測定をおこなった。1 時間で平均粒子径の様子を見たところ、平均粒子径の増大は見られず、ヘキサン中での平均粒子径は 19.6 nm であった(Figure 3b)。このことからジクロロメタンのようなハロゲン系の溶媒では量子ドットの凝集が進行し、ヘキサンのような非極性溶媒では 1 時間の間では凝集している様子が見られないことが判明した。

また、攪拌することで量子ドットの平均粒子径が増加することが分かった(Figure 3c)。測定条件としては溶媒にヘキサン、量子ドットは CsPbBr₃ 180 °C 5 sec、攪拌時間を 10 分、30 分、60 分でそれぞれ量子ドットのみを攪拌させた。各攪拌時間においても攪拌していない時には見えていなかった 100 nm 付近に新たなピークが見られ、攪拌するだけで量子ドットの平均粒子径が増大することが分かった。このことから今回量子ドットの光触媒としての反応性の評価において量子ドットが光触媒として働いている可能性はあるもののナノサイズではなくバルクの半導体としてのペロブスカイト結晶が光触媒として作用している可能性があると考えられる。

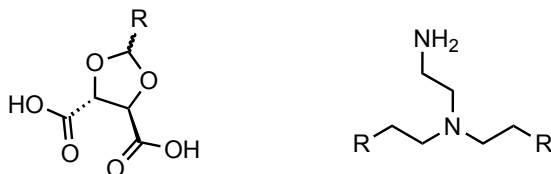
Figure 3. Average particle size as measured by zeta sizer



以上の結果から、ペロブスカイトを基盤とした量子ドットの光触媒への利用は、以下に示す問題がある。

1. 溶媒依存的にコロイドの分解反応が進行する
2. 攪拌によりコロイドの分解反応が進行する

そのため、この分解を防ぐためのキャップ化剤として現在の単座のアミンやカルボン酸に変わり以下に示すような二座のアミンとカルボン酸を別途合成し量子ドットの合成に取り組んだ。



結果として量子ドットは合成することができ、その物性測定の結果、溶媒や攪拌による分解を大きく抑制可能であることが明らかになった。

今後は、この知見をもとに更なる改良を重ね、オーダーメイド触媒の創出を目指す。

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 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kazuki Matsuo, Tadashi Yoshitake, Eiji Yamaguchi * and Akichika Itoh	4. 巻 26
2. 論文標題 Photoinduced Atom Transfer Radical Addition/Cyclization Reaction between Alkynes or Alkenes with Unsaturated -Halogenated Carbonyls	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 molecules	6. 最初と最後の頁 6781
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.tetlet.2021.153251	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1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 村田実由、山口英士、伊藤彰近
2. 発表標題 ペロブスカイト構造を有する量子ドット(CsPbX ₃ QDs)を利用した光触媒反応の開発研究
3. 学会等名 日本化学会101年会
4. 発表年 2021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
---------	---------