

令和 元年 5 月 24 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05898

研究課題名(和文)ヘテロ原子間相互作用を活用する分子アクチュエーターの構築と機能材料への展開

研究課題名(英文)Development of molecular actuators utilizing heteroatom interactions and their application to functional materials

研究代表者

仲程 司 (NAKAHODO, Tsukasa)

近畿大学・理工学部・准教授

研究者番号：10375371

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：蛍光特性に優れたピレン基を含有する新規な環状化合物(SeAPy)と、その2電子酸化体(SeAPy₂⁺)を合成した。電気化学的測定や単結晶X線構造解析を用いることで、これらの分子が2つの電子をやり取りすることで(2電子酸化還元反応)、可逆的に分子の形を大きく変えながら、何度でも行き来できる分子であることを明らかにした。さらに、SeAPyとSeAPy₂⁺が異なる蛍光を示したことから、電子の受け渡しが直接肉眼で観察出来る分子である事を発見した。最後に、SeAPy₂⁺によって保護された様々な貴金属ナノ粒子が、SeAPyと貴金属イオン塩の混合溶液に紫外線を当てるだけで合成できることも発見した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

セレンが有する高い酸化還元能と、複数の窒素-セレン原子間で生じる可逆的かつ再現性の高い超原子価結合の形成・開裂反応を活用して新たな駆動メカニズムを有する分子アクチュエーターを構築する試みは、独創的であり大変興味深いと考えている。目には見えない電子の受け渡しを光学的に検知できる新たなセンシング材料への応用や、光照射によって電子の授受を行う分子合成と、これを用いた金属ナノ粒子複合体の合成は他に類を見ない挑戦的な試みであると考えている。可逆的な分子の構造変化を活用して様々な機能性を持つ材料への展開も期待できる本研究は、機能性分子の応用と活用を探っていく試みの一つとして非常に意義深いと考えている。

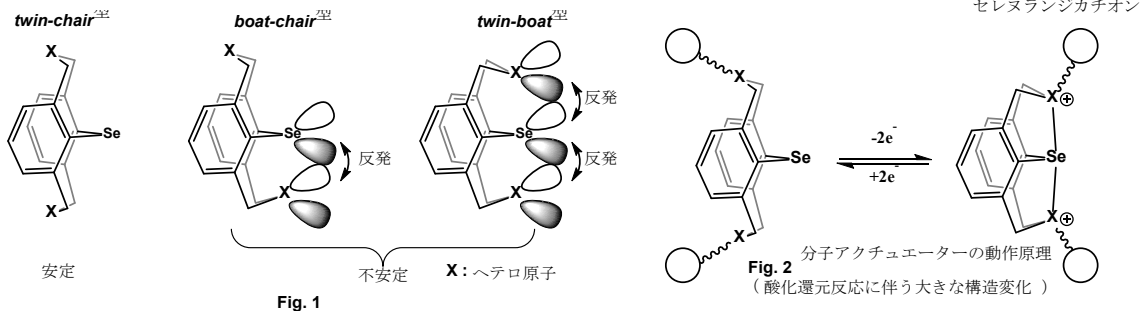
研究成果の概要(英文)：In this study, the cyclic diaminoselenide bearing pyrene unit (SeAPy) and its selenurane dication (SeAPy₂⁺) were prepared by general methods. The results of multi-cyclic CV experiments revealed that SeAPy and SeAPy₂⁺ form the two-electron redox couple and therefore, an anodic peak for SeAPy and a cathodic peak for SeAPy₂⁺ seem to be resulted via the two electron transfer process. Moreover, their structures were revealed by the X-ray crystal structural analyses, and as the results, the formation of the transannular N-Se-N bond in SeAPy₂⁺ by two electron oxidation of SeAPy were revealed. Furthermore, it was revealed that SeAPy and SeAPy₂⁺ had different fluorescence intensities. Finally, we found that the stable metal nanoparticles protected by SeAPy₂⁺ of its diameter below 1 nm were generated under the UV light (365 nm) irradiation of the THF solution of SeAPy and noble metal ion salts.

研究分野：ナノ機能物質化学

キーワード：分子アクチュエーター 酸化還元反応 金ナノ粒子 センシング材料 超原子価結合 機能性分子

1. 研究開始当初の背景

セレンは、良く知られた特徴の一つとして様々な原子価を取ることが可能であり、形式的にオクテット則を超えた超原子価（ハイパーバレント）結合を形成できることが知られている。例えば、立体的に近接できる位置で中心のセレン原子を2つのヘテロ原子が挟みこめるように設計された環状セレン化合物は、2電子酸化により中心のセレン原子が超原子価結合を形成することでハイパーバレントジカチオンを生成する。またこの時、化合物のコンフォメーションも大きく変化する。この環状セレン化合物の構造には、**twin-boat型**、**boat-chair型**、**twin-chair型**の3種類が考えられる。しかしながら、中性状態ではセレンとヘテロ原子間の孤立電子対同士の反発により **twin-boat型** と **boat-chair型** は共に不安定であり、**twin-chair型** のみが安定な構造となる (Fig. 1)。しかし、2電子酸化によりジカチオンとすることで、セレンおよびヘテロ原子間のローンペア電子による反発が減少し、代わりにセレンとヘテロ原子間に働く吸引的な軌道間相互作用が生じることで、**twin-boat型** のハイパーバレントジカチオン（セレンランジカチオン）が最安定構造となる (Fig. 2)。さらに、このようにして得られたセレンランジカチオンは、2電子還元することで元の **twin-chair型** 中性分子へと戻すことも可能である。このように高度に分子設計された骨格を有する環状セレン化合物は、酸化還元反応により分子のコンフォメーションを可逆的に変化させることが可能であり、このコンフォメーション変化を活用することで、酸化還元応答性を有する分子アクチュエーターの構築が期待できる。



2. 研究の目的

具体的には以下(1)~(3)の3項目に細分化して研究を進める。

(1) 「分子アクチュエーターを利用した光学的センシング機能を有する分子の合成と機能評価」

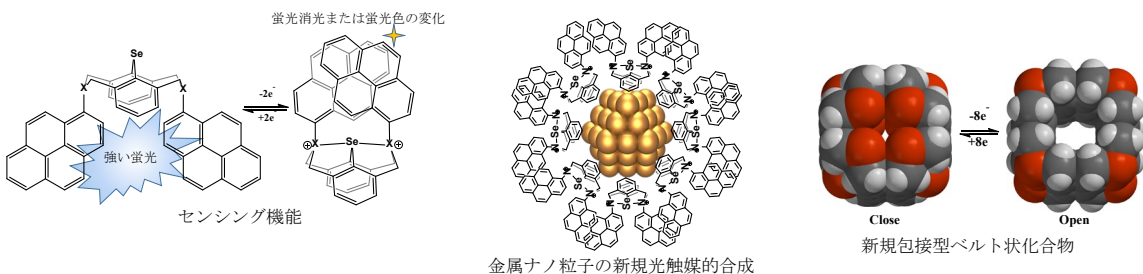
環状セレン化合物に複数の芳香族蛍光性官能基（Pyrene）を導入した化合物を合成し、その酸化還元反応に伴う構造変化と蛍光特性の変化から、電子授受をセンシングできる分子アクチュエーターの構築を目指す。

(2) 「新規な金属ナノ粒子複合体合成と光触媒作用による金属ナノ粒子合成」

蛍光性官能基を導入した環状セレン化合物は、光照射により励起されることで電子供与性が増し、電子アクセプターに電子を受け渡すことが可能になると考えられる。その際、電子ドナーとなる分子アクチュエーターは、2電子酸化されることで分子内部のヘテロ原子間に結合性の相互作用が生じ、同時にコンフォメーション変化を起こすと予想される。これを活用することで、還元剤を用いることなく光照射のみで金属ナノ粒子が合成できると考えられる。またこの時、分子アクチュエーターのジカチオン体は、分子内部で生じた大きな分極構造とシクロファン部位の大きなポケットが、ナノサイズの物体と相互作用して包み込む作用を持つと考えられる。このようにして生じた分子アクチュエーターのポケット内側へ、還元されて生じた金属原子が取り込まれながら成長していくことで、粒子サイズが整った金属ナノ粒子が生成できる可能性がある。以上の考えをもとに、新規な金属ナノ粒子複合体の合成を目指す。

(3) 「新規ベルト状ポリセレンシクロファンの合成とその酸化還元反応を利用した構造制御」

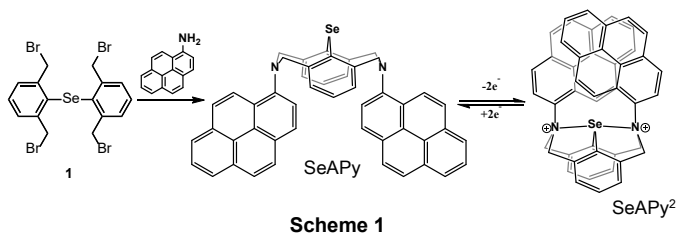
環状セレン化合物をベルト状に繋げたマクロサイクリック状ポリセレンシクロファンを合成し、多電子酸化還元応答能を利用したキャビティ開口部の構造制御を目指す。分子アクチュエーターの可動部分をベルト状包接分子の開口部に用いることで、分子内部の中空空間における分子やイオンの出入りを制御することを目指す。



3. 研究の方法

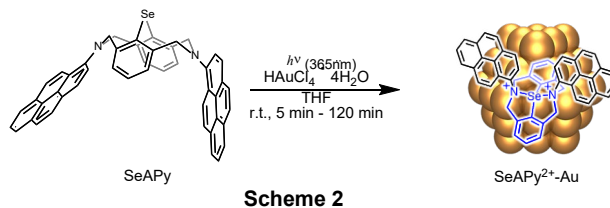
(1) 「ヘテロ原子間相互作用を活用する分子アクチュエーターの構築と機能材料への展開」

複数の芳香族蛍光性官能基 (Pyrene) を導入した環状セレン化合物の合成に関する具体的な合成戦略を下記に示す。定法により合成可能な化合物 (1) と 1-aminopyrene を反応させることで、環状セレン化合物のセレン近接に 2 つの窒素原子と蛍光性官能基を同時に導入した化合物 (SeAPy) の合成を行った (Scheme 1)。その後、SeAPy の電気化学的酸化反応、あるいは、各種酸化剤との化学的 2 電子酸化反応を行い、SeAPy の 2 電子酸化体である SeAPy²⁺ の合成・単離を行った。



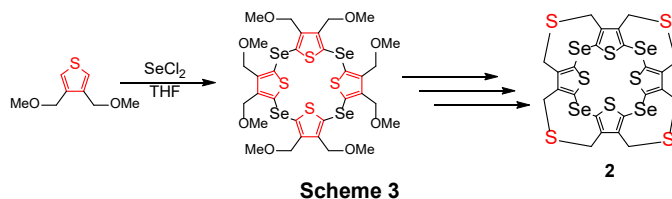
(2) 「新規な金属ナノ粒子複合体合成と光触媒作用による金属ナノ粒子合成」

SeAPy とテトラクロロ金(III)酸・四水和物を混合した THF 溶液に対して、365nm の紫外線照射を行うことで金ナノ粒子の合成を行った。金ナノ粒子以外にも、白金や銀、パラジウムなどの金属ナノ粒子の合成を金ナノ粒子の合成と同様に行った (Scheme 2)。



(3) 「新規ベルト状ポリセレノシクロファン合成とその酸化還元反応を利用した構造制御」

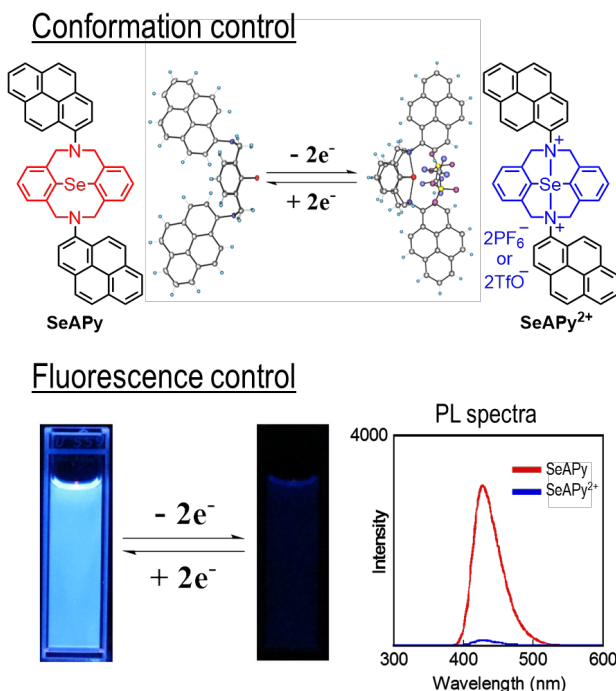
酸化還元反応により可逆的な構造変化を起こす新たな分子アクチュエーター (環状セレンチオフェン-ユニット) を複数並行してベルト状に繋げることにより得られるベルト状化合物の合成を行った。出発原料として 3,4-ビス(メトキシメチル)チオフェンを用いて SeCl₂ と反応させることにより環化反応が進行し、4つの 3,4-ビス(メトキシメチル)チオフェン-ユニットがセレン原子を介して環状に結合した環状セレンチオフェン誘導体を合成することに成功した。その後、メトキシ基の官能基変換反応を行った後、最終的に硫黄原子を導入することで、独立した 8 員環骨格を 4 つ導入した目的生成物の一つである新規ベルト状ポリセレノチオフェン-シクロファン (2) を合成した (Scheme 3)。



4. 研究成果

(1) 「ヘテロ原子間相互作用を活用する分子アクチュエーターの構築と機能材料への展開」

SeAPy の酸化還元反応に伴う構造変化と蛍光特性の変化の様子を、単結晶 X 線結晶構造解析・蛍光スペクトル測定等により明らかにした。その結果、酸化還元反応前後において、SeAPy の蛍光強度が著しく変化する様子が確認できた (Fig.3)。またこの時、酸化還元反応により、化合物のコンフォメーション変化が起こり、ハイバレントジカチオン (SeAPy²⁺) が生成していることも確認できた。こうした結果から、SeAPy およびその 2 電子酸化体である SeAPy²⁺ は、2 電子酸化還元反応により大きく形を変えて駆動する新規な分子アクチュエーターとなることが確認できた。これらの結果から、SeAPy に様々な官能基を導入した誘導体合成や、pyrene 基の 1 位に N 原子以外 (P 原子等) のヘテロ原子を導入した SeAPy 類縁体の合成も十分可能であると考えられる。またこれにより、蛍光色や蛍光強度、酸化還元応答電位等のチューニングも行えらると思われ、バラエティに富んだ種々の分子アクチュエーターの合成につながる事が期待できる。



(2) 「新規な金属ナノ粒子複合体合成と光触媒作用による金属ナノ粒子合成」

SeAPy とテトラクロロ金(III)酸・四水和物の混合 THF 溶液に対して 365nm の紫外線照射を行ったところ、Au(III)イオンが還元されると同時に、非常に小さく大ききの整った(1.6 ± 0.2 nm)金ナノ粒子の生成が確認できた(Fig.4)。TEM-EDS (透過型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分析) による観察と各種スペクトルを用いた観察から、SeAPy のハイパーバレントジカチオン体 (SeAPy²⁺) が生成した金ナノ粒子の保護基として機能していることが明らかになった。さらに、金ナノ粒子以外にも、白金や銀、パラジウムなどの金属ナノ粒子の生成に関しても金ナノ粒子と同様に合成できることが確認できた。これらの金属ナノ粒子は、いずれの場合も有機溶媒に対して再分散性を示すことを確認している。また、一般的に合成するのが比較的困難とされてきた白金ナノ粒子においても、有機溶媒中で安定に分散している様子が確認できた。さらに、SeAPy²⁺ がチオール類との反応により還元され、コンフォメーション変化を伴って SeAPy へ戻ることが既に確認できていた事から、この反応を応用することで粒子サイズを変化させることなく、金ナノ粒子表面のリガンド交換反応もスムーズに進行する現象も確認できた。以上の結果から、従来のような強力な還元剤を必要としない新たな金属ナノ粒子の合成法が確立できた。また、様々なチオール類を用いた保護基の容易な交換反応も実現できると考えられる。

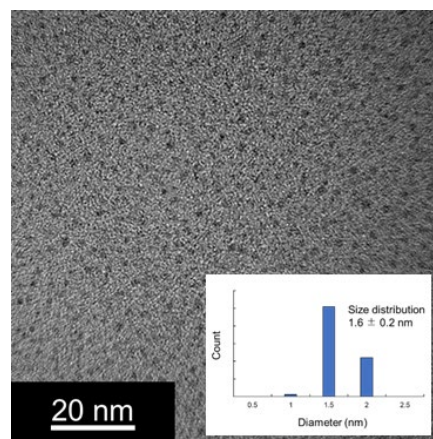


Fig. 4 (SeAPy²⁺-Au)

(3) 「新規ベルト状ポリセレンシクロファン合成とその酸化還元反応を利用した構造制御」

出発原料として 3,4-ビス(メトキシメチル)チオフェンを用いて SeCl₂ と反応させることによって環化反応を行い、その後、多段階の分子変換反応を行うことで新規ベルト状ポリセレンチオフェン-シクロファンを合成することに成功した。得られた化合物は、その単結晶 X 線構造解析の結果から、当初予測していた環状型で包接空間を有する対称性の高い化合物であることを確認した(Fig. 5)。しかしながら、この化合物は各種有機溶媒への溶解性が低く、各種のスペクトル測定・電気化学特性の評価は今後の課題となっている。

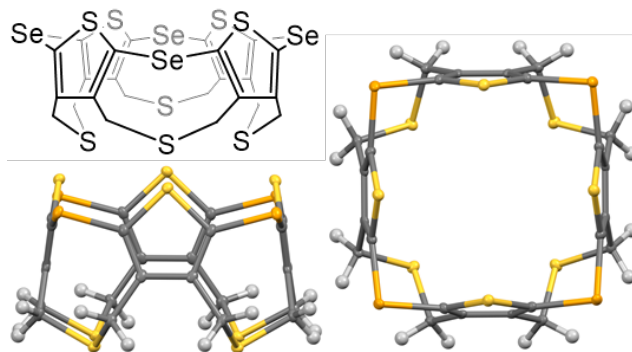


Fig. 5

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① Synthesis of Porphyrin-Polythiophene Nanotubes and Their Zinc Complex and Silver Nanoparticle Composites, Noritaka Takeuchi; Saya Ueda; Tsukasa Nakahodo; Hisashi Fujihara, *Heterocycles*, **2017**, *95*, pp. 768-774, DOI: 10.3987/com-16-s(s)87. 査読有
- ② Synthesis of TiO₂-Polythiophene Hybrid Nanotubes and Their Porphyrin Composites, Noritaka Takeuchi; Shoji Tazawa; Kimihiro Matsukawa; Yoshiyuki Sugahara; Tsukasa Nakahodo; Hisashi Fujihara, *Chemistry Letters*, **2017**, *46*, pp. 354-356, DOI: 10.1246/cl.161057. 査読有
- ③ Remarkably Stable S-Oxides of Calix[4]thiophenes and Their Sulfonium Ylide from Reaction of S-Oxide with Acetylene Derivative, Noritaka Takeuchi; Tsukasa Nakahodo; Hisashi Fujihara, *Chemistry Letters*, **2017**, *46*, pp. 389-391, DOI: 10.1246/cl.161105. 査読有
- ④ Chiral Copper(0) Nanoparticles: Direct Synthesis and Interfacial Chiral Induction via Phase Transfer of Copper Nanoparticles, Yu Imanaka; Tsukasa Nakahodo; Hisashi Fujihara, *ChemistrySelect*, **2017**, *2*, pp. 5806-5809, DOI: 10.1002/slct.201700766. 査読有

- ⑤ Chiral metal nanoparticles encapsulated by a chiral phosphine cavitand with the tetrakis-BINAP moiety: their remarkable stability toward ligand exchange and thermal racemization, Ryo Nishimura; Ryo Yasutake; Shota Yamada; Koji Sawai; Kazuki Noura; Tsukasa Nakahodo; Hisashi Fujihara, *Dalton Transactions*, **2016**, *45*, pp.4486-4490, DOI: 10.1039/c5dt04660b. 査読有

[学会発表] (計 10 件)

- ① ○下山野 竜也・仲程 司・藤原 尚、「キラルセレンランジカチオン保護金属ナノ粒子の合成と特性」、日本化学会第 99 春季年会、2019 年
- ② ○仮屋 秀俊・仲程 司・藤原 尚、「新規なカリックスセレニドの合成と性質」、日本化学会第 99 春季年会、2019 年
- ③ ○信太 はづき・仲程 司・藤原 尚、「ナフチル骨格を有する環状トリスセレニドの合成と性質」、日本化学会第 99 春季年会、2019 年
- ④ ○仮屋 秀俊・仲程 司・藤原 尚、「新規カリックスセレニドの合成と構造」、第 45 回有機典型元素化学討論会、2018 年
- ⑤ ○仮屋 秀俊・仲程 司・藤原 尚、「新規カリックスセレニドの合成」、日本化学会第 98 春季年会、2018 年
- ⑥ ○潘 楊・仲程 司・藤原 尚、「渡環相互作用能を持つセレンカリックス[4]チオフェンへのアプローチ」、日本化学会第 98 春季年会、2018 年
- ⑦ ○潘 楊・仲程 司・藤原 尚、「渡環セレン相互作用能を持つセレンアロマ π ベルトへのアプローチ」、第 44 回有機典型元素化学討論会、2017 年
- ⑧ ○潘 楊・仲程 司・藤原 尚、「セレンアロマ π ベルトへのアプローチ」、日本化学会第 97 春季年会、2017 年
- ⑨ ○Tsukasa Nakahodo・Kenta Okazaki・Hisashi Fujihara、「Synthesis and Properties of Cyclic Diaminoselenide Bearing Pyrene Unit」、13th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium、2016 年
- ⑩ ○岡崎 健太・仲程 司・藤原 尚、「環状ジアミノセレンランの合成と機能」、第 43 回有機典型元素化学討論会、2016 年

[その他]

ホームページ等

[http:// http://www.apch.kindai.ac.jp/funcmol/](http://www.apch.kindai.ac.jp/funcmol/)

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。