

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：17401
研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）
研究期間：2017～2020
課題番号：16KK0114
研究課題名（和文）組織化分子ツールを利用する触媒機能集積と外部刺激応答機能制御（国際共同研究強化）

研究課題名（英文）Assemblies of catalytic groups induced by self-assembling molecular tools and control of their catalytic ability via external stimuli (Fostering Joint International Research)

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） 9,200,000円
渡航期間： 7ヶ月

研究成果の概要（和文）：本研究では、基課題研究の知見を踏まえ、グルタミン酸由来の組織化分子ツールを利用して機能部位（特に、CO₂還元触媒能を有する金属錯体）の配向・集積により触媒能を向上させることができる分子集合体系複合触媒システムを開発する。さらに、外部刺激応答性部位を導入し、分子配向・集積状態を外部刺激により制御して、触媒能を向上させることができる外部刺激応答型超分子複合触媒システムの構築を目指した。期間中、米国ブルックヘブン国立研究所に計7ヶ月間滞在。実施項目：自己組織性触媒システムの設計および合成、分子集合性評価および触媒部位の集積、触媒能評価、超分子組織体および触媒集積複合システムの外部応答性と触媒能評価

研究成果の学術的意義や社会的意義
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、触媒機能を集積した超分子系ナノ複合触媒システムを提案できた。集積効果による触媒能向上が確認されたことから、CO₂還元反応の高効率化が見込まれ、低炭素社会に直結する課題解決に貢献できることが期待できる。国際共同研究の人的交流により若手研究者の国際交流が促進された。新たな国際ネットワークの構築が期待できる。

研究成果の概要（英文）：We investigated fabrication of supramolecular nano-catalyst systems for CO₂ reduction composed with self-assemblies of metal complexes (MCs) as catalytic groups organized by glutamide (G) self-assembling molecular tools obtained from the glutamic acid. In those systems, we also introduced external stimuli responsive (SR) groups to the G systems to control intermolecular interaction of the catalytic groups and/or thermal stability of the supramolecular assemblies. The introduction of SR has aimed to enhance the catalytic ability via orientation control of the catalytic MCs. We confirmed that MC/G and SR/G hybrid systems formed nano-sized fibrillar assemblies in various solvents as results of spectroscopies and microscopies. The results also indicated that the MC and SR moieties orientated with chirality in each hybrid system. The aggregation effect on optical and catalytic properties in the nano-catalyst systems has been discussed.

研究分野：有機機能材料

キーワード：ナノ触媒 分子キラリ配向体 超分子ゲル 外部刺激応答性

様式 F - 19 - 2

1. 研究開始当初の背景

環境問題をはじめとする諸問題を解決する方策の一つに、固定化・還元による二酸化炭素(CO_2)の削減が挙げられ、 CO_2 の有価物への変換技術が広く研究されている。金属錯体触媒の中でも、レニウム(Re)錯体は、生成物選択性の高さから、近年、再注目されている CO_2 還元触媒の一つである。本研究課題では、Fujitaらにより反応機構が提案された、Re錯体による CO_2 還元反応に注目した。これまでの分子会合体の外部刺激応答性に関する知見を活用して、 CO_2 還元プロセスに重要な役割を果たす中間活性種の生成を促進するために触媒機能(金属錯体)部位を配向・集積させることにより、錯体単独系より反応効率を向上させることを提案した。金属錯体部位の集積に利用する会合性分子としては、低分子の集合に由来する分子ゲルを効率的に形成できる組織化分子ツールの中からグルタミド誘導体を採用した。この採用により、超分子組織体が形成され、単一分子の機能性向上に加えて、超分子機能の付与が期待できる。基課題研究の結果、二分子膜系および自己組織化分子集合体系において、外部からの(光)刺激によりその分子配向状態が制御できることが示唆された。本課題においては、これまでに得られた外部応答性分子配向制御に関する知見を、触媒機能を有した自己組織化分子集合体が形成する機能集積型分子ゲル系において応用展開した。

2. 研究の目的

組織化分子ツールを利用して、触媒機能(金属錯体)部位を配向・集積させることにより触媒機能を向上させることができる超分子複合触媒システム、およびその分子配向状態を制御できる外部刺激応答性部位を導入し、触媒部位の配向・集積状態を外部刺激により制御して、触媒機能を向上させることができる超分子複合触媒システムの構築を目的とする。主に、触媒反応としては CO_2 還元反応を、組織化分子ツールとしてはグルタミド超分子系を注目・採用して実施する。機能性官能基を一次的に配向・集積させることができる分子組織体中に、反応中心となる金属錯体を組み込むことによって、中間活性種の生成促進と反応効率向上を図り、電気や光、熱刺激による分子配向制御により CO_2 還元触媒機能を制御できる高機能触媒システムの構築を目指す。

3. 研究の方法

3 - 1. 自己組織性触媒システムの設計および合成

触媒反応部位と組織化分子ツールとを複合した触媒システムを構築するために、システム設計と分子合成を実施する。二酸化炭素還元能を有する金属錯体(レニウム(Re)錯体および鉄(Fe)錯体、コバルト(Co)錯体、ルテニウム(Ru)錯体)誘導体を共有結合または静電相互作用(非共有結合)を介して、グルタミン酸から誘導した、組織化分子ツールであるグルタミド(G)誘導体に連結した分子システムについて検討する。

3 - 2. 分子集合性評価および触媒部位の集積

上記項目3 - 1で合成した組織化ツール G 誘導体について、分子集合状態に影響する条件(溶媒および濃度、温度など)を変化させながら、自己組織性を評価する。マクロスケールでの評価は溶液転倒法により、ミクロスケールでの評価は、分光分析法(主に紫外可視吸収分光および円二色性分光)および各種顕微鏡観察(透過型電子顕微鏡、共焦点レーザー顕微鏡)、熱分析(示差走査熱量計)により実施する。さらに、触媒部位を共存・集積した複合システム系について、同様に自己組織性と集積状態を評価する。

3 - 3. 触媒能評価

G 誘導体との集積複合系および錯体単独系における触媒機能を評価した。電気化学的触媒能評価においては、電気化学的手法および反応後気体成分のガスクロマトグラフィー等を用いて、米国ブルックヘブン国立研究所(ブルックヘブン研)の研究者らと議論を重ねながら、熊本大で実施する。光化学的触媒能評価については、ブルックヘブン研での研鑽・実施を経た後、熊本大側で評価装置系を確立し、遂行する。単独系金属錯体(レニウム錯体および鉄錯体、コバルト錯体)誘導体について、触媒能を評価し、集積型複合触媒システムに展開する。

3 - 4. 超分子組織体および触媒集積複合システムの外部応答性と触媒能評価

熱的刺激および電気刺激により触媒部位を集積させた分子配向構造を制御する触媒複合システム系を探索する。光化学的触媒系への導入を考慮し、 G 誘導体に電気刺激に応答する置換基を導入した電気刺激応答型 G 複合システムを設計し、電気刺激応答型 G 誘導体を新規に合成する。合成した G 誘導体について、項目3 - 2の各評価により分子集合性を確認できた条件において、その超分子組織体の電気刺激応答性を評価する。触媒部位を集積した複合システムについても同様の検討を行う。さらに、触媒集積型複合システムにおいて、電気刺激により複合組織体の集合挙動を変化させながら、項目3 - 3で確立した評価系を用いて触媒能を評価し、組織体の集合挙動と触媒能の相関関係を求め、触媒能向上に関する最適条件を探索する。

4. 研究成果

4-1. 自己組織性触媒システムの設計および合成

触媒反応部位と組織化分子ツールとを組み合わせた複合触媒システムを構築するために、システム設計と分子合成を実施した。組織化分子ツールとしてグルタミン酸から誘導した *G* 誘導体 (Figure 1) を採用した。これまでの知見を踏まえて、光化学的および電気化学的触媒能評価系に適用できる誘導体を設計し、アミノアルキル基および三種のピリジニウムアルキル基を修飾したカチオン性 *G* 誘導体 (*G*-NH₂ および *G*-Py1, *G*-Py2, *G*-Py3) を合成した。三種のピリジニウム修飾 *G* 誘導体について電気化学的特性を評価した。そのうち、良好な酸化還元応答を示した一種を電気刺激応答性 *G* 誘導体として利用することとした。カチオン性基に相互作用する触媒反応部位としては、二酸化炭素還元能が報告されている Re 錯体および Fe 錯体、Ru 錯体にアニオン性であるカルボン酸基を導入した誘導体 (Fig.1) を採用し、必要に応じて合成した。

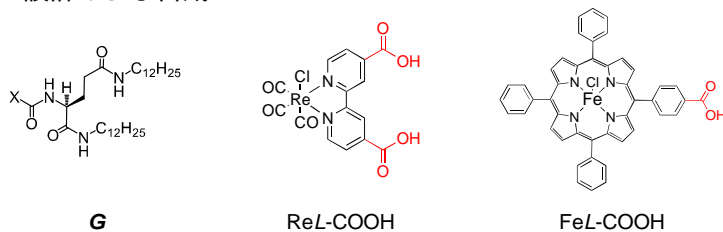


Figure 1. Molecular structures of synthesized glutamide (*G*) groups, rhenium (ReL-COOH) and iron (FeL-COOH) complexes

4-2. 分子集合性評価および触媒部位の集積

共有結合または静電相互作用 (非共有結合) を介して、4-1 で用意した *G* 組織体に連結した触媒集積複合系、および *G* 単独系について、光化学的および電気化学的触媒能評価系で利用する溶媒および濃度などの条件検討を行い、分子集合状態に影響する条件 (温度および濃度) を変化させながら、自己組織性を評価した。

溶液転倒法により、マクロスケールでのゲル形成能を評価し、これまでに報告された *G* 誘導体と同様に適切な溶媒を用いた濃度領域において、溶液のゲル化を確認した。分光分析法 (主に紫外可視吸収 (UV-vis) 分光および円二色性 (CD)) 分光および顕微鏡観察 (透過型電子顕微鏡 (TEM)、共焦点レーザー顕微鏡 (CLSM))、熱分析 (示差走査熱量計 (DSC)) により、ミクロスケールでの評価を実施した。いずれの *G* 誘導体溶液系においても、適切な溶媒と濃度条件下において、機能性基 (アミノ基、ピリジニウム基) 修飾 *G* 誘導体の UV-vis スペクトルに対応した波長領域での CD シグナルが観測された。機能性基がキラルな分子配向を有し、*G* 誘導体が分子組織体を形成していることが示唆された。さらに、顕微鏡観察により、既報と同様の *G* 分子からなる繊維状分子組織体の形成が確認できた。触媒集積複合系についても、触媒部位の集積状態と自己組織性を評価し、適切な溶媒と濃度条件下の溶液において、UV-vis スペクトルに対応した CD シグナルが観測された (Fig. 2)。顕微鏡観察より、繊維状分子組織体の形成が確認できた (Fig. 3)。光化学的触媒能評価系において重要な、還元的犠牲試薬 (トリエチルアミン、トリエタノールアミン) 共存下での分子配向体の形成条件を検討した結果、犠牲試薬が高濃度の条件では、CD シグナルが消滅した。分子組織体中の分子間水素結合を阻害していることが考えられたことから、触媒能評価は犠牲試薬が低濃度条件で実施することが必要であることが明らかとなった。

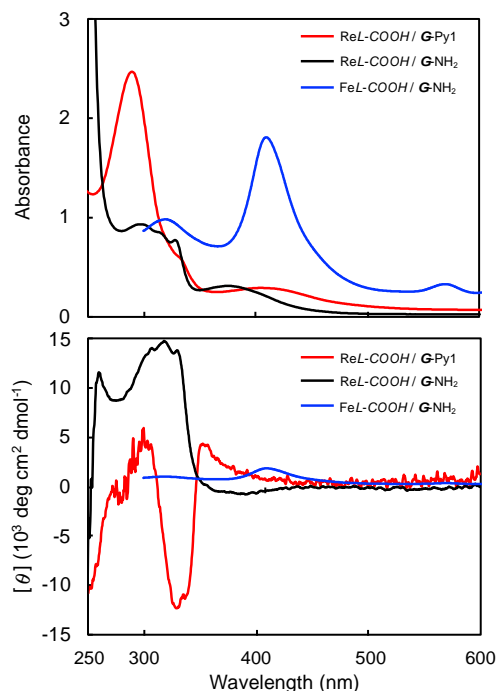


Figure 2. UV-vis (top) and CD spectra (bottom) of *G*-Py1 / ReL-COOH (red: 1mM / 0.5 mM), *G*-NH₂ / ReL-COOH (black: 2.5mM / 0.5 mM), and *G*-NH₂ / FeL-COOH (blue: 2.5mM / 0.5 mM) in acetonitrile at 10 °C

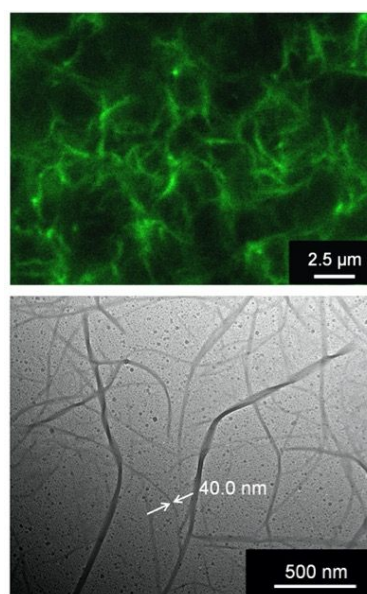


Figure 3. CLSM (top) and TEM images (bottom) for the *G*-Py1/ReL-COOH of acetonitrile solution ($\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$)

4 - 3 . 触媒能評価

集積複合系および金属錯体単独系における触媒機能を評価した。電気化学的触媒能評価については、電気化学的手法およびガスクロマトグラフィー等を用いて、実施した。光化学的触媒能評価については、ブルックヘブン研で実施後、評価系装置デザインと評価条件を確立し、熊本大で遂行した。集積複合化は、カチオン性 *G* 誘導体とカルボン酸置換の作用点の数や溶媒、添加物濃度などのパラメーターを変化させて検討した。錯体単独系においては、Re 錯体および Fe 錯体を用いて電気化学的触媒能または光化学的触媒能が評価可能な条件を見出した。

Fig. 4 に CO₂ 雰囲気下での Fe 錯体系溶液におけるサイクリックボルタモグラムを示した。*G* 誘導体が共存した集積複合システムでは、錯体単独系と比較して、触媒反応開始電位が高電位シフト（低エネルギー化）した。一方、Re 錯体集積複合系においては、触媒反応開始電位は変化せず、触媒電流が増大した。評価条件を触媒種ごとに最適化し、触媒部位の集積複合化を行うことにより触媒効率が向上することが示唆された。ブルックヘブン研において、触媒部位の候補となる Co 錯体の電気化学的触媒に関する研究を実施した。コネチカット大の研究者と共に計算化学的手法を利用し、超分子組織体中のキラル配向状態の解析に取り組んだ。

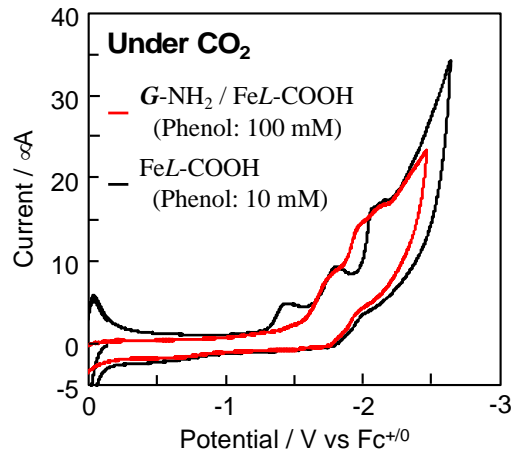


Figure 4. Catalytic waves of the FeL-COOH complex with and without *G*-NH₂ in DMF solution under CO₂

4 - 4 . 超分子組織体および触媒集積複合システムの外部応答性と触媒能評価

触媒集積複合系および *G* 単独系について、分子配向構造を熱刺激および電気刺激により制御する手法を検討した。*G* 単独系について、組織体の光学特性における電気刺激応答性とその再現性を評価し、組織体中の分子配向構造が電気刺激により変化することが示唆された (Fig. 5)。外部刺激応答性を有する新規機能性 *G*-Py3 誘導体を見出すことができた。この誘導体について、刺激応答性部位の導入効果および分子組織体の安定性について評価した。DSC 測定の結果より、刺激応答性部位の導入によりゲル化相転移温度の上昇が確認され、超分子組織体の熱的安定性が增大していることが示された。

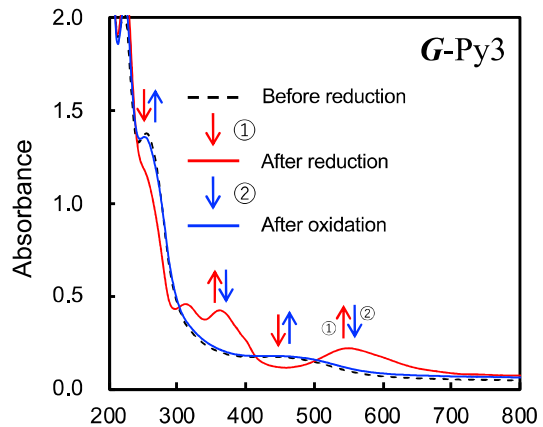


Figure 5. UV-vis absorption spectra of aqueous *G*-Py3 solution (0.5 mM) before and after chemical reduction and subsequent oxidation at 10 °C.

触媒集積複合系における評価系確立を目指した。電気化学的評価に適用するためには、触媒量と比較して大過剰の電解質存在下での評価が必要である。また、光化学的評価に適用するためには、有機溶媒および過剰の犠牲試薬存在下での評価が必要である。評価条件の探索を行なった結果、光化学的触媒能の評価条件において、現段階では触媒反応部位と電気応答性 *G* 誘導体との複合化は困難であり、複合システムの再設計が必要であることがわかった。

触媒部位の集積効果により、触媒能が向上することが示唆されたことから、システムの最適化により CO₂ 還元反応の高効率化が見込まれ、低炭素社会に直結する課題解決に貢献できることが期待できる。継続した国際共同研究の人的交流の中で、頭脳循環型の国際ネットワークが持続される。ブルックヘブン研 *Gr* の研究者らは若手研究者も多いため、共同研究での専門的な議論の中で若手研究者の国際交流も促進された。新たな国際ネットワークが構築されることが、今後、期待できる。

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 0件）

1. 著者名 Fujita Etsuko, Dimarco Brian, Polyansky Dmitry, Grills David, Wang Ping, Kuwahara Yutaka, Zhao Xuan	4. 巻 -
2. 論文標題 Structural and Electronic Influences on Rates of Tertpyridine Amine C _{III} H Formation During Catalytic H ₂ Evolution in an Aqueous Environment	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemPhysChem	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/cphc.202100295	査読の有無 有
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 該当する

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

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

1. 発表者名 Tatsumi Iwamoto, Yutaka Kuwahara, Yuki Fujimoto, Makoto Takafuji, Hirotaka Ihara
2. 発表標題 Chiral Assembling of Metal Complexes Induced by Glutamide Substituted Pyridinium Salts
3. 学会等名 the 31st International Symposium on Chirality - CHIRALITY 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tatsumi Iwamoto, Yuki Fujimoto, Yutaka Kuwahara, Makoto Takafuji, H. Ihara
2. 発表標題 Assembling of metal complexes by glutamide derivatives substituted by pyridinium groups
3. 学会等名 The 12th SPSJ International Polymer Conferences (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤本 雄己・桑原 穰・岩本 竜弥・高藤 誠・伊原 博隆
2. 発表標題 超分子ナノ繊維をキラルテンプレートとする金属錯体の集積と機能増幅
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018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		
米国	ブルックヘブン国立研究所	コネチカット大学	