

令和 2 年 6 月 20 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K04973

研究課題名(和文) 反応中心のキラル集積によるナノ触媒の開発と触媒機能の増幅

研究課題名(英文) Development of nano-catalyst based on chirally-assembling of reaction center and enhancement of its catalytic ability

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) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：機能性官能基を一次元的かつキラルに配向・集積させることができる、グルタミド誘導体系組織化分子ツールが形成する超分子組織体であるナノテンプレートを用いて、触媒能を有するまたは光増感部位となる金属錯体を複合化・集積することに成功した。顕微鏡観察の結果より、グルタミド誘導体のキラル分子組織体は金属錯体が複合化した状態においてもナノサイズの繊維状であることが示された。構築したナノサイズの金属錯体/グルタミド誘導体複合触媒システムは溶液状態で触媒能を有し、金属錯体の単独系と比較して、触媒能向上を示すことが確認された。

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新たに提案できた。集積効果による触媒能向上が確認されたことから、社会問題の解決に貢献できる触媒システムの開発につながることを期待される。

研究成果の概要(英文)：Functional extension of lightweight and flexible organic materials is a promising approach toward a novel advanced material for various applications. We focus on metal complexes (MCs) as functional moieties, demonstrate fabrication of nano-fibrillar organic/inorganic-hybrid materials of MC and self-assembling molecular tool, and have aimed to enhance their functions via orientation of MCs induced by the self-assembling tool. Glutamide (G) derivatives obtained from a glutamic acid has been employed as a self-assembling molecular tool. We confirmed that the MC/G systems comprising MCs and G derivatives formed nano-sized fibrillar assembly in various solvents after temperature treatments as results of spectroscopies and microscopies. The results also indicated that the MC on MC/G systems aligned with chirality in various solutions. The effect of assembling on the functional properties like emission and catalytic abilities has been discussed for the nano-fibrillar materials.

研究分野：有機機能材料

キーワード：超分子触媒 自己組織体 キラル配向体 一次元ナノ材料

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

廃棄物は有価物への変換技術の開発・確立により、無尽蔵の未利用資源となる可能性も秘めており、各国で開発研究が繰り広げられている。本研究では、既に反応機構が提案されている反応に注目し、キーププロセスの一つに重要な役割を果たす反応中間活性種の生成促進のために金属錯体部位を配向・集積させ、反応効率の向上を図ることを提案した。

2. 研究の目的

グルタミド誘導体を導入することにより、触媒反応中心である金属錯体を集積し、触媒反応の効率向上を図る、新規ナノ触媒の開発を目的とする。以下の研究項目で研究を推進する。

(I) 反応に適したナノ触媒のライブラリ化、(II) 自己組織化した集積構造の解析と制御技術の確立、(III) 構築したナノ触媒システムに採用可能な触媒反応の探索、(IV) 触媒反応の評価と反応機構の解明

3. 研究の方法

・金属錯体およびグルタミド誘導体を複合化した分子組織体のライブラリ化: 反応を担う触媒反応中心(金属錯体)部位に対して、組織化部位としてグルタミド誘導体を基本的な分子構造として採用する。これまでに報告されてきたグルタミド誘導体群における知見を利用して分子設計を行う。両者の組み合わせにより、自在に集積を制御できるシステムを構築し、触媒効率の向上が期待できるナノ触媒システムを形成する分子複合系を探索する。

・自己組織化した集積構造の解析と制御技術の確立: 濃度や温度などの条件を系統的に変化させながら、金属錯体を複合化したグルタミド誘導体(以後、金属錯体/グルタミド誘導体)複合系におけるマクロスケールの状態変化およびミクロスケールでの高次配向集積構造を評価する。

・電気化学的触媒能の評価と反応機構解明: 触媒能を有する金属錯体を導入した複合系を中心に電気化学的触媒能を評価する。グルタミド誘導体との複合化により、機能増幅を期待できる触媒分子群を探索する。

・光化学的触媒能の評価と光化学的反応機構解明: 電気化学的触媒における結果を踏まえて、光化学的触媒能を評価できる実験評価系を構築する。光化学的触媒反応に適した条件を検討し、触媒能を評価する。

4. 研究成果

・金属錯体およびグルタミド誘導体を複合化した分子組織体のライブラリ化

グルタミド誘導体(組織化部位)に金属錯体(触媒部位)を複合させる手法として、大きく2形式が利用できる。本研究では、両形式によりグルタミド誘導体と触媒部位を複合化した系について検討を行った。グルタミド誘導体および触媒部位である金属錯体は、それぞれ合成した。

・自己組織化した集積構造の解析

金属錯体/グルタミド誘導体のアセトニトリル溶液系の転倒試験を行なった。様々な溶媒を用いた複合系の各溶液について、グルタミド誘導体の濃度を増加させるに伴って、溶液のゲル化または粘度上昇が確認された。さらに、透過型電子顕微鏡観察および共焦点レーザー顕微鏡観察の結果から、多くの金属錯体/グルタミド誘導体複合系における任意の条件下において、グルタミド誘導体の特性に由来する繊維状分子組織体の形成が示唆された。このような分子組織体の形成は、臨界ゲル化濃度(cgc)以下の流動性分散溶液中においても観察された。グルタミド誘導体が溶液中において形成する超分子ナノテンプレートに作用し、金属錯体がキラル配向性を有して集積されていることが示唆された。

グルタミド誘導体(G_m)に金属錯体($M-L_n$)を複合化した $M-L_n / G_m$ 複合系溶液について、紫外可視吸収(UV-vis)及び円二色性分光(CD)スペクトル測定を行った(Fig. 1)。その結果、複数の複合システムにおいて、金属錯体の吸収帯波長域でのコットン効果が観測された。これは、金属錯体がグルタミド誘導体のキラル性分子組織体をテンプレートとして集積・配向して誘起された金属錯体の誘起 CD であることが示唆され、金属錯体とグルタミド誘導体との相互作用点が多いシステムにおいて観測されることが示された。一方、相互作用しない金属錯体とグルタミド誘導体との混合溶液においては、誘起 CD シグナルは観測されず、集積・配向は示されなかった。分光学的評価結果においても、グルタミド誘導体に誘起されたキラル配向性を有して金属錯体が集積されることが示唆され、グルタミド誘導体との相

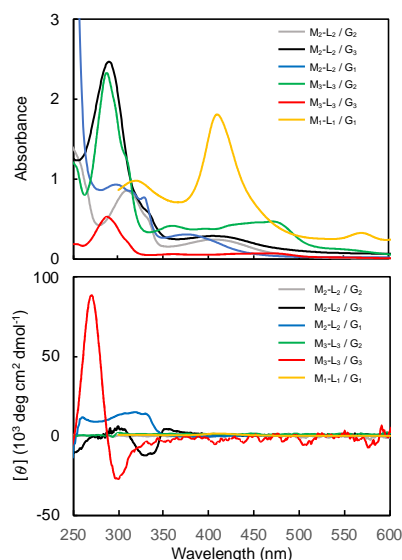


Fig. 1 UV-visible absorption (upper) and CD spectra (bottom) of $M-L_n / G_m$ in acetonitrile at 10 °C.

相互作用の強度に依存することが示された。

・電気化学的触媒能の評価

触媒特性を評価するため、基質存在下で電気化学測定を行った。cgc 以下の濃度、かつ繊維状組織体が形成する条件において、サイクリックボルタンメトリーを行った。その結果、基質存在下での酸化還元挙動は、非存在下における酸化還元挙動とは異なり、触媒電流が観測された。金属錯体単体系における触媒能は乏しいことが報告されていることから、観測された大きな触媒電流発生はグルタミド誘導体が形成した分子集積場による効果であることが示唆された。他方、異なる複合系溶液において評価した結果、触媒電流発生の増強は得られなかった一方で、触媒波開始電位の低電位化が示唆された。

・光化学的触媒能評価システムの構築と触媒能の評価

光化学的評価システムの構築のため、犠牲的電子供与剤の添加下での UV-vis および CD スペクトル測定を行った。電子供与剤の添加濃度の増加に伴い、CD シグナル強度が減少した。共存させた電子供与剤が複合分子組織体の構造安定性に影響することが示唆された。さらに、異なる電子供与剤を採用して検討を行った結果、分子組織体の構造安定性に最も影響しないことを見出した。以上の結果を踏まえて、複合系溶液に Xe ランプを用いて光照射を行い、目的生成物をクロマトグラフィーで検出することにより、光化学的触媒能の評価を行った。金属錯体/グルタミド誘導体複合系溶液では、金属錯体単体系と比較して触媒回転数が増大した。顕微鏡観察結果と併せて考察するとグルタミド誘導体のナノ組織体に金属錯体が集積された効果により、触媒能が増大したと考える。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

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

1. 発表者名 Yuki Fujimoto, Yutaka Kuwahara, Makoto Takafuji, Hirotaka Ihara
2. 発表標題 Assembling of metal complexes induced by chiral templates of glutamide derivatives and evaluation of their functionalities
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 Yutaka Kuwahara, Aiki Kamo, Kyohei Yoshida, Makoto Takafuji, Hirotaka Ihara
2. 発表標題 Fabrication and Physicochemical Properties of Chiral Nano-Fibrillar Materials Including Rhenium Complexes with a Glutamide Molecular Assembling Tool
3. 学会等名 2017 MRS (Materials Research Society) Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2017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

〔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
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)	