

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23750058

研究課題名(和文) 親水-疎水二重被覆空間で規制された銅ハロゲン化物クラスター錯体の光電子機能化

研究課題名(英文) Photo- and Electro-Functionalization of Copper Halogeno Cluster Covered with Double Hydrophilic/Hydrophobic Ligands

研究代表者

久米 晶子 (Kume, Shoko)

広島大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30431894

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：銅アセチリドを利用し、電極からの信号による反応選択性の開発に成功した。触媒が形成する化学結合の選択性は、触媒自身の化学構造を調節することで得られるのが通常の見方である。本研究では銅触媒の酸化還元活性と分子骨格を伸長するカップリング反応に着目し、この選択性が分子-分子ではなく、電位の設定値-分子構造の選択性にダイレクトに変換できるスキームを開発した。炭素電極上の固定エチニル基に対し、正側の電位設定値Aと負側の電位設定値Bを印加すると、各電位印加下のみで別の基質とのカップリング反応が進行する、オルソゴナル反応性を見出した。

研究成果の概要(英文)：Organic-acetylide copper species which tend to afford cluster structures was exploited and developed a new orthogonal coupling reaction scheme converted merely by a input value of electric potential applied to copper. It has been a general strategy to obtain desired structures by tuning of the molecular catalyst structure, but we propose direct link of an electric potential value (external stimuli) and to an optional coupling pair among several candidate. When applied two different potential, ethynyl moiety immobilized on carbon electrode coupled with different pair substrate, and these two reaction were orthogonally active upon the applied potential value.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学，無機化学

キーワード：オルソゴナル 酸化還元 カップリング 電極修飾

### 1. 研究開始当初の背景

銅-ハロゲン架橋クラスターは、その励起状態が Cu-X 間の電荷移動性を持っているために大きな Cu-X 間の結合の変化を伴う。この構造変化は周辺部の配位子設計によって抑制できるため、配位子の構造やクラスターのネットワーク、あるいは環境における溶媒の有無によってその発光挙動を変えることができ、種々の環境応答性発光材料が開発されてきた。一方で、これらのクラスター錯体は、価数変化などの化学的な刺激に対して、弱い Cu-X 結合が容易に解離するため、電子移動や触媒反応などの銅内圏の反応を利用した材料に対しては応用困難であった。

一方、銅は豊富な金属であるがその触媒反応の開発はここ 15 年程で目覚ましいものがある。銅触媒の反応性として、Cu(II)/Cu(I) の 1 電子移動が可能で、かつ両方の原子価状態がかなり安定であるという特徴が挙げられる。様々なカップリング反応が開発されているが、とりわけ CuAAC 反応は代表的なクリック反応であり、様々な環境下で有機骨格を形成するために極めて有用である。CuAAC 反応において、銅中心の活性が電極酸化/還元反応によってトリガーでき、CuAAC 反応による電極界面の修飾が、印加した電位のパターンによって空間的に制御できることが報告されている。

### 2. 研究の目的

銅架橋クラスター錯体について、クラスターユニットの構造維持と Cu-X 結合の柔軟性を保つために、周辺部の配位子に中心から疎水性と親水性を持たせ、クラスター外部との電子移動や触媒活性に応用可能な材料を界面上で作ることを当初の目的とした。

この研究を進める過程で、銅架橋クラスターの構成要素に有機金属種である銅アセチリドがあることに着目した。電極電子移動によって配位したエチニル基の反応性を切り替え、2 種の異なる基質と連結する二重反応性を、電位信号のインプットによって、アセチリド基に連結される化学構造を選択する反応系を作ることを試みた(図 1)。

金属銅表面に架橋アセチリド構造を形成し、後続の触媒反応によって銅表面を様々な有機基で密な 2 次元構造で修飾可能にする手法を探索している。修飾された有機基により、銅表面での選択的な基質の活性化や、従来銅の溶出のため不可能であった電極酸化反応に応用可能にすることを試みている。

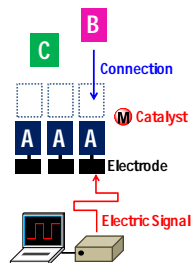


図 1 銅種の酸化還元を利用した電位信号による化学配列構造形成

### 3. 研究の方法

銅を触媒とする結合形成には、外部電子移動を必要とする酸化カップリングと電子移動を必要としないカップリングがある。電子移動を必要としないカップリング反応として CuAAC 反応、酸化カップリングとして Glaser-Hay 反応に着目した(図 2)。これら両方の反応に共通する基質としてエチニル基があり、その銅錯体は配位と配位によって架橋構造を形成することが知られている。配位子のサイズによって閉殻のクラスター構造を取るか、無限のポリマー構造を取る場合がある。ここでエチニル基から分子骨格を伸長するときに、触媒種の銅に対する外部電子移動の有無によって、結合相手の化合物を切り替えることが予測できる。また、この電子移動を界面固定系である電極反応でトリガーすることができれば、1)連結する基質の種類 2)連結する位置 3)連結するタイミングを、すべてインプットの電位情報から制御することが可能になる。そこで、炭素電極上に基質であるエチニル基をジアゾニウム塩の還元によって固定化し、電位印加による 2 重反応性の相補的な切り替えを、フェロセンを置換した基質によって電気化学的にモニターした。

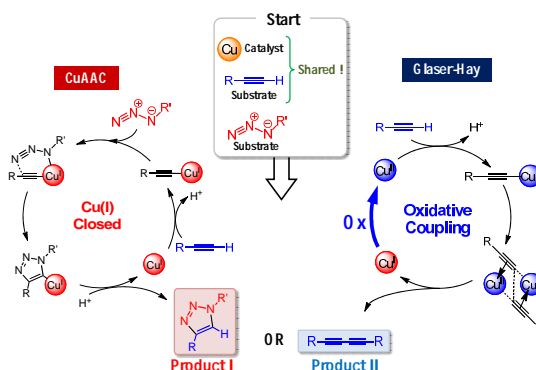


図 2 共通の基質(エチニル基)による銅触媒の二重反応性とその酸化還元による連結構造の切り替え

### 4. 研究成果

まず、溶液中で酸素分子を酸化剤とする刑において、二重反応性が、同時進行することや、意図しない副生成物を生じないための条件検討を行った。塩基の量や銅源を検討することにより、酸素と窒素雰囲気との切り替えによるワンポット条件での結合形成切り替えに成功した(図 3)。次に、この系を電極系に応用し、Glaser - Hay 反応が電解反応で進行させた。炭素電極に、ジアゾニウム塩の還元によってエチニル基を固定化し、これを用いて二種類の触媒活性化が、修飾電極に引火する電位の設定値に対して相補的に起こることを実証した(図 4)。しかし、2)の電極修飾では CuAAC におけるアジド基質が Glaser-Hay 反応を妨害するなどの理由からワンポット条件下での電位切り替えのみによる反応制御が達成されておらず、現在条件

検討を継続している。

これらの結果が示しているのは、電位という人工的に加工しやすい信号情報が、化学的な情報(連結する基質の分子構造)に直接的に変換するルートを実証しているということである(図 1)。分子配列が情報を担うということは、核酸塩基配列やアミノ酸配列で使われていることであるが、これらの分子の合成は、反応溶液に順次基質を添加するという化学操作に拠っている。人間が情報をやり取りするツールである電位信号と化学信号を連結したという点で、新しい概念を提案できると考えている。

当初のクラスター構造の機能化について、二重反応性の手法を応用した材料開発を現在進めている。アセチリド錯体の架橋構造は、銅電極表面に難溶性の膜構造を形成することが可能である。アセチリド膜自体はそれほど強固な結合でネットワークが連結されておらず、また反応しやすいが、ここで界面で Glaser-Hay あるいは CuAAC 反応を起こすことで、銅電極表面で有機ネットワーク構造を作ることができる(図 5)。銅電極は容易に酸化を受けて酸化膜あるいは銅の溶出を起こすために電解反応の電極として応用されることが少ないが、有機ネットワークポリマーを選択的に形成することによって電極表面の銅原子の活性並びに基質との相互作用の選択性を調節できる電極が作成可能と期待できる。

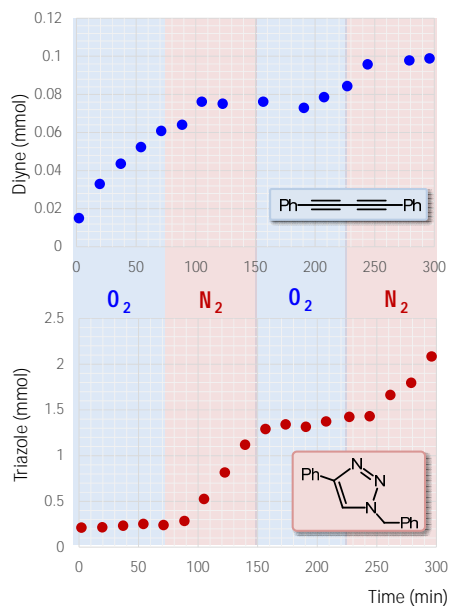


図 3 ワンポット条件での酸素/窒素雰囲気による二重反応性の切り替え

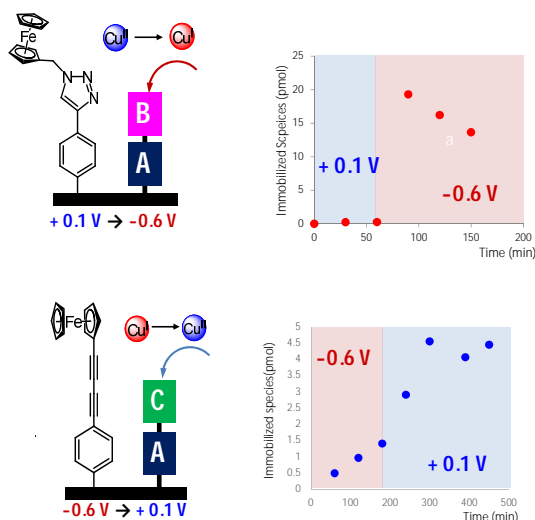


図 4 二重反応性の電位印加に対する相補的応答

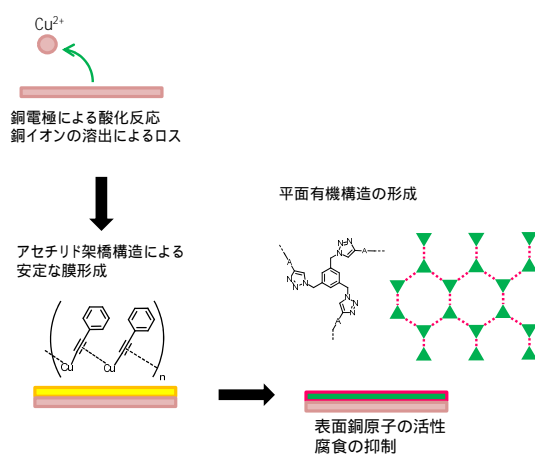


図 5 銅アセチリド錯体を利用した銅電極の有機機能化

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計 6 件)

1. Shoko Kume, “Chemical Bonding Pair Selected by Electric Signal”: Dual Reaction System by Cu(II) / Cu(I) Catalyst CC3DMR2014, June 23, 2014, Incheon (Korea)

2. Yuya Nitta, Shoko Kume, Tsutomu Mizuta, “Redox Switching of Alkyne Coupling Product through Dual Copper Catalytic Reactivity”, 日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月 29 日、名古屋

3. Yuya Nitta, Kazuyuki Kubo, Shoko Kume, Tsutomu Mizuta “Redox-Controlled Dual-Reactivity of Alkyne Catalyzed by Copper Complex” The 10<sup>th</sup> Nano Bio Info

Chem Symp., Dec. 15, 2013, Hiroshima

4. 新田裕也、久米晶子、水田勉、「アルキンの二重反応性を示す銅触媒系とその切り替え」第63回錯体化学討論会、2013年11月3日、沖縄

5. Shoko Kume “Stimulation-Transduction-Reaction Linking through the Mechanical Movement on the Metal Center” International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, Sep. 30, 2013, Sendai, Japan.

6. 久米晶子「配位子間相互作用で保護された銅-ハロゲン化物クラスターの発光挙動」第93春季年会、2013年3月(草津)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

久米 晶子 (KUME SHOKO)  
広島大学・大学院理学研究科・准教授  
研究者番号：30431894

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：