21 January, 2022
The 100 Anniversary Hall (Faculty of Engineering)
Kumamoto University

グルタミド自己組織化ツールを利用した キラル超分子システムによる分子機能向上

熊本大学　大学院先端科学研究部
桑原　穣
kuwahara@kumamoto-u.ac.jp

要旨
近年、医療、電子デバイス、光マネジメント材料など多くの材料開発分野で、超分子組織化手法を利用した研究開発が進んでいる。超分子機能を利用した材料開発は、単一分子の機能に加えて、新機能を創出できることから、興味深い材料開発手法の1つである。著者らの研究グループでは、グルタミン酸を分子骨格とし、キラルな自己組織性を有するグルタミド（***G***: Fig.1）誘導体が、機能部位を集積するために有用な分子テンプレートであり、汎用性のある自己組織化分子ツールとして活用できることを報告してきた [1]。これまでは主に、光機能性、特に円二色性および円偏光発光性の発現に関して研究を行ってきた。本講演では、ここ数年、機能性拡張を目指して展開してきた、新たな ***G*** 自己組織化分子ツールを活用したキラル超分子システムに関する成果について報告する。

触媒機能性の導入：レニウムトリカルボニルビピリジル錯体（Re 錯体: Fig.1）は、二酸化炭素（CO_2）を選択的に一酸化炭素へ触媒的に還元できることが知られている有用な機能部位であり、集合化によって機能向上が期待できる。これまでの知見をもとに Re 錯体とグルタミド誘導体との相互作用を考慮して分子設計を行い、同システムに採用する Re 錯体および ***G*** 誘導体を合成した。円二色性（CD）スペクトル測定により、Re 錯体-***G*** 誘導体のアセトニトリル溶液において、Re 錯体由来の二次キラリティを観測した。さらにその温度依存性により組織体形成における相転移が存在することが示唆された。共焦点レーザー顕微鏡観察より、溶液中に分散したナノ繊維状超分子組織体の形成が観察され、この組織体の形成は、透過型電子顕微鏡（TEM）の結果からも支持された。Re 錯体-***G*** 誘導体複合系における電気化学的 CO_2 還元触媒特性を評価した結果、CO_2 雰囲気下において、-2.3 V [vs. フェロセン内部基準]付近に触媒電流とみられる電流ピークが観測された。Re 錯体単体系と比較して電流の増大が見られ、この触媒性向上は、***G*** 誘導体による Re 錯体の組織化による効果であることが示唆された。

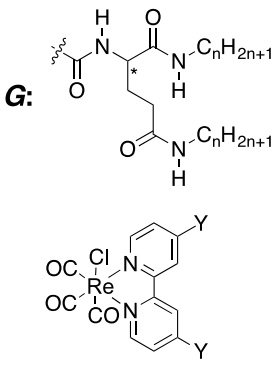

Fig. 1 Molecular structures of the glutamide (***G***) group and the Re complex

金属錯体は様々な機能を有することから、機能的部位として今後の展開が期待できる。***G*** 誘導体が形成する超分子キラルナノテンプレートを利用して、金属錯体を集積・複合化することを目指した。具体的には、

金属錯体部位として、鉄ポルフィリン錯体、ルテニウムビピリジン錯体(Ru*L-COOH*)、レニウムビピリジン錯体 (Re*L-COOH*)を、***G*** 誘導体として、アミノ基(***G***-NH_2)、ピリジニウム基(***G***-Py_1, ***G***-Py_2)を有する分子を採用し、自己組織化特性を評価した。***G*** 誘導体溶液に金属錯体を添加した M*L-COOH*/ ***G*** 誘導体混合溶液について、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結果、相互作用点がより多い複合システム Ru*L-COOH* / ***G***-Py_1、Re*L-COOH* / ***G***-NH_2、Re*L-COOH* / Py_1 において、金属錯体の吸収帯域でのコットン効果が観測された。***G*** 分子のキラルテンプレートとの相互作用により、金属錯体がキラルに集積・配向していることが示唆された。

酸化還元応答性の導入 [2]:酸化還元(電子授受)による光学特性の制御を目的とし、電子受容性を有する 4,4'-ビピリジニウム(ビオローゲン: V^{2+})基置換グルタミド誘導体(***G***-V^{2+}: Fig. 2)の合成ならびに溶液中での会合挙動、酸化還元応答に基づく光学特性の制御について検討した。TEM 観察を行った結果、繊維幅 10-60 nm 程度の繊維状ナノ構造体を形成していることが確認された。UV-vis 吸収スペクトル測定の結果、***G***-V^{2+}は水溶液中、π-π*遷移に由来する紫外域の吸収帯に加えて、低温域(10°C)では高温域(90 °C)で見られなかった、可視光域(470 nm 付近)の新たなブロードな吸収帯が出現した。この新たな吸収帯は集合状態の V^{2+}基が CT 錯体を形成しているためであることが示唆された。CD スペクトル測定の結果、UV-vis 吸収帯に対応した波長に大きな CD シグナルが誘起されたことから、***G***-V^{2+}が形成する超分子組織体中で、V^{2+}部位がキラルな配向構造を形成していることが示唆された。さらに、化学的還元反応と酸素暴露による酸化反応による酸化還元応答性について検討した結果、超分子組織体を形成した ***G***-V^{2+}中で組織体を維持した状態で、V^{2+}基が 1 電子還元状態(カチオンラジカル: $V^{+\cdot}$)へ変換され、再度、V^{2+}基に戻ったことが示唆された(Fig. 3)。

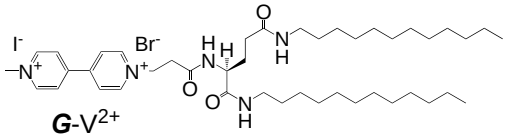

Fig. 2 Molecular structures of ***G***-V^{2+}

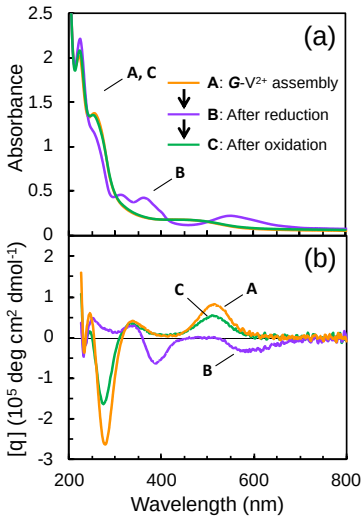

Fig. 3 (a) UV-vis absorption and (b) CD spectra of an aqueous ***G***-V^{2+} solution before reduction (line A), after reduction via sodium dithionite under an Ar atmosphere (line B), and after subsequent oxidation via air exposure at 10 °C (line C).

グルタミド自己組織化分子ツールを活用したキラル超分子システムは、様々な機能性グループとの組み合わせが可能であり、超分子機能およびキラル配向性を特徴とした新規機能の発現が今後も期待できる。

1. *For example,* T. Goto *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, **56**, 2989; K. Yoshida *et al.*, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 5044-5047; S. Mashima *et al.*, *Chem. Lett.*, 2020, **49**, 368-371; H. Oishi *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, 2020, **8**, 8732-8735.; N. Nagatomo *et al.*, *Nanomaterials*, 2021, **11**, 1376-1-7.

2. Y. Kuwahara *et al.*, *RSC Adv.,* 2022, **12**, 2019-2025.