

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 10 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05276

研究課題名(和文) 新奇な金属ナノ粒子合成法の確立と粒子径制御

研究課題名(英文) Establishment of a novel preparation method for metal nanoparticles and the particle size control

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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：ジアミノセレンシクロファンを使用して金属ナノ粒子を合成する新たな手法を開発した。キラルなアミノ酸誘導体を含むジアミノセレンシクロファンと塩化金酸をTHFに溶解し、紫外光を照射することで、均一な3nm程度のAuナノ粒子が生成された。また、光学活性なアミノ酸誘導体を導入したジアミノセレンシクロファンを用いて合成したAuナノ粒子やPdナノ粒子は、CDスペクトルで正負対称なコットン効果を示し、ナノ粒子界面に不斉が誘起されている可能性が示唆された。Pdナノ粒子を用いた鈴木-宮浦クロスカップリング反応では、こくわずかに反応が進行したが、Pdナノ粒子が熱に不安定であることを示す実験結果が得られた。

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金属ナノ粒子の合成方法を構築する試みは、独創的であり大変興味深いと考えている。強力な還元剤を用いず、また大過剰の保護基の添加も不要で、紫外光の照射のみで金属ナノ粒子を合成する例は、他に類を見ない挑戦的な試みであると考えている。分子の可逆的な構造変化を活用して様々な機能性を持つ有機・無機複合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)：We have developed a novel methodology for synthesizing metal nanoparticles using diaminoselenocyclophanes. By dissolving diaminoselenocyclophanes containing chiral amino acid derivatives and gold(III) chloride in THF and irradiating them with ultraviolet light, uniform gold nanoparticles with a diameter of approximately 3 nm were generated. Furthermore, gold and palladium nanoparticles synthesized using diaminoselenocyclophanes incorporating optically active amino acid derivatives exhibited a positive and negative Cotton effect in their CD spectra, suggesting the induction of chirality at the nanoparticle interfaces. In the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction using Pd nanoparticles, a minimal degree of reactivity was observed, indicating the thermal instability of the Pd nanoparticles.

研究分野：ナノ機能物質化学

キーワード：金属ナノ粒子 環状ジアミノセレンシクロファン 酸化還元 キラルアミノ酸 粒子径制御

1. 研究開始当初の背景

金属ナノ粒子とは、金属原子が数個から数万個集まった集合体であり、量子サイズ効果や金属の比表面積の増大によりバルクの金属とは異なる特異的な性質を示す。さらに、粒子サイズや形状・状態によりその性質が劇的に変化することなどが知られている。しかしながら、金属ナノ粒子は粒子サイズの制御が困難であると共に空気中や電解質中において不安定で凝集しやすいといった欠点も持ち合わせている。この欠点の解決策として、1994年にBrustらは、ドデカンチオールで金ナノ粒子の周りを保護し、安定化する方法を考案したり。この報告以降、金属イオンを水素化ホウ素ナトリウムなどで還元し、生成する金属ナノ粒子をチオール、ホスフィン、アミン等の有機分子で保護するのが一般的となっている。このようにして合成した有機分子修飾金属ナノ粒子は、有機溶媒に再分散性を示すだけでなく、空気中でも比較的安定に取り扱うことができ、裸の金属ナノ粒子とは全く異なる特異的な性質を示す。さらに、金属ナノ粒子の性質や機能は保護基となる有機配位子により制御が可能であり、特異な触媒能や電子的性質を発現するようになる。申請者らは、軸不斉を有するBINAPを保護基としたPdナノ粒子 [(S)- or (R)-BINAP Pd NPs] の合成に成功しており²⁾、これを用いた不斉鈴木・宮浦クロスカップリング反応において高収率かつ高エナンチオ選択的な反応を実現してきた³⁾。このように様々な手法が開発されてきた現在において、申請者は金属ナノ粒子の利用研究において下記1~4に示すような学術的問題(解決すべき課題)が存在していると考えた。

1. 無機塩の存在により凝集しやすい性質をもつ金属ナノ粒子を、多量の無機塩を生成する強力な還元剤を用いることなく行える手法の開拓
2. 金属ナノ粒子の大きさを均一かつ容易にコントロールする手法の開発
3. 保護基となる有機分子を効率よく交換することで、ナノ粒子の界面の化学的性質を容易にチューニングする手法の開発
4. キラルな有機分子を導入したキラル金属ナノ粒子触媒の安価で容易な合成手法の開発

- 1) M. Brust, M. Walker, D. Bethell, J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 7, 801.
- 2) M. Tamura, H. Fujihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 15742.
- 3) K. Sawai, R. Takumi, T. Nakahodo, H. Fujihara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 6917.

2. 研究の目的

本研究では、様々なアミン類を用いて環状ジアミノセレノシクロファンを合成し、これを用いて上記の学術的問題の解決を図るべく、様々な機能を有する金属ナノ粒子の合成を検討した。さらに、この金属ナノ粒子の光学的特性、構造、触媒能等を調査することを研究目的とした。具体的には以下①~③の3項目に分けて研究を進めた。

- ① 「新奇な金属ナノ粒子複合体合成と光照射による金属ナノ粒子サイズ制御の最適化」
環状ジアミノセレノシクロファンは、金や銀、白金、パラジウムなどの貴金属イオンと混ぜ合わせ紫外光を照射することで、金属ナノ粒子を生成する(数十秒から数分でナノ粒子が生成される)。この過程で環状ジアミノセレノシクロファンは、2電子酸化によるコンプレクション変化を起こし、ハイパーバレントジカチオンを生成して金属ナノ粒子を保護安定化する。この特性を利用することで、還元剤を使用せずに光照射のみで金属ナノ粒子を合成できる。本研究では、環状ジアミノセレノシクロファンに導入可能な官能基の種類や光照射時間を変化させることにより、金属ナノ粒子のサイズ制御の最適化条件を導き出すための研究を実施した。
- ② 「キラルなアミノ酸を導入した環状ジアミノセレノシクロファン類の合成と電気化学的・化学的な酸化還元応答能の確認」
キラルなアミノ酸を導入した環状ジアミノセレノシクロファンを合成し、化学的&電気化学的な酸化還元応答能と構造変化の対応を詳細に調査した。さらに、合成の制約上導入したエステル基の加水分解反応などが問題無く進行するかを詳細に調査した。
- ③ 「環状ジアミノセレノシクロファンを用いたキラル金属ナノ粒子(金、パラジウム、その他の金属)の合成と触媒反応」
キラルなアミノ酸を導入した環状ジアミノセレノシクロファン類を用いて、様々なキラル金属ナノ粒子の合成を検討した。中でも、キラルなパラジウムナノ粒子を用いて、その触媒作用の調査を実施した。キラルなフェニルアラニンを導入した環状ジアミノセレノシクロファン類を用いることで得られた金ナノ粒子を、透過型電子顕微鏡観察によって確認した。また、アミノピレン基を2つ導入した環状ジアミノセレノシクロファンを用いることで得られたパラジウムナノ粒子が、一部の鈴木・宮浦クロスカップリング反応において触媒として作用し、中~高収率でカップリング生成物を与えるという実験結果を得た。キラル

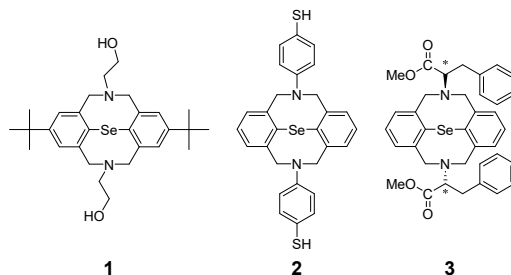
なアミノ酸を導入した環状ジアミノセレンシクロファン類を用いて合成した金属ナノ粒子が、キラル有機分子合成反応の触媒として同様に作用するかを調査した。

3. 研究の方法

① 「新奇な金属ナノ粒子複合体合成と光照射による金属ナノ粒子サイズ制御の最適化」

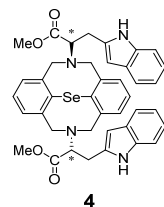
臭化ベンジル-セレンジド誘導体と 2-アミノエタノールの反応から 2-アミノエタノールを導入した新規な環状ジアミノセレンシクロファン(1)の合成を行った。一方、チオール基をアクリルニトリルで保護した 4-ベンゼンチオール誘導体と臭化ベンジル-セレンジド誘導体の混合溶液に、プロトンスポンジを加えて長時間加熱攪拌を行うことで、対応する環状ジアミノセレンシクロファンを合成した。その後、チオール基上の保護基を加水分解で取り除くことで、チオフェノール基が導入された環状ジアミノセレンシクロファン誘導体(2)を合成した。さらに、光学活性なフェニルアラニン-メチルエステルと臭化ベンジル-セレンジド誘導体の反応により、光学活性環状ジアミノセレンシクロファンの合成(3)を行った。

様々な条件検討の結果、水-有機溶媒の二層系の反応を用いることで、目的とする光学活性な環状ジアミノセレンシクロファンが得られることを確認した。さらに、アルゴン置換した反応器内に光学活性な環状ジアミノセレンシクロファンと塩化金酸(テトラクロロ金(III)酸)の無水 THF 混合溶液を加えたのち、紫外光(365 nm)を照射しながら室温で5分間攪拌することで、金ナノ粒子の合成を行った。



② 「キラルなアミノ酸を導入した環状ジアミノセレンシクロファン類の合成と電気化学的・化学的な酸化還元応答の確認」

フェニルアラニン誘導体を導入した環状ジアミノセレンシクロファン(3)の電気化学的・化学的な酸化還元応答と構造変化をサイクリックボルタメトリー測定や各種酸化剤との反応を行うことで詳細に調査した。さらに、フェニルアラニン以外のアミノ酸として、キラルなトリプトファンを導入した環状ジアミノセレンシクロファン(4)の合成を実施した。



③ 「環状ジアミノセレンシクロファンを用いたキラル金属ナノ粒子(金、パラジウム、その他の金属)の合成と触媒反応」

光学活性な環状ジアミノセレンシクロファン(3, 4)を用いた金ナノ粒子の合成に引き続き、塩化パラジウム塩を用いて同様にパラジウムナノ粒子の合成を試みた。さらに、キラルなトリプトファンメチルエステルを導入した環状ジアミノセレンジドを用いて、パラジウムナノ粒子の合成を行った。得られたパラジウムナノ粒子の CD スペクトル測定を実施し、パラジウムナノ粒子界面に誘起された、キラリティの確認を行った。その後、このパラジウムナノ粒子を用いた鈴木-宮浦クロスカップリング反応を実施し、触媒能と熱安定性等の確認実験を実施した。

4. 研究成果

① 「新奇な金属ナノ粒子複合体合成と光照射による金属ナノ粒子サイズ制御の最適化」

合成した各種のジアミノセレンシクロファンを用い、アルゴン置換した反応器内で塩化金酸(テトラクロロ金(III)酸)の無水 THF 混合溶液を加えたのち、紫外光(365 nm)を照射しながら室温で5分間攪拌することで、金ナノ粒子の生成を試みた。その結果、光学活性なフェニルアラニン-メチルエステルを導入した環状ジアミノセレンシクロファンを用いた場合において、金ナノ粒子が生成することを確認した(Fig. 1)。透過型電子顕微鏡を用いた観察により、この時得られた金ナノ粒子は平均粒子径が 2.8 ± 0.4 nm であり、粒子サイズが非常に小さく比較的均一な粒子であることが確認できた。また、光照射時間を延ばすことで粒子サイズは徐々に大きく変化していき、1時間程度の連続光照射においては粒子径が数十ナノメートル以上の不均一な金ナノ粒子となることが確認できた。一方で、2-アミノエタノールや 4-ベンゼンチオール誘導体を導入した環状ジアミノセレンシクロファンにおいては、金ナノ粒子の生成は確認されなかった。以上のことから、環状ジアミノセレンシクロファンを用いる金ナノ粒子の合成においては、環状ジアミノセレンシクロファンの窒素原子上の置換基により、金ナノ粒子生成条件が大きく左右されることが明らかになった。先行研究の結果と照らし合わせ、金属ナノ粒子の生成に関与する環状ジアミノセレンシクロファンには、窒素部位にピレンやフェニルアラニンなどの芳香環を有する化合物が適していると考えられる。

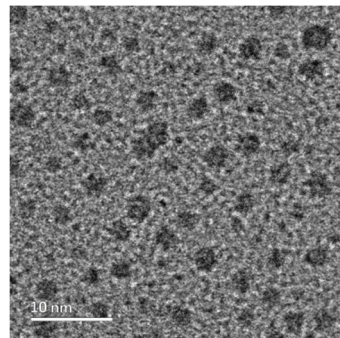


Fig. 1 化合物 3 を用いて合成した金ナノ粒子

② 「キラルなアミノ酸を導入した環状ジアミノセレンシクロファン類の合成と電気化学的・化学的な酸化還元応答能の確認」

キラルアミノ酸導入環状ジアミノセレンシクロファン(3)の電気化学的・化学的な酸化還元応答能と構造変化を詳細に調査した。また、酸化前・酸化後の化合物の単結晶 X 線結晶構造解析にもそれぞれ成功し、化合物の酸化還元応答に対応したコンフォメーション変化の詳細を明らかにすることに成功した(Fig. 2)。キラルなトリプトファン(アミノ酸)を導入した環状ジアミノセレンシクロファンに関しては、各種 NMR スペクトル及び円偏光二色性スペクトルを用いた解析により、その構造及びコンフォメーション変化の様子を解き明かすことに成功した。さらに、合成の制約上導入したエステル基の脱保護に関しては、塩酸水溶液と加熱還流することで、加水分解により脱保護することに成功し、強酸性陽イオン交換樹脂を用いることで、脱エステル生成物を単離することにも成功した。さらに、得られた化合物は、DCC(N, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド)を用いて別のアミノ酸誘導體(フェニルアラニン-メチルエステル)と脱水縮合することで、ペプチド化することにも成功した(5)。これらのことから、環状ジアミノセレンシクロファンに導入したキラルアミノ酸部位を足掛かりとして様々なペプチドを導入した環状ジアミノセレンシクロファン類が合成できることを明らかにするとともに、金属ナノ粒子の新たな保護基として活用できる可能性を見出した。

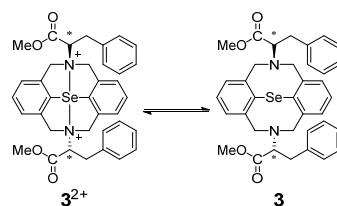
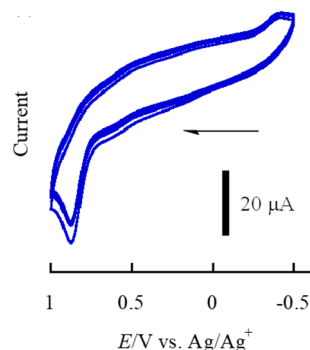
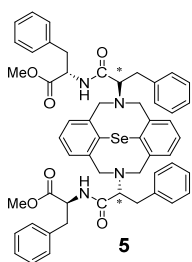


Fig. 2 化合物3の CV 測定結果 (繰り返し掃引)

③ 「環状ジアミノセレンシクロファンを用いたキラル金属ナノ粒子(金、パラジウム、その他の金属)の合成と触媒反応」

光学活性な化合物 4(L 体、D 体)を用いて合成した金ナノ粒子は、CD スペクトル測定より正負対称なコットン効果を観測した(Fig. 3)。一方で、キラルなトリプトファンメチルエステルを導入した環状ジアミノセレンシクロファンを用いることで、対応するパラジウムナノ粒子を合成することにも成功した。得られたパラジウムナノ粒子は CD スペクトル測定により、パラジウムナノ粒子に由来するものと考えられる正負対称なコットン効果を 500 nm 付近に観測した(Fig. 4)。L 体の 3、4 それぞれを用いて合成した Pd ナノ粒子を用いて鈴木-宮浦クロスカップリング反応を実施した。下記の実験条件で化合物 6, 7, 8 の合成を試みた(Scheme 1, Table 1)が、L 体の 3 を用いて合成したパラジウムナノ粒子では反応の進行が確認できなかった。(Table 1, Entry 1-3)。これは Pd ナノ粒子の保護が不安定であったため、すぐに触媒活性を失ったと考えている。また L 体の 4 を用いて合成したパラジウムナノ粒子の場合においては、わずかながら反応が進行した (Table 1, Entry 4-6)。しかしながら反応温度を 50°C にして反応させた場合、黒色の沈殿が見られたため、L 体の 4 を用いて合成したパラジウムナノ粒子は熱に対してとても不安定だと考えられる (Table 1, Entry 6)。

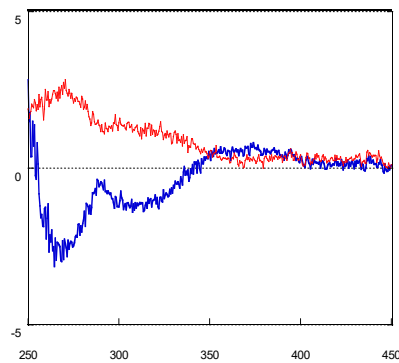


Fig. 3 化合物 3 を用いて合成した金ナノ粒子の CD スペクトル (赤: D 体、青: L 体)

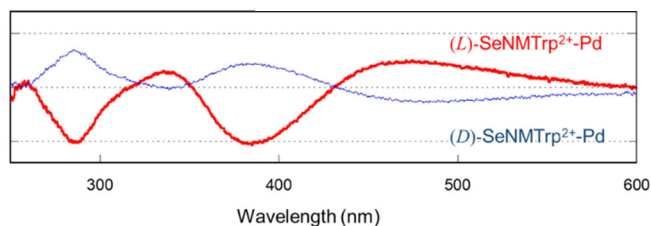


Fig. 4 化合物 4 を用いて合成したパラジウムナノ粒子の CD スペクトル

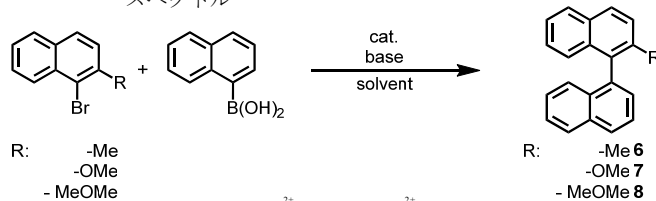


Table 1 Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions catalyzed by (L)-SeNMTrp²⁺-Pd or (L)-SeNMTrp²⁺-Pd

Entry	Catalyst	Halide (R=)	Base	Solvent	Temperature [°C]	Time [h]	Product	Yield [%]
1	(L)-SeNMTrp ²⁺ -Pd	-Me	Ba(OH) ₂	THF	r.t.	24	6	n.r.
2	(L)-SeNMTrp ²⁺ -Pd	-Me	KF	THF	r.t.	24	6	n.r.
3	(L)-SeNMTrp ²⁺ -Pd	-MeOMe	Ba(OH) ₂	THF	r.t.	24	8	n.r.
4	(L)-SeNMTrp ²⁺ -Pd	-Me	Ba(OH) ₂	DME : H ₂ O = 9 : 1	r.t.	3	6	2.6
5	(L)-SeNMTrp ²⁺ -Pd	-OMe	Ba(OH) ₂	DME : H ₂ O = 9 : 1	r.t.	1.5	7	0.7
6	(L)-SeNMTrp ²⁺ -Pd	-OMe	Ba(OH) ₂	DME : H ₂ O = 9 : 1	50	3	7	2.4

[a] Conditions: 1mmol halide, 1.5 mmol 1-naphthylboronic acid, 3 mmol base, 0.1 wt% catalyst

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kimura Takeshi, Nakahodo Tsukasa, Suzuki Eiichi, Nakanishi Yoshiki, Misaki Yohji, Ogawa Satoshi	4. 巻 6
2. 論文標題 Preparation, Structure Determination, and Electrochemical Properties of 4,5-Dialkylbenzo[1,2- <i>d</i>]:4,5- <i>d</i>]bis[1,2,3]triselenoles and Their Singlet and Triplet State Dications	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 9926 ~ 9932
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/slct.202102375	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 -

1. 著者名 Yagura Shogo, Hayakawa Naoki, Kuroda Airi, Ota Kei, Tanishita Rhotu, Urasaki Genya, Nakahodo Tsukasa, Nakai Hidetaka, Hoshino Manabu, Hashizume Daisuke, Matsuo Tsukasa	4. 巻 51
2. 論文標題 A series of <i>E</i> -1,2-diaryldigermenes incorporating bulky Eind groups: structural characteristics and absorption properties	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 18633 ~ 18641
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2dt03427a	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 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 奥野紘司, 仲程 司
2. 発表標題 マルチレドックス活性ポリセレニドの合成
3. 学会等名 ナノ学会第20回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 正田 悠, 仲程 司
2. 発表標題 フェロセン誘導体を導入した新規ジアミノセレノシクロファン合成
3. 学会等名 ナノ学会第20回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中安直人, 仲程司
2. 発表標題 キラルアミノ酸導入ジアミノセレンシクロファンによる金属ナノ粒子の保護
3. 学会等名 第49回 有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 福永めぐみ, 仲程司
2. 発表標題 剛直なキラル構造を有する新規キラルピロール誘導体の合成
3. 学会等名 第49回 有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2022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