

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2022

課題番号：19K15537

研究課題名（和文）固相合成法を用いた難溶性ナノカーボンの精密合成

研究課題名（英文）Precise synthesis of poorly soluble nanocarbons by solid-phase synthesis

研究代表者

八木 亜樹子 (Yagi, Akiko)

名古屋大学・理学研究科(WPI)・特任准教授

研究者番号：20803282

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：ナノカーボン類は特異な機械的・電子的性質をもち、広く研究、応用されている物質群である。近年ではその精密合成を目指し、有機小分子からボトムアップ式に合成する方法論の開発が精力的に行われている。しかしナノカーボン類は多くの溶媒中で凝集しやすく、ボトムアップ合成ではアルキル基などの修飾基を多数導入する必要がある。修飾基はナノカーボン類の物性変化をもたらすことから、無修飾のナノカーボンを合成する手法の開発が望まれている。そこで本研究では、固相合成法の概念を応用することで無修飾芳香族ポリマーを精密合成に挑戦し、その方法論を確立した。また、無修飾芳香族ポリマーを他の物質に移し替える技術も開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

無修飾ポリアリーレンは電子材料やバイオエレクトロニクスに応用が期待される物質である。本研究により、無修飾のポリアリーレンを精密に合成することができるようになった。また、無修飾ポリアリーレンを他の物質に繋ぎかえるという、従来では困難であった技術が実用できるようになった。本研究により、無修飾ポリアリーレンの未知なる性質を明らかにすることができるとともに、新たな材料を開発する手法を確立したといえる。

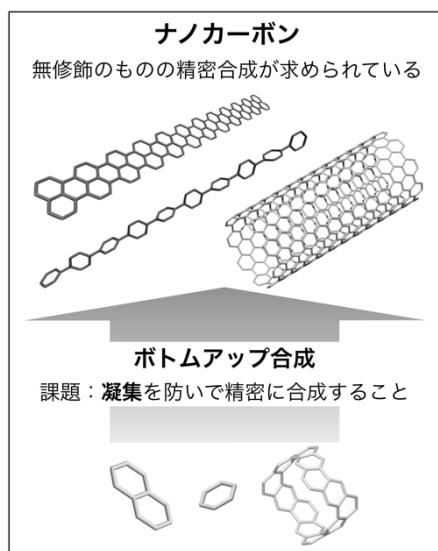
研究成果の概要（英文）：Nanocarbons are a group of materials with unique mechanical and electronic properties that have been widely studied and applied. In recent years, the development of bottom-up synthesis methodologies from small organic molecules has been pursued to achieve precise synthesis of nanocarbons. However, nanocarbons aggregate easily in many solvents, and bottom-up synthesis requires the introduction of many modifying groups such as alkyl groups. Since modification groups can change the physical properties of nanocarbons, it is desirable to develop a method for synthesizing unmodified nanocarbons. In this study, we applied the concept of solid-phase synthesis to the precise synthesis of unmodified polyarylenes and established the methodology. We also developed a technique for transferring unmodified polyarylenes to other materials.

研究分野：化学

キーワード：無修飾 ポリアリーレン ナノカーボン

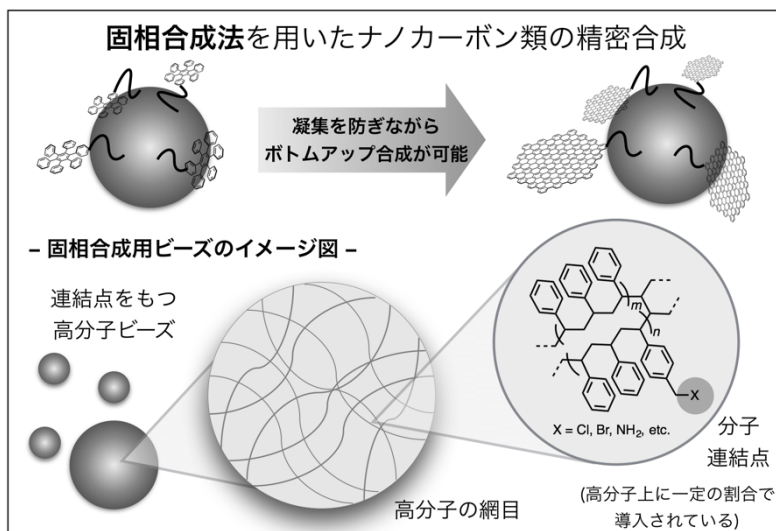
1. 研究開始当初の背景

グラフェンやカーボンナノチューブなどのナノカーボン類は、軽く柔軟であり、非常に高い引っ張り強度をもつ繊維として知られている。また金属性・半導体性といった電子的性質がそのサイズや構造に由来することから、他に類をみないユニークな電子素材として世界中で研究や応用展開が行われている。ナノカーボン類は主に化学気相成長法や電子線リソグラフィ法によって合成されているが、現在の技術ではサイズや構造の精密制御は未だ困難である。それにより欠陥の生成や均質性の低下が起こり、材料としての性能向上を妨げる要因となっている。ナノカーボン類の精密合成を目指して近年では、有機小分子からボトムアップ式に構造を構築しナノカーボンを合成する手法(ボトムアップ合成法)が数多く報告されており、現代の合成化学における一大研究分野となりつつある。ナノカーボンではその構造の平面性の高さや巨大性に起因して分子間での相互作用が強く働き、非常に凝集しやすい。直径1 nmほどのナノグラフェンであるヘキサベンゾコロネンでさえ、凝集体を形成し有機溶媒に対し難溶となる。凝集体では構造変換や性質評価を行うことが難しいため、ナノカーボンのボトムアップ有機合成では、合成標的は構造上に長鎖アルキル基などの嵩高い修飾基が導入されたものに限定される。それら修飾基は分子間で立体的に反発することで凝集を防ぐ一方、合成を煩雑にするほか、熱安定性や電気伝導性の低下などを引き起こしていると考えられている。無修飾ナノカーボンの精密合成は、様々な構造をもつナノカーボンを自在に合成し、その真の性能を追究するために解決されることが必須な課題であった。



2. 研究の目的

本研究では、修飾基をもたないナノカーボンを精密に合成する方法論を開発する。ボトムアップ合成法において分子間での凝集を防ぐことのできる反応場を構築することで、難溶性ナノカーボンの精密合成を実現することを目的とした。



3. 研究の方法

生体分子合成で多用されている固相合成法をヒントに、凝集を防ぐことのできる担体を用いることで難溶性のナノカーボンを合成する。固相合成では、ポリスチレン等の高分子から成るビーズに対し分子を連結させて合成を行う。ビーズは溶媒に不溶であるが、分子連結点は溶媒和されているため反応を起こすことができる。また、一般的な高分子ビーズは数～数十 μm サイズと合成対象の分子よりも圧倒的に大きく、ビーズ上の分子連結点は互いに十分に離れている。例えばペプチド合成では、固相合成法を用いることで分子鎖間での凝集や反応が抑制され、一つ一つの分子鎖が効率的に伸長される。従って固相合成法を用いれば、凝集を防いでナノカーボン骨格の構築を行うことができると考えた。

4. 研究成果

本研究ではまず、難溶性機能性高分子であるポリアリーレンの精密合成に取り組んだ。凝集を防ぐべく、はじめにレジンをを用いた固相合成法によるポリパラフェニレンの合成を行った。メリフィールドレジン上で逐次的なクロスカップリング反応を行うことでベンゼン環9個からなるオリゴパラフェニレンを合成することができた。様々なレジンを検討することでより長鎖のポリアリーレン合成に挑戦することも考えたが、レジン上での性質解析の困難さから、より扱いやすい担体を独自でデザインすることに舵を切った。種々の担体を検討する中で、樹状構造により巨大分子へ誘導しやすい「 dendrogram 」に着眼した。コア骨格にテトラアリールメタン構造をもち、表面部分に18個もの分枝型アルキル基を有する dendrogram を設計・合成し、それを用いたポリアリーレン合成を行った。触媒移動型連鎖重合を用いることで効率的なポリアリーレン合成が実現できると考え、実際に dendrogram 上で触媒移動型連鎖重合を行い、ポリチオフェンやポリパラフェニレンの合成を実現した。その他にも、ポリフルオレンやポリベンゾトリアゾールなど、無修飾状態での合成が実現されていないものの合成を達成した。また、 dendrogram 担体とポリアリーレン構造の連結部にエステル部位を採用することで、無修飾ポリアリーレン骨格を他の物質に簡便に移し替えられることがわかった。シリカやタンパク質への移し替えを行い、難溶性ナノカーボンを無機材料や生体材料にハイブリット化させられるということを示した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 藤木 秀成、八木 亜樹子、伊丹 健一郎
2. 発表標題 Synthesis of Unsubstituted Polyarylenes
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shusei Fujiki, Akiko Yagi, and Kenichiro Itami
2. 発表標題 Development of a Synthetic Method for Unsubstituted Nanocarbons
3. 学会等名 The 3rd IRCCS-The 2nd Reaction Infography Joint International Symposium: "Reaction Imaging Meets Materials Science (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Mai Nagase, Shusei Fujiki, Akiko Yagi, Kenichiro Itami
2. 発表標題 Solid-phase Synthesis of Unsubstituted Nanographenes
3. 学会等名 NU-UoE JD and JSPS Core-to Core Joint-Workshop on "New Horizons in Chemistry and Materials Science (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤木 秀成、八木 亜樹子、伊丹 健一郎
2. 発表標題 無修飾ポリアリーレンの合成
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤木 秀成, 八木 亜樹子, 伊丹 健一郎
2. 発表標題 Development of a Synthetic Method for Unsubstituted Nanocarbons
3. 学会等名 2019年度 GTR年次報告会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤木 秀成, 八木 亜樹子, 伊丹 健一郎
2. 発表標題 固相合成法を用いた無修飾ポリパラフェニレンの合成
3. 学会等名 Exciting Organic Chemistry with Light GTR/ITbM Chemistry Workshop 2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 長瀬 真依, 藤木 秀成, 八木 亜樹子, 伊丹 健一郎
2. 発表標題 ナノグラフェンを創る ~溶解性問題の解決に向けて~
3. 学会等名 名古屋大学若手女性研究者サイエンスフォーラム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 長瀬 真依, 藤木 秀成, 八木 亜樹子, 伊丹 健一郎
2. 発表標題 Solid-phase Synthesis of Unsubstituted Nanographene
3. 学会等名 ITbM-GTR Pre-ISNA Symposium
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤木 秀成, 八木 亜樹子, 伊丹 健一郎
2. 発表標題 Solid-phase Synthesis of Unsubstituted Poly(para-phenylene)
3. 学会等名 ITbM-GTR Pre-ISNA Symposium
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤木 秀成, 八木 亜樹子, 伊丹 健一郎
2. 発表標題 Solid-phase Synthesis of Unsubstituted Poly(para-phenylene)
3. 学会等名 2019年度 GTRリトリート合宿
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤木 秀成, 八木 亜樹子, 伊丹 健一郎
2. 発表標題 Solid-phase Synthesis of Unsubstituted Poly(para-phenylene)
3. 学会等名 ITbM コンソーシアム 2019年度第3回ワークショップ
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 長瀬 真依, 藤木 秀成, 八木 亜樹子, 伊丹 健一郎
2. 発表標題 Solid-phase Synthesis of Unsubstituted Nanographene
3. 学会等名 ITbM コンソーシアム 2019年度第3回ワークショップ
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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------