

令和元年6月18日現在

機関番号：12604

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17890

研究課題名(和文) 動的共有結合を介したポルフィリンの組織化に基づくナノカーボンの分子認識

研究課題名(英文) Molecular recognition of nanocarbons based on assembling porphyrins through dynamic covalent bonds

研究代表者

山田 道夫 (YAMADA, Michio)

東京学芸大学・教育学部・准教授

研究者番号：00583098

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)：フラーレンやカーボンナノチューブに代表されるナノカーボンの構造選択的な抽出や分離に資するポルフィリンオリゴマー・ポリマーを、可逆的な共有結合である動的共有結合の方法論を用いて簡便に合成する手法を開発した。ポルフィリン同士をつなぐユニットとして用いたジホルミルベンゼンの官能基の位置や反応条件に応じて、得られるオリゴマー・ポリマーの重合度が大きくことなることを見いだした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では色素であるポルフィリンを簡便につなげる方法を開発した。本研究で得られたポルフィリンオリゴマー・ポリマーは、フラーレンやカーボンナノチューブなど次世代電子・光学材料の素材として着目されているナノカーボンの可溶化剤として期待できる。ナノカーボンの構造に応じた可溶化は構造選択的なナノカーボンの抽出、分離を可能とするため、本研究の成果は材料化学分野へ高純度のナノカーボン素材提供につながる。

研究成果の概要(英文)：We have developed a simple method for synthesizing porphyrin assemblies (oligomers and polymers) that are able to contribute to structure-selective extraction and separation of nanocarbons such as fullerenes and carbon nanotubes using dynamic covalent chemistry. It has been found that the degree of polymerization of the resulting porphyrin assemblies varies depending on the position of the formyl groups of diformylbenzene used as a unit for linking porphyrins and the reaction conditions.

研究分野：物理有機化学

キーワード：動的共有結合 ポルフィリン イミン結合

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

フラーレンやカーボンナノチューブ (CNT) は特異な構造と優れた電子的・光学的特性をもつために、有機太陽電池、燃料電池、ナノ配線、バイオセンサーなどへの応用・実用化研究が国内外で進められている。ナノカーボン構造の違によって物性も大きく異なるが、特定の構造をもつ単一の生成物として大量合成することができない。従って応用・実用化においては、それぞれの用途に適した特定の構造のナノカーボンのみを選択的に分離する技術が不可欠である。先行研究では、電気泳動や、密度勾配超遠心分離、ゲルカラム分離による直径選択的あるいは金属/半導体選択的な CNT 分離法が報告されている。しかしこれら従来の手法では、高濃度の界面活性剤の除去が極めて困難なため、CNT 本来の電子的特性が発揮できなくなるという根本的な欠点があることがわかってきた。同様に、ポリマーを用いる分散・分離法においてもポリマー除去が困難という問題点がある。一方、ポルフィリン分子は広い電子系構造を有しており、ナノカーボンの表面に対する親和性の高い電子ドナー性ユニットとして広く注目されている。ポルフィリンの単量体では相互作用が非常に弱いため、二量体化やオリゴマー化することで相互作用を向上させることができる。しかし既存の方法では、精密有機合成に多段階の合成工程が必要であったり、標的とするナノカーボン構造に応じて分子設計を見直す必要があったりするため、構造多様性の高いナノカーボンの簡便分離法への応用には適していない。研究代表者は、共有結合でありながら可逆的な解離-結合が平衡系にある「動的共有結合」に着目し、ナノカーボンに対する構造選択的で強固な相互作用と容易な脱離プロセスという特性を両立した、組織化されたポルフィリンオリゴマー・ポリマーを簡便な方法論で構築できると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、動的共有結合を介したポルフィリンの組織化に基づくナノカーボンの分子認識の開拓を目的とした。共有結合でありながら可逆的な解離-結合が容易に実現できる動的共有結合を用いて、特定のナノカーボン構造に対して選択的なポルフィリンの組織化が行えると期待した。本研究遂行中に、反応条件やスペーサー分子の幾何異性に応じて得られる化合物の構造や分子量が大きく変化することが見出されたため、研究後半ではポルフィリンポリマーの合成条件の検討に焦点を当てた。

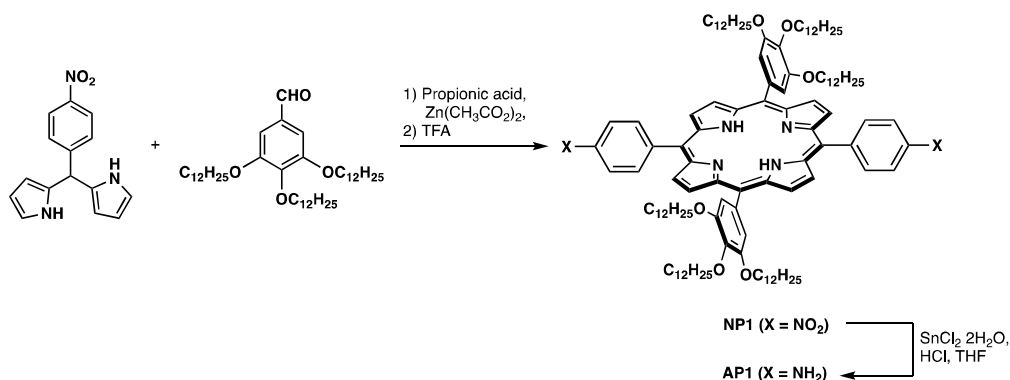
3. 研究の方法

本課題では、動的共有結合により連結可能なポルフィリン誘導体とスペーサー分子として、溶解性を高めるための長鎖アルキル基を有するジアミノポルフィリン誘導体と、*o*-/*m*-/*p*-ジホルミルベンゼン (フタルアルデヒド類) の組み合わせを検討することとした。はじめに、ジアミノポルフィリン誘導体の合成法を精査し、高収率で目的化合物を得られる方法の確立を行った。次に、ポルフィリン動的共有結合連結ポリマーのモデル反応として、ジアミノポルフィリン誘導体と *p*-トルアルデヒドとの動的イミン結合形成反応の検討を行い、生成物の構造を各種分光法に基づいて解析した。その上で、ジアミノポルフィリン誘導体と *o*-/*m*-/*p*-ジホルミルベンゼンとの動的イミン結合形成反応の検討を行い、生成物の構造に関する評価を行った。ポルフィリンポリマー・オリゴマーの分子量については分析用 GPC を用いて算出した。

4. 研究成果

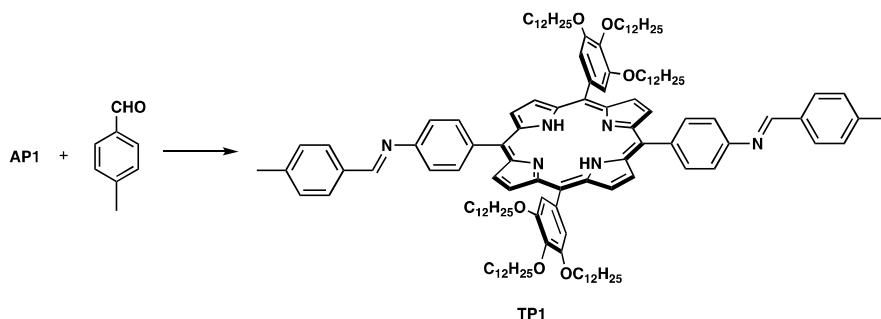
(1) ドデシロキシ基をもつ *trans*-A₂B₂ 型メソジアミノフェニルポルフィリン (AP1) の合成

動的共有結合により連結可能なポルフィリン誘導体としてドデシロキシ基をもつ *trans*-A₂B₂ 型メソジアミノフェニルポルフィリン (AP1) の合成法の確立に成功した。ポルフィリン合成においてはスクランプリングにより多くの副生成物を与えることが問題であるが、本研究では MacDonal d[2+2] 縮合/酸化反応によるポルフィリン合成において亜鉛錯体を添加することにより、スクランプリングの発生が抑制できることを見出し、*trans*-A₂B₂ 型メソジニトロフェニルポルフィリン (NP1) を 19% で合成することができた。そして、NP1 を塩化スズで還元することにより AP1 を 90% で得ることができた。この還元過程において、Pd/C を用いた場合の AP1 の収率は 14% であった。



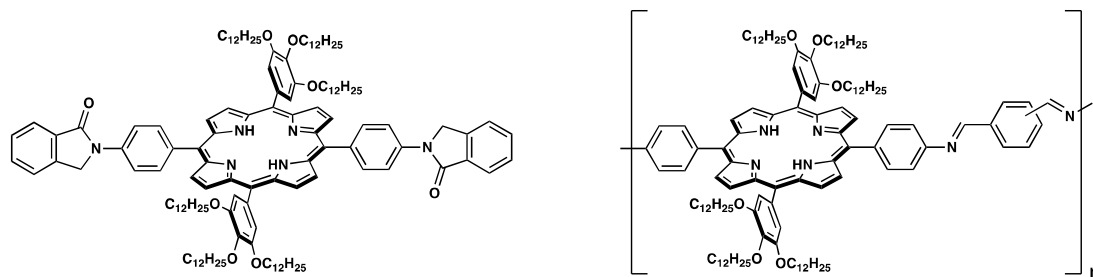
(2) AP1 と *p*-トルアルデヒドとのイミン結合形成反応

AP1 と *p*-トルアルデヒドとのイミン結合形成反応では、反応条件を検討した。溶媒にクロロホルム、酸触媒としてトリフルオロ酢酸、脱水剤としてモレキュラーシーブ 4A を用いた条件 a では、対応するイミノポルフィリン誘導体 (TP1) が 36 % で得られたのに対し、トルエン、*p*-トルエンスルホン酸、塩化カルシウムを用いた条件 b では 92% で得ることができた。TP1 について各種測定を行い帰属し、ポルフィリンオリゴマー/ポリマーの構造解析の比較データとして用いることとした。



(3) AP1 と *o*-/*m*-/*p*-ジホルミルベンゼンとのイミン結合形成反応

AP1 とジホルミルベンゼンとのイミン結合形成反応では、興味深いことにオルト体を用いた場合にイミン結合形成反応ではなくイソインドリノン骨格形成反応 (下図左) が優先的に進行することを見出した。*o*-ジホルミルベンゼンを用いた場合、条件 a ではジイソインドリノン誘導体が主に得られ、条件 b ではイミン結合形成反応も同時に進行したがオリゴマーの生成にとどまり、ポリマー形成は起こらなかった。また、イミン結合形成の際に C₆₀ を添加することでテンプレート効果の発現を試みたが、C₆₀ の添加は縮合反応に大きな影響を与えなかった。テンプレート効果についてはさらなる条件検討が必要である。これに対し、*m*-/*p*-ジホルミルベンゼンを用いた場合では条件 a, b いずれの場合もイミン結合形成反応が進行し、条件 a ではオリゴマー (重量平均分子量 4100 程度)、条件 b では高分子量のポルフィリンポリマー (重量平均分子量 850 万程度; 下図右) を得ることができた。以上の検討結果から、スペーサーや反応条件を制御することで、ポルフィリンオリゴマー/ポリマーの作り分けができることが明らかとなった。また、*o*-ジホルミルベンゼンを加えることでイソインドリノン構造の形成が起こり、さらなるイミン結合形成反応が起こらなくなることから、動的共有結合によるポリマー形成の際の停止剤として活用できる可能性を見出した。今後、ナノカーボンとの相互作用の検討を進めることで、構造選択的なナノカーボン抽出・分離法の開発が見込まれる。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 4 件)

Yutaka Maeda, Kiyonori Kuroda, Haruto Tambo, Hiyori Murakoshi, Yui Konno, Michio Yamada, Pei Zhao, Xiang Zhao, Shigeru Nagase, Masahiro Ehara, Influence of local strain caused by cycloaddition on the band gap control of functionalized single-walled carbon nanotubes, RSC Advances, 査読有, 2019, vol.9, pp.13998-14003. DOI:10.1039/C9RA02183C

Yutaka Maeda, Yui Konno, Michio Yamada, Pei Zhao, Xiang Zhao, Masahiro Ehara, Shigeru Nagase, Control of near infrared photoluminescence properties of single-walled carbon nanotubes by functionalization with dendrons, Nanoscale, 査読有, 2018, vol.10, pp.23012-23017. DOI:10.1039/C8NR07983H

Michio Yamada, Satoru Sato, Choi Wookjin, Shu Seki, Tsuneyuki Abe, Mitsuaki Suzuki, Yutaka Maeda, Shigeru Nagase, Takeshi Akasaka, Temperature dependence of anisotropic transient conductivity of a La@C_{2v}-C₈₂(Ad) crystal, Chemistry Letters, 査読有, 2017, vol.46, pp.973-975. DOI:10.1246/cl.170279

Michio Yamada, Gota Murakami, Shuhei Kobayashi, Yutaka Maeda, Enhancing solution-phase supramolecular interactions between monomeric porphyrins and [60]fullerene by simple chemical modification, Tetrahedron Letters, 査読有, 2017, vol.58, pp.4514-4518.
DOI:20.2026/j.tetlet.2017.10.037

〔図書〕（計 1 件）

赤阪健、山田道夫、前田優、永瀬茂、共立出版、フラレンの化学(化学の要点シリーズ)、2016、185.

〔その他〕

ホームページ等 <http://www.u-gakugei.ac.jp/~myamada/myamada/Top.html>

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。