

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 12 月 1 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19155

研究課題名（和文）Helix-to-Tube法による革新的有機ナノチューブ合成

研究課題名（英文）Synthesis of Organic Nanotubes by Helix-to-Tube Method

研究代表者

伊藤 英人（Ito, Hideto）

名古屋大学・理学研究科・准教授

研究者番号：70706704

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では「Helix-to-Tube法」を使い、様々ならせん高分子から新規有機ナノチューブへの変換を試みた。ピリジン、ナフタレン、ピレンを主骨格としてもち、側鎖に光学活性なアミドをもたせた種々のジエチニルモノマーを合成後、銅触媒存在下、Glaser-Hayカップリングによる重合、一連のポリアリレンジエチレン（poly-ADE）を得た。poly-ADEは各種有機溶媒中において予想通りいずれも不斉らせん構造を形成していることがわかった。そのうちピリジン骨格を持つらせん高分子は光照射によって目的の有機ナノチューブへと変換されたことが各種スペクトル解析により明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

また有機ナノチューブ（ONT）が産業界であまり利用されていない理由の一つに、合成の難しさと骨格の弱さがあげられる。本研究成果と今後の研究により、より強靱なONTの合成を分子レベルで精密にかつ簡便に合成することができると期待される。また、本研究提案のHelix-to-Tube法の合成概念は一般市民などでも身近なチューブづくりに置き換えて直感的にイメージ可能であり、芸術、料理、工作、製造、建築と同様に、化学がナノメートルの世界における「ものづくり」の一つであることを明確に示すものである。これらは特に子どもの知的好奇心を強く刺激し、化学を含め様々な分野の「ものづくり」に興味を抱ききっかけとなりうる。

研究成果の概要（英文）：In this research, we investigated the synthesis of novel organic nanotubes containing various aromatic rings, structure, diameter and functions by the "Helix-to-Tube method". After designing the various diethynylarene monomers that have various arylene main chains and chiral amide side chains, we successfully synthesized each monomer and polymerized these by Glaser-Hay coupling to obtain poly(arylenediethynylene)s (poly-ADEs). In the circular dichroic spectra of poly-ADEs, the Cotton-effects were found in common organic solvents, which implied the formation of chiral helical folders as expected. Among synthesized poly-ADEs, a helical polymer having pyridine cores could be transformed to the corresponding organic nanotube by light-irradiated cross-linking reaction under the concept of "Helix-to-Tube method".

研究分野：有機合成化学、高分子化学、有機金属化学

キーワード：有機ナノチューブ helix-to-tube らせん高分子 不斉らせん アセチレン

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

我々の身の回りには水道管、トンネル、ホース、ストロー、水筒、電線、血管といった一連の「チューブ」と呼ばれる物質・物体で溢れかえっている。これらはキロメートルからマイクロメートルサイズで中が空洞の筒状物質・物体であり、人や物を運び、電気や液体を流し、あるいは特定の物を保存するなどして人々の生活をより便利に、豊かにしている。一方、ナノメートルサイズまでダウンサイジングしたチューブ、いわゆる「ナノチューブ」は通常のチューブの性質に加えて、分子自身の電子的な影響や分子間相互作用がより強く現れるため、多種多様な機能をもつことが知られている。その代表格として炭素のみからなるカーボンナノチューブ（CNT）や有機分子が集まって合成される有機ナノチューブ（ONT）などがあげられる。

ONTは有機分子を基本骨格としたナノメートルサイズの筒状構造体であり、導電性、発光性、光電変換能力、分子認識能力といった性質を示すことから材料化学分野への応用が期待されている。ONTは構成している有機分子を綿密に設計することでチューブの大きさを調節でき、さらにチューブ自身に色々な機能を付与できることから、様々な応用展開や将来性が見込める。しかし、有機小分子を自己組織的に筒状に組み上げることで合成している従来の合成法では「低効率」と「構造の脆弱性」という致命的な問題が付随していた。より強く、より簡便にONTが合成できれば、その構造と機能の多様性が相まって指数関数的に応用研究が展開され、様々な有用な有機材料へと応用されることが期待される。

本申請者は、これまでのONTの合成法を刷新し、「強い構造」のチューブを「精密に」合成できる「効率的」新手法：「Helix-to-Tube法」の提案を行ってきた（ref 1）。Helix-to-Tube法は、有機小分子を重合反応などによって高分子化し、「らせん」を自発的に形成させ、らせん間を強い共有結合で架橋してチューブを合成する手法である。本手法は身近な日常生活ではいずれも「効率的に（簡単に）」「より強い（安定・安全な）」チューブ・筒・管を作る・保管するために用いられている。例えば身近なチューブの合成例ではトイレットペーパーの芯、陶芸の粘土の「ひもづくり技法」、ホースのらせん状増強ワイヤー、シンガポールのらせん架橋した橋などが具体例としてあげられる。このように身近な世界で当たり前の手法が、ナノメートルの分子の世界では全くの未知であり、難しい技術とされてきた。さまざまな螺旋高分子に対して本手法を適用することにより、多種多様な有機ナノチューブ群を合成できる可能性がある。

2. 研究の目的

そこで本研究では、Helix-to-Tube法の適用範囲拡大や未だ見ぬ新規有機ナノチューブの合成・機能の発現を狙い研究を開始した（図1）。ジアセチレンユニットと様々な芳香環、らせん不斉を誘起する側鎖をもった一連の高分子ポリアリレンジエチニレン（poly-PDE）を設計・合成し、それらのらせん形成挙動や各種溶媒に対する動的速度論的安定性を見積もりを行う。その後、らせん構造中での光トポケミカル重合によってジアセチレン間の架橋共有結合形成を試み、Helix-to-Tube法による有機ナノチューブ合成の適用範囲を模索することを目的とする。

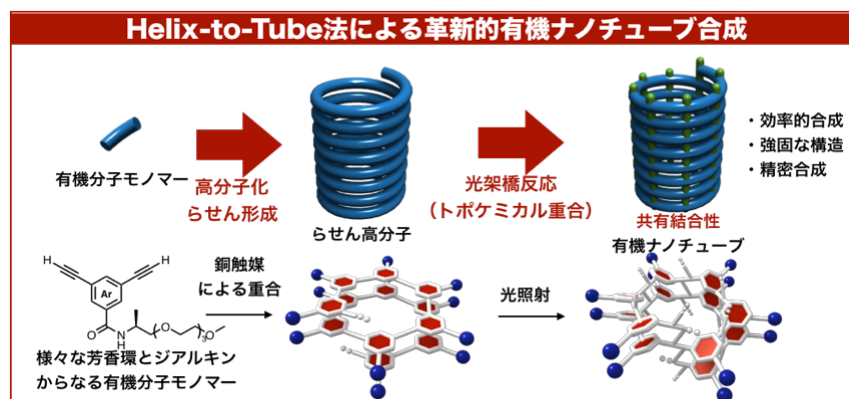


図1 Helix-to-Tube法の概要

3. 研究の方法

Helix-to-Tube 法の確立のためには、①モノマーとらせん高分子の設計・合成、②自発的らせん形成とその確認、③架橋共有結合形成による有機ナノチューブ合成、の3つの研究過程を順次検討する必要がある。また最後に④合成した有機ナノチューブの性質解明や応用も行う。以前の研究成果 (H. Ito & K. Itami *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 11001) をもと進めた研究成果を以下に示す。

4. 研究成果

①モノマーとらせん高分子の設計・合成

以前の研究では一つのベンゼン環と2つのアセチレン部位が周期的に繋がったポリ (メタフェニレンジエチレン) (poly-PDE) がらせんを自発的に形成することがわかっている。関連骨格をもつらせん高分子を調査の結果(5. 主な発表論文等 6)、ベンゼン環以外にも様々な芳香環を用いた一連のポリアリレンジエチニレン (poly-ADE) が、同様にらせんを形成するのではないかと考えた (図2)。具体的にはチューブ直径に多様性をもたせるため、より大きなナフタレン、ピレンなどの骨格をもつジエチニルアレーンモノマーとその高分子 poly-NaphDE および poly-PyrDE を設計した。水素原子や金属イオンが配位可能なピリジン環をもったモノマーと高分子 poly-PyDE を設計合成した。これら一連の poly-ADE は、銅触媒を用いたジエチニルアレーンモノマーの Glaser-Hay カップリングによって良好な収率で得られた (poly-NaphDE: 87% yield, $M_n = 43,000$, PDI = 2.0 (分取精製後); poly-PyDE: 34% yield, $M_n = 153,000$, PDI = 1.2 (分取精製後); poly-PryDE: 23% yield, $M_n = 90,000$, PDI = 1.01 (分取精製後))。

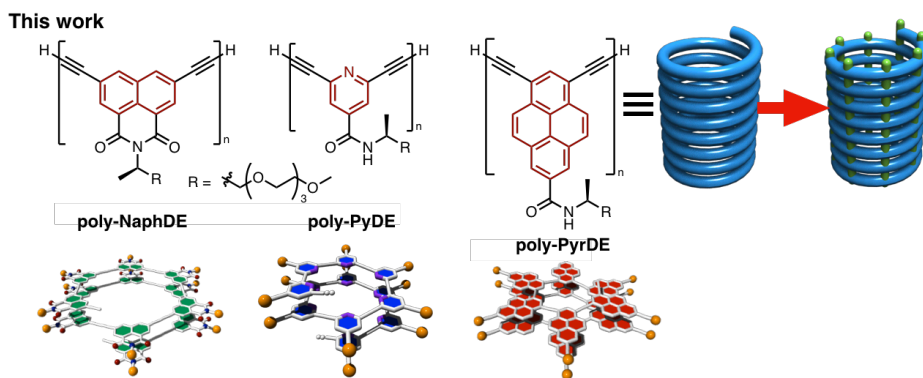


図2 らせんを形成するポリアリレンジエチニレンの設計・合成と Helix-to-Tube 法による有機ナノチューブ合成

②自発的らせん形成とその確認

合成した poly-ADE はいずれも側鎖にトリエチレングリコール鎖を有するキラルアミド (イミド) 側鎖をもっているため、有機溶媒中で自発的にらせんを形成できると期待される。実際、円二色性 (CD) スペクトルや吸収・蛍光スペクトルによって、クロロホルム、ジクロロエタン、THF、DMF、2,2,2-トリフルオロエタノールといった一連の有機溶媒中のほとんどにおいて、poly-Naph、poly-PyDE、poly-PryDE の各ポリマーは不斉らせんを形成していることがわかった (図3)。より確実にかつ安定にらせんを形成させるための工夫として、これはらせんピッチ間での水素結合によって安定ならせんを維持させてかつ有機溶媒への溶解性を高めるためである。またキラルアミド基によってらせん高分子が全体として片手巻きの不斉らせんとなるため、これらの知見をもとに、各らせんポリマーに適した様々なキラル補助基を側鎖に導入し、効率的なキラルらせん形成とその確認を行う予定である。

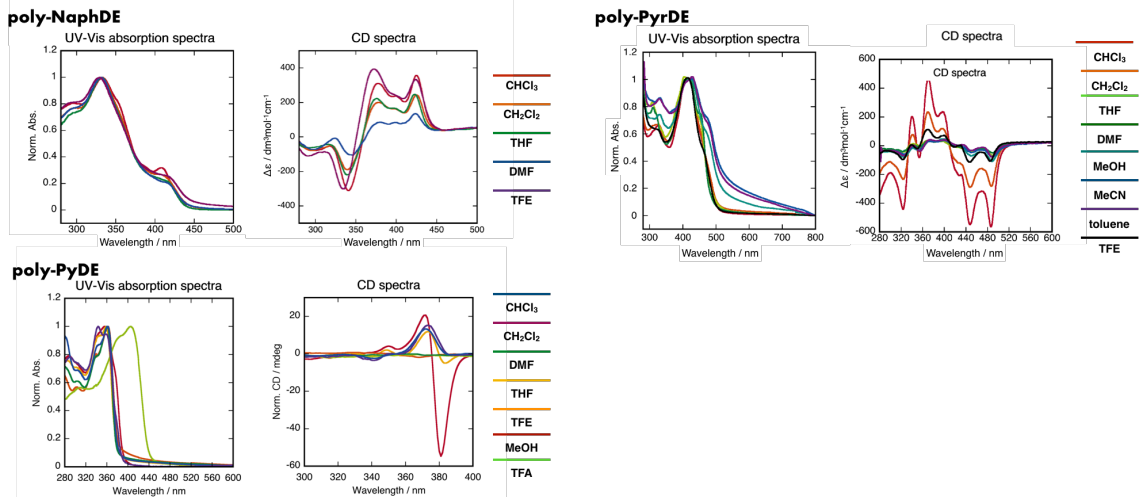


図3 poly-NaphDE、poly-PyDE、poly-PyrDE の各有機溶媒中における紫外可視吸収スペクトルおよび円二色性スペクトル

③架橋共有結合形成による有機ナノチューブ合成

3つのらせん高分子 poly-NaphDE、poly-PyDE、poly-PyrDE について、ジアセチレンピッチ間のトポケミカル重合による光架橋共有結合形成反応を行い、有機ナノチューブが合成できないか検討した。ジアセチレンのトポケミカル重合ではジアセチレン間が4-6 Åの距離内に約45°から60°の範囲内で存在するときに、光や熱をきっかけとして起こる固相重合であることが知られている。計算化学によるシミュレーションでは、上記らせん高分子のピッチ間ジアセチレンが架橋反応に適切な範囲内に位置していることがわかった。しかし、溶媒や反応条件を種々変えて照射を行なったが、溶液中においては明確に有機ナノチューブ形成された実験結果は得られなかった。

一方、poly-PyDE をクロロホルム溶媒に溶かし、ケイ素基板上に塗布して窒素ガスフローによって乾燥させた後、633 nm 波長レーザーによる照射を行なった (図4)。照射前後においてそれぞれラマンスペクトルを測定したところ、照射前は原料である poly-PyDE のジアセチレン骨格に相当する振動ピークが 2223 cm^{-1} にみられたのに対して、照射後はそのピークは消失し、新たに 1411、1468、2111 cm^{-1} の位置に振動ピークが観測された。前者2つのピークはポリジアセチレン骨格のアルケンに相当し、後者はアルキン部分に相当する振動ピークと良い一致を示していることから、望み通り Helix-to-Tube 法による有機ナノチューブ (PyDE-ONT) が合成できたのではないかと考えている。今後、PyDE-ONT の生成を裏付けるための各種スペクトル測定や、溶液中での光架橋反応、他の高分子での有機ナノチューブ合成や合成した有機ナノチューブの性質解明なども検討する予定である。

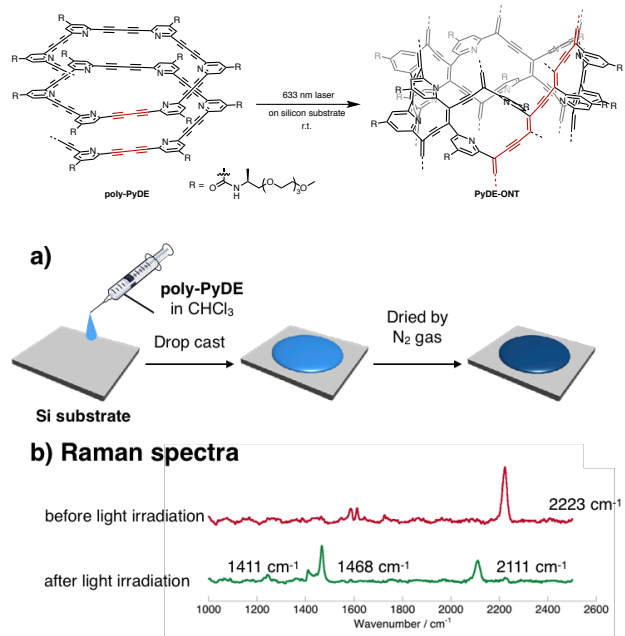


図4 ケイ素基板上における poly-PyDE に対する照射によるトポケミカル重合

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 10 件)

- 1) “Polycyclic Arene Synthesis by Annulative π -Extension”
Hideto Ito, Yasutomo Segawa, Kei Murakami, Kenichiro Itami*
J. Am. Chem. Soc. **2019**, *141*, 3-10. DOI: [10.1021/jacs.8b09232](https://doi.org/10.1021/jacs.8b09232) (査読あり)
- 2) “Bay-region Selective Annotative π -Extension (APEX) of Perylene Diimides with Arynes”
Takayuki Nakamuro, Kazushi Kumazawa, Hideto Ito,* Kenichiro Itami*
Synlett, **2019**, *30*, 423–428. DOI: [10.1055/s-0037-1611668](https://doi.org/10.1055/s-0037-1611668) (査読あり)
- 3) “Discovery of Plant Growth Stimulants by C–H Arylation of 2-Azahypoxanthine”
Hiroyuki Kitano, Jae-Hoon Choi, Ayaka Ueda, Hideto Ito, Shinya Hagihara, Toshiyuki Kan, Hirokazu Kawagishi, Kenichiro Itami
Org. Lett. **2018**, *20*, 5684–5687. DOI: [10.1021/acs.orglett.8b02407](https://doi.org/10.1021/acs.orglett.8b02407) (査読あり)
- 4) “Annulative π -Extension of Indoles and Pyrroles with Diiodobiaryls by Pd Catalysis: Rapid Synthesis of Nitrogen-Containing Polycyclic Aromatic Compounds”
Hiroyuki Kitano, Wataru Matsuoka, Hideto Ito,* Kenichiro Itami*
Chem. Sci. **2018**, *9*, 7556-7561. DOI: [10.1039/c8sc02802h](https://doi.org/10.1039/c8sc02802h) (査読あり)
- 5) “Palladium-Catalyzed Esterification of Carboxylic Acids with Aryl Iodides”
Hiroyuki Kitano, Hideto Ito,* Kenichiro Itami*
Org. Lett. **2018**, *20*, 2428–2432. DOI: [10.1021/acs.orglett.8b00775](https://doi.org/10.1021/acs.orglett.8b00775) (査読あり)
- 6) “Recent advances in acetylene-based helical oligomers and polymers: Synthesis, structures, and properties”
Michihisa Toya, Hideto Ito*, Kenichiro Itami*
Tetrahedron Lett (digest paper), **2018**, *59*, 1531–1547. DOI: [10.1016/j.tetlet.2018.03.018](https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2018.03.018) (査読あり)
- 7) “C–H Arylation of Phenanthrene with Trimethylphenylsilane by Pd/*o*-Chloranil Catalysis: Computational Studies on the Mechanism, Regioselectivity, and Role of *o*-Chloranil”
Mari Shibata, Hideto Ito,* Kenichiro Itami*
J. Am. Chem. Soc. **2018**, *140*, 2196–2205. DOI: [10.1021/jacs.7b11260](https://doi.org/10.1021/jacs.7b11260) (査読あり)
- 8) “Oxidative Homocoupling Reaction of Aryltrimethylsilanes by Pd/*o*-chloranil Catalysis”
Mari Shibata, Hideto Ito,* Kenichiro Itami*
Chem. Lett. **2017**, *46*, 1701–1704. DOI: [10.1246/cl.170723](https://doi.org/10.1246/cl.170723) (査読あり)
- 9) “Rapid Access to Nanographenes and Fused Heteroaromatics by Palladium-Catalyzed Annulative π -Extension Reaction of Unfunctionalized Aromatics with Diiodobiaryls”
Wataru Matsuoka, Hideto Ito,* Kenichiro Itami*
Angew. Chem. Int. Ed. **2017**, *56*, 12224–12228. DOI: [10.1002/anie.201707486](https://doi.org/10.1002/anie.201707486) (査読あり)
- 10) Annulative π -Extension (APEX): An Enabling Reaction for Rapid Access to Fused Aromatics, Heteroaromatics, and Nanographenes
Hideto Ito,* Kyohei Ozaki, and Kenichiro Itami*
Angew. Chem. Int. Ed. **2017**, *56*, 11144–11164. DOI: [10.1002/anie.201701058](https://doi.org/10.1002/anie.201701058) (査読あり)

〔学会発表〕 (計 18 件)

招待・依頼講演

- 1) 伊藤英人、「新規ボトムアップ合成法が拓く縮環 π 共役分子群の精密合成」
第 3 回東工大応用化学系 次世代を担う若手シンポジウム、東京工業大学、2019 年 3 月 23 日
- 2) 伊藤英人、「ナノグラフェン・グラフェンナノリボン・ナノチューブの精密合成」
日本化学会第 9 9 春季年会 進歩賞受賞講演、甲南大学、神戸、2019 年 3 月 18 日
- 3) Hideto Ito, “Annulative π -extension for synthesis of nanographenes and graphene nanoribbons”,
International ERATO Itami Molecular Nanocarbon Symposium 2019–Toward game-changing molecular materials, Nagoya University, Jan 15th, 2019
- 4) 伊藤英人、「縮環 π 拡張重合によるグラフェンナノリボンの精密合成」、第 4 回統合物質国内シンポジウム、九州大学、2018 年 10 月 29 日
- 5) 伊藤英人、「ナノグラフェン、グラフェンナノリボン、有機ナノチューブの精密ボトムアップ合成」、平成 30 年第 1 回有機金属若手研究者の会、2018 年 9 月 18 日、京都大学吉田キャンパス

- 6) 伊藤英人、「Bottom-up synthesis of graphene nanoribbons by living APEX polymerization」、第8回 フラレン・ナノチューブ・グラフェン若手研究会、2018年9月10日、東北大学、仙台
- 7) 伊藤英人、「新規ボトムアップ合成法が拓く縮環 π 共役分子群の精密合成」「Novel Bottom-up Synthetic Approaches Toward Precise Synthesis of Fused π -Cojugated Compounds」、ハイブリッド触媒 第1回若手道場、2018年5月26-27日、滋賀県
- 8) 伊藤英人、「パラジウム触媒を用いた縮環 π 拡張反応の開発」、第98回日本化学会春季年会 第32回若い世代の特別講演会、日本大学船橋キャンパス、千葉、2018年3月21日、3H1-15
- 9) 伊藤英人、「長さ・幅・構造を制御したグラフェンナノリボンの精密ボトムアップ合成」、第10回原子層科学全体会議、東北大学、仙台、2018年2月19日
- 10) 伊藤英人、「縮環 π 拡張反応の開発とナノグラフェン・グラフェンナノリボン合成」、若手研究者のための有機合成化学札幌セミナー、北海道大学理学部大講堂、2017年11月27日
- 11) Hideto Ito, "Helix-to-Tube Strategy for Construction of Covalent Organic Nanotubes" The 6th TOYOTA, RIKEN International Workshop on Chirality in Soft Matter, Toyota Commemorative Museum of Industry and Technology, Nagoya, Nov. 24-26, 2017
- 12) 伊藤英人、「触媒のちから～光る分子の合成実験」、愛知サイエンスフェスティバル、名古屋大学坂田平田ホール、2017年10月8日
- 13) Hideto Ito, "Palladium-Catalyzed Annulative π -Extension (APEX) Reactions for Synthesis of π -Extended Aromatics", International Symposium on Pure & Applied Chemistry 2017 (ISPAC2017), Ho Chi Minh City, Vietnam, July 9, 2017.

学会ポスター発表

- 14) Hideto Ito, Yuuta Yano, Kaho Matsuoshima, Nobuhiko Mitoma, Feijiu Wang, Keisuke Matsui, Akira Takakura, Yuhei Miyauchi, Kenichiro Itami, "Living Annulative π -Extension Polymerization for Graphene Nanoribbons Synthesis" (Poster), Tateshina Conference on Organic Chemistry 2018, 長野県蓼科フォーラム, 10th Nov. 2018
- 15) 伊藤英人、矢野裕太、松島佳保、三苫信彦、Feijiu Wang、松井敬祐、高倉章、宮内 雄平、伊丹健一郎、「長さを制御したグラフェンナノリボンの精密合成」、第29回基礎有機化学討論会、東京工業大学、2018年9月8日、30A-08
- 16) 伊藤英人、「長さを制御したグラフェンナノリボンの精密合成」、平成30年度育志賞研究発表会、2018年9月6日、弘済会館、東京都
- 17) Hideto Ito, Yuuta Yano, Kaho Matsuoshima, Nobuhiko Mitoma, Feijiu Wang, Keisuke Matsui, Akira Takakura, Yuhei Miyauchi, Kenichiro Itami, "Length-Controlled Synthesis of Graphene Nanoribbons" (Poster), Hideto Ito, Yuuta Yano, Nobuhiko Mitoma, Feijiu Wang, Yuhei Miyauchi, Kenichiro Itami, Tateshina Conference on Organic Chemistry 2017, 長野県蓼科フォーラム, Nov. 10, 11th Nov. 2017,
- 18) 伊藤英人、松岡和、伊丹 健一郎、「パラジウム触媒による縮環 π 拡張反応をもちいたナノグラフェン・ π 拡張ヘテロ芳香環の一段階合成と物性」、第28回基礎有機化学討論会、九州大学伊都キャンパス、2017年9月8日

〔図書〕(計1件)

- 1) 「理系基礎化学実験、第2版」、学術図書出版
村田静昭、浦野扶美、吉村正宏、伊藤英人
ISBN: 978-4-7806-0642-3
2019年2月

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計0件)
- 取得状況 (計0件)

〔その他〕

ホームページ等

- ・名古屋大学伊丹研究室 HP: <http://synth.chem.nagoya-u.ac.jp/wordpress/>
- ・あいちサイエンスフェスティバル2017サイエンスデモンストラレーション「触媒のちから～光る分子合成実験」、名古屋大学、2017年10月9日 (<https://aichi-science.jp/about/index.html?id=14>)

6. 研究組織

名古屋大学大学院理学研究科物質理学先行 (化学系) 伊丹健一郎研究室

- (1) 研究分担者 なし
- (2) 研究協力者 なし

※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。