

令和 5 年 6 月 19 日現在

機関番号：15401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K19009

研究課題名（和文）ナノグラフェンエッジを利用した高分子合成

研究課題名（英文）Template synthesis of cyclic polymers utilizing nanographenes

研究代表者

関谷 亮（Sekiya, Ryo）

広島大学・先進理工系科学研究科（理）・准教授

研究者番号：00376584

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）：炭素の二次元高分子であるナノグラフェンのエッジを用いた高分子合成を含む化学反応への活用を目指した。グラフェンのエッジ部分に反応活性部位をもつ有機置換基を導入し、触媒存在下での反応を検討した。その結果、一部反応が進行したことが示唆される成果が得られたが、完全な高分子構造の構築には至らなかった。そこで、条件の最適化を検討する前に、エッジ部分での有機置換基同士の相互作用を検討した。これは反応活性部位を有する有機置換基の最適な距離を明らかにするためである。検討の結果、その距離が10 Å以内にあることを確認することができた。そこで、この成果を基盤とし、反応活性部位を有する有機置換基の再設計を行っている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノグラフェンを含む二次元高分子は、その広大な表面を様々な用途に活用することができることが提案されている。本研究はナノグラフェンの持つ性能を改良するのではなく、その構造を利用した機能を発現させることを目的としている。そのため、二次元高分子の新しい活用において本研究は学術的意義をもつ。さらに、カーボンリサイクルにおいて炭素資源に対する付加価値の創造は現在社会全体で求められているものである。本研究は、ナノグラフェンの活用を目指したものであり、カーボンリサイクルが求める方向性に合致しており、社会的意義をもつ。

研究成果の概要（英文）：The aim of this project is to utilize the edge of nanographene for chemical reactions such as polymer synthesis. We installed organic functional groups that carried reactive parts into the edge and tried to conduct the chemical reactions. Although chemical reactions were seemed to proceed, the complete formation of the polymer structures was not succeeded. Hence, we checked the distance between the neighboring substituents by spectroscopic methods. We installed organic functional groups that can interact with each other only when the neighboring functional groups are in close proximity. As expected, the installed organic functional groups can contact each other through non-covalent bonds, indicative of the short distance between the neighboring substituents, at least 10 angstroms. Based on this data, we are now designing new organic functional groups.

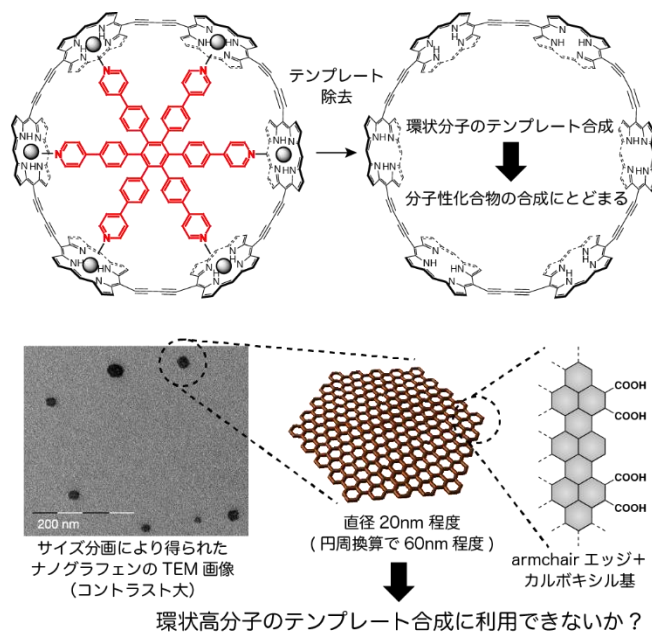
研究分野：有機化学・錯体化学

キーワード：ナノグラフェン 超分子化学 グラフェン

1. 研究開始当初の背景

超分子化学において、環状化合物の効率的合成法が研究されている。例えば、環状ポリフィリン多量体を単量体から合成を試みても目的物は得られないが、テンプレートを用いることで収率よく得られる(右図)。この概念を環状高分子合成に応用できれば、様々な基質を用いて環状高分子を合成することができ、当該分野の飛躍的な進歩につながる。しかし、現状では分子性化合物の合成にとどまる。理由の一つとして環状高分子のテンプレートとなる分子は巨大で、その実現には多段階の合成が必要であり、汎用性と実用性に欠けるためである。ナノグラフェンはグラファイトなどから一段階かつグラムスケールで得ることができる。

本研究者はこれまでナノグラフェンを基盤とした機能創成に関する研究を推進してきた^[1-4]。その結果、ナノグラフェンのエッジは二つのカルボキシ基を持つ armchair 型のエッジ構造をもつことを解明した。ナノグラフェンのエッジには多数の有機置換基をエッジに沿って配列させることができる。そこで、結合形成部位と結合切断可能をもつ有機置換基を用いれば、ナノグラフェンは巨大分子のテンプレートになりうる。そこで、ナノグラフェンのエッジを用いた反応を検討することで重要な研究成果が得られることが期待された。



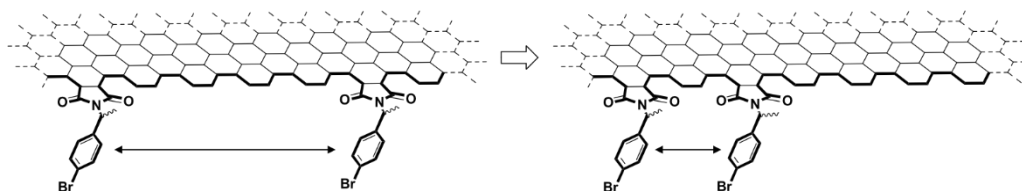
2. 研究の目的

上記背景をもとに本研究では、ナノグラフェンのエッジ上での(1)有機置換基同士の距離の計算化学を用いた精密な算出、(2)有機置換基同士の相互作用の検出による計算構造の正確性の確認、(3)有機置換基同士の反応を行うことで、本研究の最終目標である環状高分子合成の実現に向けた土台の確立を目指した。

3. 研究の方法

(1)ナノグラフェンのエッジ上での有機置換基同士の距離の精密な算出は、エッジ上での反応を実現するために不可欠である。ナノグラフェンは直径数十 nm であり、分子性化合物と同等な方法(X線結晶構造解析など)では精密に構造を決定することができない。そこで、励起子カップリング法を用いることで精密構造解析を行った。励起子カップリングは、励起子同士の距離と相対的配置のパラメータを含む複数の物理量により決定される。実測の CD スペクトルと計算により得られた CD スペクトルを比較し、もっともよく実測の CD スペクトル^[5]を再現できる構造を探索することで励起子同士の距離(=有機置換基の距離)と相対的配置の情報を得ることができる。この方法を用い、有機置換基同士の距離の精密な算出を行った。

具体的には、ナノグラフェン全体を計算化学的に扱うことは極めて困難であることから、ナノグラフェンのエッジを模した部分構造を用い^[6,7]、密度汎関数法により CD スペクトルの計算を行った(図 1)。励起子はエッジ上のキラル有機置換基上にあり、キラル置換基同士の距離及び相対配置を変化させた。それにより得られた構造について cam-B3LYP/6-31G(d)を用いて構造最適化を行った。次に、最適化構造から有機置換基のみを抽出し、それについて TD-cam-B3LYP/6-31G(d)を含む複数の汎関数を用いて CD スペクトルの計算を行った。



(2)計算化学的に算出された距離の実験化学的な裏付けはエッジ上での反応の実現だけではなく、ナノグラフェンのエッジの構造解析法の確立に不可欠である。そこで、エッジ上での有機置換基同士の相互作用の可否を分光化学的に検出することで、有機置換基同士の距離の裏付けをとった。具体的には、Pd 触媒を用いたクロスカップリングを行うことで、多環式芳香族炭化水素をナノグラフェンのエッジに導入した(図 2)^[8,9]。次に、このエッジ修飾ナノグラフェンの紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを測定することで、計算化学的に算出された距離の裏

付けをとった。

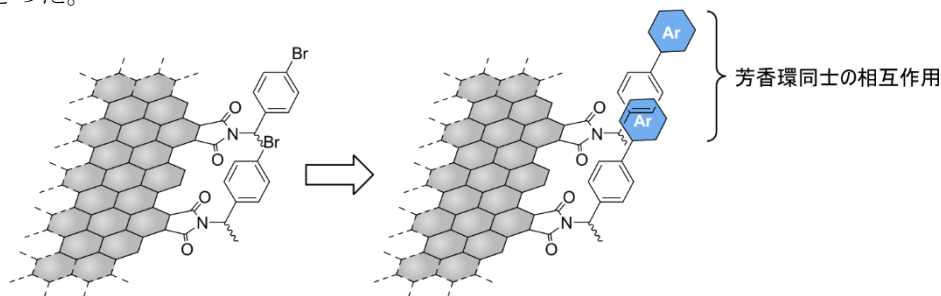


図 2. エッジ上への芳香族炭化水素の導入

(3) 反応活性部位を有する有機置換基をナノグラフェンのエッジに導入したナノグラフェンを合成し、そのナノグラフェンを用いたエッジ上での反応を検討した (図 3)。具体的には、末端に二重結合を有するアルキル鎖をもつベンゼン誘導体を合成し、それをナノグラフェンのエッジに導入した。第二世代 Grubbs 触媒を用いてオレフィン部位同士を連結することでエッジ上での反応を試みた。

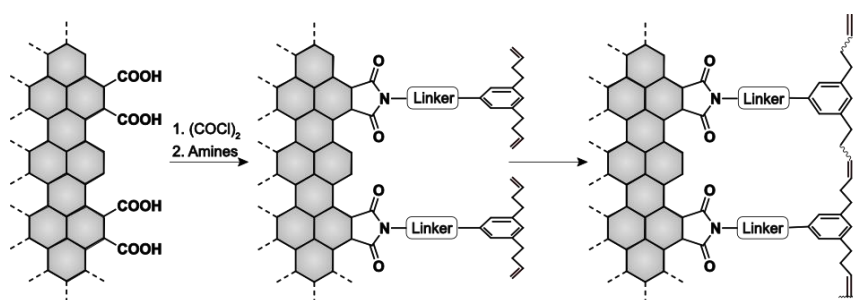


図 3. 反応活性部位をもつ有機置換基のナノグラフェンへの導入と反応検討

4. 研究成果

(1) 密度汎関数法により計算された CD スペクトルを図 4 に示す。計算結果より、キラル有機置換基同士の距離が近くなるに伴い、励起子同士のカップリングが起こることが確認された。実測の CD スペクトルと比較した結果、励起子同士の距離が 8 \AA であるとき、計算された CD スペクトル波形が実測のそれとよく一致した。この結果は、ナノグラフェンのエッジ上での有機置換基同士の距離がおおよそ 8 \AA 程度であることを示す成果である。次に、複数の有機置換基を導入したナノグラフェンを用いて CD スペクトルの計算を行ったところ、同程度の距離にあるときに実測の CD スペクトルを再現できることが明らかとなった。これらの成果は、熱重量分析により大まかに算出された有機置換基同士の距離^[10]とおおよそ一致しており、有機置換基によらずおおよそこの間隔で有機置換基が配列することが示唆された。この距離は、隣接する有機置換基同士が反応するのに十分な距離である。

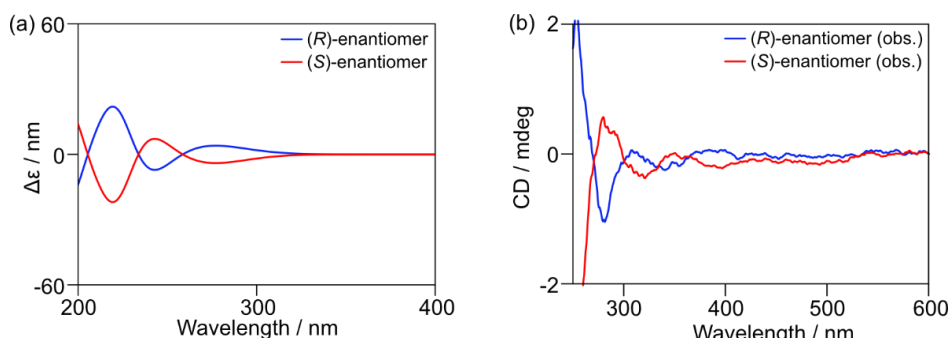


図 4. 計算により得られた CD スペクトル (左) と実測のスペクトル (右) の比較

(2) 計算化学的に算出された距離が正しければ、エッジ上で隣接する有機置換基同士が相互作用できるはずである。そこで、ピレンを導入したナノグラフェンについて、紫外可視吸収および蛍光スペクトルを用い、スペクトルの変化を評価した (図 5)。ピレンは、光励起状態でエキシマーを形成し、それ由来の発光が観測される。エキシマー形成には、少なくとも 10 \AA 以内にピレン分子が存在する必要がある。スペクトルを測定した結果、予想通りピレンのエキシマー発光が検出された。濃度変化測定を行ってもスペクトルの波形に変化がないことから、ナノグラフェン

間でのエキシマー形成ではなく、ナノグラフェンのエッジ上でのエキシマー形成であることを確認した。興味深いことに、ピレンモノマー由来の発光はほとんど検出されなかった。この結果は、クロスカップリングにより多数のピレンが導入されたことを示すと同時に、エッジ上のピレンのほぼ全てがエキシマーを形成していることを示す成果である。この成果により、計算化学的に算出された距離の実験的な裏付けをとることに成功した。

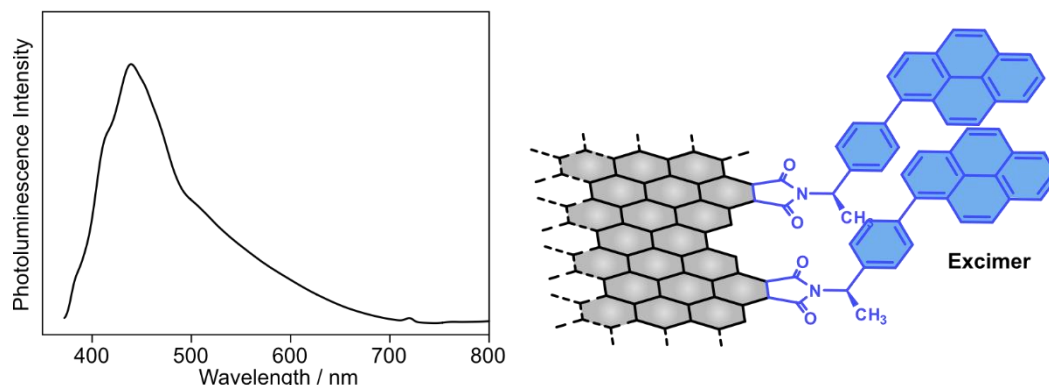


図 5. ピレンをエッジに導入したナノグラフェンの蛍光スペクトル

(3) オレフィン部位をもつナノグラフェンの反応を検討した。具体的には、ナノグラフェンをジクロロメタンや THF 溶媒に分散させ、第二世代 Grubbs 触媒を用いることでオレフィンメタセシス反応を試みた (図 6)。反応終了後のサンプルを回収し、赤外分光法 (IR) と核磁気共鳴分光法 (NMR) により、反応の進行を評価した。その結果、NMR スペクトル上で変化が確認され、部分的ではあるが反応が進行していることが示唆された。そこで、反応の進行を確認するために、水素添加反応によりエーテル部位の切断を行い、生成物の回収を試みた。現在反応生成物の構造を評価している。オレフィンメタセシス以外の反応も検討するため、アルデヒド基をもつベンゼン誘導体を合成し、これをナノグラフェンに導入する研究を進めている。

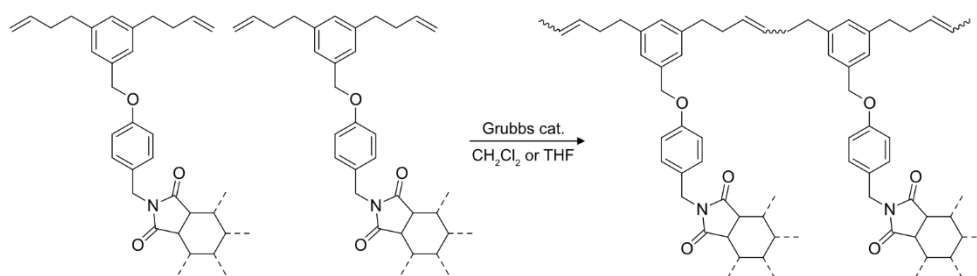


図 6. ナノグラフェンのエッジ上での反応 (ナノグラフェンは省略)

一連の検討により、ナノグラフェンのエッジ構造上での有機置換基同士の距離を推定することができ、その距離は約 8 Å 程度であることが確認された。この距離は、反応活性部位をもつ分子同士を近接距離に配列させ、それら同士を反応させるには都合の良い距離である。この検討により、ナノグラフェンの構造解析において励起子カップリング法が有効であるとの研究成果を得た。現在、オレフィンメタセシスおよびアルデヒド基とアミノ基間の動的共有結合を用いたエッジ上での反応と、最終目的である環状高分子の合成を進めている。

<引用文献>

- [1] R. Sekiya and T. Haino, *ChemPhysChem*, **2022**, *23*, e202200311.
- [2] R. Sekiya and T. Haino, *Chem. Rec.*, **2022**, *22*, e202100257.
- [3] R. Sekiya and T. Haino, *Chem. Eur. J.*, **2021**, *27*, 187-199.
- [4] R. Sekiya, and T. Haino, *Chem. Asian J.*, **2020**, *15*, 2316-2328.
- [5] S. Takahashi, R. Sekiya, T. Haino, *ChemPhysChem*, **2023**, *24*, e202300066.
- [6] S. Takahashi, R. Sekiya, T. Haino, *ChemPhysChem*, **2023**, *24*, e202200465.
- [7] S. Arimura, I. Matsumoto, S. Nishitani, R. Sekiya, T. Haino, *Chem. Asian J.*, **2023**, *18*, e202300126.
- [8] S. Nishitani, R. Sekiya, T. Haino, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*, 669-673.
- [9] S. Nishitani, R. Sekiya, I. Matsumoto, T. Haino, *Chem. Lett.*, **2021**, *50*, 664-667.
- [10] R. Sekiya, Y. Uemura, H. Murakami, T. Haino, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 5619-5623.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9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 Nishitani Shohei, Sekiya Ryo, Matsumoto Ikuya, Haino Takeharu	4. 巻 50
2. 論文標題 Blueish-white-light-emitting Nanographenes Developed by Pd-catalyzed Suzuki-Miyaura Cross Coupling Reactions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 664 ~ 667
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200844	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 Matsumoto Ikuya, Sekiya Ryo, Haino Takeharu	4. 巻 94
2. 論文標題 Nanographenes from Distinct Carbon Sources	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1394 ~ 1399
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20200381	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 Harada Kentaro, Sekiya Ryo, Haino Takeharu	4. 巻 86
2. 論文標題 Folding and Unfolding of Acetoxy Group-Terminated Alkyl Chains Inside a Size-Regulable Hemicarcerand	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 4440 ~ 4447
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c02833	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 Matsumoto Ikuya, Sekiya Ryo, Haino Takeharu	4. 巻 60
2. 論文標題 Self Assembly of Nanographenes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 12706 ~ 12711
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202101992	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 Morie Masayuki, Sekiya Ryo, Haino Takeharu	4. 巻 94
2. 論文標題 Synthesis and Conformational Characteristics of Calix[4]arene Oligomers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 2792 ~ 2799
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20210287	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 Haino Takeharu, Sekiya Ryo, Harada Kentaro, Nitta Natsumi	4. 巻 33
2. 論文標題 Resorcinarene-Based Supramolecular Capsules: Supramolecular Functions and Applications	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Synlett	6. 最初と最後の頁 518 ~ 530
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1055/a-1679-8141	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 Sekiya Ryo, Haino Takeharu	4. 巻 22
2. 論文標題 Nanographene - A Scaffold of Two Dimensional Materials	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Chemical Record	6. 最初と最後の頁 e202100257
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/tcr.202100257	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 Matsumoto Ikuya, Sekiya Ryo, Fukui Hiroji, Sun Ren De, Haino Takeharu	4. 巻 61
2. 論文標題 Electrochromism of Nanographenes in the Near Infrared Region	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202200291
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202200291	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 Sekiya Ryo, Haino Takeharu	4. 巻 79
2. 論文標題 Chemical Modification of Nanographenes and Their Functions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan	6. 最初と最後の頁 743 ~ 754
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5059/yukigoseikyokaishi.79.743	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17件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 松本育也・関谷亮・灰野岳晴
2. 発表標題 酸化分解によって与えられたナノグラフェンの自己集合
3. 学会等名 第14回有機 電子系シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森江将之・関谷亮・灰野岳晴
2. 発表標題 カリックス[4]アレーンの自己集合により形成される三重らせんホスト分子の水におけるゲスト認識
3. 学会等名 日本化学会第101回春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松本育也・関谷亮・灰野岳晴
2. 発表標題 長鎖アルキル基を有するナノグラフェンの自己集合挙動
3. 学会等名 日本化学会第101回春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 原田健太郎・関谷亮・灰野岳晴
2. 発表標題 大きさを制御可能な内部空孔を有するキャピタンドを基にしたヘミカルセランドの合成と分子認識
3. 学会等名 日本化学会第101回春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森江将之・関谷亮・灰野岳晴
2. 発表標題 カリックス[4]アレーンと金属イオンの自己集合により形成される三重らせんホスト分子の水中におけるゲスト包接挙動
3. 学会等名 第18回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 原田健太郎・関谷亮・灰野岳晴
2. 発表標題 キャピタンドを基にしたヘミカルセランドの合成と分子認識
3. 学会等名 第18回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 関谷亮、松本育也、灰野岳晴
2. 発表標題 ナノグラフェンの化学修飾と自己集合
3. 学会等名 第37回有機合成化学セミナー
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高橋周作・関谷亮・灰野岳晴
2. 発表標題 金属ナノ粒子で修飾した脂溶性ナノグラフェンの開発
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森江将之・関谷亮・灰野岳晴
2. 発表標題 カリックス[4]アレーンオリゴマーの配座構造の制御
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 原田健太郎・関谷亮・灰野岳晴
2. 発表標題 キャビタンドを基にしたヘミカルセランドの合成とアロステリックな分子認識
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松本育也・関谷亮・灰野岳晴
2. 発表標題 長鎖アルキル基を導入したナノグラフェンの自己集合挙動
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森江将之, 関谷亮, 灰野岳晴
2. 発表標題 カリックス[4]アレーンの自己集合により形成される水溶性三重らせん宿主分子の協同的ゲスト包接
3. 学会等名 モレキュラーキラリティー2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 原田健太郎, 関谷亮, 灰野岳晴
2. 発表標題 キラル空間を有する金属配位型レゾルシンアレーンカプセルの合成
3. 学会等名 モレキュラーキラリティー2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shunsaku Takahashi, Ryo Sekiya, and Takeharu Haino
2. 発表標題 Development of Metal Nanoparticles Doped Nanographenes
3. 学会等名 The 18th Nano Bio Info Chemistry Symposium (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 原田健太郎, 関谷亮, 灰野岳晴
2. 発表標題 キラルな包接空間を有する金属配位型レゾルシンアレーンカプセルの合成とキラル光学特性
3. 学会等名 日本化学会第102回春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松本育也, 関谷亮, 中壽賀章, 福井弘司, 孫仁徳, 灰野岳晴
2. 発表標題 トリフェニルアミンを導入したナノグラフェンの合成と近赤外調光性能
3. 学会等名 日本化学会第102回春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 森江将之, 関谷亮, 灰野岳晴
2. 発表標題 カリックス[4]アレーンの自己集合により形成される三重らせんホスト分子の水における協同的ゲスト包接
3. 学会等名 日本化学会第102回春季年会
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