

令和 6 年 5 月 1 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14677

研究課題名（和文）難溶機能性高分子の合成および異種材料とのハイブリッド化

研究課題名（英文）Synthesis and Material Hybridization of Poorly Soluble Functional Molecules

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） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、有機溶媒への溶解性が低く、取り扱いにくい機能性高分子の効率的合成とユニークな応用展開を目指す研究である。独自で開発した dendrimer 担持法を用いることで、ポリチオフェンやポリパラフェニレンやポリフルオレンなど多様な難溶機能性高分子を合成することができた。また、ポリチオフェン骨格を異種材料にハイブリッド化させることで、電気伝導性材料がハイブリッドした新奇物質を創出することにも成功した。これらの成果を通して、新たな dendrimer の構造の検討へと研究が発展し、それにより高い水溶性をもつポリチオフェンや広範な溶媒への溶解性を示すポリチオフェンなど新たな物質群を合成することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、難溶の機能性高分子の合成法を開発するという挑戦的な課題である。達成したことにより、本研究で合成した高分子のみならず、様々な難溶性高分子の合成の可能性が広がった。また、合成するのみならず、その応用展開をも拓いたことで多くの学術領域の発展に寄与すると考えている。特に、生物学への応用は、難溶性高分子にはない応用分野であったことから、それを切り拓いた研究であるといえる。広範な種類の溶媒への高い溶解性をもちポリチオフェンは、伝導性材料として様々な応用を行う際に強力な特性を有すると期待されるほか、水溶性ポリチオフェンを用いたバイオテクノロジーへの応用が高く期待できる。

研究成果の概要（英文）：This research aims at efficient synthesis and unique application of functional polymers that are difficult to handle due to their low solubility in organic solvents. By using our originally developed dendrimer-supported method, we were able to synthesize a variety of insoluble functional polymers such as polythiophene, poly(paraphenylene), and poly(fluorene). In addition, by hybridizing the polythiophene moiety with different materials, we have succeeded in creating novel materials with hybridized electrical conductive materials. Through these results, our research has developed into the investigation of new dendrimer structures, which has led to the synthesis of new materials such as highly water-soluble polythiophenes and polythiophenes that exhibit solubility in a wide range of solvents.

研究分野：有機化学

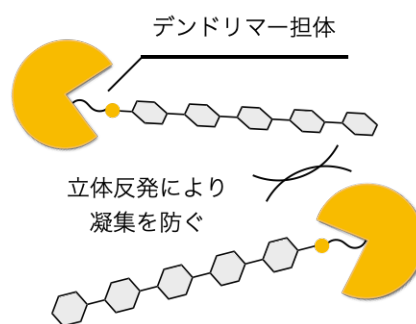
キーワード： dendrimer 高分子 機能性分子 材料 水溶性材料 ハイブリッド

## 1. 研究開始当初の背景

現代の科学産業において、多くの分子合成や性質評価、材料創製は溶液状態で行われる。そのため分子の溶解性は、その合成可能性や有用性に大きな影響を与えるパラメータとなる。溶質分子間で働く分子間力が大きい場合、溶媒中で溶解せず固体(凝集体)が形成される。特に高分子では溶解度を超えると、分子サイズの大きさに起因して巨大な凝集体を形成し、溶液中での分子変換や解析が困難となる。解決法としてこれまで、多数の溶解性置換基で修飾する手法や固体状態で高分子を合成するアプローチが用いられてきたが、置換基による望まない物性変化や固体反応の低効率性が問題とされていた。また、溶解性を考慮することで分子デザインに制限が生じることも課題であった。 $\pi$ 共役系高分子では、無修飾のもの性質は理論的に予測されているものの実験的に明らかにされておらず、100年以上の学術的問いである。難溶性高分子は未開拓構造の宝庫であり新たな機能性分子である可能性を秘めている。望みの構造のものを自在に合成・応用する技術が求められている。

## 2. 研究の目的

本研究では難溶の機能性高分子の合成を行い、その性質を明らかにする。また、他の材料とのハイブリッド化を行い、真に未踏な物質群へと展開することを目的とした。汎用性・確実性の高い反応を活用するには、標的分子を溶液として取り扱えることが理想である。そこで、望みのタイミングで容易に切離可能な修飾基を、標的分子に対し必要最低数で導入することとした。多様な分子設計が可能であり三次元に広がる巨大構造を簡便に構築することができることから、修飾基として dendrimer を用いることとした。Dendrimer は中心(コア)と側鎖部分(デンドロン)から成り、コアからデンドロンの末端に向けて規則的に分枝した樹状構造を有する。巨大 dendrimer の一部に難溶性高分子鎖が連結した分子を合成することができれば、Dendrimer 間で働く立体反発を活かして凝集を防げるのではないかと考えた。Dendrimer 修飾基とは容易に分離できる設計にすれば、難溶性高分子鎖そのものを得るだけでなく、生体分子や無機材料に”繋ぎかえる”こともできると期待され、これまでにないハイブリッド材料を創製することができる。Dendrimer は1984年に Tomalia らにより合成されて以後、合成化学のみならず医薬分野や電子材料でも利用されてきた高分子である。一方で、難溶性分子を合成・応用するための担体として設計・活用された例はない。本研究はこれまで不可能とされていた難溶性高分子の合成と応用を数多く実現するのみでなく、Dendrimer 分子の新しい活用法の提起にもなると期待できる。

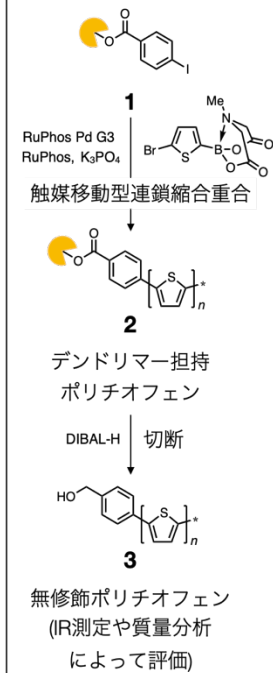
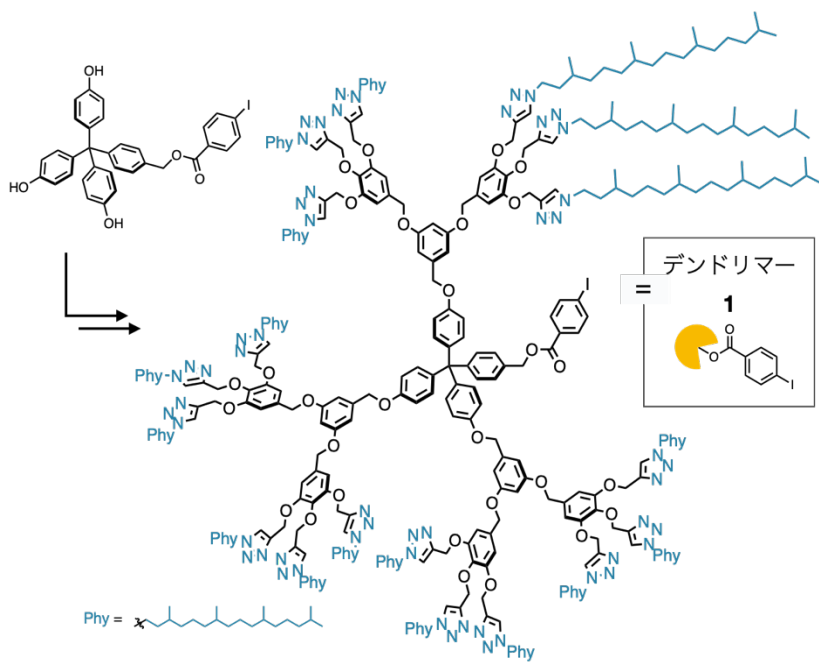


## 3. 研究の方法

以下の計画で研究を行うことで、目的達成を目指した。

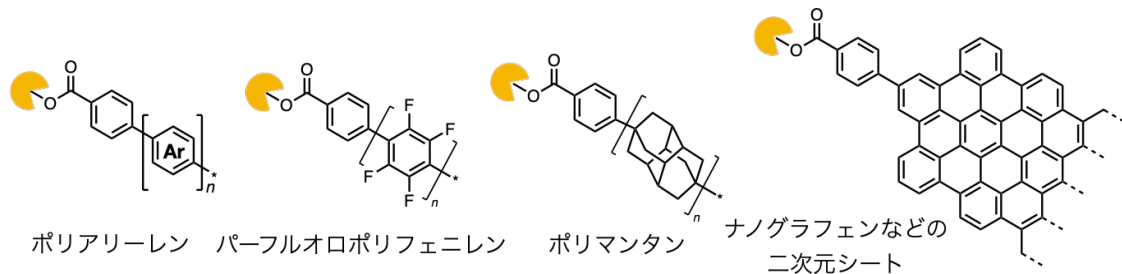
### 1. デンドリマー担体の合成およびポリチオフェンの合成

ポリチオフェンに代表される導電性ポリアリーレン類は、導入された多数の修飾基による熱安定性や導電性の低下が課題とされてきた。本研究でははじめに、可溶性担体を用いたポリチオフェンの合成を行う。そこで、Dendrimer **1** を設計した。**1** はテトラアリールメタン骨格をコアにもち、三次元に広がった構造となる。またデンドロン部分の末端には分岐型長鎖アルキル鎖を導入し、立体障害を最大化することを狙った。末端部分は dendrimer 合成の最終段階に Huisgen 環化反応を用いて導入する設計であるため、標的高分子や用途に合わせて導入ユニットを変更することができる。既知の dendrimer 合成に倣って **1** を合成し、そのハロアリーレン部位を起点にポリチオフェン合成を行う。横澤らによって開発された触媒移動型連鎖縮合重合(*JACS* **2006**, *128*, 16012.)によってポリチオフェン鎖を伸長させ、Dendrimer 担持ポリチオフェン **2** を得る。無修飾ポリチオフェンは  $n=6$  以上になると難溶性となることが知られているが、**1** によって可溶化された状態ではより長鎖のポリマーが得られると期待される。また **2** の dendrimer を切り離し、難溶性の無修飾ポリチオフェン **3** が得る。**2** および **3** の NMR スペクトルや光物性、酸化還元挙動を調査することで、性質を明らかにする。



## 2. 多様な難溶性高分子の精密合成

計画1で得られた知見をもとに、難溶性ゆえに合成未達成であった分子群を合成し、本手法の適用範囲を拡大する。触媒移動型連鎖縮合重合により、有機電子材料として期待されるポリパラフェニレンや共重合体などを合成する。また、テトラフルオロフェニレンユニットを伸長させて新奇フッ素樹脂となる得るパーフルオロポリパラフェニレンや、一次元のナノダイヤモンドであるポリマンタン、ナノグラフェンに代表される難溶性二次元シートを合成する。これらのオリゴマーは、既知の反応によって得られる。本研究の手法を組み合わせれば、未踏の難溶性高分子として得られると期待できる。基質や反応条件に依存して、適した dendritic 構造が異なる可能性がある。1が収束型合成で得られることを利用し、目的に合った dendritic を合成・適用する。



## 3. 異種材料とのハイブリッド化

dendritic 1 は、エステル部位の反応によって難溶性高分子と分離することができる。これを活かし、難溶性高分子を他の物質に交換連結もしくは担持させ、新たなハイブリッド材料を創製し、応用化に繋げる。生物学的応用の実現を指向し、まず Huisgen 環化反応によって 1 の dendritic 部位に PEG 鎖を導入し、新たに親水性 dendritic を合成する。その上で難溶性高分子鎖を伸長させることで、親水性の難溶性高分子を合成することができる。反応性残基を有するタンパク質と親水性 dendritic 担持芳香環ポリマーを反応させ、芳香環ポリマー担持タンパク質を合成する。ポリチオフェンやポリパラフェニレンなどはドーピングにより半導体性となるため、新たな半導体性タンパク質を創り細胞の膜電位計測などへの生物学的応用へと繋げたい。また、難溶性高分子を繊維や無機材料、金属基板などに結合させ、ハイブリッド材料を創製する。

## 4. 研究成果

計画通り、dendritic 担体の合成を行い、その上で触媒移動型連鎖縮合重合を行うことで主鎖無修飾のポリチオフェンを合成した。有機溶媒への高い溶解性を活かし、光学的特性などの性質解明を行うこともできた。また、有機電子材料として期待されるポリパラフェニレンや共重合体などの合成にも成功した。これにより、dendritic 担持合成法が汎用的に様々な主鎖無修飾の芳香族ポリマーの合成に有用であることを示した。異種材料とのハイブリッド化に関しては、HSA などのタンパク質やシリカゲルなどの無機材料へのハイブリッド化を行った。その他の材料とのハイブリッド化に関してはまだ実施できていないものの、実現可能性は高いと考えている。また、異種材料との計画にもあるように様々な末端構造をもつ dendritic を合成すること

にも成功した。中でも、アンモニウム塩を末端構造に有する dendrimer を担持させた主鎖無修飾ポリチオフェンは水溶性であることがわかり、バイオロジー応用に優れた担体であることが期待される。PEG 鎖を導入することで水溶性を付与することを計画していたが、アンモニウム塩の導入によって実現したため、計画を変更してこの dendrimer を用いた応用展開を実施する予定である。また、今年度、様々な dendrimer を合成したことで低極性から高極性まで幅広い溶媒に対してポリチオフェンを溶解させることのできる dendrimer を見出した。その溶解挙動に関して、MD 計算などを用いて解析を行い dendrimer 末端構造がポリチオフェンの溶解性に与える影響についての知見を得た。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Shusei Fujiki, Kazuma Amaike, Akiko Yagi, Kenichiro Itami	4. 巻 13
2. 論文標題 Synthesis, properties, and material hybridization of bare aromatic polymers enabled by dendrimer support	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 5358
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41467-022-33100-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	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 2件）

1. 発表者名 Tomoya Nakagomi, Shusei Fujiki, Kazuma Amaike, Akiko Yagi, Kenichiro Itami
2. 発表標題 Dendrimer-Supported Synthesis and Application of Water-soluble Bare Polythiophenes
3. 学会等名 2023 International IRCCS-ILR-IRTG Symposium（国際学会）
4. 発表年 2023年～2024年

1. 発表者名 Tomoya Nakagomi, Shusei Fujiki, Kazuma Amaike, Akiko Yagi, Kenichiro Itami
2. 発表標題 Dendrimer-Supported Synthesis and Application of Water-soluble Bare Polythiophenes
3. 学会等名 IKCOC-15（国際学会）
4. 発表年 2023年～2024年

1. 発表者名 中込 智也, 藤木 秀成, 八木 亜樹子, 天池 一真, 伊丹 健一郎
2. 発表標題 生体応用を指向した両親媒性芳香族ポリマーの合成
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 藤木 秀成、天池 一真、八木 亜樹子、伊丹 健一郎
2. 発表標題 多様な溶媒に溶解する主骨格無修飾 共役分子の合成
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2022年～2023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
---------	---------