

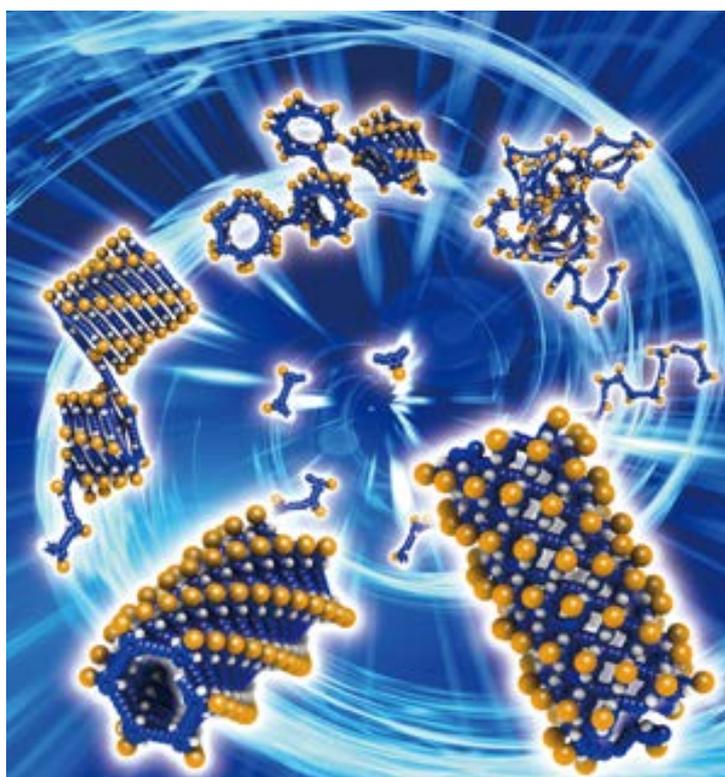


全く新しい有機ナノチューブの簡便な合成に成功 ～延ばして、巻いて、固めて、チューブの出来上がり～

ポイント

- 近年、さまざまな機能を付与できる有機分子で構成された筒状の有機ナノチューブに注目が集まっている。
- 今までの有機ナノチューブは構造的な脆弱性や合成の難しさなどの問題があった。
- 機械的強度や安定性などに優れた強固な共有結合でつながる有機ナノチューブの簡便な合成手法の開発に成功した。

JST 戦略的創造研究推進事業において、ERATO 伊丹分子ナノカーボンプロジェクト、名古屋大学 大学院理学研究科、名古屋大学 トランスフォーマティブ生命分子研究所 (WPI-ITbM) の伊丹 健一郎 教授、伊藤 英人 講師、前田 果歩 氏 (大学院生) らを中心とする名古屋大学の研究グループは、有機分子からなるカーボンナノチューブに似た筒状の構造体「有機ナノチューブ」を、簡単な有機化合物からわずか 2 段階で簡便に合成する新しい手法を開発しました。



有機ナノチューブは有機分子を基本骨格として筒状に組み合わせることで作られる新しいタイプの有機ナノ材料であり、カーボンナノチューブと異なる特性を示すナノチューブ構造体として近年大変注目されています。基本骨格の設計次第で半導体特性や導電性、分子認識、分子取り込み能といった機能を付与できるため、機能性材料としての応用が期待されています。特にカーボンナノチューブのようにチューブ全体が強固な共有結合でつながっている「共有結合性有機ナノチューブ」は、機械的強度や安定性の増加、光学物性や導電性などの向上が期待できるため魅力的です。しかし、これまで共有結合性有機ナノチューブの明確な合成手法は存在していませんでした。

研究グループは、アセチレン骨格^{注1)}を含みかつ自発的にらせんを形成できるらせん高分子を綿密に設計・合成し、らせん高分子に光を照射するだけで一挙に架橋共有結合^{注2)}を構築して共有結合性有機ナノチューブをつくることに成功しました。「helix-tube法」と名付けられた新手法はらせん高分子の合成と光架橋反応のわずか2段階で簡便に共有結合性有機ナノチューブを合成することができます。

本手法を用いることにより、様々な骨格・機能をもつ有機ナノチューブ群を簡便に創製することが可能であるため、分子認識材料や導電性材料などへの応用が期待できます。

本研究は、JST-ERATO伊丹分子ナノカーボンプロジェクトの洪流 博士、西原 大志 特任助教、宮内 雄平 准教授、名古屋大学 大学院工学研究科の八島 栄次 教授、逢坂 直樹 講師、名古屋大学 大学院理学研究科の北浦 良 准教授、中西 勇介 博士と共同で行ったものです。

本研究成果は、2016年8月4日（米国東部時間）発行のアメリカ化学会誌「Journal of American Chemical Society誌」のオンライン速報版で公開されました。

本成果は、以下の事業・研究領域・研究課題によって得られました。

有機合成化学協会昭和電工研究企画賞研究課題

研究プロジェクト：「革新的有機ナノチューブ合成と機能創出」

研究代表：伊藤 英人（名古屋大学 教養教育院 講師）

研究期間：平成28年4月～平成30年3月

戦略的創造研究推進事業 総括実施型研究（ERATO）

研究プロジェクト：「伊丹分子ナノカーボンプロジェクト」

研究総括：伊丹 健一郎（名古屋大学 大学院理学研究科・トランスフォーマティブ生命分子研究所 教授）

研究期間：平成25年10月～平成31年3月

また本成果の一部は以下の事業による支援を受けて行われました。

日本学術振興会 科学研究費補助金 若手研究B (No. 26810057)

文部科学省 科学研究費補助金 新学術領域研究「原子層科学」(No. 16H00907)

<研究の背景と経緯>

近年、金属有機構造体 (Metal Organic Frameworks: MOF) や共有結合性有機構造体 (Covalent Organic Framework: COF) といった多孔性の物質群が注目を集めています。その中で、有機分子から構成され筒状の構造体である有機ナノチューブ (Organic Nanotube: ONT) は、合成の難しさがネックになっているものの、機能性材料としての破格のポテンシャルに期待が集まっています。例えば、ナノメートルサイズの筒状空孔を持ち、導電性や発光特性などがあることから、分子認識材料や生体膜のイオンチャンネル、導電性材料などへの応用が期待されています。これまでに報告されている有機ナノチューブには、両親媒性の有機分子^{注3)} が自発的に集まり構造を生み出す機能を利用して合成されたものや、扇状分子・環状分子を筒状に積み重ねて合成されたものなどがあります (図1)。しかしこれらは、水素結合や芳香環の π - π 相互作用など結合力の弱い相互作用でチューブ構造を維持しているため、構造的な脆弱性などの問題がありました。このため、カーボンナノチューブのようにチューブ構造全体を規則的に共有結合で架橋した有機ナノチューブ、いわゆる「共有結合性有機ナノチューブ (covalent ONT)」が合成できれば、より剛直で堅牢な有機ナノチューブの創製が可能となり、導電性や光学特性などの向上も期待できるため大変魅力的です (図2)。しかし、架橋共有結合を有する covalent ONT を合成することは非常に困難であり、今まで明確な合成手法が存在していませんでした。

<研究の内容>

今回、伊藤講師、伊丹教授らの研究グループは、明確な合成手法が存在しなかった共有結合性有機ナノチューブを簡便に合成する新規合成手法「helix-tube法」を開発しました (図3)。この手法は、小さな有機分子かららせん高分子を合成し、らせん高分子の骨格内で光架橋反応を進行させることで、簡便に共有結合性有機ナノチューブを合成するという発想に基づいています。

同グループはまず始めに、らせん高分子として、2つのアセチレン骨格がベンゼン環のメタ位^{注4)} で繋がった高分子「ポリメタフェニレンジエチニレン (poly-PDE)」を設計・合成しました (図4)。poly-PDEの側鎖には水素結合によってらせん形成を促すアミド基や有機溶媒への溶解性を向上させるオリゴエチレングリコール鎖、キラルらせん^{注5)} 形成を誘起する不斉炭素中心^{注6)} が導入されており、これらの分子設計によって、poly-PDEがクロロホルム中でらせん構造を形成していることが各種分光学的測定法、原子間力顕微鏡、広角X線回折測定などによって確かめられました。次に、らせん状態のpoly-PDEに水銀灯などによる光照射を行うことで、狙い通り一挙に架橋共有結合が形成され、covalent ONTができあがることを突き止めました。この反応は、ジアセチレン分子^{注7)} が結晶固体中で光照射によって起こすトポケミカル重合^{注8)} の一種です。今回の報告により、小さな有機分子を「伸ばして、巻いて、固める」という極めて直感的で汎用性の高い方法が確立されました。

合成された covalent ONT について、ラマン分光分析や紫外可視吸収測定などを行ったところ、らせん高分子全体にわたって、強固な結合性を有する架橋共役エンイン構造 (図5構造式の赤色部分) が構築されたことが明らかになりました。さらに透過型電子顕微鏡によって、合成された covalent ONT は共有結合性有機ナノチューブ

ブ様の構造体であることが観察されました。

<今後の展開>

本研究により、これまで明確な合成方法が存在しなかった共有結合性有機ナノチューブを簡便に合成することができるようになりました。今後はさまざまな芳香環ユニットを組み込むことによって多様なチューブ径や機能をもつ共有結合性有機ナノチューブを創製することが可能になり、多様な有機ナノ材料への応用が期待できます。

<参考図>

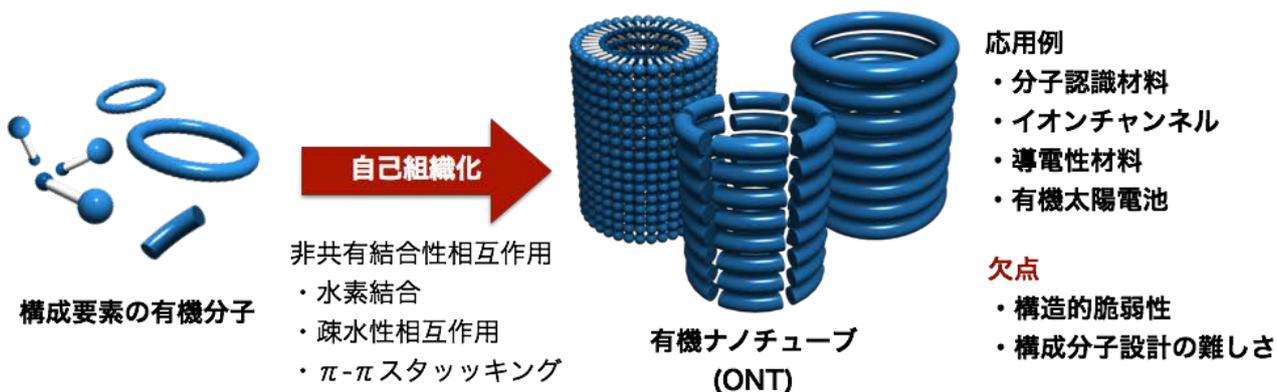


図1 有機ナノチューブの一般的合成法とその特徴

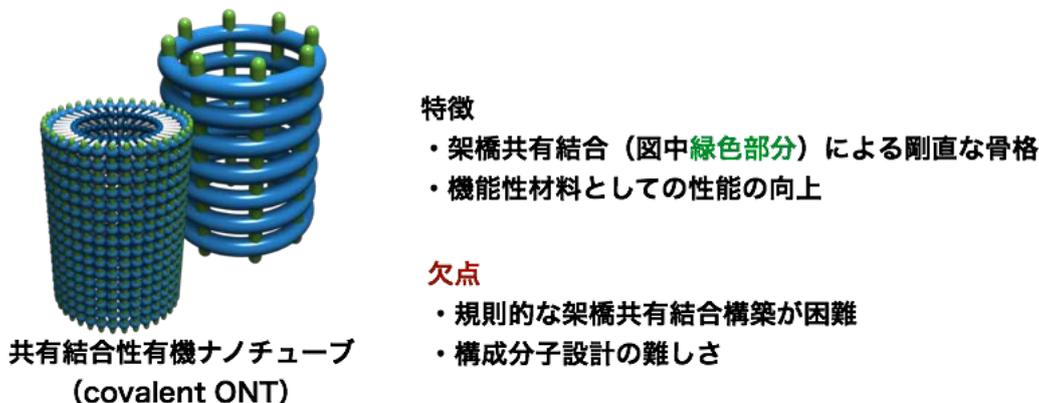


図2 共有結合性有機ナノチューブの特徴



図3 本研究で開発した共有結合性有機ナノチューブの新合成手法「helix-to-tube 法」の概要

有機分子の重合によって高分子を合成するとともに自発的ならせん形成を行い、光架橋反応によってらせん高分子鎖間を共有結合で架橋する

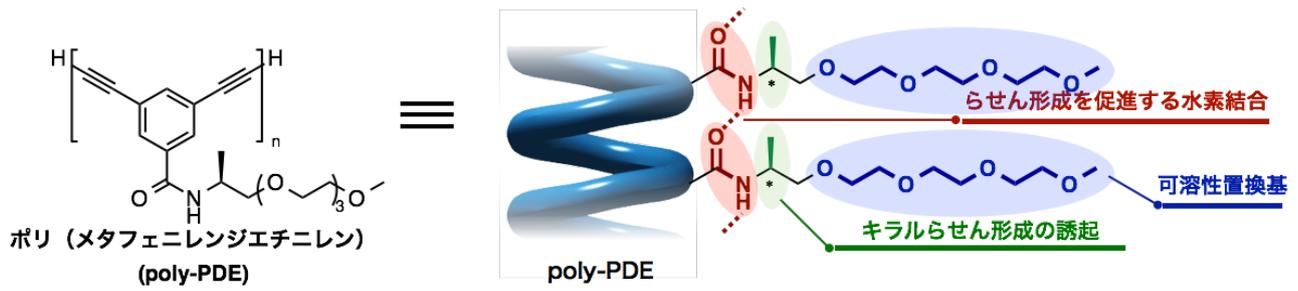


図4 自発的にらせんを形成するらせん高分子 poly-PDE の設計

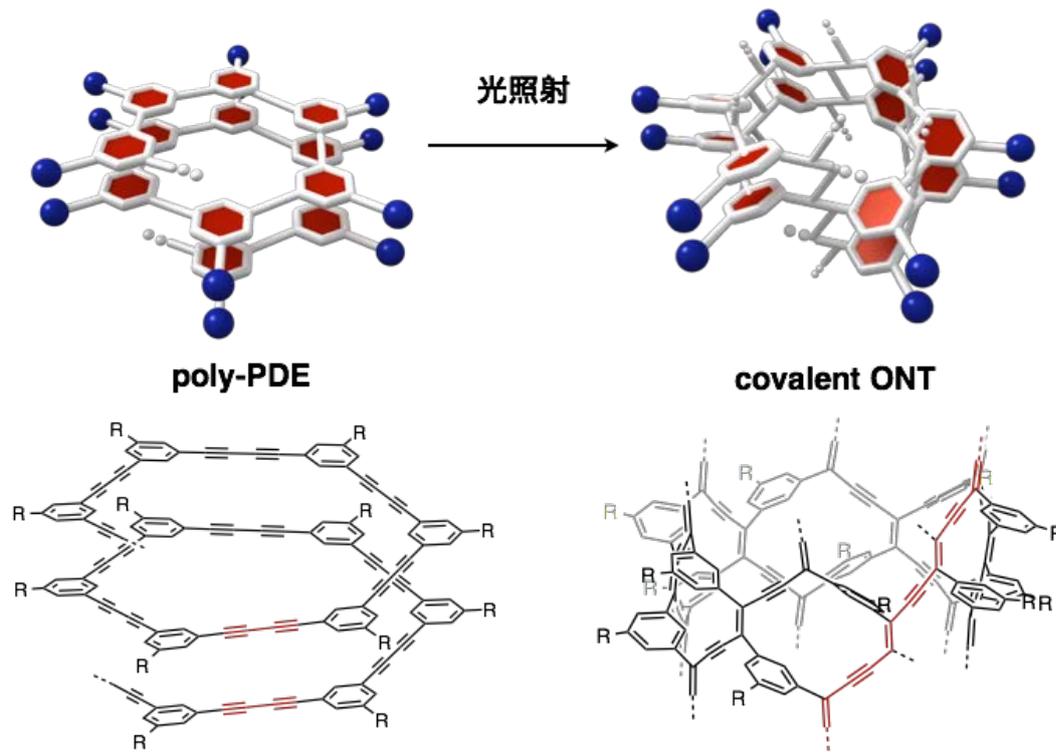


図5 光照射による共有結合性有機ナノチューブの合成

ジアセチレン (左下赤線部分) 同士のトポケミカル重合により強固な架橋共役エンイン構造 (右下赤線部分) が構築される

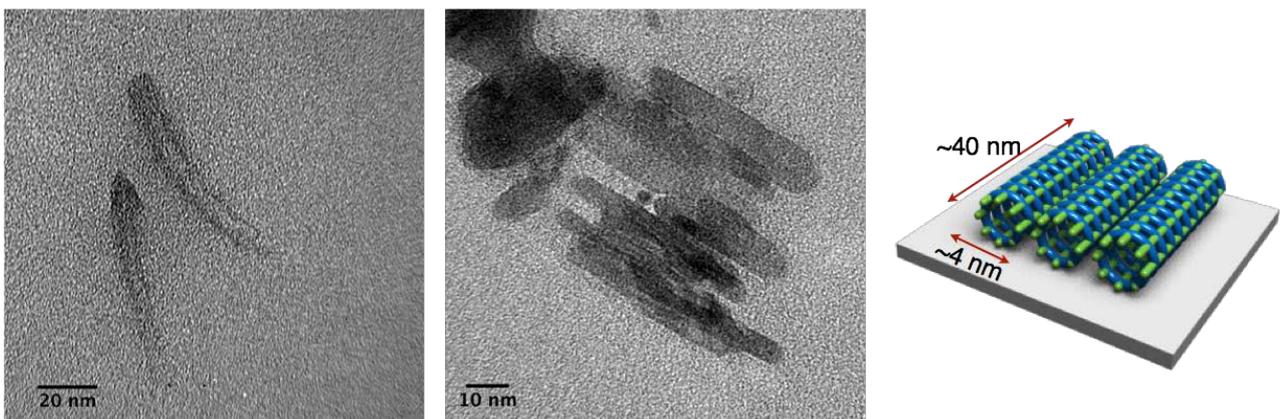


図6 共有結合性有機ナノチューブの透過型電子顕微鏡による観察

<用語解説>

注1) アセチレン骨格

炭素-炭素間で三重結合を1つもつ骨格

注2) 架橋共有結合

分子間または分子内を架橋する共有結合

注3) 両親媒性の有機分子

親水性と親油性を示す構造を併せもつ有機分子

注4) メタ位

ベンゼン環の1つの炭素原子から数えて3つ目の炭素原子の位置

注5) キラルらせん

右巻きあるいは左巻きいずれか片方の巻き方をしているらせん

注6) 不斉炭素中心

結合する4つの原子団が全て異なる炭素

注7) ジアセチレン分子

アセチレンが2つ連結した骨格を有する分子

注8) トポケミカル重合

固相反応において、原系と生成系の結晶構造の対称性を保持したまま進行する重合反応

<論文タイトル>

“Construction of Covalent Organic Nanotubes by Light-induced Cross-linking of Diacetylene-based Helical Polymers”

(ジアセチレン骨格を含むらせん高分子の光架橋反応による共有結合性有機ナノチューブの合成)

doi: 10. 1021/jacs. 6b05582

Kaho Maeda, Liu Hong, Taishi Nishihara, Yusuke Nakanishi, Yuhei Miyauchi, Ryo Kitaura, Naoki Ousaka, Eiji Yashima, Hideto Ito, Kenichiro Itami

(前田 果歩、洪流、西原 大志、中西 勇介、宮内 雄平、北浦 良、逢坂 直樹、八島 栄次、伊藤 英人、伊丹 健一郎)