

『主鎖むき出し』の芳香族ポリマーの合成に成功 ～長年の難溶性問題を解決～

【ポイント】

- ・ 主鎖がむき出しとなった芳香族ポリマー^{注1)}を溶液中で合成する方法論を開発。
- ・ 独自で設計したデンドリマー^{注2)}を担体^{注3)}に用い、様々な難溶性芳香族ポリマーを合成。
- ・ 溶液中での性質解明を行い、無機材料や生体材料とのハイブリッドを創製した。

【研究概要】

国立大学法人東海国立大学機構 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、八木 亜樹子 特任准教授、藤木 秀成 博士 後期課程学生らは、新材料の創製に寄与しうるポリマー主鎖^{注4)}が修飾基で置換されていない「主鎖がむき出し」の芳香族ポリマーの合成に成功しました。

ポリチオフェンやポリパラフェニレンなどの芳香族ポリマーは、様々な有機電子材料として活用されている機能性高分子です。それらは有機溶媒に対する溶解性が極めて低いため、一般的に長鎖アルキル基やアルコキシ基などの修飾基が多数導入された状態で合成されます。修飾基は分子の機能発現に重要な役割を担う一方で、望まない物性変化をもたらすこともあり、修飾基をもたない芳香族ポリマーを合成する一般的手法の開発が求められていました。また、そのような芳香族ポリマーの有する性質や応用にも興味をもたれていました。

本研究では、デンドリマーという樹状分子を担体として用い、デンドリマー中心部を起点に触媒移動型連鎖重合^{注5)}を行うことで、様々な難溶性芳香族ポリマーを合成しました。本手法では、巨大なデンドリマーが芳香族ポリマーの近接と凝集を阻害することで、溶液中での合成や性質評価が可能になったと考えられます。また、デンドリマーからポリマー鎖を切断し無機材料や生体材料へとポリマー鎖を繋ぎ換えることで、新たなハイブリッド物質を創製することにも成功しました。これにより、芳香族ポリマーの化学を進展させ、新材料の創製につながると期待されます。

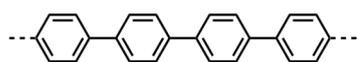
本研究成果は、2022年9月16日午後6時(日本時間)付イギリス科学誌「Nature Communications」のオンライン速報版に掲載されました。



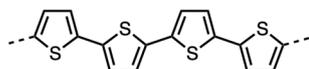
【研究背景】

ポリチオフェンやポリパラフェニレンなどの芳香族ポリマーは、有機電子材料として活用されている機能性高分子です(図1)。それらの性質は分子構造に大きく依存するため、精密合成法の開発が長く取り組まれてきました。一方でそれらは、多数の芳香環からなる巨大構造をとるため分子間での相互作用が強く働き、溶液中において凝集しやすく溶けにくいという性質があります。その性質により、精密合成や応用展開、ポリマー主鎖が本来有する性質の評価が阻まれていました。難溶性芳香族ポリマーは、一般的にはポリマー主鎖に対してアルキル基やアルコキシ基などの修飾基を多数導入することで合成されます。修飾基はポリマー鎖の溶解性を向上させ機能を付与させる効果もある一方で、合成を多段階化させることや望まない物性変化をもたらすことがあり、問題とされています。そのため、多数の修飾基の導入を必要としない合成法の開発が長年求められていました。また、修飾基をもたない芳香族ポリマーを溶液中で合成できれば、それらの未だ知られていない性質を調査できるほか、多様な応用展開を実施できると期待されます。

"本来の" 芳香族ポリマーの構造



ポリパラフェニレン

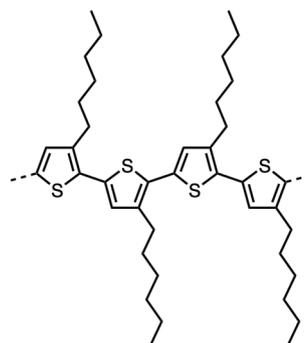


ポリチオフェン

従来の解決法
多数の修飾基導入



密に修飾された芳香族ポリマーの構造



- 100年以上前からの合成標的
- 一般的に溶解性が低い
= 変換や解析が困難

- 溶解性が向上し、取り扱いが容易
- 望まない物性の変化が起こる場合がある

図1：代表的な芳香族ポリマーであるポリパラフェニレンおよびポリチオフェンの構造（左）。主鎖に多数の修飾基が導入された可溶性の芳香族ポリマー（右）。

【研究の内容】

研究グループは、従来では困難であった「主鎖がむき出し」の芳香族ポリマーの合成に成功しました。また、合成したポリマーの溶液中での性質を調査したほか、無機材料や生体材料に結合させることで新たなハイブリッド物質を創りました。本研究の合成法は、難溶性であっても溶液中での挙動調査や分子変換が可能になることから、芳香族ポリマーのもつ難溶性問題の解決の一つとなり、芳香族ポリマーの化学を進展させる画期的な成果であると言えます。

難溶性の芳香族ポリマーを溶液中で取り扱うためには、それらの凝集を防ぐ仕掛けが必要になります。そこで、樹状分子である dendrimer に着目しました。dendrimer は巨大な三次元構造をもち、多様な分野で長く活用されてきた歴史をもつ分子です。その分子の構成要素を選んで合成することで、様々な機能を付与することができます。研究グループは、dendrimer のコアと呼ばれる部分で目的の芳香族ポリマーを合成することができれば、dendrimer 骨格が「傘」のように振る舞うことで芳香族ポリマー間の距離を離し、その凝集を防ぐことができるのではないかと考えました（図2）。

そこで、過去の合成法を参考に、独自に分子設計を行った dendrimer を合成し、そのコア部分において触媒移動型連鎖重合を行うことで、芳香族ポリマーの合成を行いました（図3）。その結果、芳香環が約17個連結したポリチオフェンや、ポリパラフェニレン、ポリフルオレンやブロック共重合体など、様々な芳香族ポリマーを合成することができました。また、得られた dendrimer を保持した芳香族ポリマーが汎用的な有機溶媒に溶ける性質を活かし、吸収蛍光の特性を調べました。その結果、主鎖骨格が本来有する電子的性質が反映された性質がスペクトルとして確認され、これは主鎖に多数の修飾基をもたないためであると考えられます。dendrimer を切り離すことのできる設計にしたため、芳香族ポリマーを合成したのちに dendrimer を切り離すことで難溶性芳香族ポリマーそのものを得ることもできました（図4）。さらに、dendrimer を保持した芳香族ポリマーをアミノシリカゲルと反応させることで、芳香族ポリ

マーが連結されたシリカゲルを合成したほか、ヒト血清アルブミン (HAS) と反応させることで芳香族ポリマーと HSA のハイブリッドタンパクを合成しました (図 5)。このことから、デンドリマーを保持した芳香族ポリマーは、無修飾の芳香族ポリマーを導入するための「試薬」としても活用可能であると言えます。

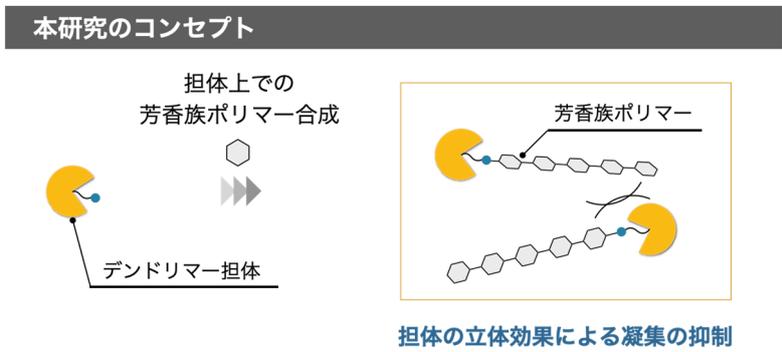
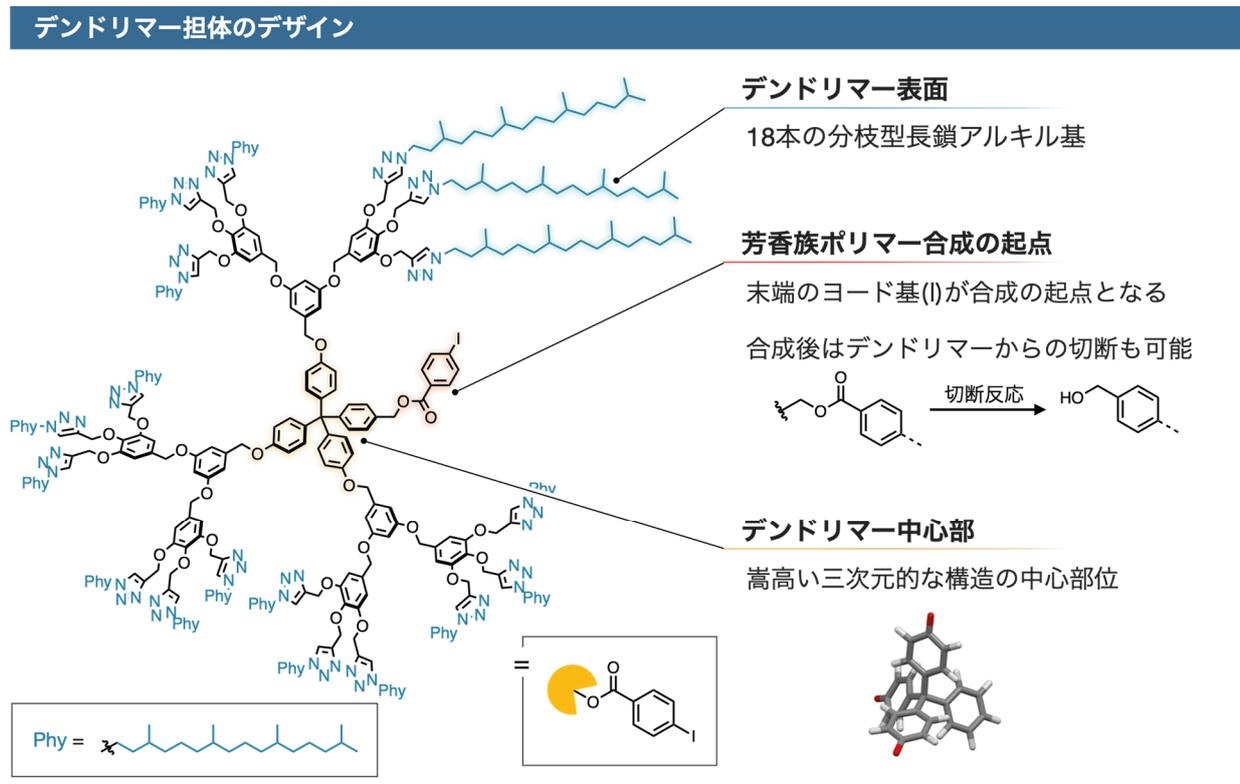
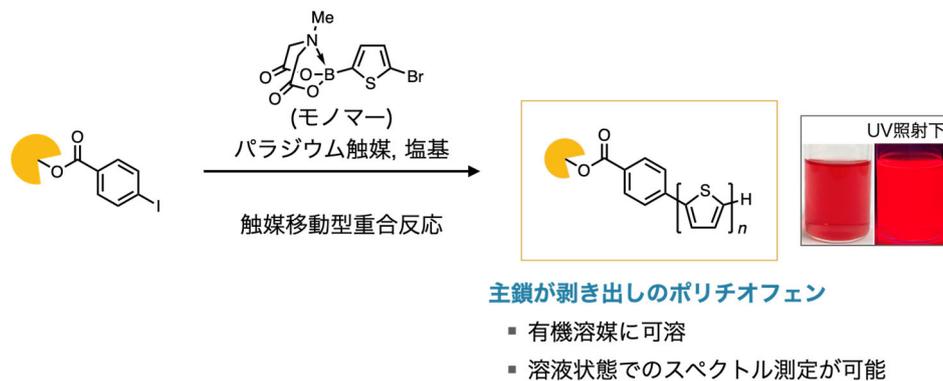


図 2：本研究のコンセプト。デンドリマーという巨大分子を担体に用いて、その上で難溶性分子の合成を行う。



デンドリマー担体上での芳香族ポリマー合成



合成された主鎖剥き出しの芳香族ポリマー (抜粋)

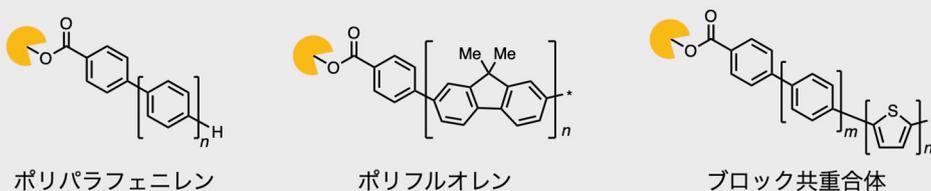


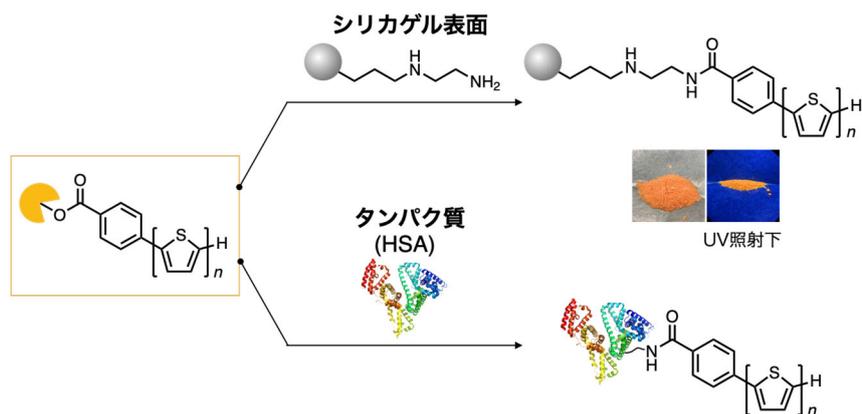
図 3 : 本研究で用いるデンドリマーの構造と設計指針(上)。デンドリマー上での重合反応によって、可溶性かつ主鎖がむき出しのポリチオフェンを得ることに成功(下)。また、ポリチオフェン以外の芳香族ポリマーも合成し、手法の一般性を証明した。

デンドリマー担体からの切断



1段階で完全に無修飾な芳香族ポリマーへの変換も可能

図 4 : 合成した芳香族ポリマー部位のデンドリマー担体からの切り離し。反応前は有機溶媒に可溶性な赤色固体であるが、反応後には種々の有機溶媒に不溶性な赤色固体が得られる。



シリカゲルとタンパク質へ主鎖剥き出しのポリチオフェンを連結させることに成功

合成困難な無修飾芳香族ポリマーを導入する試薬としての活用可能

図5：主鎖むき出しのポリチオフェン（左）と反応してできた芳香族ポリマーが連結されたシリカゲル（右上）、芳香族ポリマーとHSAのハイブリッドタンパク（右下）。

【今後の展開】

本研究は、 dendrimer を担体に用いることで、主鎖がむき出しの難溶性骨格であっても合成、性質評価、他の物質とのハイブリッド化を行うことができることを示し、難溶性分子の化学に新たな道を拓きました。また、本研究で創製したハイブリッド物質はこれまでにない新材料であり、芳香族ポリマーの多様な領域における活用を導くと期待されます。今後は、開発した方法論を活かしてさらに多様な分子合成を実現することや、そのハイブリッド物質を用いた新たな学理の確立が求められます。

【付記】

本成果は、以下の事業・共同利用研究施設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 特別推進研究 (JP19H05463)

研究プロジェクト：「未踏分子ナノカーボンの創製」

研究代表者：伊丹 健一郎

研究期間：2019年4月～2022年3月

日本学術振興会 科学研究費補助金 若手研究 (JP19K15537)

研究プロジェクト：「固相合成法による難溶性ナノカーボンの合成」

研究代表者：八木 亜樹子

研究期間：2019年4月～2022年3月

日本学術振興会 科学研究費補助金 若手研究 (JP22K14677)

研究プロジェクト：「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」

研究代表者：八木 亜樹子

研究期間：2022年4月～2024年3月

戦略的創造研究推進事業 (CREST) (JPMJCR19R1)

研究プロジェクト：「レドックスメカノケミストリーによる固体有機合成化学」

研究総括：伊藤 肇

主たる共同研究者：八木 亜樹子

研究期間：2022年4月～2024年3月

【用語説明】

注 1) 芳香族ポリマー :

ベンゼン環などの芳香環が連続して繋がった構造の高分子の総称。ベンゼン環が一直線に繋がったものは「ポリパラフェニレン」、チオフェン環からなるものは「ポリチオフェン」と呼ばれる芳香族ポリマーである。

注 2) デンドリマー :

規則的な分岐をもつ樹上構造分子の総称。

注 3) 担体 :

他の物質を固定する土台となる物質のこと。

注 4) ポリマー主鎖 :

ポリマーにおける最も長い一本鎖のことを指す。一方で、主鎖から分岐した部位は側鎖と呼ばれる。

注 5) 触媒移動型連鎖重合 :

芳香族ポリマーの合成に用いられる反応の一種。パラジウムなどの遷移金属触媒を用いて芳香環同士を繋げるカップリング反応が連続的に起こる。

【論文情報】

雑誌名 : 英国科学誌「Nature Communications」

論文タイトル : “Synthesis, properties, and material hybridization of bare aromatic polymers enabled by dendrimer support”

著者 : 藤木 秀成、天池 一真、八木 亜樹子*、伊丹健一郎* (*は責任著者、下線は本学関係者)

DOI: 10. 1038/s41467-022-33100-7

URL: <https://www.nature.com/articles/s41467-022-33100-7>

※ **【WPI-ITbM について】** (<http://www.itbm.nagoya-u.ac.jp>)

名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所 (ITbM) は、2012 年に文部科学省の世界トップレベル研究拠点プログラム (WPI) の 1 つとして採択されました。名古屋大学の強みであった合成化学、動植物科学、理論科学を融合させ、新たな学問領域であるストライガ、植物ケミカルバイオロジー研究、化学時間生物学 (ケミカルクロノバイオロジー) 研究、化学駆動型ライブイメージング研究などのフラッグシップ研究を進めています。ITbM では、精緻にデザインされた機能をもつ分子 (化合物) を用いて、これまで明らかにされていなかった生命機能の解明を目指すと共に、化学者と生物学者が隣り合わせになって融合研究を行う「ミックス・ラボ、ミックス・オフィス」で化学と生物学の融合領域研究を展開しています。「ミックス」をキーワードに、人々の思考、生活、行動を劇的に変えるトランスフォーマティブ分子の発見と開発を行い、社会が直面する環境問題、食料問題、医療技術の発展といったさまざまな課題に取り組んでいます。