

主論文の要約

論文題目: Dendrimer-supported Synthesis of Poorly Soluble π -Conjugated Molecules (デンドリマー担体を鍵とする難溶性 π 共役分子の合成)

氏名: 藤木秀成

論文要旨: 芳香族高分子やナノグラフェンに代表される π 共役分子は材料科学や生命科学などの多くの分野で活用されている分子群である。しかし、多くの π 共役分子は芳香環からなる平面性の高い分子構造に起因して分子間相互作用が強く働くため、溶媒中において凝集し難溶性となることが知られている。現在の有機合成化学における変換や解析は主に溶液状態で行われるため、これら難溶性 π 共役分子の精密な合成や液相での物性測定は困難であるとされてきた。この問題に対する解決法として、従来は π 共役分子の主骨格に多数のアルキル基やアルコキシ基などを修飾基として導入することによって凝集を抑制し、合成や取り扱いを容易にする手法が用いられてきた。しかし、多数の修飾基を導入することによって引き起こされる望まない物性変化や合成の多段階化が問題とされていた。この課題を解決するために申請者は、主骨格が剥き出しの π 共役分子を可溶な状態で合成する手法の開発に取り組んだ。具体的には、多数の規則的な分岐をもつ樹状構造分子であるデンドリマーを担体として用いてその上で難溶性 π 共役分子の合成を行うことで、デンドリマーの立体障害により π 共役分子の凝集を抑制するという合成手法を設計した。申請者は、単一の合成戦略によって多様な π 共役分子を主骨格無修飾の状態で作成し、水を含む様々な溶媒へと溶解させることで、主骨格無修飾の π 共役分子を合成・応用する際に必要となる

合成手法を確立した。本論文は以下の三章から構成される。

第一章では、デンドリマー担体を用いた主鎖無修飾芳香族高分子の合成を論じている。ポリリアルキルエーテル骨格からなり 18 本の分枝型長鎖アルキル基を有するデンドリマー担体独自に設計し、デンドリマー中心に導入されたヨウ化フェニレン部位を起点とした連鎖重合反応を行うことで主鎖無修飾のポリチオフェンを得ることに成功した。このポリチオフェンは主鎖が無修飾であるにも関わらずヘキサンやクロロホルムをはじめとする多くの有機溶媒に対して高い溶解性を有していることが明らかになったため、溶液状態での光物性も調査した。この主鎖が無修飾のポリチオフェンは、デンドリマー担体を切り離すことによって完全に無修飾のポリチオフェンへと一段階で誘導することも可能である。続いて、本手法の一般性を確かめるために、同様のデンドリマー担体を用いて合計で 5 種類の主鎖無修飾芳香族高分子の合成を達成し、それらの光物性に関しても明らかにした。本結果は、申請者によって提案されたデンドリマーを担体として用いる合成手法が芳香族高分子を主鎖無修飾の状態で作成するための一般的な手法となりうることを明確に示している。さらに申請者は、デンドリマーにエステル結合を介して連結された主鎖無修飾のポリチオフェン部位をシリカゲル表面やタンパク質へと共有結合的に移し替えることにも成功した。本実験結果は、デンドリマー担体上で合成された分子が、他の手法では合成が困難な難溶性芳香族高分子を望みの対象へと導入するための「試薬」として活用できる可能性を示しており、今後の難溶性芳香族高分子の応用展開に寄与する成果であるといえる。

第二章では、デンドリマー担体による主鎖無修飾ポリチオフェンの水溶化について論じている。無修飾の芳香族高分子は有機溶媒にすら難溶であるため、水溶性を付与するのは更に困難であるとされてきた。第一章で用いたデンドリマー担体は表面に多数の長鎖アルキル基を有しているため、低極性溶媒に対する高い溶解性を付与することができる一方で、高極性有機溶媒や水に対し

ては不溶である。そこで申請者は、第一章で開発したデンドリマー担体の表面に極性官能基を多数導入することによって、無修飾芳香族高分子の凝集を防ぎながら水溶化するという手法を提案した。実際に、デンドリマー表面に 18 個のカルバメート部位を有するデンドリマー担体を合成し、その上で連鎖重合反応による無修飾ポリチオフェンの合成を行った。それによって得られたデンドリマー連結ポリチオフェンは、主鎖が無修飾であるにも関わらず極微量のメタノールを添加した水溶液に対して可溶であることが明らかになった。さらにこの分子は、ヘキサンのような低極性溶媒から水までのあらゆる極性の溶媒に対して高い溶解性を有するという興味深い知見が得られた。本成果は、主鎖無修飾かつ水溶性のポリチオフェンを世界で初めて合成した例であるとともに、主骨格無修飾の難溶性 π 共役分子を水溶化させる際の有用なガイドラインとなりうる。

第三章では、ナノグラフェンなどに代表される平面的な π 共役分子を主骨格無修飾の状態で作成する手法について論じている。第一章、第二章ではポリアリーールアルキルエーテル構造からなるデンドリマー担体を用いて芳香族高分子の合成を行っていたが、このデンドリマー担体は酸化反応条件において容易に分解するという問題を有していた。多くの平面状 π 共役分子は酸化反応によって合成されるため、本合成戦略によって合成可能な π 共役分子の範囲拡大を指向し、酸化条件でも安定に存在しうる新たなデンドリマー担体の設計と合成を行った。表面に 16 個の分枝型長鎖アルキル基を有するポリアミドデンドリマーを合成し、そこに連結されたヘキサフェニルベンゼン部位に対して酸化反応を行うことによってヘキサベンゾコロネンを主骨格が無修飾の状態で作成することに成功した。さらに、デンドリマー担体上で合成した主鎖無修飾のポリ(3-フェニルチオフェン)に対する酸化反応についても検討した。

以上、申請者はデンドリマーを難溶性 π 共役分子合成における担体として用いることによって、

芳香族高分子やナノグラフェンを主骨格が無修飾の状態で作成することに成功した。本研究は、これまでほとんど研究がなされてこなかった可溶性の主骨格無修飾 π 共役分子という分子群にアクセスするための一般性の高い方法論を提供するとともに、新たな学術分野の礎を築くものである。