

平成28年度「若手教員等研究支援費（若手教員等支援枠）」研究成果報告書

研究課題	修飾ポルフィリン単量体によるカーボンナノチューブの分散・選択抽出法の開発		
氏名	山田 道夫	所属	自然科学系分子化学分野
		職名	准教授
CITI Japan 研究倫理 e-ラーニングプログラムの受講 <input checked="" type="checkbox"/> ←受講済の場合はチェックをすること			
【研究成果の概要】 （文字の大きさ9ポイント・字数800字～1600字程度） <p>本研究では、特異な電子的・光学的特性を有するカーボンナノチューブ（CNT）の構造に対して特異的に相互作用する修飾ポルフィリン単量体の設計・合成を主として実施した。研究遂行に当たり本経費では、有機合成装置専用のガラス器具および試薬の購入に充て、研究の要となる有機合成を迅速かつ効率的に行なえる体制とした。合成した修飾ポルフィリン単量体の構造はNMRや質量分析により評価した。</p> <p>修飾ポルフィリン単量体の設計として、具体的には、溶解性を制御する置換基としてドデシロキシ基と、CNTとの相互作用を発現させるためのイリジウム金属原子の導入を検討した。はじめにメチル3,5-ジヒドロキシベンゾエートを出発原料とし、ドデシロキシ基の導入、水素化アルミニウムリチウムを用いた還元によるベンジルアルコール体への変換、そして酸化マンガンを用いた酸化によるアルデヒド体の合成を行った。次に、得られたアルデヒド体にピロールを加え、酸触媒にトリフルオロ酢酸、酸化剤にDDQを用いてローゼムンド・リンゼー法によりフリーベースポルフィリン単量体を合成した。次に、イリジウム金属の導入を目的として、フリーベースポルフィリン単量体と$[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$との熱反応を検討した。この反応では、当初六配位のクロロ（カルボニル）イリジウム錯体が得られると予想していたが、本実験では異なる生成物が主として生成することを見出した。反応を精査したところ、カルボニル基の代わりにH_2Oが配位した六配位イリジウム錯体が生成していることが示唆された。得られたイリジウムポルフィリン六配位錯体に対して、CNTのモデル分子とみなせるC_{60}との溶液中における相互作用について、吸収スペクトル測定及び発光スペクトル測定を用いて評価した。その結果、吸収スペクトル測定では、イリジウムポルフィリン錯体とC_{60}との相互作用に由来するスペクトル変化は小さく、また、発光スペクトル測定においてもポルフィリン由来の発光に対するC_{60}との相互作用による消光現象は観測されなかった。このことから、今回得られたイリジウムポルフィリン六配位錯体はCNTの分散・抽出には適さないことが考えられる。また、イリジウム金属の導入にあたっては、その収率の低さが問題点として挙げられ、収率の向上もしくはフリーベースポルフィリン骨格を用いたCNT分散剤の設計が必要と考えられる。</p> <p>そこで次に、フリーベースポルフィリンを基盤としたCNT分散剤の設計を検討した。この場合、配位金属を持たないために、CNTとの相互作用が弱いことが問題となる。そこで、溶解性を制御する置換基に加え、CNTとの相互作用を付与させる置換基を導入できるような分子設計とし、ドデシロキシ基を6個、アミノ基を2個含むフリーベースポルフィリン単量体を設計、合成した。ゲル浸透クロマトグラフィによりその単離精製に成功し、その構造はNMR及び質量分析により帰属した。アミノ基はドナー性を有することから、CNTとの相互作用の向上が期待される。また、アミノ基は反応性も高く、さらなる機能性置換基の導入が容易であり、今後CNTとの強い相互作用が期待出来る置換基を導入することでCNTの分散・洗濯抽出に有用なポルフィリン合成を目指す予定である。</p>			
【研究成果発表方法】 <p>研究の進展に応じて学術雑誌への論文投稿及び学会発表（フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウムもしくは基礎有機化学討論会）を検討する予定である。</p>			