

研究 成 果 報 告 書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB	二次元周期網目構造を有する新しい高分子の有機合成				
研究テーマ (欧文) AZ	Organic Synthesis of New Polymers Based on 2D Periodic Network Structures				
研究氏 代 表 名 者	カナ CC	姓)サカモト	名)ジュンジ	研究期間 B	2012 ~ 2013 年
	漢字 CB	坂本	純二	報告年度 YR	2014 年
	ローマ字 CZ	Sakamoto	Junji	研究機関名	スイス連邦工科大学チューリッヒ
研究代表者 CD 所属機関・職名	スイス連邦工科大学チューリッヒ・私講師 (Privatdozent) 大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻・特任准教授 (2013年2月1日以降)				
概要 EA (600字~800字程度にまとめてください。) グラフェンに代表される無機ナノシートは極高温条件の熱分解法により合成される。それに対し本研究では、穏和な条件の有機化学的手法による有機ナノシート(二次元周期網目構造)の合成を目的とした。周期網目構造は均一な環を繰り返し単位とするため、その合成には定量的で位置特異的な環化反応を基盤とする精密重合法の開発が必須である。そのため、本研究ではトポケミカル重合と平衡重合の概念を二次元重合に応用した。 まず、光反応性のアントラセンやジアザアントラセンを結合形成部位として組み込んだ環状あるいはプロペラ状のモノマーを合成した。次に、それらに層状結晶を形成させたのち光照射することにより、結晶の各層内で二次元的なトポケミカル重合を実現した。そして、光重合後の結晶を有機溶媒中で加熱することにより、ナノシートを個別に結晶から剥離させて回収した。さらに、プロペラ状のモノマーは溶液中においても二次元的に光重合することを確認した。 加えて、U字型化合物の定量的・選択的なマクロ環化二量化反応を開発した。この高効率なマクロ環化反応を利用することにより、これまでに成功例が報告されていないポリ[n]カテナンの合成を試みた。その結果、ポリ[n]カテナンの世界初の合成へ向けた重要な知見が得られた。 次に、金属イオンへの配位能を有するテルピリジンを結合形成部位として組み込んだ様々な星状モノマーを合成した。そして、これらのモノマーの気-液界面上および溶液中にて配位重合した。その結果、界面重合からは巨視的なサイズの自立したシートを合成できることを確認した。さらに、モノマー骨格の対称性をうまく設計すれば、溶液重合により二次元のみならず三次元の周期網目構造が得られることを確認し、それらの大量合成へ向けた重要な知見を得ることができた。 これらの成果は国内外における8つの講演において口頭で発表し、3つの科学誌上ですでに公開している。研究成果の未発表分については、一連の追加実験が終了次第、2報以上の論文として国際科学誌上で公開予定である。					
キーワード FA	二次元高分子	ナノシート	周期網目構造	有機合成	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）										
雑誌	論文標題 ^{GB}	Self-assembly of Nanocrystalline Tetra-terpyridine Complexes: from Molecules to Mesoscopic Objects								
	著者名 ^{GA}	J. Molloy, J. Sakamoto, G. Bergamini, et al.	雑誌名 ^{GC}	Soft Matter						
	ページ ^{GF}	10754~10758	発行年 ^{GE}	2	0	1	3	巻号 ^{GD}	9	
雑誌	論文標題 ^{GB}	Organic Synthesis of Periodic 2D Polymers								
	著者名 ^{GA}	J. Sakamoto	雑誌名 ^{GC}	Sequence-Controlled Polymers: Synthesis, Self-Assembly, and Properties (ACS Symposium Series)						
	ページ ^{GF}	369~378	発行年 ^{GE}	2	0	1	4	巻号 ^{GD}	1170	
雑誌	論文標題 ^{GB}	A Topochemical Approach towards Poly[n]catenanes								
	著者名 ^{GA}	J. Sakamoto	雑誌名 ^{GC}	Polymer Preprints, Japan						
	ページ ^{GF}	4160~4161	発行年 ^{GE}	2	0	1	4	巻号 ^{GD}	63	
図書	著者名 ^{HA}									
	書名 ^{HC}									
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}		
図書	著者名 ^{HA}									
	書名 ^{HC}									
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}		

欧文概要^{EZ}

Graphene, boron nitride and other inorganic nanosheets represent 2D periodic networks. The synthesis of such 2D periodic networks relies on pyrolysis or calcination at very high temperatures that decomposes organic species. In contrast, the present study pursued the organic synthesis of nanosheets that can be performed under mild conditions. The organic synthesis in principle allows the structure and property of the nanosheets to be designed on purpose.

The 2D periodic network is a polycyclic structure composed of uniformly sized macrocyclic repeat units. The synthesis of such a structure necessarily requires a polymerization comprising macrocyclization steps, each of which must be quantitative and strictly selective. However, it is well known that macrocyclization reactions rarely occur quantitatively and selectively. In order to tackle this problem, the present study employed synthetic strategies based on topochemistry and dynamic-bond formation. In the topochemical approach, crystallizable monomers bearing anthracene (or diazaanthracene) units as photo-reactive bond-forming sites were synthesized. For the dynamic-bond-formation approach, star-shaped monomers bearing terpyridine units as reversible coordination sites were designed. Polymerizations of such monomers under appropriately selected conditions gave rise to the selective formation of 2D periodic networks. The concept was also extended to the synthesis of other unusual polymer types such as 2D hyperbranched polymers, 3D periodic networks and poly[n]catenanes.