二次元構造を持つ高分子・分子集合体の開発

（阪大院工[1]・JST さきがけ[2]）石割 文崇[1,2]
Development of Polymers and Molecular Assemblies with Two-Dimensional Structures
([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*, [2]*JST PRESTO*) Fumitaka Ishiwari[1,2]

Most of reported conventional organic polymers and supramolecular polymers are one-dimensional entities. In this context, polymers with two-dimensional structural are expected to exhibit unprecedented properties and functions. Recently, we have developed the (1) 2D molecular assembly by tripodal triptycene motifs and (2) new ladder polymers with 2D conformational flexibility. In this paper, the details of synthesis and properties of these two polymeric materials with 2D structure will be described.
Keywords : 2D Material; Self-Assembly; Ladder Polymer

有機高分子は、一本の共有結合によりモノマーユニットが連結された一次元状の紐状分子であり、有機分子の自己集合により形成される超分子ポリマーもそのほとんどがファイバーやチューブなどの一次元状の構造体である[1]。これら高分子・分子集合体材料の次元を向上させ、二次元的な構造を持たせることができれば革新的な物性や機能を持つ新材料の創出に繋がると期待できる。本発表では、演者らが取り組んできた二次元構造を持つ高分子・分子集合体の開発に関する研究について発表する。

（１）機能団の二次元自己集合を可能にする三脚型トリプチセン分子モチーフの開発と、三脚型トリプチセンを構造要素にもつ高分子の開発

演者らは、二次元自己集合化能力を持つ分子モジュールの創製を目指し、三枚羽プロペラ構造を持つトリプチセンの、1,8,13 位、もしくは 1,8 位に長鎖アルキル基やチオール基を導入した誘導体「三脚型トリプチセン」類（図 1a,c）を開発した[2,3]。三枚羽プロペラ構造が相互貫入した二次元の入れ子状ヘキサゴナルパッキングにより、並進や回転のずれや隙間なく二次元平面を敷き詰めることができる。三脚型トリプチセン類の自己集合化能力は極めて高く、アルコキシ基の導入された面とは反対側の面の橋頭位に C_{60} のような嵩高い分子機能団を導入しても同様の自己集合化能力を持つことも見出した（図 1b）[4]。

三脚型トリプチセンの超分子足場としての機能は、高分子の構成成分として利用した際にも発揮される（図 1d）。この三脚型ト

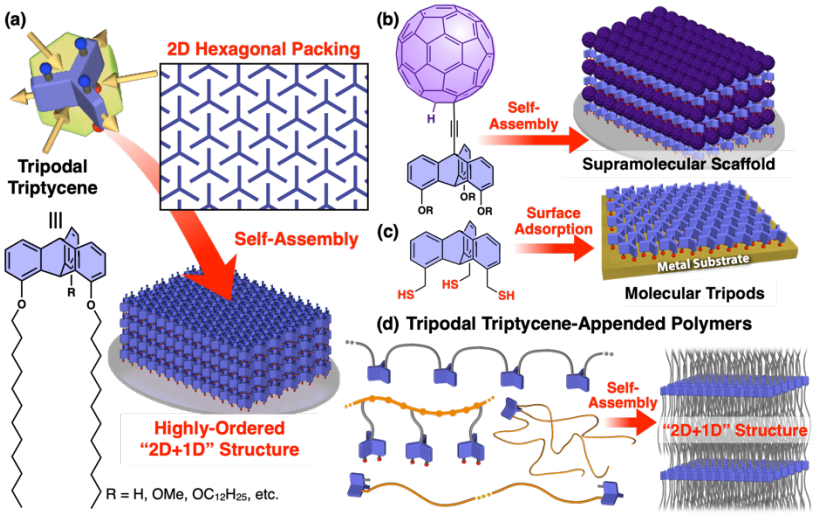

Fig.1. Self-assembly property of tripodal triptycenes.

© The Chemical Society of Japan

リプチセンをモノマーユニットとして主鎖[5]や側鎖などに多数導入した場合はもちろんのこと、数平均分子量約２万 g/mol 程度の直鎖ポリマーの両末端に２個のみ導入した際[6]や、３本腕スターポリマーの分岐部位に１個のみ導入した際[7]にも「2D+1D 構造」に集合することを見出した。高分子全体に対したった数 mol%の三脚型トリプチセンが高次構造を形成し、高分子の粘度を１万倍以上に劇的に上昇させたことは特筆に値し、高分子の物性変調のための新しい手段を提示している。

（２）二次元運動性を持つ新規ラダーポリマーの開発

ラダーポリマーは、主鎖に沿って二本以上の化学結合を有し、主鎖に二次元構造を有するポリマーである。これまでに合成されてきたラダーポリマーはいずれも極めて剛直な主鎖構造を持つものばかりであるが、もし柔軟なラダーポリマーが合成できればこれらの性質に加えて制限された二次元的なコンフォメーション挙動に基づく特異な物性発現が期待できる。最近我々は、Tröger's base（TB）構造を主査に含む剛直性ラダーポリマー（図 2a）の TB 部位を、*N*-アルキル化とそれに引き続く加水分解反応により、高効率で 1,5-ジアザシクロオクタン（DACO）骨格へと変換することで、配座柔軟性ラダーポリマーが構築できることを見出した[8,9]（図 2b）。現在までに、この DACO 含有ラダーポリマーが、Lewis 酸やプロトンの配位により配座挙動を変化させる刺激応答性[10]（図 2c）や、TB 含有ラダーポリマーと比較して固体状態で高い CO_2 親和性を持つ[11]（図 2d）といった、様々な特徴的性質を持つことを見出している。現在、この DACO 含有ラダーポリマーの二次元的コンフォメーション挙動に関する基礎物性調査や、ガス分離膜としての機能を検討中である。

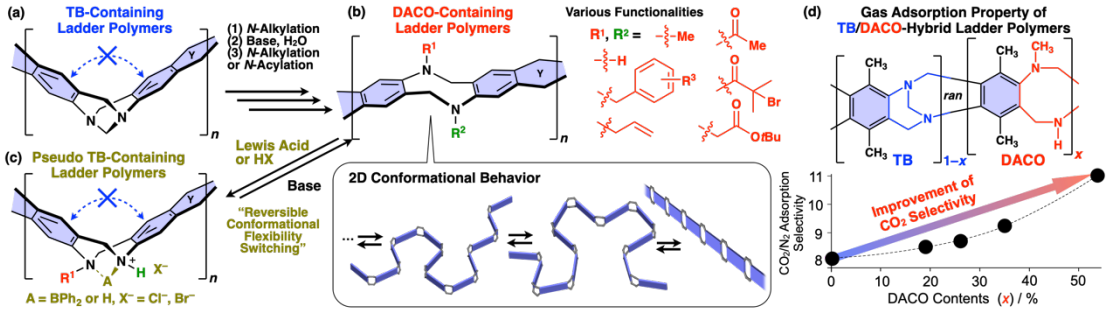

Fig.2. Structures and properties of DACO-containing ladder polymers.

以上、本研究成果は、二次元構造を有する有機高分子の創製という、これまで達成困難であった課題に対して一石を投じるものであり、基礎化学・高分子化学から材料科学に及ぶ広い分野に大きな波及効果を与えるものと期待される。

謝辞：本研究は東京工業大学 福島孝典研究室、および大阪大学 佐伯昭紀研究室にて行われました。ご指導をいただいた先生方や研究室の皆様に厚く感謝申し上げます。

References: [1] F. Ishiwari, *et al.*, *Chem. Sci*. **2018**, *9*, 2028 (review). [2] N. Seiki, *et al.*, *Science* **2015**, *348*, 1122. [3] F. Ishiwari, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 5995. [4] F. K.-C. Leung, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc*. **2016**, *138*, 11727. [5] F. Ishiwari, *et al.*, *ACS Macro Lett*. **2021**, *10*, 1529. [6] F. Ishiwari, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 5995. [7] H. Ogiwara, *et al.*,*Chem. Commun*. **2021**, *57*, 3901. [8] F. Ishiwari, *et al.*, *ACS Macro Lett*. **2017**, *6*, 775. [9] K. Inoue, *et al.*, *Polym. Chem*. **2020**, *11*, 3690. [10] F. Ishiwari, *et al.*, *Asian J. Org. Chem.* **2021**, *10*, 1377. [11] K. Inoue, *et al.*, *ChemNanoMat* **2021**, *7*, 824.

© The Chemical Society of Japan