〔総 合 論 文〕

二次元高分子の設計と構造制御

坂本 純二^{*1}・新海 征治^{*1,*2,*3}

(受付 2015 年 9 月 4 日・審査終了 2015 年 9 月 25 日)

(早期公開 2015 年 12 月 1 日・DOI:10.1295/koron.2015-0061)

要 旨 シート状の二次元高分子には、従来の紐状高分子とは一般に異なる性質が期待できる。他方、二次元高分子の個性を決めるのはシートの内部構造、すなわち分子構造である。有機化学的手法による二次元高分子の構造制御は、二次元高分子の機能発現や機能設計のために極めて重要である。筆者らは(面内)規則構造を有する二次元高分子の合成法の開発に取り組んできた。とくに、二次元周期網目構造の構築にはトポケミカル反応や動的結合形成を利用したアプローチが有効であることを示すことができた。さらに、異方性をもつ規則構造の二次元高分子の合成へ向けて、一次元物質を側方重合するアプローチを開発した。

1 結 言

グラフェンが黒鉛(グラファイト)から単離され¹⁾、その二次元構造に由来する特異な性質が次々と明らかとなってきた²⁾。これに伴い、グラフェンに限らず二次元物質一般が広く注目されるようになり、高分子化学分野においても二次元高分子の合成が再び脚光を浴びるようになってきた^{3)~5)}。

「二次元高分子」とは通常、二次元網目高分子のことを指す⁶⁾。具体的には、モノマーの成長(網目の広がり)がx-y平面内に限定され、z軸方向(法線方向)にはモノマー単分子分の厚みを有する網目高分子である。このような網目高分子はシート状であり、紐状である通常の高分子とは明確に区別できる。加えて、二次元構造ではあるが流動性のある生体膜とも本質的に異なり、“Tethered membrane”としても知られてきた⁷⁾。

二次元高分子は離散したシート状物質であり、通常の(三次元)網目高分子のような不溶・不融の塊ではない。したがって、成形加工が原理的に可能である。さらに、シート状高分子は紐状高分子とは異なり、からみ合いや「線と線」での相互作用が起こりにくい反面、「面と面」の相互作用による高次構造形成が可能である

(Figure 1)。このような二次元高分子の特徴を上手く活かせば、従来の常識に囚われない新しい高分子材料の創製とそれに由来する機能発現が期待できる。

二次元高分子の合成は歴史が古く、1935年には気-液界面での単分子膜の架橋重合がGeeらにより報告されている^{8),9)}。それ以降、気-液界面^{10)~12)}や液-液界面^{13),14)}を利用した“Two-dimensional polymerization”が複数のグループにより報告された。1950-60年代にはBlumsteinらにより、モンモリロナイト(層状構造の粘土鉱物)を二次元鑄型とした二次元高分子の合成が研究された^{15)~17)}。

1977年の國武らによる合成二分子膜の報告¹⁸⁾が契機となり、溶液やバルク中で二次元的に集合化する両親媒性化合物が広く人工的に設計されるようになった。このことは二次元高分子の合成にも波及し、その発展に大きく寄与した。合成二分子膜を利用した(あるいは前駆体とした)二次元高分子の合成例として、合成脂質が形成する多層膜を二次元鑄型に用いた重合や^{19),20)}、リオトロピック液晶性モノマー^{21),22)}あるいはサーモトロピック液晶性モノマー^{23),24)}の重合が挙げられる。

このように二次元高分子の合成では、モノマーを界面などの二次元空間に閉じ込めた(あるいは二次元的に集合させた)状態で架橋重合する手法が一般的である²⁵⁾。近年走査型プローブ顕微鏡技術の発達により、固体表面上での二次元重合を高分解能で可視化できるようになり、表面重合による二次元高分子合成の報告も増えてきた^{26)~31)}。しかし、固体表面で成長した二次元高分子の単離は一般に難しい³²⁾。

本報では自立した安定なシート構造を有する二次元高

^{*1} 九州先端科学技術研究所ナノテク研究室 (☎ 819-0388 福岡市西区九大新町 4-1)

^{*2} 九州大学高等研究院 (☎ 819-0388 福岡市西区九大新町 4-1)

^{*3} 崇城大学工学部ナノサイエンス学科 (☎ 860-0082 熊本市池田 4-22-1)

Figure 1. How the difference in shape of polymers impacts aggregation and resulting structure.

分子の合成に関して、構造の設計と制御に焦点を当てながら筆者らの最近の研究成果を紹介する。とくに前半部分は低分子モノマーの二次元規則重合、後半部分は一次元物質の側方重合に基づく合成アプローチについて解説する。

2 二次元高分子の構造制御

二次元高分子はシート状であるという点で外見上はグラフェンと似ている。しかしながら、グラフェンの優れた性質はそのシート形状だけでなく、規則正しく制御された内部構造(分子構造)に起因する。このことからシートの内部構造の制御は、二次元高分子の機能設計の観点から極めて重要と言える。とくに二次元高分子は網目高分子であるため、網目密度や孔の形状・サイズ(および、それらの均一性)、モノマー残基間の配向や位置関係は、剛直性や強度、透過性、伝導性などといったシートの基本的な性質に直結するパラメーターといえる。

グラフェンに代表されるような規則周期構造を有する無機二次元物質は、通常その親結晶(グラフェンの場合はグラファイト)が高温の熱分解条件で合成される³³⁾。他方、二次元高分子の有機合成ではそのような分解プロセスを経る必要がなく、穏和な反応条件で自在な構造設計が原理的に可能である。筆者らはこのアドバンテージを活かすべく、機能性二次元高分子の有機化学的合成法の開拓に取り組んできた。

一般に、高分子への機能性付与にはモノマーの選択が重要である。二次元高分子の合成に関しても、これまでにカリックスアレーン^{34),35)}、ポルフィリン誘導体³⁶⁾、フラーレン³⁷⁾などの機能性分子をモノマーとした界面重合が報告されてきた。しかし、機能性二次元高分子の合成ではモノマーの種類だけでなく、それらをどのような(面内)規則性で重合するかということも重要となる(上述)。このことはしばしば過去の研究で見落とされてきた(Figure 2)。とくに、規則網目構造から成る高分子は環を繰返し単位とするため、その化学合成には極めて高度な構造制御が必要となる^{38),39)}。

そのために通常、規則網目構造は段階的に合成されてきた。Figure 3に Müllen らによる“Nanographene”の例を挙げる⁴⁰⁾。この場合、オリゴフェニレンのサイズを段階的に拡張して前駆体物質とし、それを最終段階でカスケード的に分子内環化させることで目的物を得ている。このような段階的合成法では、合成の各段階で副生成物を精製により除去できる。その反面、原理的に有限構造しか合成できない。したがって、「無限構造」(高分子)の合成には重合法の利用が必須である。しかし、重合法により規則網目構造を構築するためには、各々の結合形成において厳密な反応の選択性が要求される。いったんモノマー間で不可逆的に誤った結合形成が起これば、それ以降の成長で網目構造の規則性が失われてしまうからである。

Figure 2. Crosslinking polymerization in 2D confinement. Oligo-functional monomers can be connected with each other in several manners, which makes the formation of any ordered network nearly impossible (a). Note that preorganization of monomers does not guarantee regio-selective bonding between them (b). Each grey disc carries black dots through spacers. They represent a monomer and its bond forming sites, respectively.

Figure 3. Iterative synthesis of "nanographenes" via oligophenylene precursors.

3 規則網目構造を有する二次元高分子の合成戦略

そこで筆者らは重合法により規則網目構造を合成するために次のような戦略を立てた⁴¹⁾。まず二次元高分子合成の先例に倣い、モノマーをあらかじめ二次元空間に閉じ込めた状態で重合を行うこととした。これによりモノマーの三次元成長の可能性を排除できる。次に、二次元空間内で規則成長するようなモノマーを構造設計した。Figure 2で示したように、柔軟なモノマーは(面内で)ランダム方向に成長するため、規則網目構造を形成しない。そこで、モノマー構造を剛直にしてコンフォメーション変化を抑制し、特定の方向にだけ成長が起こるようモノマー自身にあらかじめプログラムした。この際、モノマーの成長方向を指定するのはモノマー分子の対称性である。これはターゲットとなる規則網目構造からの逆合成的考察により決定した(Figure 4)⁴²⁾。

ただしこのようなモノマー設計は、規則網目構造を得るための必要条件であっても十分条件ではない。化学結合は本質的に柔軟であり、モノマー構造だけでは長距離にわたる規則網目構造形成を保証できないからである⁴³⁾。この問題に対処すべく、以下に述べるトポケミカル反応と動的結合形成を応用した二通りのアプローチを考案した⁴¹⁾。いずれの場合も、長距離秩序を形成するた

Figure 4. Growth directions that monomers need to follow in order to lead to periodic networks. Filled circles and arrows represent monomers and their growth directions, respectively. The formation of underlying hexagonal (a), square (b) and trigonal 2D lattices (c), shown in grey, is expected as a consequence.

めに平衡構造を経由している点で共通である。

4 トポケミカル反応の応用

トポケミカル反応は一般に結晶中で起こる反応であり、格子支配により基質間の反応の遷移状態が一義的に決まるため、反応が完全選択的に進行するのが大きな特徴である。ただし、反応性の化合物が形成する結晶ならば常にトポケミカル反応が起こり得るとは限らない。トポケミカル反応が実際に起こるかどうかは、基質間の距離や配向などを定める結晶構造に依存する。このような特徴を以下のようにして二次元周期網目構造の合成に応用した^{6),44),45)}。

まずトポケミカル重合では一般に、重合の進行(基質間の結合の形成)に伴う結晶ひずみの増大が問題となる。これはモノマーとポリマーの結晶格子の必然的なミスマッチによるものである⁴⁶⁾。この問題に対処すべく、本研究では比較的高いモノマーを用い、重合中に生じるひずみをモノマー自身の構造で緩衝することを考えた。

モノマーは柱状^{42),44),47)}あるいはプロペラ状分子^{48),49)}とし、その側面に光反応性のアントラセン⁵⁰⁾(あるいはジアザアントラセン^{51),52)}を組込んだ(Figure 5)。これにより、モノマーに側方向の π - π 相互作用で層状結晶を形成させ、続く光反応により直接その π - π 相互作用を共有結合にトポケミカル変換することを考えた。この際、重合は結晶の各層内で起こり、各層の面内秩序も重合の前後で保存されるはずである。もしこの仮説が正しければ、得られた二次元高分子は周期網目構造を有し、層状結晶から単層シートとして単離できるはずである(Scheme 1)。

モノマー **1a** は結晶性が非常に高く、異なる有機溶媒系から同一構造の単結晶(形状は六角柱)が得られた。そこで、まずこのモノマーを用いて上記の仮説を検証することにした。X線構造解析の結果、この単結晶が層状構造であることを確認できた(各層は結晶の六角面に対して平行)。層内ではモノマーが逆平行に充填し、各モノマーの三つのアントラセンが隣接モノマーのアセチレン

Figure 5. Examples of columnar and rotor-shaped monomers designed by one of the authors (a). Three anthracene (or 1,8-diazaanthracene) units are embedded in the lateral faces of the monomers for their lateral growth. Anthracene derivatives usually undergo [4+4] or [4+2] cycloaddition (b)⁵⁰⁾.

Scheme 1. (Color online) Cartoon representation of the scheme of the topochemical synthesis of 2D polymers *via* laminar crystals proposed by one of the authors.

Figure 6. (Color online) Laminar crystal structure of monomer **1a** from top (a) and from a side (b). The monomer molecules oriented up and down resulting in the C-9,10 anthracene positions of one monomer being opposed to the acetylene moieties of the adjacent monomers at distances of 4.4 and 3.6 Å, respectively (c). This suggests the feasibility of the [4+2]-cycloaddition between them. Note that the photo-reactive sites in each layer are insulated from those in adjacent layers, which makes photo-polymerization across the layers unlikely.

部位と π - π 相互作用していることがわかった。反応点となるアントラセンの9位と10位とアセチレンの二つの炭素との距離はそれぞれ4.4と3.6 Åであり、トポケミカル反応に理想的な位置関係にあった (Figure 6)。

このモノマーの単結晶に光 ($\lambda=470$ nm) を照射したところ、アントラセンの蛍光が失われてゆく様子を観察できた。さらにラマン分光測定により、アントラセンとアセチレンがほぼ定量的に反応したことを確認した。光処理より結晶の色と蛍光および溶解性が失われた反面、結晶の形とサイズと複屈折に顕著な変化は見られなかった。これらの結果は結晶内で予想通りにトポケミカル重合が進行したことを強く支持している。

このことを証明するため、二次元高分子の単離を試みた。まず、光処理後の結晶を有機溶媒に浸したところ、結晶からシート状物質が剥離していく様子を観察できた (Figure 7)。この剥離は加熱により促進され、*N*-メチルピロリドン中 150°C での加熱で (見かけ上) 均一な溶液となった。この溶液を雲母基板上にドロップキャストし、乾燥してから原子間力顕微鏡により観察したところ、無数のシート状物質を観察することができた。これらのシートは六角形状に近く、すべてが均一に約 2.5 nm の厚みを有することを確認した。このようなシートの形状

Figure 7. (Color online) Delamination of the irradiated crystal observed by optical microscopy (a) and AFM height image of a myriad of discrete monolayer sheets of 2D polymer on mica (b). The height analysis along the lines shown in (b) proves the uniform monolayer thickness (c). Reproduced from Ref 44 with permission of Nature Publishing Group.

と厚みは親結晶の形と単層の厚みに一致することから、二次元高分子が親結晶から完全に単離できたことを証明できた。

次に、この二次元高分子の溶液をレース状カーボン膜上にドロップキャストし、電子顕微鏡による観察を行った。低倍率での観察により、二次元高分子がレース状カーボンの網に捕捉されていることがわかった。これにより二次元高分子の機械的な構造安定性 (自立性) を確認できた。さらに高倍率での観察を試みたが、電子線によるシートの損傷により困難であった。そこで、剥離過程の途中で得られた二次元高分子の多重層薄膜 (8 層程度) を代わりに観察した。この多重層薄膜は電子線を透過できるほど薄い、電子線照射に対しては比較的安定であった。そのため、極低温での素早い観察によりその内部構造を観察することができた (Figure 8)。これによ

Figure 8. Periodic internal order of a 2D polymer inherited from the monomer crystal: (a) TEM image of a semi-exfoliated thin film of 2D polymer; (b) magnification of the circled area in (a); (c) filtered image of (b); (d) electron diffraction pattern reproducibly recorded on this film. Reproduced from Ref 44 with permission of Nature Publishing Group.

り、二次元高分子が予想通りの規則内部構造であることを確認できた。

以上、トポケミカル反応を利用した二次元周期網目高分子の合成について説明した。本方法は界面や固体表面を利用しないため、二次元高分子のバルク合成法としても有用である。一方、トポケミカル重合は一般に結晶構造の制御を必要とするため、モノマー設計に制約が多いことが課題と言える。この問題に対処するため、本研究では二次元高分子の事後修飾が可能となるように工夫した。すなわち、上述の二次元高分子にはエステル保護されたヒドロキシ基が表面に規則正しく配置されている。したがってその脱保護を行えば、シート表面にヒドロキシ基と均一な細孔が現れる。これらにはさまざまな化学修飾やゲストの包接が可能であり、目的に応じた機能性二次元高分子を得るための有用な前駆体となるであろう。

なお、ヒドロキシ基を保護していないモノマー **1b** は両親媒性であり、気-液界面で単分子膜を形成することを見いだした⁴⁷⁾。しかし、 π -A 等温曲線には結晶相への相転移は認められなかった。ただしこの場合でも、非トポケミカルな光架橋重合により不規則網目構造の二次元高分子が得られることを確認している^{53),54)}。

5 動的結合形成の応用

エステルの形成や交換反応のような可逆的な結合形成は、古くからポリエステルなどの高分子合成 (平衡重合)

に利用されてきた。このような重合では動的に結合の組換えが起こるため、平衡支配により熱力学的に安定な構造の重合生成物が得られるのが特徴である。最近では、ガス吸着や触媒能を有する「ソフト多孔性結晶」である金属-有機構造体 (MOF) や共有結合性有機構造体 (COF) の合成に利用され、多次元の規則周期構造の合成にも有用であることが示された^{55),56)}。しかし、いわゆる「二次元 MOF」や「二次元 COF」は層状結晶や基板に支持された状態で得られ、自立した単層シートとしての単離は難しい^{30),57),58)}。そこで筆者らは気-液界面で平衡重合を行い、自立できる安定な二次元規則構造を直接合成することを考えた^{41),59),60)}。

具体的には、4-テルピリジニル基 (4-tpy) を有する形状一貫性の星形モノマーを設計した⁵⁹⁾。テルピリジンはさまざまな二価の金属カチオンと 2 対 1 の八面体錯体を形成することから、金属イオンを介してモノマーを直線的に結ぶことができる。加えて、配位結合の可逆性を利用することにより、モノマーの重合を平衡支配で行うことができる。そのため、重合中に起こる結合形成のエラーが自動修復されて規則網目構造が得られることを期待した。具体的には、Figure 9 に示すような腕の長さ (n) と対称性 (D_{3h} と D_{6h}) の異なるモノマーを合成し、実際にその重合を行った⁶¹⁾。モノマーの対称性や腕の長さを変更することで、重合により得られる規則網目構造の孔の形状やサイズ (あるいは網目密度や金属中心間の距離) を制御することを考えた⁵⁹⁾。

これらのモノマーのクロロホルム溶液をラングミュア槽の気-液界面に展開し、クロロホルムの蒸発後、側方に圧縮することで水面上に均一な膜が形成することを観察した (Scheme 2)。 π -A 等温曲線により崩壊圧まで相転移が起こらないことを確認し、得られた膜を固体基板上に移して原子間力顕微鏡による膜厚測定を行った。これにより、モノマーが水面に対して平行に配向した状態で単分子膜を形成していることを確認した。

次に、気-液界面にモノマーが単分子膜を形成した状態で、水相に金属塩の水溶液を加えた。これにより金属イオンが水相を拡散し、界面で重合が起こることを予想した。実際、モノマーはさまざまな二価金属イオンで界面重合することを、X 線光電子分光測定により確認できた (モノマー **3a** の重合の転化率は Zn(II) と Fe(II) でそれぞれ約 80% と 65% と見積もられた)。とくに Fe(II) を用いた場合、重合に伴い単分子膜に MLCT 遷移 (中心金属からリガンドへの電荷移動遷移) に因る光吸収 ($\lambda \approx 578$ nm) が現れることも確認した。原子間力顕微鏡観察の結果、重合後も膜の均一な単分子厚が維持されていることから、重合が二次元的に進行したことを証明できた。

得られた二次元高分子は気-液界面から移し採った際に一部が破れ、基板上でテーブルクロスのように皺

Figure 9. Examples of shape-persistent star monomers equipped with 4-tpy groups designed by one of the authors: (a) D_{6h} symmetric monomers and (b) expected trigonal network from **3a**, and (c) D_{3h} symmetric monomers and (d) expected hexagonal network from **4b**. Spheres represent coordinated metal cations. Counter ions are omitted for clarity.

Scheme 2. (Color online) Cartoon representation of the scheme of the interfacial synthesis of metallo-organic 2D polymers proposed by one of the authors (a) and Brewster angle microscopic images of **3a** at the air-water interface before and after compression (b). Reproduced from Ref 60 with permission of John Wiley and Sons.

Figure 10. (Color online) A metallo-organic 2D polymer composed of monomer **3a** and Fe(II) observed by atomic force microscopy on 300 nm SiO₂/Si (a) and transmission electron microscopy on a copper grid (b). The inset of (a) shows the height profile of the folded 2D polymer along the line indicated in the image. Reproduced from Ref 60 with permission of John Wiley and Sons.

になったり折り畳まれたりした状態で安定に存在した (Figure 10). さらに、多孔性基板上に移し採った二次元高分子は支えのない状態でも安定に存在でき、押し込み試験を行うこともできた。これらのことから、二次元高分子の機械的な構造安定性 (自立性) を確認できた。

ただし、配位錯体の安定性は金属の種類により異なるため^{62), 63)}、シートの構造安定性も金属イオンの種類に依存するはずである。そこで筆者らは金属の種類による配位錯体の安定性の違いを利用することで、二次元高分子の選択的な金属交換を行うことができるのではないかと考えた⁴¹⁾。実際、まず Zn(II) から成る二次元高分子を気-液界面で合成し、それを固体基板上に移してから Fe(II) の水溶液に浸漬してみた。得られた二次元高分子を X 線光電子分光法により構造解析したところ、Zn(II) から Fe(II) への金属交換が効率良く起こったことを確認できた⁶⁴⁾。ここで、Zn(II) と Fe(II) の順序を逆にすれば金属交換が起こらないことも確認した。

気-液界面で得られた二次元高分子はさまざまな基板 (多孔性基板や絶縁体基板を含む) 上に移し採ったり、累積したりできることが利点である。その際、マスクを利用することで二次元高分子を基板上で成形したり、パターン化したりできることを確認した (Figure 11)⁶⁵⁾。通常の Langmuir-Blodgett 膜とは異なり、二次元高分子は積層により構造が不均一化したり、構成成分が層間で転位したりすることはない。したがって、複数種の二次元高分子を組合せることで、安定なヘテロ構造の多層膜の設計が可能であろう。

これまでのところ、気-液界面で得られた二次元高分子の内部構造を確認できていない。しかし、モノマー **4a** を金属表面で重合した場合には、予想通りの二次元周期網目構造の形成を高分解能走査型トンネル顕微鏡観察により確認できた⁶⁶⁾。しかしながら、気-液界面で得られる二次元高分子は巨視的な面積をもち、その内部構造が均一であるとは考えにくい。実際にはさまざまな構造欠陥が存在するはずである。とくに、規則構造ドメインのサイズや粒界を考慮した構造解析が今後の課題として残されている⁶⁷⁾。

6 1D から 2D へ：棒状物質の側方重合による高分子の次元拡張

以上に述べた二次元高分子は、いずれも低分子モノマーの重合により得られたものである。このような低分子モノマーは二次元高分子の厚さ相当の分子サイズであることから、0 次元物質と見なすことができる。したがって、従来の二次元高分子合成はいずれも 0D から 2D への次元拡張と言えよう。他方、ちょうど丸太で筏を組むように棒状物質を平行に繋ぎ合わせることで二次元高分子を得ること (1D→2D) も原理的に可能である (Scheme 3)。このようにして得られる二次元高分子は簀子のような (面内) 異方性の構造であり、通常の二次元高分子にはない異方的な性質や機能を期待できる。

このような観点から、新海らのグループは一次元物質を出発物質とし、それを平行に多点で架橋する新しい重合法の開発を行った⁶⁸⁾。そこではまず、ヘリックス形成能を有する β -1,3-グルカンに着目した。天然多糖であるシゾフィラン (SPG) やカードラン (CUR) は単独で三重螺旋を形成するが、核酸、カーボンナノチューブ、ポリチオフェンなどの高分子ゲストとの一次元ナノ複合体を形成することもできる (Figure 12)^{69), 70)}。この際、ゲストは β -1,3-グルカンで覆われているので、ゲストどうしの直接的な会合は抑制され、複合体表面には糖残基が規則正しく配列している。

そこで、単層カーボンナノチューブ (SWNT) を SPG と複合化し⁷¹⁾、その一次元ナノ複合体を水中ホウ酸で架橋した^{72), 73)}。SPG グルコース側鎖の 4, 6 位ヒドロキシ基

Figure 11. (Color online) Transfer of 2D polymer onto solid substrates: (a) AFM image of a patterned 2D polymer on 300 nm SiO₂/Si prepared by using a holey carbon film as mask, (b) height profile along the line indicated in (a), (c) UV-Vis absorption spectrum of 2D polymer deposited layer-by-layer on a glass plate showing a linear relation between absorbance and the number of layers of 2D polymer, and (d) cartoon representation of layered thin films composed of different 2D polymer sheets assembled in a regular manner. Reproduced from Ref 65 with permission of John Wiley and Sons.

Scheme 3. (Color online) Schematic illustration of ideal lateral polymerization of 1D material towards 2D polymer.

Figure 12. Chemical structures of schizophyllan (SPG) and curdlan (CUR).

とホウ酸は動的に共有結合を形成できるため、一次元複合体が多点結合で平行に並んだシート状の生成物が得られた (Figure 13). ホウ酸の代わりに二個以上のボロン酸基を有するフェニレンやポルフィリン誘導体を用いた場合でも同様にシート状の生成物が得られた。この場合、

Figure 13. TEM images and electron diffraction pattern of the sheet-like structure composed of the SPG/SWNT complex cross-linked by boric acid (a), (b), and its cartoon representation (c). Reproduced from Ref.73 with permission of The Royal Society of Chemistry.

SPG/SWNT 複合体間にスペーサー (フェニレンやポルフィリン) が導入されるため、スペーサーの選択によりシート内の一次元複合体の間隔を制御できることもわかった。

天然型だけではなく、選択的な化学修飾を施した SPG や CUR の誘導体もさまざまなゲストと一次元ナノ複合体を形成することを見いだした^{69),70)}。たとえば、側鎖

にテルピリジニル基を導入した SPG の誘導体は SWNT と一次元複合体を形成する。これを二価鉄イオンで架橋することにより SWNT が平行に配列したシート状の構造体を得ることができた⁷⁴⁾。

CUR の 6 位ヒドロキシ基はほぼ定量的にアジド化することができることから、クリック反応による多様な官能基導入が可能である⁷⁵⁾。たとえば、これまでにレクチンと特異的に結合できる糖グループ⁷⁶⁾やイオン性基を有する 6 位置換 CUR 誘導体を合成した⁷⁷⁾。

カチオン性の誘導体と (CUR-N⁺) とアニオン性の誘導体 (CUR-SO₃⁻) をそれぞれ SWNT と複合化し、それらを 1:1 のモル比で混合したところ、静電相互作用により SWNT が平行に配列したシート状構造体を得ることができた (Figure 14)⁷⁸⁾。また、CUR-N⁺/SWNT 複合体を CUR-SO₃⁻/二層カーボンナノチューブ (DWNT) 複合体とシリカ表面に交互積層することにより、SWNT と

DWNT が交互に組織化したシートを調製できた^{79),80)}。CUR-N⁺/SWNT 複合体を J-会合体を形成するポルフィリン誘導体 (H₄TPPS²⁻) と混合した場合には、静電相互作用に基づく相互テンプレート効果により、SWNT とポルフィリン会合体が交互に平行配列したシート状構造体を得ることができた⁸¹⁾。さらに、この構造体中ではポルフィリンから SWNT への光エネルギー移動が効率よく起こることも確認した。

「1D→2D」に関する別アプローチとして、アミンが軸配位できる亜鉛ポルフィリンを対面させた化合物を “Aligner” として設計した (Figure 15)^{82)~85)}。このような “Aligner” はジアミンを正のアロステリズムで認識し、側鎖にジアミンを有する剛直な高分子を広範囲にわたって平行に配列してシートを形成することがわかった。この集合体は平衡構造であり、濃度や温度、溶媒などの変化に対して不安定であった。そこで “Aligner” の末端をオレフィンメタセシスにより閉環することで、集合体を擬ポリロタキサン構造に変換した。その結果、シートの規則構造が維持された状態で集合体を安定化できることを確認した。

ここで紹介したアプローチは、一次元物質や架橋剤の多様な組合せが可能であり、汎用性の高い手法と言えます。とくに、β-1,3-グルカン guests のサイズや形状、性質に応じて柔軟に構造を変えながらゲスト分子を取り込むことができるため、高分子に限らずさまざまな低分子化合物^{86),87)}やナノ粒子⁸⁸⁾をゲストとしても一次的な複合体を形成できる。その際、超分子的に修飾されたゲストの性質は失われず、光学活性の誘起⁸⁹⁾や構造安定化⁹⁰⁾の効果も期待できる。

重合がすべて溶液で行えるということも汎用性や簡便性の観点から魅力的である。しかしその反面、得られるシート状構造体は厳密に二次元ではなく、大面積の構

Figure 14. Chemical structures of cationic and anionic curdlin derivatives (CUR-N⁺ and CUR-SO₃⁻, respectively) and the di-acid form of tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin (H₄TPPS²⁻) that is known to form J-aggregates.

Figure 15. Chemical structures of an “aligner” (a) and conjugated polymers (b) for parallel alignment according to the scheme represented in (c).

造体が得られにくいなどの課題が残っている。なお，“Aligner”によるアプローチは気-液界面にも適用できることを確認している⁹¹⁾。

7 結 言

二次元高分子は「ナノシート」として一括りに捉えられがちであるが、二次元高分子は単なる小さなシートではない。従来の高分子と同様、二次元高分子にもそれぞれの分子構造に基づく個性があつてしかるべきである。そのような個性を築くにあたって、有機化学的な合成法の開発は必要である。従来の一次元や三次元の高分子合成との比較で、二次元の高分子の合成技術の発展は随分と立ち遅れている。とくに、機能性部位が面内で不規則に分布しているのではなく、分子レベルで一定の秩序をもって配置された二次元高分子の合成は、二次元高分子の機能設計あるいは機能性二次元高分子の応用へ向けて極めて重要である。

高分子化学は有機化学的な手法を駆使することによりこれまでさまざまな「分子の紐」を産み出してきた。そのおかげで、我々の生活は実に多種多様な「分子の紐」に支えられている。もしここにまったく新しい高分子ファミリー(多種多様な「分子のシート」)が参入できれば、新しい科学技術の発展が促され、従来の材料では到達しえなかった機能や性能を有する革新的材料が創出されるであろう。

謝 辞 貴重なご助言やご支援をいただいた K. Müllen 教授(マックス・プランク高分子研究所)、G. Wegner 教授(マックス・プランク高分子研究所)、A. D. Schlüter 教授(チューリヒ工科大学)、宇山 浩教授(大阪大学)をはじめとする諸先生方に深く感謝申し上げます。また、W. B. Schweizer 博士(チューリヒ工科大学)、S. Götzinger 博士(マックス・プランク光物理研究所)、R. Emi 博士(スイス連邦材料研究所)、R. Fasel 博士(スイス連邦材料研究所)をはじめとする共同研究者の皆様、実験に携わってくれた学生やポストドクの皆様に心よりお礼申し上げます。本研究の遂行にあたり、Swiss National Science Foundation Grant (200021-129660)、住友財団基礎科学研究助成(120047)、旭硝子財団研究助成、JSPS 科研費(26288102)による助成を受けました。ここに厚く感謝の意を表します。

文 献

- 1) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science*, **306**, 666 (2004).
- 2) A. K. Geim, *Science*, **324**, 1530 (2009).
- 3) D. F. Perepichka and F. Rosei, *Science*, **323**, 216 (2009).
- 4) J. Sakamoto, J. van Heijst, O. Lukin, and A. D. Schlüter, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **48**, 1030 (2009).
- 5) J. Sakamoto and A. D. Schlüter, in “Synthesis of Polymers: New Structures and Methods”, A. D. Schlüter, C. J. Hawker, and J. Sakamoto eds., Wiley-VCH, Weinheim (2012), p. 841.
- 6) J. Sakamoto, in “Sequence-Controlled Polymers: Synthesis, Self-Assembly, and Properties”, J.-F. Lutz, M. Ouchi, M. Sawamoto, and T. Meyer eds., ACS Symposium Series **1170**, American Chemical Society, Washington, DC. (2014), p. 369.
- 7) F. F. Abraham and D. R. Nelson, *Science*, **249**, 393 (1990).
- 8) G. Gee and E. K. Rideal, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **153**, 116 (1935).
- 9) G. Gee, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **153**, 129 (1935).
- 10) S. Bresler, M. Judin, and D. Talmud, *Acta Phys. — Chim. URSS*, **14**, 71 (1941).
- 11) N. Beredjick and W. J. Burlant, *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.*, **8**, 2807 (1970).
- 12) A. Dubault, M. Veyssié, L. Liebert, and L. Strzelecki, *Nat. Phys. Sci.*, **245**, 94 (1973).
- 13) M. Bredimas, M. Veyssié, L. Strzelecki, and L. Liebert, *Colloid Polym. Sci.*, **255**, 975 (1977).
- 14) M. Bredimas, C. Sauterey, C. Taupin, and M. Veyssié, *J. Colloid Interface Sci.*, **65**, 307 (1978).
- 15) A. Blumstein, J. Herz, V. Sinn, and C. Sadron, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **246**, 1856 (1958).
- 16) A. Blumstein, *J. Polym. Sci., Part A: Gen. Pap.*, **3**, 2653 (1965).
- 17) A. Blumstein, *Adv. Macromol. Chem.*, **2**, 123 (1970).
- 18) T. Kunitake and Y. Okahata, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3860 (1977).
- 19) S. Asakuma and T. Kunitake, *Chem. Lett.*, **18**, 2059 (1989).
- 20) S. Asakuma, H. Okada, and T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1749 (1991).
- 21) M. Shimomura, *Prog. Polym. Sci.*, **18**, 295 (1993).
- 22) A. Müller and D. F. O’Brien, *Chem. Rev.*, **102**, 727 (2002).
- 23) S. I. Stupp, S. Son, H. C. Lin, and L. S. Li, *Science*, **259**, 59 (1993).
- 24) S. I. Stupp, S. Son, L. S. Li, H. C. Lin, and M. Keser, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5212 (1995).
- 25) 坂本純二, 化学と教育, **59**, 410 (2011).
- 26) T. Takami, H. Ozaki, M. Kasuga, T. Tsuchiya, A. Ogawa, Y. Mazaki, D. Fukushima, M. Uda, and M. Aono, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 2755 (1997).
- 27) A. Miura, S. De Feyter, M. M. S. Abdel-Mottaleb, A. Gesquiere, P. C. M. Grim, G. Moessner, M. Sieffert, M. Klapper, K. Müllen, and F. C. De Schryver, *Langmuir*, **19**, 6474 (2003).
- 28) L. Grill, M. Dyer, L. Laffrentz, M. Persson, M. V. Peters, and S. Hecht, *Nat. Nanotechnol.*, **2**, 687 (2007).
- 29) M. Bieri, M. Treier, J. Cai, K. Ait-Mansour, P. Ruffieux, O. Gröning, P. Gröning, M. Kastler, R. Rieger, X. Feng, K. Müllen, and R. Fasel, *Chem. Commun.*, 6919 (2009).
- 30) N. A. A. Zwaneveld, R. Pawlak, M. Abel, D. Catalin, D. Gigmes, D. Bertin, and L. Porte, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 6678 (2008).
- 31) R. Tanoue, R. Higuchi, N. Enoki, Y. Miyasato, S. Uemura, N. Kimizuka, A. Z. Stieg, J. K. Gimzewski, and M. Kunitake, *ACS Nano*, **5**, 3923 (2011).
- 32) M. Abel, S. Clair, O. Ourdjini, M. Mossoyan, and L. Porte, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 1203 (2011).
- 33) R. Ma and T. Sasaki, *Adv. Mater.*, **22**, 5082 (2010).
- 34) M. A. Markowitz, V. Janout, D. G. Castner, and S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8192 (1989).

- 35) M. D. Conner, V. Janout, I. Kudelka, P. Dedek, J. Zhu, and S. L. Regen, *Langmuir*, **9**, 2389 (1993).
- 36) D. Lefevre, F. Porteu, P. Balog, M. Roullay, G. Zalczer, and S. Palacin, *Langmuir*, **9**, 150 (1993).
- 37) 國武雅司, 坂田眞砂代, 平山忠一, 高山 理, 上村 忍, フレーレン類の二次元ポリマー薄膜とその製造方法, 特開 2003-321214, 2003-11-11.
- 38) F. Diederich, *Nature*, **369**, 199 (1994).
- 39) P. M. Budd, *Science*, **316**, 210 (2007).
- 40) J. Wu, W. Pisula, and K. Müllen, *Chem. Rev.*, **107**, 718 (2007).
- 41) J. Sakamoto, Habilitation thesis, ETH Zurich, Switzerland (2012).
- 42) P. Kissel, A. D. Schlüter, and J. Sakamoto, *Chem. —A Eur. J.*, **15**, 8955 (2009).
- 43) K. Harre and G. Wegner, *Polymer*, **47**, 7312 (2006).
- 44) P. Kissel, R. Erni, W. B. Schweizer, M. D. Rossell, B. T. King, T. Bauer, S. Götzinger, A. D. Schlüter, and J. Sakamoto, *Nat. Chem.*, **4**, 287 (2012).
- 45) 坂本純二, A. D. シュルター, 化学, **67**, 30 (2012).
- 46) V. Enkelmann, *Adv. Polym. Sci.*, **63**, 91 (1984).
- 47) P. Kissel, J. van Heijst, R. Enning, A. Stemmer, A. D. Schlüter, and J. Sakamoto, *Org. Lett.*, **12**, 2778 (2010).
- 48) M. Servalli, A. D. Schlüter, and J. Sakamoto, *Chimia*, **66**, 634 (2012).
- 49) M. Kory, J. Sakamoto, and A. D. Schlüter, *Chimia*, **66**, 633 (2012).
- 50) H. Bouas-Laurent, J.-P. Desvergne, A. Castellan, and R. Lapouyade, *Chem. Soc. Rev.*, **29**, 43 (2000).
- 51) E. Berni, C. Dolain, B. Kauffmann, J.-M. Léger, C. Zhan, and I. Huc, *J. Org. Chem.*, **73**, 2687 (2008).
- 52) M. Li, A. D. Schlüter, and J. Sakamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 11721 (2012).
- 53) P. Payamyar, K. Kaja, C. Ruiz-Vargas, A. Stemmer, D. J. Murray, C. J. Johnson, B. T. King, F. Schiffrmann, J. VandeVondele, A. Renn, S. Götzinger, P. Ceroni, A. Schütz, L.-T. Lee, Z. Zheng, J. Sakamoto, and A. D. Schlüter, *Adv. Mater.*, **26**, 2052 (2014).
- 54) Y. Chen, M. Li, P. Payamyar, Z. Zheng, J. Sakamoto, and A. D. Schlüter, *ACS Macro Lett.*, **3**, 153 (2014).
- 55) S. Kitagawa, R. Kitaura, and S. Noro, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 2334 (2004).
- 56) H. M. El-Kaderi, J. R. Hunt, J. L. Mendoza-Cortés, A. P. Côte, R. E. Taylor, M. O'Keefe, and O. M. Yaghi, *Science*, **316**, 268 (2007).
- 57) A. P. Côte, H. M. El-Kaderi, H. Furukawa, J. R. Hunt, and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 12914 (2007).
- 58) R. Makiura, S. Motoyama, Y. Umemura, H. Yamanaka, O. Sakata, and H. Kitagawa, *Nat. Mater.*, **9**, 565 (2010).
- 59) T. Bauer, A. D. Schlüter, and J. Sakamoto, *Synlett.*, **2010**, 877 (2010).
- 60) T. Bauer, Z. Zheng, A. Renn, R. Enning, A. Stemmer, J. Sakamoto, and A. D. Schlüter, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **50**, 7879 (2011).
- 61) M. E. Gallina, G. Bergamini, S. Di Motta, J. Sakamoto, F. Negri, and P. Ceroni, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **13**, 973 (2014).
- 62) R. H. Holyer, C. D. Hubbard, S. F. A. Kettle, and R. G. Wilkins, *Inorg. Chem.*, **5**, 622 (1966).
- 63) R. Hogg and R. G. Wilkins, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 341 (1962).
- 64) Z. Zheng, L. Opilik, F. Schiffrmann, W. Liu, G. Bergamini, P. Ceroni, L.-T. Lee, A. Schütz, J. Sakamoto, R. Zenobi, J. VandeVondele, and A. D. Schlüter, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 6103 (2014).
- 65) Z. Zheng, C. S. Ruiz-Vargas, T. Bauer, A. Rossi, P. Payamyar, A. Schütz, A. Stemmer, J. Sakamoto, and A. D. Schlüter, *Macromol. Rapid Commun.*, **34**, 1670 (2013).
- 66) T. Bauer, PhD thesis, ETH Zurich, Switzerland (2012).
- 67) G. Wegner, *Thin Solid Films*, **216**, 105 (1992).
- 68) 新海征治, 杉川幸太, 佐田和己, 未来材料, **10**, 76 (2010).
- 69) K. Sakurai, K. Uezu, M. Numata, T. Hasegawa, C. Li, K. Kaneko, and S. Shinkai, *Chem. Commun.*, **41**, 4383 (2005).
- 70) M. Numata and S. Shinkai, *Chem. Commun.*, **47**, 1961 (2011).
- 71) M. Numata, M. Asai, K. Kaneko, A.-H. Bae, T. Hasegawa, K. Sakurai, and S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 5875 (2005).
- 72) M. Numata, S. Tamesue, T. Nagasaki, K. Sakurai, and S. Shinkai, *Chem. Lett.*, **36**, 668 (2007).
- 73) S. Tamesue, M. Numata, K. Kaneko, T. D. James, and S. Shinkai, *Chem. Commun.*, **44**, 4478 (2008).
- 74) Y. Tsuchiya, S. Haraguchi, K. Sugikawa, T. Shiraki, K. Kaneko, and S. Shinkai, *Chem. Lett.*, **38**, 812 (2009).
- 75) S. Haraguchi, T. Hasegawa, M. Numata, M. Fujiki, K. Uezu, K. Sakurai, and S. Shinkai, *Org. Lett.*, **7**, 5605 (2005).
- 76) T. Hasegawa, M. Numata, S. Okumura, T. Kimura, K. Sakurai, and S. Shinkai, *Org. Biomol. Chem.*, **5**, 2404 (2007).
- 77) A.-H. Bae, M. Numata, T. Hasegawa, C. Li, K. Kaneko, K. Sakurai, and S. Shinkai, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 2030 (2005).
- 78) M. Numata, K. Sugikawa, K. Kaneko, and S. Shinkai, *Chem. —A Eur. J.*, **14**, 2398 (2008).
- 79) T. Hasegawa, M. Umeda, M. Numata, C. Li, A.-H. Bae, T. Fujisawa, S. Haraguchi, K. Sakurai, and S. Shinkai, *Carbohydr. Res.*, **341**, 35 (2006).
- 80) K. Sugisaka, M. Numata, K. Kaneko, K. Sada, and S. Shinkai, *Langmuir*, **24**, 13270 (2008).
- 81) K. Sugikawa, M. Numata, D. Kinoshita, K. Kaneko, K. Sada, A. Asano, S. Seki, and S. Shinkai, *Org. Biomol. Chem.*, **9**, 146 (2011).
- 82) Y. Kubo, Y. Kitada, R. Wakabayashi, T. Kishida, M. Ayabe, K. Kaneko, M. Takeuchi, and S. Shinkai, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 1548 (2006).
- 83) R. Wakabayashi, Y. Kubo, K. Kaneko, M. Takeuchi, and S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 8744 (2006).
- 84) T. Kaseyama, S. Takebayashi, R. Wakabayashi, S. Shinkai, K. Kaneko, and M. Takeuchi, *Chem. —A Eur. J.*, **15**, 12627 (2009).
- 85) T. Kaseyama, R. Wakabayashi, S. Shinkai, K. Kaneko, and M. Takeuchi, *Chem. —A Eur. J.*, **17**, 1793 (2011).
- 86) M. Numata, S. Tamesue, T. Fujisawa, S. Haraguchi, T. Hasegawa, A.-H. Bae, C. Li, K. Sakurai, and S. Shinkai, *Org. Lett.*, **8**, 5533 (2006).
- 87) T. Hasegawa, T. Fujisawa, M. Numata, C. Li, A.-H. Bae, S. Haraguchi, K. Sakurai, and S. Shinkai, *Chem. Lett.*, **34**, 1118 (2005).
- 88) T. Hasegawa, S. Haraguchi, M. Numata, C. Li, A.-H. Bae, T. Fujisawa, K. Kaneko, K. Sakurai, and S. Shinkai, *Org. Biomol. Chem.*, **3**, 4321 (2005).
- 89) S. Haraguchi, M. Numata, C. Li, Y. Nakano, M. Fujiki, and S. Shinkai, *Chem. Lett.*, **39**, 76 (2010).

90) S. Haraguchi, Y. Tsuchiya, T. Shiraki, K. Sada, and S. Shinkai, *Chem. Commun.*, **45**, 6086 (2009).

91) R. Wakabayashi, H. Endo, S. Shinkai, K. Ariga, and M. Takeuchi, *Dalton Trans.*, **42**, 15911 (2013).

[Comprehensive Papers]

Rational Synthesis of 2D Polymers Towards Designer Nanosheets

Junji SAKAMOTO*¹ and Seiji SHINKAI*^{1,*2,*3}

*¹*Nanotechnology Laboratory, Institute of Systems, Information Technologies and Nanotechnologies (ISIT) (4-1 Kyudai-Shinmachi, Nishi-ku, Fukuoka 819-0388, Japan)*

*²*Institute for Advanced Study, Kyushu University (4-1 Kyudai-Shinmachi, Nishi-ku, Fukuoka 819-0388, Japan)*

*³*Department of Nanoscience, Faculty of Engineering, Sojo University (4-22-1 Ikeda, Kumamoto 860-0082, Japan)*

The clear difference in molecular shape distinguishes 2D polymers (2DPs) from conventional polymers. However, 2DPs do not need to be featureless sheets. The sheet can be characterized by its internal structure (*i.e.* molecular structure). This is where rational organic synthesis can play a crucial role. The authors have explored the synthesis of 2DPs with internal order. Strategies based on topochemistry and dynamic bond formation were implemented for the construction of periodic 2D networks. This has led to promising results that include the first successful organic synthesis of free-standing 2DP sheets with periodic internal order. The feasibility of the lateral polymerization of 1D material was also demonstrated with several concrete examples, which has opened a new door for the synthesis of 2DPs with in-plane anisotropic order.

KEY WORDS Two-Dimensional Material / Free-Standing Monolayer / Periodic Network / Translational Order / Functional Polymer /

Topochemical Synthesis / Interfacial Polymerization / Metallo-Organic Complex / Dynamic Bond Formation / Supramolecular Assembly /

(Received September 4, 2015; Accepted September 25, 2015; Advance Publication December 1, 2015)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **73**, 42—54 (2016)]

©2016, The Society of Polymer Science, Japan