

令和 4 年 6 月 16 日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15307

研究課題名(和文) 超分子ポリマー形成を介したラダー型ポリマーの合成と構造・物性の精密制御

研究課題名(英文) Synthesis of ladder polymers via supramolecular polymer formation and precise control of their structures and properties

研究代表者

三原 のぞみ (Mihara, Nozomi)

筑波大学・数理工学系・助教

研究者番号：00867989

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：ラダーポリマーはモノマーが2本以上の結合で連結されたポリマーであり、一般的に剛直な秩序構造を有する。これらのラダーポリマーに刺激応答性を付与できれば、異なる秩序構造を持つポリマー間の可逆構造変換が可能になると期待できる。本研究では、外部刺激に応答して変形可能な柔軟性を有する新規ラダーポリマーの構築を目的とした。まずモノマー分子として電子アクセプター性を有する平面性分子であるナフタレンジイミドに連結部位を導入した分子を合成した。次にラダー型二量体を合成し二量体が芳香族分子を包摂することを見出した。さらに、ラダーポリマーの前駆体である直線型ポリマーを合成しラダーポリマーの合成検討を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

刺激応答性を有するラダーポリマーはこれまでにほとんど報告されていない。本研究で開拓したモノマー間での非共有結合を利用したラダーポリマーの新規合成法を用いることで、外部環境や化学刺激に応答して秩序構造を自在に可逆変換可能な新規材料を構築できると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Ladder polymers are an attractive class of polymer where monomers are linked by more than two bonds and generally have a rigid ordered structure. If these ladder polymers have stimuli-responsiveness, it is expected that reversible structural transformation between polymers with different ordered structures will be possible. In this study, we aimed to construct new ladder polymers with flexibility that can be transformed in response to the chemical stimuli. First, a naphthalenediimide with linkage moieties was synthesized as a monomer molecule. Next, ladder-shaped dimers were synthesized, and it was found that the dimers encapsulated aromatic molecules. Furthermore, we synthesized linear polymers, which are the precursors of ladder polymers, and investigated the synthesis of ladder polymers.

研究分野：錯体化学、超分子化学

キーワード：ラダーポリマー 平面性分子

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1 . 研究開始当初の背景

Ladder polymers are an attractive class of polymer where monomer units are connected by more than two bonds. Unlike the common single-stranded linear polymer, they are known to have highly-ordered structure with limited room for conformational change, which are expected to be utilized for gas-separation, organic electronics, and so on. There are, so far, only a few reports of a ladder polymer having a partially flexible structure. If the ladder polymer can have stimuli-responsiveness to change the relative position of adjacent monomers, the transformation among different ladder structures would become possible.

2 . 研究の目的

The objective of this research is the construction of a stimuli-responsive ladder polymer with a transformable structure. Unlike the other ladder polymer with rigid structure and limited conformational change, the ladder polymer of this work can change the interaction between each monomer depending on the chemical environment, which results in the switching between highly-ordered rigid structure and flexible structure. Moreover, by the addition of guest molecules which can be accommodated in between each monomer, the relative distance and angle between the adjacent monomer and the guest molecule can be controlled to lead to the conversion among ladder polymers with different ordered structures.

3 . 研究の方法

The synthesis of the ladder polymer is more complex compared to the single-stranded polymer. Because two polymer backbones have to be formed, simultaneous polymerization leads to the formation of a random structure instead of the well-defined ladder structure. Therefore, in this work, stepwise polymerization utilizing supramolecular interaction between monomers is used to form the ladder polymer. Firstly, a naphthalene diimide (NDI) monomer with two olefins and two alcohols is synthesized, followed by their polycondensation to get a linear polymer. The linear polymer will be preorganized into the folded structure by the addition of templating molecules, where noncovalent interactions, such as donor-acceptor and π - π stacking interactions, between monomers and templates are utilized. Finally, adjacent olefin moieties are connected by a ring-closing metathesis reaction to get a ladder structure, which is followed by washing out the templating molecule

4 . 研究成果

The NDI monomer **1** with two different sites for polymerization was successfully synthesized in 3 steps. The polycondensation of monomer **1** with dicarboxylic acid chloride was performed to successfully get linear polymer. The formation of ladder structure was firstly tested by using dimeric NDI molecule with olefin moieties **2**. Olefin metathesis of **2** using Hoveyda-Grubbs 2nd generation catalyst resulted in the reaction yield of 93% even without a templating donor molecule. However, the preorganization of **2** for continuous ladder formation was found to be inefficient. To increase the folding efficiency, the multipoint interaction can be utilized. Two different methods, utilizing hydrogen bondings and ionic interactions respectively, were investigated. As a result, the method

utilizing ionic interactions was found to be efficient to form folded structure. This finding is expected to be able to be used to synthesize ladder polymer.

To investigate the host-guest property of partial ladder structure, the ladder-shaped dimer **3** was synthesized in 3 steps. **3** was found to incorporate the series of polycyclic aromatic hydrocarbons. The 1:1 mixture of **3** and pyrene showed a charge transfer band between NDI and pyrene at 503.5 nm. Job's plot analysis suggests the 1:1 encapsulated complex between **3** and pyrene. Moreover, **3** was utilized as the receptor of membrane-type surface stress sensor (MSS), where the structural change of the receptor via molecular adsorption can be directly converted to the electrical signal. As a result, dimer **3** was found to cause structural change through the interaction with a series of aromatic molecules.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shiga Takuya, Ito Honami, Mihara Nozomi, Nihei Masayuki	4. 巻 51
2. 論文標題 Syntheses, structures, and magnetic properties of a series of Mn-M-Mn trinuclear complexes with different spin configurations	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 562 ~ 569
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d1dt03030b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 土岐 恵莉佳・志賀 拓也・三原 のぞみ・二瓶 雅之
2. 発表標題 アルキル基をもつ鉄(II)錯体のスピントロニクス挙動における圧力効果
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 相良 圭吾・荒木 聡輔・三原 のぞみ・志賀 拓也・二瓶 雅之
2. 発表標題 有機ナノケージ分子に包接された超微小酸化亜鉛粒子の合成
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤 大輝・三原 のぞみ・志賀 拓也・二瓶 雅之
2. 発表標題 新規有機ケージ分子による酸化鉄クラスターのサイズ制御合成
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤 帆奈美・志賀 拓也・三原 のぞみ・二瓶 雅之
2. 発表標題 Mn(II)-M-Mn(II) (M = Mn, Y, Gd) 直線型三核錯体の合成と磁気熱量効果
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 町田 彩香・三原 のぞみ・志賀 拓也・二瓶 雅之
2. 発表標題 有機ケージ分子を用いた金属ナノ粒子のサイズ制御合成
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 島村 知成・高山 怜・三原 のぞみ・志賀 拓也・二瓶 雅之
2. 発表標題 鉄・コバルト環状四核錯体の溶液中における集積構造制御
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 島村 知成・高山 怜・三原 のぞみ・志賀 拓也・二瓶 雅之
2. 発表標題 溶液中における鉄・コバルト環状四核錯体のスピン転移に伴う集積構造変化
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 相良 圭吾・三原 のぞみ・志賀 拓也・二瓶 雅之
2. 発表標題 有機ナノケージ分子に包接された超微小酸化亜鉛粒子の合成と光学特性
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木 大成・志賀 拓也・三原 のぞみ・二瓶 雅之
2. 発表標題 3段階の結晶溶媒脱離によるFe(II)スピנקロスオーバー挙動の多重変換
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤 大輝・三原 のぞみ・志賀 拓也・二瓶 雅之
2. 発表標題 六配位サイトを有する新規四面体有機ケージ分子の合成と錯形成挙動
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤 帆奈美・志賀 拓也・三原 のぞみ・二瓶 雅之
2. 発表標題 Gdイオンを含む3d-4f金属多核錯体の合成と磁気エントロピーに関する研究
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 飯塚 そよか・三原 のぞみ・志賀 拓也・二瓶 雅之
2. 発表標題 鉄・コバルト環状4核錯体における化学的・機械的刺激によるスピン転移挙動
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三原のぞみ
2. 発表標題 スタッキング型金属錯体組織のプログラム構築と超分子触媒への展開/方向選択的に溶媒相間を移動する刺激応答性錯体ケージの構築
3. 学会等名 東京工業大学科学技術創成研究院化学生命科学研究所 若手講演会(招待講演)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------