

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 16 日現在

機関番号：82108

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2021

課題番号：19K23641

研究課題名(和文) 可変的な動的共有結合を鍵とする 共役二次元高分子の合成とその機能開拓

研究課題名(英文) Synthesis of pi-conjugated two-dimensional polymers using unique dynamic covalent bondings

研究代表者

松本 道生 (MATSUMOTO, Michio)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・独立研究者

研究者番号：90843110

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：2004年のグラフェン発見以来、2次元に原子が規則正しく並んだシート状の化合物である二次元高分子(二次元ポリマー)は、その特異な性質から、研究者の関心を集めている。二次元ポリマーの物理的な研究が大いに進む一方、二次元ポリマーの化学合成法は未だに確立されておらず、合成面での発展は喫緊の課題である。本研究課題では複雑で高次元構造の共役二次元ポリマーをボトムアップ的に合成する方法を研究した。特に二次元ポリマーの反応条件を精査することで新規の反応条件を見出し、結果これまで導入が実現されてこなかったシリコンなどのヘテロ原子を含む共役二次元ポリマーが合成できることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

二次元ポリマーの反応条件を精査し、液相中での合成と、金属表面上での反応の二つの異なる環境下での反応を検証した。特に、新規の反応条件を見出すことにより、これまで導入が実現されてこなかったシリコンなどのヘテロ原子を含む共役二次元ポリマーを合成できることを見出すに至った。これらの努力を続け天然に存在しない合成共役二次元ポリマーを生み出すことにより、グラフェンなどの天然物を超える物性を示す共役二次元ポリマーが見出されることが期待される。

研究成果の概要(英文)：Since the seminal discovery of graphene in 2004, two-dimensional materials have gained broad interests especially with its unique physical properties. Despite many discoveries on their physical properties, methodological establishment on synthesis of artificial two-dimensional materials is still under development. In this study, we have examined new reactions in two different reaction environments, in-solution and on-surface, and used those newly found reactions for polymerization affording π -conjugated two-dimensional polymers. We successfully found a new synthetic method affording two-dimensional polymers including silicon atoms, which have not been found in natural two-dimensional materials.

研究分野：高次元高分子合成化学

キーワード：二次元高分子 二次元材料 高分子合成

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

2004年のグラフェン発見以来、二次元に原子が規則正しく並んだ二次元高分子（2D ポリマー）は、その特異な性質から、多くの研究者の関心を集めている。2D ポリマーの物理的な研究が大いに進む一方、2D ポリマーの化学的な合成法は未だに確立されておらず、合成面での発展は喫緊の課題である。近年注目される、モノマーから 2D ポリマーをボトムアップ的に合成する手法は、従来の天然層状化合物から剥離するトップダウン的な手法に比べ、より多くの構造的な変化を加えられる利点があり、既存の 2D ポリマーを超える材料を創り出せる可能性がある。特に二次元共有結合性有機構造体(2D COF)は、その合成の簡便さと適用できる分子構造の多様さから、注目されている。COF は特定の対称性を持つ多置換モノマーを「正しく共有結合でつなぐ」ことによって、モノマーの組み合わせに依存した多様なトポロジーを有する結晶性ネットワーク構造を予測可能に形成することができる。(図 1)COF ではこの「正しくつなぐ」を実現するために、動的共有結合を利用した自発的な修正現象を用いる。動的結合は結合の形成、解離を繰り返す。この動的性質により、COF の形成初期に作られる誤った組み合わせの速度論的生成物は分解され、熱力学的に安定な正しい組み合わせの構造へと組み換え誘導を起こす。この過程を繰り返すことで、最終的に望んだ規則構造への自己組織化を誘起できる。モノマーの必要条件は、基本的には特定の置換基を上述の対称性を基に導入するだけなので、様々な分子骨格に適用することが可能であり、その汎用性から 2005 年以来、異なる構造を持つ COF が 100 以上も報告されてきた。

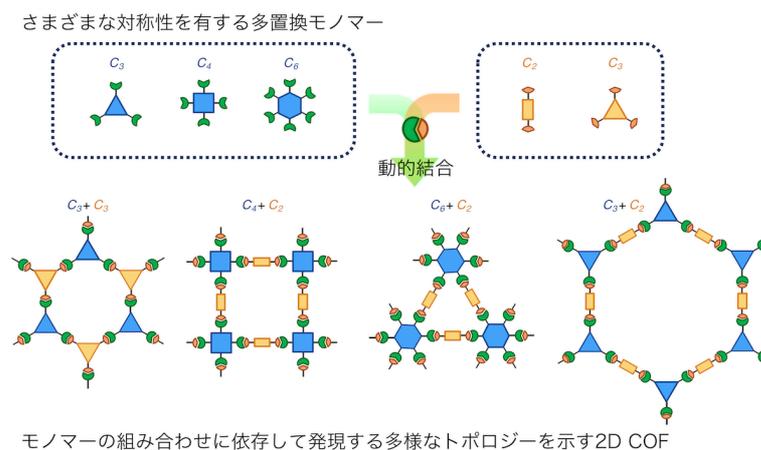


図 1、2次元COFの概念と発現する多様なトポロジー

2. 研究の目的

これまで COF の合成技術の発展に伴い、多くの新規 2D ポリマー構造が報告されてきた。しかし、グラフェンのような特異な電気物性や安定性を示すものはいまだにない。これは今までに重合反応に用いられてきた結合の種類が限られていることが一つの大きな原因である。特に頻繁に用いられるボロン酸エステルやイミンなどの一次的な加水分解反応で形成される結合種は、電子などの輸送にふさわしい剛直かつ π 共役した構造を生成することができない。これらの問題点を解決するためには、上述の自己組織化を引き起こすことができ、かつ剛直かつ π 共役した構造を形成する新しい結合種を開発し、COF の重合系に展開することが必要である。本研究では、新規の結合種を形成し、従来の手法では生成することができないヘテロ原子を自在に配置した 2D ポリマーを合成することを目指した。

3. 研究の方法

COF の合成手法には主に、COF のモノマーを溶媒中に均一に溶かし重合反応を進行させる溶媒中での合成法と、モノマーを金属基板などの基板表面に昇華させ、金属表面で重合反応を進行させる不均一系での合成法の2つの手法がある。本課題では上述の二つの合成法に関して、新規反応の開拓と重合反応の検証を行った。

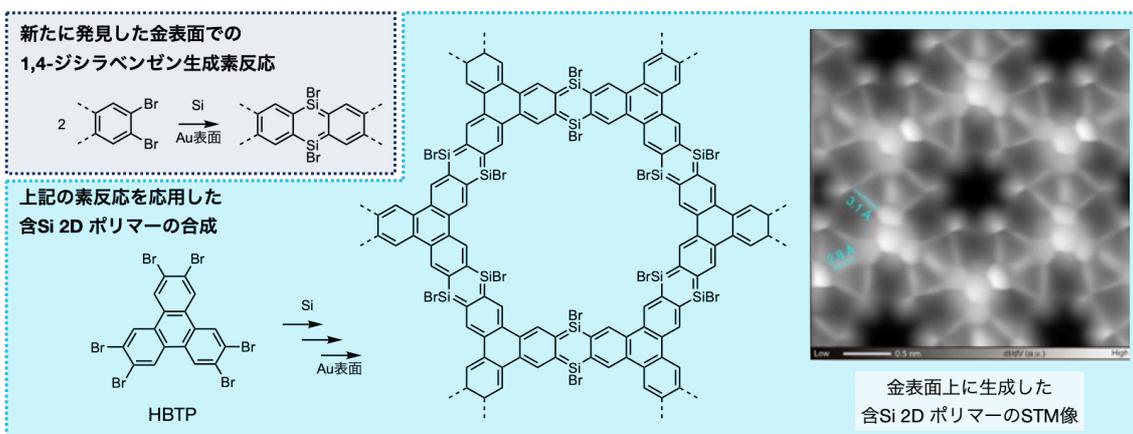
4. 研究成果

〈硫黄元素を含む 2D ポリマーの創生〉

硫黄原子はその電子授受についての許容度の高さから、電子的に興味深い分子骨格を種々形成する。導電性高分子として有名なポリチオフェンのモノマーであるチオフェンはその結合様式の違いで導電性が著しく異なることが知られている。我々は今回、溶液中での合成法で生成できるイミンで結合した COF と硫黄とを反応させることで、ベンゾイミダゾール構造で結合した COF を合成できることを見出した。特に、触媒に用いるルイス酸の違いに応じ、生成するベンゾイミダゾールへの変換反応の進行度が異なることを見出した。硫黄を含んだ π 共役 2D ポリマーはその電子物性など興味深い。

〈シリコン元素を含む 2D ポリマーの創生〉

シリコンは炭素と同じ 14 族元素である。有機化合物中の炭素原子をシリコン原子に置き換えた構造は、その化学的、物性的な性質に大きな変化を与えることから広く注目されてきた。今回我々は、物質・材料研究機構 川井茂樹博士らと共同で、金基板表面上にジプロモベンゼン誘導体と Si を共存させた条件で加熱することにより、溶液では合成が著しく難しい、1,4-ジシラベンゼンを容易に生成させることができることを明らかにした。この素反応を、3 回対称の 2,3,6,7,10,11-ヘキサブロモトリフェニレン (HBTP) に適用することでシリコンを含む π 共役 2D ポリマーを生成することに成功した。これまでに Si で架橋された 2D ポリマーは天然物、合成物どちらでも報告例がなく、新しい 2D ポリマーとしてその物性的、化学的な特性が大いに注目を集めている。



5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Kewei Sun, Orlando J. Silveira, Yujing Ma, Yuri Hasegawa, Michio Matsumoto, Satoshi Kera, Ondrej Krejci, Adam S. Foster, Shigeki Kawai	4. 巻 2021
2. 論文標題 Silabenzene Incorporated Covalent Organic Frameworks	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 arXiv	6. 最初と最後の頁 10124
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
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 該当する

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 松本道生
2. 発表標題 共役二次元高分子の合成とその電子物性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松本道生
2. 発表標題 Atomically thin two-dimensional polymers: synthesis and their functions
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会（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
---------	---------