

MOF への超長鎖高分子の挿入：新規貫通複合体の合成

(東大院新領域¹・東大院工²) ○飯塚 知也¹・佐野 鴻之²・細野 暢彦²・植村 卓史²
 Threading ultra-long polymers into MOF: Formation of a new penetration complex (¹*Graduate School of Frontier Sciences., The Univ. of Tokyo*, ²*Graduate School of Engineering, The Univ. of Tokyo*) ○Tomoya Iizuka,¹ Hiroyuki Sano,² Nobuhiko Hosono,² Takashi Uemura²

Penetrating complexes, such as rotaxanes, are molecular elements that have attracted attention because of their unique bonding mode based on topological constraints between rotor and axle. In this study, we have synthesized a new type of penetrating complex by threading ultra-long polymer chain on metal-organic framework (MOF) microcrystals. Ultra-long PEO with a molecular weight of 4,000,000 (**PEO4M**, contour length: ~30 μm) was inserted into a flexible MOF $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})]_n$ (**1**, bdc = 1,4-benzenedicarboxylate, bpy = 4,4'-bipyridyl). In the in-situ PXRD-DSC measurements, dynamic structure change of the flexible MOF and simultaneous heat generation due to the interaction between **1** and PEO were observed (Fig. 1a), indicating the insertion of such a very long-chain into the MOF pores. Detailed investigations suggested that the resultant complexes have a unique structure in which a single polymer chain penetrates multiple MOF particles (Fig. 1b).

Keywords : Ultra-long polymer; Metal-organic framework; Penetration complex

ロタキサンに代表される貫通型分子複合体は、分子同士のトポロジカルな拘束に基づいた結合様式を有し、力学物性などにおいて古くから注目されている分子素子である。本研究では、この概念をより大きなスケールへと拡張した新しい貫通複合体を合成した。以前より、我々のグループは分子量数百から一万程度の高分子が多孔性金属錯体 (Metal-organic framework, MOF) の細孔へと自発的に浸入することを報告している¹⁾。本研究では従来に比べて極めて長い超長鎖高分子を MOF 微結晶へと挿入することで、新しい貫通複合体の合成を試みた。

分子量 4,000,000 (伸び切り鎖長: ~30 μm) の PEO (**PEO4M**) と柔軟性 MOF $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})]_n$ (**1**, bdc = 1,4-benzenedicarboxylate, bpy = 4,4'-bipyridyl)²⁾ を混合し、100 $^{\circ}\text{C}$ に加熱して粉末 X 線回折測定を行ったところ、明確な **1** の構造変形 (closed 構造 **1-cp** から open 構造 **1-op**) が観測された (Fig. 1a)。一般にこの構造変形は MOF 細孔へのゲスト分子の包接に対応するため²⁾、本現象は超長鎖 **PEO4M** の包接を示唆している。さらに、MOF の構造変形と同時に **1** と PEO の相互作用に由来する発熱が観測されたことから (Fig. 1a)、**PEO4M** の挿入が自発的に起こることが裏付けられた。詳細な検討から、得られた複合体では高分子鎖が MOF 粒子を貫通し、複数の粒子にまたがって挿入された特殊な構造をとっていることが示唆された (Fig. 1b)。

1) T. Uemura *et al.*, *Nat. Commun.* **2010**, *1*, 83. 2) Y. Sakata *et al.*, *Science*, **2013**, *339*, 193.

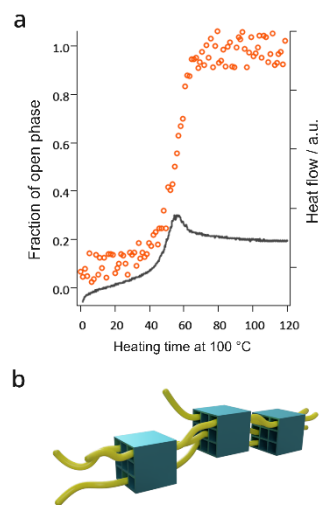


Fig. 1. (a) Time evolution plot of the fraction of **1-op** in contact with **PEO4M** at 100 $^{\circ}\text{C}$ (circles) and DSC heating curve (solid line). (b) A schematic image of the insertion of ultra-long polymers into MOF.