

配位テンプレートロジーによる機能性高分子の創出

(東大院工¹) ○植村 卓史¹

Fabrication of Functional Polymers Based on Coordination Templatology

(¹Graduate School of Engineering, The University of Tokyo) ○Takashi Uemura¹

Metal-Organic Frameworks (MOFs) composed of metal ions and organic ligands have been extensively studied. The characteristic features of MOFs are highly regular channel structures with controllable pore sizes approximating molecular dimensions and designable surface functionality. Use of their regulated and tunable channels as hierarchical templates can allow multi-level controls of resulting polymers via in-situ polymerization or polymer separation.

Keywords : Metal-Organic Frameworks; Polymer

近年、金属イオンと有機配位子との自己集合によって得られる多孔性金属錯体 (Metal-organic framework: MOF) が注目を集めている。MOF は配位子と金属イオンの無限の組み合わせが存在することから、構成単位を合理的に設計することで、骨格内の細孔構造における次元性やサイズ制御だけではなく、空間形状の制御や官能基の導入まで可能になる。我々はこのような MOF ナノ空間の特徴を捉え、超階層的に機能する多重テンプレートとして利用することで、その空間情報を精細に解説・転写する化学システムを開拓している。ここでは機能性高分子創製の間として活用することで、従来法では不可能な高分子の合成や分離ができることについて述べる¹⁾。

【MOF のナノ空間を鋳型とした高分子合成】

MOF のマイクロ孔を高分子合成の間として利用すれば、得られる高分子の反応位置、立体規則性、分子量などの一次構造の精密制御が可能になる (図 1)。例えば、一次元のナノ空間内でビニルモノマーのラジカル重合を行うと、狭いナノ空間中で成長ラジカルが効果的に保護されるため、リビング重合的に進行していることが明らかになった^{2a)}。得られた高分子の一次構造は、空間のサイズや形状、表面状態に応じて変化し、高イソタクチック高分子の合成やキラル高分子の合成も可能にした^{2b,c)}。最近では、MOF 空間内で共重合を行うと、通常では達成できない組成・定序性を持った共重合体が得られることも明らかになった^{2d)}。

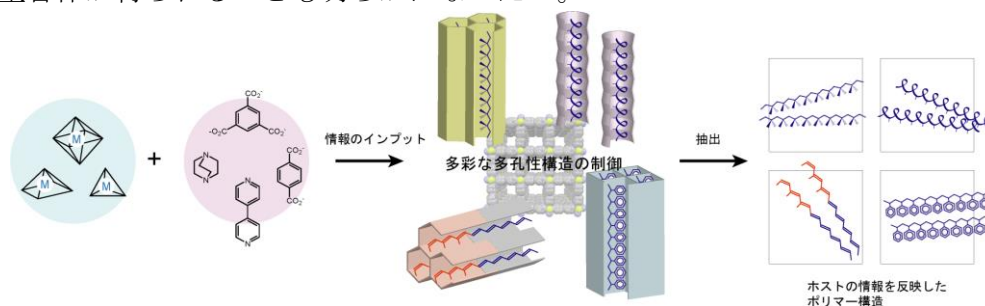


Figure 1. Controlled polymerization using MOF templates.

MOF を鋳型とすることで、高分子の集積状態を制御することも可能になる³⁾。例えば、MOF の骨格内で架橋重合を施すことで、鎖の配向が完全に一方向に完全に制御された高分子集積体や、単一モノマー分子の厚みしか持たない二次元超薄膜高分子の開発に成功した^{3a,b)}。MOF の細孔内に異種高分子を取り込み、その鋳型を除去するという非平衡的なアプローチにより、種々の非相溶性高分子を分子レベルで混合できることを初めて実証した^{3c)}。

【MOF を利用した高分子の精密分離】

モノマーが無数につながった高分子は多種多彩な構造を持つ。単一モノマーのみの重合体であったとしても、生成高分子の分子量には分布が生じ、複数のモノマーを使用した場合はシーケンスの乱れが出る。反応位置および立体規則性の制御も困難なことが多く、日常的に使用されている高分子材料は、様々な高分子鎖が混じった混合物となっている。言うまでもなく、高分子の構造がその物性を決定するので、欲しい高分子のみを取り出し、分離精製を行うことは学術的・産業的にも非常に重要な課題となっている。我々は MOF の規則性細孔を用いることで、高分子鎖における末端 1 ユニットの違いを厳密に見極め、精密に分離することを可能にした^{4a,b)}。MOF の細孔サイズや形状、柔軟性などを設計することで、構造の違いがほとんどない高分子混合物を高純度に精製する手法を開発し、これまでの常識では成しえない分離技術を開拓した (図 2)^{4c,d)}。

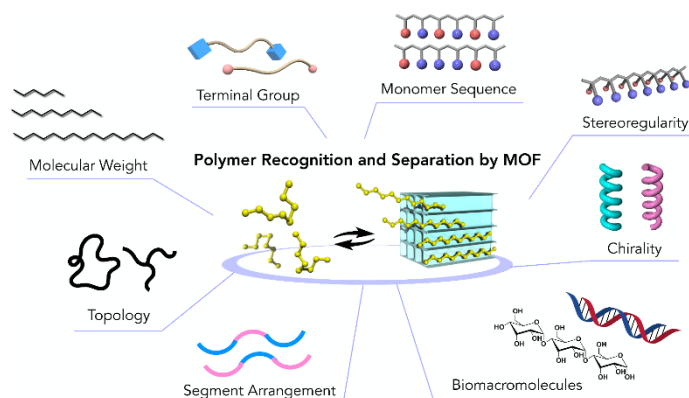


Figure 2. Polymer Recognition and Separation Using MOFs

References

- (1) (a) T. Uemura, N. Yanai, S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1228 (2009). (b) T. Kitao, Y. Zhang, S. Kitagawa, B. Wang, T. Uemura, *Chem. Soc. Rev.* **46**, 3108 (2017). (c) S. Mochizuki, T. Kitao, T. Uemura, *Chem. Commun.* **54**, 11843, (2018). (d) N. Hosono, T. Uemura, *Matter* **3**, 652, (2020).
- (2) (a) T. Uemura, *et al.*, *Chem. Commun.* 5968 (2005). (b) T. Uemura, Y. Ono, Y. Hijikata, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 4917 (2010). (c) T. Kitao, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 19565 (2019). (d) S. Mochizuki *et al.*, *Nature Commun.*, **9**, 329 (2018).
- (3) (a) G. Distefano, *et al.*, *Nature Chem.* **5**, 335 (2013). (b) N. Hosono, S. Mochizuki, Y. Hayashi, T. Uemura, *Nature Commun.* **11**, 3573 (2020). (c) T. Uemura, *et al.*, *Nature Commun.* **6**, 7473 (2015).
- (4) (a) B. Le Ouay, *et al.*, *Nature Commun.* **9**, 3635 (2018). (b) N. Mizutani, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 3701 (2020). (c) N. Oe, N. Hosono, T. Uemura, *Chem. Sci.* **12**, 12576 (2021). (d) T. Sawayama, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **60**, 11830 (2021).