

## 解 説

## 結晶の構成要素を繋ぐ高分子材料合成法の開発

小門 憲太<sup>a,\*</sup>, 阿南 静佳<sup>a</sup>, 佐田 和己<sup>b</sup><sup>a</sup>豊田工業大学<sup>b</sup>北海道大学大学院理学研究院

(受取日: 2023年5月22日, 受理日: 2023年6月9日)

## Development of Synthetic Method for Polymeric Materials that connects the Components of Crystals

Kenta Kokado<sup>a,\*</sup>, Shizuka Anan<sup>a</sup>, and Kazuki Sada<sup>b</sup><sup>a</sup>Toyota Technological Institute<sup>b</sup>Faculty of Science, Hokkaido University

(Received May 22, 2023; Accepted June 9, 2023)

Crystalline-state polymerization yields polymers having different structures in comparison with those yielded by a conventional solution polymerization, because of the limited mobility and arrangement of monomers. Crystalline-state polymerization can be categorized into two types, topochemical polymerization and inclusion polymerization. Based on this background, we developed a new methodology to yield a polymer. In this system, a copolymerization of a host monomer and a guest monomer occurs, therefore it can be considered as a combination of topochemical polymerization with inclusion polymerization. This new polymerization enabled to control the polymerization degree in step-growth polymerization, as well as to control the shape and network structure of a network polymer. These examples are shown in this chapter.

Keywords: crystalline-state polymerization, porous crystal, metal-organic framework, click reaction

## 1. はじめに

現在からおよそ百年前に Staudinger によって高分子説が提唱され、その後の石油化学工業の発展によって高分子材料は今や我々の身の回りに溢れ、生活に欠かせない材料となった。実験室レベルでの研究においてもさまざまな精密重合法が開発され、立体規則性や狭い分子量分布はもちろんのこと、ブロックコポリマーやグラフトポリマー、スターポリマーなどの複雑な構造を有する高分子を作る方法論である精密重合が数多く報告されてきた。これらは溶液系での重合法における発展である。一方でモノマーを配列した状態で重合を実施する方法は結晶重合と呼ばれ、トポケミカル重合と包接重合の二種類に大別することができる。トポケミカル重合は結晶状態として配列したモノマーの結晶性を乱さずに重合を行う手法である。一方で、包接重合は連続孔を有する多孔性のホスト結晶にゲストモノマーを包接させて重合を行う手法である。これらの重合においては、モノマーはお互いに反応できる距離内に一次元に配列していることが必要である。そのため、結晶状態でモノマーが置かれている環境が重合の反応性や選択性を決定することとなる。モノマーが結晶内に異方的に固定されて運動が制限されている状況ゆえに、モノマー同士の反応も非常に限定された様式でしか起こらないことから、一般的な溶液重合で得られる高分子とはしばしば異なる構造となることが報告されてきた。<sup>1)</sup>

このような溶液重合と結晶重合という2つの独立した重合法を背景とし、筆者らはホストとなる多孔性結晶の構成要素をモノマーとし、外部からゲストモノマー溶液を添加することでホストモノマーとゲストモノマーを反応させる新しい重合法を提唱してきた。<sup>2)</sup> 本手法で生成するポリマーはホストモノマーとゲストモノマーの共重合体となる。ホストモノマーは結晶の構成要素として固定されているため、ホストモノマー側から見るとトポケミカル重合の特徴を有している。一方でゲストモノマーから見ると多孔性結晶の細孔内に拡散して包接されることで重合が進行するため、包接重合の特徴を有している。このため、本手法はトポケミカル重合と包接重合の特徴を併せ持っており、第三の結晶重合とみなすことができる。本稿ではこの新規高分子合成法について詳しく紹介する。

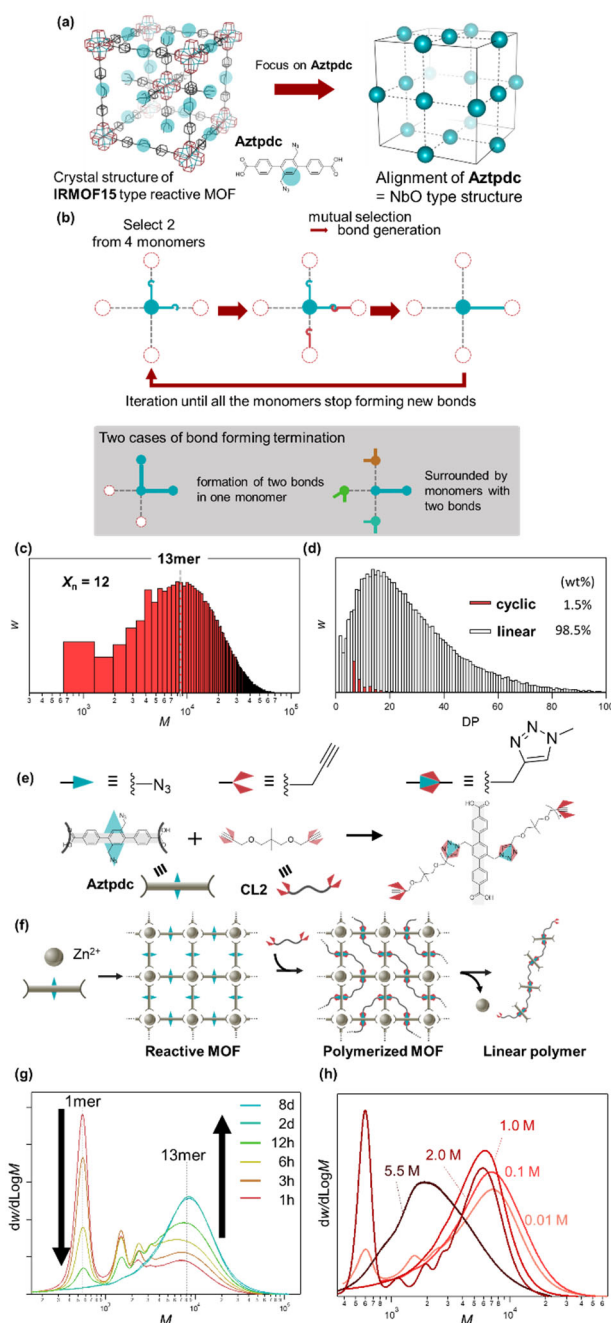
## 2. 結晶の構成要素を繋ぐ高分子合成

## 2.1 2 官能性のホストモノマーと 2 官能性のゲストモノマーの重合

筆者らの研究では多孔性結晶としていわゆる金属有機構造体 (Metal-Organic Framework, MOF) を選択した。MOF は金属イオンと有機配位子の配位結合からなる無限周期構造の錯体の結晶であり、気体吸着や触媒作用に関する研究が広く行われている。<sup>3,4)</sup> MOF の有機配位子に反応性官能基を持たせる場合、2 官能性とする、これは 2 官能性のモ

ノマーとして捉えることができる。一番単純な高分子合成を考えると、MOFを組み上げた後に細孔内に2官能性のモノマーを導入して重合反応を実施すれば線状高分子が生成することが予想される。この重合の様式は、一般的な高分子合成反応の分類に従えば逐次重合の一種となると考えられるが、固定されたモノマーの重合でありながら、外部から溶液状態のモノマーを添加して進行する重合となるため、従来の結晶重合とも溶液重合とも異なる挙動となることが予測される。そこで、どのような重合が進行し、どのような構造の線状高分子が得られるかの予想を立てるべく、結合形成のモンテカルロ・シミュレーションを構築した。<sup>5)</sup> このシミュレーションでは、MOF内部の反応性官能基と同様の位置にモノマーとなる反応点(反応点)を配置する。頻繁に我々が使用する IRMOF15 型<sup>6)</sup> の MOF の場合、その反応点は酸化ニオブ(NbO)型の配置であり、各反応点の最近接の隣接反応点は四つになる(Fig.1(a))。シミュレーションにおいては各反応点に一斉かつランダムに二つの隣接反応点を選ばせる(Fig.1(b))。その結果、選んだ二つの隣接反応点に関して二つの事象が生じる、一つは隣接反応点からも選ばれる場合、もう一つは隣接反応点に選ばれなかった場合である。お互いに選びあった場合のみ、二つの反応点間に結合が生じることとし、それ以外の場合は選択をキャンセルする。そして再度相手を選択させる。この時、既に結合を一本有している反応点は隣接する三つの反応点から一つを選び出すこととし、既に結合を二本有している反応点はさらなる選択をできないこととする。一つの反応点に着目した場合、その反応点が結合を二本有している場合、および、結合は一本以下であるが周囲の全ての隣接反応点が既に結合を二本有している場合、この反応点からは新たな結合が生成することはない。このサイクルを数十回繰り返すと、結合形成が飽和に達し、新たな結合が生成することがなくなる。つまり重合反応が終了することを意味する。この時、生成した高分子の重合度は13に収束するという結果が得られた(Fig.1(c))。モノマーの失活などを考えていないにも関わらず重合度が一定の値に収束するというのは、一般的な溶液重合の見地からすると奇妙に思える現象であり、結晶を原料とする系ならではの特徴が現れている可能性がある。

シミュレーションの結果を実験で再現するべく、MOFを使った線状高分子の合成を行った。用いる重合反応は2022年にノーベル化学賞を授与されたクリック反応の代表格であるCu(I)触媒存在下でのアジドとアルキンのHuisgen環化反応である(Fig.1(e))。MOFの有機配位子にアジドメチル基を2つ有する2',5'-bis(azidomethyl)-p-terphenyl-4,4"-dicarboxylic acid (Aztpdc)<sup>7)</sup>を用い、N,N-ジエチルホルムアミド(DEF)中でZn(II)と混合することでIRMOF-15型のMOFを得た(Fig.1(f))。このMOFをジアルキニル化合物であるcross-linker 2 (CL2)のN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)溶液中に浸漬し、Cu(I)触媒を加えるとクリック反応が進行した。反応の進行はFTIRにおけるアジド基由来のピークの消失によって確認したが、反応の前後での粉末X線回折(XRD)測定の結果、重合反応の実施に関わらず結晶性が保持されていることが明らかになった。この高分子化MOFを加水分解によって分解し、NMRやサイズ排除クロマトグラフィー(SEC)によって分析を行った。<sup>1</sup>H NMR測定における経時変化追跡によって重合反応は2日以内に完了していることが明らかになった(Fig.1(g))。しかしSECの経時変化追跡では重合開始後、速やかに13量体のピークが出現し、その後に反応時間が増加しても13量体のピークは高分子量側にシフトすることはなく、ピーク分率が增加するばかりであった。驚くべきことに実験で収束した13量体は、モンテカルロ・シミュレーションが予想した重合度



**Fig.1** (a) Crystal structure of Reactive IRMOF15-type MOF the alignment of reactive substituents in the MOF. The blue balls represent Aztpdc. (b) Illustration of the method of Monte Carlo simulation for the polymerization by using MOF. (c) Weight-fraction distribution of the calculated polymer (100×100×100). (d) Weight fraction distribution of the linear and cyclic polymers calculated in NbO structure. Red and white bars represent cyclic and linear polymers, respectively. (e) Polymerization of Aztpdc and CL2 by the azide-alkyne click reaction. (f) Illustration of polymerization of Aztpdc and CL2 in Reactive MOF and subsequent decomposition of Polymerized MOF to obtain a linear polymer. (g) Reaction time dependence of SEC chromatogram of the yielded linear polymer. Polymerization time was changed from 1 h to 8 days. (h) Reaction concentration-dependence of SEC chromatogram of the yielded linear polymer. The concentration was changed from 0.01 M to 5.5 M.

とほぼ一致していた。重合度の収束についてはシミュレーションで予測した通り、“隣接反応点が他の高分子鎖に占有された場合は、活性の有無に関わらず停止末端となる”という現象が起きたものと考えられる。反応の定量的な進行が

<sup>1</sup>H NMR 測定による追跡で確認できたことも、このことを裏付けていると考えられる。

次に外部から加える CL2 溶液の濃度を 5.5 M (neat)~0.01 M の間で大きく変化させた。その結果 5.5 M では重合度は大きく低下したが、2.0 M~0.01 M では濃度が 2000 倍も違うにも関わらず、収束する重合度に大きな違いはなかった (Fig.1(h))。一般的な溶液重合では Carothers 方程式によってモノマーの比 (正しくは反応する官能基の比) を等しくすることが高重合度を得るための鉄則とされている一方で、モノマー濃度を大きく変えても収束する重合度が変わらないという我々の結果はこの原則から逸脱しており、結晶でモノマーを固定することで初めて得られた結果であると考えられる。

逐次重合において重合度が抑制される大きな原因の 1 つに生成した高分子の環化がある。これはモノマーと高分子の反応性が変わらない逐次重合ならではの現象と言えるが、結晶でモノマーを固定する我々の系では環化に関しても従来の逐次重合とは異なる結果になることが予想される。そこで環化しやすい *o*-キシレン由来のモノマーと環化しにくい *p*-キシレン由来のモノマーを用いて MOF の有機配位子に用いた分子との重合を行ったところ、溶液重合では予想通りに環化しやすい *o*-キシレン由来のモノマーの重合度は低くなり、環化しにくい *p*-キシレン由来のモノマーの重合度が高くなる結果となったが、MOF にした後に重合させるといづれのモノマーでも重合度は変わらなかった。つまり MOF に固定して重合を行うことで環化が抑制されて重合度が改善したことが示唆された。さまざまな重合度の高分子が混在した状態で環状高分子と線状高分子の割合を求めることは実験系では困難だが、モンテカルロ・シミュレーションによって生成した高分子の解析を行ったところ、環状高分子の割合は 1.5 % と大変低いことが明らかになり、結晶としてモノマーを固定することで環化が抑制されることが明らかになった (Fig.1(d))。溶液重合と比較すると末端の運動性が格段に抑えられたことによると考えられる。

NbO 型ではないモノマー配置でもモンテカルロ・シミュレーションは可能である。そこで単純立方 (sc) や体心立方 (bcc)、面心立方 (fcc) といった格子に関してもモンテカルロ・シミュレーションを実行した。その結果、それぞれの系において重合度は 20, 14, 32 に収束することが明らかになった。実験系においても MOF 作製時に用いる金属イオンを変えることでさまざまな対称性の結晶を得ることができる。そこで、さきほどと同じ Aztpdc を用いて、Zr(IV) を用いた UiO68 型の MOF、あるいは Cu(II) と 4,4'-ビピリジン (4,4-bpy) を用いたピラードレイヤー型の MOF を作製し、CL2 との重合を実施した。その結果、Zn(II) の MOF とは明らかに収束する重合度が変化し、Zr(IV) の MOF では 5, Cu(II)+4,4-bpy の MOF では 11 であった。特に Zr(IV) の MOF における反応性モノマーの配置は bcc であり、モンテカルロ・シミュレーションでも予測可能と考えられる。上記のモンテカルロ・シミュレーションの結果と実験系の結果は一見では乖離しているように思われるが、Zr(IV) の MOF は結晶子サイズが小さく、XRD のピークがブロードになるという特徴がある。これを考慮してモンテカルロ・シミュレーションに用いる結晶のサイズを実際の結晶子サイズに合わせて小さく (8×8×8) したところ、収束する数平均重合度は 5.4 と予想され、実験結果と良い一致を示した。

これらの結果は結晶としてモノマーを固定することで結晶の対称性によって重合度を制御できる可能性を示唆しており、モノマーと高分子が同じ反応性を有するために難しいと考えられてきた逐次重合の精密重合化に繋がる結果であると考えている。

## 2.2 多官能性のホストモノマーと 2 官能性のゲストモノマーの重合

2.1 項では 2 官能性のホストモノマーと 2 官能性のゲストモノマーを重合することで線状高分子の合成を行ったが、ホストモノマーを 3 官能性以上の多官能性モノマーに変更するとネットワーク状の高分子が生成することになる。そこで環状多糖である  $\gamma$ -シクロデキストリン ( $\gamma$ -CD) とアルカリ金属イオンからなる CDMOF に着目した。<sup>8)</sup>  $\gamma$ -CD には元来ヒドロキシ基が 24 個存在しており、これを反応性官能基として利用できると着想した。重合反応にはエポキシ基への開環付加反応を利用できると考えた。<sup>9)</sup> そこでゲストモノマーとしてエチレングリコールジグリシジルエーテル (EGDE) を用い、CDMOF を作製後に EGDE を共存させた (Fig.2(a))。こちらも重合反応前後で XRD のパターンは不変であったが、高分子化 MOF を加水分解条件下に付すと、MOF 由来の立方体形状を保持したまま膨潤し、最終的には弾力のある高分子ゲルへと変換されることが分かった。高分子ゲルへと変換された後は XRD のパターンは消失し、アモルファスとなっていることが示唆された。原料である CDMOF は加水分解条件下では配位結合が分解され、速やかに溶解する。このことから共有結合で有機配位子である  $\gamma$ -CD 同士が強固に結合されることによって、配位結合が分解されても形状は保持できることが明らかになった。モノマーを結晶に固定することでボトムアップ的に高分子ゲルの形状を制御できることを示唆しており、我々は結晶の構成要素を繋ぎ合わせてネットワーク高分子とする本手法を結晶架橋法と定義した。

CDMOF は既報通り作製するとサブミリオーダーの比較的大きな結晶が得られるが、蒸気拡散法や界面活性剤 (CTAB) の添加、貧溶媒 (メタノール) の添加を行うことで、結晶サイズを 10  $\mu$ m オーダー、1  $\mu$ m オーダー、100 nm オーダーと変化させることができるを見出した。それぞれの CDMOF に対して EGDE を作用させることで結晶架橋を実施すると、どのサイズスケールにおいても元の結晶由来の立方体形状をそのサイズスケールで保持した高分子ゲルを生成することが分かった (Fig.2(b))。このことから結晶架橋法のサイズに対する一般性を確認できた。結晶では分子レベルでの配列が巨視的なサイズまで変わらずに一樣に並んでいることから、結晶サイズに関係なく同じ現象を引き起こすことができ、結晶を原料として用いた高分子合成ならではの結果であると考えている。

## 2.3 2 官能性のホストモノマーと多官能性のゲストモノマーの重合

2.2 項では多官能性のホストモノマーと 2 官能性のゲストモノマーを重合することでネットワーク高分子の合成を行ったが、2 官能性のホストモノマーと多官能性のゲストモノマーの重合によってもネットワーク高分子を生成する

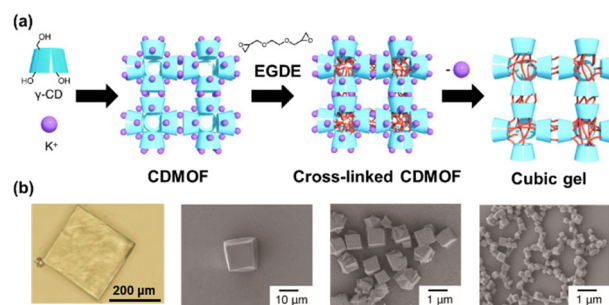


Fig.2 (a) Illustration of the synthesis of cubic gel. (b) Various sized cubic polymer gels.



ことはできると予想され、ゲストモノマーの選択の余地も広がると考えられる。そこで、2.1 項で用いた Aztpdc を用いた MOF を作製し、クリック反応によるネットワーク高分子の作製を試みた (Fig.3(a)).<sup>10)</sup> Aztpdc と Zn(II)イオンを共存させてアジド基を有する MOF を作製し、ここに 4 官能性のアルキニル化合物である cross-linker 4 (CL4) を Cu(I)触媒下で共存させてクリック反応を実施し、架橋 MOF へと変換した (Fig.3(b)). 2.1 項の線状高分子の場合と同様に反応の進行は FTIR でのアジド基の伸縮振動ピークの消失によって確認でき、多官能性の架橋剤の使用も結晶内の物質移動にはさして問題がないことが分かった。重合反応前後での XRD 測定から結晶性は保持されていることも確認できた。架橋 MOF を加水分解すると、2.2 項の架橋 CDMOF のケースと同様に速やかに立方体形状の高分子ゲルが生成した。アジド基を有する MOF だけだと CDMOF のケースと同様に速やかに溶解することから、共有結合の生成が結晶由来の立方体形状の保持を担っていることが示唆された。有機配位子と金属イオンの組み合わせを変えて、有機配位子として Aztpdc や 2,2'-bis(azidomethyl)-biphenyl-4,4'-dicarboxylic acid (Azbpdc)、金属イオンとして Zn(II)や Cu(II)、Zr(IV)を用いると、立方体や切頂八面体、正八面体といった様々な形状の MOF を作製できた。これらの得られた MOF を、CL4 を用いてクリック反応によって架橋した後に加水分解したところ、いずれも元の結晶の形状をそのまま保った高分子ゲルを生成した (Fig.3(c)). このことから結晶架橋法の形状に対する一般性を確認できた。金属イオンによって MOF の二次構造単位が規定され、有機配位子の並び方が変わり、結晶構造が変わる。つまり金属原子の軌道が鋳型となって、同じ有機配位子と架橋剤を用いても結果的に異なった多面体形状の高分子ゲルを生成することができる。

この高分子ゲルは加水分解によって鋳型の金属イオンを排出しているため、内部に多量のカルボン酸基を有している。そのため、塩基性条件下では大きく膨潤し、酸性条件下では収縮するという電解質ゲルの特性を示す。また、金属イオンを再度作用させると吸着し、Na(I) (5.82 meq./g)、Zn(II) (5.19 meq./g)、Eu(III) (3.68 meq./g)と、市販のイオン交

換樹脂に匹敵する高いイオン交換容量を示した。再吸着に多孔性結晶を原料とすることで連続孔の形成が担保されていることによると考えられる。FTIR 測定の結果、MOF 形成時はカルボキシレートだったピークが加水分解に従ってカルボン酸へと変化するが、金属イオンの再吸着によってまたカルボキシレートへと戻る様子も確認でき、この高分子ゲル内のカルボン酸基が高い金属イオン配位能を有していることが明らかになった。

架橋 MOF は部位特異的な加水分解も可能であった。濾紙に加水分解溶液を含浸させ、その上に架橋 MOF を静置したところ、濾紙と接している結晶面の周縁部のみ配位結合の分解が起こり高分子ゲルへの変換が起こった。全体を良溶媒に浸漬すると高分子ゲル側のみが膨潤した。これは結晶とゲルの両方の性質を併せ持つ物質であり、chimera と呼称している。この物質に対し Eu(III)イオンを作用させたところ、共焦点レーザー顕微鏡 (CLSM) での観察によって Eu(III)イオンによる局所的な発光が観察された。これは高分子ゲル側でのみ金属イオンの吸着が起こっていることを示しており、高分子ゲル側への Eu(III)イオンの局在が明らかとなった。MOF と高分子ゲルという 2 つの多孔性物質がシームレスに繋がった物質として興味深いと思われる。

## 2.4 コアシェル MOF のシェル部を用いた重合

多孔性結晶を原料として利用することで、結晶ならではの特性も利用して溶液重合では得られない高分子材料を得ることが可能である。例えば結晶ではエピタキシャル結晶成長という現象がある。ある結晶の上にさらに結晶が成長する、という現象であり、格子定数が近ければ別な結晶を成長させることもできる。半導体製造の薄膜結晶成長技術などでよく用いられる技術ではあるが、数は少ないが金属錯体でもいくつか例があり、MOF でも先行例が報告されている。<sup>11)</sup> この現象を用いれば、コア部に重合できない MOF、シェル部に重合できる MOF を配置することができ、結晶架橋を施すことで加水分解時にコア部の MOF の有機配位子も除去できるので、最終的には外側の形状のみならず内側の形状も制御された高分子ゲルを作製できるのではないかと着想した (Fig.4).<sup>12)</sup> コア部の MOF として重合性官能基を有さない bpdc を用いた Zn(II)の MOF (IRMOF9) を作製し、次にシェル部の MOF として bpdc と配位サイト間の距離が同じ有機配位子である Azbpdc、同じ金属イオンである Zn(II)を用いた MOF を成長させることを試みた。手順としてはコア部の MOF を作製後にシェル部の MOF の作製溶液中に浸漬・静置することでコアシェル MOF を得た。MOF を分解して <sup>1</sup>H NMR 測定を行ったところ、目論見通りに両方の有機配位子が含まれていることが確かめられた。このコアシェル MOF を Cu(I)触媒存在下で cross-linker 3 N (CL3N)と反応させることで架橋を行った。架橋反応前後では XRD のパターンは不変であったが、FTIR 測定ではシェル部を成長後に出現したアジド基由来のピークが架橋反応後にはほぼ消失したことから反応の定量的な進行を確認した。架橋コアシェル MOF を加水分解条件下に付すことでコア部は溶解し、シェル部は形状を保持しながら膨潤した。この時、コア部の形状も保持されており、立方体形状の中空構造を有する高分子ゲルが生成した。立方体形状の中空構造についてはこの高分子ゲルを切断して測定した SEM 写真によっても確認できた。加水分解溶液の <sup>1</sup>H NMR 測定ではコア部の有機配位子 (bpdc) のみが観測され、シェル部の有機配位子である Azbpdc は共有結合によって固定されていることが裏付けられた。このことから結晶架橋法で高分子ゲルの外側のみならず内側の形状も制御可能であることが分かった。

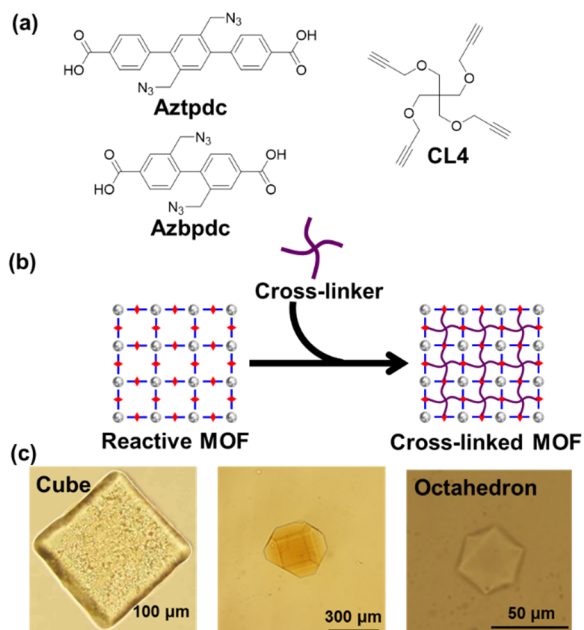
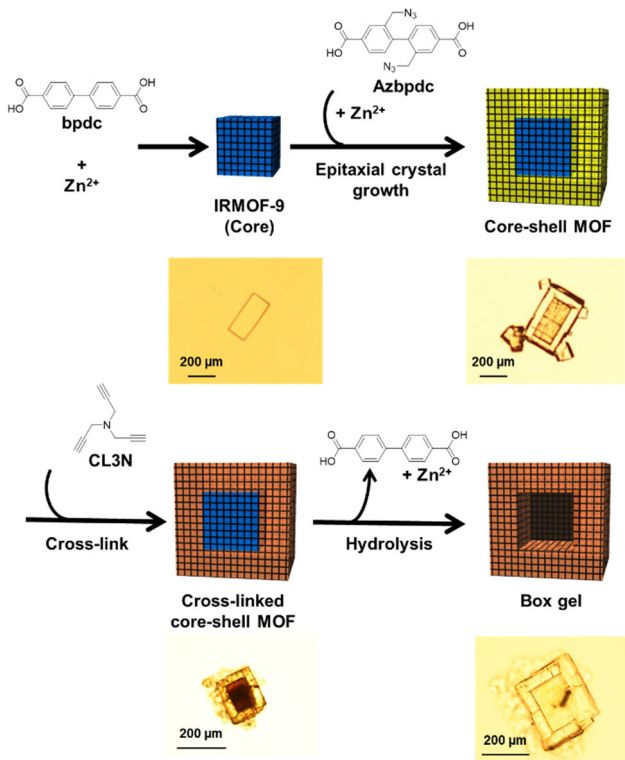


Fig.3 (a) Chemical structures of Aztpdc, Azbpdc, and CL4. (b) Schematic illustration of crystal cross-link. (c) Various shaped polymer gels.



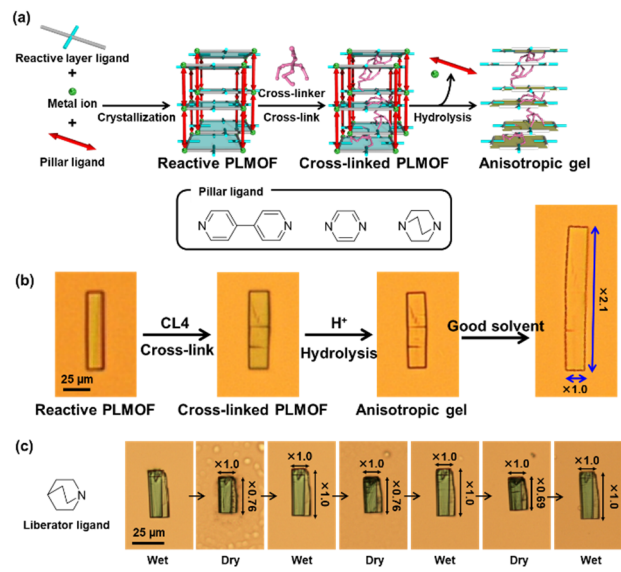
**Fig.4** Schematic illustration of crystal cross-link of core-shell MOF to yield box gel.

### 2.5 異方的な結晶構造を有する MOF を用いた重合

2.2~2.4 項では高分子ゲルのボトムアップ的な形状制御について紹介してきたが、これらの場合に原料として用いた MOF はいずれも立方晶系の MOF であり、*a* 軸、*b* 軸、*c* 軸が等しい。このため、得られた高分子ゲルの膨潤収縮挙動は常に等方的であり、この点では溶液重合で得られた高分子ゲルと大きく変わるものではなかった。これまでに報告されている高分子ゲルはほぼ全てが等方的に膨潤収縮するものであり、異方的な膨潤収縮挙動を示す高分子ゲルは大変珍しい。数が少ないながらもそのような例がいくつか報告されているが、それらの例では有機<sup>13)</sup>あるいは無機<sup>14)</sup>の液晶性化合物を混合することで高分子ゲルに異方性を与える設計となっている。このことから少なくともメソスケールでの異方性がないと高分子ゲルの構造に異方性が生じず、膨潤収縮挙動に異方性を与えることは難しいと考えられる。しかしメソスケールで異方性を付与しつつネットワーク高分子を合成できる条件が限られているために、先行例の数が少なかったと考えられる。そこで結晶架橋法を異方的な MOF に適用することで異方的な膨潤収縮挙動を示す高分子ゲルの合成に取り組んだ。<sup>15)</sup> 異方的な MOF としてはカルボン酸金属錯体のレイヤーが平面的に広がり、それがピラー配位子によってミルフィーユ状に重なって形成されるピラーレイヤー型 MOF に着目した。有機配位子として Aztpdc、ピラー配位子として 4,4'-bpy、金属イオンとして Cu(II)イオンを選択し、ピラーレイヤー型 MOF の作製を行った (Fig.5(a))。得られた直方体形状の結晶の単結晶 X 線構造解析の結果、二重の相互貫入網目構造ではあったが目論見通りのピラーレイヤー構造を有することが明らかになった。ピラー配位子にピラジン (pyz) や 1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン (dabco) を用いても二重の相互貫入網目構造を有するピラーレイヤー型 MOF を得ることができた。CL4 を用いてクリック反応による架橋を実施したところ、4,4'-bpy を用いたピラーレイヤー型 MOF では問題なく反応が進行していることが FTIR によ

て確認され、結晶構造の保持も XRD によって確認できたが、pyz を用いたピラーレイヤー型 MOF では架橋反応は進行したものの結晶構造が崩壊し、dabco を用いたピラーレイヤー型 MOF では架橋反応が進行しなかった。このことからピラー配位子の選択が架橋反応の進行に重要であることが明らかになった。得られたピラーレイヤー型 MOF は Cu(II)由来の青色を微かに呈しており、架橋反応後もこの青色は保たれたままであったが、加水分解を貧溶媒である酸性水溶液で行うと形状とサイズは保持されたものの無色に変化し、Cu(II)イオンの除去が示唆された (Fig.5(b))。これを塩基性水溶液や DMF などの良溶媒中に浸漬したところ直方体結晶の短軸方向にはほとんど膨潤しなかった (短軸の線膨潤率  $v_L=1.05$ ) のに対し、長軸方向には大きく膨潤 (長軸の線膨潤率  $v_L=2.10$ ) した。この原因を探るべく、結晶内部での反応性官能基の分布を詳細に調査したところ、長軸方向の反応性官能基間の距離は短軸方向に比べると平均的に長くなっており、用いた架橋剤の大きさでは長軸方向よりも短軸方向に優先して架橋反応が起こることが示唆された。先述したように異方的な膨潤収縮挙動を示す高分子ゲルを得るのは非常に難しいことであるが、異方的な結晶を原料として用いることで反応性官能基を異方的に分布させることができ、その結果として架橋密度に疎密が生じることで膨潤挙動が異方的になったと考えられる。

上記の系では一度膨潤した高分子ゲルはアモルファスとなるために可逆的な異方膨潤収縮挙動を示すことはなく、等方的な膨潤収縮挙動を示したので、可逆性を高めるべく、金属イオンを系中に残し、カルボン酸錯体のレイヤーを保持させる検討を行った。ここでは架橋 MOF を形成後に加水分解するのではなく、2 官能性のピラー配位子を 1 官能性のリベレーター配位子へと交換し、レイヤー間を繋ぎ止めているピラー配位子を無くすことで層間距離を変化できると考えた。<sup>16)</sup> リベレーター配位子としてはキヌクリジン (abco) を選択した。<sup>1)</sup>H NMR による追跡の結果、配位子交換反応は定量的に進行することが明らかになった。これを乾燥させたところ、直方体結晶の短軸方向には全く収縮しないが長軸方向に大きく収縮 ( $v_L=0.70$ ) し、再度良溶媒に浸漬すると最初と同じ大きさに戻ることが分かった



**Fig.5** (a) Schematic illustration of crystal cross-link of anisotropic pillared layer MOF (PLMOF). (b) Photographs of anisotropic swelling of a polymer gel derived from reactive PLMOF. (c) Reversible anisotropic swelling of a polymer gel after ligand exchange using a liberator.

(Fig.5(c)). このサイクルは何度でも疲労なく繰り返し可能であり、膨潤収縮に伴う XRD 測定の結果、溶媒分子の出入りに従ってレイヤー間の距離の変化が起こることが分かった。これらのことから、カルボン酸錯体のレイヤー構造を保持することで可逆的な異方膨潤収縮挙動を達成可能であることが明らかになった。

### 3. まとめ

多孔性結晶を高分子合成の原料とし、その構成要素をモノマーとして重合を行うことで、これまでの溶液重合と異なることはもちろんだが、外部からモノマーや架橋剤を添加することで従来の結晶重合とも趣の異なった材料をいくつか生み出すことができた。逐次重合における分子量の制御や、高分子ゲルにおける網目構造の制御は今でも非常に難しいとされている高分子化学の課題である。結晶の構成要素を繋ぐ本手法の活用によってこれらの課題を解決し、さらにはネットワーク高分子や有機固体などの精密かつ合理的な設計に繋げていきたいと考えている。

### 文 献

- 1) M. Miyata, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Reinhoudt, D.N. Ed.; Pergamon: New York ; Oxford, U.K., Vol. 10, pp 557 (1996).
- 2) K. Kokado, *Polym. J.* **49**, 345–353 (2017).
- 3) S. Kitagawa, R. Kitaura, and S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2334–2375 (2004).
- 4) H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, and O. Yaghi, *Science* **341**, 974 (2013).
- 5) S. Anan, Y. Mochizuki, K. Kokado, and K. Sada, *Angew. Chem. Int. Ed.* **58**, 8018–8023 (2019).
- 6) M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, *Science* **295**, 469–472 (2002).
- 7) Y. Goto, H. Sato, S. Shinkai, and K. Sada, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 14354–14355 (2008).
- 8) R. A. Smaldone, R. S. Forgan, H. Furukawa, J. J. Gassensmith, A. M. Z. Slawin, O. M. Yaghi, and J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 8630–8634 (2010).
- 9) Y. Furukawa, T. Ishiwata, K. Sugikawa, K. Kokado, and K. Sada, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 10566–10569 (2012).
- 10) T. Ishiwata, Y. Furukawa, K. Sugikawa, K. Kokado, and K. Sada, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 5427–5432 (2013).
- 11) K. Hirai, S. Furukawa, M. Kondo, M. Meilikhov, Y. Sakata, O. Sakata, and S. Kitagawa, *Chem. Commun.* **48**, 6472–6474 (2012).
- 12) T. Ishiwata, A. Michibata, K. Kokado, S. Ferlay, M. W. Hosseini, and K. Sada, *Chem. Commun.* **54**, 1437–1440 (2018).
- 13) K. Urayama, Y. Arai, and T. Takigawa, *Macromolecules* **38**, 3469–3474 (2005).
- 14) M. Liu, Y. Ishida, Y. Ebina, T. Sasaki, T. Hikima, M. Takata, and T. Aida, *Nature* **517**, 68–72 (2015).
- 15) T. Ishiwata, K. Kokado, and K. Sada, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 2608–2612 (2017).
- 16) K. Kokado, T. Ishiwata, S. Anan, and K. Sada, *Polym. J.* **49**, 685–689 (2017).



\*責任著者  
小門 憲太  
Kenta Kokado  
E-mail: kokado@toyota-ti.ac.jp



阿南 静佳  
Shizuka Anan  
E-mail: anan@toyota-ti.ac.jp



佐田 和己  
Kazuki Sada  
E-mail: sadatcm@sci.hokudai.ac.jp