

令和 4 年 4 月 29 日現在

機関番号：12601

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2016～2020

課題番号：16H06517

研究課題名（和文）アシンメトリック配位空間を鋳型とした機能性ナノ材料創製

研究課題名（英文）Creation of Functional Nano Materials as a Mold for Asymmetric Coordination Space

研究代表者

植村 卓史（Uemura, Takashi）

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・教授

研究者番号：50346079

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 69,800,000円

研究成果の概要（和文）：多孔性金属錯体(MOF)が有する異方性ナノ細孔を高分子材料の制御場として用いることで、精密に構造規制された高分子の創製に成功した。例えば、キラルMOFのナノ細孔内でポリチオフェンを合成し、側鎖の導入をせずとも、キラリティを付与できることを実証した。ピラードレイヤー型MOFが有する二次元空間内で架橋重合を行うことで、わずか1分子の厚みしかない「史上最薄」のビニル高分子薄膜の合成を可能にした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本領域での研究を遂行することで、錯体化学の持つポテンシャルを最大限活かし、多孔性金属錯体(MOF)をベースとした非対称空間の合理的な設計が可能になった。得られた超空間鋳型を用いることで、新しい高分子材料やナノ複合材料の創製、高分子分離技術の開発につながり、今後の循環型社会構築に向けた重要な基盤創製技術に結び付くと期待できる。

研究成果の概要（英文）：Use of anisotropic nanopores composed of metal-organic frameworks (MOFs) for controlling the structures of macromolecules could lead to producing the polymers and nanomaterials with highly regulated structures. For example, we demonstrated that polythiophene can be synthesized in the nanopores of a chiral MOF and chirality can be imparted in the polymer without the introduction of chiral side chains. Crosslinking polymerization in the two-dimensional nanopores of a pilard layer type MOF enabled the synthesis of ultrathin polymer films with only single molecular thickness.

研究分野：錯体化学、高分子化学、ナノ空間材料

キーワード：多孔性金属錯体 高分子 ナノ空間

1. 研究開始当初の背景

核酸やタンパク質といった生体高分子は厳密に制御された一次・高次構造を形成することで、生命活動維持における非常に高度な機能を発現している。これらの精巧な高分子構造・集積を産み出す鍵となるのは、生体酵素由来の「動的で非対称なナノ空間」内で、DNA が持つ分子情報を正確に翻訳・複製・転写しているところにある。つまり、ナノスケールの非対称空間を合理的に産み出し、動的にそのコンフォメーション制御が可能な系を構築できれば、種々の機能性高分子を効果的に創出できる機能性ナノ鑄型になると期待される。本領域研究では錯体化学の持つポテンシャルを最大限活かすことで、多孔性金属錯体(MOF)をベースとした非対称空間の合理的な設計を行い、得られた超空間鑄型を用いることで、新しい高分子材料の創製やナノ複合材料の開発を行った。

2. 研究の目的

MOF をはじめとした多彩な機能性反応場における非対称配位圏の合理的な設計を行い、新しいナノ材料創製を可能にする超空間鑄型の構築を行う。特に、非対称分子素子や界面、空間を物質創成の新しいテンプレートとして活用することで、これまでにない機能性ナノ材料の構築を試みる。ダイナミックに構造が変化する非対称空間をナノサイズの鑄型として用い、これらの空間情報を動的に翻訳・複製・転写することで、得られる高分子・集積材料における構造や機能の自在制御や少量の非対称性を大幅に増長できる新しい化学システムの構築を目指す。

3. 研究の方法

金属イオンと有機配位子の組み合わせを検討することで、異方的な空間を有する MOF を設計・合成し、その細孔内に高分子の原料になるモノマー分子を導入後、重合反応を行うことで、ホストの構造情報が反映された高分子の合成を行った。また、MOF の細孔内に高分子を導入することで、新たなナノ複合体の創製や高分子鎖中の構造違いを見極める分離技術の開発を行った。

4. 研究成果

主な研究成果を以下に示す。

1. これまでで最薄のビニル高分子薄膜の創製

ナノレベルの膜厚を有する高分子薄膜はその超異方的な二次元構造のため、通常バルク体とは異なった物性を示すはずである。これまでに高分子超薄膜の作製法としてスピンコートや Langmuir-Blodgett、界面重合などが行われてきたが、わずか 1 分子の厚みしかないビニル高分子薄膜の合成は不可能であった。我々の研究グループでは、MOF が有するナノ細孔を高分子材料の制御場として用いることで、精密に構造規制された高分子の合成・集積・分離に取り組んできた。本研究ではピラードレイヤー型 MOF が有する二次元状ナノ空間内で架橋重合を行うことで、単分子レベルで膜厚が規制されたビニル高分子超薄膜体を合成した。

汎用的なビニルモノマーであるスチレンの分子サイズは 0.7 nm である。そこで、0.8 nm の隙間を有する $[\text{Ni}(\text{Hbtc})(\text{bpy})]_n$ ($\text{btc} = 1,3,5\text{-benzenetricarboxylate}$, $\text{bpy} = 4,4'\text{-bipyridine}$) に着目し、そのレイヤー状空間でスチレンの架橋重合を行った。酸処理により、MOF のみを除去することで、わずか 1 分子の厚さのポリスチレンシートを単離することに成功した。本手法は反応のスケールアップも容易なことから、同様の手順でグラムオーダーのシート状ポリスチレンの合成も可能にした。一般にモノマーを架橋重合すると三次元的なネットワークを形成するため、溶媒に不溶化するが、このシート状ポリスチレンは種々の溶媒に均一分散することが分かった。光散乱を用いた分子量測定により、その分子量は約 30 万であり、約 100 nm のサイズであると見積もられた。

この MOF を鑄型とした合成手法はモノマーの種類を選ばないため、他の様々なビニル高分子も同様に二次元シート化することができる。また、ピラー配位子を 1,4-di(4-pyridyl)benzene に変換することで、レイヤー間距離を 1.2 nm に調整した MOF を合成し、同様にモノマーの架橋重合を行ったところ、隙間の広さに応じた厚いシート状高分子を得ることに成功した。すなわち、MOF の設計により、高分子薄膜の厚さを自在に制御できることを示した。

興味深いことに、得られたシート状ポリスチレンのガラス転移点は一般的な紐状ポリスチレンよりも 5 以上低いことがわかった。その理由は、二次元性の特異な分子形状に由来するものと考えられる。そこで、動的粘弾性試験を行うと、シート状ポリスチレンは同分子量の紐状ポリスチレンと比べて弾性率が極めて低く、柔軟性が大幅に向上することを明らかにした。これは、超異方的な二次元シート状の形態を取ることで、高分子鎖同士が絡み合えないことに起因して

おり、シート高分子特有の極めて重要なトポロジカル効果を初めて明らかにした。

2. MOF を用いたキララルポリチオフェンの創製（領域内共同研究）

キララルな共役高分子は、キラリティと電子物性の協奏に基づく興味深い光電子的性質を有するため、円偏光発光素子など様々な光電子デバイスへの応用が期待されている。高分子鎖にキラリティを誘起する手法として、キララル側鎖の利用が挙げられる。しかし、側鎖の導入は、導電性や蛍光など、共役高分子の本来の性質を変化させる。本研究では、A02 の君塚グループと共同研究を行うことで、キララル MOF のナノ細孔内で無置換ポリチオフェンを合成し、側鎖の導入をせずとも、キラリティを付与できることを示した。

キララルな MOF $[\text{La}(1,3,5\text{-benzenetrisbenzoate})]_n$ の細孔内にターチオフェンを導入し、90 °C、12 時間加熱することで酸化重合を行い、MOF とポリチオフェンの複合体を得た。重合後、可視光領域にポリチオフェンの $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移に基づく吸収が見られ、MOF の細孔内で重合が進行していることを確認した。複合体の固体 CD 測定から、ポリチオフェンの吸収領域に強い CD シグナルが観測され、MOF からポリチオフェンにキラリティが転写されたことが分かった。次に、キレート剤を用いることで MOF 骨格を除去し、複合体からポリチオフェンを単離した。興味深いことに、MOF 骨格の除去後もポリチオフェンのキラリティは保持されていることが分かった。

3. MOF による高分子の精密分離

高分子は分子量が大きくなるほど、その末端基が高分子全体の物理化学的性質に与える影響が小さくなる。そのため、末端基の違いに基づいた高分子の分離は非常に困難で、学術的・産業的にも重要な課題であった。例えば、代表的な高分子材料の一つであるポリエチレングリコール (PEG) は水への溶解性が高く、毒性や変異原性がないことから、様々なタンパク質の修飾や糖鎖コンジュゲートの合成、ドラッグデリバリーなど多くのバイオ応用がなされている。これらの応用には、PEG の末端基 (OH 基) を様々な官能基で修飾した PEG 試薬が必要になるが、修飾反応の煩雑さや分離技術の未発達さから、90% 程度の純度でも市販されている場合もある。今後の医療・材料を支えるという観点から、末端修飾 PEG の認識・分離をする技術の開発は非常に重要となっているが、その技術は全く発展していない。

本研究では、MOF の分子レベルでの異方性一次元細孔を用いることで、サイズや極性のわずかな違いに基づいて、高分子の末端基を厳密に認識できることを見出した。細孔のサイズが 0.57 nm の $[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{ted})]_n$ (ndc = 1,4-naphthalenedicarboxylate) を吸着剤として使用すると、未修飾の PEG (末端基は OH) は細孔内に効率よく取り込まれるのに対し、末端をトリチル基 (= 0.72 nm) で修飾した PEG は全く吸着されないことが分かってきた。興味深いことに、分子量が数万以上もある巨大な PEG を用いても同じ結果が得られ、修飾・未修飾 PEG の混合物から欲しい PEG を 99% 以上の純度で分離できることも実験的に明らかにした。今回の研究では、動的で柔軟な細孔を有する MOF を利用することで、末端の構造的な違いがほとんどない系 (ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基) でもその違いを確実に見極め、常識的にはあり得ない高性能分離も可能にした。これらの結果から、MOF の空間を合目的に設計すれば、様々な末端官能基化 PEG を高効率に提供できることを示した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Takashi Kitao, Yujiro Nagasaka, Masanobu Karasawa, Toshiki Eguchi, Nobuo Kimizuka, Kazuyuki Ishii, Teppei Yamada, Takashi Uemura	4. 巻 141
2. 論文標題 Transcription of Chirality from Metal-Organic Framework to Polythiophene	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 19565-19569
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b10880	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 -
1. 著者名 Katsuhiko Ariga, Taizo Mori, Takashi Kitao, Takashi Uemura	4. 巻 32
2. 論文標題 Supramolecular Chiral Nanoarchitectonics	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Adv. Mater.	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adma.201905657	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 -
1. 著者名 Takashi Kitao, Michael W. A. MacLean, Kazuki Nakata, Masayoshi Takayanagi, Masataka Nagaoka, Takashi Uemura	4. 巻 142
2. 論文標題 Scalable and Precise Synthesis of Armchair-Edge Graphene Nanoribbon in Metal-Organic Framework	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 5509-5514
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c00467	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 -
1. 著者名 Benjamin Le Ouay, Chikara Watanabe, Shuto Mochizuki, Masayoshi Takayanagi, Masataka Nagaoka, Takashi Kitao, Takashi Uemura	4. 巻 9
2. 論文標題 Selective sorting of polymers with different terminal groups using metal-organic frameworks	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nature Commun.	6. 最初と最後の頁 3635
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-018-06099-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Sujing Wang, Takashi Kitao, Nathalie Guillou, Mohammad Wahiduzzaman, Charlotte Martineau-Corcos, Farid Nouar, Antoine Tissot, Laurent Binet, Naseem Ramsahye, Sabine Devautour-Vinot, Susumu Kitagawa, Shu Seki, Yusuke Tsutsui, Valerie Briois, Nathalie Steunou, Guillaume Maurin, Takashi Uemura, Christian Serre	4. 巻 9
2. 論文標題 A phase transformable ultrastable titanium-carboxylate framework for photoconduction	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nature Commun.	6. 最初と最後の頁 1660
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-018-04034-w	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Shuto Mochizuki, Naoki Ogiwara, Masayoshi Takayanagi, Masataka Nagaoka, Susumu Kitagawa, Takashi Uemura	4. 巻 9
2. 論文標題 Sequence-regulated copolymerization based on periodic covalent positioning of monomers along one-dimensional nanochannels	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nature Commun.	6. 最初と最後の頁 329
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-017-02736-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Benjamin Le Ouay, Susumu Kitagawa, Takashi Uemura	4. 巻 139
2. 論文標題 Opening of an Accessible Microporosity in an Otherwise Nonporous Metal-Organic Framework by Polymeric Guests	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 7886-7892
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.7b02402	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 -

1. 著者名 Benjamin Le Ouay, Mickael Boudot, Takashi Kitao, Takeshi Yanagida, Susumu Kitagawa and Takashi Uemura	4. 巻 138
2. 論文標題 Nanostructuring of PEDOT in Porous Coordination Polymers for Tunable Porosity and Conductivity	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 10088-10091
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.6b05552	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 -

1. 著者名 Yuichiro Kobayashi, Kayako Honjo, Susumu Kitagawa and Takashi Uemura	4. 巻 9
2. 論文標題 Preparation of Porous Polysaccharides Templated by Coordination Polymer with Three-Dimensional Nanochannels	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ACS. Appl. Mater. Interface	6. 最初と最後の頁 11373 - 11379
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.6b15936	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 -

1. 著者名 Hosono Nobuhiko, Mochizuki Shuto, Hayashi Yuki, Uemura Takashi	4. 巻 11
2. 論文標題 Unimolecularly thick monosheets of vinyl polymers fabricated in metal-organic frameworks	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 3573
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-020-17392-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計10件 (うち招待講演 9件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 Takashi Uemura
2. 発表標題 Polymer Chemistry in Metal-Organic Frameworks
3. 学会等名 EuroMOFs (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takashi Uemura
2. 発表標題 Polymer Chemistry in Metal-Organic Frameworks
3. 学会等名 6th International Conference on Metal-Organic Frameworks & Open Framework Compounds (MOF2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takashi Uemura
2. 発表標題 Polymer Chemistry in Coordination Nanochannels
3. 学会等名 12th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takashi Uemura
2. 発表標題 Polymer Chemistry in MOFs
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takashi Uemura
2. 発表標題 Polymer Chemistry in Coordination Nanospaces
3. 学会等名 Emerging Polymer Technologies Summit (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Takashi Uemura
2. 発表標題 Polymer Chemistry in Metal-Organic Frameworks
3. 学会等名 ChinaNANO (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Takashi Uemura
2. 発表標題 Polymer Chemistry in MOFs
3. 学会等名 10th China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 笹木陽太郎、北尾岳史、植村卓史、北川進
2. 発表標題 多孔性金属錯体を用いた無置換ポリチオフェンとC60との界面構造制御
3. 学会等名 第65回高分子討論会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 植村卓史
2. 発表標題 ナノ空間を用いた高分子創製：一次構造制御からブレンド化まで
3. 学会等名 第25回ポリマー材料フォーラム (招待講演)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Takashi Uemura
2. 発表標題 Controlled Polymerizations in Coordination Nanospaces
3. 学会等名 The 11th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2016) (招待講演)
4. 発表年 2016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
---------	---------