

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17861

研究課題名(和文) 結晶架橋法を用いた新奇なネットワーク高分子の構築

研究課題名(英文) Construction of New Network Polymers by Utilizing Crystal Crosslinking Method

研究代表者

小門 憲太 (Kokado, Kenta)

北海道大学・理学研究院・助教

研究者番号：40600226

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：ネットワーク高分子合成における最大の問題点は、形成されるネットワークが不均一となる点である。本研究では、有機配位子と金属イオンからなる多孔性配位高分子(MOF)を用いて、その有機配位子に反応性官能基を導入し、MOF形成後にMOF内部に架橋剤を導入し、有機配位子を繋ぐ架橋反応を施した後に脱金属イオン反応を行なう結晶架橋法を利用し、MOFのエピタキシャル結晶成長を利用した多面体中空ネットワーク高分子、ピラードレイヤー型MOFを用いた可逆的異方変形ネットワーク高分子、多面体ネットワーク高分子を鋳型とした無機塩の形状制御、などを達成した。

研究成果の概要(英文)：The synthesis of network polymers with well-defined network structure is still a challenging problem in the field of polymer chemistry. In this research, crystal crosslinking method, in which metal-organic framework (MOF) containing reactive organic ligand was used as the template for network polymers, was utilized to obtain network polymers with well-defined network and shape structure. As the results, the network polymers with 1) polyhedral shape and hollow via epitaxially grown MOF crystal, 2) reversibly anisotropic transformation, and 3) hybridization with inorganic salts having polyhedral shape, were respectively achieved. Therefore, the network and shape structure were successfully controlled, which were derived from the crystal structure of the original MOF crystals.

研究分野：高分子化学

キーワード：ネットワーク高分子 ゲル 結晶 金属有機構造体 多孔性物質 人工筋肉 エピタキシャル バイオミネラルイゼーション

### 1. 研究開始当初の背景

ネットワーク高分子は高分子が共有結合で架橋されることで3次元網目を形成したものであり、ソフトでかつウエットな材料として、イオン交換樹脂、高吸水性樹脂、接着剤などのさまざまな材料に用いられている。ネットワーク高分子における最大の課題は、ランダムに存在するモノマーや高分子鎖を架橋して合成するために、形成されるネットワークが不均一となる点である。従来の合成法では粘度の上昇やゲル化による流動性の消失が起こり、反応そのものが不均一化し、理想的な三次元網目からずれる。そのため、明確な繰り返し構造をもち、均質な三次元的な網目をもつネットワーク高分子の合成とその規則性の制御は現在でも高分子化学・有機合成化学の究極の課題の一つとなっていた。

### 2. 研究の目的

研究代表者は、有機配位子と金属イオンからなる無限周期構造体である多孔性配位高分子(MOF)を用いて、その有機配位子に反応性官能基を導入し、MOF形成後にMOF内部に架橋剤を導入し、有機配位子を繋ぐ架橋反応を施した後に脱金属イオン反応を行なう(結晶架橋法)ことで、MOFの結晶由来の形状をそのまま保持したネットワーク高分子が、ミリからナノまでの非常に幅広いサイズスケールで生成することを見出し、報告してきた。このネットワーク高分子が持つネットワークの構造は、結晶由来であることから推察すると、これまで報告されてきたネットワーク高分子の中でも最も秩序立った部類のものであると考えられる。本研究では、この結晶架橋法を最大限に活用し、既存の手法では達成することのできなかつた複雑な形状や網目構造を有する新奇のネットワーク高分子を創出することを目的とし、研究を開始した。

### 3. 研究の方法

ネットワーク高分子の鑄型となる多孔性結晶にはMOFを用いた。具体的にはエピタキシャル結晶成長でコアシェル形状にしたMOFや軸方位によって存在する有機配位子が異なるピラードレイヤー型MOFを用いた。カルボン酸型の有機配位子には反応性のアジドメチル基を導入しておき、MOFの作製後に多官能性アルキニル架橋剤をゲスト分子としてMOFの細孔内に導入し、Huisgen環化反応を行なうことで架橋MOFを合成した。この後、配位結合を加溶媒分解し、ネットワーク高分子としたが、研究の進行に従って、配位結合を加溶媒分解していないものについても検討を行なった。また、得られたネットワーク高分子を形状の鑄型として無機塩の結晶化を行ない、形状制御された有機無機複合材料の作成も行なった。

### 4. 研究成果

本研究で得られた成果について、主なものを4種類説明する。

(1)MOFのエピタキシャル結晶成長を利用し、内核に架橋能のない有機配位子、外殻に架橋可能な官能基を有する有機配位子を精密に配置したコアシェル構造を作製して結晶架橋法を施すことで、外側のみがネットワーク高分子となった立方体形状の中空ネットワーク高分子の合成を試みた。その結果、配位結合の分解に伴って、外殻は膨潤しつつ内核は溶解する様子が光学顕微鏡観察によって確認され、内核の配位子のみの溶出もNMR測定により確認できた。

(2)ピラードレイヤー型のMOFを利用することで、結晶の軸方位によって架橋密度が異なるネットワーク高分子の作製を試みた。本研究ではカルボン酸型の配位子に架橋可能な官能基を導入し、ピラー配位子は架橋能のないものを用いた。結晶架橋法を施した結果、得られたネットワーク高分子は良溶媒中で異方的な膨潤挙動を示した。配位結合の分解に伴い、ピラー配位子のみが溶出されたことはNMR測定によって確認できた。また、金属配位構造を加水分解することなく、錯体レイヤーを残した状態で2官能のピラー配位子のみを1官能のリベレータ配位子へと配位子交換すると、錯体レイヤーのみが架橋剤で繋がれたネットワーク高分子が得られたことである。このネットワーク高分子は膨潤媒の有無によって一軸方向に可逆的に異方変形挙動を示し、他の軸方位には全く変化を示さないことが明らかとなった。伸縮の大きさは30%程度と筋肉に匹敵する大きさであり、単結晶X線回折測定によって、この一軸方向での可逆伸縮が二次元レイヤー間距離の変化に起因していることが明らかになった。本手法では原料となるMOFの結晶秩序からゲルの変形挙動を予測することが可能であり、等方的な溶媒を用いても異方変形挙動を示した。

(3)結晶架橋法で生成する多面体形状のネットワーク高分子を鑄型として無機塩である炭酸カルシウムやリン酸カルシウムの結晶成長を行なった結果、いずれの無機塩においても全体の形状をMOF由来の立方体や正八面体に成形することが可能であった。炭酸カルシウムにおいてはカルサイトが生成することが粉末X線回折測定によって明らかになった。

(4)MOFの表面選択的に刺激応答性高分子を修飾することで、ゲスト分子として内包した色素の放出を外部刺激によって段階的に放出可能であることが明らかになった。また、MOF表面に生体高分子である微小管を修飾し、キネシン-微小管系での運動アッセイを行なったところ、微小管がMOFを運搬する様子も観察された。

このように本研究では多孔性結晶を原料として、複雑な形状や網目構造を持ったネットワーク高分子をはじめ、既存の手法では作成

が困難であった有機無機複合材料を多数作製することができた。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 14 件)

1. Crystal Crosslinked Gels for the Deposition of Inorganic Salts with Polyhedral Shapes Mochizuki, Y.; Oka, C.; Ishiwata, T.; Kokado, K.; Sada, K. *Gels* **2018**, *4*, 16. DOI: 10.3390/gels4010016 (査読あり)

2. Box-like gel capsule from heterostructure based on a core-shell MOF as template of crystal crosslinking Ishiwata, T.; Michibata, A.; Kokado, K.; Ferlay, S.; Hosseini, M. W.; Sada, K. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 1437. DOI: 10.1039/c7cc07158b (査読あり)

3. Twist of C=C Bond Plays a Crucial Role for Quenching of AIE-Active Tetraphenylethene Derivatives in Solution Kokado, K.; Machida, T.; Iwasa, T.; Taketsugu, T.; Sada, K. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 245. DOI: DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b11248 (査読あり)

4. Unidirectional compression and expansion of a crosslinked MOF crystal prepared via axis-dependent crosslinking and ligand exchange Kokado, K.; Ishiwata, T.; Anan, S.; Sada, K. *Polym. J.* **2017**, *49*, 685. DOI: 10.1038/pj.2017.32 (査読あり)

5. Network polymers derived from the integration of flexible organic polymers and rigid metal-organic frameworks Kokado, K. *Polym. J.* **2017**, *49*, 345. DOI: 10.1038/pj.2016.122 (査読あり)

6. Anisotropically Swelling Gels Attained through Axis-Dependent Crosslinking of MOF Crystals Ishiwata, T.; Kokado, K.; Sada, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2608. DOI: 10.1002/anie.201611338 (査読あり)

7. Liquefaction-induced emission enhancement of tetraphenylethene derivatives Machida, T.; Taniguchi, R.; Oura, T.; Kokado, K.; Sada, K. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 2378. DOI: 10.1039/c6cc09939d (査読あり)

8. Crystal Crosslinked Gels with Aggregation-Induced Emissive Crosslinker

Exhibiting Swelling Degree-Dependent Photoluminescence Oura, T.; Taniguchi, R.; Kokado, K.; Sada, K. *Polymers* **2017**, *9*, 19. DOI: 10.3390/polym9010019 (査読あり)

9. Construction and Gilding of Metal-Organic Frameworks and Microtubule Conjugates Ito, M.; Ishiwata, T.; Anan, S.; Kokado, K.; Inoue, D.; Kabir, A. M. R.; Kakugo, A.; Sada, K. *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 5358. DOI: 10.1002/slct.201601431 (査読あり)

10. MOF と有機高分子を融合した新しいネットワーク高分子 小門憲太, 佐田和己 *ネットワークポリマー*, **2016**, *37*, 88. (査読あり)

11. Metal-Organic Framework Tethering PNIPAM for ON-OFF Controlled Release in Solution Nagata, S.; Kokado, K.; Sada, K. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 8614. DOI: 10.1039/c5cc02339d (査読あり)

12. 構造に工夫を凝らしたネットワーク高分子 小門憲太 *化学と教育*, **2015**, *63*, 490. (査読あり)

13. 刺激に応じて何度でもゲストを放出できるスマート多孔性結晶 小門憲太 *化学と工業*, **2015**, *68*, 938. (査読あり)

14. 結晶架橋法：網目や形状を自在に設計可能な網目状高分子合成法 小門憲太, 佐田和己 *機能材料*, **2015**, *35*, 45. (査読あり)

〔学会発表〕(計 43 件)

1. 福島寛太、小門憲太、佐田和己 3重に相互貫入したピラードレイヤー型 MOF を用いた結晶架橋ゲルの膨潤挙動 日本化学会第 98 春季年会 2018 年

2. Kokado, K. Development of Materials Chemistry for Design of Deformations 日本化学会第 98 春季年会 2018 年

3. 福島寛太、石渡拓己、小門憲太、佐田和己 異方膨潤ゲルの作製のための MOF 内部の反応点の配置制御 第 66 回高分子討論会 2017 年

4. 道端彩乃、町田崇、石渡拓己、小門憲太、佐田和己 機能性物質を内包した多面体形状高分子カプセルの作製 第 66 回高分子討論会 2017 年

5. 阿南静佳、望月裕美、小門憲太、佐田和己 MOF 結晶中に固定したモノマーのストキャスティック重合 第 66 回高分子討論会 2017 年
6. 小門憲太、町田崇、岩佐豪、武次徹也、佐田和己 Elucidation of fluorescence and non-radiative decay process of aggregation-induced emission molecules by using disubstituted tetraphenylethylene derivatives 2017 年光化学討論会 2017 年
7. 小門憲太 動きを設計する高分子化学 第 6 回化学フロンティア研究会 2017 年
8. 小門憲太、山田泰平、納谷昌実、河村美紅、佐田和己 低分子の光反応を用いた高分子鎖のコンフォメーション制御 第 66 回高分子年次大会 2017 年
9. 阿南静佳、望月裕美、小門憲太、佐田和己 直鎖状ポリマーの合成による結晶架橋法の機構解明 第 66 回高分子年次大会 2017 年
10. 町田崇、小門憲太、佐田和己 テトラフェニルエテン二置換体の光異性化学挙動 日本化学会第 97 春季年会 2017 年
11. Kokado, K. Porous Crystals as a Template of Network Polymers 日本化学会第 97 春季年会 2017 年
12. 道端彩乃、町田崇、石渡拓己、小門憲太、佐田和己 エピタキシャル結晶成長を用いた多面体形高分子カプセルへの機能性物質の内包 日本化学会第 97 春季年会 2017 年
13. Kokado, K. New Functional Polymer Materials Derived from Porous Crystals EMN Meeting on Polymer 2017 2017 年
14. Kokado, K. Smart Polymeric Materials Derived from Porous Crystals Smart Coatings 2017 2017 年
15. 道端彩乃、町田崇、石渡拓己、小門憲太、佐田和己 エピタキシャル結晶成長を用いた立方体形状高分子カプセルの作製とナノ粒子の内包 第 51 回高分子学会北海道支部研究発表会 2017 年
16. 小門憲太 多孔性結晶から創り出す新しい機能性高分子材料 化学系学協会北海道支部 2017 年冬季研究発表会 2017 年
17. 小門憲太、石渡拓己、佐田和己 軸依存的な結晶架橋法による異方伸縮材料の合成 第 28 回高分子ゲル研究討論会 2017 年
18. 町田崇、谷口諒輔、小門憲太、佐田和己 凝集誘起型発光分子を導入した発光性ポリウレタンの作製 第 28 回高分子ゲル研究討論会 2016 年
19. 町田崇、大浦剛、小門憲太、佐田和己 凝集誘起型発光分子の液体化による発光増強 第 6 回 CSJ フェスタ 2016 年
20. 大浦剛、小門憲太、佐田和己 多様な発光性構成要素を設定できる結晶架橋ゲル 第 6 回 CSJ フェスタ 2016 年
21. 小門憲太、町田崇、佐田和己 分子間相互作用の設計による凝集誘起型発光色素の環境応答発光特性 第 25 回有機結晶シンポジウム 2016 年
22. 大浦剛、小門憲太、佐田和己 AIE 骨格を有する架橋剤を用いた結晶架橋ゲルの発光特性の評価 2016 年光化学討論会 2016 年
23. 町田崇、大浦剛、小門憲太、佐田和己 凝集誘起型発光分子の固液転移制御と発光評価 2016 年光化学討論会 2016 年
24. 大浦剛、小門憲太、佐田和己 AIE 特性を示す架橋剤により作製した結晶架橋ゲルの発光特性 第 65 回高分子年次大会 2016 年
25. 町田崇、大浦剛、小門憲太、佐田和己 固液転移制御可能な凝集誘起型発光分子の開発 第 65 回高分子年次大会 2016 年
26. 小門憲太 多孔性結晶を基盤とした新しい高分子材料 第 65 回高分子年次大会 2016 年
27. 大浦剛、望月裕美、石渡拓己、小門憲太、佐田和己 希土類イオンを捕集した結晶架橋ゲルの発光特性 日本化学会第 96 春季年会 2016 年
28. Kokado, K.; Ishiwata, T.; Sada, K. Anisotropically deforming materials prepared via crystal crosslinking method 日本化学会第 96 春季年会 2016 年
29. 小門憲太 多孔性結晶を用いた高分子複合材料 精密ネットワークポリマー研究会 第 9 回若手シンポジウム 2016 年
30. Ishiwata, T.; Kokado, K.; Sada, K. Structure Designing of Polymer Gels via Crystal Cross-Linking of Metal-Organic Framework The 4th Frontier Chemistry Center International Symposium 2016 年

31. Kokado, K. Anisotropic Deforming Materials Obtained by Using Crystal Crosslinking Method The 4th Frontier Chemistry Center International Symposium 2016 年

32. 望月裕美, 石渡拓己, 小門憲太, 佐田和己 ホストとゲストの結晶交互共重合による直鎖状ポリマーの合成 第 50 回高分子学会北海道支部研究発表会 2016 年

33. Kokado, K.; Ishiwata, T.; Sada, K. Crystal Crosslinking Method: The Third Kind of Crystalline Polymerization Pacificchem2015 2015 年

34. Kokado, K.; Nagata, S.; Sada, K. Metal-Organic Framework Tethering Stimuli-responsive Polymers for ON-OFF Controlled Release in Solution Pacificchem2015 2015 年

35. Kokado, K.; Nagata, S.; Sada, K. Metal-organic frameworks covered with stimuli-responsive polymers for ON-OFF controlled release Pacific Polymer Conference 14 2015 年

36. 望月裕美, 石渡拓己, 小門憲太, 佐田和己 多面体型結晶架橋ゲルを用いた有機-無機複合材料の作製 第 24 回有機結晶シンポジウム 2015 年

37. 大浦剛, 望月裕美, 石渡拓己, 小門憲太, 佐田和己 結晶架橋ゲルへの蛍光色素の導入と光捕集機能の評価 第 64 回高分子討論会 2015 年

38. 望月裕美, 石渡拓己, 小門憲太, 佐田和己 多面体型結晶架橋ゲルを利用した有機-無機複合材料の作製 2015 年北海道高分子若手研究会 2015 年

39. Kokado, K.; Ishiwata, T.; Sada, K. Crystal Crosslinking as the Third Kind of Crystalline Polymerization ICCOSS XXII JAPAN 2015 2015 年

40. 望月裕美, 岡千尋, 石渡拓己, 小門憲太, 佐田和己 結晶架橋ゲルを用いた有機-無機複合材料の作製 第 64 回高分子年次大会 2015 年

41. 大浦剛, 望月裕美, 石渡拓己, 小門憲太, 佐田和己 蛍光色素を導入した結晶架橋ゲルの光捕集機能 第 64 回高分子年次大会 2015 年

42. 永田俊次郎, 小門憲太, 佐田和己 Metal-Organic Framework の pH 変化に応答

したゲスト放出挙動 第 64 回高分子年次大会 2015 年

43. 石渡拓己, 小門憲太, 佐田和己 結晶架橋法による異方膨潤ネットワークポリマーの作製 第 64 回高分子年次大会 2015 年

〔図書〕(計 2 件)

1. Control of Self-Assembling Behavior of Organic Polymers via Charge Transfer (CT) Interaction of  $\pi$ -Conjugated Planes Kokado, K. *Conjugated Objects: Development, Synthesis, and Application*, Pan Stanford Publishing, **2017**, pp.223–252.

2. Topochemical Polymerizations & Crystal Cross-linking of Metal Organic Frameworks Sada, K.; Ishiwata, T.; Kokado, K. *Advances in Organic Crystal Chemistry: Comprehensive Reviews 2015*, Springer, **2015**, pp.517–530.

〔産業財産権〕

○取得状況 (計 1 件)

名称: Composite of metal-organic framework and stimulus-responsive polymer capable of controlling release of guest molecule

発明者: Sada, K.; Kokado, K.; Nagata, S.

権利者: Sada, K.; Kokado, K.; Nagata, S.

種類: 製造方法の発明

番号: WO2015170506(A1)

取得年月日: 2015 年 11 月 12 日

国内外の別: 国外

6. 研究組織

(1)研究代表者

小門 憲太 (Kokado Kenta)

北海道大学・理学研究院・助教

研究者番号: 40600226