

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 21 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究 A

研究期間：2009～2011

課題番号：21685016

研究課題名（和文） 金属錯体ナノ空間内での高分子鎖拘束化学

研究課題名（英文） Polymer Confinement Chemistry in Coordination Nanospaces

研究代表者

植村 卓史 (UEMURA TAKASHI)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：50346079

研究成果の概要（和文）：多孔性金属錯体の細孔内に導入された高分子の特異な物性の測定を行った。例えば、細孔内に導入されたポリエチレングリコール(PEG)がたった数本鎖程度の集合体であるにもかかわらず、熱転移挙動を示すことを発見した。また、柔軟な空間に導入された蛍光性オリゴマーがガス吸着時のホストの構造変化と同期してコンフォメーションを変化させ、ガスの種類や圧力に応答する蛍光センサーとして機能することがわかった。

研究成果の概要（英文）：We studied the unique properties of polymer chains confined in the nanochannels of metal-organic frameworks (MOFs). Incorporation of polyethylene glycol (PEG) into the MOF nanochannels enabled observation of thermal transitions of only a few chain assemblies, for the first time. Fluorescent oligomers accommodated in a flexible MOF showed conformational variations concurrently with the host structural change during gas and vapor adsorption processes, which is a key for advanced fluorescent detection of molecules.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成21年度	14,500,000	4,350,000	18,850,000
平成22年度	2,800,000	840,000	3,640,000
平成23年度	2,800,000	840,000	3,640,000
年度			
年度			
総計	20,100,000	6,030,000	26,130,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：多孔性金属錯体・高分子・ナノ空間・拘束

1. 研究開始当初の背景

人類の発展に大きく寄与してきた高分子材料の合成は100年近くにわたる化学の主要テーマであり、それを基盤として膨大な機能物質群の開発が行われてきた。すなわち前世紀(20世紀)は新構造を持つ高分子材料の創製の時代であったと言える。特に、新しい物理や化学的機能を発現させるために、バルクオーダーでの高分子の集合を必要とし、「一種類の高分子から一機能性物質」の科学であ

った。これに対して、微細化、省エネルギー化が求められる21世紀は、高分子単分子鎖、もしくは数分子鎖による集合単位を自在につくり、操作し、その機能を求める時代である。すなわち、数ナノメートルの空間次元に注目して、思いの高分子を思い通りに集積、配置させる技術の開発が急務となっている。

1990年代後半から、有機配位子と金属イオンから三次元ネットワークを骨格とする分子サイズ程度(0.3~3nm)の細孔をもつ多孔性

結晶が合成できるようになってきた。これらの物質群は「多孔性金属錯体」と呼ばれ、従来の多孔性物質（ゼオライト、活性炭）のカテゴリーには属さない全く新たな物質群である。この材料の特徴は従来物質では実現しにくい「細孔サイズ、形状の設計」、「完璧に近い規則性」、「相互作用サイトの導入」、「ゲスト導入に伴う動的で柔軟な骨格」である。我々の研究グループではこのような特異的空間機能を活かし、これら機能性錯体空間を「ナノサイズの高分子合成場」として利用する研究を世界に先駆けて行ってきた。その結果、細孔内でビニルモノマーの重合を行うことで、得られる高分子の分子量、立体規則性、反応位置などの高分子一次構造の制御が可能になることを見出した。ポリアセチレンやポリピロールのような共役機能性高分子からシリカといった無機高分子にいたるまで、細孔内で制御合成ができることを明らかにした。これらの結果は、まさに錯体材料をベースとしたナノ空間が、重合反応の制御において優れた場を提供していることを示しており、このような重合法の新規性、有用性、将来への展望を広く世界に発信している。

2. 研究の目的

多孔性金属錯体の細孔の特徴である高規則性や細孔サイズ、環境の自在設計、および、一様に揃ったチャンネル構造を最大限活かすことで、その空間内に種々の高分子を思い通りの本数で孤立させ、精密に配向制御を行うことが可能となる。これにより、通常のパルク（固体）状態では高分子鎖同士の無秩序な相互作用や絡み合いが存在するため見られない、高分子の低次元集合による「量子効果」、「非線形性」、「異方性」の発現が期待でき、新物性や新機能を持つナノスケールの分子素子の設計・構築に繋がる。本申請研究では、多孔性金属錯体の設計可能なナノ空間を用いることで、機能性高分子における一本から数本鎖の精密集積体を作成、操作し、パルクオーダーでは見られなかった新物性の発現、およびその低次元物性を自在コントロールする系を構築する。このような系を「高分子鎖拘束化学」として確立し、従来材料とは異なったコンセプトを有する新たな高分子ナノ材料の創製を行う。

3. 研究の方法

ナノサイズで規定された空間に高分子を取り込ませると、空間を仕切る壁（すなわち骨格を構築する原子や分子）がゲスト高分子の本数、配向、距離、集合構造、電子状態に多大な影響を与える。つまり、空間を仕切る壁や枠を思うとおりに設計できれば、高分子の状態を巧みにコントロールすることができ、高分子集積体が発現する物性を自由自在

に制御できる。

このようなナノ空間を有する構造体を実現するためには、その望みの空間形状、サイズ、表面環境および周期構造を合理的に、何ら特殊な条件を用いず瞬時に大量に作り上げるという手法が必要である。しかし、従来の多孔性材料（ゼオライト、活性炭、有機ホスト）ではナノ空間を随意に設計、合成することは不可能であった。本申請研究では、このようなナノ空間を構築する鍵は配位結合による分子からのビルドアップ合成にあり、金属イオンと有機配位子を溶液中で自己集合させることで得られる多孔性金属錯体を細孔物質として用いる。つづいて、合理的に合成されたナノ空間内に種々の機能性高分子を単分子鎖から数本鎖の集合単位で導入する。パルクオーダーで発現する高分子物性（運動性、誘電性、導電性、発光挙動など）はここまで低次元に持って行ったときどのように変化するのか、また、その発現する最小単位は一体どこからなのかを調べることは純粋科学の側面からだけではなく、新規ナノ材料を創製するという観点からも非常に興味深い。また、空間情報を色々とチューニングすることで、高分子集合体の本数や置かれた環境、配向などを変化できるので、これにより、高分子物性を自在に制御することも可能になる。

4. 研究成果

ナノサイズの領域に存在する高分子がどのような挙動を示すかということは、ソフトマター物理の基本問題の一つであり、また接着、摩擦、輸送などの多くの場面において重要になる。そのため、様々なナノ空間中に拘束された高分子の挙動が盛んに研究されているが、数 nm 以下のサイズ領域では高分子の集合構造の厳密制御が困難であることから、未検討であった。多孔性金属錯体は細孔のサイズや表面環境を 1nm 以下の領域で厳密に変化させることができるため、その細孔中に高分子を導入することで、細孔中における高分子の本数や環境を自在にかつ厳密にコントロールすることが可能となる。そのような細孔に取り込まれた高分子集合体の挙動を調べることで、今まで分からなかった数 nm 以下の領域での高分子物性を明らかにできると考えられる。本研究では、細孔中に結晶性の高分子であるポリエチレングリコール (PEG; 分子量=600) を導入し、その熱転移挙動を検討した。

1 次元チャンネルを有する多孔性金属錯体 $[\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{triethylenediamine})]_n$ のジカルボキシレート配位子 L を系統的に変化させ、細孔サイズ及び表面環境の異なる一連の錯体 **1** を合成した。錯体 **1c** の細孔中に PEG を導入したサンプルの示差走査熱量(DSC) 測定を

行くと、通常の PEG の融点より約 60 °C 低い温度に吸熱ピークが観測された。DSC 測定の掃引速度依存および赤外分光スペクトルの温度変化より、このピークは通常のバルク状態で見られる融解挙動に類似した熱転移現象によるものであることが分かり、1 nm 以下の空間において高分子の熱転移を初めて観測した例と考えられる。また細孔中では PEG の凝集・分散によって熱転移が起こるなど、バルク状態とは異なる転移メカニズムを含むことが示唆された。細孔サイズが異なる **1a-d** の細孔中での PEG の転移温度を測定したところ、細孔サイズに強く依存して変化し、錯体と PEG およびと PEG-PEG 間の相互作用の兼ね合いにより変化することが分かった。細孔サイズはほぼ同じで、配位子 L の異なる錯体 **1d**, **1f**, **1g** を用い、細孔中での PEG の転移挙動の比較を行った。錯体の細孔表面と PEG との相互作用の強さは **1g** < **1d** < **1f** の順であり、相互作用が強いほど細孔表面に強くトラップされ、転移点が上昇することが分かった。**1f** と **1g** の細孔中では転移温度に約 90 °C の差があり、細孔表面の修飾をするだけで、高分子の熱転移挙動を大きく変えることができた。また、**1e** の細孔中では熱転移は観測されなかった。これは **1e** の細孔中では PEG は単分子鎖の状態に取り込まれており、熱転移という協同的な現象を発現できなかったことを示している。

多孔性金属錯体の特徴の 1 つに、外部刺激による構造の柔軟な変化が挙げられる。このような柔軟性多孔性金属錯体に機能性高分子を導入することができれば、そのホスト変化と同期して機能性高分子のコンフォメーションやパッキングが変化し、創発的に機能を制御できるかもしれない。本研究では、発光性高分子である Poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) のユニット構造である distyrylbenzene (DSB) を導入し、ゲスト分子の吸着や熱といった外部刺激を与えることで発光挙動をスイッチングすることを試みた。

粉末状のホスト錯体 $[\text{Zn}_2(\text{terephthalate})_2(\text{triethylenediamine})]_n$ (**2**) (細孔径 = $7.5 \times 7.5 \text{ \AA}^2$) と DSB を固相で混合後、真空下で加熱して DSB を昇華させてホストへの導入を行った。XRPD 測定の結果より、ホスト骨格が元の構造(**2**)から変形した構造(**2'**)に変化した複合体(**2' ⊃ DSB**)であることを確認した。また、その複合体(**2' ⊃ DSB**)にアセトニトリルという溶媒の蒸気を吸着させると、ホスト骨格が元の構造(**2**)へと変化した複合体(**2 ⊃ [DSB+CH₃CN]**)が得られた。さらに、その複合体(**2 ⊃ [DSB+CH₃CN]**)から真空引きによりアセトニトリルを除去するとホスト骨格の構造が保たれた複合体(**2 ⊃ DSB**)へと変化することが分かった。蛍光量子収率測定を行った所、**2' ⊃ DSB** では 0.02 である一方、

2 ⊃ [DSB+CH₃CN] や **2 ⊃ DSB** では 0.61、0.54 となり、発光強度に大きな差異が見られた。また、**2 ⊃ DSB** を 150 °C で加熱すると、**2' ⊃ DSB** の状態に戻り、熱や吸着といった外部刺激によってホスト骨格と共に発光挙動を変化させることができた。

2' ⊃ DSB、**2 ⊃ [DSB+CH₃CN]**、**2 ⊃ DSB** の蛍光寿命はそれぞれ 1.4, 2.1, 2.0 ns となり、溶液中の DSB の値(1.4 ns)と近く、DSB がエキシマーやエキサイプレックスを形成して発光強度を変化させているわけではないと示された。また、IR 測定を行ったところ、**2 ⊃ [DSB+CH₃CN]** や **2 ⊃ DSB** はバルクと同様のスペクトルを示したが、**2' ⊃ DSB** はピークのシフトが確認され、**2'** の骨格中の DSB はバルクとは異なり、ねじれた状態にいることが示唆された。DSB のような π 共役分子はねじれると無放射失活過程が支配的になるために発光強度が小さくなることが報告されており、これが本系における **2' ⊃ DSB** の消光の原因であると考えられる。すなわち、分子のコンフォメーション変化が発光挙動の変化に大きく寄与していることがわかった。

2' ⊃ DSB においてアセトニトリル吸着測定を行った所、段階的にアセトニトリルを吸着することが判明した。そこで、アセトニトリル吸着過程においてホストやゲストのコンフォメーション変化を調べた。分圧をコントロールして XRPD 測定や IR 測定を行うと、ホスト骨格が **2** に変化するのに合わせて DSB のねじれが解消されていくことがわかった。そこで蛍光測定を行った所、分圧に対応した蛍光の段階的な増長が確認された。アセトニトリル吸着過程においてホスト骨格の変化とゲストのコンフォメーション変化が同期して起こり、ゲストのもつ発光機能に変化するという興味深い結果であり、分圧と発光強度の関係から蒸気圧センサーとしての応用が期待できる。

さらに **2' ⊃ DSB** のガス吸着挙動を検討した。ガス吸着測定を行った所、窒素やアルゴンはほとんど吸着しないのに対し、二酸化炭素は確かな吸着挙動を示した。また、二酸化炭素吸着過程において、アセトニトリル吸着過程と同様にホストとゲストの構造が同期的に変化することがわかり、二酸化炭素の分圧によって発光挙動をコントロールすることができた。ガス分子に反応する発光センサーの報告例は非常に少なく、今回、マイクロ孔を有する多孔性金属錯体と発光性ゲストを組み合わせる事でガス分子の検出が可能となった。

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 5 件)

① “Gas detection by structural variations of fluorescent guest molecules in a flexible porous coordination polymer”

Nobuhiro Yanai, Koji Kitayama, Yuh Hijikata, Hiroshi Sato, Ryotaro Matsuda, Yoshiki Kubota, Masaki Takata, Motohiro Mizuno, Takashi Uemura, Susumu Kitagawa *Nature Mater.* **2011**, *10*, 787-793. (査読あり)

② “Unveiling thermal transitions of polymers in subnanometre pores”

Takashi Uemura, Nobuhiro Yanai, Satoshi Watanabe, Hideki Tanaka, Ryohei Numaguchi, Minoru T. Miyahara, Yusuke Ohta, Masataka Nagaoka, Susumu Kitagawa *Nature Commun.* **2010**, *1*, 83. (査読あり)

〔学会発表〕(計 15 件)

①奈良先端大 未来開拓コロキウム「環境課題に挑戦するサステナブル分子科学」低環境負荷材料の開拓に向けた錯体ナノ空間への高分子拘束、植村卓史 2012 年 3 月 (奈良先端大)

② 6th BK21 International Symposium on Materials Chemistry,

“Polymer Chemistry in Coordination Nanospaces” Takashi Uemura 2011 年 12 月 (Busan, Korea)

〔図書〕(計 4 件)

①ナノ空間で高分子 1 本の分子挙動を解明；植村卓史,他；現代化学、2012 年 4 月号 (No. 493) p.48-49.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

植村 卓史 (UEMURA TAKASHI)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：50346079