

令和 5 年 5 月 25 日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20528

研究課題名（和文）MOF内部空間でのテンプレート重合による高分子の精密一次構造制御

研究課題名（英文）Precise control of primary structures of polymers via template polymerization in coordination nanospaces

研究代表者

亀谷 優樹（Kametani, Yuki）

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・特任助教

研究者番号：80909979

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,400,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究では、二重鎖高分子の汎用的な合成法の開発を目指して、高分子鎖を二本包接できる一次元細孔をもつ金属有機構造体(MOF)の内部で架橋重合を行った。細孔内で形成される二本の鎖が架橋され、二重鎖高分子の合成に成功した。得られた二重鎖高分子について、通常の一本鎖の高分子と物性を比較することで、二重鎖構造に基づく基礎物性を調べた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

二重鎖構造は天然高分子ではよく見られ、強度や安定性の向上に重要な役割を果たしていると言われている。これまで合成高分子でも二重鎖構造の形成は多数報告されてきたが、いずれも二重鎖を形成するために設計された繰り返し構造、高密度な架橋など、特別な高分子構造に限られてきた。本研究ではMOF細孔による空間的制約により二重鎖構造を形成するため、様々な高分子構造に適用でき、幅広く二重鎖構造に基づく特性の解明につながると期待される。

研究成果の概要（英文）：A versatile synthetic method for double-chain polymers have been developed. The crosslinking polymerization was carried out within a metal-organic framework (MOF) with one-dimensional pores in which two polymer chains can be encapsulated. Two polymer chains in the pore were crosslinked, and a double-stranded polymer was successfully obtained. The properties of the obtained double-stranded polymers were compared with those of ordinary single-stranded polymers to investigate the properties based on the double-stranded structure.

研究分野：高分子化学

キーワード：高分子 二重鎖 ビニルポリマー MOF ラジカル重合 架橋

1. 研究開始当初の背景

二重鎖構造は DNA や糖鎖などの天然高分子によくみられる構造であり、一本鎖と比べて安定性が優れる等の特徴があると言われている。これまでに合成高分子でも二重鎖の合成は組み立てられてきたが、いずれも剛直な骨格や高密度な架橋といった分子設計を必要とし、一般的な合成高分子鎖二本を選択的に化学架橋して二重鎖を形成することは困難だった。例えば、モノマーと架橋剤を混ぜて行う架橋重合において、選択的に二本の鎖間で架橋が起きれば二重鎖高分子が形成されるが、通常の溶液系での反応では無秩序な三次元架橋が進行してしまう(図 1)。もし、特殊な繰り返し単位的设计に頼らずに汎用高分子の二重鎖を合成できれば、一本鎖やランダム架橋体との物性比較から、二重鎖構造に由来する特性を明らかにでき、合成高分子の機能の向上にも繋がると期待されていた。

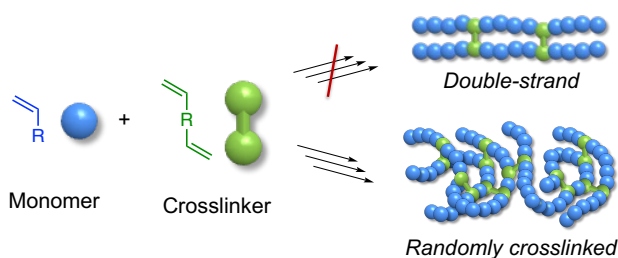


図 1: ビニルポリマーの架橋重合と二重鎖高分子合成

金属有機構造体 (Metal-organic framework, MOF) は、金属イオンと有機配位子の自己集合により形成される多孔性の金属錯体であり、それら構成要素や合成条件の設計で細孔の次元性、サイズなどを精密に制御できる。MOF の細孔は高分子合成の鋳型として用いることもでき、単分子厚の二次元ポリスチレンシートの合成など、溶液系では合成困難とされてきた構造制御も実現されてきた。

2. 研究の目的

本研究では、MOF の一次元細孔内での架橋重合により、ポリスチレンや PMMA といった汎用ポリマーからなる二重鎖高分子の合成を検討した。繰り返し単位的设计ではなく、重合を行う空間設計により高分子の架橋形式を制御することで、汎用的な二重鎖合成方法の開発を目指した。

3. 研究の方法

高分子鎖がちょうど二本入る MOF の一次元細孔にモノマーと架橋剤を導入して架橋重合を行った。図 2 に示すように、細孔内で高分子鎖が生成し、続いてその鎖に沿った重合が進行することで二重鎖が形成すると考えた。

まずモノマーのサイズに合わせ、適切な MOF の選択を行った。そして重合条件を検討し、重合挙動や生成物の解析から二重鎖構造の証明を検討した。得られた高分子と対応する一本鎖の高分子との物性比較を行い、二重鎖構造に特異的な性質の解明を試みた。

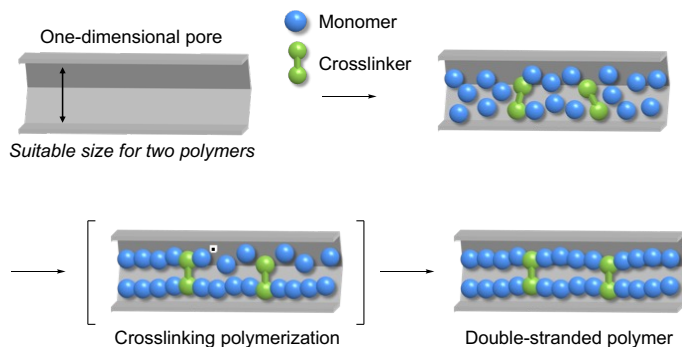


図 2: MOF 一次元細孔での架橋重合による二重鎖高分子の合成

4. 研究成果

(1) 二重鎖形成に向けた MOF の選定

本研究では図 3 に示す MOF、 $[\text{In}(\text{OH})\text{bdc}]_n$ ($\text{bdc} = 1,4\text{-benzenedicarboxylate}$) を使用した (図 3)。この MOF は六角柱形の一次元細孔をもち、この細孔サイズ (1.7 nm) はスチレンや PMMA といった汎用ビニルポリマーがちょうど二本入るサイズである。また、架橋剤 ethylene glycol dimethacrylate (EDMA) もこの細孔に包接できる。細孔は図のように 2 本のポリスチレンで一杯になり、3 本は入らないと推察されることから、この MOF の細孔をモノマーと架橋剤で満たして重合すると二重鎖高分子の形成が期待される。

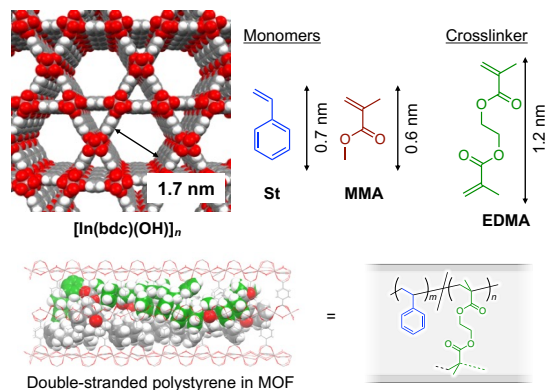


図 3: 二重鎖高分子の合成に向け使用した MOF とモノマーのサイズ比較

(2) MOF 細孔内での架橋重合

上述の MOF にスチレンと EDMA、ラジカル開始剤を導入し、120 °C に加熱して重合を行った。MOF の結晶性は保たれたまま、高いモノマー転化率で重合が進行し、MOF と高分子の複合体を得た。キレート剤で MOF を壊して精製し、粉末の高分子を得た。無秩序に三次元架橋された高分子は一般に溶媒に不溶であるが、本手法で得られた高分子は溶媒に可溶であり、架橋が細孔内で制御されて進行したことが示唆された。また、架橋剤導入量を変えると架橋率を変化 (~20 %) させることができ、モノマーを変えて MMA を用いても同様に可溶な高分子が得られた。

(3) 構造解析

上記の手法で得られたポリマーの ^1H NMR 測定では、ポリスチレンのピークに加えて架橋剤 EDMA に由来するピークも確認された。このことから、ポリスチレンが EDMA で架橋された構造をもつことが確認された(図 4a)。また、二重鎖 PMMA については原子間力顕微鏡(AFM)で鎖状の像が観測された(図 4b)。架橋構造が含まれていながらも鎖状であることは、二重鎖の形成を支持するものと考えられる。さらに、架橋部位を切断して分子量の低下を確認するなどの検討も行い、二重鎖構造を確認した。

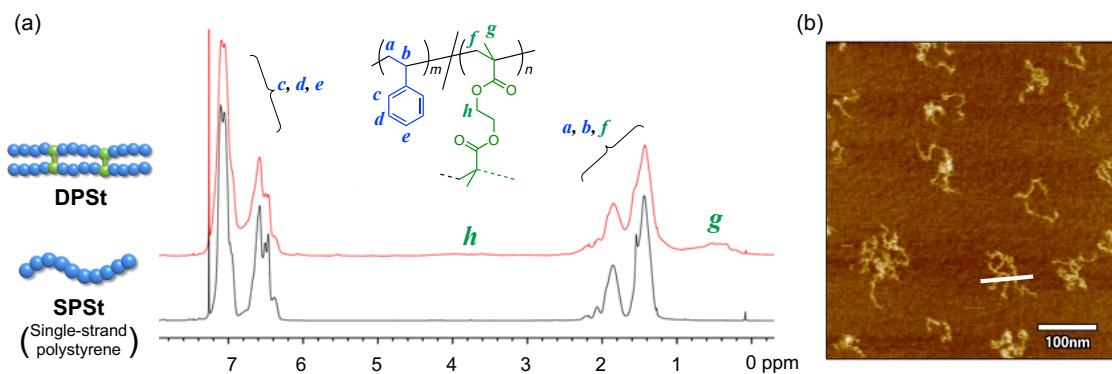


図4:二重鎖高分子の構造解析 (a) 二重鎖ポリスチレン (DPSt) と一本鎖ポリスチレン (SPSt) の ^1H NMR スペクトル (solvent CDCl_3), (b) 二重鎖 PMMA の AFM 像 (マイカ基盤に 1 $\mu\text{g/mL}$ のクロロホルム溶液をスピネクヤストし、45 °C で終夜乾燥の後、測定)

(4) 二重鎖構造に基づく特性評価

粘度・光散乱検出器を用いて GPC 測定を行い、二重鎖ポリスチレンの Mark-Houwink-Sakurada plot を作成した (図 5a)。このプロットの切片は高分子鎖の広がりに対応することから、二重鎖ポリスチレンは一本鎖ポリスチレンよりも溶液中でコンパクトな形態をとっていることがわかった。また、プロットの傾きは高分子鎖の形に対応する。傾きが小さいと球状、大きいと棒状であることを意味するが、二重鎖は一本鎖とほぼ同じ傾きであったことから、二重鎖にしても棒状に固く伸び切ったりすることなく、一重鎖程度の形で広がっていることがわかった。

二重鎖のバルク物性を調べるため、動的粘弾性測定を行った。一本鎖のポリスチレンは高温で損失弾性率 G'' が貯蔵弾性率 G' より大きくなり液体的な性質を示す一方、二重鎖ポリスチレンは高温でも G' と G'' はほぼ等しく、液体的にならないことが示された。これは、二本の高分子鎖が束ねられることで鎖に沿う方向への動きに引っかかりが生じ、鎖が流れる運動が阻害されるためと考えられる。

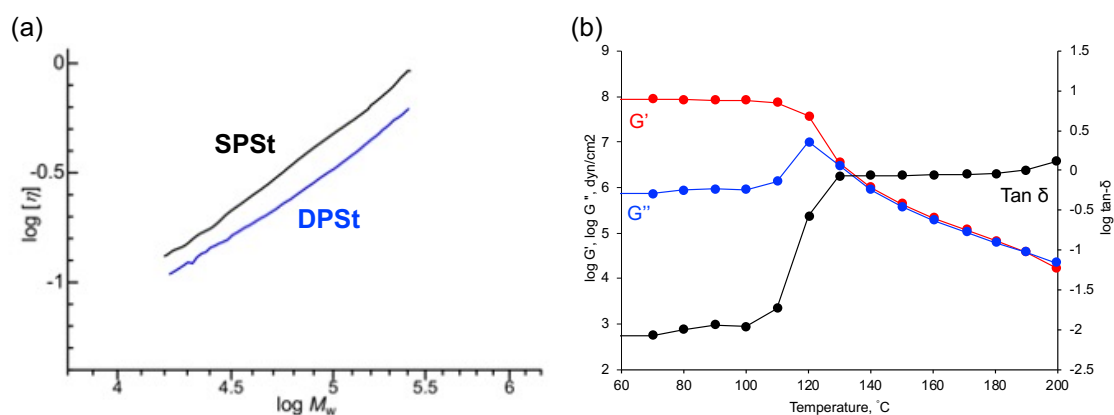


図 5: 二重鎖高分子の物性測定 (a) 二重鎖ポリスチレン (DPSt) と一本鎖ポリスチレン (SPSt) の Mark-Houwink-Sakurada プロット (solvent THF), (b) 二重鎖ポリスチレンの動的粘弾性 (diameter 20 mm, thickness 1 mm, parallel plates, strain = 1%, frequency = 1 Hz)

以上、本研究では汎用高分子からなる二重鎖を合成する方法を見出した。通常的一本鎖の高分子との物性比較により、二重鎖構造に基づく基礎物性を調べた。今後、機能性高分子での二重鎖合成や、二重鎖構造に基づく機能の発現も期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 0件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Abe Masahiro, Kametani Yuki, Uemura Takashi	4. 巻 145
2. 論文標題 Fabrication of Double-Stranded Vinyl Polymers Mediated by Coordination Nanochannels	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 2448 ~ 2454
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/jacs.2c11723	査読の有無 無
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 Nishijima Ami, Kametani Yuki, Uemura Takashi	4. 巻 466
2. 論文標題 Reciprocal regulation between MOFs and polymers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Coordination Chemistry Reviews	6. 最初と最後の頁 214601 ~ 214601
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ccr.2022.214601	査読の有無 無
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 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 阿部真大 亀谷優樹 植村卓史
2. 発表標題 一次元MOF細孔内でのラダー状ビニルポリマーの合成
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山口麟太郎 亀谷優樹 植村卓史
2. 発表標題 非対称ラダー化を指向したMOF細孔でのメタクリル酸ビニルの重合
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1．発表者名 山口麟太郎 亀谷優樹 植村卓史
2．発表標題 非対称ラダー化を指向したMOF細孔でのメタクリル酸ビニルの重合
3．学会等名 錯体化学若手研究会「錯体化学若手の会夏の学校2022」
4．発表年 2022年

1．発表者名 亀谷優樹 阿部真大 植村卓史
2．発表標題 MOF細孔での架橋重合による二重鎖ビニルポリマーの合成
3．学会等名 第71回高分子討論会
4．発表年 2022年

1．発表者名 阿部真大 亀谷優樹 植村卓史
2．発表標題 MOFナノ空間内での二重鎖ビニル高分子の合成
3．学会等名 第12回CSJ化学フェスタ2022
4．発表年 2022年

1．発表者名 山口麟太郎 亀谷優樹 植村卓史
2．発表標題 非対称二重鎖高分子を指向したMOF内でのテンプレート重合
3．学会等名 第12回CSJ化学フェスタ2022
4．発表年 2022年

1．発表者名 阿部真大 森智仁 亀谷優樹 植村卓史
2．発表標題 Synthesis of double-stranded polymers via controlled crosslinking reaction in coordination nanospaces
3．学会等名 日本化学会第103春季年会
4．発表年 2023年

1．発表者名 温井 遥介 亀谷 優樹 植村 卓史
2．発表標題 MOFの一次元メソ細孔を鋳型とした束状高分子の合成
3．学会等名 日本化学会第103春季年会
4．発表年 2023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
---------	---------