



Title	多孔性結晶の事後修飾反応と高分子合成への応用
Author(s)	阿南, 静佳
Citation	北海道大学. 博士(理学) 甲第13664号
Issue Date	2019-03-25
DOI	10.14943/doctoral.k13664
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/91502">http://hdl.handle.net/2115/91502</a>
Type	theses (doctoral)
File Information	Shizuka_Anan.pdf



[Instructions for use](#)

多孔性結晶の事後修飾反応と高分子合成への応用

2019

北海道大学 大学院総合化学院 総合化学専攻

物質化学研究室

阿南 静佳





## 第1章 緒言

1-1. 本論文の目的	1
1-2. 多孔性結晶	2
1-3. 多孔性結晶の事後修飾反応	4
1-4. 溶液重合	6
1-5. 結晶重合	8
1-6. 本論文の概要	10
1-7. 参考文献	13

## 第2章 ウレタン化による MOF の事後修飾

2-1. 要旨	15
2-2. 導入	16
2-3. 結果と考察	17
2-4. 結言	22
2-5. 実験	23
2-6. 参考文献	27

## 第3章 アジド基を2つ有する IRMOF-74-III 類似体の合成とその事後修飾反応

3-1. 要旨	28
3-2. 導入	29
3-3. 結果と考察	30
3-4. 結言	34
3-5. 実験	35
3-6. 参考文献	37

## 第4章 固定および非固定のモノマーの逐次重合

4-1. 要旨	40
4-2. 導入	41
4-3. 結果と考察	43
4-4. 結言	57
4-5. 実験	58
4-6. 参考文献	64

第5章 モノマーと架橋剤の固定によるポリマーの網目構造制御	
5-1. 要旨	65
5-2. 導入	66
5-3. 結果と考察	67
5-4. 結言	75
5-5. 実験	76
5-6. 参考文献	78
第6章 高分子-MOF複合体の再構築	
6-1. 要旨	79
6-2. 導入	80
6-3. 結果と考察	81
6-4. 結言	85
6-5. 実験	86
6-6. 参考文献	87
第7章 結言	89
出版物一覧	92
謝辞	93

# 第 1 章 緒言

## 1-1. 本論文の目的

重合反応はモノマーの環境に依存して重合挙動が大きく変化する。溶液中では、すべてのモノマーが運動可能な状態であるため、モノマーはランダムに衝突した分子と反応する。また、他方で包接重合やトポケミカル重合など、結晶中にモノマーを固定した重合反応は、隣接するモノマー同士のみが反応可能である。一方のモノマーを結晶中に固定し、他方のモノマーは固定せずに自由な状態で重合した場合、すべてのモノマーが自由である溶液重合ともすべてのモノマーが固定されているトポケミカル重合や包接重合とも異なる挙動が発現すると期待される。モノマーの固定化には、金属-有機構造体 (MOF) を用いた。MOF は多孔性結晶であるため、MOF の内部へ分子の取り込みが可能である。一方のモノマーを有機配位子として固定し、MOF を他方のモノマー溶液に浸漬したまま重合反応を行うことで、固定されたモノマーと運動可能なモノマーの重合が可能である。本論文では、まず、重合反応へ向けて反応点を 1 点有する分子を結晶中の反応点を 2 点有する有機配位子と反応させることで、これまでに報告されていない新規な事後修飾反応についての検討を行った。続いて、これまでの事後修飾反応として知られている系を利用して特異な重合系を用いて直鎖状ポリマーおよび三次元網目高分子の合成を行い、重合挙動を調べた。本系では、結晶構造が既知の結晶中に一方のモノマーが配列および固定されていることから、単純なシミュレーションで生成物が予測可能になると期待される。

## 1-2. 多孔性結晶

シリカゲルやメソポーラスシリカ、活性炭など多孔性物質は、消臭剤や乾燥材として用いられている。このような用途で用いることができるのは、多孔性物質の細孔内へ分子が物理吸着するためである。IUPAC は細孔を次のように、50 nm 以上の細孔をマクロ孔、2–50 nm の細孔をメソ孔、2 nm 以下の細孔をマイクロ孔、マイクロ孔のうちさらに 0.7–2 nm の細孔をスーパーマイクロ孔、0.7 nm 以下をウルトラマイクロ孔と定義している<sup>1</sup>。多孔性物質はその細孔径に応じた大きさの分子を吸着できることから、分子の吸着、分離、細孔中での触媒反応などへの応用されている。このような性質は、細孔径の大きさや分布、全細孔体積などに依存するため、シリカゲルなどのアモルファス物質よりも、多孔性結晶は細孔径分布が小さく、選択性などの点において優れた性質を発現する<sup>2</sup>。

多孔性結晶には、ゼオライトに代表される無機物のみから構成される結晶<sup>3</sup>と分子性結晶や共有結合性有機結晶 (COF)などに代表される有機物のみから構成される結晶<sup>4,7</sup>、金属–有機構造体 (MOF) などに代表される有機–無機複合の結晶<sup>7–12</sup>に分類される (図 1-1)。

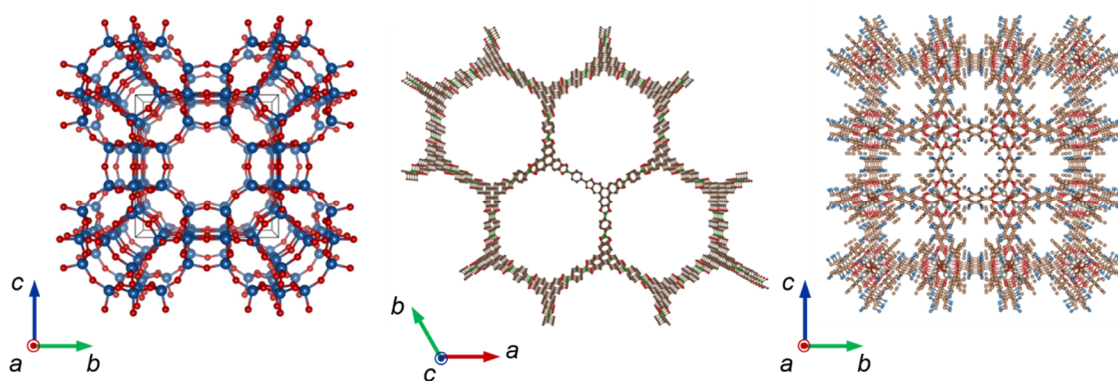


図 1-1. ゼオライト (左)、COF (COF-5、真ん中)、MOF (MOF-5、右) の結晶構造。

ゼオライトは多孔質のアルミノケイ酸塩であり、無機物のみから構成されるため、安定性、耐熱性に優れる。大量生産可能であるため安価であるため、工業的にも広く用いられており、比表面積は 350–900 m<sup>2</sup>/g 程度である。さらなる機能の向上のため、細孔径の調節や性質の改変などが求められるが、結晶の設計は容易ではない。また Desiraju らは、有機結晶の設計方法として、超分子シントンの概念を提案した<sup>7</sup>。これは、非共有結合性の相互作用によって形成される部分構造を超分子シントンとし、それぞれの超分子シントン中の相互作用の強さや分子骨格中の官能基の位置を考えることで、結晶全体の構造を設計するという考え方である。しかし、水素結合などの弱い相互作用からなる有機結晶では大きな空孔を安定に有する結晶の合成は困難であった。一方、Yaghi らは、金属イオンと有機配位子から構成される配位高分子である高い結晶性、空隙率、安定性を示す MOF を合成した。剛直な有機配位子と金属イオンにカルボン酸などが配位した二次構造単位 (SBU) からなる MOF は、SBU と有機配位子の組み合わせを考えることで、結晶構造の設計が可能である。これまでに、IRMOF-5–16<sup>8</sup> や IRMOF-77-I–XI<sup>9</sup>、UiO-66–68<sup>10,11</sup> など同一の

SBUを用いて長さの異なる有機配位子を用いることで、同一のネットワーク構造であるが細孔径が異なるMOFの合成に成功している(図1-2)。また、MOFは最大で3000 m<sup>2</sup>/gという非常に大きな比表面積を持つ<sup>12</sup>。

さらにYaghiらは、MOFのSBUと同様に、ボロキシンやトリアジンなどの共有結合性の剛直な結合部位と剛直な部分構造から構成することで、同じネットワーク構造で細孔径のみが異なるCOFを合成した<sup>5-7</sup>。また、COFは配位結合よりも強い共有結合のみから構成されるため、熱安定性にも優れている。MOFやCOFは有機物から構成されているため、化学反応による性質の改変や機能化を容易に行える。

以上のように、多孔性結晶の中でも、安定性、多孔性、設計性に優れたMOFやCOFは注目を集めている。

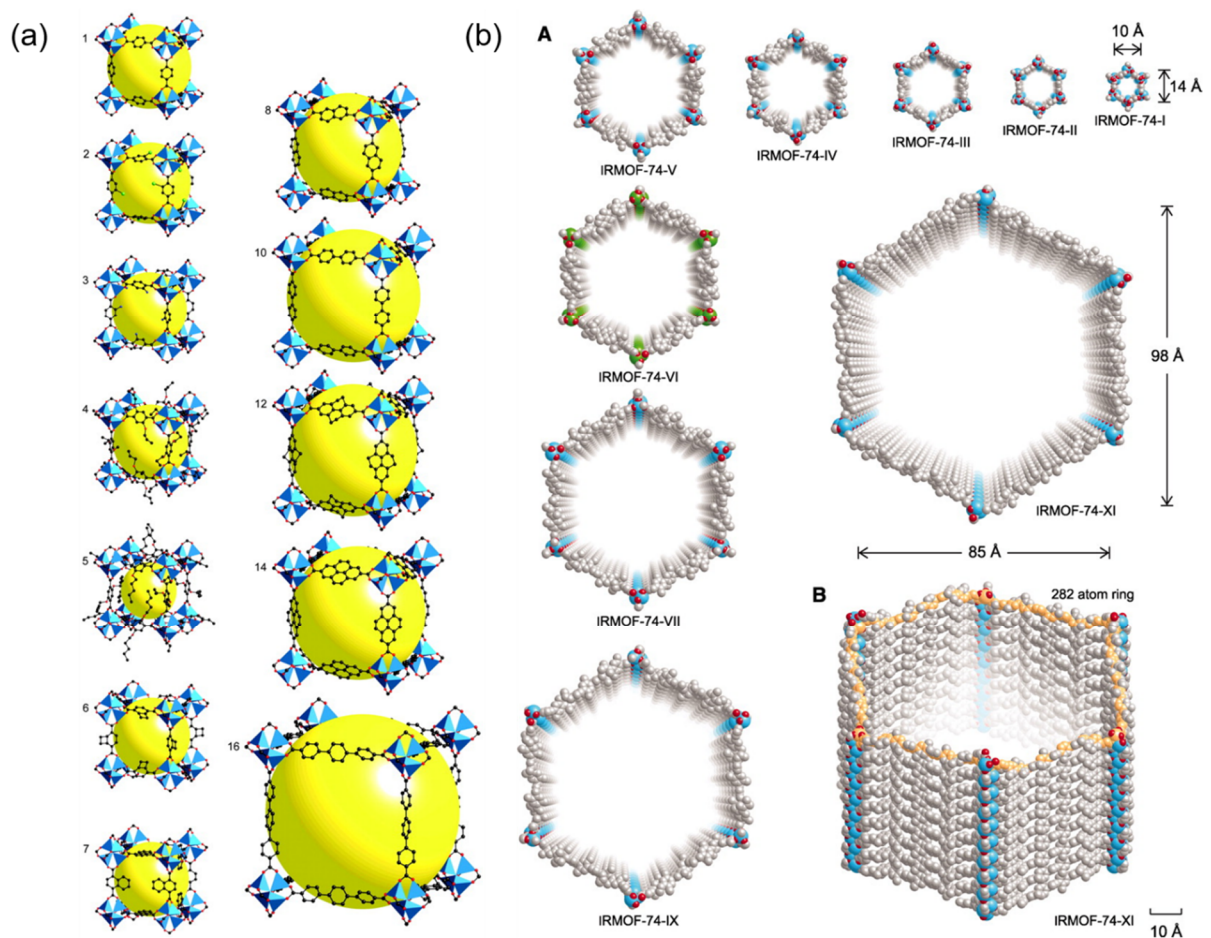


図1-2. (a) IRMOF1-16 および (b) IRMOF-74-I-XI の結晶構造.

### 1-3. 多孔性結晶の事後修飾反応

多孔性結晶の性質はその細孔径だけではなく、細孔内部の化学的な性質も影響する。結晶を合成した後に表面や結晶の内部に修飾を行うことで、多孔性を有したまま化学的な性質を調節し、その機能の向上や調節が可能である。

ゼオライトは、イオン交換により内部の金属イオンを種々の金属イオンに交換<sup>13</sup>することで、その性質を制御すること方法一般的である。また、表面修飾により表面の細孔径を調節する方法なども報告されている。しかし、無機物であるため可能な反応が限られている。

MOFは金属イオンと有機配位子から構成されており、その構成要素である金属イオン<sup>14,15</sup>および有機配位子<sup>16,17</sup>の置換により細孔内部の性質改変も可能である。

さらに、反応点を有する有機配位子から構成されたMOFの結晶中で化学反応を行うことで分子を修飾する方法が知られており、これは事後修飾反応(PSM)と呼ばれている<sup>18-25</sup>(図1-3)。Cohenらが2-アミノ安息香酸からなるIRMOF-3に対し、無水酢酸の修飾を報告<sup>18,19</sup>してから、アジド-アルキンクリック反応<sup>20,21</sup>、チオール-エンクリック反応<sup>22</sup>、アルコールとエポキシの開環反応<sup>25</sup>、Diels-Alder反応<sup>22</sup>、アミノ基-カルボン酸の縮合反応<sup>23</sup>、イオウ(IV)フルリド交換反応<sup>34</sup>など多様な有機化学反応による事後修飾反応が報告されている。様々な官能基を導入したMOFが合成可能であるため、温和な条件の化学反応を選択可能である。さらに、多くの化学反応やMOFに適用可能な事後修飾反応を開発することで、MOFの機能性を拡張できると期待される。

また、COFにおいても同様に、反応点を有する構成単位を用いて、結晶を作製した後に化学反応による修飾が可能である<sup>18,26</sup>。例えば、アジド基を有するCOF-5に対する種々のアルキンの修飾が報告されている<sup>26</sup>。

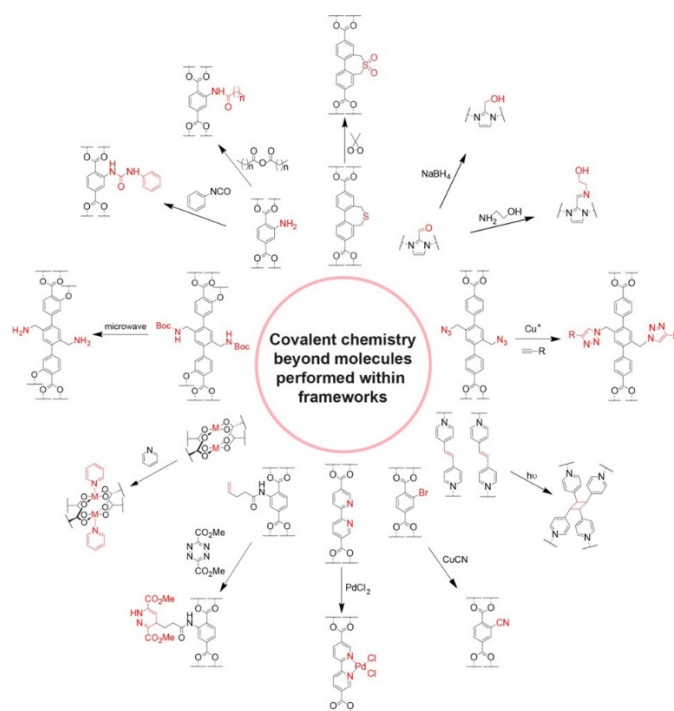


図1-3. これまでに報告されている様々な事後修飾反応。



また、従来は低分子の事後修飾が一般的であったが、最近では高分子の事後修飾反応も報告されている<sup>27-29</sup>(図 1-4)。当研究室では、アミノ基を有する UiO-66 型の MOF に対し、末端に *N*-ヒドロキシスクシンイミドエステルを有する高分子の表面修飾に成功した<sup>27</sup>。また、Wang らは、アミノ基を有する UiO-66 型の結晶に対し、メタクリル酸無水物を事後修飾した後、続いてブチルメタクリレートとの重合を行うことで、結晶同士が架橋された自立膜を合成した<sup>28</sup>。他のグループも結晶の外側のみアミノ基を有するコアシェル型の MOF に対し、同様の手法で結晶表面において高分子の重合を行った<sup>29</sup>。

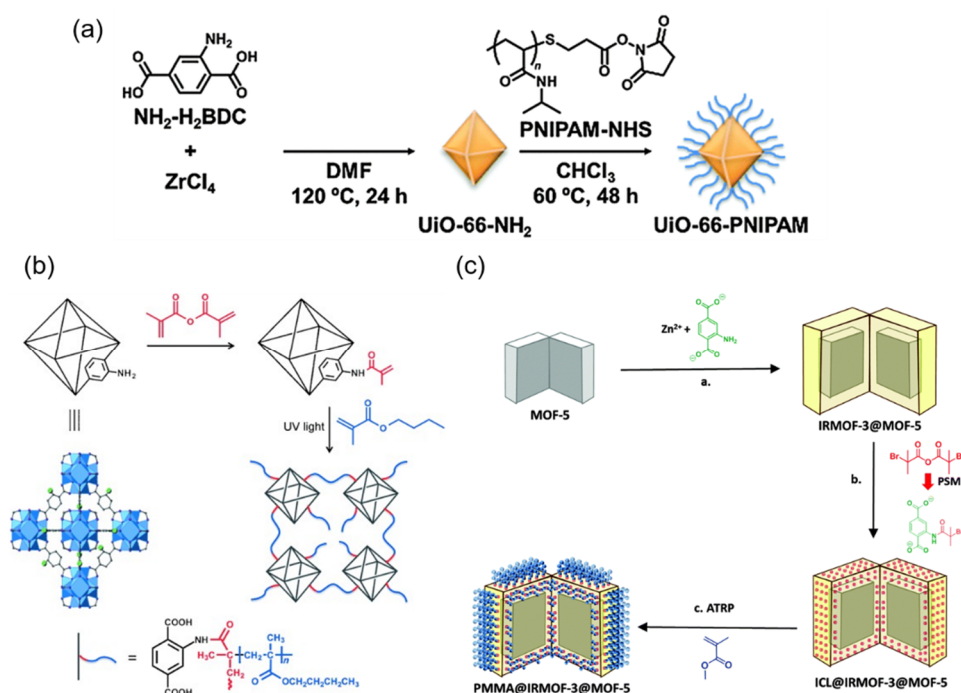


図 1-4. MOF への高分子の事後修飾方法. MOF に (a) 重合後のポリマーを修飾する方法と、(b,c) MOF を開始点として重合する方法.

さらに当研究室で報告している結晶架橋法も事後修飾反応の一種である。本手法では、二官能性の配位子を用いて作製した MOF に対し、三官能性以上の分子を事後修飾することで、配位子が架橋された高分子を MOF 中で合成した<sup>30,31</sup>。さらに、反応後に金属イオンを除去することで、結晶の形状を維持したゲルへの変換が可能である。さらに、異方的な結晶構造を有する MOF に同様の手法を用いることで、異方的に膨潤するゲルが得られる<sup>31</sup>。このように、MOF 中に固定されたモノマーを事後修飾反応により架橋することで、高分子網目構造が制御可能であることが示唆されている。



## 1-4. 溶液重合

重合反応は、重合機構により連鎖重合と逐次重合に分類される。スチレンのラジカル重合に代表される連鎖重合では、重合開始剤から成長活性種が生成し、この活性種に次々とモノマーが反応することで重合反応が進行する。モノマー同士は反応せず、活性種のみが成長するため、反応初期から高分子量のポリマーが生成し、反応時間の増加とともにモノマー濃度が減少する。一方、ナイロンの合成などにもちいられる逐次重合においてはモノマー中の反応性基同士が反応し、段階的に重合が進行する。連鎖重合とは異なり、モノマーとポリマーに反応性の差は小さいため、すべてのモノマーが一斉に高分子生成反応に関与する。反応初期でモノマーがほぼ消失しオリゴマーへと転化した後、さらにオリゴマー間で重合反応が進行するにしたがって、生成する高分子の分子量は徐々に増加し、反応の終点で急速に増加する。

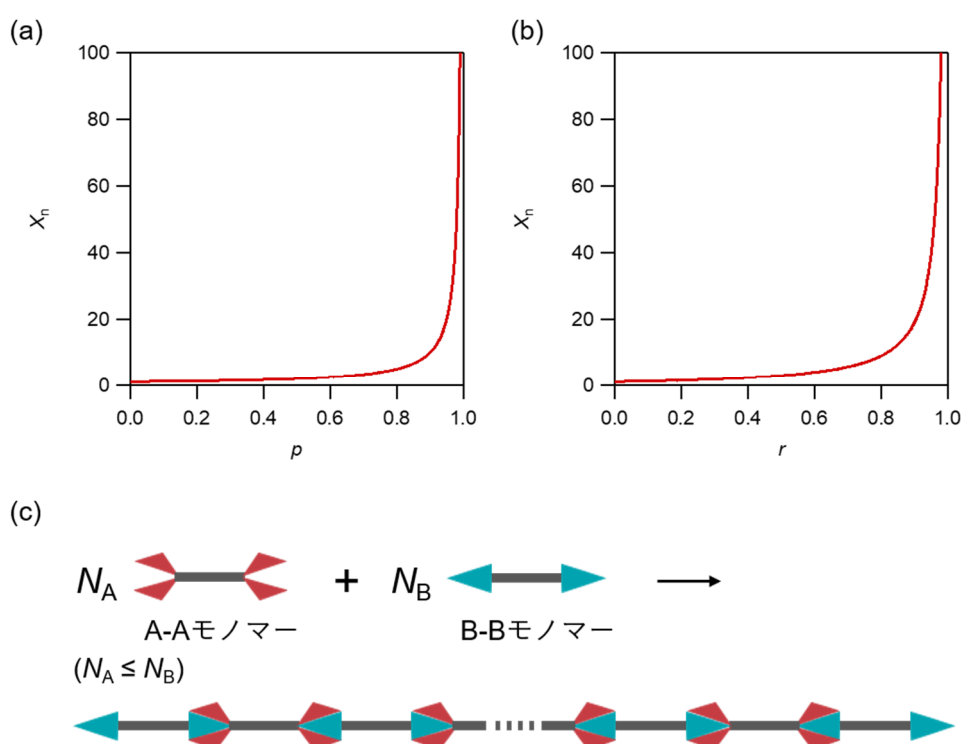


図 1-5. モノマーとポリマーの反応性に差がないと考えたときの、(a) 反応率  $p$  に対する数平均重合度と (b)  $p = 1$  のときの、A-A モノマーと B-B モノマーの数の比率  $r$  に対する数平均重合度. (c) A-A モノマーが B-B モノマーと比較して少ない場合の、A-A モノマーと B-B モノマーの重合.

Flory は重合を統計論的に扱うことで、これらの重合の特徴を明らかにした。特に A-A と B-B の 2 つのモノマー間で A と B が化学反応を起こす系について、高分子生成の理論体系を確立した<sup>32</sup>。以下に Flory の理論に基づく重合度と反応率の関係を示す。

等量の反応性基間で反応が起きているとき、 $N_0$  個のモノマーが重合して分子の数が  $N$  個になったとき、高分子の数平均重合度  $X_n$  は最初の分子数を反応後の分子数で割ることで、 $X_n = N_0 / N$  と表せる。このとき反応率  $p$  は、 $p = (N_0 - N) / N_0$  であることから、 $p$  を用いて表すと、 $X_n = 1 / (1 - p)$  とかける。すなわち、逐次重合では反応率が上昇しなければ、高い重合度の高分子は得られないこ

とが確認できる (図 1-5a)。また、反応時間の増加に従い、徐々に反応基間の反応率が増加するため、反応時間の増加に伴って重合度は増加する。高重合度のポリマーを得るためには、長時間の反応が必要である。

また、反応率だけではなく、反応性基の当量比も重合度に影響を与える。反応性基 A と反応性基 B が反応するとき、それぞれを 2 つずつ有する 2 種類のモノマー、すなわち A-A モノマーと B-B モノマーの重合を考える。B-B モノマーが過剰に存在しているとき、すべてのポリマーの両末端を B-B モノマーが占有する (B-BA-AB-B ···· A-AB-B) ため、それ以上反応が生じない (図 1-5c)。A-A モノマーと B-B モノマーの数がそれぞれ  $N_A$  個と  $N_B$  個であり、 $N_A \leq N_B$  の時、B-B モノマーに対する A-A モノマーの比率  $r$  は、 $r = N_A / N_B$  ( $r \leq 1$ ) と表せる。生成するポリマーの末端には未反応の反応性基が 2 つ存在するため、反応性基 A の反応率が  $p$  の時の分子数は、未反応の反応性基の数を考えることで、

$$N_A(1-p) + N_B - N_A p = N_A(1 - 2p + \frac{1}{r})$$

と表せる。また、数平均重合度は、反応前の分子数 / 反応後の分子数であることから、

$$X_n = \frac{N_A(1 + \frac{1}{r})}{N_A(1 - 2p + \frac{1}{r})}$$

と表せる。さらに、A-A モノマーの反応率が 100%、すなわち、 $p = 1$  の場合、

$$X_n = \frac{1+r}{1-r}$$

であり、 $r$  と  $X_n$  の関係は図のようになる (図 1-5b)。例えば  $N_B = 2N_A$  の時、すなわち  $r = 0.5$  のとき、3 量体となる。このように、一方のモノマーが過剰に存在しているとき、高重合度のポリマーは得られず、低重合度のポリマーやオリゴマーが生成する。

以上より、一般的な溶液中の逐次重合において反応率が低い場合もしくは、モノマーの当量比が異なる場合には重合度は増加せず、高重合度のポリマーを得るためには、反応率が高く、モノマーの当量比が 1 に近い必要がある。

## 1-5. 結晶重合

溶媒中での重合である溶液重合とは異なり、溶媒を用いない重合法である固相重合には、ガラス状態の重合と結晶場を用いた重合法がある。異方性を有する結晶を用いることで、結晶の異方性を反映した重合を行うことが可能である。モノマー自体が結晶であるトポケミカル重合とホスト化合物が形成する空間やチャンネル中での重合である包接重合に大別される (図 1-6)。

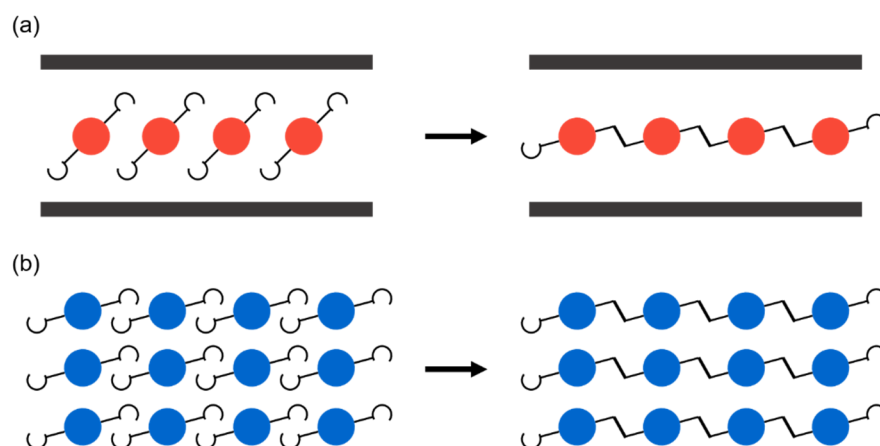


図 1-6. (a) 包接重合と (b) トポケミカル重合の概念図。

包接重合においては、結晶中の細孔が分子の大きさに対して十分に大きければ、溶液中と同様に反応し、反応の選択性は生じない<sup>33</sup>。反応空間に対して分子が同程度の大きさであれば、その反応は分岐構造の有無や選択性が生じる。このような制限が生じるためには、適切なホスト結晶とゲスト分子の組み合わせを探す必要がある。例えば、わずかに細孔径の異なる尿素とチオ尿素の結晶中において、1,3-ブタジエンは尿素結晶中でのみ重合が進行し、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンはチオ尿素結晶中でのみ重合が進行する<sup>34</sup>。

近年、包接重合のホスト結晶として MOF を用いた例が報告されている<sup>35,36</sup>(図 1-7a)。有機結晶は細孔サイズの調節は困難であるが、MOF は用いる配位子によって細孔の大きさを微調整可能である。Uemura らは、溶液中では三次元的な架橋が生じる *m* および *p*-ジビニルモノマーを、一次元細孔を有する MOF 中において重合したところ、一方のビニル基のみが反応することで直鎖状のポリマーが得られることを報告している<sup>37</sup>。さらに、結晶構造はほぼ同じである金属イオンの異なる MOF を用いたとき、重合反応は進行しなかった。また、細孔径が大きな結晶を用いると、溶液中と同様に三次元架橋高分子が得られた。細孔径や形状が設計可能な MOF は包接重合に有用な結晶であるといえる。大きな細孔を持つ MOF を用いることで、様々なモノマーが重合可能であるが、反応の特異性は減少する。

トポケミカル重合では、全てのモノマーが結晶中に固定されており、反応点間が特定の距離にあるときのみ反応が生じる<sup>38</sup>。ジアセチレンやジエン、ジスチリルピラジンなどが報告されており、反応点間距離が重合に適切な距離に維持されていれば、結晶に欠陥がない限り、重合反応は

結晶の端から端まで進行するため、結晶の大きさによって重合度の制御が可能である<sup>18</sup>。しかしながら、同じ重合性官能基を持つ分子でも、結晶構造が重合に適していない場合、重合反応が全く進行しない。このため、モノマーには大きな制限がかかる。他方、重合が結晶中での構造に支配されているため、高選択性を示す重合となる。

MOFを用いたトポケミカル重合も報告されている。例えば、ジアセチレンを有する有機配位子からなるMOFの結晶をトポケミカル的に重合した後、金属イオンを除去することで、ジアセチレン由来のオリゴマーが得られることが明らかとなっている<sup>40</sup>(図1-7b)。また、ホスト結晶であるMOFを構成する配位子(ホストモノマー)とMOF中に配列した状態で包接されたゲスト分子の共重合により、配列の制御されたポリマーが得られることが報告されている<sup>41</sup>(図1-7c)。この手法では、結晶中に完全にゲストモノマーを取り込んだ後に、重合反応を行う。ゲストモノマーを結晶中に固定した状態で重合を行うことで、トポケミカル重合的に反応が進行し、配列の制御に成功したと考えられる。

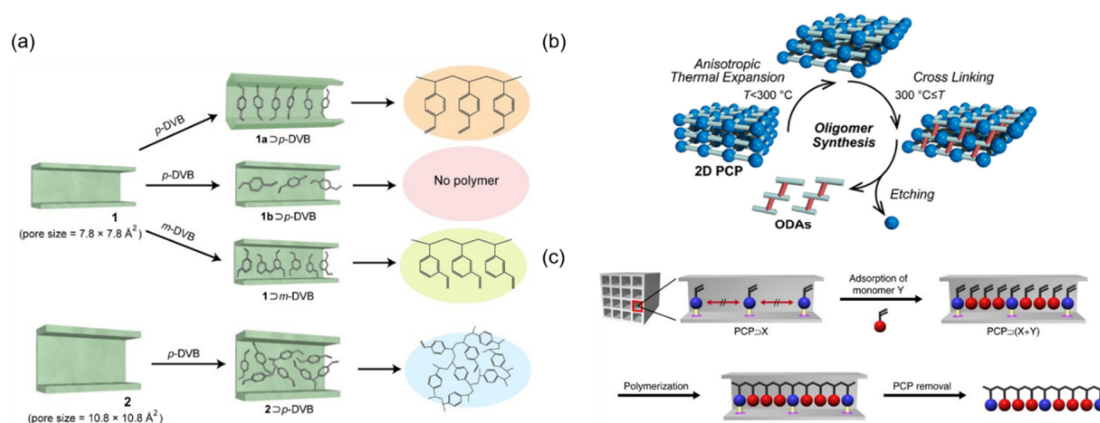


図1-7. (a) ホスト結晶としてMOFを用いた包接重合. (b) MOFの有機配位子をトポケミカル的に重合した例. (c) 結晶中の配位子とMOF中に包接したモノマーを結晶中に固定した重合法。

一方、当研究室では、MOFを用いた第三の結晶重合法である結晶架橋法を報告している。本手法は、結晶をゲスト分子の溶液中に浸漬した状態で重合反応を行う<sup>25,30,31</sup>。MOFの配位子はホストモノマーとして結晶中に固定されているものの、ゲストモノマーは結晶外部の溶液および結晶の内部を移動可能である。これまでの結晶を用いた重合法が、反応に関与するすべてのモノマーの運動を制御することで重合を制御する手法だったのに対し、本重合法は、ホストモノマーのみが固定されているものの、ゲストモノマーはある程度の自由度を保ったまま重合反応を行う手法である。これまでの結晶を用いた制御法とは重合反応時の状況が大きく異なると思われるが、生成物が溶媒に不溶なゲルであるため、これまで反応の詳細について調べられていなかった。

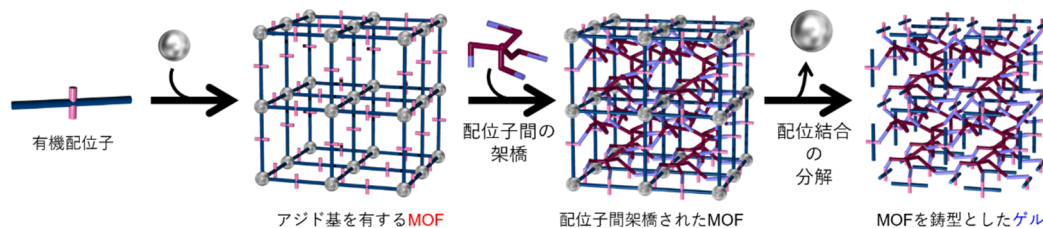
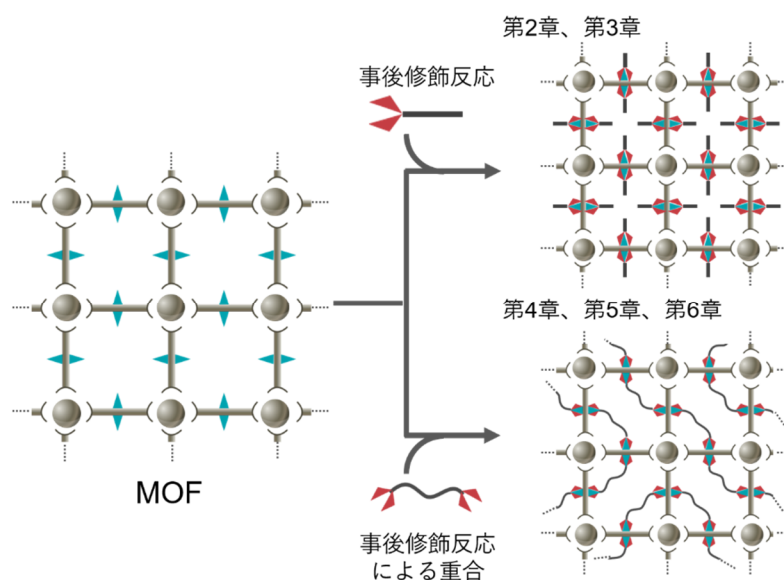


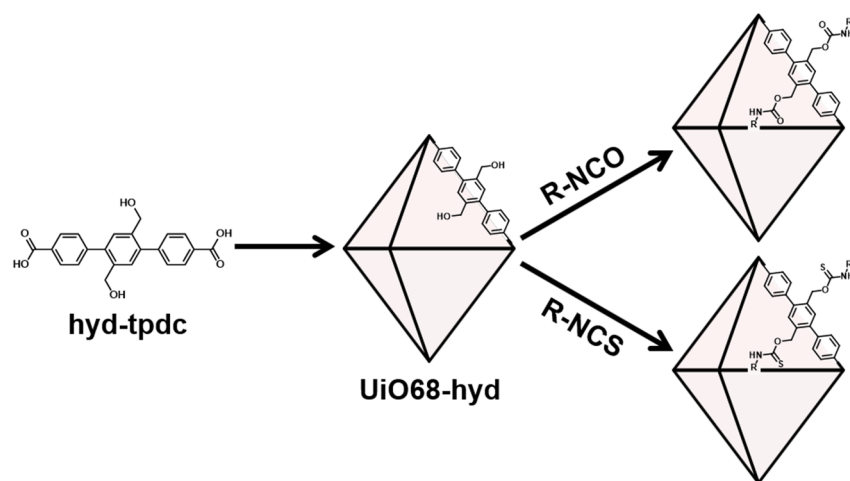
図1-8. 第三の結晶重合法であるMOFを用いた結晶架橋法の概念図。

## 1-6. 本論文の概要

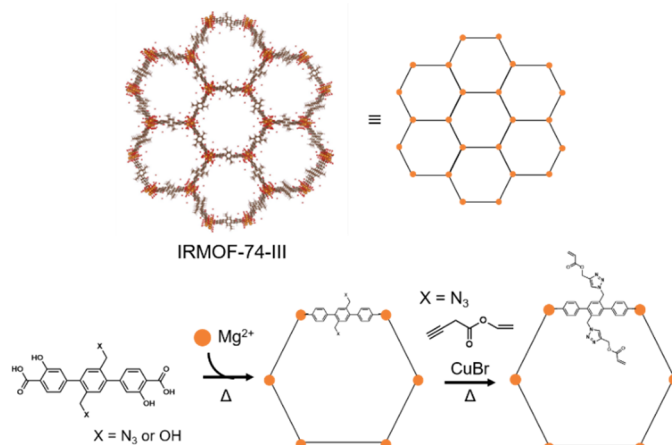
本論文では、第2章と第3章において、多孔性結晶中での事後修飾反応の拡張を目指し、研究を行った。さらに、第4章と第5章において、これまで事後修飾反応として用いてきたアジド-アルキンクリック反応を用いて結晶中に固定されたモノマーの逐次重合を検討し、直鎖状高分子とゲルの形成について検討した。第6章では、生成したポリマーを再びMOFへと変換して、高分子-MOF複合体を作製した。



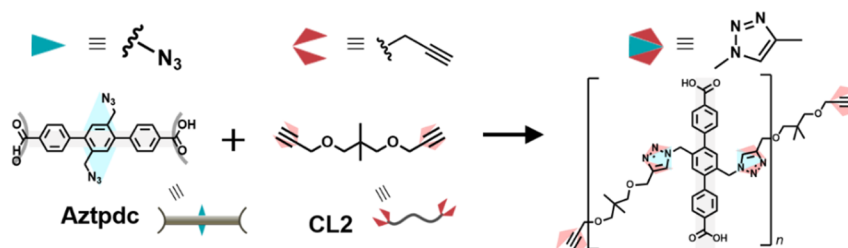
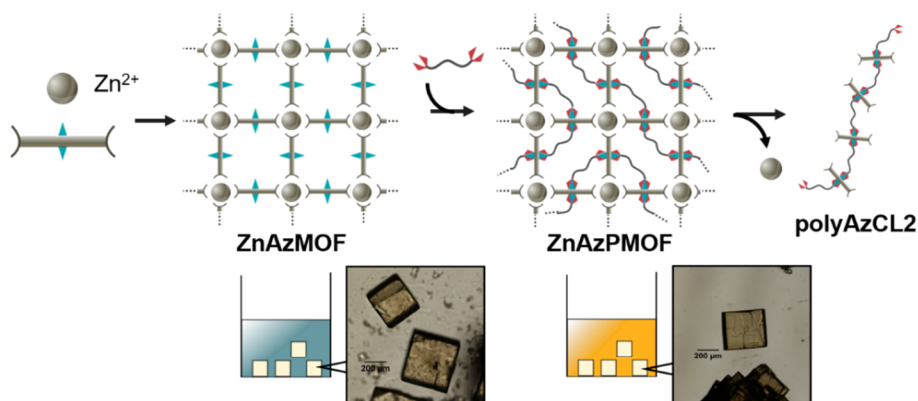
第2章では、反応点としてヒドロキシメチル基を有する UiO-68 型の MOF の事後修飾反応を行った。ウレタン化反応は繊維や有機スズ触媒もしくは第三級アミン触媒を用いることで、イソ(チオ)シアネートを修飾した。これまで、(チオ)ウレタン化反応による事後修飾反応は詳細に調べられていなかったが、(チオ)ウレタン化による MOF への事後修飾が可能であることが明らかとなった。



第3章では、大きな孔を有する MgIRMOF-74-III 型の MOF を合成するため、水酸基とアジド基を持つ配位子を合成し、アジド-アルキンクリック反応による修飾を行った。アクリル酸プロパルギルを結晶中に修飾したところ、BET 表面積および細孔径は小さくなったものの、修飾後の比表面積および細孔径が一般的なゼオライトと同程度の値であり、修飾後も十分な多孔性を維持していることが明らかとなった。

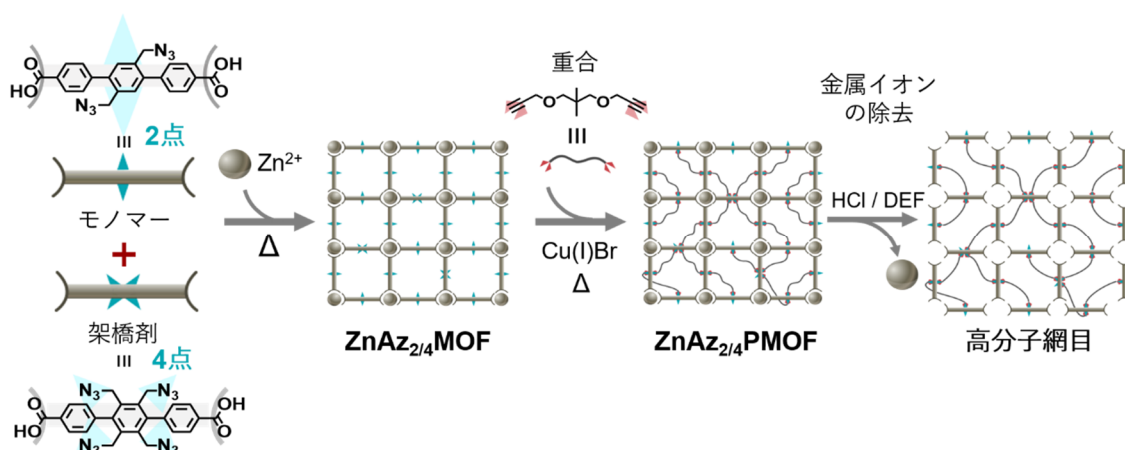


第4章では、これまで当研究室で用いてきた配位子を使用し、MOF の事後修飾反応を用いて直鎖状ポリマーの重合を行った。二官能性の有機配位子 (A-A モノマー) に対し、二官能性の分子 (B-B モノマー) を事後修飾することで、結晶中での逐次重合により直鎖状ポリマーを得た。反応相手が溶液中ほど自由ではないが、トポケミカル重合ほど制限されていない、一意に決定されていない状態では、反応時間とともに重合度が特定の値に収束することが明らかとなった。また、その値は A-A モノマーの配列、すなわち用いる結晶の結晶構造に依存して変化することが、実験およびモンテカルロシミュレーションより明らかとなった。さらに、本重合法では重合中もポリマーが固定されているため、分子内環化が生じにくく、環状ポリマーが生成しにくいことが明らかとなった。

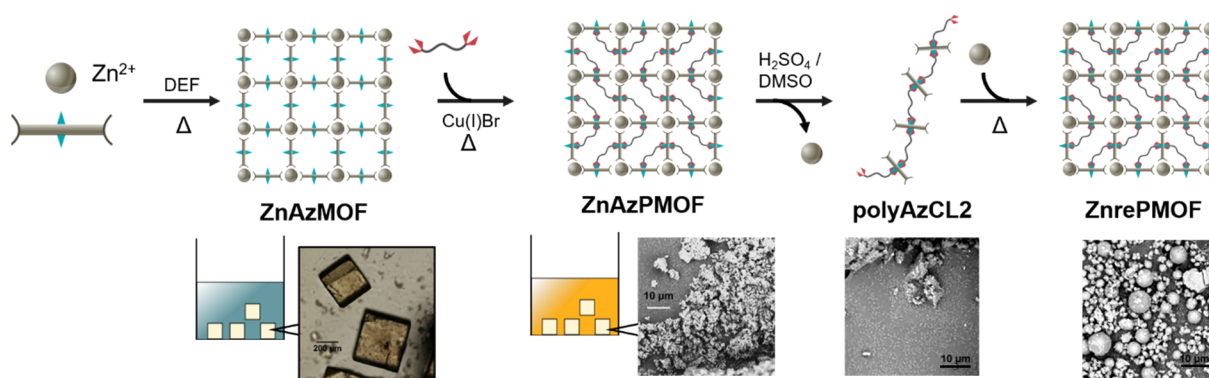




第5章では、MOFの事後修飾反応を用いて高分子網目構造の制御を行った。二官能性および四官能性の有機配位子をMOF中に固定した後、結晶の外部から導入した二官能性の分子と反応させることで、高分子網目構造を作製した。MOF中に含まれる四官能性の有機配位子の割合 ( $r_4$ ) は仕込み比によって調節可能であり、 $r_4 \geq 7\%$ の時に結晶全体でゲル化が生じた。第4章で開発したモンテカルロシミュレーションを利用して、一部の座標において結合可能な最大数を4にしたパーコレーションシミュレーションを行ったところ、ゲル化に必要な4点の架橋点の割合である  $r_4$  の値とそれぞれの  $r_4$  におけるゲル分率が実測値とよく一致したことから、本手法によりゲル中の高分子網目構造が制御可能であることが示唆された。



第6章では、第4章で合成した高分子を用いて、再度高分子と金属イオンを配位させることで、高分子-MOF複合体 ( $ZnrePMOF$ ) を合成した。 $ZnrePMOF$  はマクロな形状は大きく異なり、数  $\mu m$  の球状構造体を得られたが、粉末 XRD 測定より元の  $ZnAzMOF$  と同じ結晶構造を持つことが明らかとなった。本手法はMOFの形状制御法としても有用であると期待される。



## 1-7. 参考文献

1. PAC, 1976, 46, 71. Manual of Symbols and Terminology ofr Physicochemical Quantities and Units – Appendix II. Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. Part II: Heterogeneous Catalysis
2. Davis, M. E. *Nature* **2002**, 417, 813.
3. Barrer, R. M.; *J. Chem. Soc.* **1948**, 2158.
4. Schlenk, W. Jr. *Ann.* **1951**, 573, 142.
5. Cote, A. P.; Benin, A. I.; Ockwig, N. W.; O'Keeffe, M.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M. *Science*, **2005**, 310, 1166.
6. Ding, S.-Y.; Wang, W. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 548.
7. Jiang, J.; Zhao, Y.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 3255.
8. Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2002**, 295, 469.
9. Deng, H.; Grunder, S.; Cordova, K.; Valente, C.; Furukawa, H.; Hmadeh, M.; Gándara, F.; Whalley, A. C.; Liu, Z.; Asahina, S.; Kazumori, H.; O'Keeffe, M.; Terasaki, O.; Stoddart, J. F.; Yaghi, O. M. *Science*, **2012**, 336, 1018.
10. Schaate, A.; Roy, P.; Godt, A.; Lippke, J.; Waltz, F.; Wiebecke, M.; Behrens, P. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 6643.
11. Cavka, J.; H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13850.
12. Chae, H. K.; Siberio-Perez, D. Y.; Kim, J.; Go, Y.-B.; Eddaoudi, M.; Matzger, A. J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Nature* **2004**, 427, 523.
13. Davis, M.; Lobo, R. F. *Chem. Mater.* **1992**, 4, 756.
14. Caskey, S. R.; Matzger, A. *J. Inorg. Chem.* **2008**, 47, 7942.
15. Grancha, T.; Ferrando-Soria, J.; Zhou, H.-C.; Gascon, J.; Seoane, B.; Pasam, J.; Fabelo, O.; Julve, M.; Pardo, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 6521.
16. Li, J.-R.; Timmons, D. J.; Zhou, H.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6368.
17. Chui, S. S.-Y.; Lo, S. M.-F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D. *Science*, **1999**, 283, 1148.
18. Wang, Z.; Cohen, S. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12368.
19. Tanabe, K. K.; Wang, Z.; Cohen, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 26, 8508.
20. Goto, Y.; Sato, H.; Shinkai, S.; Sada, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14354.
21. Wang, M.; Lan, W.-J.; Zheng, Y.-R.; Cook, T. R.; White, H. S.; Stang, P. J. *J. Am. Chem.* **2011**, 133, 10752.

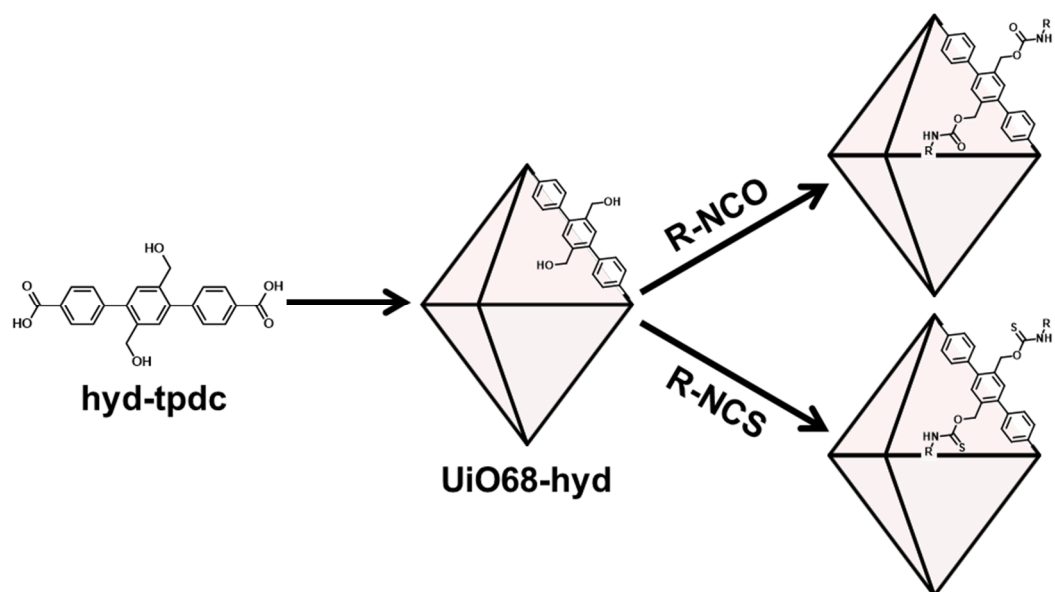


22. Hindelang, K.; Kronast, A.; Vagin, S. I.; Rieger, B. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8244.
23. Faracaroli, A. M.; Siman, P. D.; Nagib, A.; Suzuki, M.; Furukawa, H.; Toste, F. D.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8352.
24. Park, S.; Song, H.; Ko, N.; Kim, C.; Kim, K.; Lee, E.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 33785.
25. Furukawa, Y.; Ishiwata, T.; Sugikawa, K.; Kokado, K.; Sada, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10566.
26. Nagai, A.; Guo, Z.; Feng, X.; Jin, S.; Chen, X.; Ding, X.; Jiang, D. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 536.
27. Nagata, T.; Kokado, K.; Sada, K.; *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 8614–8617.
28. Zhang, Y.; Feng, X.; Li, H.; Chen, Y.; Zhao, J.; Wang, S.; Wang, L.; Wang, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *127*, 4333–4337.
29. McDonald, K. A.; Feldblyum, J. I.; Koh, K.; Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11994–11996.
30. Ishiwata, T.; Furukawa, Y.; Sugikawa, K.; Kokado, K.; Sada, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5427.
31. Ishiwata, T.; Kokado, K.; Sada, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2608–2612.
32. Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, **1953**.
33. Miyata, M.; Lehn, J. –M. Ed. *Comprehensive supramolecular Chemistry: vol.10, Molecular Devices and Applications of Supramolecular Chemistry*; Oxford: Oxford, U.K., 1996.
34. Brown, Jr. J. F.; White, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5671–5678.
35. Uemura, T.; Hiramatsu, D.; Kubota, Y.; Takata, M.; Kitagawa, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4687–4990.
36. Uemura, T.; Yanai, N.; Kitaagwa, S. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1228–1236.
37. Uemura, T.; Hiramatsu, D.; Kubota, Y.; Takata, M.; Kitagawa, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4687–4990.
38. Matsumoto, A. *Top. Curr. Chem.* **2005**, *254*, 263–305.
39. Matsumoto, A.; Yokoi, K.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 3147–3155.
40. Fujiwara, Y.-i.; Kadota, K.; Nagarkar, S. S.; Tabori, N.; Kitagawa, S.; Horike, S. **2017**, *139*, 39, 13876–13881.
41. Mochizuki, S.; Ogiwara, N.; Takayanagi, M.; Nagaoka, M.; Kitagawa, S.; Uemura, T. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 3635.

## 第2章 ウレタン化による MOF の事後修飾

### 2-1. 要旨

ウレタン化による MOF に対する新しい事後修飾反応のため、ヒドロキシメチル基を 2 つ持つ配位子を新規に合成し、これを用いて正八面体型の金属-有機構造体 (MOF) である UiO-68 に二つのヒドロキシメチル基を有する **UiO68-hyd** を新規に合成した。イソ (チオ) シアネートを用いたヒドロキシ基の事後修飾反応により (チオ) ウレタンを形成した。有機スズ触媒と第三級アミン触媒を用いて、**UiO68-hyd** へのブチルイソシアネート (**BuNCO**) の修飾条件を検討したところ、7 日間で最大 70% の転化率で反応が進行することが明らかとなった。さらに、**UiO68-hyd** に対し、様々なイソシアネートおよびイソチオシアネートを用いての事後修飾の汎用性も検討したところ、50–70% の転化率で脂肪族、ベンジル、フェニルイソシアネートおよびフェニルイソチオシアネートの修飾が可能であった。



## 2-2. 導入

金属-有機構造体 (MOF) はその高い比表面積と安定性から、新しい機能性物質として注目を集めている。MOF はガス吸着<sup>1</sup>、ガス分離<sup>2</sup>、触媒<sup>3,4</sup>などへの応用が期待されており、それらの機能の向上や調節のために、MOF 中の配位子への化学的な修飾が報告されている<sup>7-15</sup>。Cohen らがアミノ基を有する IRMOF-3 に無水酢酸の修飾<sup>5,6</sup>を報告して以降、アジド-アルキンクリック反応<sup>7,8</sup>や、チオールエン反応<sup>9</sup>、Diels-Alder 反応<sup>10</sup>、アミノ基とカルボン酸の縮合反応<sup>11</sup>など様々な事後修飾反応<sup>7-16</sup>が報告されている。MOF の事後修飾に関して多くの報告があるにもかかわらず、ヒドロキシ基を反応点として用いた報告は少ない<sup>15,16</sup>。ヒドロキシ基とイソシアネートのウレタン化反応は、プラスチックや分散剤に応用されているポリウレタンの合成に用いられ、高分子合成において重要な反応である。Dong らは、ヒドロキシ基を持つ UiO-66 とジイソシアネートのウレタン化により、MOF 同士を架橋した高分子膜と MOF の複合材料の作製を報告している<sup>16</sup>。しかし、生成物が架橋された膜であるため、イソシアネートと MOF 間の反応の詳細は十分に調べられていなかった。本章では、MOF 中での事後修飾による高分子合成に用いるべく、ヒドロキシメチル基を 2 点有する配位子を新規に合成し、Zr<sup>4+</sup>からなる UiO-68 型の MOF を合成した。外部溶液にイソシアネートを加え、事後修飾反応の様々な触媒の検討によりウレタン化による事後修飾反応の検討をおこなった。さらに、種々のイソシアネートおよびイソチオシアネートの修飾を行った。

## 2-3. 結果と考察

ヒドロキシメチル基を2点有するターフェニルジカルボン酸を7行程で合成した (**hyd-tpdc**)。ジルコニウムイオンと **hyd-tpdc** からなる MOF は既報の方法に従って合成した (図 2-1)。UiO-66 の合成方法として報告された方法<sup>17</sup>に従い、 $ZrCl_4$  と **hyd-tpdc** を DMF 中に溶解し、モジュレーターとして酢酸を添加した後、120 °C で 24 時間静置することで、サブマイクロから数マイクロメートルサイズの正八面体型結晶を得た (**UiO68-hyd**,  $1.0 \pm 0.3 \mu\text{m}$ , 図 2-2)。得られた結晶の粉末 XRD 測定より、**UiO-68** と同型の結晶構造であることが示唆された (図 2-3)<sup>18</sup>。

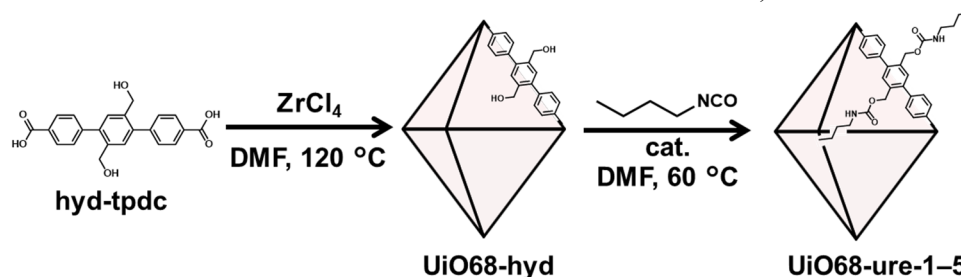


図 2-1. **hyd-tpdc** と  $Zr^{4+}$  イオンからの **UiO68-hyd** の合成と、**UiO-68** に対する **BuNCO** の事後修飾のスキーム。

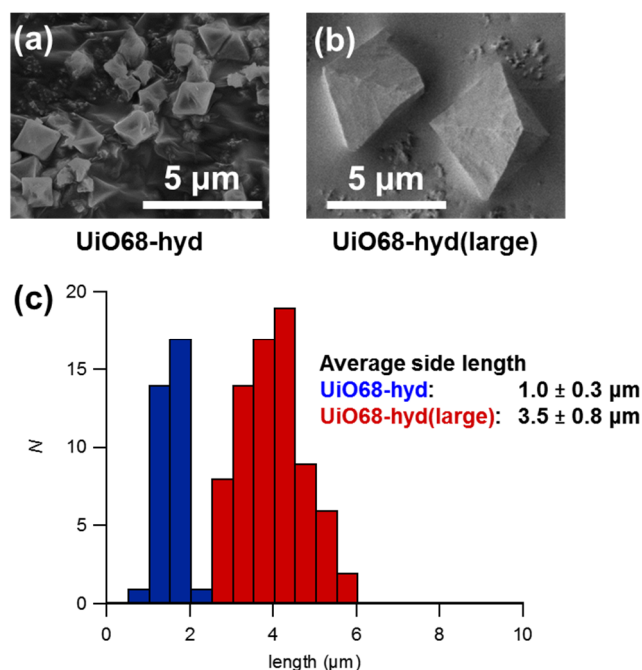


図 2-2. (a) **UiO-hyd** と (b) **UiO-hyd(large)** の SEM 像. (c) SEM 像より求めた正八面体型結晶の一辺の長さの分布. 赤と青はそれぞれ **UiO-hyd** と **UiO-hyd(large)** を表す。

表 2-1. 反応に用いた有機スズ触媒および第三級アミン触媒とそれぞれの転化率。

試料名	触媒	転化率
<b>UiO68-ure-1</b>	<b>SnBu<sub>2</sub>DA<sub>2</sub></b>	29%
<b>UiO68-ure-2</b>	<b>SnBu<sub>2</sub>Ac<sub>2</sub></b>	60%
<b>UiO68-ure-3</b>	<b>SnMe<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	45%
<b>UiO68-ure-4</b>	<b>tea</b>	40%
<b>UiO68-ure-5</b>	<b>dabco</b>	40%

ウレタン化には有機スズや第三級アミンが触媒としてよく用いられ、触媒の選択により反応速度が変化する<sup>19,20</sup>。まず、ブチルイソシアネート (**BuNCO**) を基質として用い、**UiO68-hyd** への事後修飾に対し、最も適した触媒を見つけるため、ジブチルスズジラウリン酸 (**SnBu<sub>2</sub>DA<sub>2</sub>**)、ジブチルスズジアセタート (**SnBu<sub>2</sub>Ac<sub>2</sub>**)、塩化ジメチルスズ (**SnMe<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**)、トリエチルアミン (**tea**)、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン (**dabco**) の5種類の触媒を検討した (**UiO68-ure-1-5**, 図2-1, 表2-1)。**UiO68-hyd** とそれぞれの触媒を 0.2 M **BuNCO** / DMF 溶液中に加え、60 °C で2日間静置した。いずれの場合も、反応後の結晶は、DMF とジクロロメタンで洗浄した後、減圧乾燥した。XRD 測定より、反応後も高い結晶性が維持されていることが示唆された (図 2-3)。**UiO68-hyd** と **UiO-68-ure-2** の吸着測定より、比表面積と全細孔体積を求めたところ、**UiO-68-ure-2** では比表面積および全細孔体積の減少が生じたことから、細孔内部へ **BuNCO** の修飾に成功したことが示唆された (図 2-4, 表 2-2)。

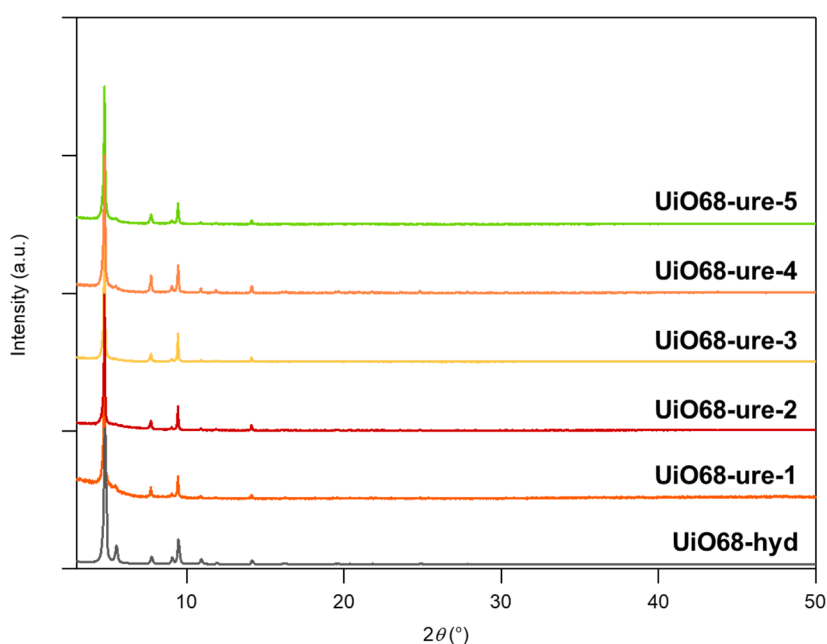


図 2-3. 反応前の **UiO68-hyd** および **BuNCO** と 2 日間反応後の **UiO68-ure-1-5**.

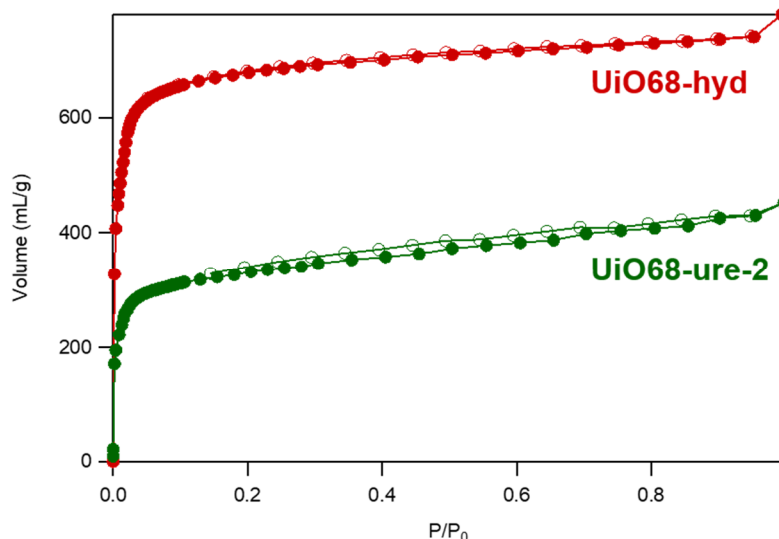


図 2-4. UiO68-hyd (赤) と UiO68-ure-2 (緑) の 77 K における窒素の等温吸着線.

表 2-2. UiO68-hyd と UiO68-ure-2 の  $0.01 \leq P/P_0 \leq 0.1$  における BET 法による比表面積と  $P/P_0 = 0.99$  における 1 点法全細孔体積.

	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	全細孔体積 (cm <sup>3</sup> /g)
<b>UiO68-hyd</b>	2630	1.20
<b>UiO68-ure-2</b>	1250	0.70

IR 測定より、反応後の試料では、NH に由来する  $3350 \text{ cm}^{-1}$  と  $\text{CH}_3$  に由来する  $2960 \text{ cm}^{-1}$  のピークが観測されたことから、ウレタンの生成が示唆された (図 2-5)。また、乾燥後の試料を 2.5% NaOD /  $\text{D}_2\text{O}$  /  $\text{DMSO-}d_6$  (1:1 (vol/vol)) 中に溶解し、 $^1\text{H NMR}$  測定を行った (図 2-6)。未反応および反応後の配位子のベンジル位のプロトンの積分比から、ヒドロキシ基の転化率を求めた。5 種類の触媒中で、**SnBut<sub>2</sub>Ac<sub>2</sub>** が反応率は最も高く、60%と求められ、**Snbut<sub>2</sub>DA<sub>2</sub>**、**SnMe<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**、**tea**、**dabco** において反応率はそれぞれ、40%、40%、29%、45%と求められた。**UiO68-hyd** の細孔中に残存するブチルイソシアネートのメチル基のピーク積分比を除いた値が、反応率から求めた積分比とおよそ一致したことから、副反応が生じていないことが示唆された。反応率の違いについて考察すると、**SnBu<sub>2</sub>DA<sub>2</sub>** を除く有機スズ触媒は、第三級アミンよりも高い反応率を示した。これは、脂肪族イソシアネートにおいて、有機スズ触媒では第三級アミンよりも反応速度が速いためであると考えられる<sup>19</sup>。また、ウレタン化の最も一般的な触媒の一つである **SnBu<sub>2</sub>DA<sub>2</sub>** では触媒能が低く、これは **UiO68-hyd** のマイクロ孔のサイズ効果によると考えられた。また、ウレタン結合は高温で不安定であるため、**SnBut<sub>2</sub>Ac<sub>2</sub>** を用いて反応温度を  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  まで上げた場合、転化率は 56%まで低下した。

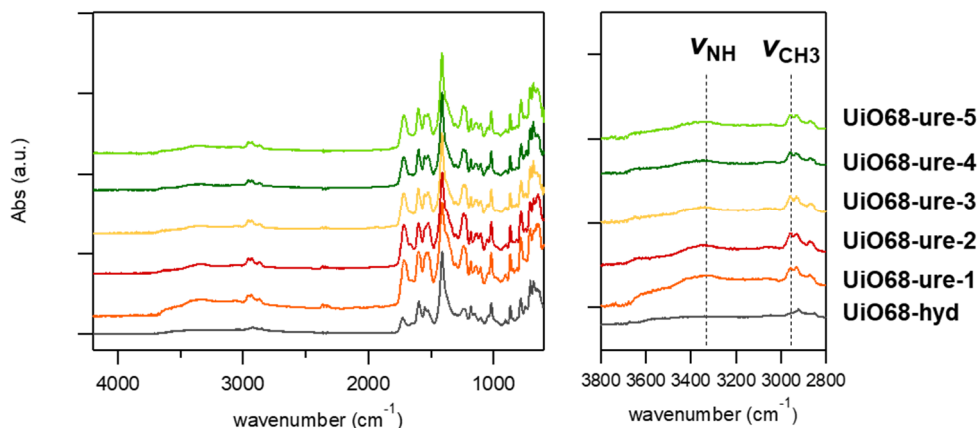


図 2-5. 反応前 (UiO68-hyd) および 2 日間ウレタン化反応後の試料 (UiO68-ure-1-5) の IR スペクトル.

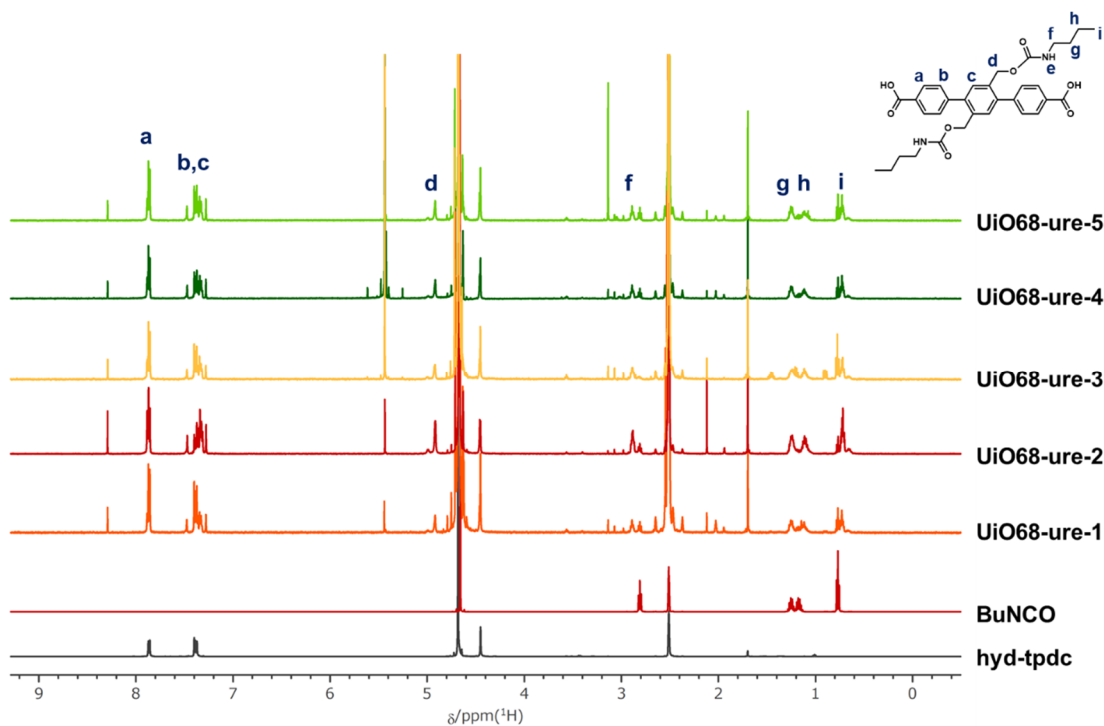


図 2-6. hyd-tpdc (灰色)、BuNCO (赤色)、2 日間ウレタン化反応後の結晶を溶解した試料 (UiO68-ure-1-5) の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル. ( $^1\text{H}$  NMR, 500 MHz, r.t., 2.5% NaOD/D<sub>2</sub>O/DMSO-d<sub>6</sub>)

**SnBut<sub>2</sub>Ac<sub>2</sub>** を触媒として用いたウレタン化について、より詳細に評価するため、反応追跡を行った。ウレタン化反応は  $^1\text{H}$  NMR 測定により評価した (図 2-7a)。反応率は徐々に増加し、52% (1 日後)、60% (2 日後)、63% (3 日後)、59% (4 日後)、64% (5 日後)、68% (6 日後)、69% (7 日後) と求められた。粉末 XRD 測定より、7 日間の反応後にも高い結晶性を維持していることが明らかとなった (図 2-7b)。走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察より、反応後も正八面体結晶の形状を維持していることが明らかとなった (図 2-8a)。過剰量の **BuNCO** を加えているにもかかわらず、修飾したブチル基の立体障害により、これ以上転化率は上昇しなかった。さらに、サイズの大きい

結晶 (UiO68-hyd(large),  $3.5 \pm 0.8 \mu\text{m}$ , 図 2-2) を用いて事後修飾反応を行ったところ、2 日後の転化率が 42%まで低下したことから、反応は結晶の表面で選択的に生じていることが示唆された。

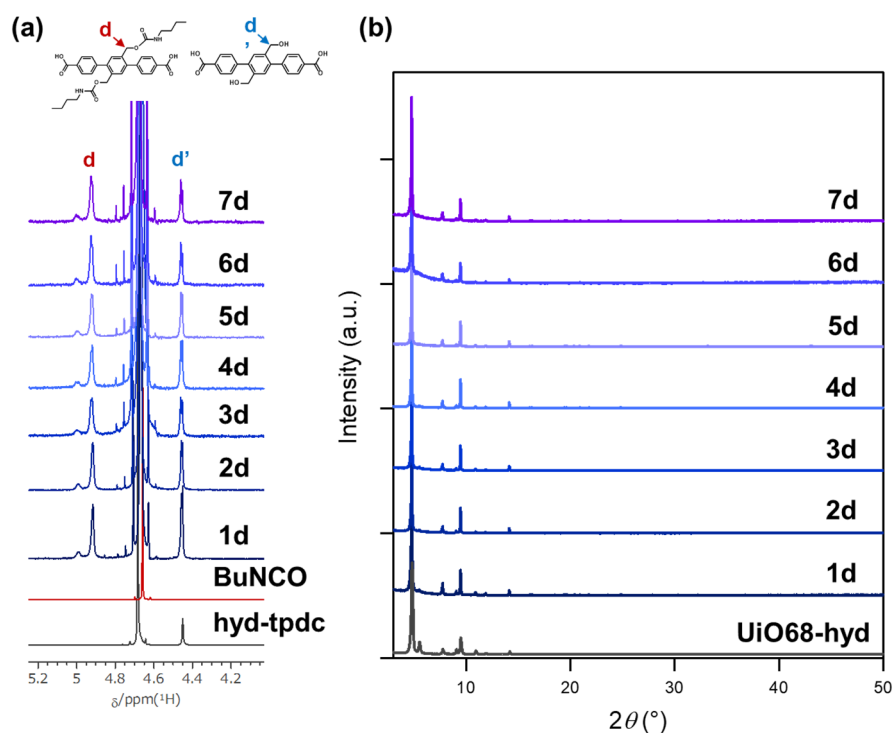


図 2-7. (a) hyd-tpdc と BuNCO および 1-7 日間ウレタン化反応後の結晶を溶解した試料の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル. ( $^1\text{H}$  NMR, 500 MHz, r.t., 2.5% NaOD/ $\text{D}_2\text{O}$ / $\text{DMSO}-d_6$ ) (b) ウレタン化反応の時間追跡 XRD パターン.

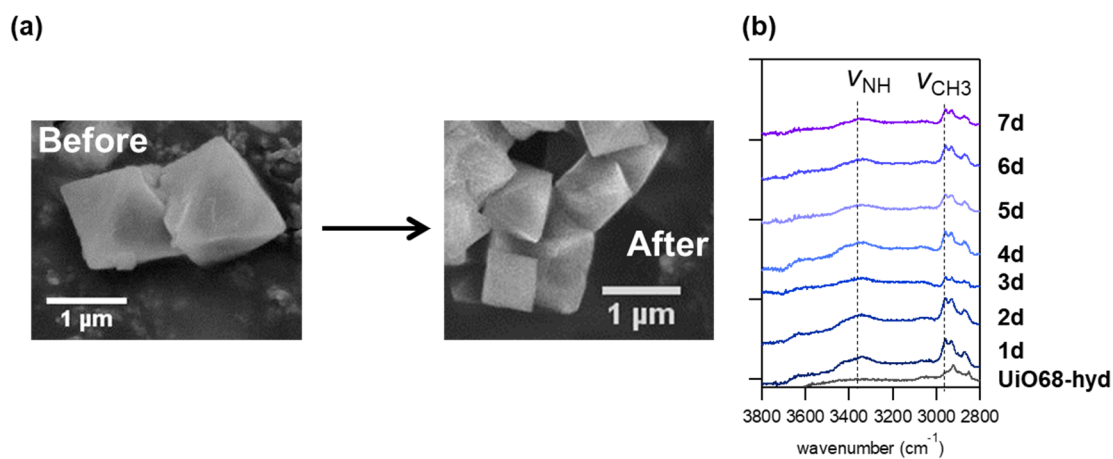


図 2-8. (a) 反応前 (UiO68-hyd, 左) と 7 日間ウレタン化反応後 (右) の結晶の SEM 像. (b) 反応前 (灰色) と 1-7 日間ウレタン化反応後の結晶の IR スペクトル.



さらに、事後修飾反応の汎用性を調べるため、数種類のイソシアネートおよびイソチオシアネートの修飾を試みた。反応には、ベンジルイソシアネート (**BzNCO**)、フェニルイソシアネート (**PhNCO**)、フェニルイソチオシアネート (**PhNSC**) を用いた。**UiO68-hyd** と **SnBu<sub>2</sub>Ac<sub>2</sub>** を 0.2 M の基質 / DMF 溶液に加え、60 °C で 7 日間反応した。反応後の IR スペクトルより、反応後には NH の領域に新たなピークが生じたことから、反応の進行が示唆された (図 2-9a)。さらに、反応後の結晶を 2.5% NaOD / D<sub>2</sub>O / DMSO-*d*<sub>6</sub> 溶液中に溶解した試料の <sup>1</sup>H NMR 測定を行った (図 2-9b)。反応率はそれぞれ、17%、36%、48% と求められた。反応率は異なったものの、**UiO68-hyd** には脂肪族、ベンジル、フェニルイソシアネート、およびフェニルイソチオシアネートを修飾可能であることが明らかとなった。

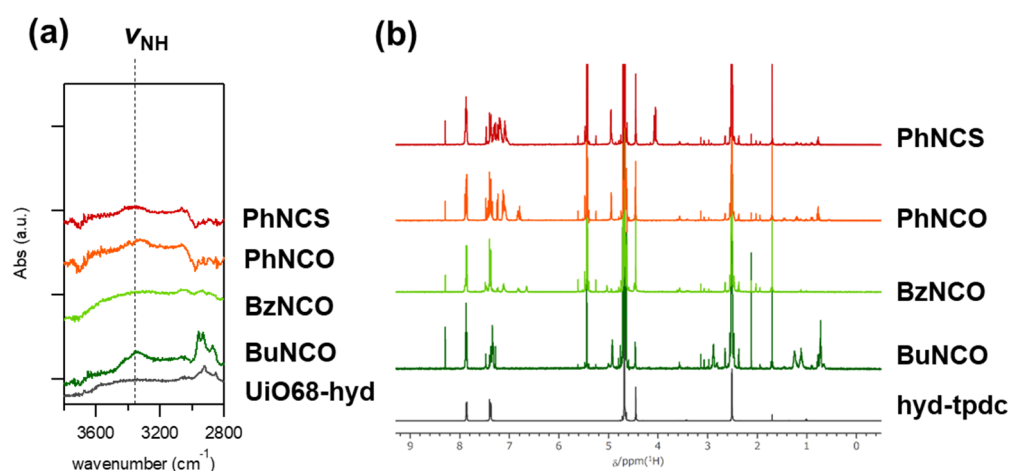


図 2-9. (a) 反応前 (**UiO68-hyd**, 灰色) および **BuNCO** (緑)、**BzNCO** (黄緑)、**PhNCO** (橙)、**PhNCS** (赤) による事後修飾反応後の結晶の IR スペクトル. (b) **hyd-tpdc** および **BuNCO**、**BzNCO**、**PhNCO**、**PhNCS** 修飾後の **UiO68-hyd** を 2.5% NaOD / D<sub>2</sub>O / DMSO-*d*<sub>6</sub> 中に溶解した試料の <sup>1</sup>H NMR スペクトル.

## 2-4. 結言

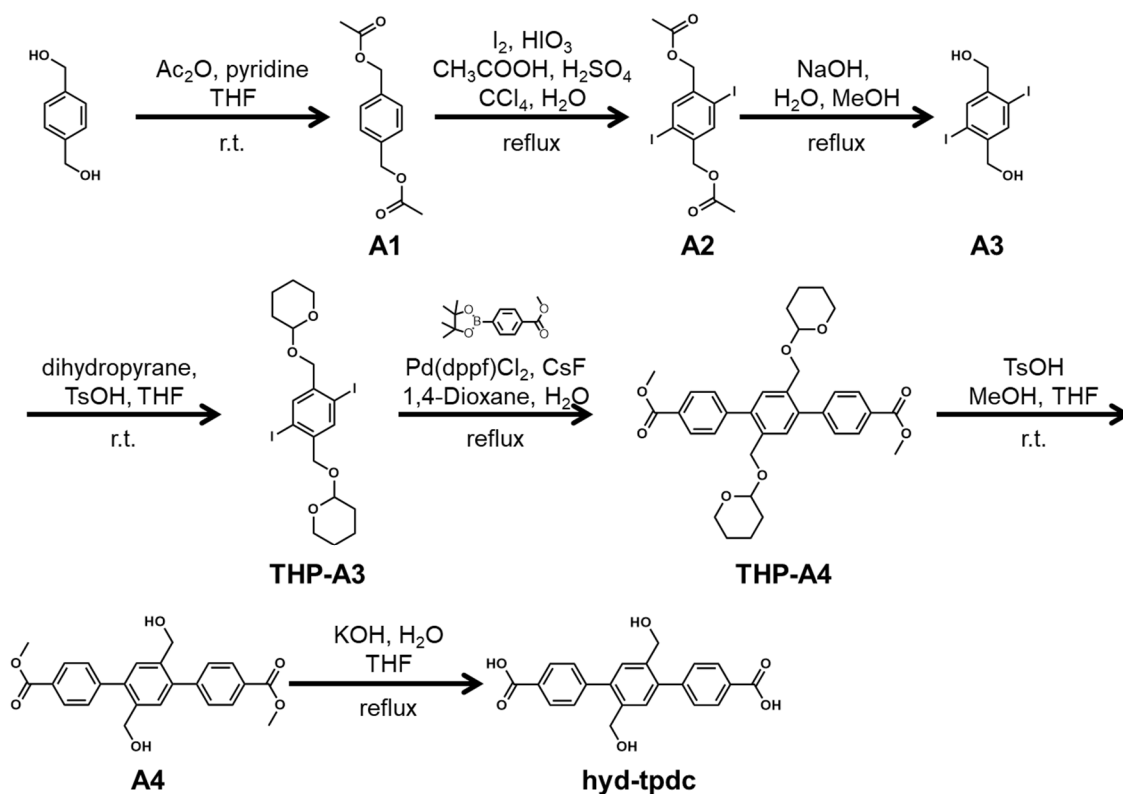
ウレタン化反応を用いて **UiO68-hyd** にイソシアネートおよびイソチオシアネートを事後修飾した。第三級アミン触媒および有機スズ触媒を用いて、事後修飾反応の反応条件を検討したところ、**SnBu<sub>2</sub>Ac<sub>2</sub>** が最も適していることが明らかとなった。さらに、種々のイソシアネートおよびイソチオシアネートの修飾にも成功した。本手法の開発により、温和な条件下での MOF の機能化手法の開拓につながると期待される。また、2 官能性のイソシアネートとの反応による高分子合成への応用については、素反応の転化率が低く、高重合体を得ることが難しいと考えられる。

## 2-5. 実験

### 2-5-1. 物質と測定

試薬および溶媒はすべて市販品を購入し、それ以上精製は行わなかった。粉末 X 線回折測定は Bruker D8Advance の装置により、Cu Ka 線源 (40 kV, 40 mA) を用いた。<sup>1</sup>H NMR スペクトルは Bruker DRX-500 MHz の装置により、テトラメチルシラン (TMS) を内部標準として用いて測定した。FT ATR-IR スペクトルは JASCO FT/IR-4100 分光計を用いた。走査型電子顕微鏡写真は JEOL JSM-5310 により加速電圧 5 kV の条件で撮影した。ガス吸着測定は、ユアサイオニクス Autosorb 6AG を使用して、北海道大学創成研究機構 グローバルファシリティセンター オープンファシリティにて分析した。

### 2-5-2. 合成



スキーム 1. hyd-tpdc の合成.

#### A1 の合成<sup>21</sup>

1,4-ビスヒドロキシメチルベンゼン (50 g, 360 mmol) を脱水 THF (70 mL) および無水酢酸 (102 mL, 1.1 mol) 中に溶解し、ピリジン (88 mL, 1.1 mol) をゆっくり滴下した。室温で一晩攪拌した後、蒸留水 (100 mL) を加え 1 時間攪拌した。溶液を  $\text{Et}_2\text{O}$  (500 mL) 中に注ぎ、1 M  $\text{HCl}$  aq. (200 mL)、飽和  $\text{NaHCO}_3$  aq. (200 mL)、蒸留水 (200 mL)、飽和  $\text{NaCl}$  aq. (200 mL) で洗浄し、 $\text{MgSO}_4$  で乾燥した。溶媒を留去することで、75 g (93%) の **A1** を白色結晶として得た。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS standard, r.t.)  $\delta = 2.17$  (s, 6H), 3.98 (s, 4H), 7.80 (s, 2H). <sup>13</sup>C NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS

standard, r.t.)  $\delta = 20.93, 65.90, 128.47, 136.02, 170.81$ . HRMS(ESI) Calcd. for  $C_{12}H_{14}O_4$   $[M+Na]^+$ :  $m/z$  245.078. Found:  $m/z$  245.079.

### A2 の合成<sup>21</sup>

**A1** (75 g, 336 mmol),  $HIO_3$  (26 g, 148 mmol),  $I_2$  (69 g, 272 mmol) を酢酸 (190 mL, 3.3 mmol), 濃硫酸 (19 mL), 蒸留水 (19 mL), 四塩化炭素 (26 mL) 中に分散し、一晩加熱還流した。反応液を室温まで冷却後、 $NaHSO_3$  aq. 中に加えると、黄色沈殿が生成した。上清を除去し、残渣さんにメタノールをくわえた。沈殿をろ過し、蒸留水で洗浄することで、48 g (30%) の **A2** を白色粉末として得た。 $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ , TMS standard, r.t.)  $\delta = 2.10$  (s, 6H), 5.00 (s, 4H), 7.90 (s, 2H).  $^{13}C$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ , TMS standard, r.t.)  $\delta = 20.88, 68.77, 97.57, 170.37$ . HRMS(ESI) Calcd. for  $C_{12}H_{12}O_4I_2$   $[M+Na]^+$ :  $m/z$  496.872. Found:  $m/z$  496.872.

### A3 の合成<sup>21</sup>

**A2** (43 g, 90 mmol) をメタノール (390 mL) と 10%  $NaOH$  aq. (65 mL) 中に加え、一晩加熱還流した。室温まで冷却した後、反応液をろ過し、メタノールで洗浄した。減圧乾燥することで、29 g (82%) の **A3** を白色粉末として得た。 $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ , TMS standard, r.t.)  $\delta = 4.35$  (s, 4H), 5.54 (s, 2H), 7.81 (s, 2H).  $^{13}C$  NMR (500 MHz,  $DMSO-d_6$ , TMS standard, r.t.)  $\delta = 66.87, 97.01, 137.46, 144.59$ . HRMS(EI) Calcd. for  $C_8H_8O_2I_2$   $[M]$ :  $m/z$  389.861. Found:  $m/z$  389.861.

### THP-A3 の合成

**A3** (29 g, 74 mmol) と *p*-トルエンスルホン酸一水和物 (2.8 g, 15 mmol) の脱水 THF (350 mL) 分散液中に、窒素雰囲気下、3,4-ジヒドロ-2*H*-ピラン (64 g, 76 mmol) を加えた。一晩室温で攪拌した後、飽和  $NaHCO_3$  aq. (200 mL) を加えたのち、酢酸エチル (150 mL) で3回抽出した。有機相を回収し、蒸留水 (100 mL) と飽和  $NaCl$  aq. (100 mL) で洗浄した後、 $MgSO_4$  で乾燥した。溶媒を留去したのち、残留物をメタノール中に分散した後、沈殿をろ過した。メタノールで洗浄後に減圧乾燥することで、36 g (87%) の **THP-A3** を白色粉末として得た。 $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ , TMS standard, r.t.)  $\delta = 1.39$ –1.61 (m, 8H), 1.62–1.80 (m, 4H), 3.47–3.54, 3.76–3.85 (m, 4H), 4.36 (d,  $J = 12.9$  Hz, 2H), 4.58 (d,  $J = 12.9$  Hz, 2H), 4.76 (dd, 3.2, 3.3 Hz, 2H), 7.84 (s, 2H).  $^{13}C$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ , TMS standard, r.t.)  $\delta = 19.28, 25.39, 30.43, 62.24, 71.97, 97.24, 98.48, 138.59, 141.59$ .

### THP-A4 の合成

**THP-A3** (11 g, 19 mmol)、 $CsF$  (17 g, 113 mmol)、4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)安息香酸メチルエステル (11 g, 41 mmol)、 $Pd(dppf)Cl_2$  (138 mg, 0.19 mmol) を、窒素を通じた 1,4-ジオキサン (200 mL) と蒸留水 (80 mL) 中に窒素雰囲気下で溶解した。溶液は一晩加熱還流し、溶媒を留去することで乾燥した。残留物をヘキサン中に懸濁した後、ろ過し、ヘキサン、水、メタノールで洗浄した。減圧乾燥することで、11 g (99%) の **THP-A4** を灰色粉末として得た。 $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ , TMS standard, r.t.)  $\delta = 1.45$ –1.62 (m, 8H), 1.63–1.71, 1.74–1.84 (m, 4H), 3.41–3.47, 3.69–3.77 (m, 4H), 4.60 (dd,  $J = 3.4$  Hz, 2H), 4.35 (d,  $J = 11.7$  Hz, 2H), 4.71 (d,  $J = 11.7$

Hz, 2H), 7.49 (s, 2H), 7.53 (d,  $J = 8.4$  Hz, 4H), 8.11 (d,  $J = 8.3$  Hz, 4H).  $^{13}\text{C}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS standard, r.t.)  $\delta = 19.26, 25.37, 30.53, 52.20, 62.04, 66.91, 98.38, 129.05, 129.39, 129.45, 131.14, 135.03, 140.62, 045.17, 167.00$ . HRMS(ESI) Calcd. for  $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{O}_8$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ :  $m/z$  597.246. Found:  $m/z$  597.247.

#### A4 の合成

**THP-A4** (11 g, 20 mmol)、*p*-トルエンスルホン酸一水和物 (760 mg, 4.0 mmol) を THF (210 mL) とメタノール (210 mL) 中に溶解し、室温で 5 時間攪拌した。溶媒を留去した後、メタノール中に懸濁した。沈殿をろ過し、メタノールで洗浄した後に減圧乾燥することで、7.4 g (93%) の **A4** を灰色粉末として得た。  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ , TMS standard, r.t.)  $\delta = 3.90$  (s, 6H), 4.45 (d,  $J = 5.5$  Hz, 4H), 5.25 (t,  $J = 5.5$  Hz, 4H), 7.49 (s, 2H), 7.61 (d,  $J = 8.4$  Hz, 4H), 8.06 (d, 8.4 Hz, 4H).  $^{13}\text{C}$  NMR (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ , TMS standard, r.t.)  $\delta = 52.69, 60.98, 128.88, 129.61, 129.85, 129.98, 138.46, 139.00, 145.48, 166.58$ . HRMS(ESI) Calcd. for  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_6$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ :  $m/z$  429.131. Found:  $m/z$  429.131.

#### hyd-tpdc の合成

A4 (1.0 g, 2.5 mmol) を THF (15 mL) と 10% KOH aq. (5 mL) に溶解した後、一晩加熱還流した。室温まで冷却後、THF 相を除去した。5% KOH aq. (30 mL) を加え、EtOAc (30 mL) で洗浄した。水相に対し、1 M HCl aq. を加えたところ、白色沈殿が生成した。沈殿をろ過により回収し、蒸留水と少量のメタノールで洗浄した後、乾燥することで目的物である **hyd-tpdc** (0.75 g, 80%) の白色粉末を得た。

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ , TMS standard, r.t.)  $\delta = 4.44$  (d,  $J = 5.0$ , 4H), 5.25 (t,  $J = 5.3$ , 2H), 7.40 (s, 2H), 7.58 (d,  $J = 7.8$  Hz, 4H), 8.03 (d,  $J = 7.5$  Hz, 4H), 13.0 (s, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ , TMS standard, r.t.)  $\delta = 51.71, 129.67, 129.99, 130.58, 132.27, 133.65, 140.83, 143.88, 167.55$ . HRMS(ESI) Calcd. for  $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_6$   $[\text{M}-\text{H}]^-$ :  $m/z$  427.116. Found:  $m/z$  427.117.

#### UiO68-hyd の合成

$\text{ZrCl}_4$  (44 mg, 0.19 mmol) と **hyd-tpdc** (74 mg, 0.20 mmol) を 24 mL の *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) と酢酸 0.8 mL 中に溶解した。得られた溶液を 6 mL ずつ、10 mL のスクリー管 4 つに加え、120 °C で 24 時間静置した。室温まで冷却後、結晶は遠心分離 (10,000 rpm, 10 min) にて回収し、DMF およびジクロロメタンで繰り返し洗浄した。

#### UiO68-hyd (large) の合成

$\text{ZrCl}_4$  (48 mg, 0.21 mmol) と **hyd-tpdc** (88 mg, 0.24 mmol) と安息香酸 (760 mg, 6.22 mmol) を 8 mL の *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) 中に溶解した。得られた溶液を 2 mL ずつ、4 mL のスクリー管 4 つに加え、120 °C で 24 時間静置した。室温まで冷却後、結晶は遠心分離 (3,000 rpm, 2 min) にて回収し、DMF およびジクロロメタンで繰り返し洗浄した。

イソ（チオ）シアネートの **UiO68-hyd** への修飾

5 mL のスクリー管に **UiO68-hyd** (3 mg)、0.2 M ブチルイソシアネート (**BuNCO**)、ベンジルイソシアネート (**BzNCO**)、フェニルイソシアネート (**PhNCO**)、またはフェニルイソチオシアネート (**PhNCS**) の DMF 溶液 3 mL を加え、触媒としてジブチルスズジラウリン酸 (1.9  $\mu$ L)、ジブチルスズジアセタート (1.5  $\mu$ L)、塩化ジメチルスズ(2.0 mg)、トリエチルアミン (28  $\mu$ L)、または 1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン (25 mg) を加えた。調製した分散液を 60 °C で 1 日から 7 日間静置した。結晶は遠心分離 (10,000 rpm, 10 分間) により回収し、DMF およびジクロロメタンで繰り返し洗浄した。

## 2-6. 参考文献

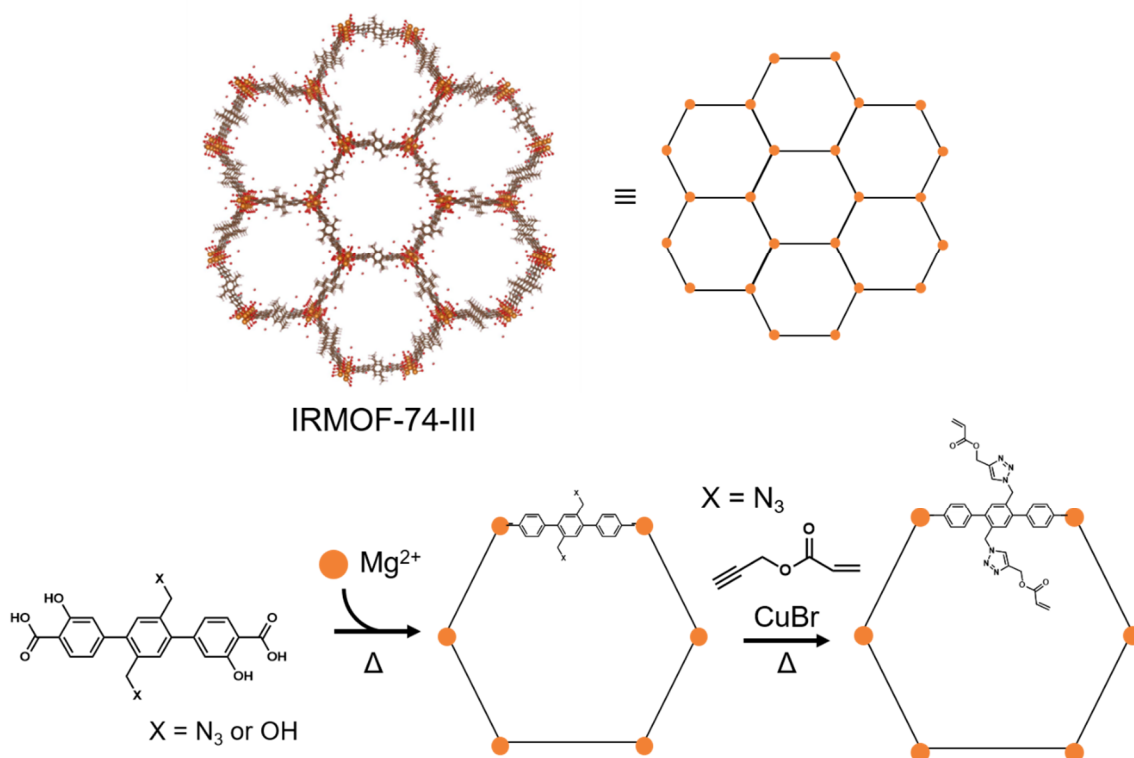
1. Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2002**, 295, 469.
2. Sato, H.; Kosaka, W.; Matsuda, R.; Hori, A.; Hijikata, Y.; Belosludov, R. V.; Sakaki, S.; Takata, M.; Kitagawa, S. *Science* **2014**, 343, 167.
3. Lee, J.-Y.; Farha, O. K.; Roberts, J.; Scheidt, K. A.; Nguyen, S.-B. T.; Hupp, J. T. *Chem. Rev.* **2009**, 38, 1450.
4. Liu, J.; Chen, L.; Cui, H.; Zhang, J.; Zhang, L.; Su, C.-Y. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 6011.
5. Wang, Z.; Cohen, S. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12368.
6. Tanabe, K. K.; Wang, Z.; Cohen, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 26, 8508.
7. Goto, Y.; Sato, H.; Shinkai, S.; Sada, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14354.
8. Ishiwata, T.; Furukawa, Y.; Sugikawa, K.; Kokado, K.; Sada, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 5427.
9. Wang, M.; Lan, W.-J.; Zheng, Y.-R.; Cook, T. R.; White, H. S.; Stang, P. J. *J. Am. Chem.* **2011**, 133, 10752.
10. Hindelang, K.; Kronast, A.; Vagin, S. I.; Rieger, B. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 8244.
11. Faracaroli, A. M.; Siman, P. D.; Nagib, A.; Suzuki, M.; Furukawa, H.; Toste, F. D.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 8352.
12. Wang, Z.; Cohen, S. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1315.
13. Tanabe, K. K.; Cohen, S. M. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 498.
14. Marshall, R. J.; Forgan, R. S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 149, 4310.
15. Furukawa, Y.; Ishiwata, T.; Sugikawa, K.; Kokado, K.; Sada, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 10566.
16. Yao, B.-J.; Ding, L.-G.; Li, J.-T.; Fu, Q.-J.; Ban, Y.; Guo, A.; Dong, Y.-B. *ACS Appl. Mater. interfaces* **2017**, 9, 38919.
17. Lu, G.; Cui, C.; Zhang, W.; Liu, Y.; Huo, F. *Chem. Asian J.* **2013**, 8, 69.
18. Schaate, A.; Roy, P.; Godt, A.; Lippke, J.; Waltz, F.; Wiebcke, M.; Behrens, P. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 6643.
19. Szycher, M. in *Szycher's handbook of polyurethanes*, 2<sup>nd</sup> ed., ed. by M. Szycher, CRC Press, Boca Raton, 2013, Chap. 10, pp. 322–325.
20. Delebecq, E.; Pascault, J.-P.; Boutevin, B.; Ganachaud, F. *Chem. Rev.* **2013**, 113, 80.
21. Gaefke, G.; Enkelmann, V.; Hoger, S. *Synthesis* **2006**, 17, 2971.

### 第3章 アジド基を2つ有する IRMOF-74-III 類似体

#### の合成とその事後修飾反応

#### 3-1. 要旨

2つのアジド基もしくは2つのヒドロキシメチル基を有する新規な配位子を合成し、 $Mg^{2+}$ との反応により大きな空孔を有する IRMOF-74-III 類似体を合成した。さらに、アジド-アルキン環化付加反応により事後修飾反応を行った。プロパルギルアクリル酸を修飾したところ、 $^1H$  NMR 測定より反応率が94%と求められた。ガス吸着測定より、アジド基よりもヒドロキシメチル基を有する MOF が、さらに修飾後の MOF の比表面積が減少した。また、事後修飾反応後には結晶中の比表面積および細孔径が小さくなったが、多孔性を維持していることが明らかとなった。



### 3-2. 導入

相互貫入を生じない IRMOF-74 型 (I-XII) の MOF はその有機配位子中のフェニル基の数を变えることで、細孔径を調節可能であり、最大で直径が 9.8 nm の一次元細孔を有する<sup>1</sup>。IRMOF-74-VII は高分解能 SEM 観察により、六角形状の細孔が観察され、IRMOF-74-III、VII、V にはそれぞれビタミン-B12 分子、ミオグロビンや GFP タンパク質まで内包可能である。このような巨大な細孔を有する IRMOF-74 型の MOF は Yaghi らが最初に報告し<sup>2</sup>、様々な金属イオン<sup>3,4</sup> や異なる長さの配位子を用いた類似体の報告されてきた<sup>5-10</sup>。また、アミノ基とアルデヒドのイミン形成による事後修飾反応により細孔中に触媒を修飾することで、触媒担持 IRMOF-74-III の報告もされている<sup>5</sup>。事後修飾を行うことで細孔径も小さくなるものの、MOF の細孔径が大きいため、様々な大きさの分子に対する触媒能が保持されていた。また、一次元細孔中へ一本鎖もしくは二本鎖 DNA 鎖の選択的な内包・放出<sup>6</sup> やヒドロキシ基を修飾した IRMOF-74-III 型の MOF は薬剤の内包および拡散挙動が薬剤輸送物質として優れているという理論計算<sup>7</sup> も報告されている。

これまで、IRMOF-74-III 型の MOF では、中心のフェニル基に対してメチル基もしくはアミノ基<sup>8,9</sup>、アゾベンゼン<sup>10</sup> を有する MOF しか報告されていない。さらに異なる官能基を有する MOF の合成やその事後修飾反応を行うことで、細孔内部の環境を変化し、分子の包接能を変化や、高分子合成への応用が期待できる。

本研究では、2 つのヒドロキシメチル基およびアジド基を有する配位子から、IRMOF-74-III 型の MOF を合成した。さらに、アジド基へクリック反応を用いてプロパルギルアクリル酸を事後修飾し、ラジカル重合の重合点の導入を行った。



### 3-3. 結果と考察

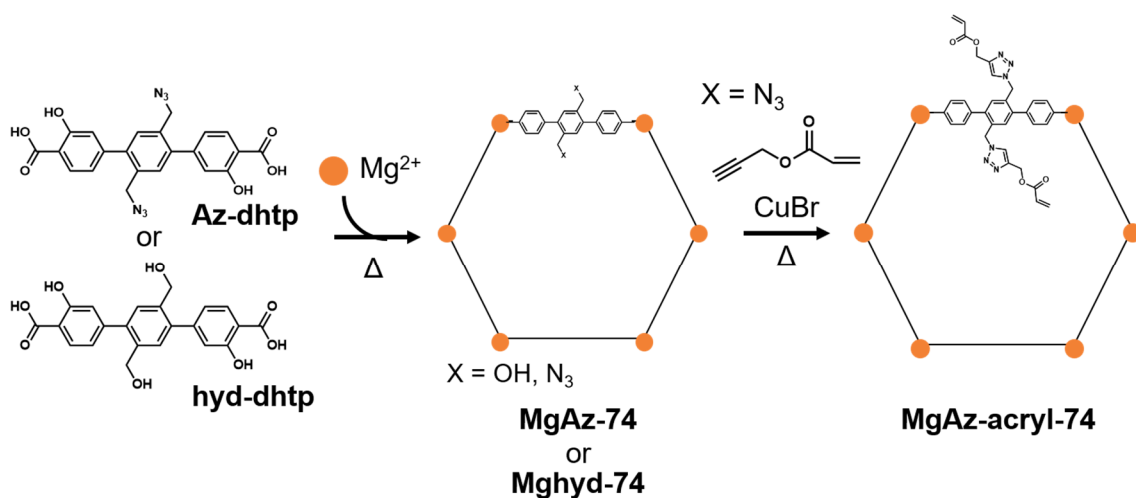
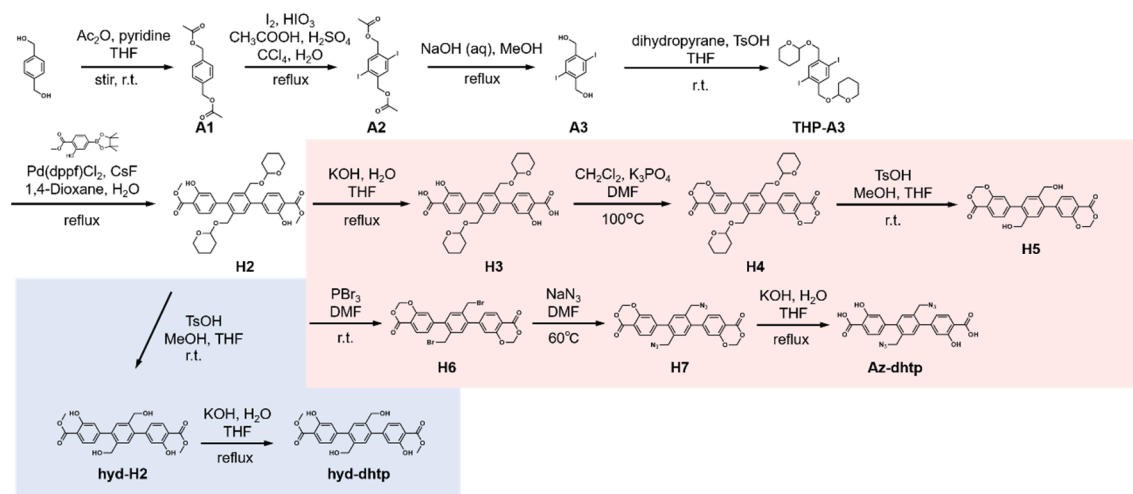


図 3-1. 本研究のスキーム. アジド基もしくはヒドロキシメチル基を有する配位子から MOF を構成した後に、プロパルギルアクリル酸をクリック反応により事後修飾した。

#### スキーム 3-1. Az-dhtp および hyd-dhtp の合成スキーム.



ヒドロキシメチル基 (**hyd-dhtp**) とアジド基 (**Az-dhtp**) を有するジヒドロキシターフェニルジカルボン酸をそれぞれ有機配位子として新規に合成した (スキーム 3-1)。 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を金属イオンとして用い、水熱合成法により MOF を合成した (**Mghyd-74**, **MgAz-74**, 図 3-1)。光学顕微鏡観察より、得られた結晶は一辺が  $20 \mu\text{m}$  程度の立方体および  $10\text{--}50 \mu\text{m}$  程度の球状であった (図 3-2)。XRD 測定より、いずれも **MgIRMOF-74-III** のシミュレーションパターン<sup>1</sup>と一致したことから、結晶系が三方晶系、空間群が  $R\bar{3}$  ( $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ ) の **MgIRMOF-74-III** と同型の結晶構造であることが示唆された (図 3-3)。IR 測定より、**MgAz-74** にはアジド基に特徴的な  $2090 \text{ cm}^{-1}$  のピークが観測されたことから、結晶中にアジド基を有することが示唆された (図 3-4)。また、カルボキシラートイオンの非対称伸縮および対称伸縮に由来するのピークが観測されたことから、カルボン酸が Mg イオンへ配位していることが示唆された。

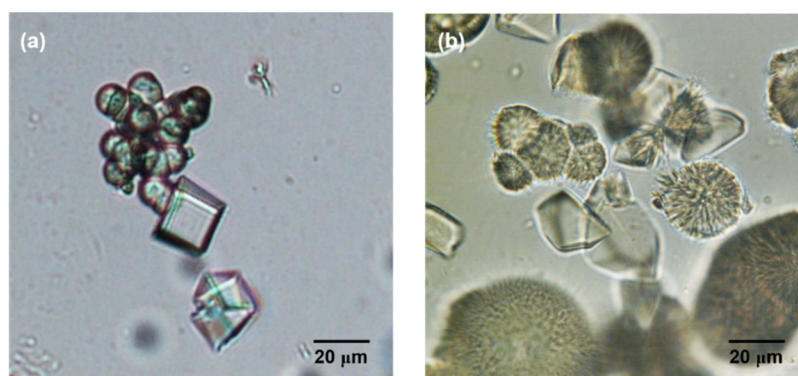


図 3-2. (a) Mghyd-74 および (b) MgAz-74 の光学顕微鏡画像。

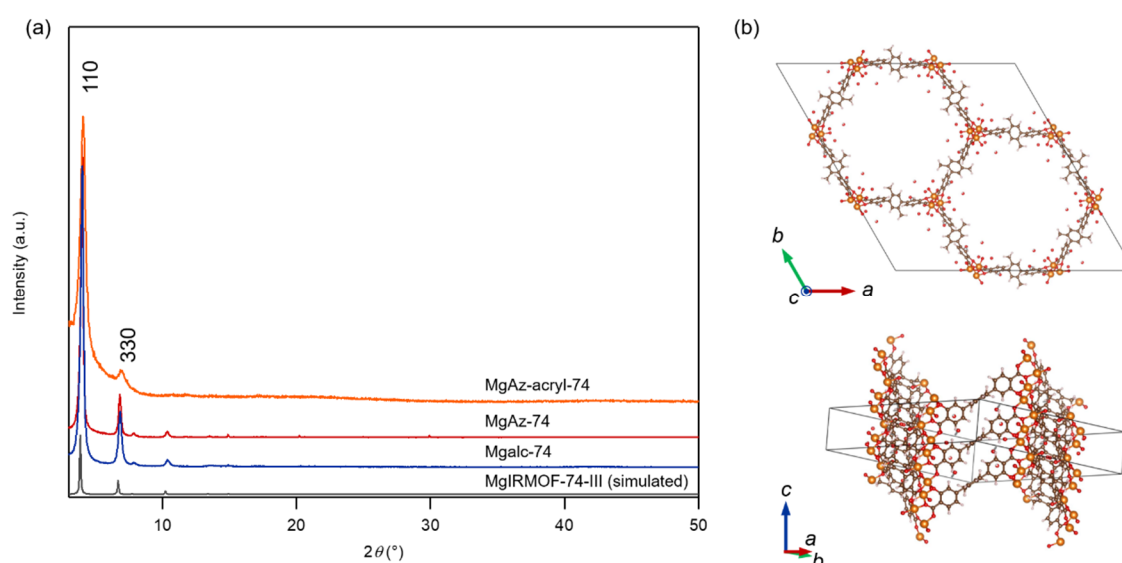


図 3-3. (a) MgAz-acryl-74、MgAz-74、Mgalc-74 の XRD パターンと MgIRMOF-74-III のシミュレーションパターンと (b) IRMOF-74-III の結晶構造<sup>1</sup>。

続いて、**MgAz-74** に対する事後修飾反応を行った。0.1 M のプロパルギルアクリル酸 / DMF 溶液に Cu 触媒の存在下、**MgAz-74** を加え、80 °C で 7 日間静置した (**MgAz-acryl-74**)。反応後の IR 測定から、アジド基に由来する  $2090\text{ cm}^{-1}$  のピークが減少したことから、反応の進行が示唆された (図 3-4)。XRD 測定より、反応後には半値幅が広がったものの、結晶構造を維持していることが明らかとなった (図 3-3a)。反応後の結晶を 0.5 M  $\text{D}_2\text{SO}_4$  /  $\text{DMSO-}d_6$  溶液中に浸漬することで、結晶を溶解した後、 $^1\text{H}$  NMR 測定を行った。 $^1\text{H}$  NMR 測定より、4.5 ppm のアジド基に隣接するベンジル位のプロトンが、反応後には減少し、低磁場側へとシフトした (図 6-5)。また、トリアゾール環に由来する 8.0 ppm のピークが観測されたことから、クリック反応の進行が示唆された。ベンジル位のプロトンの積分比を比較することで、転化率を求めたところ、94%と求められ、高い転化率であることが示唆された。また重合反応性を示すアクリル基が同程度導入されており、反応部位として期待される。

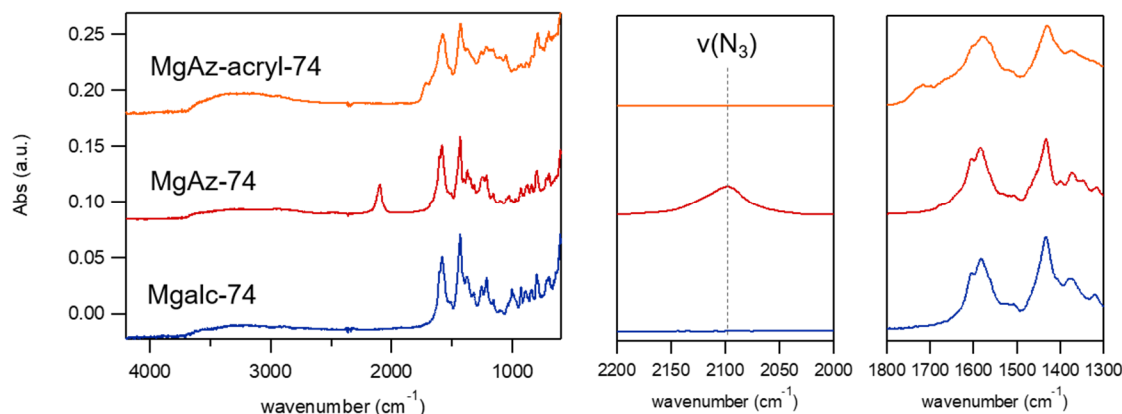


図 3-4. MgAz-acryl-74 (橙)と MgAz-74 (赤)、MgAlc-74 (青)の IR スペクトル。

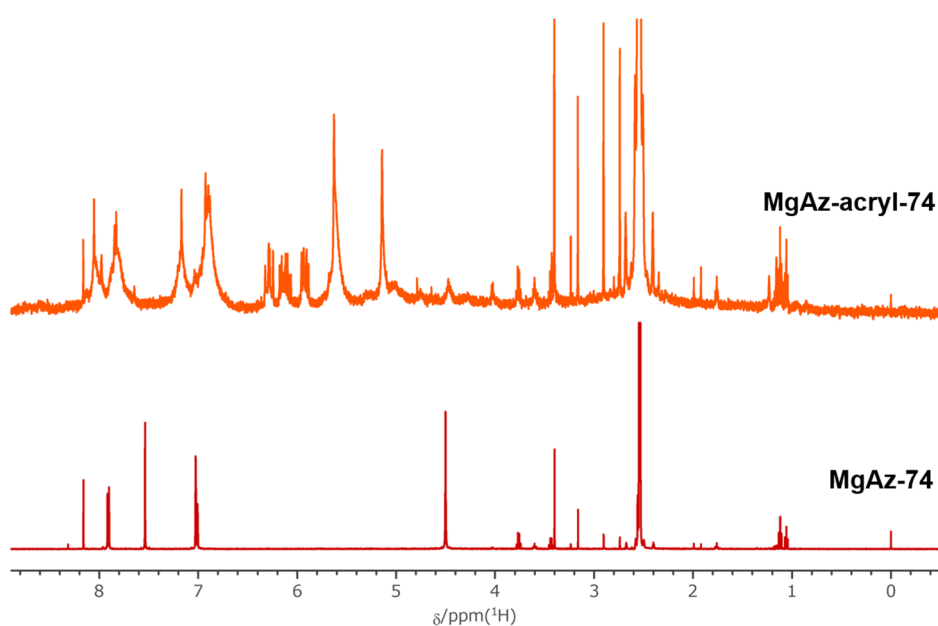


図 3-5. MgAz-74 および MgAz-acryl-74 の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル。 ( $^1\text{H}$  NMR, 500 MHz, 0.5 M  $\text{D}_2\text{SO}_4$  /  $\text{DMSO-}d_6$ , r.t.)

MgIRMOF-74-III は、直径 25 Å の一次元細孔と  $2440 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  の大きな比表面積を有すると報告されている<sup>1</sup>。Mghyd-74、MgAz-74、MgAz-acryl-74 の比表面積および細孔径分布を調べるため、78 K において  $\text{N}_2$  ガスの等温吸着測定を行った。等温吸着線より、いずれの試料も低圧で多くの吸着が見られたことから、マイクロ孔の存在が示唆された (図 3-6a)。BET 表面積を求めたところ、Mghyd-74、MgAz-74、MgAz-acryl-74 においてそれぞれ、1670、2080、580  $\text{m}^2/\text{g}$  と求められた。また、全細孔体積はそれぞれ 0.91 (Mghyd-74)、1.28 (MgAz-74)、0.33 (MgAzacryl-74)  $\text{cm}^3/\text{g}$  と求められた。MgAz-acryl-74 では反応前と比較して吸着量が大きく減少した結果、全細孔体積も大きく減少した (表 3-1)。続いて密度汎関数 (DFT) 法により、細孔径分布を求めた (図 3-5b)。Mghyd-74 および MgAz-74 では、ほぼ同一の結果となり、18、14、9、6 Å の直径の細孔が存在していることが示唆された。一方、修飾反応後には、直径の大きな細孔が消失し、11、9、6 Å の直径の細孔が存在していることが示唆された。他の MOF においても、細孔内部へ修飾反応された際に細孔径や

比表面積の減少が生じる<sup>10</sup>ことから、事後修飾反応によって、細孔内部へのアクリル酸の修飾が示唆された。また、細孔径および比表面積は減少するものの、多孔性を維持しており、ゼオライトに匹敵する比表面積を示すことが明らかとなった。

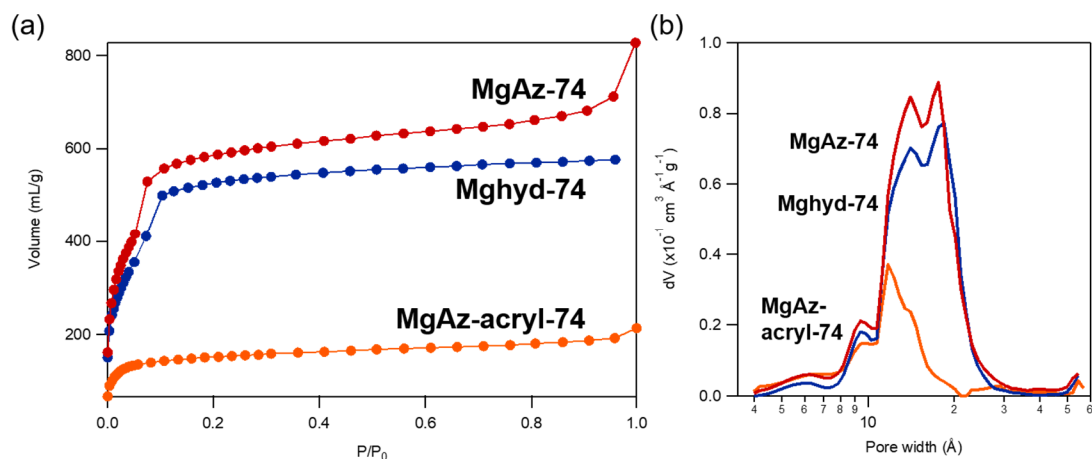


図 3-6. (a) MgAz-74、Mghyd-74、MgAz-acryl-74 の等温吸着曲線. (b) DFT 法より求めた細孔径分布.

表 3-1. BET 法による  $0.01 < P/P_0 < 0.1$  における比表面積と一点法による  $P/P_0 = 0.99$  における全細孔体積.

試料名	BET表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	全細孔体積 ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
MgAlClIRMOF	1670	0.9108
MgAzIRMOF	2080	1.280
MgAzacryl	580	0.3308
IRMOF-74-III (参考値 <sup>1</sup> )	2440	1.23

### 3-4. 結言

ヒドロキシメチル基およびアジド基を有する MgIRMOF-74-III と同型の **MgAz-74** および **Mghyd-74** を初めて合成した。さらに、**MgAz-74** に対し、アジド-アルキンクリック反応を用いて事後修飾反応を行ったところ、プロパルギルアクリル酸は7日間で94%反応したことが、<sup>1</sup>H NMR 測定より明らかとなった。また、ガス吸着測定より、反応後には全細孔体積の減少と最大の細孔径の減少が観測されたが、修飾後も多孔性を維持していることが明らかとなった。

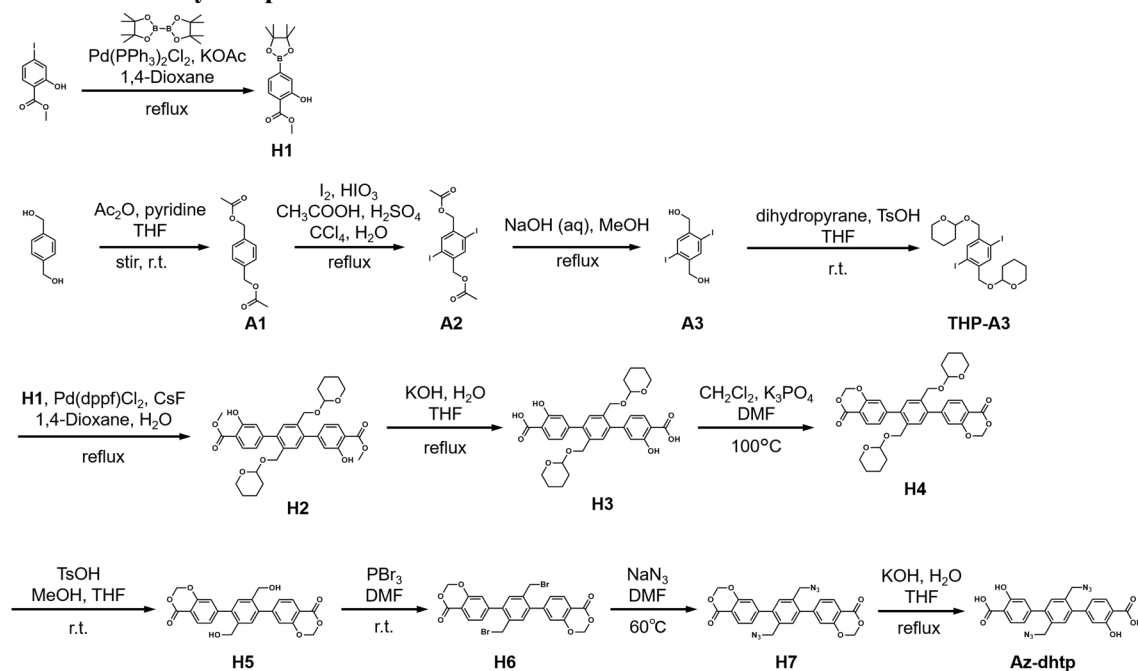
### 3-5. 実験

#### 3-5-1. 物質と測定

試薬および溶媒はすべて市販品を購入し、それ以上精製は行わなかった。粉末 X 線回折測定は Bruker D8Advance の装置により、Cu K $\alpha$  線源 (40 kV, 40 mA) を用いた。<sup>1</sup>H NMR スペクトルは Bruker DRX-500 MHz の装置により、テトラメチルシラン (TMS) を内部標準として用いて測定した。FTATR-IR スペクトルは JASCO FT/IR-4100 分光計を用いた。ガス吸着測定はユアサイオニクス Autosorb 6AG を使用して、北海道大学創成研究機構 グローバルファシリティセンター オープンファシリティにて分析した。

#### 3-5-2. 合成

スキーム 3-2. hyd-dhpt の合成経路.



A1, A2, A3, THP-A3 は第 2 章に従って合成した。H4 は既報<sup>12</sup>の手法を参考に合成した。

## H1 の合成<sup>8</sup>

4-ヨードサリチル酸メチル 10 g (35.97 mmol, 1.0 当量)、ビスピナコラートジボロン 10.50 g (118.61 mmol, 1.10 当量)、酢酸カリウム 11.67 g (118.61 mmol, 3.30 当量)、PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 257 mg (0.37 mmol, 0.01 当量) を二口丸底フラスコに加え、脱気窒素置換した。窒素を通じたジオキサン 180 mL を加え、130 °C で 12 時間還流した。ろ過した後、ろ液を回収し、溶媒を留去した。カラムクロマトグラフィー (シリカゲル、クロロホルム) および、ヘキサンからの再結晶により精製し、白色結晶を得た。(収量: 3.12 g、収率: 32%)

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, r.t.): δ = 1.35 (s, 12H), 3.95 (s, 3H), 7.28 (dd, *J* = 1.0, 7.9, 1H), 7.42 (s, 1H), 7.82 (d, *J* = 7.8), 10.62 (s, 1H)

## H2 の合成

**THP-A3** 4.14 g (7.42 mmol, 1.0 当量)、CsF 6.89 g (45.4 mmol, 6.12 当量)、**H1** 4.52 g (16.25 mmol, 2.20 当量)、Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> 55.39 mg (0.075 mmol, 0.01 当量) を二口丸底フラスコに加え、脱気窒素置換した。窒素を通じた 1,4-ジオキサン 60 mL と蒸留水 24 mL の混合溶媒を加え、120 °C で 12 時間還流した。溶媒を留去した後、ジクロロメタンと 10% NH<sub>4</sub>Cl aq. を加え、ジクロロメタンで 3 回抽出した。溶媒を留去したのち、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル、メタノール/クロロホルム = 1/19 (v/v)) およびトルエンからの再結晶により精製し、白色結晶を得た。(収量: 2.43 g、収率: 54%)

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, r.t.): δ = 1.69–1.51 (m, 12H), 4.36 (d, *J* = 11.7, 2H), 4.63 (t, *J* = 3.3, 2H), 4.72 (d, *J* = 11.7, 2H), 6.97 (dd, *J* = 1.6, 8.2, 2H), 7.09 (d, *J* = 1.6, 2H), 7.48 (s, 2H), 7.89 (d, *J* = 9.1, 2H), 10.82 (s, 2H)

## H3 の合成

**H2** 2.41 g (3.95 mmol, 1.0 当量) の THF 45 mL、10% KOH aq. 15 mL 分散液を 14 時間還流した。有機層を除去した後、5% KOH aq. を 100 mL 加え、酢酸エチル 100 mL で 3 回洗浄した。水層に対し 1 M HCl aq. を加え、酸性 (pH 1) を確認した後、ろ過、蒸留水での洗浄により白色粉末を得た。(収量: 2.17 g、収率: 90%)

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, r.t.): δ = 1.36–1.72 (m, 12H), 3.61 (t, *J* = 8.9, 9.0, 2H), 4.37 (d, *J* = 11.8, 2H), 4.61 (d, *J* = 5.2, 2H), 4.63 (d, *J* = 11.85, 2H), 7.00 (d, *J* = 8.2, 2H), 7.04 (s, 2H), 7.44 (s, 2H), 7.87 (d, *J* = 8.15, 2H), 11.40 (s, 2H)

## H4 の合成

**H3** 2.15 g (3.72 mmol, 1.0 当量)、K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 3.41 g (16.02 mmol, 4.3 当量) をジクロロメタン 8.9 mL、DMF 22.3 mL 中に溶解し、100 °C で 2 日間攪拌した。室温まで冷却後、蒸留水 100 mL 加え、酢酸エチル 100 mL で 3 回抽出した。飽和 NaHCO<sub>3</sub> aq.、蒸留水、飽和食塩水で 1 回ずつ洗浄した後、溶媒を留去することで白色粉末を得た。(収量: 2.00 g、収率: 87%)

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS, r.t.): δ = 1.44–1.86 (m, 12H), 3.44–3.52 (m, 2H), 3.72–3.80 (m, 2H), 4.65 (d, *J* = 11.7, 2H), 4.64 (t, *J* = 3.4, 2H), 4.71 (d, *J* = 11.8, 2H), 5.73 (s, 2H), 7.20 (s, 2H), 7.29 (dd, *J* = 1.1, 7.9,

2H), 8.07 (d,  $J = 8.0$ , 2H)

### H5 の合成

**H4** 1.99 g (3.3 mmol, 1.0 当量)、*p*-トルエンスルホン酸 254.02 mg (1.34 mmol, 0.40 当量)を THF 70 mL、MeOH 70 mL 中に溶解し、室温で 6 時間攪拌した。溶媒を留去した後、過剰量のメタノールを加え、ろ過することで、白色粉末を得た。(収量：1.38 g、収率：96%)

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS, r.t.):  $\delta = 4.46$  (s, 4H), 5.31 (t,  $J = 5.40$ , 2H), 5.91 (s, 4H), 7.33 (d,  $J = 1.5$ , 2H), 7.35 (dd,  $J = 1.6, 7.9$ , 2H), 7.50 (s, 2H), 7.99 (d,  $J = 8.0$ , 2H)

### H6 の合成

**H5** 1.40 g (3.22 mmol, 1.0 当量) を窒素雰囲気下で DMF 60 mL 中に溶解した後、 $\text{PBr}_3$  0.67 mL (7.09 mmol, 2.2 当量) を滴下した。室温で 20 時間攪拌した後、ろ過およびメタノールで洗浄することで、淡茶色粉末を得た。(収量：1.11 g、収率：61%)

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS, r.t.):  $\delta = 4.42$  (s, 4H), 5.76 (s, 4H), 7.24 (d,  $J = 1.4$ , 2H), 7.32 (dd,  $J = 1.5, 8.0$ , 2H), 7.44 (s, 2H), 8.13 (d,  $J = 8.1$ , 2H).

### H7 の合成

**H6** 1.10 g (1.96 mmol, 1.0 当量) を窒素雰囲気下で DMF 40 mL に溶解した後、 $\text{NaN}_3$  0.33 g (5.08 mmol, 2.59 当量) を加え、60 °C で 10 時間攪拌した。酢酸エチル 300 mL を加え、蒸留水 150 mL で 3 回洗浄した。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  で有機層を乾燥させた後、ろ過し、溶媒留去することで淡茶色粉末を得た。(収量：324.94 mg、収率：37%)

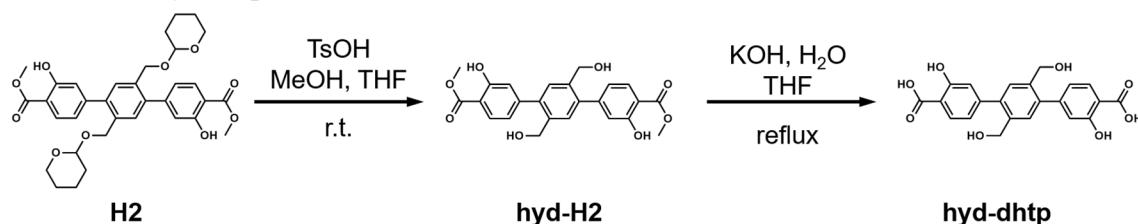
$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS, r.t.):  $\delta = 4.35$  (s, 4H), 5.75 (s, 4H), 7.14 (d,  $J = 1.5$ , 2H), 7.23 (dd,  $J = 1.5, 8.0$ , 2H), 7.42 (s, 2H), 8.12 (d,  $J = 8.1$ , 2H).

### Az-dhtp の合成

**H7** 102.06 mg (0.21 mmol) を THF 6.0 mL、10% KOH aq. 2.0 mL 中に溶解し、12 時間加熱還流した。室温まで冷却した後、10% KOH aq. 10 mL、蒸留水 20 mL を加え、酢酸エチル 20 mL で 3 回洗浄した。水相に 1 M HCl aq. を加えて、酸性 (pH 1) にした後、ろ過および蒸留水で洗浄することで白色粉末を回収した。(収量：91.03 mg、収率：94%)

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ , TMS, r.t.):  $\delta = 4.50$  (s, 4H), 7.00 (dd,  $J = 1.7, 8.1$ , 2H), 7.02 (d,  $J = 1.6$ , 2H), 7.54 (s, 2H), 7.90 (d,  $J = 8.1$ , 2H).

### スキーム 2. hyd-dhtp の合成





### hyd-H2 の合成

**H2** 700 mg (1.2 mmol, 1.0 当量)、*p*-トルエンスルホン酸一水和物 96 mg (0.50 mmol, 0.42 当量)を THF 25 mL、MeOH 25 mL 中に溶解し、室温で 1 時間攪拌した。溶媒を留去した後、過剰量のメタノールを加え、ろ過することで、白色粉末を得た。(収量：334 mg、収率：79%)

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ , TMS, r.t.):  $\delta$  = 3.93 (s, 6H), 4.45 (d,  $J$  = 4.5, 4H), 5.25 (t,  $J$  = 5.2, 2H), 7.03 (dd,  $J$  = 8.2, 1.6, 2H), 7.07 (d,  $J$  = 1.6, 2H), 7.46 (s, 2H), 7.86 (d,  $J$  = 8.1, 2H), 10.60 (s, 2H).

### hyd-dhtp の合成

**hyd-H2** 416 mg (0.95 mmol) を THF 9.0 mL、10% KOH aq. 3.0 mL 中に溶解し、12 時間加熱還流した。室温まで冷却した後、10% KOH aq. 10 mL、蒸留水 20 mL を加え、酢酸エチル 20 mL で 3 回洗浄した。水相に 1 M HCl aq. を加えて、酸性 (pH 1) にした後、ろ過および蒸留水で洗浄することで白色粉末を回収した。(収量：362 mg、収率：93%)

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ , TMS, r.t.):  $\delta$  = 4.45 (s, 4H), 5.24 (s, 2H), 7.01 (dd,  $J$  = 8.1, 1.5, 2H), 7.04 (d,  $J$  = 1.5, 2H), 7.45 (s, 2H), 7.87 (d,  $J$  = 8.0, 2H), 11.39 (s, 2H), 13.98 (s, 2H).

### MgIRMOF-74-III 類似体の合成<sup>1,8</sup>

Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (160 mg, 0.35 mmol) と hyd-Aztpdc (86 mg, 0.19 mmol) もしくは hyd-hytpdc (77 mg, 0.19 mmol) を DMF 15 mL 中に溶解し、10 分間超音波照射をした。0.45  $\mu\text{m}$  メンブレンフィルターでろ過した後、メタノール 2.5 mL、蒸留水 2.5 mL を加え、120 °C で 20 時間静置した。遠心分離 (3000 rpm, 2 分間) により結晶を沈殿し、DMF で 3 回洗浄することで、白～淡黄色結晶を得た。

### MgAz-74 の事後修飾反応

プロパルギルアクリレート (104 mg, 0.9 mmol)、CuBr 6.48 mg (6.5 mg, 0.05 mmol) の DMF 溶液 (9.0 mL) に、MgAz-74 (52 mg) を加えた。80 °C の恒温槽中 7 日間静置した。反応後、遠心分離 (3000 rpm, 2 分間) により結晶を沈殿させ、DMF で 3 回洗浄することで、黄色結晶を得た。

### 窒素吸着測定

生成後もしくは反応後の結晶を DMF で洗浄した後、メタノールを加えて、1 時間ごとに溶媒を変えながら 3 時間静置した。室温で 7 時間減圧乾燥を行った後、130 °C で 3 時間減圧乾燥を行った。乾燥後の試料を秤量した後、78 K において窒素の等温吸着測定を行った。

### $^1\text{H NMR}$ 測定

ガス吸着測定後の試料に 0.5 M D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / DMSO- $d_6$  0.5 mL を加え、結晶が完全に溶解するまで室温で静置した。溶解後、室温で  $^1\text{H NMR}$  測定を行った。

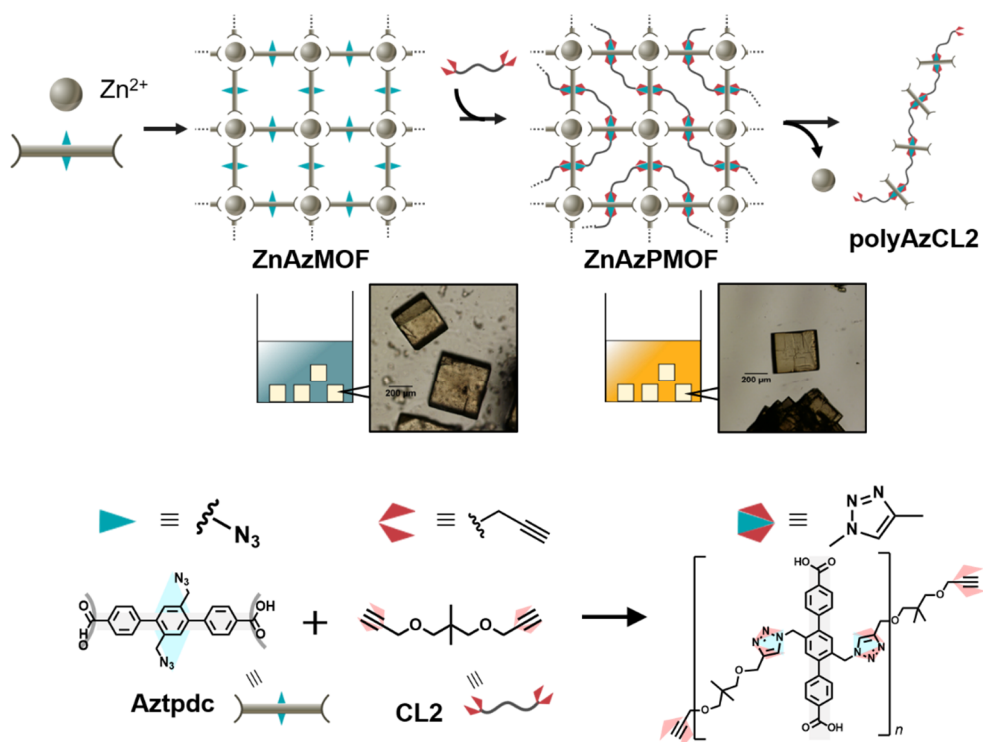
### 3-6. 参考文献

1. Deng, H.; Grunder, S.; Cordova, K. E.; Valente, C.; Furukawa, H.; Hmadeh, M.; Gandara, F.; Whalley, A. C.; Liu, Z.; Asahina, S.; Kazumori, H.; O'Keeffe, M.; Terasaki, O.; Stoddart, J. F.; Yaghi, O. M. *Science* **2012**, *336*, 1018.
2. Rosi, N. L.; Kim, J.; Eddaoudi, M.; Chen, B.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1504.
3. Dietzel, P. D. C.; Georgiev, P. A.; Eckert, J.; Blom, R.; Strässle, T.; Unruh, T. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4962.
4. Wang, L. J.; Deng, H.; Furukawa, H.; Gándara, F.; Cordova, K. E.; Peri, D.; Yaghi, O. M. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 5881.
5. Yuan, J.; Fracaroli, A. M.; Klemperer, W. G. *Organometallics* **2016**, *35*, 2149–2155.
6. Penga, S.; Bie, B.; Sun, Y.; Liu, M.; Cong, H.; Zhou, W.; Xia, Y.; Tang, H.; Deng, H.; Zhou, X. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1293.
7. Kotzabasaki, M.; Galdadas, I.; Tylianakis, E.; Klontzas, E.; Cournia, Z.; Froudakis, G. E. *J. Mater. Chem. B.* **2017**, *5*, 3277.
8. Fracaroli, A. M.; Siman, P.; Nagib, D. A.; Suzuki, M.; Furukawa, H.; Toste, F. D.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8352.
9. Fracaroli, A. M.; Furukawa, H.; Suzuki, M.; Dodd, M.; Okajima, S.; Gandara, F.; Reimer, J. A.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8863.
10. Brown, J.; Henderson, B. L.; Kiesz, M. D.; Whaley, A. C.; Morris, W.; Grunder, S.; Deng, H.; Furukawa, H.; Zink, J. I.; Stoddart, F.; Yaghi, O. M. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2858.
11. Jiang, H.-L.; Feng, D.; Liu, T.-F.; Li, J.-R.; Zhou, H.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14690.
12. Lin, F.; Song, Q.; Gao, Y.; Cui, X. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 19856.

## 第4章 固定および非固定のモノマーの逐次重合

### 4-1. 要旨

本章では、固定したモノマーと非固定のモノマーを MOF 中で重合することで、新しい逐次重合の制御を行う。MOF の有機配位子として MOF 中に固定した反応点を 2 点有するホストモノマーを運動可能な反応点を 2 点有するゲストモノマーで結合することにより、A-A/B-B モノマーの逐次重合により直鎖状ポリマーを合成した。得られたポリマーの重合度は MOF の構造に依存して特定の値に収束し、固定したモノマー間をつなぐモンテカルロシミュレーションもこの結果を支持した。超分子集合体へのモノマーの精密な固定化と反応相手の制御は A-A/B-B 制御逐次重合への新たな方法として期待される。



## 4-2. 導入

モノマーの重合により直鎖状ポリマーを合成するとき、モノマーは二つのモノマーもしくはポリマーと反応し、化学結合を形成する。それぞれのモノマーやポリマーがどの分子と反応し、結合を形成するかはその重合度や配列、立体規則性を決定する重要な因子である。溶液重合においては、すべてのモノマーが運動しているため、モノマーやポリマーに反応性の違いがなければ<sup>1-5</sup>、どのモノマーやポリマーと反応するかはランダムに決定される<sup>6</sup>。一方、結晶重合においては溶液中とは全く異なる。結晶重合は結晶中に固定配列されたモノマーをそのまま重合するトポケミカル重合<sup>7-9</sup>と、結晶中に取り込んだモノマーを重合する包接重合が知られている<sup>10-13</sup>。トポケミカル重合では、結晶中に配列したモノマーがその結晶構造を保ったまま重合反応が進行する。包接重合では、一次元細孔を有する有機結晶<sup>9</sup>や金属-有機構造体 (MOF)<sup>10-12</sup>の内部にモノマーを包接し、配列した状態で重合する。いずれの結晶重合も、反応に関与するモノマーはすべて運動が制限された状態であり、反応相手は反応点が近傍に存在する2つの分子に限定される。このため、結晶中でのモノマーの配置やモノマーが衝突する方向などが規制され、重合度<sup>8</sup>や立体規則性<sup>9</sup>、配列<sup>12</sup>などの制御が可能になる。

本研究においては、溶液重合と結晶重合を組み合わせることで、新しい重合系の開発を試みた。A-A/B-Bモノマーの逐次重合において、A-Aモノマーを固定および配列し、B-Bモノマーを非固定の状態では重合反応を行うことで、既存の重合反応とは異なる性質が現れることが期待される。モノマーの固定方法としては、多孔性<sup>14</sup>を有し、容易に化学修飾が可能な<sup>15,16</sup>MOFに着目した。A-AモノマーをMOFの有機配位子として、結晶中に固定し、B-Bモノマーの溶液中にMOFを浸漬して重合することで、一方のモノマーは溶液重合と固相重合の中間の状況を実現した。特に、これまで当研究室で検討されてきた、アジド基を2つ有する配位子を用いてアジド-アルキンクリック反応による重合を検討した。また、本重合反応の重合機構を考察し、それに基づくモンテカルロシミュレーションを構築することで、本重合法の特徴を明らかにした。

### 4-3. 結果と考察

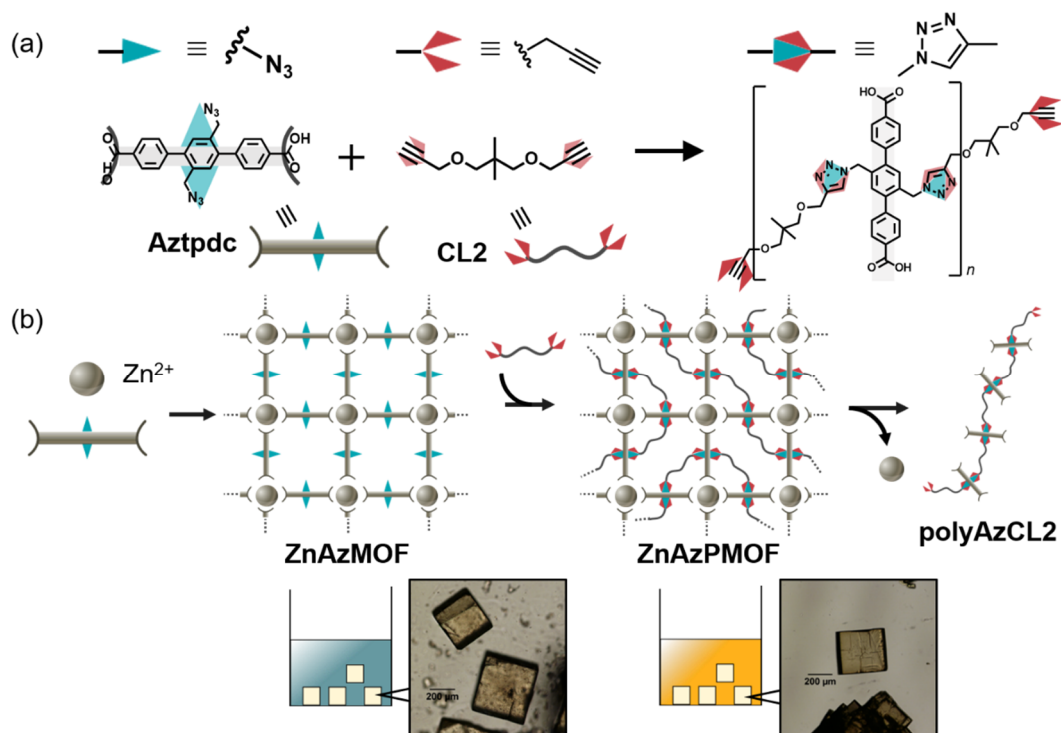


図 4-1. (a) Aztpdc と CL2 による重合. (b)本重合法のスキーム図. まず、Zn<sup>2+</sup> と Aztpdc から ZnAzMOF を構築することで、モノマーを結晶中に固定した。続いて、結晶の外部から CL2 を導入し、結晶中に固定された Aztpdc と反応することで重合した (ZnAzPMOF)。重合後の結晶を 0.5 M D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / DMSO-d<sub>6</sub> 溶液中で溶解し、直鎖状ポリマー (polyAzCL2) を得た。

アジド基を 2 点有するターフェニルジカルボン酸 (Aztpdc) をホストモノマーとして結晶中に固定し、プロパルギル基を 2 点有する分子 (CL2) をゲストモノマーとして用いた (図 4-1a)。まず、Zn<sup>2+</sup> と Aztpdc からなる MOF を水熱合成法によって合成した<sup>17</sup>。Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O と Aztpdc の *N,N*-ジエチルホルムアミド (DEF) 溶液を 80 °C に 2 日間静置することで、直方体形状の結晶を得た (ZnAzMOF) (図 4-1b)。粉末 X 線回折 (XRD) 測定より、ZnAzMOF は IRMOF-15 型と同形の結晶構造であることが明らかとなった (図 4-2a)。また、赤外吸収スペクトル (IR) 測定より、アジド基に由来する 2090 cm<sup>-1</sup> のピークが確認されたことから、ZnAzMOF 中へのアジド基の存在が確認された (図 4-2b)。続いて、0.1 M CL2/DEF 溶液中に ZnAzMOF を浸漬し、CuBr 触媒の存在下、2 日間 80 °C で静置することで、結晶相で Aztpdc の逐次重合を行った (ZnAzPMOF)。このとき、ZnAzMOF 中の Aztpdc と溶液中の CL2 の当量比はおよそ 1/20 (mol/mol) であった。一方のモノマーが過剰に存在していることから、溶液中での逐次重合の場合、二量体以下のオリゴマーしか得られない条件である。重合反応後、結晶の形状は変化せず、XRD 測定より、半値幅に変化がなかったことから、結晶性に変化はないことが示唆された。FT-IR 測定より、2090 cm<sup>-1</sup> のピークの消失から、クリック反応の進行が示唆された。続いて、ZnAzPMOF を 0.5 M D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/DMSO-d<sub>6</sub> 溶液に浸漬することで、金属イオンと有機配位子間の配位結合を分解し、ポリマー (polyAzCL2)

と  $\text{Zn}^{2+}$  へと分解した。過去の報告において、アルキン部位を 3 点以上有するゲストモノマーを用いた場合、高分子網目構造が形成されるため、配位結合の分解によりゲルへと変化した<sup>17</sup>が、本系においては完全に溶解したことから直鎖状ポリマーの形成が示唆された。 $^1\text{H}$  NMR スペクトルから、**Aztpdc** では 4.5 ppm に見られたアジド基に隣接するベンジル位のプロトンが、重合後には 5.6 ppm へと低磁場側へとシフトし、また、トリアゾール環に特徴的な 7.8 ppm のピークが確認された (図 4-3)。このことから、**Aztpdc** におけるすべてのアジド基がトリアゾール環へと転化し、**Aztpdc** と **CL2** 間の逐次重合の進行が示唆された。

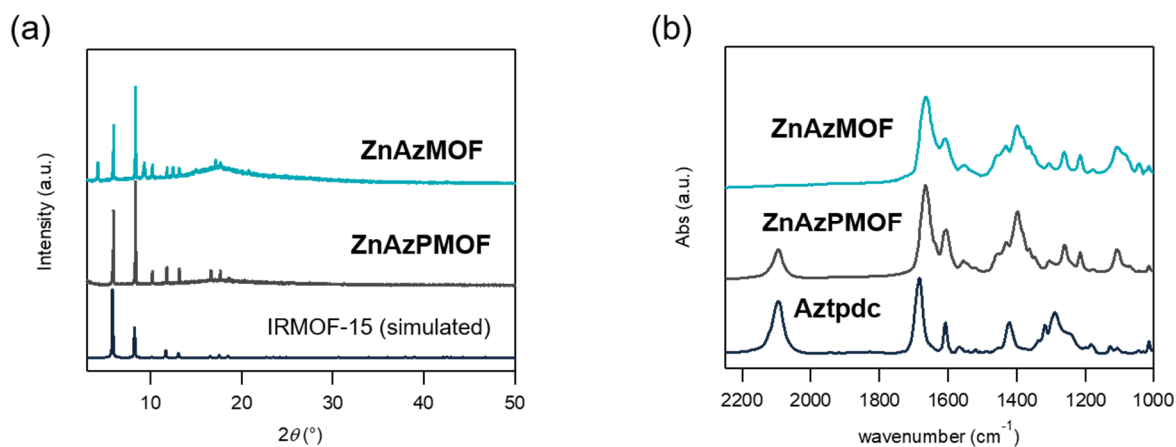


図 4-2. (a) **ZnAzMOF** と **ZnAzPMOF** の XRD パターンと IRMOF-15 型のシミュレーションパターン. (b) **ZnAzMOF**, **ZnAzPMOF** および **Aztpdc** の IR スペクトル.

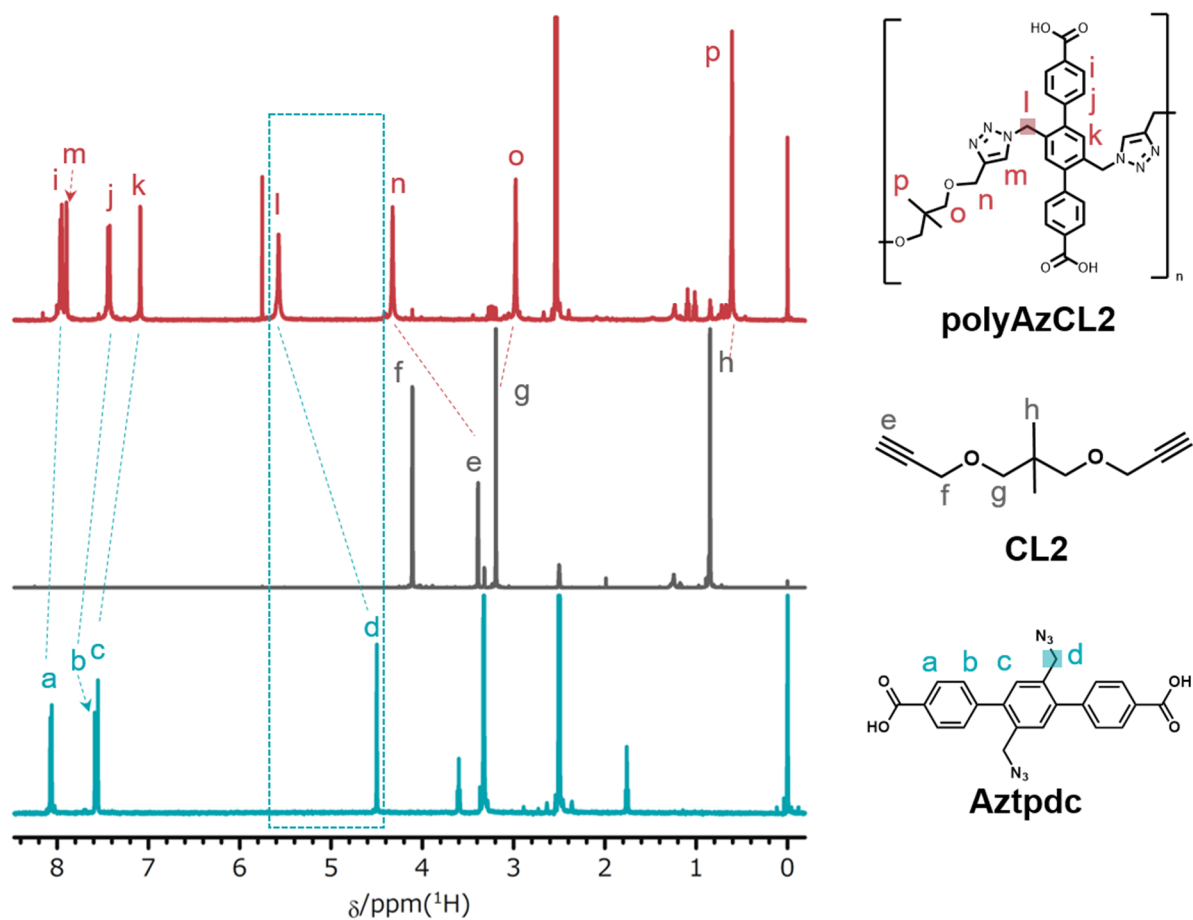


図 4-3. Aztpdc, CL2, polyAzCL2 の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル. ( $^1\text{H}$  NMR, 500 MHz, r.t., 0.5 M  $\text{D}_2\text{SO}_4$  /  $\text{DMSO}-d_6$ )

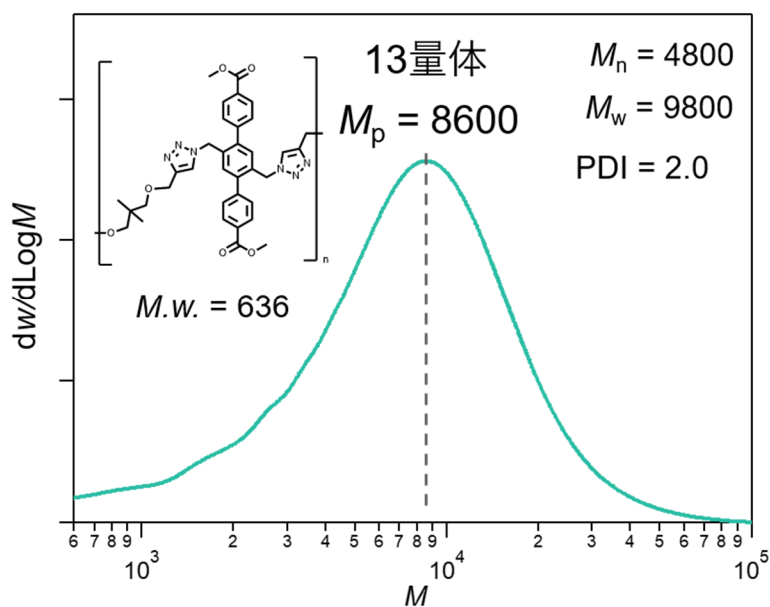


図 4-4. メチルエステル化後の polyAzCL2 の SEC クロマトグラム. [ $\text{CHCl}_3$ , 40  $^\circ\text{C}$ , PS standard, 1.0 mL/min, 検出器: UV (254 nm)]

水中への再沈殿により **polyAzCL2** を分離した後、カルボン酸部位をトリメチルシリルジアゾメタンによりメチルエステル化を行った。**polyAzCL2** の分子量はサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) 測定により評価した。クロマトグラムは単峰性で、ピークの中の重合度 ( $X_p$ ) は 13 と求められた ( $M_p = 8600$ ,  $M_n = 4800$ ,  $M_w = 9800$ )。分散度 ( $PDI = M_w / M_n$ ) は理想的な逐次重合と同様の 2.0 となったが、**Aztpdc** と **CL2** の当量比の不整合にもかかわらず、重合度は高い値となった。

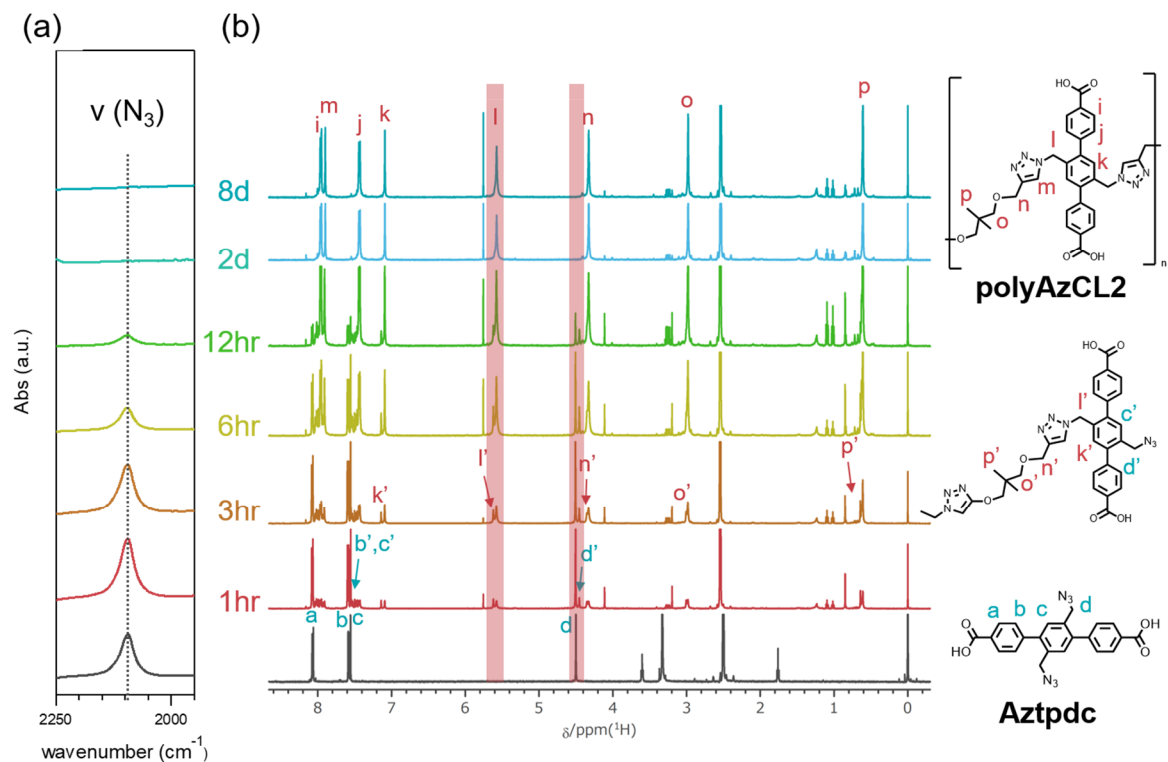


図 4-5. 結晶中での反応の時間追跡 (a) IR スペクトルおよび (b) <sup>1</sup>H NMR スペクトル. (<sup>1</sup>H NMR, 500 MHz, r.t., 0.5 M D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / DMSO-*d*<sub>6</sub>)



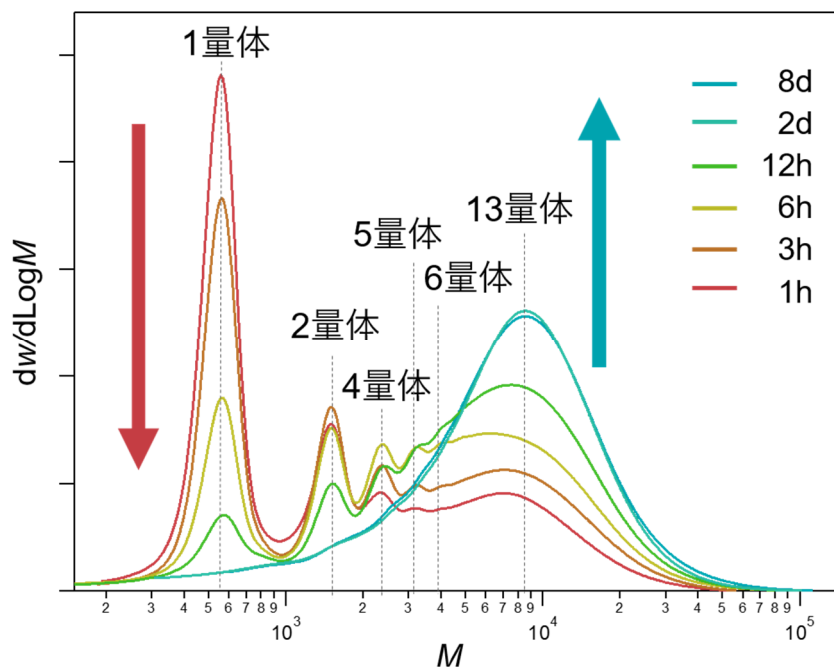


図 4-6. 時間追跡反応の SEC クロマトグラム. 反応時間は 1 時間から 8 日間とした. [CHCl<sub>3</sub>, 40 °C, PS standard, 1.0 mL/min, 検出器: UV (254 nm)].

重合機構を明らかにするために、同条件での **ZnAzPMOF** における逐次重合の時間追跡を行った。FT-IR 測定および <sup>1</sup>H NMR 測定より、**Aztpdc** のアジド基および **CL2** のアルキニル基の反応は 2 日間で完了したことが明らかとなった (図 4-5)。SEC 測定より 2 日間の中に、重合の初期段階に見られていた 1–6 量体に由来するピーク強度が反応時間とともに減少し、13 量体に相当するピーク強度が増加する様子が確認された (図 4-6)。また、8 日間反応した試料においては、反応時間 2 日間のものと比較して、ピークトップのシフトも分子量分布の変化も確認されなかった。

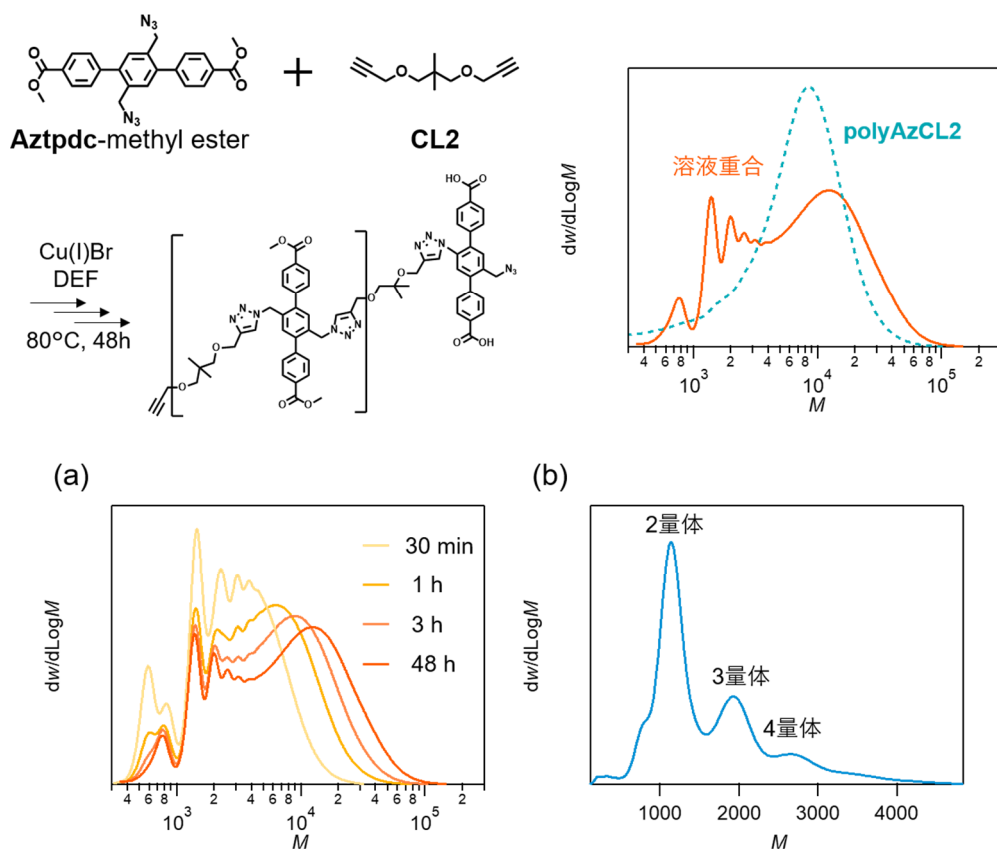


図 4-7. (a) Aztpdc メチルエステル体と CL2 の合成 (左) と溶液重合で得られたポリマー (橙色実線) と結晶中での重合により得られたポリマー (青色破線) の SEC クロマトグラムと比較. (b) Aztpdc-methyl ester / CL2=1 / 1 の条件下での溶液重合の時間追跡と (c) Aztpdc-methyl ester / CL2=1 / 20 の条件下での溶液重合の SEC クロマトグラム. [CHCl<sub>3</sub>, 40 °C, PS standard, 1.0 mL/min, 検出器: UV (254 nm)].

このモノマーについて、溶液における重合と比較するため、0.1 M の Aztpdc-methyl ester と CL2 を 1 : 1 の比率で DEF 中、CuBr の存在下、80 °C で 48 時間重合を行った (図 4-7a)。モノマー濃度は 0.1 M として Aztpdc-methyl ester / CL2 の比率を 1.0 とした。SEC クロマトグラムより、 $X_p$  は溶液重合においては MOF 中での重合と比較して重合度は若干増加したものの、低分子量のオリゴマーに由来するピークが多く観測された。さらに、通常の逐次重合と同様に、溶液重合では重合度は時間とともに増加した(図 4-7b)。また、当量比を ZnAzMOF 中と同様に 1 / 20 (Aztpdc-methyl ester / CL2) の条件で重合を行ったところ、2-4 量体のピークのみが観測されたことから、溶液中では当量比が大きくずれた場合に重合度が上昇しないことが示唆された。以上より、モノマーが固定されていない溶液重合と ZnAzMOF 中に固定されたモノマーを用いた重合では重合挙動が大きく異なることが示唆された。

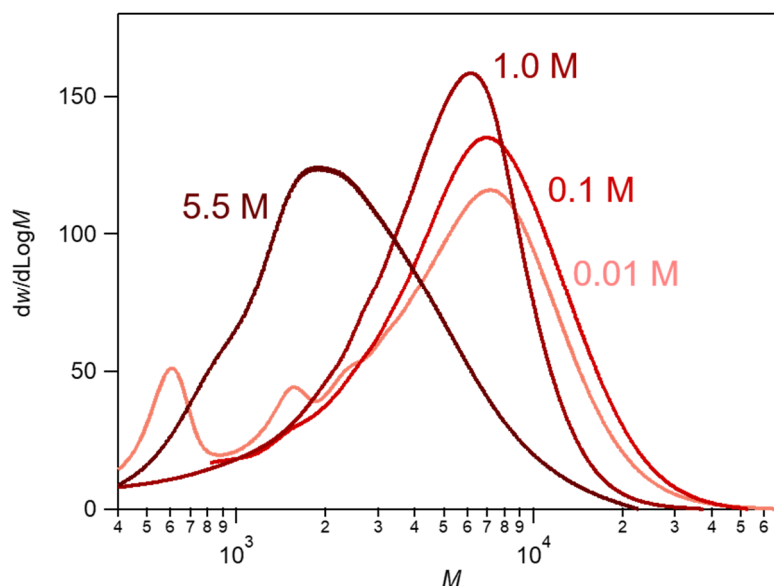


図 4-8. polyAzCL2 メチルエステル体の SEC クロマトグラム. ポリマーはそれぞれ、3.0 mL の 0.01, 0.1, 1.0, 5.5 M CL2 / DEF 溶液中に ZnAzMOF を浸漬することで重合した。[CHCl<sub>3</sub>, 40 °C, PS standard, 1.0 mL/min, 検出器: UV (254 nm)].

次に、CL2 の濃度が重合度に与える影響を調べるため、ZnAzMOF 外部の CL2 / DEF 溶液の濃度を変化させて重合を行った。重合反応には、0.01 M、0.1 M、1.0 M と 5.5 M の CL2 / DEF 溶液を用い、この時 Aztpdc に対する当量比は 2.0、20、200、1100 当量であった。SEC 測定より、全ての条件において重合は進行しており、0.1 M と 0.01 M では  $X_p$  が 13 と変化しなかったのに対し、1.0 M と 5.5 M では  $X_p$  が 10 と 3 に減少した (図 4-8)。溶液中の CL2 濃度が増加することで、結晶中の CL2 濃度が増加したため、重合度が低下したものと考えられる。

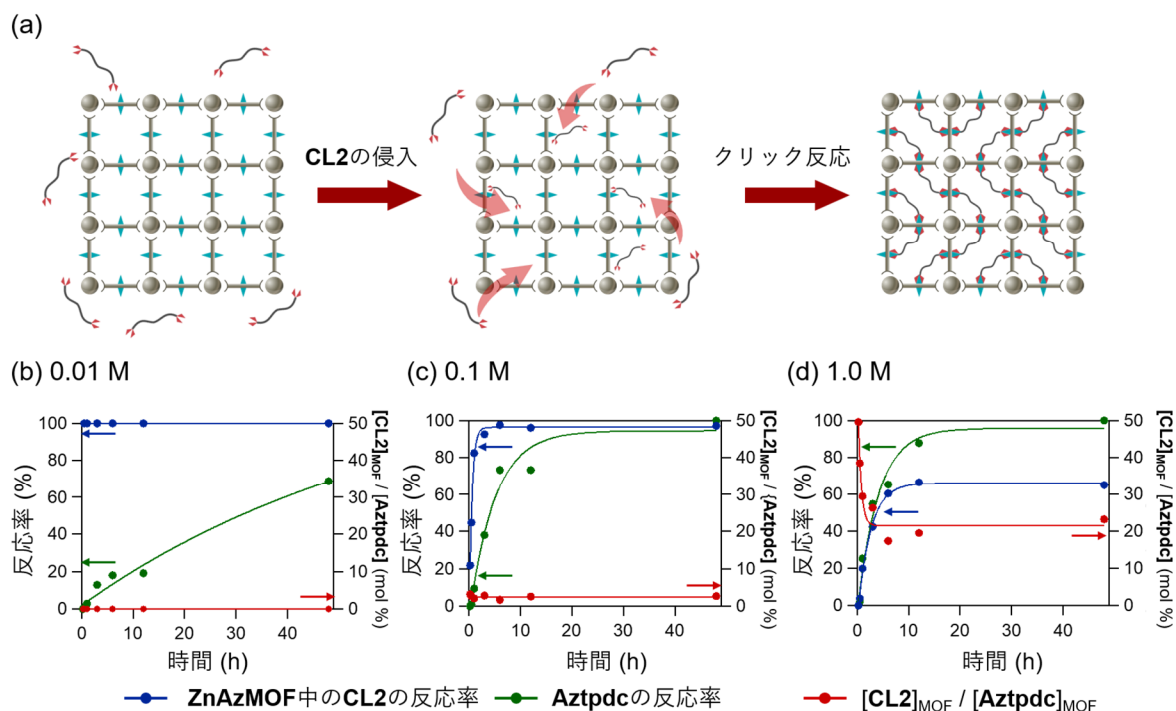


図 4-9. (a) 本重合法における CL2 に着目した 3 状態. (A) CL2 が溶液中に分散している状態, (B) ZnAzMOF 中に取り込まれているが未反応の状態, (C) ZnAzMOF 中に取り込まれ、かつ反応した状態. 溶液中の CL2 が ZnAzMOF 中に取り込まれる速度を  $v_p$  (A→B)、ZnAzMOF 中に取り込まれた CL2 が反応する速度を  $v_c$  (B→C) とした. (b-d) 本重合法の (b) 0.01 M, (c) 0.1 M, and (d) 1.0 M of CL2/DEF 溶液中における時間追跡. グラフは ZnAzMOF 中に含まれる CL2 の反応率 (青)、Aztpdc の反応率 (緑)、Aztpdc に対する状態 B の CL2 の割合 (赤) を示す. それぞれの量は  $^1\text{H}$  NMR 測定より求めた.

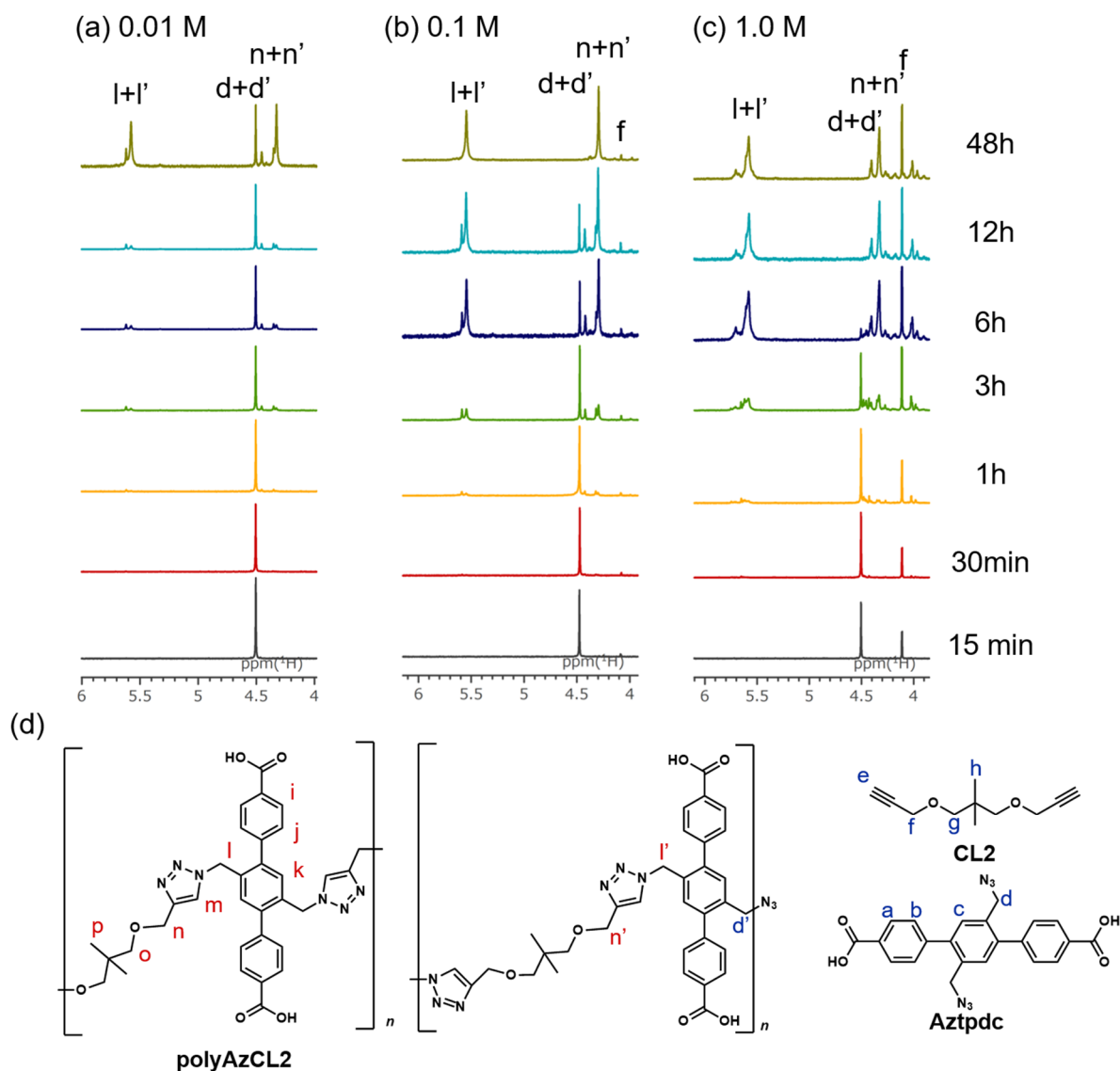


図 4-10. (a) 0.01 M、(b) 0.1 M、(c) 1.0 M CL2 溶液中での重合反応の時間追跡反応の <sup>1</sup>H NMR スペクトル. (d) CL2、Aztfdc、polyAzCL2 と成長段階のポリマーの化学構造.

さらに、結晶中での重合について CL2 溶液濃度の影響を調べるため、ZnAzMOF 中への CL2 の侵入速度 ( $v_p$ ) と CL2 と Aztfdc の反応速度 ( $v_c$ ) を反応系の MOF 中に含まれる成分を分解後、<sup>1</sup>H NMR 測定により調べた。CL2 に着目すると、(A) 溶液中に分散している状態、(B) ZnAzMOF 中に包接されているが未反応である状態、(C) ZnAzMOF 中に包接されておりかつ反応した状態の 3 状態が考えられる。CL2 および Aztfdc の未反応および反応後のピークの積分比を調べることで、CL2 および Aztfdc の反応率を求め、その時間変化をプロットした (図 4-9, 10)。0.01 M CL2 溶液中では、いずれの時間領域においても未反応の CL2 は観測されず、反応後の Aztfdc が徐々に増加する様子が観測されたことから、CL2 の MOF への侵入速度は CL2 と Aztfdc のクリック反応の反応速度よりも十分に遅いことが示唆された ( $v_p \ll v_c$ )。一方で、高濃度の CL2 中では、未反応の CL2 が重合反応中に観測された。0.1 M CL2 溶液中では、少量の未反応の CL2 (2% eq./ Aztfdc)

がすべての時間領域で観測されたことから、侵入速度と反応速度がほぼ同程度であることが示唆された ( $v_p \approx v_c$ )。1.0 M CL2 溶液中では、未反応の CL2 (20%eq. / Aztpdc) が結晶中に常に観測されたことから、侵入速度が反応速度よりも速くなったと考えられる ( $v_p \gg v_c$ )。また、いずれの濃度においても、結晶中の CL2 濃度は定常状態であり、Aztpdc は徐々に消費された。

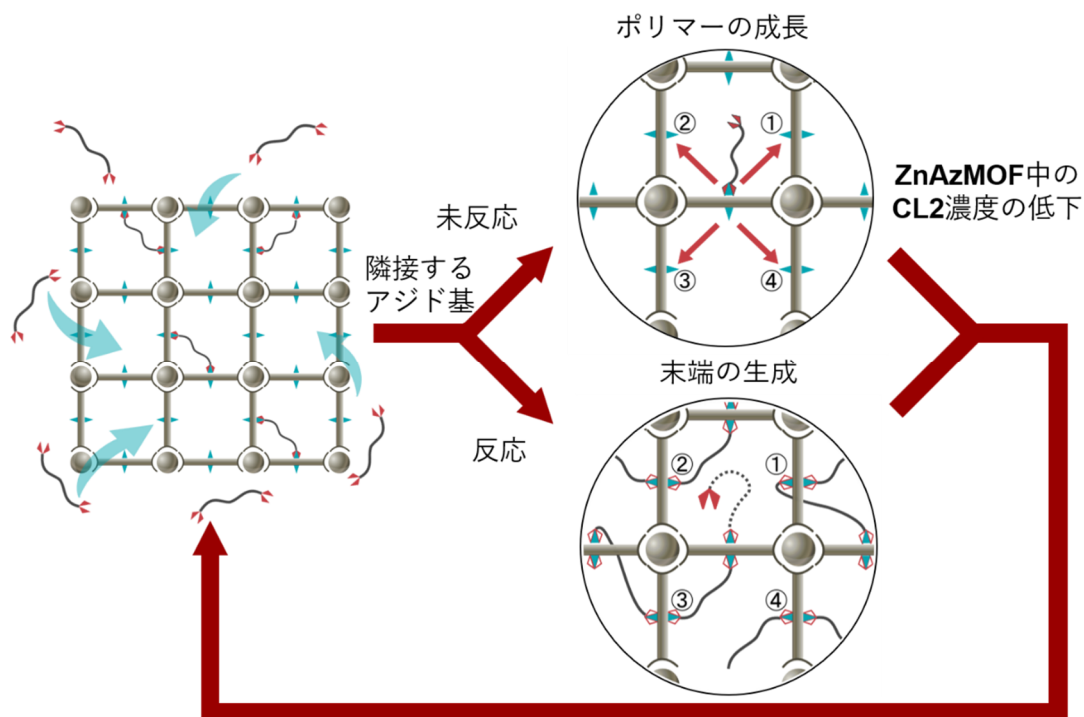


図 4-11. 本重合法の重合機構のスキーム. まず、外部の溶液中の CL2 が MOF に侵入し、CL2 の 2 つのアルキニル基のうち 1 つのアルキニル基がアジド基と反応し、結晶中に固定化される。続いて、未反応のもう一つのアルキニル基が近傍に存在する複数のアジド基のうち確率的に 1 つを選択して反応する。また、固定化された CL2 の周囲のアジド基がすべて反応済みであった場合、未反応のアルキニル基は反応できず、ポリマーの末端が形成される。

以上の結果より、結晶中での逐次重合は溶液中の CL2 濃度ではなく、結晶中の CL2 濃度に影響されることが示唆された。これまでの結果より、以下の機構が実験結果を説明できる。まず、溶液中の CL2 が外部の CL2 溶液濃度に応じた速度で ZnAzMOF の空孔中に侵入する。続いて、CL2 の 2 つのうち 1 つのアルキニル基が Aztpdc のアジド基と反応し、CL2 が結晶中に固定される。さらに、他方のアルキニル基が Aztpdc の周囲にある複数のアジド基のうち 1 つと反応する。結晶中での CL2 の反応により、結晶内部の CL2 濃度が減少するため、続いて他の CL2 が結晶中に取り込まれる。ZnAzMOF 中のすべてのアジド基が消費されるまで、このサイクルが繰り返され、ポリマーが生成する。重合反応の後期では、CL2 のうち 1 つのアルキニル基は Aztpdc と反応するものの、周囲のアジド基がすべて消費されているために、他方のアルキニル基が反応できない状況が生じる。このため、反応できなかったアルキニル基がポリマーの末端となる。このような反応停止過程により、重合度が特定の値に収束したと考えられた。

ZnAzMOFの結晶構造

Aztpdcの配列  
= NbO型構造

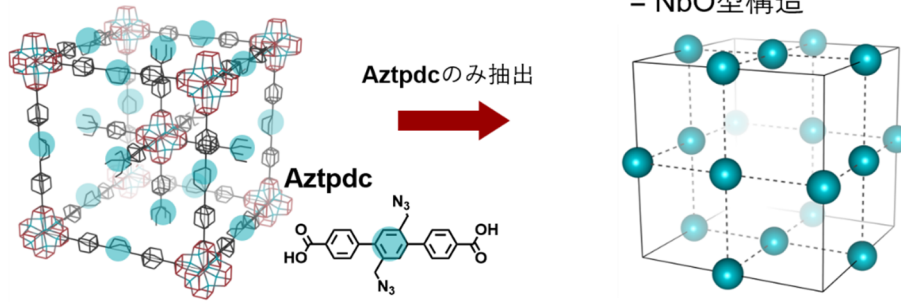


図4-12. (a) ZnAzMOFの結晶構造と(b) Aztpdcに着目した際のその構造. 青い丸はAztpdcを示す.

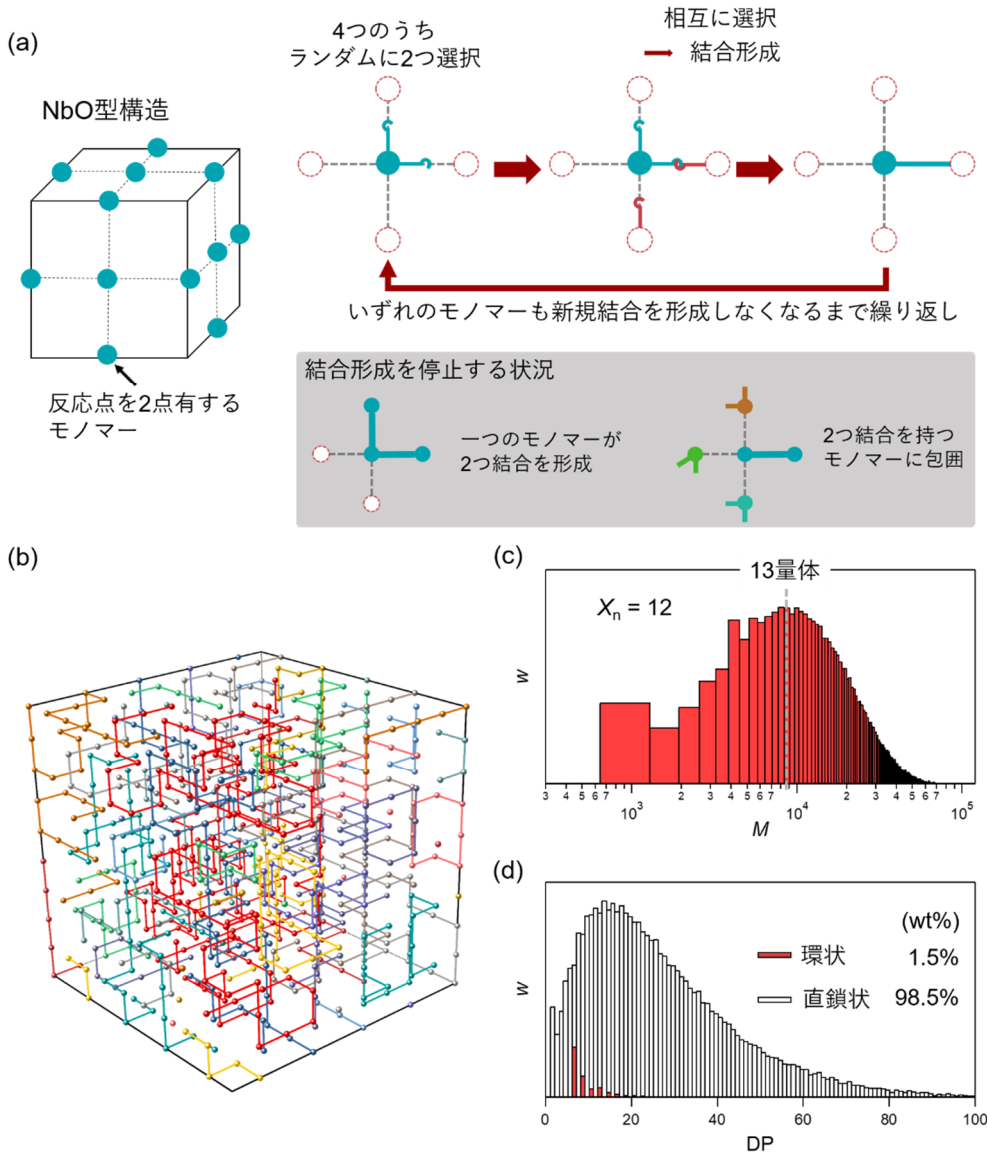


図4-13. (a) 本重合法におけるモンテカルロシミュレーションの説明. (b) 格子中で計算したポリマーの配置. (5×5×5) (c) シミュレーションから求めたポリマーの分子量の対数に対する重量. (100×100×100) (d) 直鎖状ポリマー（白）と環状ポリマー（赤）の重合度に対するそれぞれの重量.



提唱した MOF 中での本重合機構の確からしさを判断するため、結合の本数を制限したパーコレーション<sup>18,19</sup>に基づいた、次のような条件の Monte-Carlo シミュレーションを行った (図 4-13)。

(1) ZnAzMOF 中の Aztpdc の並びと同様に、モノマーが格子中に固定されている。IRMOF-15 では、Aztpdc が NbO 型構造で配列している (図 4-12)。(2) それぞれのモノマーは近傍にある 1 つまたは 2 つのモノマーを選択する。NbO 型構造では、すべてのモノマーは 4 つの近接するモノマーが存在し、この 4 つのうち 1 つまたは 2 つのモノマーを選択する。(3) 近傍の 2 つのモノマーが相互に選択しているとき、このモノマー間に"結合"を形成し、相互に選択されていない場合、選択を解除する。また、結合が形成できなくなる条件は、モノマーがすでに結合を 2 個形成しているとき、もしくは、周囲の 4 つのモノマーがすべて 2 つの結合を形成しているときの二通りである。(1)–(3) をすべてのモノマーにおいて、結合を形成できなくなるまで 100×100×100 の格子中で繰り返した後、形成されたポリマーの重合度を調べた。

モンテカルロシミュレーションより、NbO 格子中において、数平均重合度は 12 量体、ピークを中心値は 13 量体へと収束し、これは実験結果と近い値となった。この結果から、結晶中でのモノマーの配列により逐次重合の停止反応が制御できることが示唆された。格子中に固定されたモノマーが周囲の複数個のうち 1–2 個のモノマーと確率的に結合を形成するとき、重合度は発散せず、収束する。溶液重合では、ポリマーの末端が溶液中に拡散し、他の末端と反応するため、フローリーの理論に従って反応時間とともに重合度が増加する。結晶中での本重合法では、末端が拡散できず、周囲の限られた相手とのみ反応できることから、溶液中とは全く異なる挙動を示した。

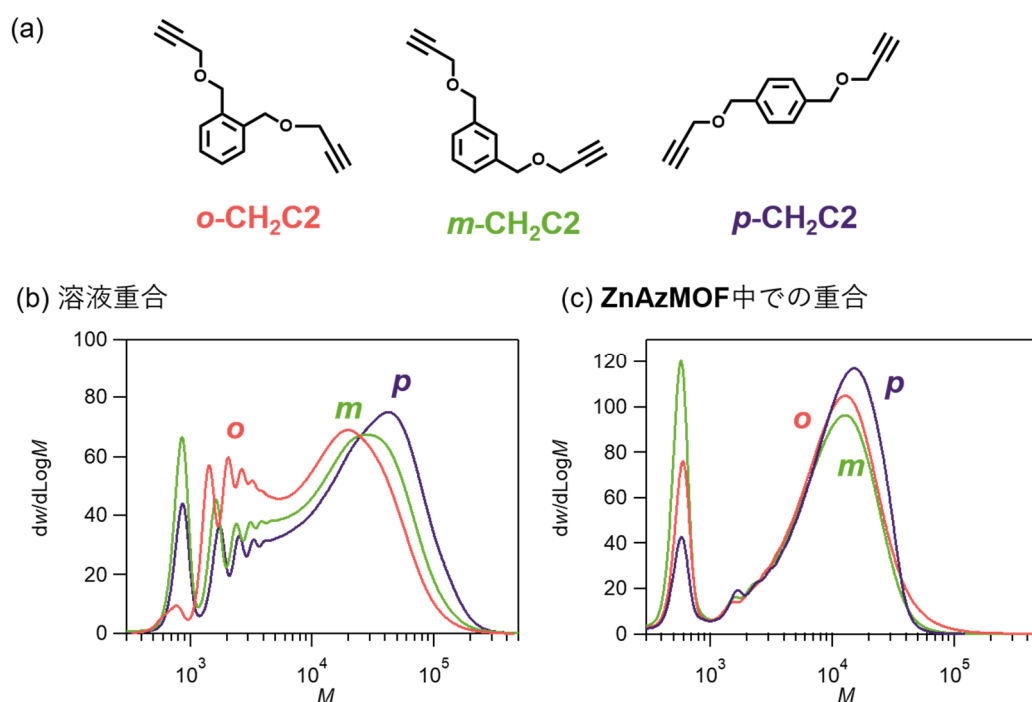


図 4-14. (a) *o*-, *m*-, *p*-CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub> の化学構造. (b) 溶液中で重合した solpolyAz(*o*-CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>), solpolyAz(*m*-CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>), solpolyAz(*p*-CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>) と (c) ZnAzMOF 中で重合した polyAz(*p*-CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>), polyAz(*m*-CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>), and polyAz(*o*-CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>) の SEC クロマトグラム. [CHCl<sub>3</sub>, 40 °C, PS standard, 1.0 mL/min, 検出器: UV (254 nm)]



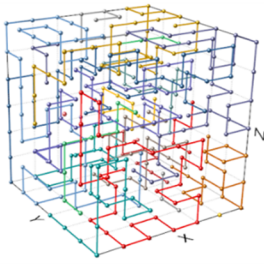
さらに、シミュレーションから本重合法の特徴が明らかとなった。一つ目は、本重合法は環状ポリマーの生成量が少ないこととモノマーの配列によって得られるポリマーの重合度が変化する点である。

シミュレーションで計算して得られたポリマー中の環状ポリマーの重量比率は非常に低く、1.5%と求められた。この結果は、重合中のポリマーが固定されているため、分子内の末端同士が隣接する状況になる確率が非常に低いためと考えられる。そこで、環状ポリマーの生成のしやすさが異なると考えられる、*o*-, *m*-, *p*-CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub> と Aztpdc の重合を溶液中 (solpolyAz(*x*-CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>)) および結晶中 (polyAz(*x*-CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>)) で行い、両者の分子量を比較した。SEC 測定より、溶液重合した試料では、solpolyAz(*o*-CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>)が *m*-および *p*-体を用いた場合と比較して、低分子量側のピークが大きく、環状ポリマーが多く生成していることが示唆された。一方で、結晶中で重合した試料では、*o*-, *m*-, *p*-のいずれの場合においても、モノマーとポリマーに由来する 2 つのピークのみが観測され、溶液重合において観測された環化体由来のオリゴマーのピークが非常に小さくなった。以上より、結晶中での重合により環状ポリマーの比率が低下するというシミュレーションの結果と一致した。また、分子量の大きい側のピークの中心値は polyAz(*o*-CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>)、polyAz(*m*-CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>)、polyAz(*p*-CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>)で近い値になり、polyAzCL<sub>2</sub> の場合 SEC の形状とも似ていた。以上の結果より、ZnAzMOF 中での重合はゲストモノマーの種類に関わらず、同様の機構で生じていることが示唆された。

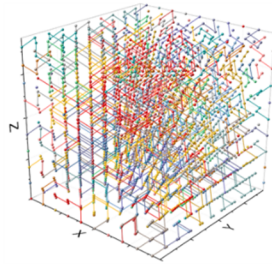
さらに、NbO 型の構造だけでなく、単純立方格子 (sc)、体心立方格子 (bcc)、面心立方格子 (fcc) の格子中で同様のシミュレーションを行うことで、モノマーの配列が分子量に与える影響を調べた。sc、bcc、fcc 格子中ではいずれも分子量は収束し、X<sub>p</sub> はそれぞれ 20、14、32 へ収束した。モノマーの配列によって反応するモノマーの数が変わるため、結合および末端が生成する確率が格子によって変化したためと考えられる。

そこで、同じ配位子 (Aztpdc) と異なる金属イオン (Zr<sup>4+</sup>, Cu<sup>2+</sup>)からなる異なる結晶構造の MOF (ZrAzMOF, CuAzMOF) を作製し、Aztpdc と CL<sub>2</sub> の重合を行った。XRD 測定より、ZrAzMOF と CuAzMOF は既報の UiO-68<sup>21</sup> および AzPL(bpy)<sup>22</sup> と同様の結晶構造であることが明らかとなった (図 4-17)。ZrAzMOF および CuAzMOF 中で重合した polyAzCL<sub>2</sub> のクロマトグラムは単峰性のピークとなり、X<sub>p</sub> はそれぞれ 5 および 13 となった。ZnAzMOF 中で重合した polyAzCL<sub>2</sub> と同様に X<sub>p</sub> は収束したものの、結晶構造によってその値は異なった。固定されたモノマーの配列によって、得られるポリマーの重合度が異なるというシミュレーションの結果とよく一致した。

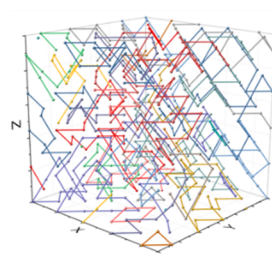
(a) sc



bcc



fcc



(b)

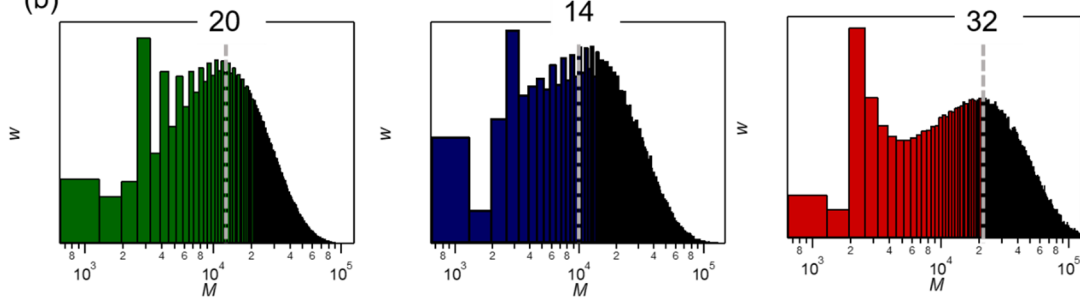


図 4-15. (a) 単純立方格子、体心立方格子、面心立方格子中で計算したポリマーの配置 ( $5 \times 5 \times 5$ ). (b) それぞれの格子中で得られるポリマーのヒストグラム. 横軸は重合度、縦軸は本数、青色は直鎖状ポリマー、黄色は環状ポリマーを示す. (c) それぞれの構造中における直鎖状および環状ポリマーの重量分率.

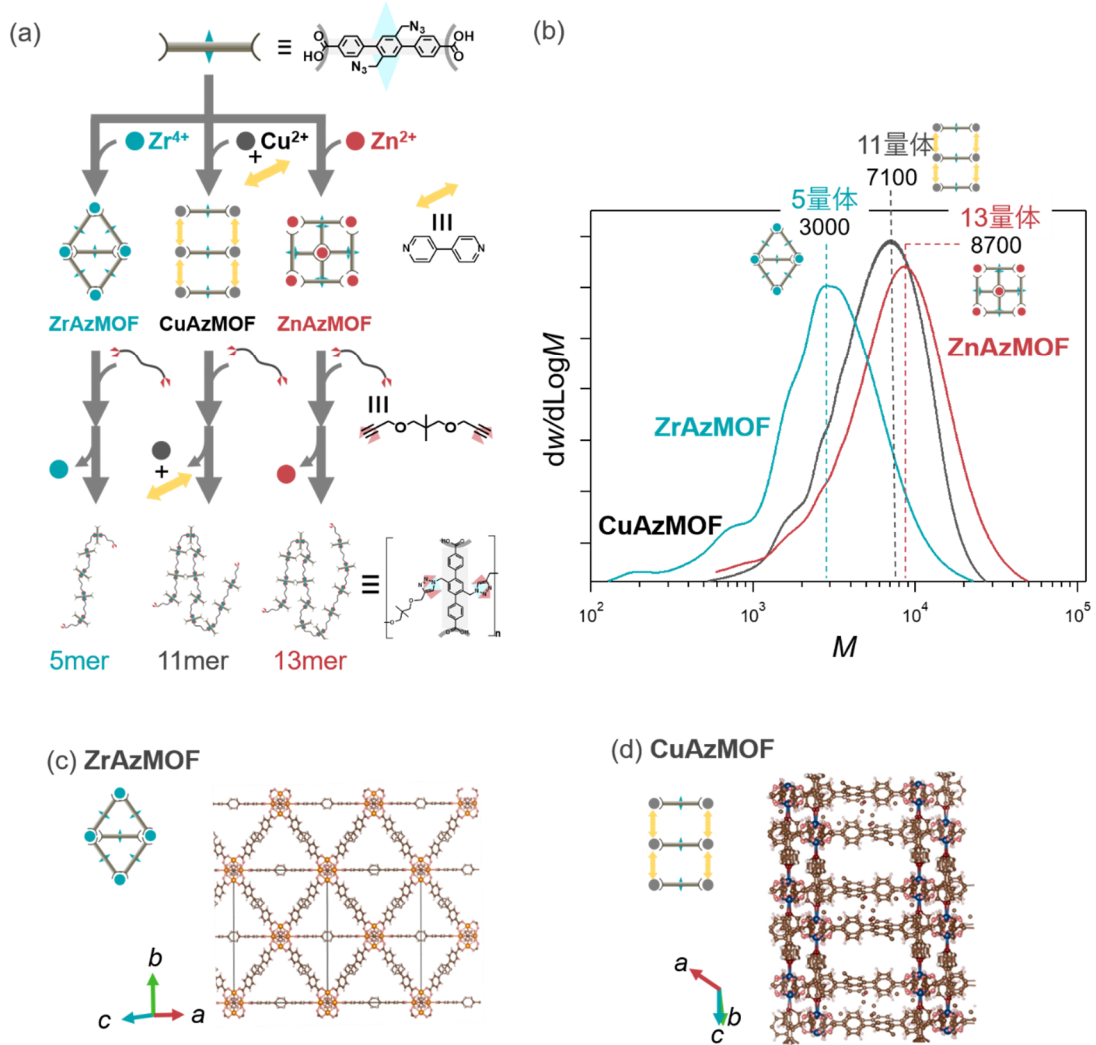


図 4-16. (a) 同じ有機配位子と異なる金属イオンから構成される MOF 中での重合のスキーム. (b) ZnAzMOF (赤), ZrAzMOF (青), CuAzMOF (灰) 中で重合したポリマーの SEC クロマトグラム. (c) ZrAzMOF および (d) CuAzMOF の結晶構造.

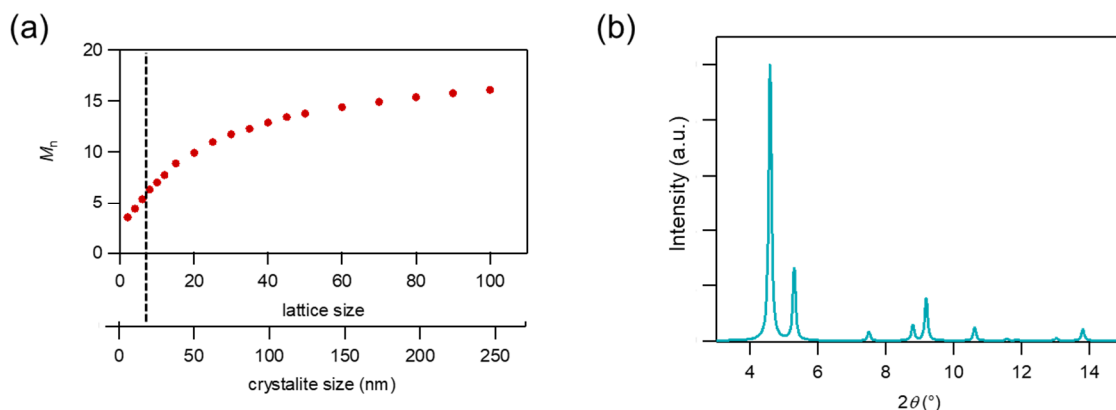


図 4-17. (a) bcc 格子中での格子のサイズに依存した数平均分子量の変化. (b) ZrAzMOF の粉末 XRD パターン.

また、ZrAzMOF 中でのポリマーの重合度が低かった要因として、結晶子サイズの影響が考えられた。モンテカルロシミュレーションより、いずれの格子中においてもこれまでの計算はすべて  $100 \times 100 \times 100$  のサイズで行っているが、計算する格子を小さくするとポリマーの分子量が低下する。ZrAzMOF の XRD パターンの半値幅より、結晶子サイズは 18 nm と求められた (図 4-18a)。ZrAzMOF 中でのモノマーの配列は bcc 構造とみなすことができ (図 4-18b)、結晶子サイズと同様のサイズでシミュレーションを行ったところ、 $X_n$  は 5.8 と求められ、実験結果と近い値となった。ZrAzMOF は結晶子サイズが十分に小さかったことから、このような結晶子サイズの効果が観測されたが、その他の 2 種類の MOF については、半値幅は十分に小さく、結晶子サイズの効果は十分に無視できる大きさであった。以上より、結晶子サイズが数十 nm 以下の場合、重合度に影響を与えることが示唆された。

#### 4-4. 結言

固定した A-A モノマーと自由な B-B モノマーを用いて、A-A/B-B 型の逐次重合を行ったところ、重合度が収束した。また、その重合度は A-A モノマーの配列に従って変化することが明らかとなった。溶液重合では、すべてのモノマーおよびポリマーは運動可能であるため、反応相手は大量の分子の中からランダムに決定される。他方、トポケミカル重合や包接重合などの固相重合では、分子の運動が著しく制限されているため、反応相手は重合反応前のモノマーの配列によって一意に決定されており、隣接するモノマー同士が反応する。本反応では、反応相手は制限されているものの、一意には決定されておらず、いくつかの隣接するモノマーの中からランダムに選択して反応相手が選択される。このような状況下では、固定された周囲のモノマーがすべて反応した場合、末端が生成するため、構造によって決定される重合度へと収束すること、および環状ポリマーが形成しにくいことが明らかとなった。本重合法は逐次重合の新しい分子量制御法であり、MOF だけではなく様々な配列の超分子中へモノマーを固定することでより幅広い分子量の高分子の合成が可能になると期待される。

## 4-5. 実験

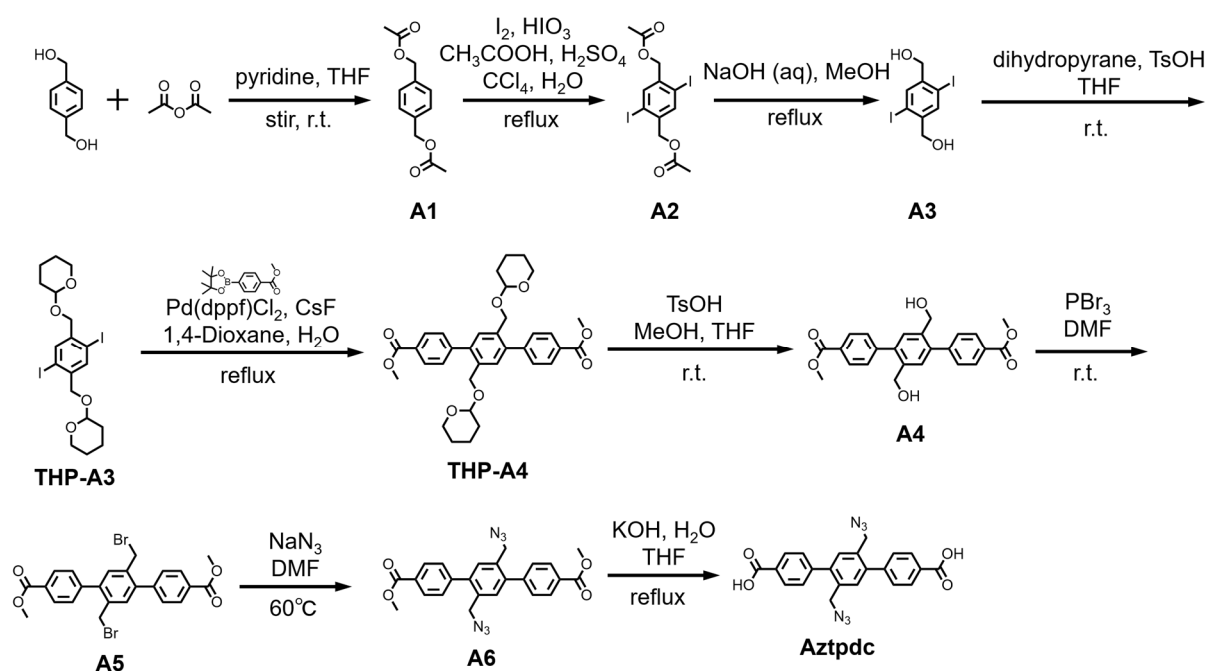
### 4-5-1. 物質および測定

試薬および溶媒はすべて市販品を購入し、言及のない限りそれ以上精製は行わなかった。臭化銅(I)は酢酸中で攪拌した後、ろ過し、メタノールで洗浄することで精製した。粉末 X 線回折測定は Bruker D8Advance の装置により、Cu K $\alpha$  線源 (40 kV, 40 mA) を用いた。<sup>1</sup>H NMR スペクトルは Bruker DRX-500 MHz の装置により、テトラメチルシラン (TMS) を内部標準として用いて測定した。FT ATR-IR スペクトルは JASCO FT/IR-4100 分光計を用いた。光学顕微鏡像は Nikon SNZ1000 立体顕微鏡にて撮影した。モンテカルロシミュレーションには、WaveMetrics Igor Pro Ver. 6.3 を用いた。

### 4-5-2. 合成

**Aztpdc** は下記のスキームに従って合成した。**A1**, **A2**, **A3**, **THP-A3**, **THP-A4**, **A4** は第 2 章と同様の手法で合成した。

スキーム 4-1. **Aztpdc** の合成経路.



### A5 の合成

A4 (7.4 g, 18 mmol) の DMF (350 mL) 溶液に窒素下、PBr<sub>3</sub> (3.8 mL, 40 mmol) をゆっくり滴下した。室温で 3 時間攪拌した後、沈殿をろ過し蒸留水とメタノールで洗浄した。減圧乾燥することで、8.8 g (91%) の A5 を灰色粉末として得た。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS standard, r.t.) δ = 3.97 (s, 6H), 4.42 (s, 4H), 7.44 (s, 2H), 7.58 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H), 8.17 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H). <sup>13</sup>C NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS standard, r.t.) δ = 30.71, 52.29, 129.06, 129.70, 129.80, 132.82, 135.69, 141.20, 143.72, 166.78. HRMS(ESI) Calcd. for C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> [M+Na]<sup>+</sup>: *m/z* 552.962. Found: *m/z* 552.964.

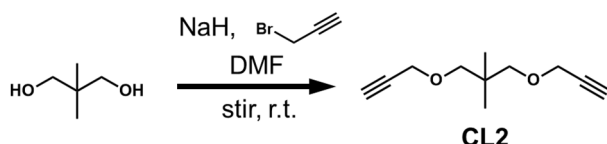
### A6 の合成

A5 (27 g, 50 mmol) の DMF (1 L) 溶液中に、窒素下で NaN<sub>3</sub> (8.3 g, 127 mmol) を加えた。60 °C で一晩攪拌した後、反応液へ蒸留水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機相は蒸留水で 3 回洗浄した後、無水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で洗浄した。溶媒を留去することで、17 g (77%) の A6 を白色粉末として得た。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS standard, r.t.) δ = 3.97 (s, 6H), 4.42 (s, 4H), 7.44 (s, 2H), 7.58 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 8.17 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H). <sup>13</sup>C NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS standard, r.t.) δ = 52.30, 52.11, 129.25, 129.71, 129.84, 131.50, 133.13, 141.05, 143.85. HRMS(ESI) Calcd. for C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub> [M+Na]<sup>+</sup>: *m/z* 479.144. Found: *m/z* 479.144.

### Aztpdc の合成

A6 (3.0 g, 6.6 mmol) を THF (42 mL) と 10% KOH aq. (14 mL) 中に溶解した後、一晩加熱還流した。室温まで放冷した後、THF 相を除去した。5% KOH aq. (30 mL) を加えたのち、THF (30 mL) で洗浄した。この水溶液に pH 1 になるまで 1 M HCl aq. を加えると、白色沈殿が生じた。沈殿をろ過し、蒸留水とメタノールで洗浄することで、2.5 g (88%) の Aztpdc 白色粉末を得た。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, TMS standard, r.t.) δ = 4.50 (s, 4H), 7.56 (s, 2H), 7.56 (d, *J* = 8.8, 4H), 8.07 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H), 13.1 (s, 2H). <sup>13</sup>C NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, TMS standard, r.t.) δ = 51.71, 129.67, 129.99, 130.58, 132.27, 133.65, 140.83, 143.88, 167.55. HRMS(ESI) Calcd. for C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub> [M-H]<sup>-</sup>: *m/z* 427.116. Found: *m/z* 427.117.

### スキーム 4-2. CL2 の合成.

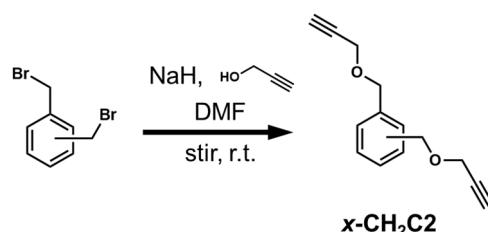


### CL2<sup>17</sup> の合成

ネオペンチルグリコール (2.5 g, 24 mmol) と水素化ナトリウム (2.4 g, 100 mmol) を窒素下 0 °C で脱水 DMF (25 mL) 中に加え、反応液を 3 時間室温で攪拌した。さらに、反応液に 0 °C で 3-ブromopropin (9.3 mL, 345 mmol) を加えた。室温で一晩攪拌した後、反応液中にメタノールを少

量加えることで反応を停止した。溶媒を留去した後、残渣をフラッシュシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、500 mg (12%) の **CL2** を黄色透明液体として得た。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS standard, r.t.) δ = 4.50 (s, 4H), 7.56 (s, 2H), 7.56 (d, *J* = 8.8, 4H), 8.07 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H), 13.1 (s, 2H).

スキーム 3. *x*-CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub> の合成.



*x*-CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub> は文献の方法<sup>20</sup>を参考に合成した。

*o*-CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub> の合成

プロパルギルアルコール (480 μL, 8.2 mmol) の脱水 DMF (30 mL) 溶液中に、窒素下 0 °C で NaH (330 mg, 8.2 mmol) を加え、室温で 3 時間攪拌した。α, α'-ジブromo-*o*-キシレン (1.0 g, 3.8 mmol) を 0 °C で反応液に加え、一晩攪拌した。蒸留水 (200 mL) を加えることで反応を停止し、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (300 mL) で抽出した。有機相を回収し、溶媒を留去した。ヘキサン / 酢酸エチル (4:1 = v/v, 200 mL) を残渣に加え、蒸留水で洗浄した。溶媒を留去したのち、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、270 mg (33%) の *o*-CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub> を無色透明液体として得た。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS standard, r.t.) δ = 2.48 (t, *J* = 2.4 Hz, 2H), 4.19 (d, *J* = 2.4 Hz, 4H), 4.70 (s, 4H), 7.30–7.33 (m, 2H), 7.34–7.41 (m, 2H).

*m*-CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub> の合成

プロパルギルアルコール (1.0 mL, 17 mmol) の脱水 DMF (60 mL) 溶液中に、窒素下 0 °C で NaH (660 mg, 16 mmol) を加え、室温で 3 時間攪拌した。α, α'-ジブromo-*m*-キシレン (2.1 g, 7.8 mmol) を 0 °C で反応液に加え、一晩攪拌した。蒸留水 (200 mL) を加えることで反応を停止し、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (300 mL) で抽出した。有機相を回収し、溶媒を留去した。ヘキサン / 酢酸エチル (4:1 = v/v, 200 mL) を残渣に加え、蒸留水で洗浄した。溶媒を留去したのち、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、1.1 g (64%) の *m*-CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub> を無色透明液体として得た。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS standard, r.t.) δ = 2.47 (t, *J* = 2.4 Hz, 2H), 4.18 (d, *J* = 2.3 Hz, 4H), 4.62 (s, 4H), 7.30–7.36 (m, 4H).

### ***p*-CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>** の合成

プロパルギルアルコール (1.0 mL, 17 mmol) の脱水 DMF (60 mL) 溶液中に、窒素下 0 °C で NaH (680 mg, 28 mmol) を加え、室温で 3 時間攪拌した。α, α'-ジブromo-*p*-キシレン (2.0 g, 7.6 mmol) を 0 °C で反応液に加え、室温で一晩攪拌した。留水 (200 mL) を加えることで反応を停止し、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (300 mL) で抽出した。有機相を回収し、溶媒を留去した。ヘキサン / 酢酸エチル (4:1 = v/v, 200 mL) を残渣に加え、蒸留水で洗浄した。溶媒を留去したのち、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、1.1 g (64%) の ***p*-CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>** を白色結晶として得た。 <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS standard, r.t.) δ = 2.47 (t, *J* = 2.4 Hz, 2H), 4.01 (d, *J* = 2.5 Hz, 4H), 4.61 (s, 4H), 7.35 (s, 4H).

### **ZnAzMOF** の合成<sup>17</sup>

Aztpdc (34 mg, 0.075 mmol) と Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (69 mg, 0.23 mmol) を 6.0 mL の *N,N*-diethylformamide (DEF) に溶解し、20 mL スクリュー管に加えた。スクリー管は 80 °C で 3 日間静置した。上清を除去し、DEF で繰り返し洗浄することで淡黄色透明の立方体結晶を得た。

### **ZnAzPMOF** の合成<sup>17</sup>

20 mL スクリュー管に 3 mL の 0.1 M **CL<sub>2</sub>** or ***x*-CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>** 溶液 (DEF) と **ZnAzMOF** (12 mg)、CuBr (2 mg) を加えた。スクリー管は 80 °C で 1 時間から 8 日間静置した。上清を除去し、DEF で繰り返し洗浄することで、淡緑色透明の立方体結晶を得た。

### **ZnAzPMOF** の分解

**ZnAzPMOF** (2.0 mg) を CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> で繰り返し洗浄した後、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> に数時間浸漬した。さらに、真空オーブン中 80 °C で 12 時間乾燥した。乾燥後の **ZnAzMOF** を 4 mL スクリュー管に入った 0.5 M D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / DMSO-*d*<sub>6</sub> (0.5 mL) に浸漬し、結晶が完全に溶解するまで室温で静置した。得られた溶液の <sup>1</sup>H NMR 測定を行った。溶液を過剰量の蒸留水中で再沈殿し、沈殿を 0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過した。沈殿は蒸留水で洗浄し、真空オーブン中 80 °C で 12 時間乾燥することで、**polyAzCL<sub>2</sub>** を白色粉末として得た。

### **polyAzCL<sub>2</sub>** のメチルエステル化

**polyAzCL<sub>2</sub>** を DMF (1.5 mL)、メタノール (0.5 mL)、トルエン (0.5 mL) 中に溶解した後、0.6 M トリメチルシリルジアゾメタン / ヘキサン溶液 (0.1 mL) を加え、室温で 12 時間静置した。酢酸 (4.0 mL) を加えたのち、水中で再沈殿により回収した。沈殿を 0.45 μm メンブレンフィルターでろ過し、乾燥することで、**polyAzCL<sub>2</sub>**-メチルエステルを白色粉末として得た。

### **ZrAzMOF** の合成<sup>17</sup>

Aztpdc (21 mg) と ZrCl<sub>4</sub> (11 mg) を 6.0 mL の *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) と 酢酸 (0.2 mL) に溶解し、20 mL スクリューバイアル管に入れた。バイアルを 120 °C で 24 時間静置した後、生成した結晶を DMF と THF で繰り返し洗浄することで、**ZrAzMOF** を白色結晶として得た。



### ZrAzPMOF<sup>17</sup> の合成

20 mL スクリューバイアル管に入った 3.0 mL の 0.1 M CL<sub>2</sub> 溶液 (DMF) に対し、ZrAzMOF (15 mg) と CuBr (1.1 mg) を加えた。バイアルは 80 °C で 7 日間静置下。上清を除去し、DMF で繰り返し洗浄することで、淡緑色結晶を得た。

### ZrAzPMOF の分解

ZrAzPMOF (7.4 mg) を CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> で繰り返し洗浄した後、ジクロロメタン中に数時間浸漬し、80 °C の真空オーブン中 12 時間乾燥した。乾燥した ZrAzPMOF を 4 mL スクリューバイアル管中の 0.5 M D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / DMSO-*d*<sub>6</sub> (0.7 mL) に加えた。バイアルは結晶が完全に溶解するまで室温で静置した。溶液は過剰量の蒸留水中に再沈殿し、沈殿を 0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過した。沈殿を水で洗浄した後、減圧乾燥により、白色粉末の polyAzCL<sub>2</sub> を得た。

### CuAzMOF の合成

Aztpdc (22 mg), 4,4'-bipyridyl (4.2 mg), Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (13 mg) を 4 mL スクリューバイアル管中の DMF (1.0 mL) と DMSO (0.1 mL) 中に溶解した。バイアルは 80 °C で 5 日間静置した。上清を除去し、DMF で繰り返し洗浄することで淡緑色結晶を得た。

### CuAzPMOF の合成

CuAzMOF と CuBr (2.3 mg) を 20 mL スクリューバイアル管中の 2 mL の 0.1 M CL<sub>2</sub> 溶液 (DMF) に加えた。バイアルは 80 °C で 7 日間静置した。上清を除去し、DMF で繰り返し洗浄することで、緑色結晶を得た。

### CuAzPMOF の分解

CuAzPMOF は CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> で繰り返し洗浄し、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中に数時間浸漬した後、真空オーブン中 80 °C で 12 時間乾燥した。乾燥後の CuAzPMOF を 4 mL スクリューバイアル管に入った 0.5 M D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / DMSO-*d*<sub>6</sub> (0.5 mL) へ加えた。結晶が完全に溶解するまで、室温で静置し、溶解後に <sup>1</sup>H NMR 測定を行った。溶液は、過剰量の蒸留水中へ加えることで再沈殿し、0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過した後、減圧乾燥することで、白色粉末の polyAzCL<sub>2</sub> を得た。

### A6 と CL<sub>2</sub> の溶液重合

A6 (36 mg, 0.08 mmol), CL<sub>2</sub> (14.6 mg, 0.08 mmol), CuBr (2.3 mg, 0.02 mmol) の DEF (2.0 mL) 分散液を窒素雰囲気下、80 °C で 30 分、1 時間、3 時間、48 時間攪拌した。反応液を過剰量の蒸留水中へ滴下することで再沈殿し、沈殿を 0.45 μm メンブレンフィルターでろ過した。沈殿を蒸留水で洗浄したのち、減圧乾燥することで、淡黄色粉末を得た。

#### A6 と $x\text{-CH}_2\text{C}_2$ の溶液重合

A6 (92 mg, 0.20 mmol),  $x\text{-CH}_2\text{C}_2$  (43 mg, 0.20 mmol), CuBr (5.0 mg, 0.03 mmol) の DEF (2.0 mL) 分散液を窒素下、60 °C で 12 時間攪拌した。反応液を過剰量の蒸留水中に再沈殿した後、沈殿を 0.45  $\mu\text{m}$  メンブレンフィルターでろ過した。沈殿を蒸留水で洗浄した後、減圧乾燥することで淡黄色粉末を得た。

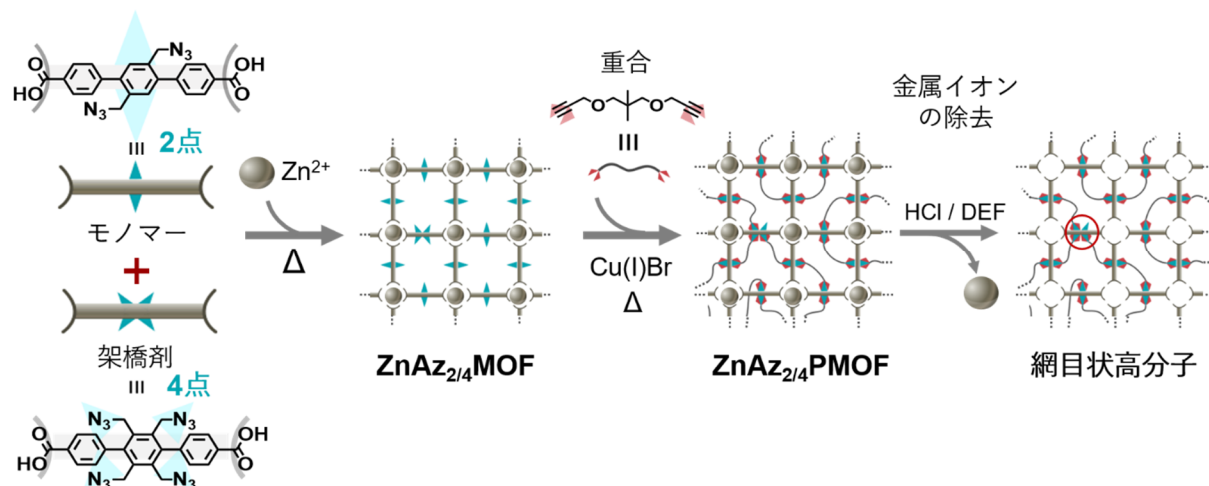
#### 4-6. 参考文献

1. Szwarc, M. 'Living' Polymers. *Nature* **1956**, *178*, 1168.
2. Aoshima, S.; Kanaoka, S. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5245.
3. Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 93.
4. Ouchi, M.; Terashima, T.; Sawamoto, M. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4963.
5. Yokozawa, T.; Ohta, Y. *Chem. Rev.* **2015**, *116*, 1950.
6. Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry* (Cornell University Press, Ithaca, 1953).
7. Matsumoto, A. *Top Curr. Chem.* **2005**, *254*, 263.
8. Matsumoto, A.; Yokoi, K.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 3147.
9. Park, I. H.; Chanthapally, A.; Zhang, Z.; Lee, S. S.; Zaworotko, J. M. J.; Vittal, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 414.
10. Miyata, M.; Lehn, J. -M. Ed. "Comprehensive supramolecular Chemistry" in *Molecular Devices and Applications of Supramolecular Chemistry* (Oxford, Oxford, ed. 10, 1996).
11. Uemura, T.; Hiramatsu, D.; Kubota, Y.; Takata, M.; Kitagawa, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4687.
12. Uemura, T.; Yanai, N.; Kitaagwa, S. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1228.
13. Mochizuki, S.; Ogiwara, N.; Takayanagi, M.; Nagaoka, M.; Kitagawa, S. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 329.
14. Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosti, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2002**, *295*, 469.
15. Tanabe, K. K.; Cohen, S. M. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 498.
16. Wang, Z.; Cohen, S. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1315.
17. Ishiwata, T.; Furukawa, Y.; Sugikawa, K.; Kokado, K.; Sada, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5427.
18. Gaunt, D. S.; Guttmann, A. J.; Whittington, S. G. *J. Phys. A.* **1979**, *12*, 75.
19. Kertesz, J.; Chakrabarti, B. K.; Duarte, J. A. M. S. *J. Phys. A.* **1982**, *15*, L13.
20. Mourer, M.; Hapiot, F.; Tilloy, S.; Monflier, E.; Menuel, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5723.
21. Schaate, A.; Roy, P.; Godt, A.; Lippke, J.; Waltz, F.; Wiebcke, M.; Behrens, P. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6643.
22. Ishiwata, T.; Kokado, K.; Sada, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2608.

## 第5章 モノマーと架橋剤の固定によるポリマーの網目構造制御

### 5-1. 要旨

高分子ゲルは複雑な構造を有し、溶媒に不溶であることから、網目構造の予測や制御および得られた構造の評価が困難である。モノマーおよび架橋剤を既知の構造中に配列した状態で重合反応を行えば、得られる網目構造をパーコレーションシミュレーションにより予測可能になると期待される。本章では、モノマーおよび架橋剤として2官能性および4官能性のモノマーをMOFの配位子として結晶中に固定し、これらを溶液中の2官能性のモノマーと反応させることで配位子同士を結合することで、共有結合性の網目構造を作製した。結晶中に含まれる架橋剤の割合 ( $r_4$ ) は任意に制御可能であり、0-100%まで様々な割合で架橋剤を含む結晶で重合することにより、ゲル化点およびそれぞれのゲル分率を求めた。結合数を制限したボンドパーコレーションシミュレーションより求めた、ゲル化に必要な  $r_4$  の臨界点およびゲル分率が実測値とよく一致したことから、本手法によりゲルの網目構造の制御に成功したことが示唆された。



## 6-2. 導入

高分子の性質は、化学構造だけではなく重合度も影響を与えるため、その制御方法が研究され、様々な方法によって確立されてきた<sup>1-4</sup>。また、高分子網目構造からなるゲルにおいても、その化学構造だけではなく網目構造も物性に影響を与える。しかし、架橋点間分子量、架橋点の空間的な配置、網目のトポロジーなど様々な点に不均一性を有することから、その複雑な網目構造の制御は未だに困難である。また、ゲルの微細な網目構造を直接観察することはできないため、網目構造の評価は、架橋剤の仕込み比や膨潤度、中性子散乱測定<sup>5</sup>などから推定するか、モデル<sup>6-10</sup>を用いて予測するしかない。

ゲルの網目構造を予測するモデルの一つにパーコレーションが知られている<sup>8-10</sup>。Staufferらは重縮合で得られるゲルの網目構造の予測に初めてパーコレーションモデルを用いた<sup>8,9</sup>。パーコレーションとはある格子中の格子点同士の結合を考えたときに、そのつながり方と性質の関連を調べる理論である。格子点同士がつながって形成された塊をクラスターと呼び、このクラスターが系の端から端まで到達した状態を「パーコレート」という。イオン電導<sup>11</sup>や強磁性体相転移<sup>12</sup>、ゲルへの相転移<sup>8-10</sup>などに用いられており、パーコレートしたときに系の端から端までの大きなネットワークとなるため、伝導性の発現や相転移が生じると考える理論である。これまでに、テトラポリエチレングリコール (PEG) ゲルにおいて、パーコレーションモデルとの一致が報告されている<sup>13-15</sup>。この研究では、末端にアミノ基または*N*-ヒドロキシスクシンイミドエステル (NHS) を反応点として有する2種類のテトラPEGプレポリマーの分散液の濃度や当量比を変化することで、ゲル中に生じる欠陥を制御しており、ゲル化する最大の欠陥の量の臨界点や欠陥が存在したときのゴム弾性がダイヤモンド格子のパーコレーションモデルから予測された値と近い結果となることが報告されている<sup>13,14</sup>。この手法はプレポリマーが分子量数千程度であり、その運動が抑えられた重なり濃度以上でのみパーコレーションモデルが適用可能である。一方、モノマーから重合してゲルを作製する場合、プレポリマーと異なり運動の自由度が高いため、分子が格子中に配列している状態を考えるパーコレーション理論とは大きな乖離があった<sup>9</sup>。

本研究では、モノマーおよび架橋剤を固定および配列し、それらの分子をつなぐことで高分子ネットワークを作製し、パーコレーションシミュレーションを用いてゲル形成の制御について予測し、実験値と比較した。重合反応には前章のシステムを利用した。具体的には、同一の反応点を2点もしくは4点有するモノマーおよび架橋剤を有機配位子として配列し、外部から導入した二官能性のモノマーによってそれらをつなぐことで高分子ネットワーク構築した。また、MOFは、同じ骨格であれば官能基が異なる多種類の有機配位子から構成されるMOFの作製も可能である<sup>16,17</sup>ことから、反応点の数の異なる配位子を含む単一の結晶を合成可能であると期待される。合成したMOFを分解することで、結晶中に含まれる架橋剤の割合も正確に求めることが可能であり、架橋剤の割合に応じて、重合反応後にはゲルが形成することが期待される。さらに、結晶中でのモノマーおよび架橋剤の配列と同様の格子中において、パーコレーションシミュレーションにより得られる網目構造を予測した。

### 5-3. 結果と考察

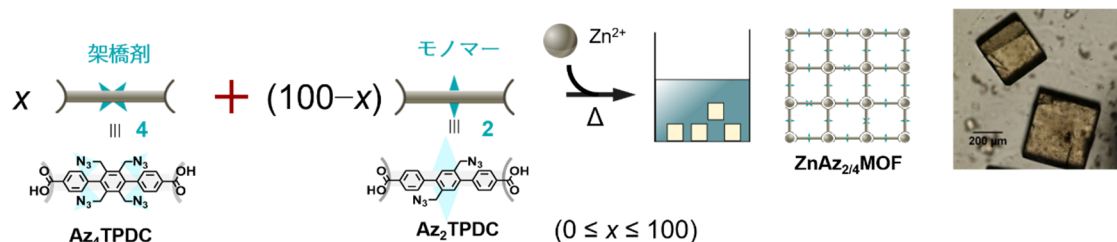


図 5-1. アジド基を 4 点 ( $\text{Az}_4\text{TPDC}$ ) および 2 点 ( $\text{Az}_2\text{tpdc}$ ) を有する  $\text{ZnAz}_{2/4}\text{MOF}$  の合成.

重合反応にはアジド-アルキンのクリック反応を用いた。まず、架橋剤およびモノマーとして、アジド基を 4 点 ( $\text{Az}_4\text{tpdc}$ ) および 2 点 ( $\text{Az}_2\text{tpdc}$ ) を有するターフェニルジカルボン酸を選択した。 $\text{Az}_4\text{tpdc}$  を 0-100%まで変化した割合で  $\text{Az}_2\text{tpdc}$  と  $\text{Az}_4\text{tpdc}$  を混合し、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  と  $N,N$ -ジエチルホルムアミド (DEF) 溶液を  $80^\circ\text{C}$  で 2 日間静置することで、直方体形状の結晶を得た ( $\text{ZnAz}_{2/4}\text{MOF}$ , 図 5-1)。得られた結晶の IR 測定より、いずれの仕込み比で作製した結晶においてもアジド基に特徴的な  $2090\text{ cm}^{-1}$  のピークが観測されたことから、結晶中へのアジド基の導入が示唆された (図 5-2a)。また XRD 測定より、いずれも同様の回折パターンを示し、IRMOF-15 型のシミュレーションパターンとよく一致したことから、IRMOF-15 型と同型の結晶構造であることが示唆された (図 5-2b)。さらに、得られた結晶を  $0.5\text{ M D}_2\text{SO}_4/\text{DMSO-}d_6$  溶液中に溶解し、 $^1\text{H NMR}$  測定により a と a' および b と b' の積分比の比較から結晶中に含まれる  $\text{Az}_4\text{tpdc}$  の割合 ( $r_4 = \text{Az}_4\text{tpdc}(\text{mol}) / \text{Az}_2\text{tpdc} + \text{Az}_4\text{tpdc}(\text{mol})$ ) を求めた (図 5-3)。0% および 100% を除く、いずれの仕込み比においても、 $r_4$  は仕込み比とほぼ比例関係にあったことから、任意の割合で  $\text{Az}_4\text{tpdc}$  を含む結晶の合成が可能であることが示唆された。

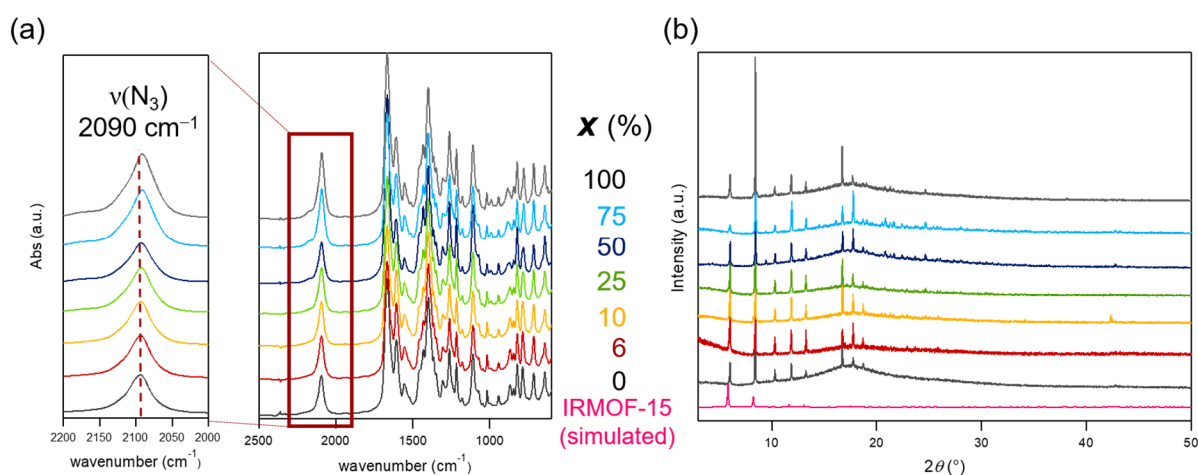


図 5-2. 仕込み比が 0 (濃灰色), 6 (赤色), 10 (黄色), 25 (緑), 50 (青色), 75 (水色), 100 (淡灰色) % の  $\text{ZnAz}_{2/4}\text{MOF}$  の (a) IR スペクトルおよび (b) XRD パターン.

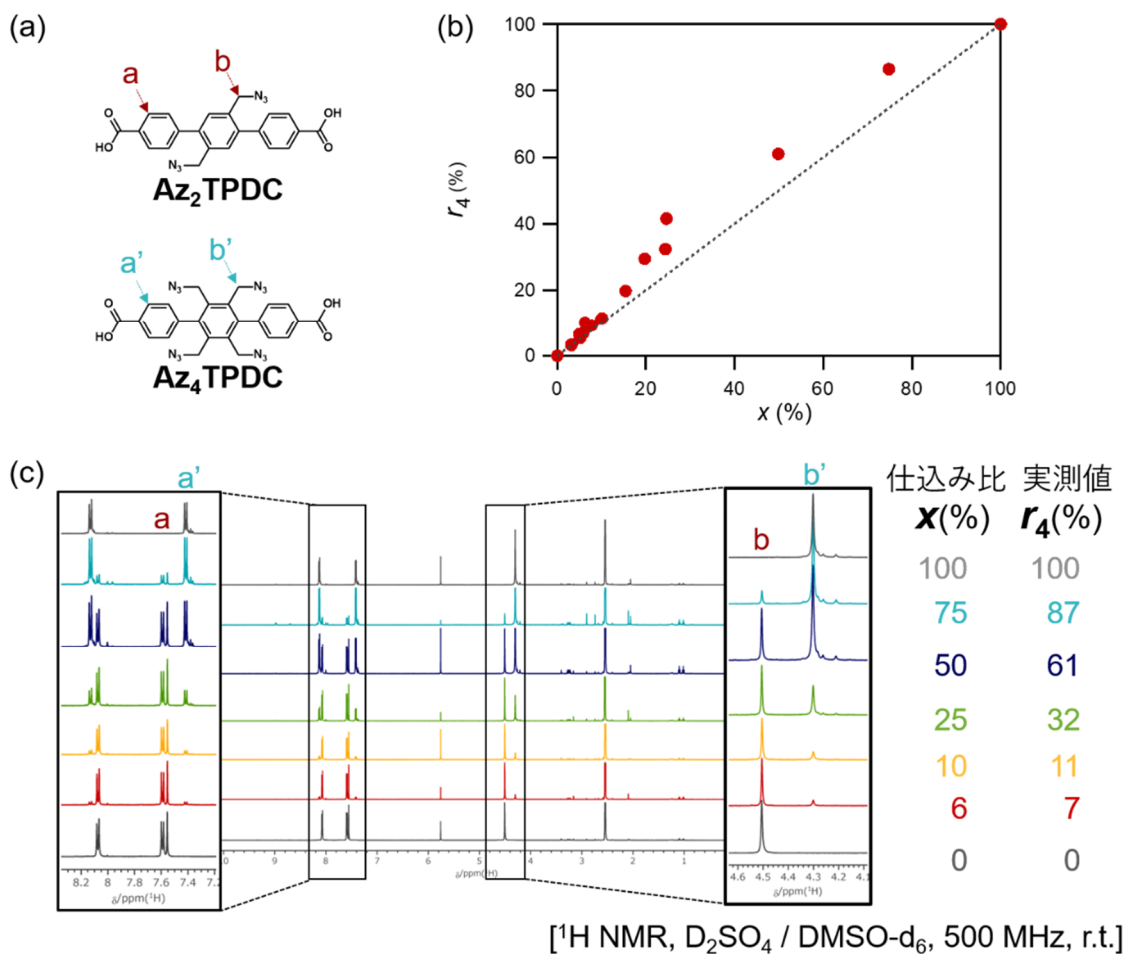


図 5-3. (a) **Az<sub>2</sub>tpdc** と **Az<sub>4</sub>tpdc** の化学構造. (b) **Az<sub>4</sub>tpdc** の仕込み比 ( $x$ ) と <sup>1</sup>H NMR 測定より求めた結晶中に含まれる割合 ( $r_4$ ) の関係. (c)  $x = 0, 6, 10, 25, 50, 75, 100\%$  の試料を D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / DMSO-*d*<sub>6</sub> 溶液中に溶解した試料の <sup>1</sup>H NMR スペクトル.

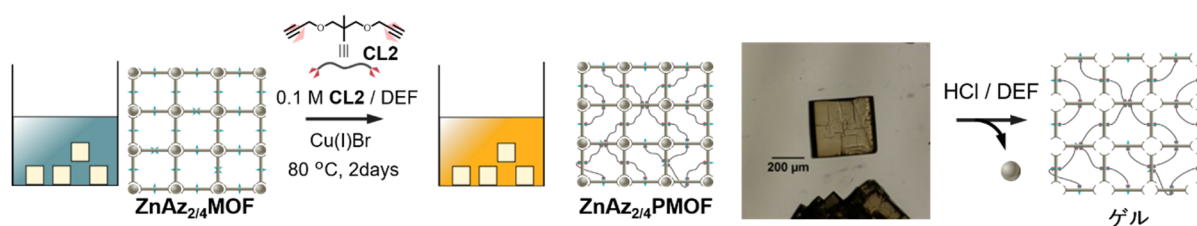


図 5-4. **ZnAz<sub>2/4</sub>MOF** の **CL2** による重合と配位結合の分解のスキーム.

続いて、プロパルギル基を 2 点有する分子 (**CL2**) を結晶の外部より導入し、結晶中の **Az<sub>2</sub>tpdc** および **Az<sub>4</sub>tpdc** と重合反応を行った (**ZnAz<sub>2/4</sub>PMOF**, 図 5-4)。IR 測定より、反応後にはアジド基に由来する 2090 cm<sup>-1</sup> のピークが消失したことから、クリック反応の進行が示唆された。**ZnAz<sub>2/4</sub>PMOF** を HCl / DEF (1:4 (v/v)) 中に浸漬したところ、0% ≤  $r_4$  ≤ 6% では結晶は溶解したのに対し、 $r_4$  ≥ 7% では結晶の形状を維持したまま膨潤の様子が観測され、ゲルの形成が確認された。 $r_4$  ≥ 7% では、結晶全体を包括する 1 つの高分子網目構造が形成されたと考えられる。また、いず

れの結晶も等方的に膨潤したことから、架橋剤である **Az4tpdc** が結晶中に均一に存在していることが示唆された。

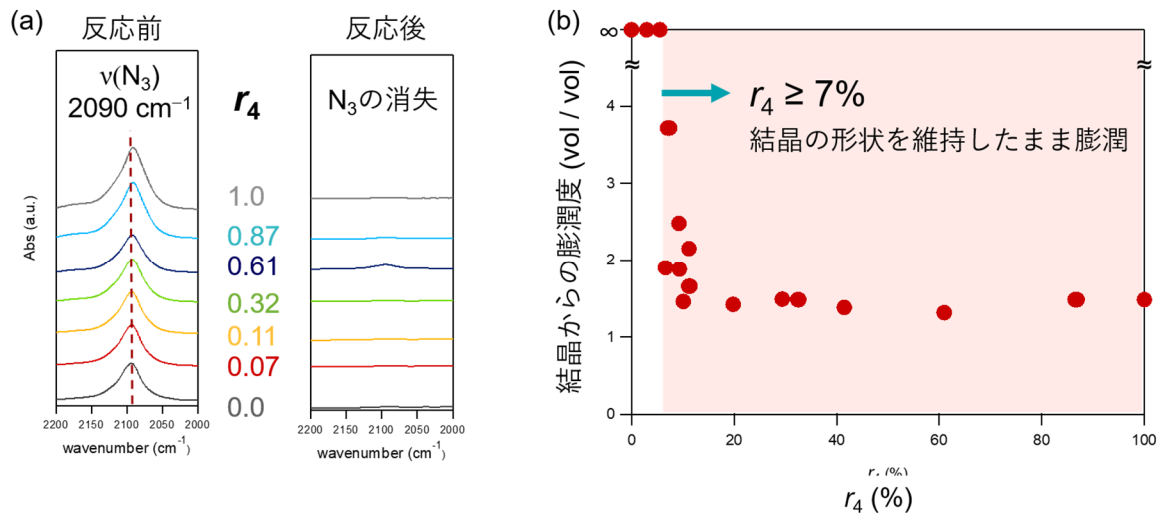


図 5-5. (a) 反応前及び反応後の  $2000\text{--}2200 \text{ cm}^{-1}$  における IR スペクトル. (b) 様々な  $r_4$  におけるゲル転化後の膨潤度. 無限大は結晶が溶解したことを示す.

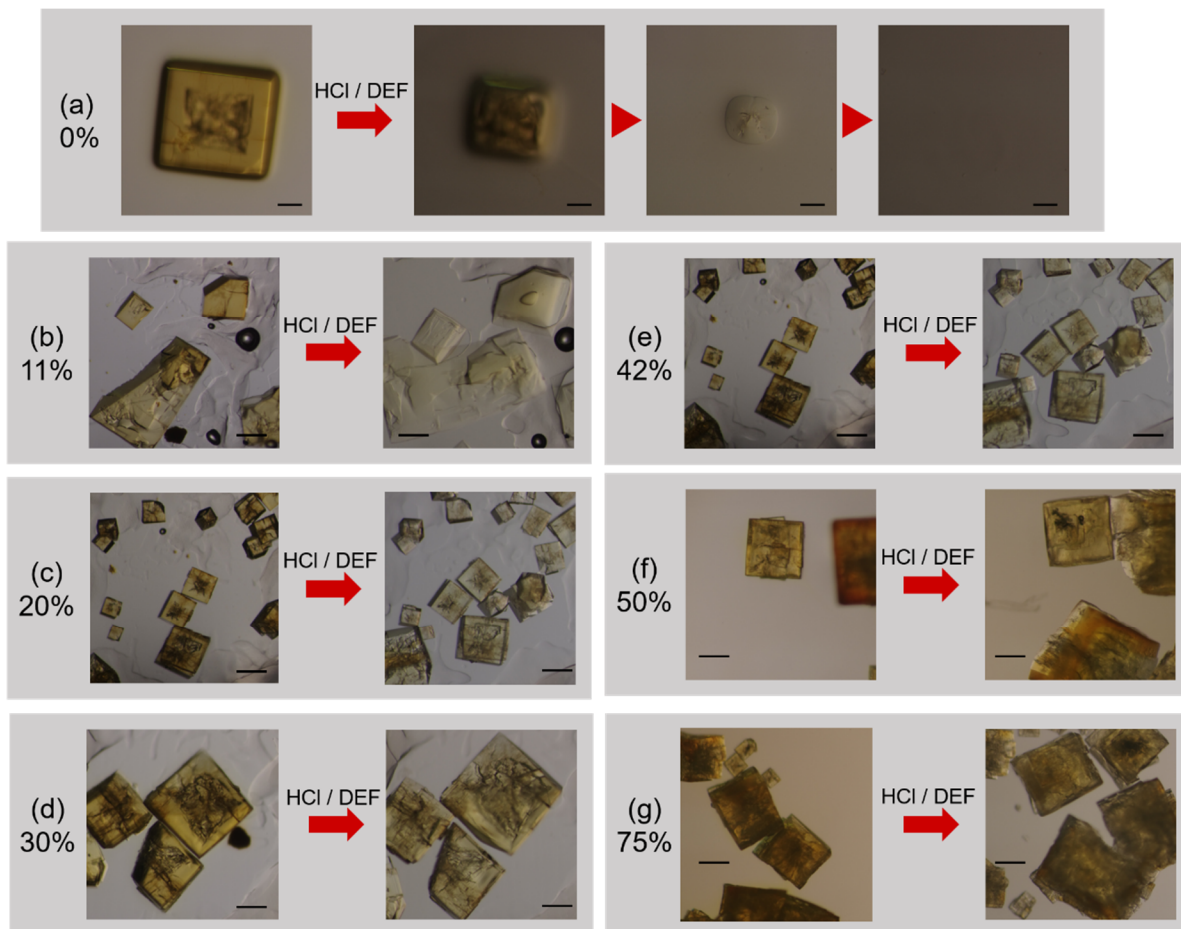


図 5-6.  $r_4 =$  (a) 0%, (b) 11%, (c) 20%, (d) 30%, (e) 42%, (f) 50%, (g) 75% における  $\text{ZnAz}_2/4\text{PMOF}$  とゲル転化後の光学顕微鏡画像. スケールバー :  $200 \mu\text{m}$ .



また、結晶中に含まれるモノマーおよび架橋剤からのゲル分率を求めた。酸性条件下で結晶の配位結合を分解した後に、溶出した配位子および金属イオンを UV-vis 吸収スペクトル測定 (図 5-7a) および ICP-AES 測定により評価 (図 5-7b) し、ゲル分率 = (結晶の重量 - 溶出した配位子 - 溶出した金属イオン) / (結晶の重量 - 溶出した金属イオン) を求めた (図 5-7c)。ゲル分率は  $r_4 \leq 20\%$  で大きく増加し、 $r_4 \geq 20\%$  で徐々に増加し、 $r_4 =$  では 80% まで達した。

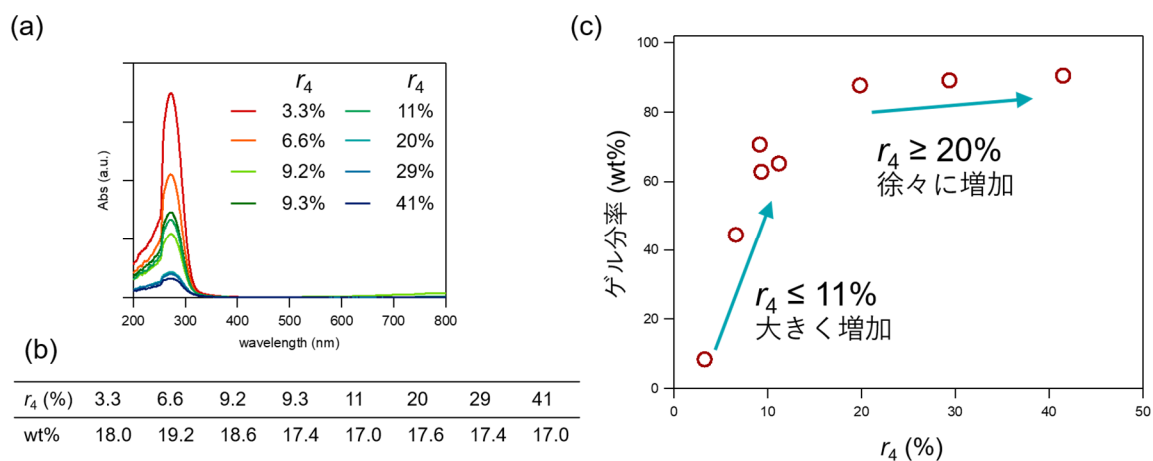


図 5-7.  $\text{ZnAz}_{2/4}\text{PMOF}$  を 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  / DMSO 溶液に浸漬した後、溶液の (a) UV-vis スペクトルおよび (b) ICP-AES 測定結果. (c)  $\text{ZnAz}_{2/4}\text{PMOF}$  から溶出した配位子および金属イオンから求めたゲル分率.

さらに、結晶中で形成される網目構造を予測するため、第4章で用いたシミュレーションを基に、結晶中でのパーコレーションシミュレーションを構築した。IRMOF-15型の結晶は、配位子の並びを考えるとNbO型の配列とみなすことができる。NbO型の構造では、すべてのモノマーにおいて、4つの隣接するモノマーが存在する。

### ZnAzMOFの結晶構造 反応点の配列：NbO型

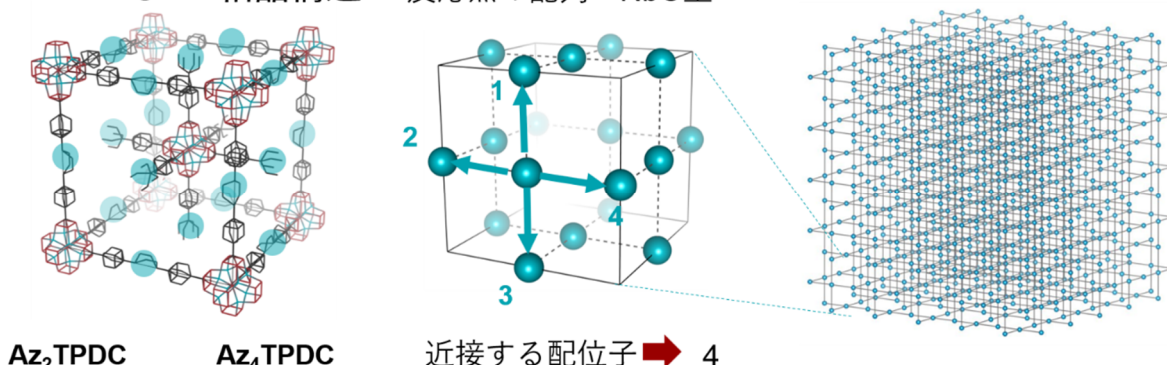


図 5-8. ZnAz<sub>2/4</sub>MOF の結晶構造. 青丸は配位子の位置を示し、配位子の配列のみの配列を考えると、NbO 型の構造とみなすことができる。

NbO 型の格子中に固定された格子点同士の反応相手を選択するパーコレーションシミュレーションを行った。シミュレーションの詳細は以下の通りである (図 5-9)。まず、50×50×50 の NbO 格子中に、任意の割合で結合を 4 本形成できる点と 2 本形成できる点をランダムに配置し、前章の手法に従い、モノマーを結合する。すべての格子点が新たな結合を形成できなくなった後、いずれかの条件に達するまでサイクルを繰り返した後、パーコレート判定および格子中に形成された最大のクラスターが総格子点中に占める割合、すなわち最大クラスターの占有率を求めた。図 5-10 に系中に生成した最大クラスターを図示した。0-100%までの  $r_4$  において、それぞれ計算することで、パーコレートが生じ始める  $r_4$  の臨界点を求めた。 $r_4=6\%$  のとき、すべての側面に到達するクラスターが生成したため、パーコレートしたと判定し、 $r_4=6\%$  を臨界点と決定した (図 5-11)。臨界点および最大クラスターの占有率は、実測値でのゲル化点およびゲル分率に相当する。また、ゲル分率は  $r_4 \leq 20\%$  で急激に増加し、 $20\% \leq r_4$  以降は徐々に増加するという傾向を示した。

実測におけるゲル化点 ( $r_4=7\%$ ) とパーコレートの臨界点 ( $r_4=6\%$ )、ゲル分率を示す曲線がよく一致したことから、MOF を用いた重合により得られるゲルの網目構造はパーコレーションシミュレーションにより予測可能であることが示唆された。

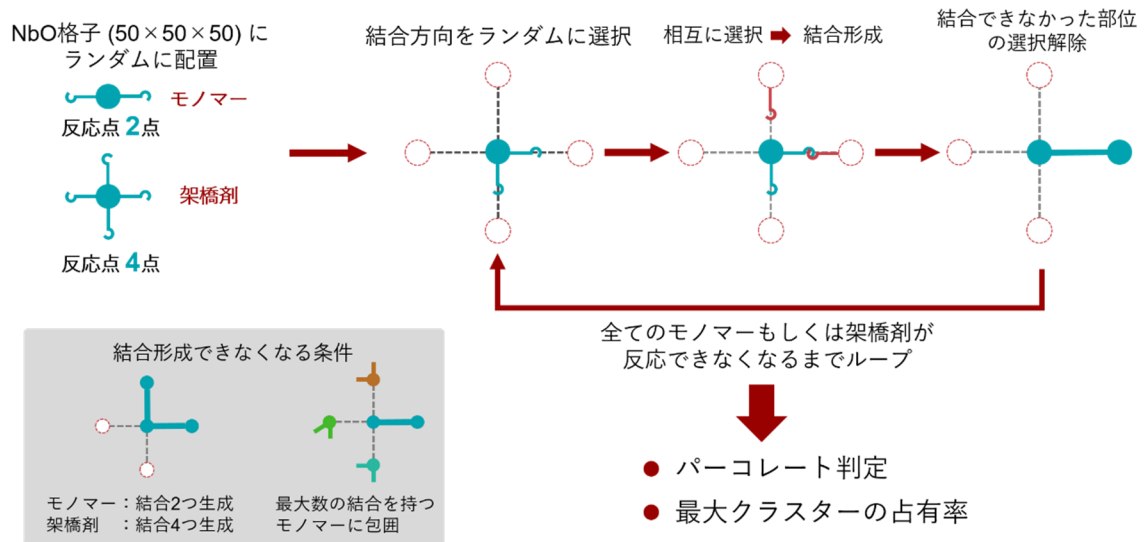


図 5-9. パーコレーションシミュレーションの手順の詳細.

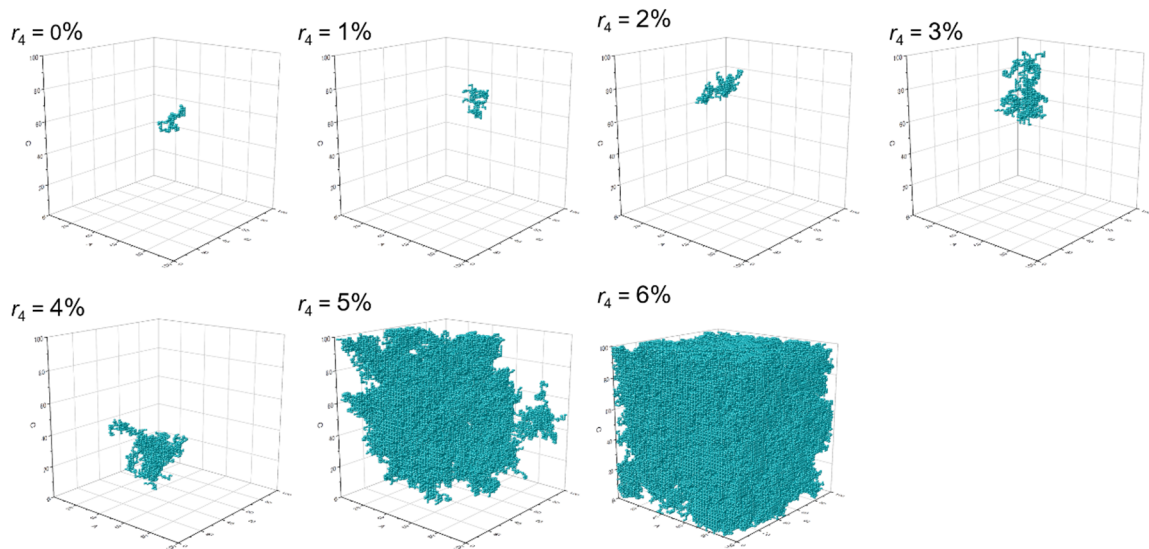


図 5-10. 50×50×50 の NbO 格子中で計算したときの、 $r_4 = 0\text{--}6\%$ における最大クラスター.  $r_4 = 6\%$ でパーコレートした.

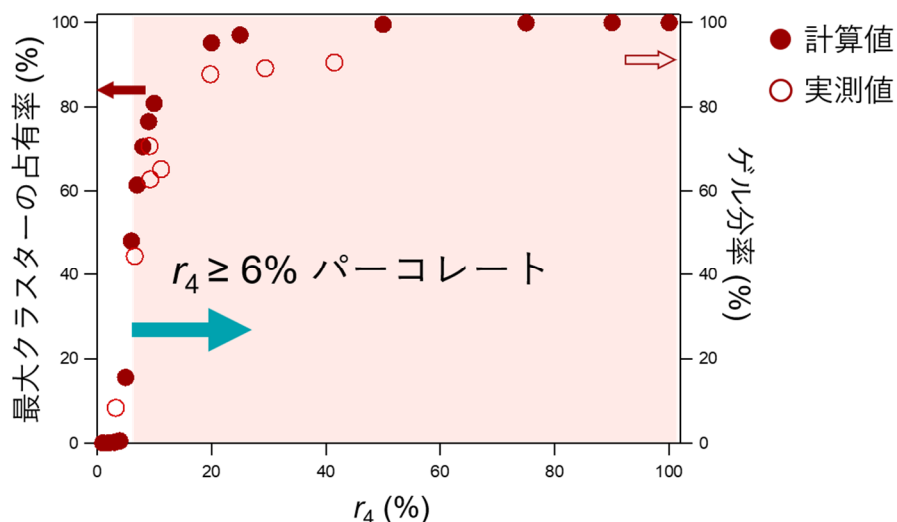


図 5-11. パーコレーションシミュレーションにより求めた最大クラスターの占有率 (左、赤丸) と実測によるゲル分率 (右、白抜き). 背景が赤色の部位 ( $r_4 \geq 6\%$ ) でパーコレートが生じた. ゲル分率およびゲル化の臨界点の実測値と計算値がよく一致した.

また、Flory はゲルの架橋点間分子量と膨潤率の間に次のような関係を見出している<sup>8</sup>。

$$\rho Q^{\frac{5}{3}} = \left(\frac{1}{2} - \chi\right) \frac{M_e}{V_1}$$

ここで、 $\rho$  はゲル中の高分子の密度、 $Q$  は膨潤度、 $\chi$  はゲルの高分子と溶媒の相溶性パラメータ、 $M_e$  は架橋点間分子量、 $V_1$  は溶媒のモル体積を表す。この式から、 $\chi$ 、 $V_1$  は高分子網目構造および溶媒に依存する定数であることから、 $\rho \times Q^{5/3}$  が  $M_e$  に比例することがわかる。

シミュレーションより求めた最大のクラスターの  $M_e$  と、実測値から求めた膨潤度およびゲル中の高分子の密度を比較した。膨潤度は、結晶を加水分解した後のゲルを一度乾燥した後、再度膨潤させた際の膨潤度を測定し、その値を用いた (図 5-12)。また、ゲル中の高分子密度は、結晶中での高分子の密度 ( $\rho_0$ ) を求め、結晶からゲル化した際の変形率で除することで求めた ( $\rho$ )。  $M_e$  に対する  $\rho Q^{5/3}$  の値をプロットしたところ、 $\rho Q^{5/3}$  が  $M_e$  に比例したことから、得られたゲルの構造とシミュレーションにより求めた構造に相関があることが示唆された (図 5-13)。

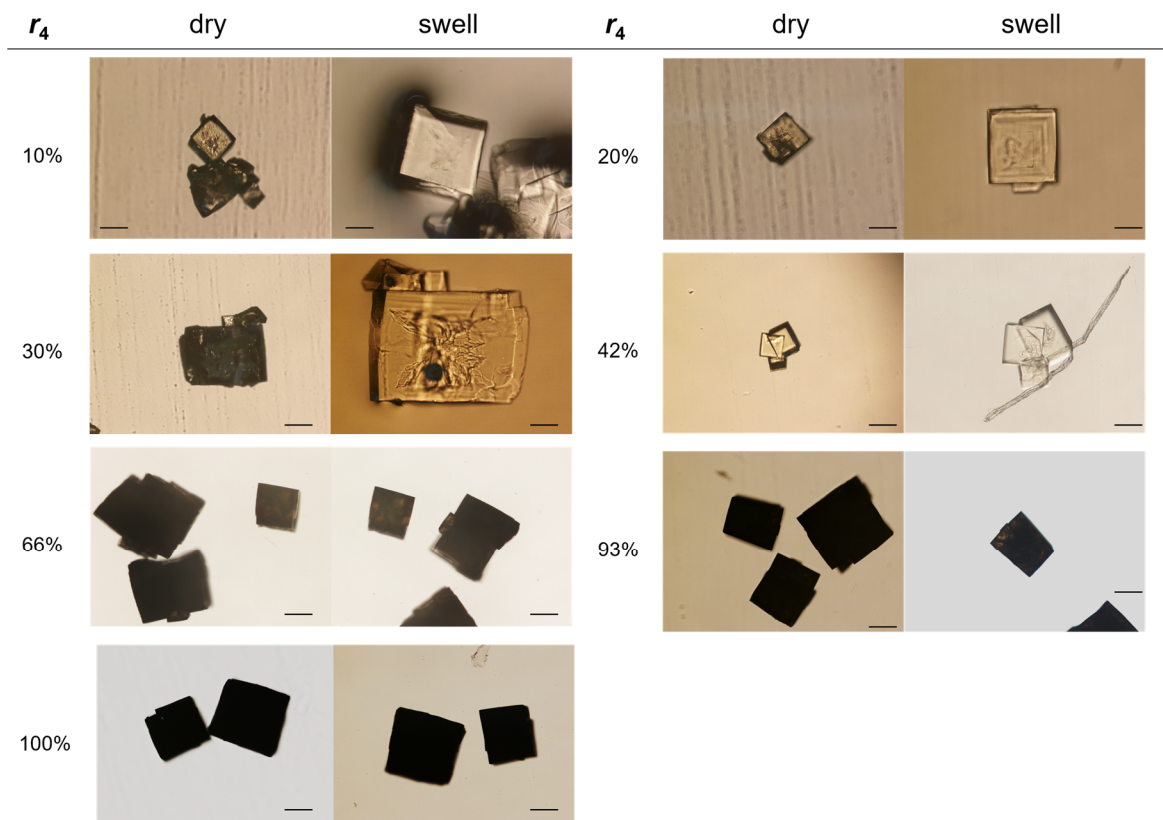


図 5-12.  $r_4 = 10, 20, 30, 42, 66, 93, 100\%$  のゲルの乾燥状態 (左) および DEF 中での膨潤状態 (右) の光学顕微鏡画像. スケールバー:  $200 \mu\text{m}$ .

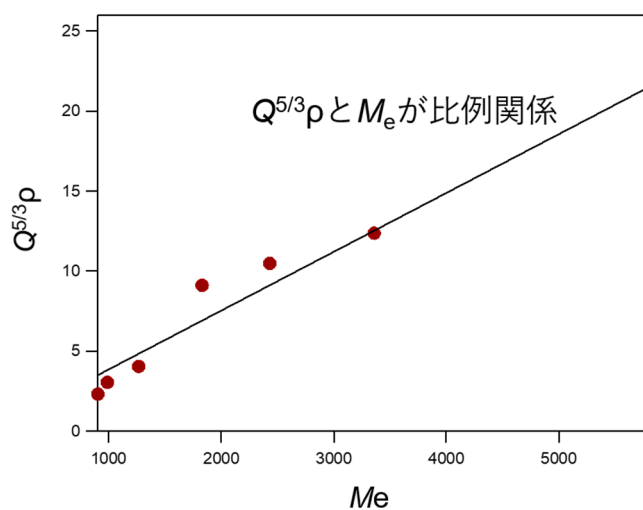


図 5-13. 実験から求めた  $\rho$  および  $Q$  とシミュレーションより求めた最大クラスター中の  $M_e$  の  $Q^{5/3}$ - $M_e$  プロット. 実線は近似直線を表す.

#### 5-4. 結言

結晶中にモノマーおよび架橋剤を固定し、それぞれの分子を異なるモノマーで結合することで、結晶中に高分子網目構造を作製した。結晶中に含まれる架橋剤の比率は任意に調節可能であり、その値を変えることで、生成する網目構造の制御を行うことに成功した。また、固定化された分子同士の結合に関するパーコレーションシミュレーションにより、ゲル化の臨界点および最大クラスターの占有率を求めたところ、実験から求めたゲル化点およびゲル分率とよく一致しゲル化反応を再現した。以上より、モノマーと架橋剤を配列した状態で重合反応を行うことで、その網目構造の制御と予測が可能になることが示唆された。同じモノマーからなるゲルの網目構造を精密に制御するための新しい手法であり、網目構造とゲルの物性に関して新たな知見が得られることが期待される。

## 5-5. 実験

### 5-5-1. 物質および測定

試薬および溶媒はすべて市販品を購入し、言及のない限りそれ以上精製は行わなかった。臭化銅(I)は酢酸中で攪拌した後、ろ過し、メタノールで洗浄することで精製した。粉末 X 線回折測定は Bruker D8Advance の装置により、Cu K $\alpha$  線源 (40 kV, 40 mA) を用いた。<sup>1</sup>H NMR スペクトルは Bruker DRX-500 MHz の装置により、テトラメチルシラン (TMS) を内部標準として用いて測定した。FT ATR-IR スペクトルは JASCO FT/IR-4100 分光計を用いた。紫外可視吸光度 (UV-vis) 測定は、JASCO V-750 分光計を用いた。光学顕微鏡像は Nikon SNZ1000 立体顕微鏡にて撮影した。誘導結合プラズマ原子発光分析 (ICP-AES) は SHIMADZU ICPE-9000 を用いて測定した。ICP-AES は北海道大学創成科学研究棟オープンファシリティの装置を用いた。パーコレーションシミュレーションには、WaveMetrics Igor Pro Ver. 6.3 を用いた。

### 5-5-2. 合成

**CL2** と **Az<sub>2</sub>tpdc** は第 4 章、**Az<sub>4</sub>tpdc** は既報<sup>20</sup>に従って合成した。

#### **ZnAz<sub>2/4</sub>MOF** の合成

硝酸亜鉛六水和物 (480 mg) を 42 mL の *N,N*-ジエチルホルムアミド (DEF) 中に溶解した。得られた溶液 12 mL 中に、**Az<sub>4</sub>tpdc** および **Az<sub>2</sub>tpdc** (合計 0.16 mmol) を溶解した後、0.45  $\mu$ m メンブレンフィルターでろ過した。ろ過後、20 mL スクリュー管に 6.0 mL ずつ加え、80 °C で 3 日間静置した。室温まで冷却後、DEF で繰り返し洗浄することで、結晶を得た。

#### **ZnAz<sub>2/4</sub>PMOF** の合成

0.1 M **CL2** / DEF 溶液 3.0 mL 中に、**ZnAz<sub>2/4</sub>MOF** (6.0 mg) および臭化銅 (1.0 mg) を加えた後、80 °C で 2 日間静置した。反応後、DEF で 3 回洗浄することで、**ZnAz<sub>2/4</sub>PMOF** を得た。

#### **ZnAz<sub>2/4</sub>MOF** の <sup>1</sup>H NMR そくてい

得られた結晶を DEF およびジクロロメタンで 3 回ずつ洗浄した。真空オーブン中、80 °C で 12 時間加熱乾燥した。乾燥後の結晶を、0.5 M D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / DMSO-*d*<sub>6</sub> 溶液中に浸漬し、室温で静置した。結晶がすべて溶解したのを確認した後、<sup>1</sup>H NMR 測定を行った。

#### **solpolyAzCL2** の合成

**Az<sub>2</sub>tpdc** (96 mg, 0.22 mmol) と **CL2** (40 mg, 0.22 mmol) を DEF 中に溶解した。臭化銅 (2.3 mg, 0.02 mmol) を加え、80 °C で 24 時間攪拌した。室温まで冷却後、蒸留水中に反応液を滴下した後、再沈殿により回収した。生成した白色沈殿をろ過により回収し蒸留水で洗浄した。真空オーブン中、80 °C で時間加熱乾燥することで、淡黄色粉末を得た。

### 5-5-3. 測定

#### UV-vis 測定による溶出した配位子の測定

**ZnAz<sub>2/4</sub>PMOF** (2.0 mg) をジクロロメタンで洗浄後、真空オーブン中 80 °C で 12 時間乾燥した。乾燥後の結晶に 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / DMSO (0.5 mL) 加え、室温で 20 時間静置した。得られた溶液を DMSO で 5 mL に希釈した (**polyAzCL2**- DMSO 溶液) 後、さらにそのうちの 1 mL を 10 mL に希釈し、UV-vis 吸収スペクトル測定を行った。また、検量線として **solpolyAzCL2** (3.16 mg) を DMSO 20 mL 中に溶解した。得られた溶液を希釈することで検量線試料を作製した。

#### ICP-AES 測定による溶出した金属イオンの測定

**polyAzCL2**-DMSO 溶液 1.0 mL を蒸留水で 25 mL にメスアップした。0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過した後、得られた溶液の ICP-AES 測定を行った。



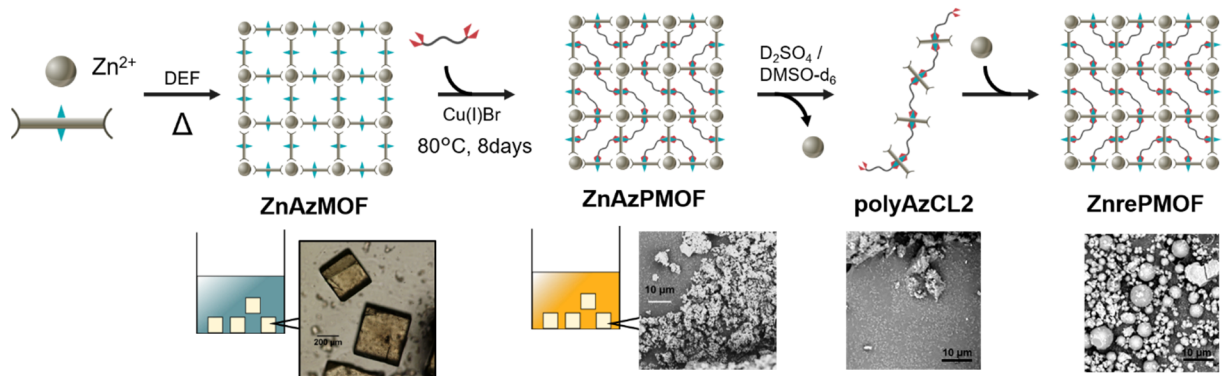
## 5-6. 参考文献

1. M. Szwarc, 'Living' Polymers. *Nature* **1956**, *178*, 1168.
2. S. Aoshima, S. Kanaoka, A Renaissance in Living Cationic Polymerization. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5245.
3. W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski, Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 93.
4. M. Ouchi, T. Terashima, M. Sawamoto, Transition Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization: Toward Perfection in Catalysis and Precision Polymer Synthesis. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4963.
5. Shibayama, M. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1.
6. Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 3083.
7. Flory, P. J. Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, **1953**.
8. Stauffer, D. *Pure Appl. Chem.* **1981**, *53*, 1479.
9. Stauffer, D. *J. Chem. Soc. Faraday Transactions 2 Mol. Chem. Phys.* **1976**, *72*, 1354.
10. Martin, J. E.; Adolf, D. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1991**, *42*, 311.
11. Inaguma, Y.; Itoh, M. *Solid State Ionics* **1996**, *86–88*, 257.
12. Mendes, J. F. F. *Rev. Mod. Phys.* **2008**, *80*, 1275.
13. Nishi, K.; Asai, H.; Fujii, K.; Han, Y.-S.; Kim, T.-H.; Sakai, T.; Shibayama, M. *Macromolecules* **2014**, *47*, 1801.
14. Sakai, T.; Katashima, T.; Matsushita, T.; Chung, U.-i. *Polym. J.* **2016**, *48*, 629.
15. Nishi, K.; Noguchi, H.; Sakai, T.; Shibayama, M. *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 184905.
16. Deng, H.; Doonan, C. J.; Furukawa, H.; Ferreira, R. B.; Towne, J.; Knobler, C. B.; Wang, B.; Yaghi, O. *M. Science*, **2010**, *327*, 846.
17. Kong, X.; Deng, H.; Yang, F.; Kim, J. Swisher, J. A.; Smit, B.; Yaghi, O. M.; Reimer, J. A. *Science*, **2013**, *341*, 882.
18. Gaunt, D. S.; Guttmann, A. J.; Whittington, S. G. *J. Phys. A.* **1979**, *12*, 75.
19. Kertesz, J.; Chakrabarti, B. K.; Duarte, J. A. M. S. *J. Phys. A.* **1982**, *15*, L13.
20. Jiang, H.-L.; Feng, D.; Liu, T.-F.; Li, J.-R.; Zhou, H.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14690.

## 第6章 高分子-MOF複合体の再構築

### 6-1. 要旨

本章では、第4章で報告した **ZnAzMOF** 中での重合により得られた高分子を再度金属イオンと配位させることで、MOFと高分子の複合体の合成に成功した。得られた構造体は、ミクロな構造は分解前の結晶と同様であるが、マクロな構造は大きさも形状も分解前とは大きく異なり、直径数  $\mu\text{m}$  の球状構造体を得られることが明らかとなった。



## 6-2. 導入

金属-有機構造体 (MOF) は、金属イオンを含む二次構造単位 (SBU) と剛直な有機配位子から構成される多孔性の物質であり、高い比表面積、多孔性、結晶性を有することからガス吸着<sup>1</sup>やガス分離<sup>2</sup>、不均一系触媒<sup>3</sup>やドラッグデリバリー<sup>4</sup>などへの応用が期待されている。また MOF は温度や水への耐久性が低いという問題があるが、近年、高分子との複合化により耐水性や耐熱性の向上が報告されており、高分子-MOF の複合材料は MOF の応用に向けて注目を集めている。MOF と高分子の複合化の手法は、MOF を合成した後、事後修飾反応により高分子と複合化する方法<sup>5-17</sup>と、配位子の重合体である高分子から MOF を合成する方法<sup>18-25</sup>に大別される。

当研究室ではこれまでに、事後修飾反応による高分子-MOF 複合材料の合成を報告している。例えば、アミノ基を有する配位子から構成された NH<sub>2</sub>-UiO-66 に対し、末端に *N*-ヒドロキシスクシンイミドエステル (NHS) を有する温度応答性の高分子を事後修飾した。さらに、温度により内包するのゲスト放出制御に成功した<sup>5</sup>。また、アジド基を 2 点有する配位子から構成した MOF に対し、多点的にアルキニル基を有する架橋剤を外部から導入し、結晶中で架橋反応を行うことで、MOF 中での高分子網目構造の作製を報告している<sup>6-9</sup>。また、二種類の配位子から構成され、その配列が異方的な結晶中において、重合反応後に結晶中の配位子を交換すると、溶媒の脱着により異方的な結晶形状の変化が生じることを見出した。この変形は、重合前の MOF では同様の配位子交換を行っても観測されず、溶媒の脱離により結晶が崩壊したことから、高分子との複合化により MOF が安定化されたと考えられる。さらに他の研究グループからも、MOF の空孔中に配列したモノマーの重合<sup>10-12</sup>、配位子中の反応点を開始点としたポリマーの重合<sup>13-14</sup>、配位子同士のトポケミカル的な重合<sup>15,16</sup>、MOF の配位子を配位子の重合体での置換<sup>17</sup>により、事後修飾反応による高分子-MOF 複合材料の合成が報告されている。

また近年、配位子の重合体であるオリゴマーや高分子を事前に作製した後、MOF を構築する方法が報告されている<sup>18-24</sup>。Cohen らは多孔性ではなくアモルファスの配位子の重合体から、多孔性で結晶性の高い三次元構造を有する polyMOF の合成を行った<sup>19-23</sup>。本手法で得られる polyMOF はモノマーの配位子から合成した MOF とはその結晶の形状や大きさが異なる。また、コモノマーの長さや柔軟性、配位子同士の連結部位が結晶化の可否や結晶のモルフォロジーが決定される。

本研究では、MOF の事後修飾反応による polyMOF の合成と分解を行った後、高分子からの polyMOF の合成を連続的に行った。まず、事後修飾により MOF 中で高分子を重合することで MOF と高分子の複合材料を合成した後 (ZnAzPMOF)、ZnAzPMOF から金属イオンを除去することでアモルファスな高分子を単離する (polyAzCL2)。さらに、polyAzCL2 を再度金属イオンと配位させることで規則的な構造を有する polyMOF の再構築 (rePMOF) を行った。本手法で合成した rePMOF は直径数  $\mu\text{m}$  の球状構造体が選択的に生成しており、MOF の新たな形状制御法としても期待される。

### 6-3. 結果と考察

重合反応にはアジド-アルキン環化付加反応を用いた。反応点としてアジド基を2点有するターフェニルジカルボン酸 (**Aztpdc**) と  $\text{Zn}^{2+}$  から MOF を構築した (**ZnAzMOF**, 図 6-1)。光学顕微鏡観察より、得られた結晶は一辺が数百  $\mu\text{m}$  の立方体形状の結晶であった。XRD 測定より、**ZnAzMOF** は IRMOF-15 型のシミュレーションパターンとよく一致したことから、同型の結晶構造であることが示唆された (図 6-2a)。IR 測定よりアジド基に特徴的な  $2090\text{ cm}^{-1}$  のピークが観測されたことから、アジド基を含むことが示唆された (図 6-2b)。

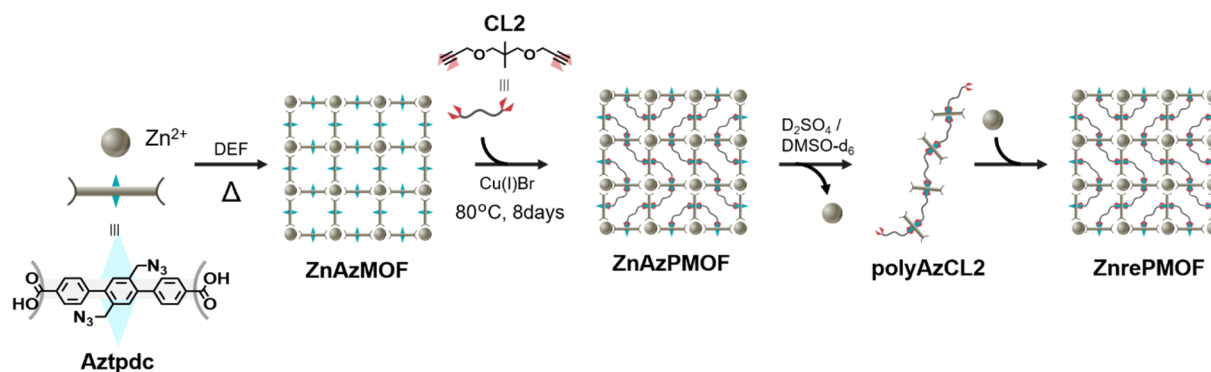


図 6-1. **ZnrePMOF** の合成方法のスキーム.  $\text{Zn}^{2+}$  と **Aztpdc** から **ZnAzMOF** の合成、**CL2** を用いた重合 (**ZnAzPMOF**)、酸性条件下での分解 (**polyAzCL2**)、続く  $\text{Zn}^{2+}$  との配位結合の再形成 (**ZnrePMOF**).

ゲストモノマーとしてプロパルギル基を2点有する分子 (**CL2**) を用いて、結晶中で逐次重合により重合反応を行った。0.1 M **CL2** / DEF 溶液中に風乾した **ZnAzMOF** 結晶を浸漬し、 $80^\circ\text{C}$  で7日間静置した (**ZnAzPMOF**)。IR 測定より、反応前に見られたアジド基に由来するピークが消失したことから、反応の進行が示唆された (図 6-2b)。

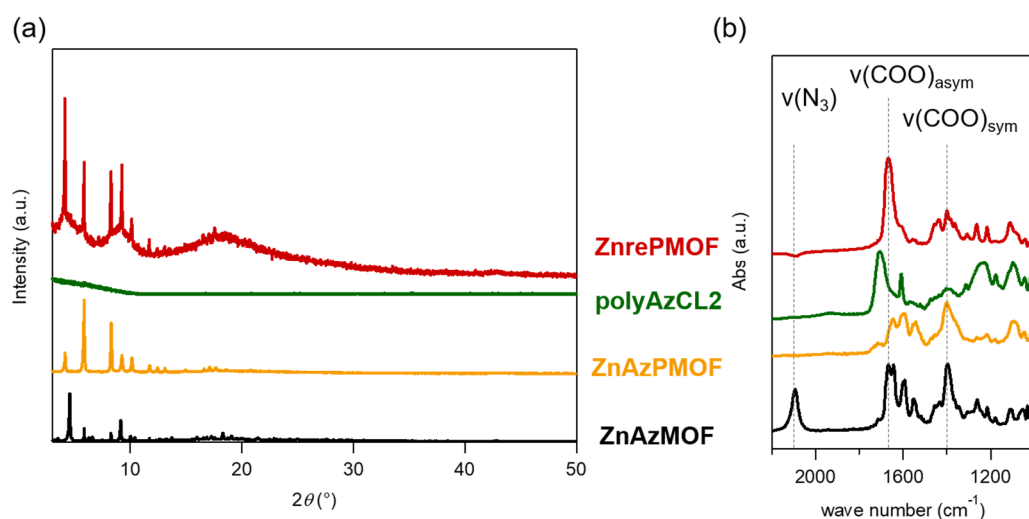


図 6-2. **ZnAzMOF**, **ZnAzPMOF**, **polyAzCL2** および **rePMOF** の (a) XRD パターンと (b) IR スペクトル.

重合後の結晶を 0.5 M D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / DMSO-*d*<sub>6</sub> 溶液中で溶解し (polyAzCL2)、<sup>1</sup>H NMR 測定を行った (図 6-3)。Aztpdc に見られたベンジル位のプロトンに由来する 4.5 ppm のピークが反応後には 5.4 ppm へと完全にシフトした。また、トリアゾール環に特徴的な 7.9ppm のピークが観測されたことから、クリック反応の進行が示唆された。

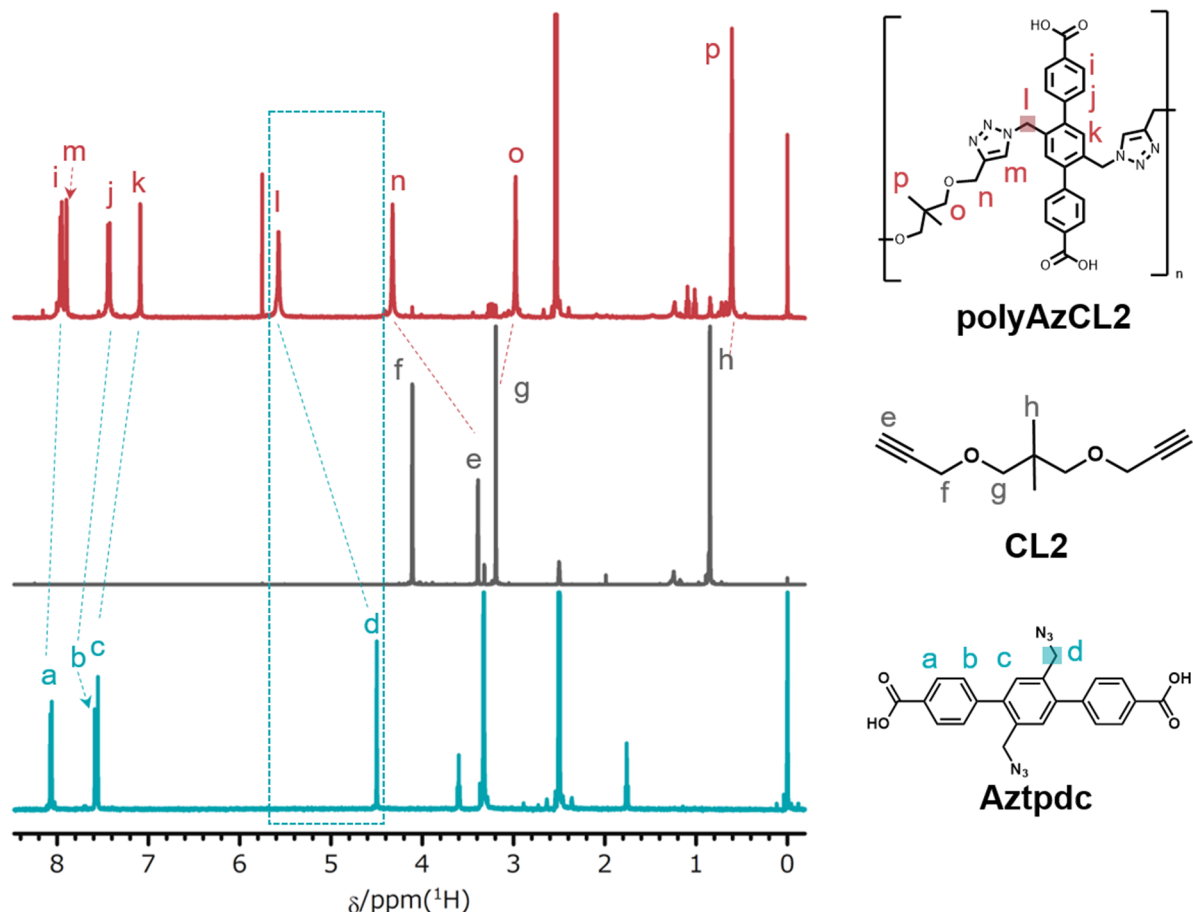


図 6-3. Aztpdc (青色), CL2 (灰色), polyAzCL2 (赤色)の <sup>1</sup>H NMR スペクトル.

polyAzCL2 を水中に再沈殿することで、ポリマーを粉末として回収した。XRD 測定より、ピークが観測されなかったことから、結晶性が消失したことが明らかとなった (図 6-2a)。X 線光電子分光 (XPS) 測定より、ZnAzMOF では Zn が観測されたが、ZnAzPMOF では Zn と Cu も観測された (図 6-4)。これは、重合反応時の触媒として存在している臭化銅に由来する Cu が金属置換もしくは吸着したと考えられる。また、酸処理後、得られた polyAzCL2 においては Zn も Cu も観測されなかった。また、IR 測定より、カルボキシレートイオンの対称伸縮および非対称伸縮に由来するピークが消失した (図 4-2)。以上の結果より、配位結合および Zn イオンおよび Cu イオンが完全に除去された高分子であることが示唆された。

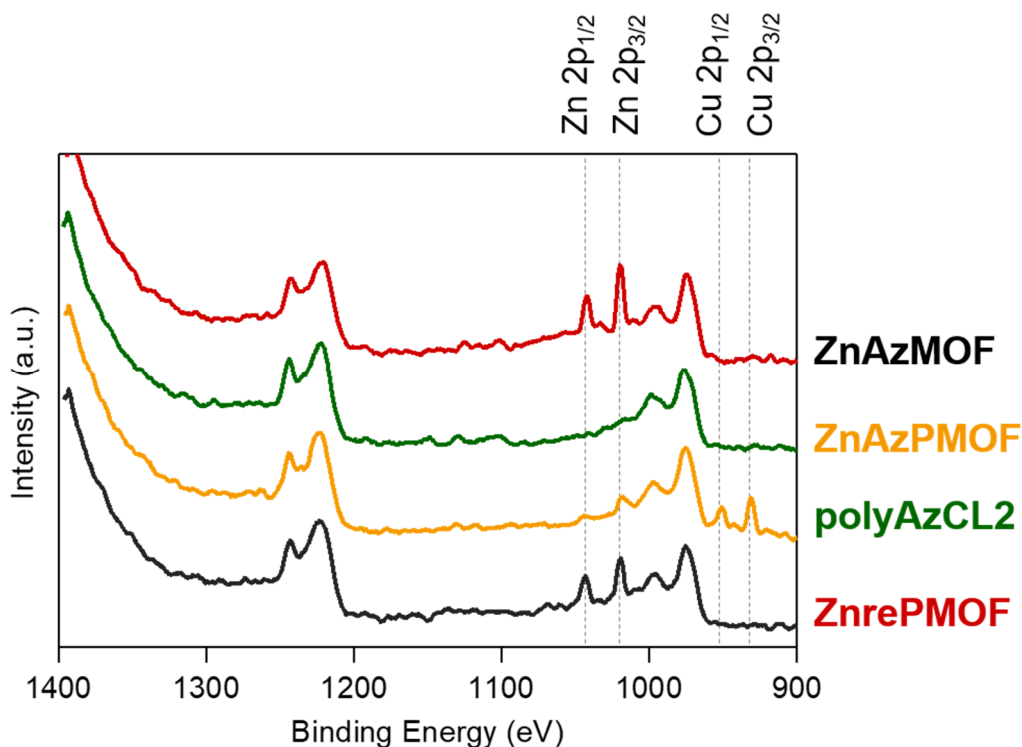


図 6-4. ZnAzMOF (黒色), ZnAzPMOF (黄色), polyAzCL2 (緑色), ZnrePMOF (赤色)の XPS スペクトル。

polyAzCL2 のカルボン酸をメチルエステル化した後に、SEC 測定を行ったところ、単峰性のピークが観測され、数平均重合度 ( $M_n$ ) 4200、重量平均分子量 ( $M_w$ ) 8000、分散度 1.9 と求められた。以上より、ZnAzMOF の結晶中での重合反応によるポリマーの生成が確認された。これは、第 4 章の結果と一致する。

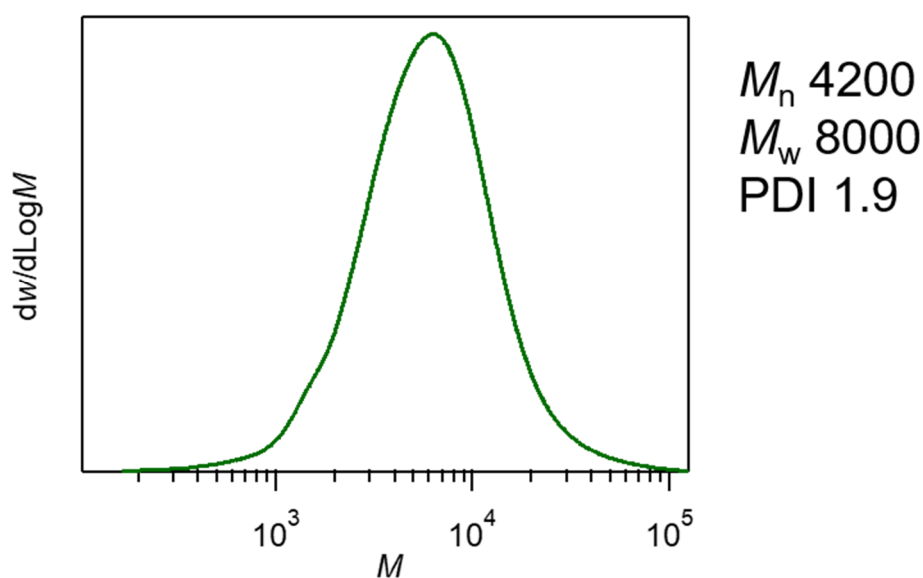


図 6-5. polyAzCL2 の SEC クロマトグラム. [CHCl<sub>3</sub>, rt., PS standard, 1.0 mL/min, 検出器: UV (254 nm)]

続いて、単離後の **polyAzCL2**、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を DEF 中に溶解し、 $80^\circ\text{C}$  で 1 日間静置することで、白色沈殿を得た (**ZnrePMOF**)。XRD 測定より、**ZnAzMOF** と同様の回折パターンが観測されたことから、もとの結晶と同様の結晶構造を有することが示唆された (図 6-2a)。**ZnrePMOF** の SEM 観察から、数百 nm から数  $\mu\text{m}$  程度の球状構造体が多数観察され、特徴的な形状を持たなかった **polyAzCL2** とは形状および大きさが変化した (図 6-6)。また、数百  $\mu\text{m}$  の大きさの結晶であった **ZnAzMOF** と比較して非常に小さい構造体を得られた。ポリマーを用いることで局所的な配位子濃度が高くなり、結晶の成長速度よりも核生成速度が増加したため、小さな構造体が生成したと考えられる。Cohen らは、ポリマーから合成した IRMOF-3 型の polyMOF において、球状の構造体の形成を報告しているが、球状体だけではなく複数の立方体形状の構造体がつながった角を有する結晶も観察あり、球状構造体はアモルファスであると考察していた。また、Gao らは PVP をモジュレータとして用いることで、数  $\mu\text{m}$  から数十  $\mu\text{m}$  球状および中空構造の IRMOF-3 の作製に成功しているが、いずれも回折パターンをほとんど示さないアモルファスに近い物質であった。本手法により、明瞭な回折パターンを有する球状の MOF の合成に初めて成功した。高分子化した配位子間の間隔が MOF を形成するのに適合していたと考えられる。

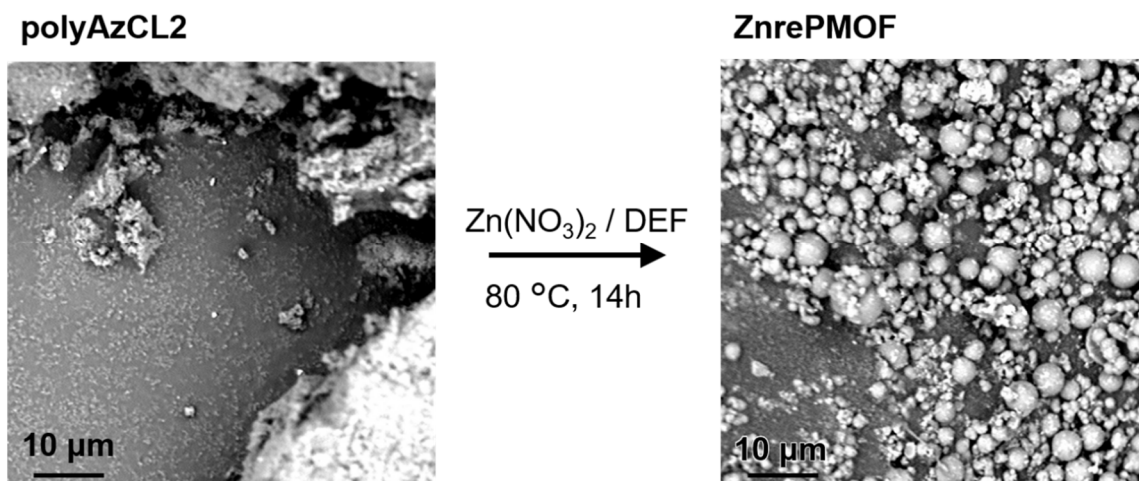


図 6-6. **polyAzCL2** (左)および **ZnrePMOF** (右)の SEM 像. スケールバーは  $10\ \mu\text{m}$  を表す.

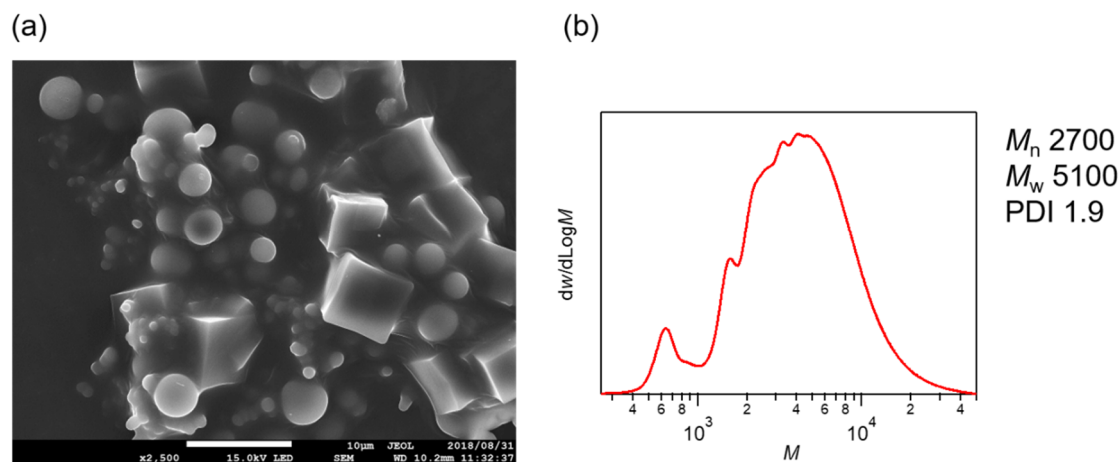


図 6-7. 溶液重合したポリマーから作製した **sol-polyZnPMOF** の (a) SEM 像および (b) SEC クロマトグラム. [ $\text{CHCl}_3$ ,  $40^\circ\text{C}$ ,  $1.0\ \text{mL}/\text{min}$ , 検出器: UV 254 nm, PS standard]

また、比較のため **Aztpdc** および **CL2** を用いて溶液重合により合成したポリマーから同様の条件で polyMOF を作製した (**sol-ZnPMOF**)。SEM 観察より、球状構造体だけではなく、立方体形状の結晶が融合した構造体が多く観察された。溶液重合にて得られたポリマーの SEC 測定より、 $M_n = 2700$ 、 $M_w = 5200$ 、 $PDI = 1.9$  と求められ、結晶中よりも重合度が低く、モノマーに由来するピークも観測されたことから、低分子量の配位子が立方体の結晶を形成していることが示唆された。

さらに、XPS 測定より、分解後には見られなかった  $Zn2p_{1/2}$  および  $Zn2p_{3/2}$  に由来するピークが観測されたことから、Zn を含むことが示唆された (図 6-5)。また ICP 測定より、**ZnrePMOF** に含まれる Zn の割合は 9.3wt% であり、**ZnAzMOF** の 10.4wt% と大きな差異がないことから、**ZnrePMOF** に含まれる金属イオンは高分子へ吸着しているのではなく、MOF 中の SBU を構成していることが示唆された。IR 測定より、カルボキシラートイオンの非対称伸縮振動と対象伸縮振動に由来するピークが再び観測されたことから、カルボキシラートイオンの配位結合の形成が示唆された (図 6-2)。以上より、**polyAzCL2** が再度  $Zn^{2+}$  と配位することで **ZnAzPMOF** と同様の結晶構造であるが、サイズや形状の異なる MOF が形成されたことが示唆された。

#### 5-4. 結言

**ZnAzMOF** 中で配位子を重合することで、MOF とポリマーの複合材料を合成した。さらに、配位結合を分解することで単離したポリマーを、再度金属イオンと配位させることに成功した。得られた構造体は、分解前と同じ結晶構造であり、ミクロな構造は同じであるが、結晶の大きさおよび形状は大きく異なり、球状の構造体を得られた。本手法は、高分子と MOF の複合化による安定性の獲得だけではなく、MOF の形状や大きさの新しい制御法としても期待される。



## 6-5. 実験

### 6-5-1. 物質および測定

試薬および溶媒はすべて市販品を購入し、言及のない限りそれ以上精製は行わなかった。臭化銅(I)は酢酸中で攪拌した後、ろ過し、メタノールで洗浄することで精製した。**CL2** および **Aztpdc** は第 2 章および第 4 章にしたがって合成した。粉末 X 線回折測定は Bruker D8Advance の装置により、Cu K $\alpha$  線源 (40 kV, 40 mA) を用いた。<sup>1</sup>H NMR スペクトルは Bruker DRX-500 MHz の装置により、テトラメチルシラン (TMS) を内部標準として用いて測定した。FT ATR-IR スペクトルは JASCO FT/IR-4100 分光計を用いた。光学顕微鏡像は Nikon SNZ1000 立体顕微鏡にて撮影した。走査型電子顕微鏡 (SEM) 像は、Phenom ProX Desktop SEM および JEOL JSM-7100F を用いて撮影した。誘導結合プラズマ原子発光分析 (ICP-AES) は SHIMADZU ICPE-9000 を用いて測定した。ICP-AES は北海道大学創成科学研究棟オープンファシリティの装置を用いた。

### 6-5-2. 合成

#### **ZnAzMOF** の合成

**Aztpdc** (34.3 mg, 80  $\mu$ mol) と硝酸亜鉛六水和物 (71.7 mg, 241  $\mu$ mol) を 6 mL の DEF に溶解し、20 mL のスクリー管中に加えて 80 °C で 2 日間静置した。析出した結晶を DEF で 3 回洗浄することで、**ZnAzMOF** を得た。

#### **ZnAzPMOF** の合成

0.1 M **CL2** / DEF 溶液 3 mL 対し、に飽和臭化銅 / DEF 溶液 150  $\mu$ L を加え、0.5  $\mu$ m メンブレンフィルターでろ過した。得られた溶液に、風乾後の **ZnAzMOF** 12.03 mg を加え、80 °C で 7 日間静置した。反応後、DEF で 3 回洗浄することで、**ZnAzPMOF** を得た。

#### **polyAzCL2** の合成と <sup>1</sup>H NMR 測定

**ZnAzPMOF** (5.00 mg) を 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / DMSO 溶液に浸漬することで、配位結合を分解した。得られた溶液を、蒸留水中に再沈殿した後、0.45  $\mu$ m メンブレンフィルターでろ過した。さらに、真空オーブン中 60 °C で 6 時間乾燥することで、**polyAzCL2** を得た。また、**polyAzCL2** は第 4 章に従って、メチルエステル化した後に SEC 測定 (CHCl<sub>3</sub>, 40 °C, PS standard) により分子量分布を求めた。

#### **rePMOF** の合成

乾燥後の **polyAzCL2** を 0.39 mL の DEF に溶解した後、Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 5.0 mg を溶解した。80 °C の恒温槽中 14 時間静置することで白色沈殿を得た。得られた沈殿は DEF で 3 回洗浄した。

## 6-6. 参考文献

1. Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2002**, *295*, 469.
2. Sato, H.; Kosaka, W.; Matsuda, R.; Hori, A.; Hijikata, Y.; Belosludov, R. V.; Sakaki, S.; Takata, M.; Kitagawa, S. *Science* **2014**, *343*, 167.
3. Lee, J.-Y.; Farha, O. K.; Roberts, J.; Scheidt, K. A.; Nguyen, S.-B. T.; Hupp, J. T. *Chem. Rev.* **2009**, *38*, 1450.
4. Horcajada, P.; Serre, C.; Vallet-Regi, M.; Sebban, M.; Taulelle, F.; Férey, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5974.
5. Nagata, T.; Kokado, K.; Sada, K.; *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 8614.
6. Ishiwata, T.; Furukawa, Y.; Sugikawa, K.; Kokado, K.; Sada, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5427.
7. Furukawa, Y.; Ishiwata, T.; Sugikawa, K.; Kokado, K.; Sada, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10566.
8. Ishiwata, T.; Kokado, K.; Sada, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2608.
9. Kokado, K.; Ishiwata, T.; Anan, S.; Sada, K. *Polymer Journal* **2017**, *49*, 685.
10. Uemura, T.; Hiramatsu, D.; Kubota, Y.; Takata, M.; Kitagawa, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4987.
11. Mochizuki, S.; Ogiwara, N.; Takayanagi, M.; Nagaoka, M.; Kitagawa, S.; Uemura, T. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 329.
12. Distefano, G.; Suzuki, H.; Tsujimoto, M.; Isoda, S.; Bracco, S.; Comotti, A.; Sozzani, P.; Uemura, T.; Kitagawa, S. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 335.
13. McDonald, K. A.; Feldblyum, J. I.; Koh, K.; Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11994.
14. Zhang, Y.; Feng, X.; Li, H.; Zhao, J.; Wang, S.; Wang, L.; Wang, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *127*, 4333.
15. Wang, Z.; Blaszczyk, A.; Fuhr, O.; Heissler, S.; Wöll, C.; Mayor, M. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14442.
16. Fujiwara, Y.; Kadota, K.; Nagarkar, S. S.; Tabori, N.; Kitagawa, S.; Horike, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13876.
17. Pastore, V. J.; Cook, T. R.; Rzyayev, J. *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 8639.
18. Allen, C. A.; Cohen, S. M. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 7014.
19. Zhang, Z.; Nguyen, H. T. H.; Miller, S. A.; Cohen, S. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6152.
20. Zhang, Z.; Nguyen, H. T. H.; Miller, S. A.; Ploskonka, A. M.; DeCoste, J. B.; Cohen, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 920.
21. Schukraft, G. E. M.; Ayala, Jr. S.; Dick, B. L.; Cohen, S. M. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 10684.
22. Ayala, Jr. S.; Zhang, Z.; Cohen, S. M. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 3058.

23. Palomba, J. Am.; Ayala, Jr. S.; Cohen, S. M. *Isr. J. Chem.* **2018**, *58*, 1123.
24. Johnson, J. A.; MacLeod, M. J. *Polym. Chem.* **2018**, *8*, 4488.
25. Li, D.; Wang, H.; Zhang, X.; Sun, H.; Dai, X.; Yang, Y.; Ran, L.; Li, X.; Ma, X.; Gao, D. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 5856.

## 第7章 結言

MOFの規則的な配列と細孔を利用した高分子合成法の開発を目指し、研究を行った。第2章および第3章では、新しい重合系の開発を目指し、ウレタン形成による事後修飾反応、ラジカル重合の重合点の導入を行った。残念ながら、これらの系では高分子合成に展開できなかったものの、MOFを用いた新しい事後修飾反応の開発に成功した。第4章、第5章では、これまでに当研究室で進められてきたアジド-アルキンクリック反応を用いた重合反応を行い、直鎖状ポリマーと三次元網目ポリマーの合成およびモンテカルロシミュレーションによる生成物の予測に成功した。第6章では、第4章で合成したポリマーを用いて、再度金属イオンに配位させることで高分子-MOF複合体の合成を行った。

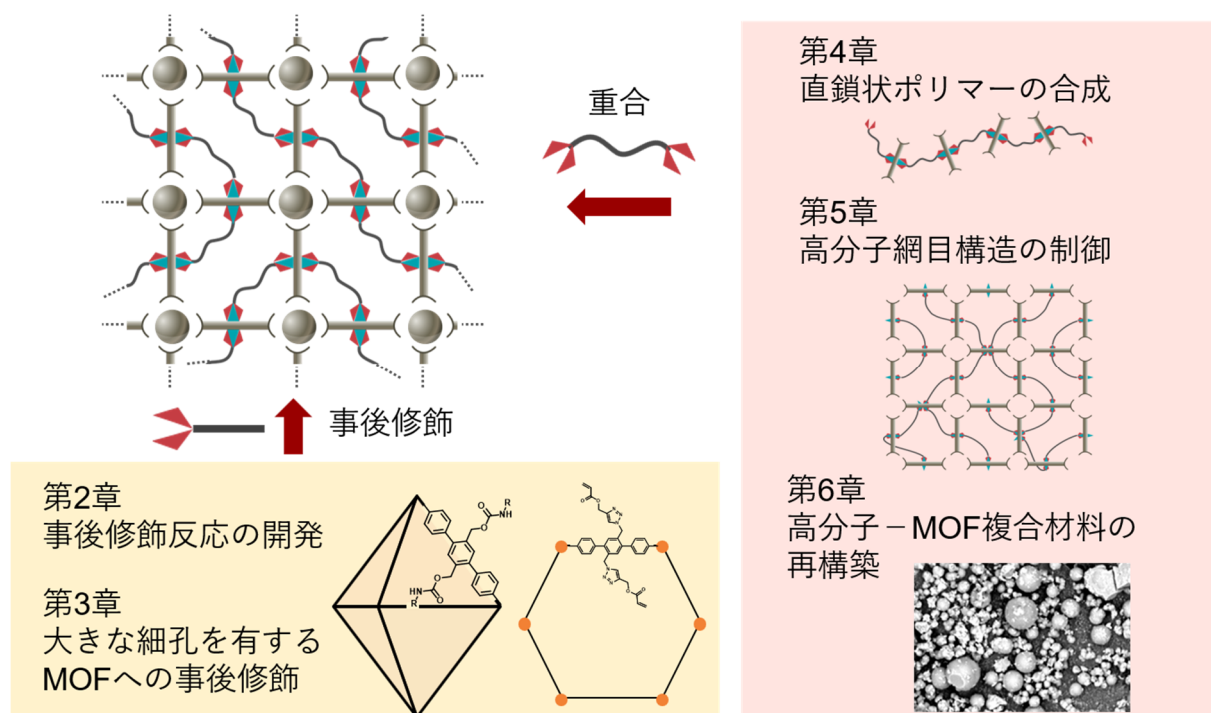


図7-1. 本論文の概要.

溶液中ではすべてのモノマー同士が運動可能であるため、反応性に違いがなければ、すべてのモノマー同士で反応する可能性がある。特に、モノマーとポリマーの反応性に差がない逐次重合では、ランダムに反応する。他方で、包接重合やトポケミカル重合などの結晶重合では、反応に関与するモノマーがすべて固定・配列された状態で重合が進行する。反応可能な距離にモノマーが固定されている場合、結晶中で重合反応が進行する。モノマーは固定されているため自由度が低く、反応する相手は隣接するモノマーに限定されている。

本研究では、多孔性結晶中に固定されたモノマー (A-A モノマー) と自由に運動可能なモノマー (B-B モノマー) の二種類のモノマーを用いて結晶中で重合反応を行った。固相重合であるため、溶液重合とは異なり反応相手が制限されている。しかし、B-B モノマーが自由に運動可能であるため、従来の結晶重合のように反応相手が一意に決定されておらず、複数に制限された中から選択して重合反応が進行する。固定されたモノマー同士の反応相手に関するモンテカルロシミュレーションを行ったところ、このような状況下では特定の分子量に収束し、反応率が 100%であっても重合度は上昇しないことが明らかとなった。さらに、本手法を用いることで、シミュレーションにより得られる直鎖状および三次元網目高分子の重合度や構造が予測可能であることが示唆された。固定したモノマーと非固定のモノマーの重合は、これまでのどの重合系とも異なる新しい概念であり、新たな高分子の重合制御法として期待される。

第 2 章では、MOF への事後修飾反応の開発を行った。多くの反応が報告されているが、これまでアミノ基やアジド基に対する反応が多く、ヒドロキシ基を有する配位子からの MOF の合成やその事後修飾反応は報告例が少ない。ウレタン化反応による MOF への事後修飾反応の開発を行ったところ、有機スズ触媒や第三級アミン触媒を用いてブチルイソシアネートの修飾条件の検討を行ったところ、ジブチルスズジラウリン酸を用いたときに修飾率が最大で 70%まで達することが明らかとなった。また、脂肪族、ベンジル、フェニルイソシアネートおよびフェニルイソチオシアネートの修飾に成功した。

第 3 章では、アジド基 (MgAz-74) およびヒドロキシメチル基 (Mghyd-74) を有する IRMOF-74-III 型の MOF を合成し、その事後修飾反応を行った。MgAz-74 に対し、プロパルギルアクリル酸を修飾したところ、反応率は 94%であった。また、ガス吸着測定より、反応後は細孔径、BET 表面積および全細孔体積は減少したものの、580 m<sup>2</sup>/g の大きな BET 表面積と求められ、多孔性を維持していることが明らかとなった。

第 4 章では、A-A/B-B モノマーの逐次重合制御を行った。系中に B-B モノマーが超過剰量存在していても重合反応は進行し、IRMOF-15 型の MOF 中では、13 量体のポリマーが選択的に得られることが明らかとなった。また、異なる結晶構造の MOF 中では得られるポリマーの重合度が変化することが、実験およびシミュレーションより明らかとなった。さらに、本系ではモノマーおよびポリマーが固定された状態で重合が進行するため、分子内環化が生じにくく、環状ポリマーの生成が抑制されることが明らかとなった。

第 5 章では、反応点を 2 点有するモノマーおよび反応点を 4 点有する架橋剤を MOF 中に固定したまま、外部から導入した B-B モノマーで重合を行うことで、パーコレーションシミュレーションに近い状況下で、高分子網目構造の合成を行った。反応点を 4 点有するモノマーの割合 ( $r_4$ ) が低い条件では、重合反応後に結晶を分解すると溶解したが、 $r_4 \geq 7\%$  以上では結晶の形状を保ったままゲル化が生じた。また、用いた結晶と同様の結晶構造中で行ったパーコレーションシミュレーションより、 $r_4 \geq 6\%$  でパーコレートが生じることが明らかとなった。また、各濃度でのゲル

分率も実測値とよく一致したことから、本手法により三次元網目状高分子が制御できることが示唆された。

第 6 章では、第 4 章と同様の手法でポリマーを MOF 中にて重合し、再度金属イオンと配位させることで高分子-MOF 複合材料を合成した。得られた複合体は、重合前の MOF と同様の結晶構造を示したが、結晶の形状は大きく異なり、直径数  $\mu\text{m}$  の球状構造体が生成した。これまで、結晶性を維持した球状の MOF の合成の報告はなく、本手法は結晶の形状制御手法としても有用であることが示唆された。

## 本論文に関わる出版物一覧

### 第 2 章

Anan, S.; Kokado, K.; Sada, K. *Chem. Lett.* in press.

### 第 3 章

### 第 4 章

Anan, S.; Mochizuki, Y.; Kokado, K.; Sada, K. under revision.

### 第 5 章

Anan, S.; Kokado, K.; Sada, K. to be submitted.

### 第 6 章

Anan, S.; Kokado, K.; Sada, K. to be submitted.

## 本論文に含まれない出版物一覧

Ohkoshi, S.; Namai, A.; Yamaoka, T.; Yoshikiyo, M.; Imoto, K.; Nasu, T.; Anan, S.; Umeta, Y.; Nakagawa, K.; Tokoro, H. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 27212.

Ito, M.; Ishiwata, T.; Anan, S.; Kokado, K.; Inoue, D.; Kabir, A. M. R.; Kakugo, A.; Sada, K. *ChemistrySelect* **2016**, *16*, 5358–5362.

Kabir, A. M. R.; Ito, M.; Uenishi, K.; Anan, S.; Konagaya, A.; Sada, K.; Sugiura, M.; Kakugo, A. *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 178–180.

Kokado, K.; Ishiwata, T.; Anan, S.; Sada, K. *Polym. J.* **2017**, *46*, 685–689.

Amemori, S.; Iseda, K.; Anan, S.; Ono, T.; Kokado, K.; Sada, K. *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 3921–3925.

Ohkohsi, S.; Imoto, K.; Namai, A.; Anan, S.; Yoshikiyo, M.; Tokoro, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13268–13271.

Sasaki, R.; Kabir, A. M. R.; Inoue, D.; Anan, S.; Kimura, A. P.; Konagaya, A.; Sada, K.; Kakugo, A. *Nanoscale* **2018**, *10*, 6323–6332.

## 謝辞

本研究を行うにあたり、終始懇切丁寧な御指導、御鞭撻を賜りました北海道大学大学院理学研究院 佐田 和己 教授に心より感謝の意を表します。

また研究遂行にあたり、有益なご教示、ご助言を戴きました 北海道大学大学院理学研究院 角五 彰 准教授、小門 憲太 助教、Arif Md. Rashedul Kabir 特任助教、北海道大学電子科学研究所 平井 健二 准教授に深く感謝致します。

本研究を行うにあたり、ご指導、ご助言をいただきました北海道大学大学院理学研究院 加藤昌子 教授、村越 敬 教授、北海道大学大学院工学研究院 佐藤 敏文 教授に深く感謝いたします。

本研究に携わり、実験および測定の技術について御指導いただきました Md. Sirajul Islam 氏、伊藤 正樹 氏、山田 泰平 氏、須藤 慎也 氏、Tanjina Afrin 氏、Keya Jakia Jannet 氏、Tamanna Ishrai Farhana 氏をはじめとする佐田研究室の構成員に深く感謝致します。

本研究遂行のため、粉末 X 線回折装置 Bruker D8Advance/D を使用させてくださった、北海道大学大学院理学研究院 加藤 昌子 教授、小林 厚志 准教授に深く御礼申し上げます。

また、イギリス マンチェスター大学での滞在を支えてくださった、Gyorgy Szekely 講師および Levente Cseri 氏をはじめとする Szekely 研究室の学生に感謝申し上げます。

最後に研究生生活を経済的および精神的に支えて下さいました祖父 後藤 美精 氏、父 阿南 義明 氏、母 阿南 佳子 氏、姉 近藤 佳織 氏、小野 由香里 氏、いつもかわいい笑顔を見せてくれた甥 近藤 誠志くん、近藤 咲人くん、小野 恭祐くんをはじめとする家族および親族に深く感謝申し上げます。

2019 年 3 月 著者