

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	;海道大学. 博士(理学) 甲第13664号	
Issue Date	2019-03-25	
DOI	10.14943/doctoral.k13664	
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/91502	
Туре	theses (doctoral)	
File Information	Shizuka_Anan.pdf	



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.	安百	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

謝辞

93

92

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 以下の細孔をミクロ孔、ミクロ孔のうちさらに 0.7 – 2 nm の細孔をスーパーミクロ孔、 0.7 nm 以下をウルトラミクロ孔と定義している¹。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²。

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³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⁴⁻⁷、金属-有機構造体 (MOF) などに代表される有機一無機複合の結晶⁷⁻¹²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 m²/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、超分子シントンという概念を提案した⁷。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-5-16⁸ や IRMOF-77-I-XI⁹、UiO-66-68^{10,11} 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 m²/g という非常に大き な比表面積を持つ¹²。

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 ⁵⁻⁷。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¹³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^{14,15}および有機配位子^{16,17}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¹⁸⁻²⁵(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^{18,19}してから、ア ジドーアルキンクリック反応^{20,21}、チオールーエンクリック反応²²、アルコールとエポキシの開環 反応²⁵、Diels-Alder 反応²²、アミノ基ーカルボン酸の縮合反応²³、イオウ(IV)フルリド交換反応反 応³⁴ 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^{18,26}。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²⁶。



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²⁷⁻²⁹(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²⁷。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²⁸。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²⁹。



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^{30,31}。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³¹。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 32 。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、 $r=N_A/N_B$ ($r\leq1$)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、

$$N_{\rm A}(1-p) + N_{\rm B} - N_{\rm A}p = N_{\rm A}(1-2p+\frac{1}{r})$$

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、

$$X_{\rm n} = \frac{N_A (1 + \frac{1}{r})}{N_A (1 - 2p + \frac{1}{r})}$$

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、

$$X_{\rm n} = \frac{1+r}{1-r}$$

であり、 $r \ge X_n$ 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³³。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³⁴

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 ^{35,36}(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 ³⁷。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³⁸。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¹⁸。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⁴⁰(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⁴¹(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^{25,30,31}。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考えられるが、 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、 $r_4 \ge 7$ %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 μm の球状構造体が得られたが、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

- PAC, 1976, 46, 71. Manual of Symbols and Terminology of 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.
- 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.
- Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Science 2002, 295, 469.
- 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.
- Schaate, A.; Roy, P.; Godt, A.; Lippke, J.; Waltz, F.; Wiebcke, M.; Behrens, P. *Chem. Eur. J.* 2011, *17*, 6643.
- Cavka, J.; H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 13850.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.; Tobori, N; Kitagawa, S.; Horike, S. **2017**, *139*, 39, 13876–13881.
- 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¹、ガス分離²、触媒^{3,4}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 ⁷⁻¹⁵。Cohen ら がアミノ基を有する IRMOF-3 に無水酢酸の修飾 5.6 を報告して以降、アジド-アルキンクリック 反応^{7.8}や、チオールエン反応⁹、Diels-Alder 反応¹⁰、アミノ基とカルボン酸の縮合反応¹¹など様々 な事後修飾反応 ⁷⁻¹⁶ 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^{15,16}。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¹⁶。 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、Zr⁴⁺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 ¹⁷に従い、ZrCl₄ 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±0.3 µm, 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)¹⁸。



図 2-1. hyd-tpdc と Zr⁴⁺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
UiO68-ure-1	SnBu ₂ DA ₂	29%
UiO68-ure-2	SnBu ₂ Ac ₂	60%
UiO68-ure-3	SnMe ₂ Cl ₂	45%
UiO68-ure-4	tea	40%
UiO68-ure-5	dabco	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^{19,20}。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 (SnBu₂DA₂)、ジブチ ルスズジアセタート (SnBu₂Ac₂)、塩化ジメチルスズ (SnMe₂Cl₂)、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-68ure-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 ≤ P/P₀ ≤ 0.1 における BET 法による比表面積と P/P₀ = 0.99 における 1 点法全細孔体積.

	比表面積 (m²/g)	全細孔体積 (cm³/g)
UiO68-hyd	2630	1.20
UiO68-ure-2	1250	0.70

IR 測定より、反応後の試料では、NHに由来する 3350 cm⁻¹と CH₃に由来する 2960 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/D₂O/DMSO-d₆(1:1 (vol/vol)) 中に溶解し、¹H 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、SnBut₂Ac₂が反応率は最も高く、60%と求められ、Snbut₂DA₂、SnMe₂Cl₂、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、SnBu₂DA₂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¹⁹。また、ウレタン化の最も一般的な触媒の一つである SnBu₂DA₂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、SnBut₂Ac₂を用いて反応温度を 80 °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¹H NMR スペクトル. (¹H NMR, 500 MHz, r.t., 2.5% NaOD/D₂O/DMSO-d₆)

SnBut₂Ac₂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¹H 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 ± 0.8 µm, 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¹H NMR スペクトル. (¹H NMR, 500 MHz, r.t., 2.5% NaOD/D₂O/DMSO-d₆) (b) ウレタン化反応の時間追 跡 XRD パターン.

(a)



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SnBu₂Ac₂を0.2M の基質 /DMF 溶液中に加え、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 / D₂O / DMSO-d₆溶液中に溶解した試料の¹H 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 / D₂O / DMSO-d₆ 中に溶解した試料の ¹H 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、 SnBu₂Ac₂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 官能性のイソシアナ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。¹H 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²¹

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。室温で一晩撹拌した 後、蒸留水 (100 mL) を加え 1 時間撹拌した。溶液を Et₂O (500 mL) 中に注ぎ、1 M HCl aq. (200 mL)、飽和 NaHCO₃ aq. (200 mL)、蒸留水 (200 mL)、飽和 NaCl aq. (200 mL) で洗浄し、MgSO₄ 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。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS standard, r.t.) δ = 2.17 (s, 6H), 3.98 (s, 4H), 7.80 (s, 2H). ¹³C NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS

standard, r.t.) $\delta = 20.93, 65.90, 128.47, 136.02, 170.81.$ HRMS(ESI) Calcd. for C₁₂H₁₄O₄ [M+Na]⁺: *m*/z 245.078. Found: *m*/z 245.079. A2 の合成 ²¹

A1 (75 g, 336 mmol), HIO₃ (26 g, 148 mmol), I₂ (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、NaHSO₃ 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, CDCl₃, TMS standard, r.t.) δ = 2.10 (s, 6H), 5.00 (s, 4H), 7.90 (s, 2H). ¹³C NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS standard, r.t.) δ = 20.88, 68.77, 97.57, 170.37. HRMS(ESI) Calcd. for C₁₂H₁₂O₄I₂ [M+Na]⁺: *m/z* 496.872. Found: *m/z* 496.872.

A3 の合成²¹

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, CDCl₃, TMS standard, r.t.) δ=4.35 (s, 4H), 5.54 (s, 2H), 7.81 (s, 2H). ¹³C NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, TMS standard, r.t.) δ = 66.87, 97.01, 137.46, 144.59. HRMS(EI) Calcd. for C₈H₈O₂I₂ [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 で撹拌した後、飽和 NaHCO₃ 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、MgSO₄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, CDCl₃, TMS standard, r.t.) δ = 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). ¹³C NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS standard, r.t.) δ = 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)Cl₂ (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, CDCl₃, TMS standard, r.t.) δ = 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). ¹³C NMR (500 MHz, CDCl₃, 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 C₃₄H₃₈O₈ [M+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 時間撹拌した。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。 ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, TMS standard, r.t.) δ = 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). ¹³C NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, TMS standard, r.t.) δ = 52.69, 60.98, 128.88, 129.61, 129.85, 129.98, 138.46, 139.00, 145.48, 166.58. HRMS(ESI) Calcd. for C₂₄H₂₂O₆ [M+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。

¹H NMR (500 MHz, 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). ¹³C NMR (500 MHz, 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 C₂₂H₁₅O₄N₆ [M–H] ⁻: *m*/*z* 427.116. Found: *m*/*z* 427.117.

UiO68-hyd の合成

ZrCl₄ (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 のスクリュー管 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

ZrCl₄ (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 ユー管 4 つに加え、120 ℃ 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 のスクリュー管に 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 μ L)、ジブ チルスズジアセタート (1.5 μ L)、塩化ジメチルスズ(2.0 mg)、トリエチルアミン (28 μ 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'Keeffee, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2002**, *295*, 469.
- 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.
- 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.
- 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*, 2nd 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、Mg²⁺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、アジドーアルキン環化 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変 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¹。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²、様々な金属イオン^{3,4}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⁵⁻¹⁰。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⁵。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⁶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⁷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^{8,9}、アゾベンゼン¹⁰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。



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)。Mg(NO₃)₂·6H₂O 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 µm 程度の立方体および 10–50 µm 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¹と一致したことか ら、結晶系が三方晶系、空間群が $R\overline{3}$ ($a=b\neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$) 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 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¹.

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 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 D₂SO₄ / DMSO-*d*₆溶液中に浸漬することで、結晶を溶解した後、¹H NMR 測定を行った。¹H 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 ¹H NMR スペクトル. (¹H NMR, 500 MHz, 0.5 M D₂SO₄ / DMSO-*d*₆, r.t.)

MgIRMOF-74-III は、直径 25 Å の一次元細孔と 2440 m² g⁻¹の大きな比表面積を有すると報告さ れている¹。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 N₂ 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 m²/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) cm³/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¹⁰ことからも、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/P₀ < 0.1 における比表面積と一点法による P/P₀ = 0.99 における全細 孔体積.

試料名	BET表面積 (m ² /g)	全細孔体積 (cm ³ /g)
MgalcIRMOF	1670	0.9108
MgAzIRMOF	2080	1.280
MgAzacryl	580	0.3308
IRMOF-74-III (参考值 ¹)	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、アジドー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、¹H 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 Kα 線源(40 kV, 40 mA)を用いた。¹H 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。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



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

H1 の合成⁸

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)、PdCl₂(PPh₃)₂ 257 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 ℃ 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%)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS, r.t.): $\delta = 1.35$ (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)Cl₂ 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 ℃ 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% NH₄Cl 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%)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS, r.t.): $\delta = 1.69-1.51$ (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% KOHaq 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%)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 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)、K₃PO₄ 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 日間撹拌した。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 NaHCO₃ 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%)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS, r.t.): $\delta = 1.44-1.86$ (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,

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時間撹拌した。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%)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS, r.t.): δ = 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、PBr₃ 0.67 mL (7.09 mmol, 2.2 当量)を滴下した。室温で 20 時間撹拌した後、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%)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS, r.t.): δ = 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、NaN₃ 0.33 g (5.08 mmol, 2.59 当量) を加え、60 °C で 10 時間撹拌した。酢酸エチル 300 mL を加え、蒸留水 150 mL で 3 回洗浄した。Na₂SO₄ 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%)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS, r.t.): δ = 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%)

¹H NMR (500 MHz, 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. hvd-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時間撹拌した。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%)

¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, TMS, r.t.): δ = 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%)

¹H 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^{1,8}

Mg(NO₃)₂·6H₂O (160 mg, 0.35 mmol) と hyd-Aztpdc (86 mg, 0.19 mmol) もしくは hyd-hydtpdc (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 µm 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 ℃ 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 ℃ 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 ℃ 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。

¹H NMR 測定

ガス吸着測定後の試料に 0.5 M D₂SO₄ / 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¹H NMR 測定を行った。 3-6. 参考文献

- 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'Keeffee, M.; Terasaki, O.; Stoddart, J. F.; Yaghi, O. M. *Science* 2012, *336*, 1018.
- Rosi, N. L.; Kim, J.; Eddaoudi, M.; Chen, B.; O'Keeffee, 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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¹⁻⁵、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⁶。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⁷⁻⁹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¹⁰⁻¹³。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⁹や金属-有機構造体 (MOF)¹⁰⁻¹²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⁸や立体 規則性⁹、配列¹²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¹⁴を有し、容易に化学修飾が可能な^{15,16}MOF に着目した。 A-Aモノマーを MOF の有機配位子として、結晶中に固定子、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ーアルキンク 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、Zn²⁺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 D₂SO₄ / DMSO-d₆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、プロバルギル基を 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、Zn²⁺と Aztpdc からなる MOF を水熱合成法によって合成した¹⁷。Zn(NO₃)₂·6H₂O 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⁻¹ 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⁻¹ 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 D₂SO₄/DMSO-*d*e 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 Zn²⁺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¹⁷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。¹H 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 ¹H NMR スペクトル. (¹H NMR, 500 MHz, r.t., 0.5 M D₂SO₄ / 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. [CHCl₃, 40 °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、ピークの中心の重合度 (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) ¹H NMR スペクトル. (¹H NMR, 500 MHz, r.t., 0.5 M D₂SO₄ / DMSO-d₆)



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.[CHCl₃, 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¹HNMR 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 日間の間に、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 クロマトグラムの比較. (b) Aztpdc-methyl ester / CL2=1/1 の条件下での溶液重合の時間追跡と(b) Aztpdc-mehtyl ester / CL2=1/20 の条件下での溶液重合の SEC クロマトグラム. [CHCl₃, 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 eester / 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。[CHCl₃, 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 ¹H 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¹H NMR スペ クトル. (d) CL2、Aztpdc、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 Aztpdc 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、¹H 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 Aztpdc 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 Aztpdc 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 Aztpdc 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 Aztpdc 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./Aztpdc) 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 ($v_p >> v_c$)。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。



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^{18,19}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、ピークの 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。



o-CH₂C2

(a)

p-CH₂C2



図 4-14. (a) o-, m-, p-CH2C2 の化学構造. (b) 溶液中で重合した solpolyAz(o-CH2C2), solpolyAz(m-CH₂C2), solpolyAz(p-CH₂C2) と (c) ZnAzMOF 中で重合した polyAz(p-CH₂C2), polyAz(m-CH₂C2), and polyAz(o-CH2C2) の SEC クロマトグラム. [CHCl3, 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-*CH₂C2 と Aztpdc の重合を溶液中 (solpolyAz(*x-*CH₂C2)) およ び結晶中 (polyAz(*x-*CH₂C2) 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-*CH₂C2)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-*CH₂C2)、polyAz(*m-*CH₂C2)、 polyAz(*p-*CH₂C2)で近い値になり、polyAzCL2 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)、体心立法格子 (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_p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しう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 (Zr⁴⁺, Cu²⁺)からなる異なる結晶構造の MOF (ZrAzMOF, CuAzMOF) を作製し、Aztpdc と CL2 の重合を行った。XRD 測定より、ZrAzMOF と CuAzMOF は既報の UiO-68²¹ および AzPL(bpy)²² 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 polyAzCL2 のクロマトグラムは単峰性のピ ークとなり、 X_p はそれぞれ 5 および 13 となった。ZnAzMOF 中で重合した polyAzCL2 と同様に X_p 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。

54



図 4-15.(a) 単純立方格子、体心立法格子、面心立方格子中で計算したポリマーの配置 (5×5×5).(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 100×100 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、Xn 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)は酢酸中で撹拌した後、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 Ka 線源(40 kV, 40 mA)を用いた。¹H 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、PBr₃ (3.8 mL, 40 mmol) をゆっくり滴下した。室温で 3 時間撹拌した後、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。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 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). ¹³C NMR (500 MHz, CDCl₃, 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 C₂₄H₂₀O₄Br₂ [M+Na]⁺: *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 NaN₃ (8.3 g, 127 mmol) を加えた。60 °C で一晩撹拌した後、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 Na₂SO4 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。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 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). ¹³C NMR (500 MHz, CDCl₃, 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 C₂₄H₂₀O₄N₆ [M+Na]⁺: 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. (30mL) 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。 ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 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). ¹³C NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 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 C₂₂H₁₅O₄N₆ [M–H] ⁻: *m/z* 427.116. Found: *m/z* 427.117.

スキーム 4-2. CL2 の合成.



CL2¹⁷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 ℃ で脱水 DMF (25 mL) 中に加え、反応液を 3 時間室温で撹拌した。さらに、反応液に 0 ℃ で 3-ブ ロモプロピン (9.3 mL, 345 mmol) を加えた。室温で一晩撹拌した後、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。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 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-CH₂C2 の合成.



x-CH₂C2 は文献の方法²⁰を参考に合成した。

o-CH₂C2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 時間撹拌した。 α, α' -ジブロモ-o-キシレン (1.0 g, 3.8 mmol) を 0 °C で反応液中に加え、一晩撹拌した。蒸留水 (200 mL) を加えることで反応を停止し、CH₂Cl₂ (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-CH₂C2 を無色透明液体として得た。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 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-CH₂C2 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 時間撹拌した。 α , α' -ジブロモ-*m*-キシレン (2.1 g, 7.8 mmol) を 0 °C で反応液中に加え、一晩撹拌した。蒸留水 (200 mL) を加えることで反応を停止し、 CH₂Cl₂ (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*-CH₂C2 を無色透明液体として得た。 ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 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-CH₂C2 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 時間撹拌した。 α, α' -ジブロモ-p-キシレン (2.0 g, 7.6 mmol) を 0 °C で反応液中に加えた後、室温で一晩撹拌した。留水 (200 mL) を加えることで反応を停止し、 CH₂Cl₂ (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-CH₂C2 を白色結晶として得た。 ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 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¹⁷

Aztpdc (34 mg, 0.075 mmol) と Zn(NO₃)₂·6H₂O (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。スクリュー管は 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¹⁷

20 mL スクリュー管に 3 mL の 0.1 M CL2 or *x*-CH₂C2 溶液 (DEF) と ZnAzMOF (12 mg) 、CuBr (2 mg) を加えた。スクリュー管は 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 CH₂Cl₂ で繰り返し洗浄した後、CH₂Cl₂ 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 D₂SO₄ / DMSO- d_6 (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 ¹H 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、 polyAzCL2 を白色粉末として得た。

polyAzCL2 のメチルエステル化

polyAzCL2 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、**polyAzCL2**-メチルエステルを白色粉末として得た。

ZrAzMOF の合成¹⁷

Aztpdc (21 mg) と ZrCl₄ (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 ℃ 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。

ZrAzPMOF¹⁷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 CL2 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 CH₂Cl₂ 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 D₂SO₄ / DMSO- d_6 (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 μ m 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 polyAzCL2 を得た。

CuAzMOFの合成

Aztpdc (22 mg), 4,4'-bipyridyl (4.2 mg), Cu(NO₃)₂·3H₂O (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 ℃ 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 CL2 溶液 (DMF) に加えた。バイアルは 80 ℃ 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 CH₂Cl₂ で繰り返し洗浄し、CH₂Cl₂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 D₂SO₄ / DMSO- d_6 (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 1H 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 μ m 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 polyAzCL2 を得た。

A6 と CL2 の溶液重合

A6 (36 mg, 0.08 mmol), CL2 (14.6 mg, 0.08 mmol), CuBr (2.3 mg, 0.02 mmol) の DEF (2.0 mL) 分散 液を窒素雰囲下、80 ℃ で 30 分、1 時間、3 時間、48 時間撹拌した。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-CH₂C2 の溶液重合

A6 (92 mg, 0.20 mmol), *x*-CH₂C2 (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 時間撹拌した。反応液を過剰量の蒸留水中に再沈殿した後、沈殿を 0.45 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.; Matyajaszewski, 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.
- Park, I. H.; Chanthapally, A.; Zhang, Z.; Lee, S. S.; ZaworotkoJ. 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.; Rosi, 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 (r4) 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 r4 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¹⁻⁴。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⁵などから推定するか、モデル⁶⁻¹⁰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⁸⁻¹⁰。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^{8,9}。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 ¹¹ や強磁性体相転移 ¹²、 ゲルへの相転移 8-10 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¹³⁻¹⁵。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^{13,14}。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。

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 ^{16.17}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。



図 5-1. アジド基を 4 点 (Az₄TPDC) および 2 点 (Az₂tpdc) を有する ZnAz_{2/4}MOF の合成.

重合反応にはアジドー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 (Az4tpdc) および2点 (Az2tpdc) 有するターフェニルジカルボン酸を選択した。 Az4tpdc を 0–100%まで変化した割合で Az2tpdc と Az4tpdc を混合し、Zn(NO₃)₂·6H₂O と *N,N-ジエ* チルホルムアミド (DEF) 溶液を 80°C で 2 日間静置することで、直方体形状の結晶を得た (ZnAz₂/4MOF, 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 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 M D₂SO₄/DMSO-*d*₆溶液中に溶解し、¹H 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 Az4tpdc の割合 (r_4 = Az4tpdc (mol)/Az2tpdc + Az4tpdc (mol))を求めた (図 5-3)。0%および 100%を除く、いずれの仕こみ比にお 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 Az4tpdc 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 ZnAz_{2/4}MOF の(a) IR スペクトルおよび (b) XRD パターン.


図 5-3. (a) Az₂tpdc と Az₄tpdc の化学構造. (b) Az₄tpdc の仕込み比 (x) と ¹H NMR 測定より求めた 結晶中に含まれる割合 (r₄) の関係. (c) x = 0, 6, 10, 25, 50, 75, 100%の試料を D₂SO₄ / DMSO-d₆ 溶液 中に溶解した試料の ¹H NMR スペクトル.



図 5-4. ZnAz_{2/4}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Az2tpdc および Az4tpdc と重合反応を行った (ZnAz2/4PMOF,図 5-4)。IR 測定より、反応後にはアジド基 に由来する 2090 cm⁻¹ 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。 ZnAz2/4PMOF を HCl/DEF (1:4 (v/v))中に浸漬したところ、0% \leq r4 \leq 6% では結晶は溶解したのに 対し、r4 \geq 7% では結晶の形状を維持したまま膨潤する様子が観測され、ゲルの形成が確認された。 r4 \geq 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 2000-2200 cm⁻¹における IR スペクトル. (b) 様々な r₄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 **ZnAz**_{2/4}**PMOF** とゲル 転化後の光学顕微鏡画像. スケールバー: 200 µm.

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. ZnAz_{2/4}PMOF を 0.5 M H₂SO₄ / 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) ZnAz_{2/4}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。



図 5-8. ZnAz_{2/4}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(r₄=7%)とパーコレートの臨界点(r₄=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。

71



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、 $r_4 = 0-6\%$ 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 ($r_4 \ge 6\%$) 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⁸。

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

ここで、 ρ はゲル中の高分子の密度、Qは膨潤度、 χ 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、 χ 、 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 (ρ_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 (ρ)。 M_e に 対する $\rho Q^{r/3}$ の値をプロットしたところ、 $\rho Q^{r/3}$ 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 μm.



図 5-13. 実験から求めた ρ 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 ρ $Q^{5/3}$ - 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)は酢酸中で撹拌した後、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 Ka 線源(40 kV, 40 mA)を用いた。¹H 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 Az₂tpdc は第4章、Az₄tpdc は既報²⁰に従って合成した。

ZnAz_{2/4}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、**Az₄tpdc** および **Az₂tpdc** (合計 0.16 mmol) を溶解した後、0.45 µm 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_{2/4}PMOF の合成

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

ZnAz_{2/4}MOF \mathcal{O} ¹H NMR \mathcal{E} ζζν

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 D₂SO₄ / DMSO- d_6 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、¹H NMR 測定を行った。

solpolyAzCL2 の合成

Az₂tpdc (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 時間撹拌した。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_{2/4}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 H₂SO₄ / 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.
- S. Aoshima, S. Kanaoka, A Renaissance in Living Cationic Polymerization. *Chem. Rev.* 2009, 109, 5245.
- 3. W. A. Braunecker, K. Matyajaszewski, Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. *Prog. Polym. Sci.* 2007, *32*, 93.
- 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, Cornel 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.
- 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.
- Deng, H.; Doonan, C. J.; Furukawa, H.; Ferreira, R. B.; Towne, J.; Knobler, C. B.; Wang, B.; Yaghi, O. M. *Science*, **2010**, *327*, 846.
- 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 µm の球状構造体が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¹やガ ス分離²、不均一系触媒³やドラッグデリバリー⁴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⁵⁻¹⁷と、配位子の重合体である高分子から MOF を合成する方法¹⁸⁻²⁵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 NH₂-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⁵。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⁶⁹。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¹⁰⁻¹²、配位子中の反応点を開始点としたポリマーの重合¹³⁻¹⁴、配位子同士のト ポケミカル的な重合^{15,16}、MOF の配位子を配位子の重合体での置換¹⁷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¹⁸⁻²⁴。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¹⁹⁻²³。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 µm 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 Zn²⁺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 μ 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 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. Zn²⁺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 Zn²⁺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 °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 D₂SO₄ / DMSO-*d*₆ 溶液中で溶解し (**polyAzCL2**)、¹H 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¹H 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、カルボキシラ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. [CHCl₃, r.t., PS standard, 1.0 mL/min, 検出器: UV (254 nm)]

続いて、単離後の polyAzCL2、Zn(NO₃)₂·6H₂O を DEF 中に溶解し、80 ℃ 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 µm 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 µm 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が得られた。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おり、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 μm から数十 μm 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 µm 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. [CHCl₃, 40 °C, 1.0 mL/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 中に 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、球状の構造体が得られた。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)は酢酸中で撹拌した後、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 Ka 線源(40 kV, 40 mA)を用いた。¹H 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 mmol) と硝酸亜鉛六水和物 (71.7 mg, 241 mmol) を 6 mL の DEF に溶解し、 20 mL のスクリュー管中に加えて 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 µL を加え、0.5 µm 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¹H NMR 測定

ZnAzPMOF (5.00 mg) を $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ / 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、 $0.45 \,\mu\text{m}$ 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 (CHCl₃, 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(NO₃)₂·6H₂O 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

- Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffee, M.; Yaghi, O. M. Science 2002, 295, 469.
- Sato, H.; Kosaka, W.; Matsuda, R.; Hori, A.; Hijikata, Y.; Belosludov, R. V.; Sakaki, S.; Takata, M.; Kitagawa, S. Science 2014, 343, 167.
- Lee, J.-Y.; Farha, O. K.; Roberts, J.; Scheidt, K. A.; Nguyen, S.-B. T.; Hupp. J. T. Chem. Rev. 2009, 38, 1450.
- Horcajada, P.; Serre, C.; Vallet-Regi, M.; Sebban, M.; Taulelle, F.; Féréy, 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.
- 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.
- Mcdonald, K. A.; Feldblyum, J. I.; Koh, K.; Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J. Chem. Commun. 2015, 51, 11994.
- 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.
- Fujiwara, Y.; Kadota, K.; Nagarkar, S. S.; Tobori, N.; Kitagawa, S.; Horike, S. J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 13876.
- 17. Pastore, V. J.; Cook, T. R.; Rzayev, 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.
- 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ー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。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 m²/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 (r4) 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、 $r_4 \ge 7$ %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、 $r_4 \ge 6$ %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 μm 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