



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Fabrication of Functional Metal-Organic Frameworks by Polymer-Modification [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	永田, 俊次郎
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第12325号
Issue Date	2016-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/61845
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Shunjiro_Nagata_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 永田 俊次郎

学 位 論 文 題 名

Fabrication of Functional Metal-Organic Frameworks by Polymer-Modification (ポリマー修飾による機能性 Metal-Organic Frameworks の創製)

多数の細孔を有した多孔質材料は吸着剤などの利用を主として、古くから産業において重要な位置を占めている。その中でも有機配位子と金属イオンが配位結合により周期的に連結することで形成する **Metal-Organic Frameworks (MOFs)** は、ゼオライトやメソポーラスシリカなどの従来の多孔性材料と比較して極めて高い空隙率と設計性を有していることから、大きな注目を集めている多孔性材料である。**MOFs** は有機配位子と金属イオンの選択により結晶構造およびナノ細孔のサイズを精密に制御可能であることから、これまでに数百種を超えた構造が報告されており、ガスおよび医薬品の貯蔵、細孔径に応じた分子ふるい、触媒作用などの機能について研究が進められ、様々な用途への応用が報告されている。さらに近年においては、アミド化やクリック反応など温和な環境下で定量的に進行する反応を用いて、**MOFs** を形成後に有機配位子に機能性官能基を共有結合により導入する手法（事後修飾法）が開発され、**MOFs** の応用の幅は格段に広がった。しかしながら、事後修飾法により導入される官能基はそのほとんどが低分子の機能性分子であり、より設計性に優れた様々な特性を有した高分子を共有結合によって事後修飾した例は非常に少ないのが現状である。そこで本研究では、アジド基やアミノ基といった反応性官能基を有した有機配位子を用いて **MOF** を形成させ、機能性高分子の事後修飾法を利用することで結晶形態の変化の誘起および高分子の特性に応じた新規機能の発現を目的とした。

第一章では、**MOFs** の基本的な物性と機能化の研究背景から本研究の位置づけを明らかにした。**MOFs** の結晶構造に応じた選択的なガス貯蔵や薬剤輸送に代表される、**MOFs** が本来有する優れた貯蔵特性を利用した例を示し、また熱、pH、あるいは光刺激によって応答する機能性高分子の研究について述べた。さらに容易に幅広い機能性基質を導入する手法の観点から事後修飾法が **MOFs** の機能化において重要な概念であることを示した。同時に、機能性高分子の事後修飾による新規機能性材料としての新たな可能性と取り組むべき課題を明らかとした。

第二章では、**MOFs** の結晶成長段階において有機配位子と高分子を反応させることで数百 nm 程度の一定のサイズで格子欠陥を形成させ、結晶成長後にその格子欠陥部位がエッチングされることにより **MOFs** の表面に自己相似型の窪みが形成されることを明らかとした（図

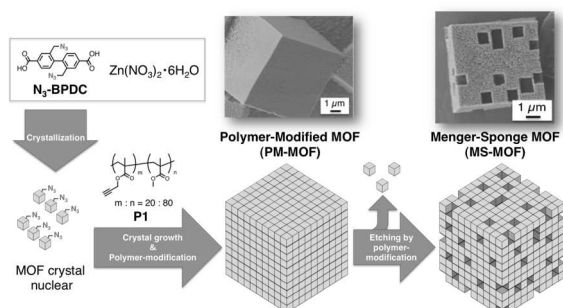


図 1．結晶成長過程における高分子の修飾が及ぼす自己相似型の窪みの形成と SEM 像

1)。従来、MOFs の結晶形態を制御する手法として結晶成長を阻害するモジュレータを用いる手法が報告されているが、本研究は従来の手法とは全く異なるメカニズムかつ自発的に MOFs の表面構造を変化させることが可能であり、非常に興味深い現象である。一般的に数百 nm オーダーでの表面加工はトップダウン手法が用いられるが、本手法ではボトムアップ的に数百 nm オーダーかつ自己相似型の窪みが自発的に形成されることから、MOFs における簡便な表面加工技術へ繋がるだけではなく、また Menger-Sponge に代表される 3D フラクタル構造体の構築に繋がる研究である。

第三章から第五章にかけては、熱、pH、光刺激によって溶液中で相転移挙動を示す刺激応答性高分子と MOFs の複合化に焦点を当て、熱、pH、光などの刺激によって相転移挙動を示す刺激応答性高分子をゲートとして MOF の表面近傍に修飾することで、種々の刺激により MOF のナノ細孔に包接されたゲスト放出の ON-OFF を制御する系の構築を試みた (図 2)。まず MOFs への反応部位として末端に *N*-ヒドロキシスクシネートエステルを有した各刺激応答性高分子 [熱応答 (LCST 型 : **P1** および UCST 型 : **P2**)、pH 応答 : **P3**、光応答 : **P4**] をそれぞれ RAFT 重合により合成した。次にアミノ基を有した有機配位子を用いて構築した MOFs にこれらの刺激応答性高分子をアミド化により事後修飾し、MOFs の細孔と高分子の分子サイズの観点から MOF の表面選択的に高分子の修飾が進行していることを確認した。それぞれの MOFs を溶媒に懸濁させ、各刺激条件下での吸収スペクトル測定を行い MOFs に包接したゲストの放出量を追跡することで、外部刺激に応じたゲスト放出挙動を検討した。その結果、熱、pH、光刺激によって、MOFs に内包したゲスト放出の ON-OFF 制御が可能であることが明らかとなった (図 3)。従来の MOFs に関しては、包接したゲストの緻密な放出制御が大きな課題として挙げられていたが、本研究は溶液中における各刺激に応じた高分子の鋭敏な伸張・凝集挙動を利用しているため、ゲストの種類によらず精密に放出を制御することが可能である。従って本研究で示した刺激応答性高分子と MOFs の複合化は新たな輸送材料として有用性が示され、幅広い分野での応用が期待される。

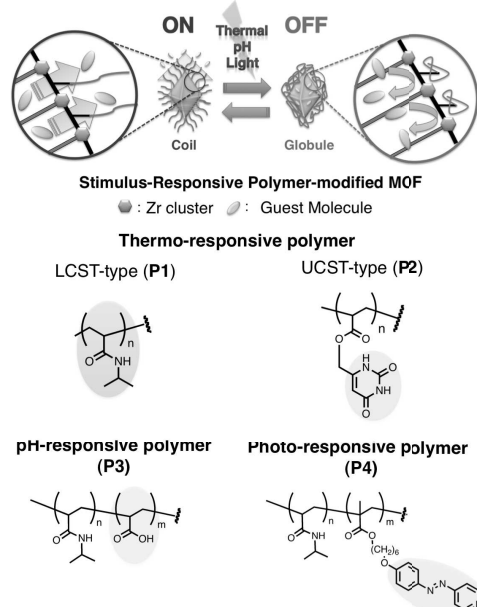


図 2. 熱、pH、光刺激に応答する高分子を修飾した MOF によるゲストの放出制御の模式図

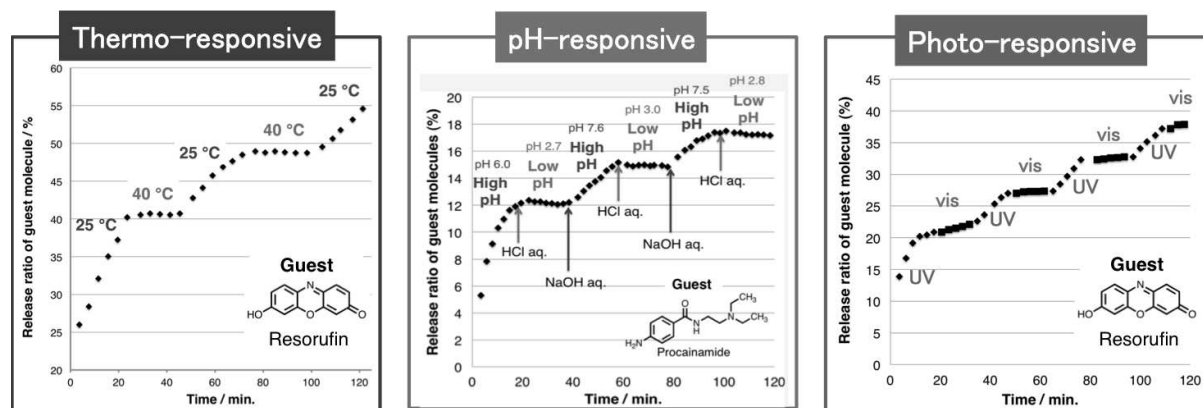


図 3. 熱、pH、光刺激に応答する高分子を修飾した MOF によるゲスト放出の ON-OFF 制御