

研究課題別評価書

1. 研究課題名

創造型ナノ空間を用いた精密高分子合成

2. 氏名

植村卓史

3. 研究のねらい

通常、我々は高分子材料を合成する際にマクロスケールの3次元容器を用いるため、モノマーを様々な低次元凝集構造として形成させる手段をこれまで持たなかった。これに対して、ナノサイズで規定された空間にモノマーを取り込ませると、空間を仕切る壁(すなわち骨格を構築する原子や分子)がモノマーの配向、順序、距離、集合構造、電子状態に多大な影響を与える。つまり、空間を仕切る壁や枠を思うとおりに設計できれば、モノマーの状態を巧みに制御することができ、重合反応を自由自在に操れる。本研究では金属イオンと有機配位子の自己集合で構築される多孔性金属錯体に着目し、望みのナノ空間形状、サイズ、表面および周期構造を有する多孔性材料を合理的に設計、創製する。そして、その空間の持つ性質を「空間情報」として捉え、細孔内で高分子材料の合成を行い、空間情報の複製、変換、翻訳を実現する。これにより、高分子の一次構造、高次構造、複合体構造を制御するという観点から全く新しい方法論を開拓し、従来法では不可能な「欲しい構造の高分子」や「新規構造高分子」を合理的に得るシステムを構築する。

4. 研究成果

一次構造制御

ラジカル重合は簡便に高分子材料が合成できるという利点がある反面、成長ラジカルの反応性が極めて高く、生成高分子の一次構造制御が困難であることが知られている。我々は、多孔性金属錯体のナノ細孔を用いることで、その精密制御を可能にする新しい手法の開拓を行った。例えば、ビニルモノマーのラジカル重合を錯体の一次元細孔中で行うことで、

重合途中の成長ラジカルが空間内で保護され、リビング重合的に進行することを明らかにした。これにより、分子量分布の狭い高分子の合成が可能になった。また、生成高分子の立体規則性の制御も試み、ホスト錯体の空間サイズや形状をチューニングすることで、得られる高分子の立体規則性を系統的に変化させることに成功した。特に、メタクリル酸メチルのラジカル重合において、従来法では生成困難なイソタクティシティに富む高分子の合成を実現した。架橋性モノマーである

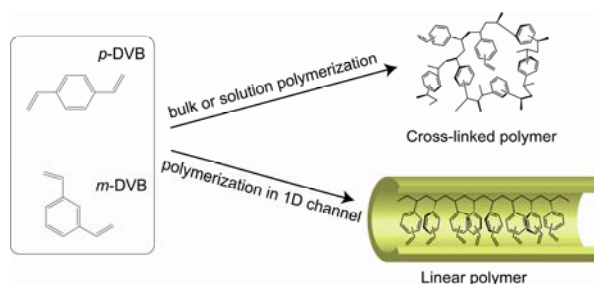


図1 反応サイト選択的なラジカル重合

ジビニルベンゼンも、多孔性金属錯体の一次元空間を使用することで、サイト選択的に重合が進行し、直鎖状の高分子をはじめて合成することができた(図1)。つまり、これらの系において、多孔性錯体の細孔サイズ、形状を 0.1 nm オーダーで調整することで、生成高分子の系統的な構造制御を実現し、従来法では困難なラジカル重合における立体規則性や反応位置の制御を可能にした。

高次構造制御

高分子の機能をコントロールするという上で、その高次構造(鎖の配向、配列など)の制御は非常に重要である。しかし、従来型の均一系触媒では一次構造の制御は可能であっても、高次構造の制御まで行える系はほとんどない。多孔性金属錯体においては、細孔表面に特異な触

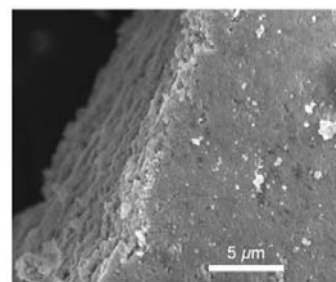
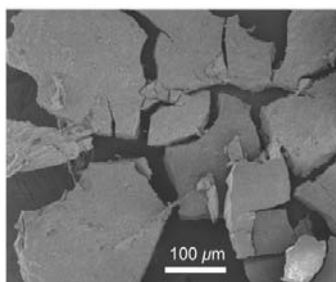


図2 二次元レイヤー型錯体中で合成、単離されたポリピロールのSEM写真

媒サイトを規則的に配列した構造を構築できる上、マイルドな条件で骨格の分解が可能である。このような特徴を活かし、二次元レイヤー状および三次元的細孔を有する多孔性金属錯体を鋳型として、骨格中の金属イオンによるピロールの酸化重合を行った。キレート剤などでホスト骨格を壊すことで、空間内の高分子の単離を行うと、興味深いことに、単離過程においても配向を乱すことなく、多層シート型もしくは多孔性のポリピロールを与えることがわかった(図2)。本結果はナノ重合場として多孔性金属錯体の有用性を示すとともに、簡便に異方性高分子材料を創製できる優れた手法として重要である。

複合体構造制御

多孔性金属錯体の結晶性細孔はちょうど高分子一本鎖から数本程度で包接される大きさである。このような特徴を活かすことで、重合制御場としての利用だけではなく、高分子鎖の配列やコンフォメーションが精密に制御された新たなナノ複合体の構築を行った。例えば 0.4~1.1 nm の間で一次元チャネルのサイズや表面状態をコントロールすることで、

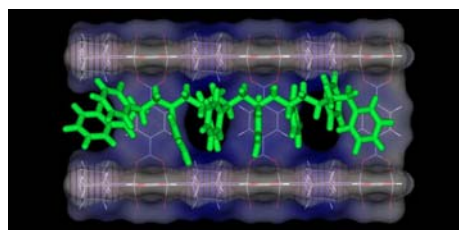


図3 一次元空間に拘束された単分子鎖ポリスチレン

細孔内に拘束された単一分子鎖から数本鎖程度の高分子集合体(図3)が、通常のバルク状態とは大きく異なった運動状態を示し、特異な熱転移現象などを示すことを明らかにした。また、種々の機能性高分子をナノ細孔内に導入することで、外場応答型材料やセンサー材料としての応用も可能にしている。本手法は、有機高分子の制御合成だけにとどまらず、ゾルゲル法による無機高分子の合成制御にも適用可能である。これにより、1 nm 以下の領域で構造規制されたシリカ超微粒子の安定合成にはじめて成功し、極微サイズに起因するシリカ高温結晶相への転移温度の

大幅な低下も実現した。

多孔性金属錯体のナノ細孔を重合反応場として用いることで、従来法では困難、あるいは不可能な高分子の合成や、集積状態の制御を可能にした。また、ナノ空間の合理的設計を行うことで、拘束された高分子集積体の示す特異な挙動、物性を発見した。多孔性金属錯体をベースとした創造型空間を用いて展開できる高分子化学を図4に示すが、本研究では、有機高分子や無機高分子をナノレベルで自在に操る化学を展開し、錯体化学や高分子化学の分野のみではなく、超分子や材料化学、および産業界へも大きなインパクトを与えたことから、今後の広範な応用・展開が期待される。

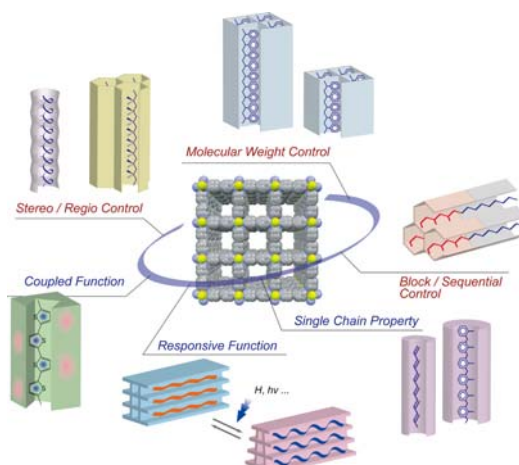


図4 錯体ナノ細孔内での精密重合と高分子機能

5. 自己評価

本研究においては、さきがけ研究を開始する前の知見が非常に乏しく、ゼロに近い状態からのスタートではあったが、多孔性錯体の細孔構造を合理的に設計・創出し、その空間内で種々の高分子合成を行うことで、生成高分子の一次構造や高次構造の制御を可能にする新しい指針を打ち出すことができた。例えば、多孔性錯体のチャンネル空間のサイズ、形状、柔軟性などを厳密に調整することで、ビニルモノマーのラジカル重合における系統的な構造制御を実現し、通常は困難もしくは不可能とされている立体規則性の制御や反応サイト選択的な重合に成功したことは意義深い。また、多孔性錯体の構造次元性や超分子的結合の特徴を活かすことで、生成高分子の高次構造（集積構造）までも制御でき、機能性材料に結び付けたことは予想を上回る成果と考えている。このような成果から、多孔性錯体を重合反応場として利用する有用性を世界に発信し、独自性の高い研究を追求することで、精密高分子合成の発展に寄与できたと考えている。更に、本さきがけ研究を進めていく上で、新たに機能材料の開発を指向した複合体合成への展開も見えてきた。金属錯体のナノ空間内に拘束された高分子は今までにない特異な物性・機能を発現することが見つかかりだし、今後の更なる検討が必要と感じている。

6. 研究総括の見解

金属イオンと有機配位子の自己集合で構築される多孔性金属錯体に着目し、その空間の持つ性質を「空間情報」として捉え、細孔内で高分子材料の合成を行い、高分子の一次構造、高次構造、複合体構造を制御するという観点から全く新しい方法論を開拓し、従来法では不可能な「欲しい構造の高分子」や「新規構造高分子」を合理的に得るシステムを構築することを目指した研究である。細孔中で種々の高分子合成を行うことで、生成高分子の一次構造や高次構造の制御を可能にする新しい指針を打ち出し、精密高分子合成の発展に寄与した。また、ナノ空間内に拘束さ

れた高分子が今までにない特異な物性・機能を発現することを見出したのは意義深い。分子設計の一層の精密化を期待する。

7. 研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

- 1) T. Uemura, D. Hiramatsu, Y. Kubota, M. Takata, S. Kitagawa “Topotactic Linear Radical Polymerization of Divinylbenzenes in Porous Coordination Polymers” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4987-4990.
- 2) T. Uemura, S. Horike, K. Kitagawa, M. Mizuno, K. Endo, S. Bracco, A. Comotti, P. Sozzani, M. Nagaoka, S. Kitagawa “Conformation and Molecular Dynamics of Single Polystyrene Chain Confined in Coordination Nanospace” *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6781-6788.
- 3) T. Uemura, D. Hiramatsu, K. Yoshida, S. Isoda, S. Kitagawa “Sol-Gel Synthesis of Low-Dimensional Silica within Coordination Nanochannels” *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9216-9217.
- 4) N. Yanai, T. Uemura, M. Ohba, Y. Kadowaki, M. Maesato, M. Takenaka, S. Nishitsuji, H. Hasegawa, S. Kitagawa “Fabrication of Two-Dimensional Polymer Arrays: Template Synthesis of Polypyrrole between Redox-Active Coordination Nanoslits” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9883-9886. (Hot Paper, Editors' Choice in *Science* [*Science* **2009**, *323*, 187.])
- 5) T. Uemura, N. Yanai, S. Kitagawa “Polymerization reactions in porous coordination polymers” *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1228-1236.

(2) 受賞

平成 21 年度 日本化学会進歩賞 (2010 年 3 月)

(3) 著書

1. 植村卓史、北川進 “錯体ナノ空間での単一高分子鎖の合成と挙動” 高分子、2007年 (vol. 56)、6月号、p. 439
2. 植村卓史 “金属錯体ナノ空間内での高分子化学” 化学工業、2009年(vol.60)、3月号、p.38-44
3. 植村卓史 “金属錯体系高規則性ナノ空間” 超分子サイエンス&テクノロジー 国武豊喜 監修、NTS、2009年、第2章第4節4p. 432-437
4. 植村卓史 “金属配位空間” ナノ空間材料の創製と応用展開 第2章7. 有賀克彦編集、フロンティア出版、2009年
5. T. Uemura, S. Kitagawa “Controlled Polymerization by Incarceration of Monomers in Nanochannels” *Top. Curr. Chem.* **2009**, *in press*.

(4) 招待講演等

[国際]

1. T. Uemura “Polymerization in Coordination Nanospaces” *JSPS-DST Asia Academic Seminar on Molecular and Supramolecular Materials with Designed Functions*, Feb/2007 (Pune, India).
2. T. Uemura “Polymerization in Coordination Nanospaces” *JSPS-RFBR Joint Program “Chiral Porous Coordination Polymers for Separation and Catalysis”* Jul/2007 (Novosibirsk, Russia).
3. T. Uemura “Polymer Chemistry in Coordination Nanospaces” *Third International Symposium on Chemistry of Coordination Space (ISCCS 2007)* Dec/2007 (Awaji, Japan).
4. T. Uemura “Polymer Chemistry in Coordination Nanospaces” *Second International Symposium for Young Organic Chemists (Second ISYOC)* Mar/2009 (Tsukuba, Japan).
5. T. Uemura “Precision Polymer Synthesis in Coordination Nanospaces” *International Conference on Green & Sustainable Chemistry (ICGSC 2009)* Aug/2009 (Singapore).

[国内]

1. 植村卓史 “金属錯体ナノ空間内での精密高分子合成” 産業技術総合研究所 第 3 回 界面機能分科会、第 5 回有機-無機ハイブリッド分科会合同会合 2006 年 10 月(産業技術総合研究所関西センター)
2. 植村卓史 “創造型ナノ空間内での高分子化学” 日本化学会第 88 回春季年会「第 22 回 若い世代の特別講演会」2008 年 3 月(立教大学)
3. 植村卓史 “金属錯体ナノ空間内での高分子科学” 第 124 回東海高分子研究会講演会 2008 年 6 月(名古屋工業大学)
4. 植村卓史 “金属錯体ナノ空間内での高分子化学” 第 17 回有機結晶シンポジウム 2008 年 11 月(大阪大学 銀杏会館)
5. 植村卓史 “錯体ナノ空間を舞台とした高分子化学” 名古屋大学 GCOE プログラム 第 2 回物質化学フロンティアセミナー ―ナノ物質科学の最前線 :作る、見る、測る― 2009 年 3 月(名古屋大学)