



小門 憲太

(北海道大学 大学院理学研究院 化学部門)

「多孔性結晶から創り出す新しい機能性高分子材料」

近年、Metal-Organic Framework (MOF)あるいはPorous Coordination Polymer (PCP)と呼ばれる多孔性結晶(以下、MOFと呼称する)が耳目を集めている。これは、金属イオンと有機配位子が構成する無限周期構造の多孔性結晶であり、従来の多孔性材料と比べると、比較的低温で合成でき、さらに構成要素もさまざまに設定可能である。このため、反応触媒や気体吸蔵材料をはじめとした多岐に渡る領域での応用を見据えた研究が幅広く展開されており、現在最も注目を集めている材料の一つである。本研究では、ハードマテリアルであるMOFの規則性や多孔性と、ソフトマテリアルである有機高分子の柔軟性や協働性を複合化することによって得られるさまざまな新しい機能性高分子材料の合成法、具体的には①結晶架橋法による規則構造高分子ゲルの合成、②MOF表面修飾法を用いたMOF-高分子複合材料の合成、に関する研究を達成してきた。以下、その概略を示す

### ①結晶架橋法を用いた規則構造ネットワーク高分子の合成

MOFは結晶由来の高い規則性を有する材料であるので、MOFの有機配位子を高分子合成におけるモノマーと見立てた場合、非常に高い秩序でモノマーが並んでいる状態を達成できていることになり、これを重合すると従来の手法では作製し得なかった材料を実現できる可能性がある。そこで、MOFをネットワーク高分子合成の鋳型とすることで、精密で規則的なネットワーク高分子を合成する結晶架橋法(Crystal-Crosslinking Method)の創製を着想した。本手法の利用によってMOFの結晶構造を反映したさまざまな規則構造ネットワーク高分子を作製可能であることが分かった(Fig. 1)。本手法は、基本的には結晶作製、架橋反応、脱金属イオンの3ステップからなる。

具体的な架橋反応系としては、アジド基を有する有機配位子や糖由来の有機配位子から

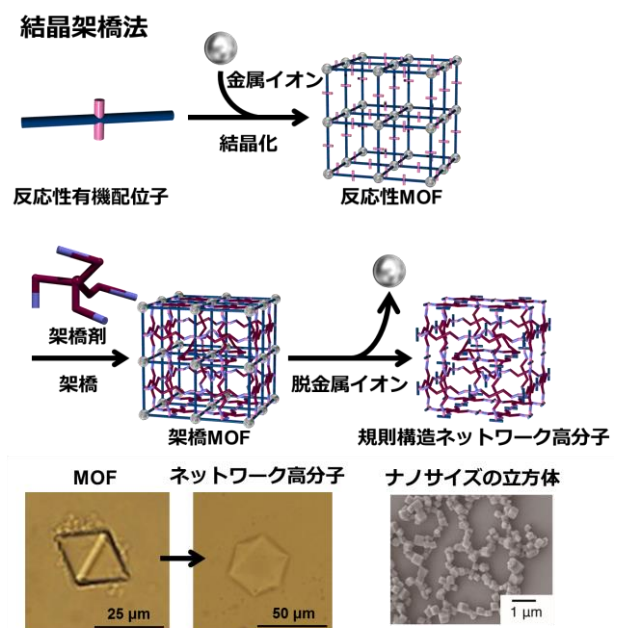


Fig. 1

MOFを合成することで、アジド基とエチニル基のクリック反応やヒドロキシ基とエポキシ基の開環反応を用いている。本手法により、晶癖を反映した立方体や正八面体、切頂八面体などのさまざまな多面体形状のネットワーク高分子を生成可能であることが分かった。また、鑄型となるMOFのサイズを結晶化条件によって変化させることで、ミリメートルからナノメートルまでサイズスケールを問わずに多面体形状のポリマー粒子を作製できることも分かった。

これらの研究を通じて、複雑な多面体形状を有する微粒子や軸方位による架橋の濃淡などの複雑な構造を有するネットワーク高分子の作製が明らかになったことから、複雑かつ巨大な構造を持つ分子作製技術の先駆的な研究に位置づけられる。

## ②MOF表面修飾法を用いたMOF-高分子複合材料

前述したようにMOFは非常に優れたマイクロ容器であるので、機能性部位を表面に修飾することで輸送やゲスト貯蔵などのさまざまな特性を付与できることが考えられる。そこで、Staudinger反応を用いてMOFの表面の官能基を改質したところ、表面選択的に蛍光色素を導入できることを見出した。この知見を利用し、MOFの表面に活性エステルによるアミド化反応を介してコイル-グロビュール転移を示す刺激応答性高分子を修飾することで、温度などの外部刺激にตอบสนองして内包したゲスト分子の放出挙動をON-OFF制御可能な材料の作製に成功した(Fig.2)。得られた高分子修飾MOFに色素や生理活性物質などのゲスト分子を内包させたところ、高分子がランダムコイル状態となる条件下では速やかにゲスト分子が放出される様子が観察できたが、外部刺激を用いてグロビュール状態とすると瞬時に放出が停止される

様子が観察された。再度ランダムコイル状態とすることで放出は再開でき、放出ON-OFFのサイクルは何度でも繰り返し可能であった。

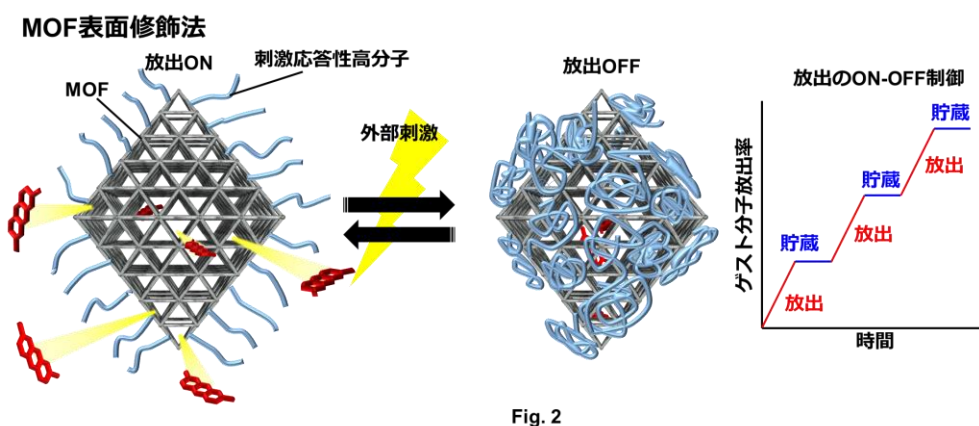


Fig. 2

また、表面修飾する高分子として生体高分子であるタンパク質を利用し、分子モータータンパクであるキネシンと複合化することで、アデノシン三リン酸(ATP)の存在下で自発的に動くMOFの合成にも成功した。これらの成果は、異種材料の複合化・異種界面の創出に繋がると考えられる。

**謝辞** 本研究は、佐田和己教授(北大院理)の研究室で行なった研究の一部であり、角五彰准教授、平井健二特任助教、Kabir特任助教および佐田研所属の学生諸氏のご協力により得られた成果です。共同研究者の皆様方に深く感謝申し上げます。本奨励賞受賞を励みに、これからもより一層精進し、研究と教育に邁進していく所存です。