「超空間制御に基づく高度な特性を有する革新的機能素材等の創製」 平成25年度採択研究代表者

H29 年度 実績報告書

## 植村 卓史

# 京都大学大学院工学研究科 准教授

テーラーメイドナノ空間設計による高機能高分子材料の創製

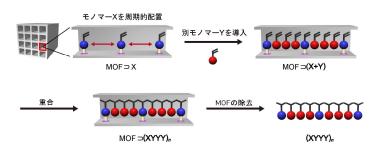
### § 1. 研究実施体制

- (1)「植村」グループ
  - ① 研究代表者:植村 卓史 (京都大学大学院工学研究科 准教授)
  - ② 研究項目
    - ・ナノ空間材料のテーラーメイド合成と高分子材料への応用
- (2)「長岡」グループ
  - ① 主たる共同研究者:長岡 正隆 (名古屋大学大学院情報学研究科 教授)
  - ② 研究項目
    - ・分子シミュレーションを用いたナノ空間内ゲスト分子の秩序構造解析
- (3)「水野」グループ
  - ① 主たる共同研究者:水野 元博 (金沢大学理工研究域 教授)
  - ② 研究項目
    - ・固体 NMR を用いたナノ空間内ゲスト分子のダイナミクス解析

#### § 2. 研究実施の概要

#### MOF を鋳型とした共重合におけるシークエンス制御 1)

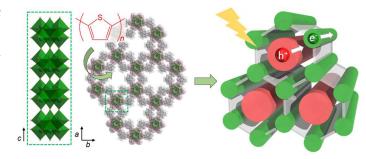
多孔性金属錯体(MOF)のチャネルにモノマー分子を固定し、これを繋ぐように別のゲストモノマーと共重合することで、MOF の周期性を反映したシークエンス制御高分子の合成に成功した。すなわち、MOF の1次



元空間にイソフタル酸誘導体(X)を 0.68nm の距離で周期的に配置することで、その間にビニルモノマー(Y)がちょうど 3 つ入って重合が進行し、まるで生体系での高分子合成のように、MOF の分子情報が高分子に転写されるという画期的な反応システムを構築した。本研究では、グラムスケールでの高分子調製が可能なことも実証していることから、学術的のみならず産業的にも非常に大きな成果になったと言える。

#### ドナー・アクセプター分子を分子レベルで完全交互配列<sup>2)</sup>

MOF の異方性骨格構造を反映させることで、ドナーアクセプターの集合状態を分子レベルで合理的かつ緻密に作り出すことができることを実証し、光電子デバイスの高効率化に向けた有用な設計指針を与える材料の構築に



成功した。アクセプターである酸化チタンナノワイヤーが構造内に導入された MOF を合成し、その一次元ナノ空間内で、ドナー性高分子であるポリチオフェンを合成することで、ドナーとアクセプターが分子レベルで、完全かつ交互に配列した構造体を創製した。種々の分光測定から、光励起でポリチオフェンから MOF へ電子の移動が起こり、電荷分離状態を形成していることが分かった。本研究で合成したこの構造体の電荷分離状態の寿命を調べたところ、1ミリ秒を超え、酸化チタン系のこれまで報告されているものよりも約 1000 倍長い、長寿命電荷分離状態を作り出すことに成功した。

- 1) Sequence-regulated copolymerization based on periodic covalent positioning of monomers along one-dimensional nanochannels: S. Mochizuki, N. Ogiwara, M. Takayanagi, M. Nagaoka, S. Kitagawa, T. Uemura: *Nature Commun.* **2018**, *9*, 329.
- 2) A phase transformable ultrastable titanium-carboxylate framework for photoconduction: S. Wang, T. Kitao, N. Guillou, M. Wahiduzzaman, C. Martineau-Corcos, F. Nouar, A. Tissot, L. Binet, N. Ramsahye, S. Devautour-Vinot, S. Kitagawa, S. Seki, Y. Tsutsui, V. Briois, N. Steunou, G. Maurin, T. Uemura, C. Serre: *Nature Commun.* **2018**, *9*,1660.