

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「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などの創製」
研究課題「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」

研究終了報告書

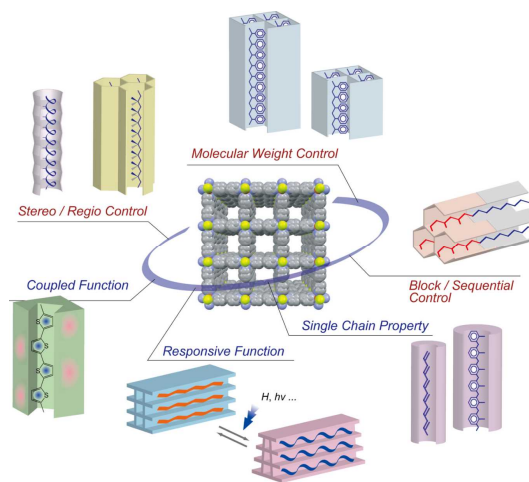
研究期間 2013年10月～2020年3月

研究代表者：植村 卓史
(東京大学大学院新領域創成科学研究科、教授)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

CREST 研究期間(2013-2018 年度)では多孔性金属錯体(MOF)や有機ケージ状化合物が有するナノ空間を利用することで、通常法では全く不可能な新規高分子材料群を戦略的に創製し、設計指針と共に新しい化学分野の確立を企図する目的で研究を行った。これまでの研究では、植村グループが中心となり、多彩な多孔性材料やモノマーの設計を行い、高分子をベースとした新規ナノ物質群の創製を可能にしてきた。その過程で、長岡グループによる理論計算や水野グループによる固体 NMR 解析を行い、空間内での特異な反応メカニズムの解明や優れた性能を示す高分子材料を創製する指針を得ることに成功した。種々のモノマーや高分子の細孔内でのダイナミクスや集積・配向構造を評価することが可能になってきており、理論、解析、実験の積み重ねによる、総合的な検討による「ナノ空間高分子化学」が展開できるようになった。これにより、相溶化が不可能と言われてきた高分子の組み合わせでさえ、分子レベルで完全に相溶化できることや、モノマーの精密配置が可能な空間を用いることで、これまでにない周期性シーケンスを有する共重合体を合理的に作り出す手法を開発できた。さらに、高分子末端基のほんのわずかな構造の違いを認識し、精密に分離できることも発見したことから、2019 年からの 1 年の延長期間において、その化学を更に発展させ、MOF カラムの作成によるフロー系での分離も可能にし、基礎学問としてのみならず、産業分野へも大きな影響を及ぼす研究として期待できるものになった。

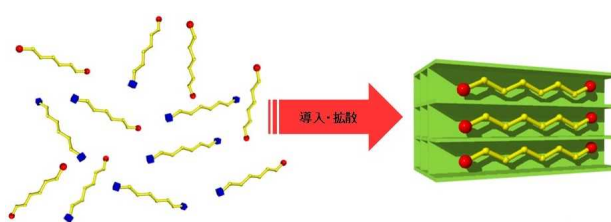


(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. 末端基のみが異なる高分子混合物の完全分離

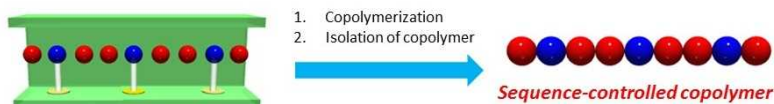
概要: 高分子は分子量が大きくなるほど、その末端基が高分子全体の物理化学的性質に与える影響が小さくなる。そのため、末端基の違いに基づいた高分子の分離は非常に困難で、学術的・産業的にも重要な課題であった。本研究では、MOF を用いることで、サイズや極性のわずかな違いに基づいて、高分子の末端基を厳密に認識できることを見出した。その結果、薬剤やナノ粒子の修飾剤として幅広く利用されている末端修飾ポリエチレングリコール(PEG)を、高純度で分離することに成功した。



その結果、薬剤やナノ粒子の修飾剤として幅広く利用されている末端修飾ポリエチレングリコール(PEG)を、高純度で分離することに成功した。

2. 共重合における高分子のシーケンス制御

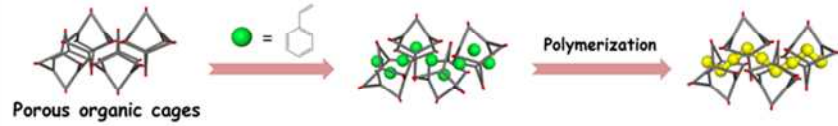
概要: DNA やペプチドなどの生体高分子は厳密に規定されたシーケンス構造を有しているが、人工的な高分子合成ではその制御はほとんど達成できていない。本研究では MOF のナノ空間の周期性を合成高分子に転写することで、これまでにはない周期性を有する高分子を合



理的に産み出す新しい手法の開発に成功した。これにより、慣例的な高分子材料(ランダムなシーケンス)に比べて大幅な機能性の向上や、生体高分子のような緻密な情報を持つ新しい概念の高分子材料の開発にもつながる。

3. 有機ケージ状化合物をホストにした重合制御

概要: 生体では酵素の柔らかい反応場を用いることで、反応サイトの動的な構造

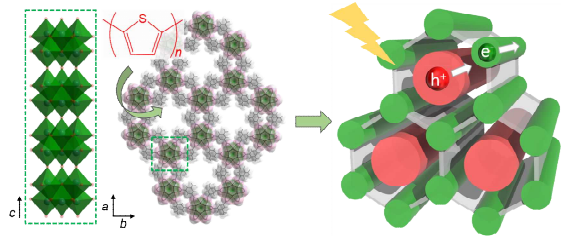


変化による基質特異性や反応速度の大幅な促進などを達成している。今回、動的なパッキング構造を持つ有機ケージを利用することで、重合反応の制御を世界で初めて行った。その結果、モノマーとの共同的な構造変化に依存する重合挙動が見られ、通常の固い反応場では見られない、アロステリックな重合性やモノマー選択性が確認されたことから、このような反応場を利用することで、生体酵素に近づける可能性を示した。

< 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

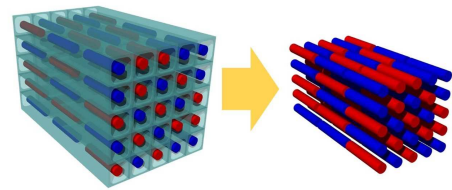
1. 単分子鎖レベルでのドナー・アクセプター交互配列構造の創製

概要: 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、その二次元ナノ空間内で、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。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。



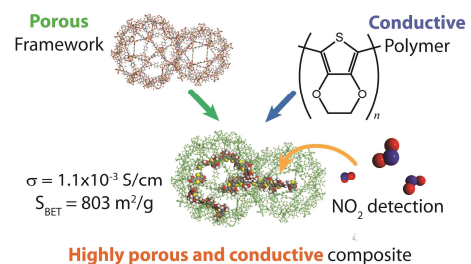
2. MOF を鋳型とした非相溶性高分子の相溶化

概要: MOF の細孔内に異種高分子を導入後、MOF のみを除去することで、数ナノメートル以下のレベルで混合された高分子ブレンドを取り出すことに成功した。常識的には混合しない高分子の組み合わせでも、分子レベルで混合できることを証明し、本手法の高い一般性を示した。得られた高分子ブレンドは、慣例的な方法で得られたブレンド体に比べてはるかに高い熱安定性を示したことから、分子レベルで究極に混合することにより、プラスチック材料の持つ様々な機能を飛躍的に向上できる新手法になることが期待される。



3. MOF-高分子複合化による高感度ガスセンサーの創製

概要: MOF の細孔内でポリチオフェンの合成を行うことで、高空隙率・高導電性を兼ね備えた複合ナノ材料を創製した。この複合体は大気汚染物質の二酸化窒素を高効率に吸着し、ppb レベルという極めて低濃度の二酸化窒素ですらコンダクタンス変化により感知できる有用なセンサー材料として利用できることを明らかにした。



<代表的な論文>

1. B. Le Ouay, C. Watanabe, S. Mochizuki, M. Takayanagi, M. Nagaoka, T. Kitao, T. Uemura, “Selective sorting of polymers with different terminal groups using metal-organic frameworks”, *Nature Commun.* **2018**, *9*, 3635.
2. S. Mochizuki, N. Ogiwara, M. Takayanagi, M. Nagaoka, S. Kitagawa, T. Uemura, “Sequence-regulated copolymerization based on periodic covalent positioning of monomers along one-dimensional nanochannels”, *Nature Commun.* **2018**, *9*, 329.
3. T. Uemura, T. Kaseda, Y. Sasaki, M. Inukai, T. Toriyama, A. Takahara, H. Jinnai, S. Kitagawa, “Mixing of immiscible polymers using nanoporous coordination templates”, *Nature Commun.* **2015**, *6*, 7473.

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

① 植村グループ

研究代表者: 植村 卓史 (東京大学大学院新領域創成科学研究科 教授)

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
- ・MOF の細孔サイズや形状、表面状態などを適切に設計し、種々の高分子材料に適した材料を創製する。既存または新たに合成された MOF を用いることで、種々の重合反応に適用し、細孔の特性を最大限生かした高分子合成系を確立する。更には、MOF のみに留まらず、他のナノ空間材料にも目を向け、ナノ空間を用いた革新的な高分子化学を総合的に展開する。

② 長岡グループ

主たる共同研究者: 長岡 正隆 (名古屋大学情報科学研究科 教授)

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
- ・MOF 中のゲスト分子は結晶的な長距離秩序に欠け、立体構造等の諸性質を実験的に得ることは困難である。そこで重合過程を再現可能な強力な手法である混合モンテカルロ(MC)/分子動力学(MD)重合法とグランドカノニカル MC 法およびアンサンブル計算を組み合わせて拡張することで、多様なゲスト分子物性を統計的に有意な精度で解明し、実用的に有用な重合反応場の設計に向けた判断材料を理論の立場から提供する。

③ 水野グループ

主たる共同研究者: 水野 元博 (金沢大学理工研究域 教授)

研究項目

- ・固体 NMR 法を用いたナノ空間内ゲスト分子のダイナミクス解析
- ・多孔性金属錯体の細孔内で合成された高分子について動的挙動やコンフォメーションを固体 NMR 法により調べ、発現する特異機能との関係を解明する。また、多孔性金属錯体の細孔内に導入したモノマー分子の振動・回転・拡散などの動的挙動を固体 NMR 法により解析する。解析結果をもとに、分子間及び細孔壁-分子間の相互作用、空間内でのモノマーの自由度やコンフォメーションと生成高分子の構造・物性との相関について検討を行い、高分子材料設計の指針となる情報を提供する。

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

東北大学の陣内浩司教授と連携することで、高分子ブレンドの同定を進めた。陣内教授は電子顕微鏡による高分子材料の解析における世界でのトップランナーであり、我々が MOF を使って作成したサンプルを観測していただくことで、分子レベルで完全に混合した状態であることを解明した。

京都大学の関修平教授と連携することで、細孔内での高分子の導電性評価やキネティクスの解析を進めた。これにより、細孔内での特異な電子状態やキャリアの長寿命化が確認され、新しいナノエレクトロニクス材料構築に向けた重要なデータが数多く得られた。

イタリア ミラノー・ビッコカ大学の Piero Sozzani 教授と連携することで、固体 NMR 法を駆使することにより、MOF の細孔内に導入された高分子の詳しい構造情報を得ることが出来た。Sozzani 教授グループからも研究員として学生が植村研に滞在し、新規カーボン材料の開発に向けた共同研究を行っている。

フランスの Christina Serre 教授との共同研究により、チタニアナノワイヤー含有 MOF の提供を受け、植村研究室でその細孔内でのポリチオフェンの合成を行うことで、太陽電池の理想構造とされるドナー・アクセプターの分子レベルでの完全交互配列構造を構築できた。現在も Serre 教授の

開発した MOF を利用することで、様々なナノハイブリッド体の開発を行っている。