

## 研究成果概要

## 1. 研究課題

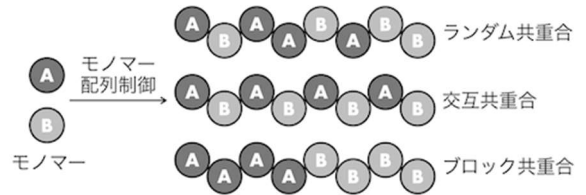
和文 光で挑む結晶相超分子重合におけるモノマー配列制御
英文 Photochemically controlled monomer arrangement in crystalline phase supramolecular polymerization

## 2. 申請者名(代表研究者)

氏名 佐藤 弘志	ローマ字表記 SATO Hiroshi
所属大学・機関名 理化学研究所	英訳表記 RIKEN
研究科専攻名・部課名等 創発物性科学研究センター	英訳表記 Center for Emergent Matter Science
役職名 ユニットリーダー	英訳表記 Unit Leader

3.研究目的、成果、今後の見通し

(1) 研究目的: 共重合体は2種類以上のモノマーからなる高分子である。モノマー配列が制御された共重合ポリマーでは、モノマーの種類が同じでも配列が異なることで特異な高次構造や機能発現を示す。タンパク質がよい例である。共有結合形成に基づく精密重合の領域では、さまざまなモノマー配列制御法がすでに開発され、成熟期を迎えている。一方、**非共有結合形成に基づく『超分子重合』**の分野では、**非共有結合の可逆性がゆえにポリマー鎖内のモノマー配列制御は未だに挑戦的な課題**である。本研究では、超分子重合のなかでも配位結合に基づく『**多孔性配位高分子におけるモノマー配列制御**』に挑戦し、空間特異的な多孔性異種結晶のハイブリッド化を目指した(図1)。すなわち、未踏の『**結晶相超分子重合におけるモノマー配列制御**』に挑んだ。



本研究: 多孔性配位高分子結晶におけるモノマー配列制御

- (1) 配位高分子におけるモノマー配列制御は未開拓
- (2) 配位高分子の機能とモノマー配列の関係は未解明
- (3) 超分子重合におけるモノマー配列制御は未踏領域

図1. 本研究で挑む超分子重合のモノマー配列制御

(2) 研究方法と結果: 光照射によって破壊と再生を繰り返すことのできる **MOF-1** に関する知見(図2)をもとに、本研究計画では以下の3つの課題に取り組み、超分子重合におけるモノマー配列制御ならびに異種多孔性結晶の空間特異的なハイブリッド化に挑んだ。

(課題1) 波長で重合能をスイッチ可能なモノマー合成とランダム共重合体の合成

既報モノマー1と異なる波長の光で重合能をスイッチング可能なモノマー2を用いて、**MOF-1**と類似構造を持つ**MOF-2**を合成した。2種のモノマー1<sub>open</sub>および2<sub>open</sub>の混合溶液を出発原料とした場合、モノマー1<sub>open</sub>および2<sub>open</sub>がランダムに配列された**MOF-1/2**の合成が可能であることを確認した。

(課題2) 光活性化による超分子ブロック共重合・グラジエント共重合への挑戦(図3)

課題1で実現したランダム共重合に続き、ブロック共重合・グラジエント共重合に挑戦した。あらかじめ用意した**MOF-1**または**MOF-2**の針状結晶を種結晶として、**MOF-2**合成を行ったところ、ブロック共重合体**MOF-2/1/2**および**MOF-1/2/1**が選択的に得られた。ブロック共重合体を顕微ラマン分光法で調査し、確かにブロック状に各MOF結晶が配列されていることを確認した。さらに、反応溶液中のモノマー1と2の比率を、照射光の波長と照射時間によって調整し、多様な共重合体を実現した。

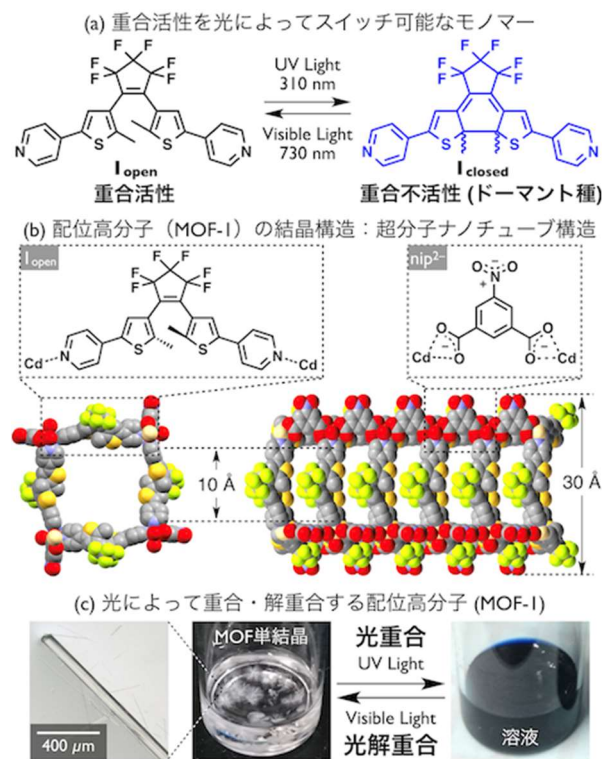


図2. 光で重合能をスイッチできる配位高分子

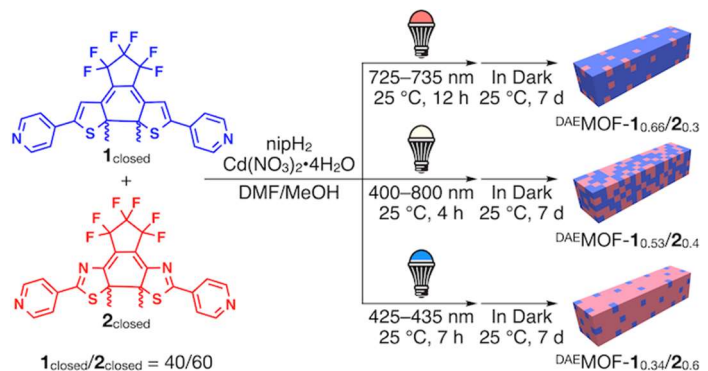


図3. 光で制御可能な共重合様式

(課題3) 光溶解・結晶化による異種 MOF 結晶の空間特異的なハイブリッド化 (図 4, 5)

課題 2 は、結晶化反応溶液中でのモノマー活性化によってモノマー配列制御、異種結晶のハイブリッド化を行う、すなわちボトムアップ型アプローチであった。一方、MOF-1 の針状結晶は紫外光照射によって任意の部位を溶解させることが可能である知見を活かし、トップダウン型アプローチを試みた。

MOF-1 の針状結晶を合金によってガラス基板上に固定し、有機溶媒に浸漬したのち、スリット状のフォトマスクを用いて、結晶を部分的に紫外光照射した (図 4)。その結果、紫外光照射部位の選択的除去を実現した。このようにして作成したギャップ部位は、MOF-2 の形成に必要な成分を含む溶液に浸すことで進行するエピタキシャル様の結晶成長によって修復することができ、結果として、ハイブリッド結晶 MOF-2/1/2 を与えた。我々は本手法を「光科学的手術法」と名付け、さまざまな MOF の組み合わせに対してハイブリッド化が可能であることを実証した (図 5)。このような多様なハイブリッド型多孔性結晶を得る方法は、本手法を除いて他にない。

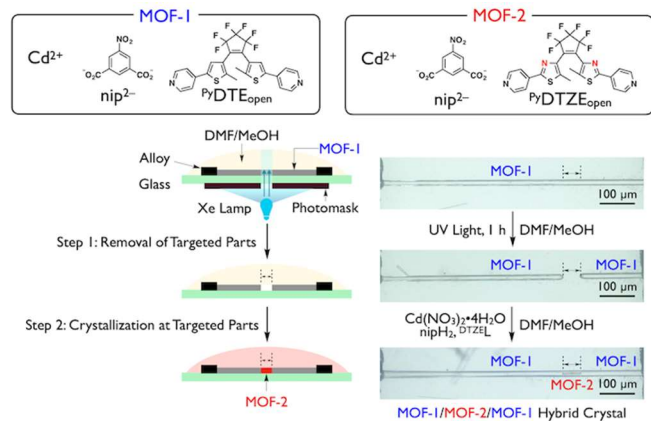


図 4. 化学的手術法

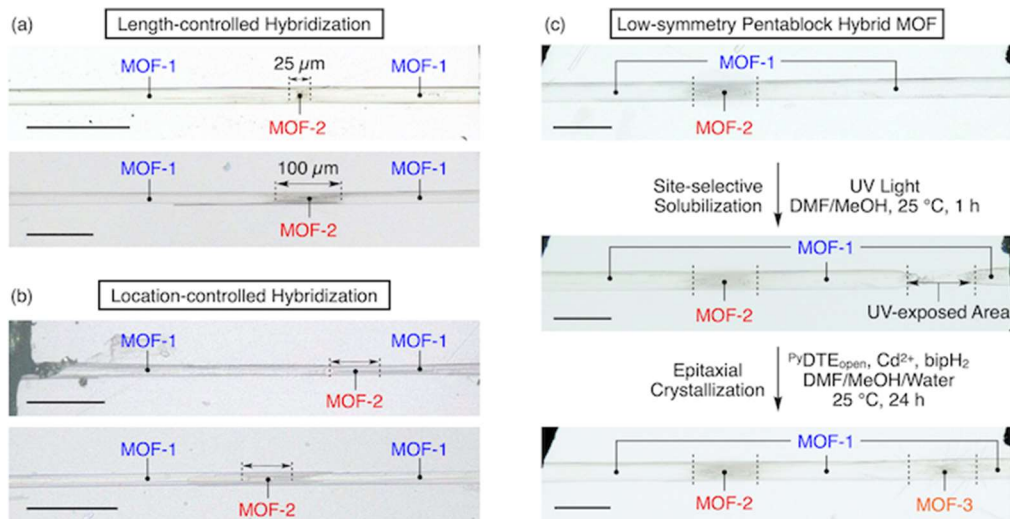


図 5. 化学的手術法によって生み出されるさまざまなハイブリッド結晶

(3) 論文発表状況

上述した課題 3 については、本申請者が責任著者として 2023 年秋に査読付き国際誌に発表し (論文謝辞に東京化成化学振興財団名を記載)、雑誌の Supplementary Cover に採択された (図 6)。

"Photochemical Surgery" of 1D Metal–Organic Frameworks with a Site-Selective Solubilization/Crystallization Strategy K. Leng; H. Sato, Z. Chen, Y. We, and T. Aida

*J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 23416–23421.

(4) 今後の見通し

本研究課題を通じて実現可能となったさまざまな複合化様式をもつハイブリッド多孔性結晶は、分離、貯蔵、変換機能を併せ持った次世代型多孔性材料へとつながると考えられる。

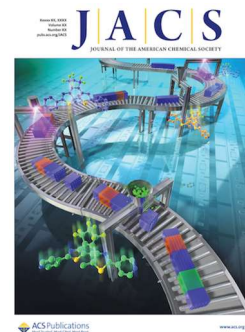


図 6. 国際誌の Supplementary Cover に採択された