

多孔性金属錯体細孔内の単分子鎖高分子の構造決定

Structure Determination of Single Polymer Chains in Porous Coordination Polymers

植村卓史¹、松田亮太郎¹、田中大輔¹、辻野貴志¹、北川佳奈¹、
北川 進¹、高田昌樹²、小林達生³、久保田佳樹⁴
Takashi Uemura¹, Ryoutaro Matsuda¹, Daisuke Tanaka¹, Takashi Tsujino¹, Kana Kitagawa¹,
Susumu Kitagawa¹, Masaki Takata², Tatsuo Kobayashi³, Yoshiki Kubota⁴

1 京都大学大学院工学研究科、2 高輝度光科学研究センター、
3 岡山大学理学部、4 大阪府立大学大学院理学研究科

1 Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry, Graduate School of Engineering,
Kyoto University, 2 JASRI-SPring-8, 3 Department of Science, Okayama University,
4 Graduate School of Science, Osaka Prefecture University,

多孔性金属錯体の特異的なポテンシャルを有するナノサイズ細孔内で置換アセチレン類の自発重合を行い、その構造を IR、NMR、GPC、UV/vis スペクトル測定とシンクロトロン XRPD 測定により同定した。本重合系においては、酸性度の高い末端アセチレンモノマーのみが特異的に重合が進行したことから、吸着モノマーと細孔表面のカルボキシレート基との強い水素結合により重合を起こしていることが示唆された。ここで得られた複合体は置換ポリアセチレンが一本鎖の状態で細孔に導入されており、将来的な単分子デバイスへの応用に向けた重要な情報を得られる系になる。

A few substituted acetylenes have spontaneously polymerized in one-dimensional nanochannels of porous coordination polymers with pillared layer structure, which is supported by IR, NMR, GPC, UV-vis absorption, and synchrotron XRPD measurements. In this polymerization system, only mono-substituted acetylenes with electron-withdrawing group could be polymerized in the channels, suggesting that strong hydrogen bonding interaction between the monomers and surface carboxylate moiety in the frameworks is a key factor to initiate the polymerization. The obtained products contain the polyacetylenes aligning and orientating in the nanochannels, which will be useful for applications of single conducting chains to the future nanodevices.

背景と研究目的

1990 年代後半から、有機橋掛け配位子と金属イオンが自己集合的に組み上がる現象を利用し、分子サイズ程度の細孔（0.3~1.5nm）を持つ多孔性結晶が合成されている。これらの

物質群は多孔性金属錯体と呼ばれ、機能性ナノ空間を合理的に構築できる非常に優れた材料になる¹⁾。つまり、金属イオンの多様な電子状態と配位子の優れた設計性が効果的にハイブリッドした系であり、細孔表面に活性点や相互作用点を規則的に配列した構造を構築できる。最近、我々はこのような物質群の形成する多孔性骨格がナノサイズの重合反応場として有用に活用でき、得られる高分子を単分子鎖の状態で孤立できることを発見した。今回ここでは、ピラードレイヤー型多孔性配位高分子が形成する特異な表面ポテンシャルを有したチャンネル内で、幾つかの置換アセチレンが自発的に重合する現象を見出したので報告する。

実験

本実験ではピラードレイヤー型多孔性配位高分子 $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2\text{bpy}]_n$ (**1**; pzdc = 2,3-pyrazinedicarboxylate; bpy = 4,4'-bipyridine, 細孔サイズ = $8 \times 6 \text{ \AA}^2$) (図 1) を用いて実験を行った。110°C で減圧乾燥した粉末状の **1** の細孔に室温、窒素雰囲気下で種々の置換アセチレンモノマーを導入した。反応容器を密閉したあと、12 時間静置して反応を行い、クロロホルムで洗浄することで **1**-ポリアセチレン

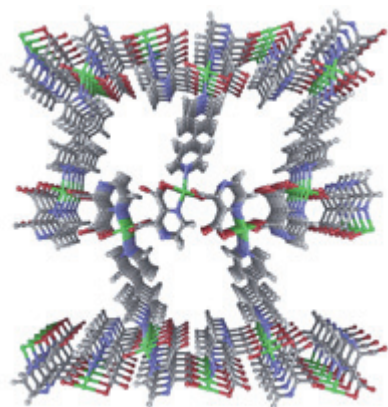


Figure1 Channel structure of porous metal complex **1**.

複合体を得た。その同定は BL02B2 のシンクロトロン粉末 X 線回折 (XRPD)、IR、NMR、GPC、吸収スペクトル、窒素吸着測定等により行った。

結果および考察

1 の細孔中に一置換アセチレンである methyl propiolate(MP)を導入すると、水色であった粉末が徐々に緑色に変化した。反応後の緑色粉末を XRPD 測定すると、ホスト錯体に由来する回折パターンが確認され、そのピーク強度比が反応前に比べて変化したこと、ブロード化していたこと (図 2)、また、その粉末から抽出した生成物における種々の解析から、細孔中で MP が自発的に重合し、置換ポリアセチレン(polyMP)が生成していることが明らかになった。

この自発重合が起こるメカニズムを解明するために、**1** を用いて幾つかの一置換アセチレンや二置換アセチレンの重合を試みた。その結果、電子受容性基を有する一置換アセチレンでは同様に細孔内自発重合が進むが、電子供与性基を有する一置換アセチレンおよび二置換アセチレンでは全く反応が起こらな

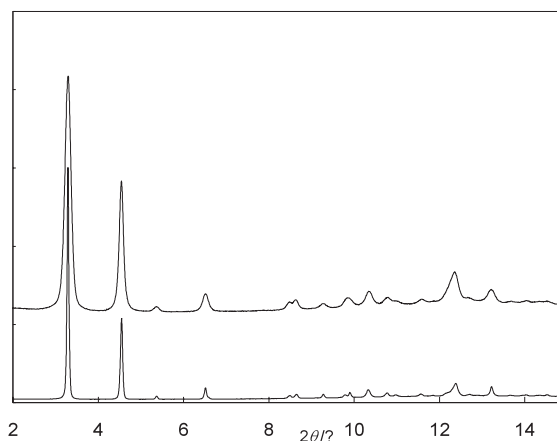


Figure2 Synchrotron XRPD patterns of **1**-polyMP composite (upper) and **1** (bottom) at the reduced pressure.

かった。今回の系においては、酸性度の高い末端アセチレンモノマーのみが特異的に重合が進行したことから、吸着モノマーと細孔表面の pzdc との強い水素結合により生じるアニオン性の活性種が開始剤となり重合を起こしていることが示唆された。ここで得られた複合体は置換ポリアセチレンが一本鎖の状態で細孔に導入されており、将来的な単分子デバイスへの応用に向けた重要な情報（高分子一本での導電性、エネルギー移動等）を得られる系になると期待できる。

参考文献

- 1) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2334, (2004).