

MOF 内で異方的に配列した反応性配位子の結晶架橋法による異方重合反応

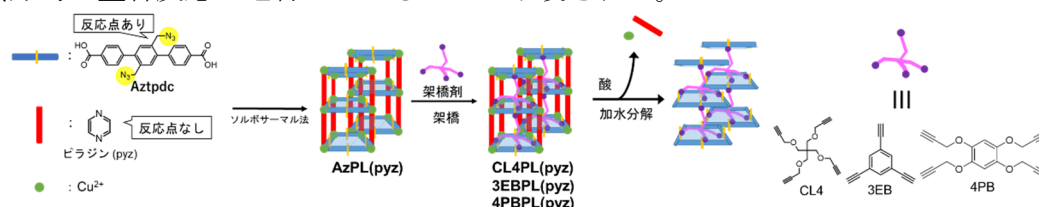
(豊田工大院工¹, 豊田工大工²) ○佐藤 拓海¹・阿南 静佳²・小門 憲太²

Anisotropic polymerization reaction by crystal cross-linking of anisotropically arranged reactive ligands in MOF (¹Graduate School of Engineering, Toyota Technological Institute, ²School of Engineering, Toyota Technological Institute) ○Takumi Sato¹, Shizuka Anan², Kenta Kokado²

Previously, our group has reported crystal cross-linking method which is a technique for cross-linking of the reactive ligands constructing metal-organic frameworks (MOFs). The resulting polymer network reflects the arrangement of the ligands in MOFs. In this study, we applied crystal cross-linking to pillared layer MOFs (PLMOFs) with anisotropic layered arrangement of reactive ligands to realize anisotropic polymerization. As a result of the polymerization reaction, crystals with cracks in layer direction and sheet-like crystals were obtained, suggesting that the polymerization reaction proceeds in an anisotropic manner.

Keywords : Crystal cross-linking method; Click reaction; Metal-organic frameworks (MOF); Solid-state polymerization; Anisotropic polymerization

溶液中での重合反応はランダムに進行し、重合反応方向の制御は困難である。重合の進行方向を制御できれば、二次元や三次元ポリマーの精密重合が可能になると期待される。他方で金属-有機構造体 (MOF) は有機配位子と金属イオンから構成される多孔性結晶であり、その組み合わせ次第で様々な結晶構造のものを創り出すことができる。我々は、反応性配位子がレイヤーを形成し、非反応性の配位子がピラー配位子としてレイヤーを連結しているピラードレイヤー型 MOF (PLMOF) 中の反応性配位子をモノマーとして重合する結晶架橋法によって異方膨潤ゲルが得られることを報告している^[1]。これは反応性配位子の異方的な配列により、異方重合反応が進行し架橋密度に異方性が生じたためである。本研究では、PLMOF の結晶構造と架橋剤の分子構造の組み合わせを検討することで、より異方的な重合反応を目指した。アジド基を 2 点有する **Aztpdc** と反応点のない pyz を配位子として PLMOF を合成し、架橋剤としてアルキニル基を 3 点もしくは 4 点有する **CL4**、**3EB**、**4PB** を用いてアジド-アルキンクリック反応により、**Aztpdc** と架橋剤を重合した。反応後には PLMOF の層の方向に亀裂を有した結晶やシート状の結晶が得られたことから、異方的に重合反応が進行していることが示唆された。



1) Ishiwata, T.; Kokado, K.; Sada, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 2608–2612.