戦略的創造研究推進事業 ERATO 追跡評価用資料

「北川統合細孔」 プロジェクト (2007.12~2014.3)

研究総括:北川 進

2020年3月

要旨1
ブロジェクトの発足に全る経緯及び展開状況(まとめ図)3
第1章ブロジェクトの概要5
1.1 研究期間
1.2 プロジェクト発足時に至る科学技術や社会の背景5
1.2.1 科学技術の背景 5
1.2.2 社会の背景6
1.3 プロジェクトのねらい 6
1.4 研究体制
1.5 プロジェクト終了時点での研究成果やその意義8
1.5.1 多能性細孔グループ 8
1.5.2 融合細孔グループ 30
1.5.3 応用細孔グループ 54
第2章 プロジェクト終了から現在に至る状況71
2.1 プロジェクトの終了後の状況に関する基礎データ
2.1.1 調査方法
2.1.2 競争的研究資金の獲得状況 73
2.1.3 論文の発表状況
2.1.4 特許の出願・公開・登録状況85
2.1.5 招待講演
2.2 各研究テーマの進展状況
2.2.1 PCP によるガス分離の進展と新しい PCP の機能
2.2.2 PCP を触媒とする、または PCP を反応場とする反応 101
2.2.3 PCP の生体応用
2.2.4 イオン伝導性配位高分子 110
2.2.5 テーラーメードナノ空間設計による高機能高分子材料の創製 114
2.3 プロジェクト参加研究員の活動状況121
2.3.1 北川研究総括の活動状況121
2.3.2 参加研究者の活動状況 123
2.4 第2章まとめ
第3章プロジェクト成果の波及と展望127
3.1 科学技術への波及と展望127
3.1.1 学術的な新発見や発明による科学技術の波及128
3.1.2 新規な理論や概念の提唱
3.1.3 新たな研究領域や研究の潮流の形成
3.1.4 科学技術への波及のまとめと展望

目次

3.2 社会経済への波及と展望	131
3.2.1 資源・エネルギー分野への応用	131
3.2.2 化学合成分野への応用	131
3.2.3 ライフサイエンス分野への応用	131
3.2.4 エレクトロニクス分野への応用	131
3.2.5 世界規模の PCP ビジネス事情とベンチャーの起業	131
3.2.6 社会への貢献	133
3.2.7 メディアを介した研究成果の発信	133
3.2.8 社会経済への波及のまとめと展望	134
3.3 第1章~第3章のまとめ (経緯及び展開状況のまとめ図)	134
【配位子等略号表】	136
【引用文献】	138

固体内部に均一な細孔(チャネル)を持つ化合物は、一般的に多孔性材料と呼ばれている。 これらは、さまざまな場所や目的に用いられる非常に重要な機能性物質群である。既存材料 のゼオライトや活性炭は、石油化学工業における触媒、分離材料、水道水の浄化剤、脱臭剤 として使用されており、もはや多孔性材料なしに現代の生活は成り立たない。近年、多孔性 配位高分子(PCP もしくは MOF と呼ばれる)という新しい材料が現れ急激な発展を遂げてい る。北川進研究総括は 1997 年に初めて室温において内部のゲスト分子を取り除いても安定 な PCP を合成し、その化合物がメタンを吸蔵、脱着できることを実証した。この研究を契機 に、世界中で PCP の研究が指数関数的に増加し、多様な物質群が合成され、その機能が追求 されてきた。

本プロジェクトでは、PCP の優れた機能性をさらに高めながら、PCP を特徴づける構造、 機能の普遍的属性を体系的に確立し、さまざまな場において優れた機能を発揮できる物質 開発を行うとともに、その新物質によってこれまで想像もされなかった機能発現の場を開 拓することをめざした。すなわち、分離あるいは吸着といった単独の機能を追求した物質を 合成する段階から、その機能発現の場や環境を強く視野に入れた、新物質、新機能の開発を 行う段階へ展開した。本プロジェクトで提案する細孔物質および細孔機能の統合という新 概念は、化学、物理、生命科学における 0. 1nm(1Å)から 100nm という広範な空間領域に着 目することによってはじめて実現できることを前提にした。この新概念のもと、さまざまな 場において優れた機能を発揮できる物質開発をおこなった。

本プロジェクトは(1)細孔機能を可能な限り取り込み、優れた機能を実現する究極の均一 系機能性細孔を作り上げ、生物における環境に応答し適合する概念を物質化学へと導入す る多能性細孔 G、(2)細孔機能を有するナノサイズ結晶をコア/シェル化や多層化することで 不均一に統合し、環境調和型表面組織体によって結晶表面を修飾し、様々な環境下で細孔機 能が協同的に発現する単一粒子素子を開発する融合細孔 G、(3)細孔物質の統合をはかり、 その特徴を活かした未知の新細孔物質系を生み出す応用細孔 G、の 3 つのグループで進め、 多種類の PCP を生み、新しい機能を発見、発明した。

本プロジェクト終了後も PCP そのものの追求から、ガス分離・貯蔵に於ける選択性向上、 吸着量増大などの機能拡大を図ると共に、スイッチング機能を使った吸着・放出機能も進展 した。また、PCP の使い方へと研究を広げ、触媒としての PCP、イオンチャネルを応用する PCP、イオン伝導体としての PCP、重合を含む反応場としての PCP など、新しい世界を切り 開いている。新技術で空隙サイズの制御が可能になったことから、アプローチ法の無かった ナノ化学とミクロ化学をつなぐメゾ化学の世界を広げ、生体細胞化学や、エレクトロニクス など現在最もブレークスルーが期待される分野についても、PCP を新しい科学的手段として 応用することで、これまで統計的にしか解が求められなかった課題に1個1個の分子レベ ルでアプローチする手法が生まれている。 京都大学 物質 - 細胞統合システム拠点 (iCeMS) を舞台にした新しいプロジェクトであっ たが故に、多くの若手研究者を育て、全国的・世界的な共同研究も進め、「人材育成」とい う意味でも、極めて大きな貢献をしたプロジェクトであった。

プロジェクトの発足に至る経緯及び展開状況(まとめ図)



能				
て形状を記f M. etal, <i>So</i>	意する柔らかい? ience Advances	≫孔質結晶 4,1636 (2018).		
、 生体適合性 ture Commu	金属と中性配位 <i>Inications</i> 6,585	z子によるPOP 51 (2015)		
	(水性材料を開発	◎─多孔質		
w.ChemInt.	<i>Ed.</i> , 53, 8225 (20)14).		
たオリゴジア JAm.Chem.	セチレンの合成 <i>Soc</i> , 139, 13876	(2017).		
_				
ジスター				
17++				
5-141	中の創設			
を実現-				
25	会貢献			
行分野多孔的	1110年1月1日 111日日本 111日日本 11日日 11日 11日 11日日 11日日 11日日 11 11	分野の創成と		
新、展開 		4		
研究者の育成 外国人を含む広範囲の研究者の育成。				
多孔性配位	高分子化学の「	リーダー輩出		
北川進 ベイ賞	2018.4 アト の小型ガスオ	ミス 重さ1/5 ドンベ開発		

第1章 プロジェクトの概要

本調査の対象である ERATO「北川統合細孔」プロジェクト(以後、本プロジェクトと記載)の概要を下記に示す。

1.1 研究期間

研究期間は 2007 年 12 月~2014 年 3 月。但し、最後の 1 年 (2013 年 4 月~2014 年 3 月) は 特別重点期間として、多機能細孔グループに限定した。

1.2 プロジェクト発足時に至る科学技術や社会の背景

1.2.1 科学技術の背景

固体内部に均一な小さな細孔(チャネル)を持つ化合物は、一般的に多孔性材料と呼ばれ 非常に重要な機能性物質群である。既存材料のゼオライトや活性炭は、石油化学工業におけ る触媒、分離材料、水道水の浄化剤、脱臭剤として使用されており、もはや多孔性材料なし に現代の生活は成り立たないといってもよい。本分野のこれまでの研究は、ゼオライトなど の無機固体や活性炭をはじめとする炭素材料が主であった。従来の細孔物質は、それぞれに 優れた分離、吸蔵、吸着、排出といった機能をもっているが、微細な細孔の制御が困難であ るため、たとえば、複数の細孔機能を共存させた高機能で多機能な材料の研究開発を阻む一 因となっている。

分子設計に配位結合を取り入れ金属錯体の活用により、有機化合物と無機化合物の境界 を超えた新概念の物質群の創出(多孔性材料、ナノカプセルなど)や、従来法では合成困難な メゾスケール物質群(2~50 nm 程度)の精密構築も可能となりつつある。配位高分子(とくに 使用可能なナノサイズの空間をもつ多孔性配位高分子、Porous Coordination Polymers:PCP)または有機-金属構造体(Metal Organic Framework: MOF)(以降 PCP または MOF)は新しい材料として注目されてきた。この物質群の利用により、分子やイオンの選択貯 蔵、徐放、隔離、輸送、分離、ナノ合成容器、さらには触媒やセンサーなど多岐にわたる用 途が検討されている。

北川進研究総括は 1997 年に世界で初めて、室温において内部のゲスト分子を取り除いて も安定な PCP を合成し、その化合物がメタンを吸蔵、脱着できることを実証した^[1]。PCP は 多様な有機配位子と金属イオンを用いる事によって、その細孔壁の分子素子を自在に交換 し、細孔の空間の大きさや細孔壁の性質を随意に制御して、上記の分子間相互作用を多様に 変えることが可能である。一方、合成される多孔性物質の爆発的な数と種類の多様化は PCP を束ねる統一的物質概念が欠如しており、それぞれの PCP の可能性は、極めて限定的なもの となり、材料としての展開に決定的な足かせとなっていた。以上のことから、PCP の優れた 機能性をさらに高めながら、PCP を特徴づける普遍的な構造、機能を体系的に確立して様々 な場において優れた機能を発揮できる物質の開発を行い、その新物質によってこれまで想 像もされなかった機能発現の場を開拓することが、次世代の多孔性物質の展開には不可欠 となっていた。

1.2.2 社会の背景

多孔性材料は古代エジプトの時代(活性炭)から現代(ゼオライトなど)に至る 3500 年に わたって分離、吸蔵、吸着、排出といった分野で人類の生活に不可欠なものとして利用され てきた。この機能を最適化すれば、大気中に豊富に存在するガス分子を捕捉・分離・変換し、 喫緊の環境・エネルギー問題の解決に貢献できる。低圧力下でガスを貯蔵する技術は、危険 なガスを貯蔵し安全に輸送するために必要であり、できるだけ早く開発しなければならな い急務なものである。加えて、大気から汚染物質を取り除いたり、石油から不純物を分離す る際のエネルギー消費量を低減させ、効率的に分離する技術の開発も同様に急務である。こ れらの喫緊の問題に対して本プロジェクトは大きな貢献が期待でき、近い将来ここで得ら れた成果をもとに、蒸留という分離手法が新物質を用いたものにとって替わり、化学工業で 必要な巨大な蒸留塔が世界中の工場から消えている可能性がある。また、産業的に価値があ り高価なアルゴンやクリプトンなどの希ガスを簡単に得る事ができる究極の分離技術とし て展開されている可能性もある。

また、自然界の物質には多くの階層構造が存在する。例えば生体の骨格組織がより小さな 細胞の組み合わせでできているように、一つ以上の違ったサイズの物質が複雑かつ階層的 に結合し、より大きな物体を造っている。このようなサイズスケールを横断した階層構造は、 材料の機能や性質を決める上で重要な役割を担っている。この階層構造の原理を錯体化学 へと展開すれば、生物への応用、エレクトロニクスなどの領域でも、分子レベルでの視点か らの機能の最適化に貢献できる。

1.3 プロジェクトのねらい

細孔物質と細孔機能の統合という新概念のもと、さまざまな場において優れた機能を発 揮できる新しい物質を開発し、これまで想像もされなかった機能発現の学理を開拓する。

これまで、細孔物質は、その細孔のサイズのみ注目され、しかもその大きさはナノスケー ルであった。本プロジェクトでは細孔物質を作る分子間および原子間の極微小スケールす なわち 0. 1nm の極小領域から、蛋白や細胞などの生体物質における細孔空間である 100nm と いうメゾスコピックの領域までの空間を総合的に捉えることで、はじめて細孔物質の化学 の全体像を得ることが可能になる。本プロジェクトで取り扱う空間領域は広範囲で、これま でとは異なる分子間相互作用に対する理解が必要である。その広範囲な空間領域における 細孔機能は非平衡状態における非線形協同現象に強く関連している。本プロジェクトでは 全領域におけるその分子間相互作用の働きと非線形協同現象を根本的に理解し、またその 制御を試みるとともに、細孔物質と細孔機能の統合、すなわち「統合細孔 (Integrated Pores)」 という新概念のもと、物質科学全般の細孔に関する問題に包括的に取り組む(図 1-1)。



図 1-1 北川統合細孔プロジェクトの概要

統合細孔は次に示す3つのアプローチによってそれを実現する。

(1)多能性細孔(Pluripotent Pores): PCP の細孔空間で実現できる細孔機能を、可能な限 り取り込み、優れた機能を実現できる、いわば究極のホモジニアス(均一系)機能性細孔を作 り上げる。このことは、生物における環境に応答し適合する adaptive 概念を物質化学へと 導入する新しい試みである。

(2)融合細孔(Multifarious Pores): PCP の細孔機能を有するナノサイズ結晶をコア/シェ ル化や多層化することで不均一に統合し、さらには環境調和型表面組織体によって結晶表 面を修飾することにより、様々な環境下で細孔機能が協同して発現する"単一粒子素子"の 開発を目指す。

(3)応用細孔(Hybrid Pores):細孔物質の統合をはかり、それぞれの特徴を活かした未知の新細孔物質系を生み出す。

このアプローチを実行するために、3 つのグループで合成した新物質に、強力な高輝度放 射光を用いた時分割の X 線回折測定を行い、広範囲における重要な分子間相互作用と非線 形協同現象を理解する。

1.4 研究体制

研究体制、組織は年々変化していった。特に 2014 年度は特別重点期間として多機能細孔 グループのみが本プロジェクトを継続した。

グループ名	融合細孔 グループ	多能性細孔 グループ	応用細孔 グループ	事務所	
実施場所	京都大学	京都大学	京都大学	京都大学	
リーダー	古川 修平	松田 亮太郎	北川 進	壮佐矣恵(美仁)	
研究員	0名	3名	0名	技術⊗争(兼任) • 事務参事 • 事務員(兼任)	
技術員	1名	0名	0名		
研究補助員	1名	1名	0名		
計	3名	5名	1名	1名	
総計		10) 名		

表 1-1 研究グループと人員および実施場所(2013年3月現在)

(*) 研究推進委員:関 建司(大阪ガスケミカル株式会社環境材料部)

[2013年12月現在]

グループ名	多能性細孔 グループ	事務所
実施場所	京都大学	京都大学
リーダー	松田 亮太郎	
研究員	1名	
技術員	0名	
研究補助員	3名	
計	5名	0名
総計	5名	

1.5 プロジェクト終了時点での研究成果やその意義

1.5.1 多能性細孔グループ

2nm以下のミクロ孔領域のナノ空間を有する多孔性物質は、サブナノメートルサイズの分子、すなわち常温常圧で気体であるような分子を吸脱着し、それらを貯蔵・分離することが 重要な機能である。有機配位子と金属イオンからなる多孔性配位高分子¹(以降 PCP)は新し い多孔性材料としてこれまで実現できなかった気体分子の吸着分離機能を実現できる。本 グループでは、安定なユニバーサルなフレームワークプラットフォームとなりうる PCP に 焦点をあて、構造応答性、電子的柔軟性、光応答性、電場応答性、熱応答性などの固体機能 を戦略的に多孔性構造に組み込み、新しい細孔物質「多能性細孔物質」の実現を目指し研究

¹ PCP(Porous Coordination Polymers)または金属有機構造体(MOF:Metal Organic Framework)

を行った。具体的には、(1)表面高活性細孔の開発、(2)外場応答性細孔の開発、(3)吸着メ カニズムの解明の3つのテーマを掲げ、同時並行的に研究を進めた。

(1) 細孔表面の活性化

PCP の特徴は、フレームワークに用いる有機配位子の機能を細孔に直接反映できること、 および PCP のほとんどは結晶性固体であり、有機分子中の官能基も規則的かつ均一に細孔 表面に存在していることである。もし吸着したゲスト分子と細孔表面の官能基との立体的 な配置がうまく合致すれば、細孔空間の立体的な効果と官能基の化学的な効果が相乗的に ゲスト分子に働き、ゲスト分子を強く捕捉できる。研究者らは、本研究以前に[Cu2(pzdc)2L]n の²一般組成を有する CPL³-n^[2]シリーズと呼ぶ一連の PCP を合成してきた。CPL-n シリーズ は銅(Ⅱ)と pzdc によってレイヤー構造を形成し、ピラー配位子Lによってそれを連結した 構造を有する。また、ピラー配位子は1軸方向に関してピラー同士の間隔が非常に近接して いるため、レイヤーとピラーで区切られる細孔は1次元の空間となっている。また、CPL-n シリーズはピラー配位子をビラジンや 4,4'-ビピリジン(bpy)など様々に変化させて細孔の 大きさを調節できる特徴を有している。これまでに、CPL-n シリーズの中で4×6Åと最も小 さな入りロサイズの1次元細孔を有する CPL-1を用いて、細孔中に酸素分子を1次元に並 べることができた。また、ラマン分光測定から、この細孔中の酸素分子は固体酸素に約 2GPa という巨大圧力をかけたのと同程度の圧力を感じていることを明らかにした。また細孔表 面にはカルボキシル基の酸素原子が露出していて非常に弱い塩基性サイトを形成し、弱い 酸性水素原子を有するアセチレン分子を通常の爆発限界の 200 倍まで濃縮できることを明 らかにした(図1-2)。このようなナノサイズに制限された空間では、微細粒子の吸着量が大 幅に増大する。



図 1-2 CPL-1 に捉えられたアセチレンの様子

①CPL シリーズへの官能基の導入

PCP では細孔構造および細孔表面の高さを自由に設計できる。しかし特定のトポロジー を有したフレームワークを系統的に合成できるプラットホームを見出すことが重要であ

² pzdc:pyrazine-2, 3-dicarboxylate, L=ピラー配位子層:柱(pillar)で区分された構造の配位子層

³ Coordination Pillared Layer Structures

る。これまで、多くのプラットホームが報告されているが、その中でも上記 CPL-n シリー ズは、熱的に安定な1次元細孔が得られ、さらにピラー配位子の層(L)を様々に変化でき ることが分かっており、有用なプラットホームである。本研究では、その適応範囲を広げ るために、広い分子平面を持つ2,7-diazapyreneおよび非共有電子対が露出している1,2azopyridine を用いて2つのピラードレイヤー型のPCP、{[Cu₂(pzdc)₂L]・mH₂0}_n(L=2,7diazapyrene(CPL-3)、および1,2-azopyridine(CPL-4))を合成した。これらの化合物はX 線回折パターン解析から、銅イオンとピラジンジカルボン酸からなる2次元レイヤーをジ ピリジル配位子が連結した CPL-n シリーズ型の構造であり、それぞれ断面 8Å×3Å、10Å ×6Åの1次元細孔を持つことが分かった(図1-3)。窒素および二酸化炭素の吸着等温線か ら、CPL-3はCPL-4,-5と比較して c 軸方向の分子の張り出しが大きいため、細孔容量が 小さくなり吸着量が低下した。一方 CPL-4 では、ほとんど同じ大きさと形のピラー配位子 を有する CPL-5(L=1,2-di(4-pyridyl)ethylene)はほぼ同じ空隙を有するにもかかわらず、 吸着量が非常に少ないことが分かった(図1-4)。これはCPL-4のピラー配位子のアゾ基の 官能基の性質に由来する静電的な影響である。以上の結果より、CPL-n シリーズの c 軸方 向のチャネルサイズを変化させるとともに、サイズを変化させず化学的性質を変化させ、 吸着能を変化させることに成功した^[2]。



②細孔表面への酸化還元活性サイトの導入

選択的吸着には、ホスト-ゲスト間の相互作用の種類と大きさが大きく支配していること から、本研究では、電子構造を柔軟に変化できる TCNQ(7,7,8,8-テトラシアノ-p-キノジメ タン)を用いて PCP を合成することを考えた。TCNQ は中性状態では電子受容性を示し、2 電 子還元状態では電子供与性を示すことから、TCNQ で作られた細孔表面は、酸化還元活性な ゲスト分子との電荷移動相互作用が期待できる。また TCNQ は4つのシアノ基を有し、これ が配位部位として働くことによって高次元構造を構築することが可能である。Zn(NO₃)₂・ 6H₂0・bpy および TCNQ の 1 電子還元体の塩である[Li⁺(TCNQ)]をメタノール/ベンゼンの混合 溶液中で反応させ、{[Zn(TCNQ)₂bpy]・1.5C₆H₆} nの組成を有する緑色の結晶(TCNQ 錯体 1)を 得た。結晶構造解析の結果、反応系中で2つの TCNQ アニオンが7位の炭素間でシグマ結合 を形成して2量化し、2価のアニオン配位子(TCNQ2)²⁻となっていた。亜鉛は6配位8面体構 造をとり、4 つの equatorial 位に(TCNQ₂)²⁻が配位し、2 つの axial 位に bpy が配位して、3 次元構造を形成していた(図 1-5)。TCNQ 錯体 1 は広い細孔空間が狭い通路でつながった蛇 腹構造を有していて細孔空間には合成溶媒のベンゼンが 1 分子取り込まれていた。このベ ンゼンは TCNQ のπ平面がつくる 2 面の壁から CH-πを介して近距離で相互作用しており、 まさにベンゼンがすっぽりとはまった包摂状態にあった(図 1-6)。TCNQ 錯体 1 は加熱真空 乾燥することで、内部のベンゼンを取り除くことができ、その際、格子が著しく収縮するこ とから、蛇腹構造が変形し細孔が縮んだ構造になっていると考えられる。



図 1-5 TCNQ 錯体 1 の配位環境(左)、 および 3 次元結晶構造(右)

図 1-6 合成直後のベンゼンを包摂した TCNQ錯体1の結晶構造と包摂ベンゼンの様子

TCNQ 錯体1はベンゼンに対して強く相互作用できる細孔を元来有していることから、ベ ンゼンと同じ炭素数を有し、沸点がほとんど変わらないシクロへキサンを対象に、それぞれ 吸着測定を行い、ベンゼンは相対圧⁴0.2 付近の圧力で構造変化を伴って急激に吸着される のに対して、シクロへキサンは全く吸着されないことが分かった(図1-7)。さらに、混合溶 液を用いた選択的吸着実験でも、非常に高い選択性でベンゼンを取り込んだ。体積比でベン ゼン1に対してシクロへキサン 1000の溶液を調整し、その雰囲気中に TCNQ 錯体1を曝し たところ、錯体内部に取り込まれたゲスト分子の 97%がベンゼンであった^[3]。続いて、他の ゲスト分子に対する選択性を検討するために、様々なガスの吸着等温線測定を行った(図1-

⁴ 相対 E: 吸着平衡 Eと飽和蒸気 Eの比

8)。二酸化炭素、アセチレン、アルゴン、窒素、一酸化炭素はほとんど TCNQ 錯体 1 に吸着 されないのに対して、一酸化窒素と酸素はゲートオープン型の吸着挙動を示し、大量に TCNQ 錯体 1 に取り込まれることが分かった。アルゴンと酸素は沸点も分子サイズも似ており、ア ルゴンを吸着せずに酸素を吸着することは特異な現象である。 TCNQ 錯体 1 に酸素が吸着し た状態では、配位子の TCNQ⁻から酸素分子へ部分的な電子移動が起こっていると推測でき る。一酸化窒素と酸素は、他の分子と比較して電子受容性が強く、TCNQ⁻で構成された電子 供与性の細孔表面と部分的な電子移動が可能なために、このような選択的吸着挙動が見ら れた。また、ゲート型の吸着からも示唆されるように、この錯体は吸着に際して大きな構造 変化を伴い、電荷移動相互作用に加えて、構造変化も選択性の発現に寄与している^[4]。



図 1-7 TCNQ 錯体 1 のベンゼンおよびシクロ 図 1-8 TCNQ 錯体 1 の様々なガスに対する吸 ヘキサンの吸着等温線 着等温線

③アニオン種による細孔内空間の環境制御

クロムイオン及びトリメシン酸を集積させて合成される PCP、 $\{Cr_3FO[C_6H_3(CO_2)_3]_2\}$ (MIL-100) は比表面積が大きく、固体内部に 2 種類の大きさの異なる細孔 (2.5nm および 2.9nm) が あり、表面に吸着活性なクロムイオンのオープンメタルサイトを有している。この MIL-100 は、比較的低湿度 (P/Po<0.5) で多量の水蒸気 (0.6kg/kg)を吸着し、3 段階の吸着挙動を示 した (図 1-9)。まず等温線の A 点までの吸着は、水分子がオープンメタルサイトへ化学吸着、 続いて A→B 点において 2.5nm の細孔へ物理吸着、最後に B→C 点において 2.9nm の細孔へ の物理吸着が起こっている。MIL-100 は種類の異なる少量の無機酸を加えて合成することで、 細孔内のカウンターアニオンの種類を変えることができる。研究者等は弗酸の代わりに塩 酸または硫酸の水溶液を用いて、内部に塩化物イオンを取り込んだ $Cr_3C10[C_6H_3(CO_2)_3]_2$ およ び硫酸イオンを取り込んだ $Cr_3[(SO_4)_{1/2}]0[C_6H_3(CO_2)_3]_2$ を合成した。吸着等温線を測定した ところ、硫酸イオンを取り込んだ化合物は吸着圧が低圧側へ、塩化物イオンを取り込んだ化 合物は高圧側へ移動した。以上の結果より、PCP は内部のカウンターイオンを変えることで、 フレームワークを変化させることなく、吸着能を変化させることができ、水蒸気吸着材料と しても有用な物質であるといえる^[5]。



④細孔表面への強酸性基の導入

スルホン酸などの強酸性の置換基を PCP 表面に導入することができれば、親水性の吸着 材としてのみならず、触媒材料としての応用も期待できるが、強酸性基を有する配位子は合 成溶液中で電離してしまい、共役塩基の状態でフレームワークに組み込まれてしまう事が ほとんどであり強酸性基を導入することは不可能であると考えられてきた。そこで溶液中 で酸性基が電離して共役塩基として取り込まれることを避けるために、本研究では様々な PCP の合成条件を検討し、その結果以下の合成法を開発した。酸化クロム(IV)と 2-スルホテ レフタル酸1ナトリウム塩を塩酸水溶液に溶解させ、テフロン製の耐圧容器に移し180℃で 6日間加熱することにより強酸基の導入に成功して、MIL-101 (-SO₃H)を得た(図 1-10)。スル ホン酸基で修飾された PCP は固体酸触媒として働くと考え、セルロースの分解反応を行っ た。その結果セルロースは 100℃以下でグルコース、キシロース、セロビオースへと分解・ 変換され、繰り返し反応に使用でき、固体酸触媒として有用であることが分かった^{「6]}。一方、 MIL-101(-SO₄H)はその特徴的な置換基から水吸着挙動に興味があり、MIL-101および、別に 合成したアミノ基を有する MIL-101 (-NH₂)を用いて水蒸気吸着実験を行った。その結果、相 対圧 0.6以下で多量の水蒸気(1.3g/g)を吸着することが分かった(図1-11)。MIL-101はMIL-100 と同様に金属イオンサイトが細孔表面に露出しており、大きさの異なる2種類の細孔を 有している。 等温線には2段階のステップがみられたが、これは細孔中に存在するメタルイ オンサイトへ吸着が起こったのち、小さい細孔への物理吸着、大きい細孔への物理吸着が段 階的に起こっていると考えられる。MIL-101 (-SO₃H)および MIL-101 (-NH₂)の水の吸着等温線 を測定した結果、MIL-101より低湿度で吸着を開始した。この結果から、水吸着を配位子の 置換基によって精密に制御可能であることが分かった。これらの PCP 吸着材はすべて、吸着 した水を100℃以下で脱着し、低湿度で再生可能であり、水蒸気吸着材料として有用である [7]



図 1-10 MIL-101 (-SO₃H)の構造模式図: スルホン酸基はボールモデル(青)で示す

⑤新しいオープンメタルサイトの開発

PCP の細孔表面に配位不飽和な金属イオンサイト(いわゆるオープンメタルサイト: 0MS) を露出させる方法はいくつか提案されているが、通常の PCP の合成過程では金属イオンは 反応活性が高いため合成中に溶媒または配位子が配位し、配位飽和状態となってしまうこ とが多い。また、OMS を露出させることを目的に、ゲスト分子が配位した金属イオンサイト からゲスト分子を加熱脱離させた場合、多くの化合物はフレームワーク全体が崩壊してし まう。本研究ではゲスト分子が配位した金属イオンサイトを細孔表面に導入し、その近傍に 相補的に配位可能なモジュール部位を配置することによって、フレームワークを崩壊させ ることなく、吸着活性な金属イオンサイトを実現させることに成功した(図 1-12)。THF-水 の混合溶媒中で過塩素酸銅(II)と Cu(pyac)2、pzdc を拡散混合して青色ブロック状の単結晶 (CPL-15)を得た。合成直後の CPL-15、および加熱乾燥を行った CPL-15dry の結晶構造を決 定した。その結果、2 つのサンプルはピラードレイヤー型の構造を有しており、合成直後の サンプルはシート内の金属イオンサイトに水分子が配位した状態であったが、ゲスト分子 を取り除いた CPL-15dry では水分子が取り除かれ、その代わりにフリーのカルボキシル基 の酸素原子が配位していた。つまり細孔内の配位水の脱着がトリガーとなって、配位結合の 組み換えが起こり、細孔内に配位活性な銅イオンサイトを生成することが分かった。この活 性サイトでは、水やアルコールなどの配位性ゲスト分子が露出した銅イオンサイトに取り

込まれ、配位結合の組み換えが起こり、もとの骨格構造に戻る。このようにゲスト分子が吸 着活性な金属イオンサイトを細孔内に生成する新たな手法を見出した^[8]。



図 1-12 相補的配位部位による、ゲスト分子吸着活性金属イオンサイトの導入方法

(2) 外場応答性細孔

①ゲスト応答性細孔:水素結合でゲートを開閉する多孔性配位高分子

最近の PCP の研究で、ゲスト分子の吸脱着など物理的・化学的刺激で結晶構造を変化させ て動的構造体を作成できることが分かってきた。これらの構造変換には、(i)配位結合の開 裂・生成、(ii)水素結合の開裂・生成、(iii)有機分子の回転や配向の変化を伴うものが見出 されている。本研究では動的な構造変換を有機配位子の修飾で制御し、ゲスト吸着特性を変 化させることを試みてきた。ここでは、そのうち水素結合で細孔のゲートを開閉可能にする PCP について述べる(図 1-13)。配位子Lには中心のベンゼン環の1,4位に2つ



の 4-ピリジル基がついており、中心のベンゼン環が回転できるようになっている。また、2 つの 2-ヒドロキシエトキシ基は水素結合性のゲスト分子と相互作用できると共に、ベンゼ ン環の回転運動のしやすさを変化させるアンカーとしての役割を果たすものと期待できる (図 1-14)。この配位子 L と H₂pzdc および Cd (NO₃)₂をエタノール/水の混合溶液中で反応さ せ、{ [Cd₂(pzdc)₂L (H₂0)₂]・5 (H₂0)・(CH₃CH₂OH) }_n (CPL-201)を得た。単結晶構造解析の結果、CPL-201 は CPL-0 シリーズと同様に金属イオンと pzdc で 2 次元レイヤー構造を形成し、その 2 次元シートを配位子 L が連結するビラードレイヤー型の構造であった(図 1-15)。



図 1-14 配位子 L の分子構造とその特徴

図 1-15 CPL-201 の結晶構造

合成時の CPL-201 は約 7×5Å²のチャネル断面をもつ1 次元細孔を有しており、チャネル 内部の空間は合成溶媒であるエタノールと水で満たされていた。CPL-201 は結晶性を保った まま段階的に内部のゲスト分子を取り除くことが可能であり、それぞれの中間状態の結晶 構造をもつ(図 1-16)。合成直後の構造ではレイヤー間距離は 14.9Åであり、中心のベンゼ ン環のπ電子平面が細孔表面となる。この錯体を 298K で窒素雰囲気中に置くと内部のゲス ト分子の一部が抜け、レイヤー間距離が 12.7Åに収縮した。また中心のベンゼン環が 90 度 回転して、ゲスト分子が抜けたことによって生じる空隙を補完していた。この中間状態の結 晶をさらに窒素雰囲気中で 383K に加熱すると、細孔に残っていたゲスト分子のすべてと、



図 1-16 CPL-201 の脱ゲスト分子による構造変化の様子

Cdイオンに配位していた水分子のすべてが取り除かれた。その結果、レイヤー間は11.2Å までに収縮するとともに、側鎖の水酸基が別の隣の側鎖の水酸基と水素結合して、側鎖とベ ンゼン環が固定されるとともに、細孔空間の全くない非多孔体へと変化した。CPL-201の水 の吸着挙動を調べるために、298K での水の吸着測定を行ない(図 1-17 左)、その吸着等温線 中のⅠ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳのそれぞれの点で X線回折測定を行った(図 1-17 右)。単結晶の構造



図 1-17 CPL201 の水吸着等温線(左)と吸着線の各点における X 線回折像(右)

解析結果と比較した結果、IからⅡの間ではレイヤー間距離は変化せず、フレームワークの 大きな構造変化を伴わないで、配位不飽和となっている Cd イオンサイトへ水が配位する。 続いてⅡからⅢの間ではレイヤー間を押し広げ細孔空間を形成しそこへ水分子が吸着され る。また、このプロセスで側鎖の 2-ヒドロキシエトキシ基間の水素結合がゲストの水分子 によって開裂し、側鎖とベンゼンの固定が解かれ動的特性が向上した状態となる。そしてⅢ からⅣの過程では、レイヤー間が完全に広がるとともに、ベンゼン環が回転して大きな細孔 空間を獲得し、多くの水分子を取り込む。この変化を模式的に表すと図 1-18 のようになり、 あたかもベンゼン環で作られるゲートが側鎖間の水素結合でロックされて、ゲスト分子の 細孔への出入りを制御しているかのように見える。そこで CPL-201 に対する他のゲ



図 1-18 CPL-201 の水吸着のメカニズム

スト分子の吸着挙動についても検討した。メタノールは水素結合性の分子であるため、比較 的容易にゲートを開けて吸着される。一方、二酸化炭素は高相対圧領域まで吸着されないが、 相対圧 0.9 付近で急激な構造変化を伴って吸着が起こった。これは二酸化炭素の水素結合 能が非常に弱く、ゲートを開けることが難しいためであると考えた。このように高相対圧で 一気に吸着されて、非常に大きなヒステリシスを伴って脱着がおこる吸着挙動は非常に珍 しく、ゲートを有する PCP で初めて可能になった吸着特性である^[9]。

②光応答性細孔:オンデマンド型ガス吸着可能な多孔性配位高分子

選択的吸着を実現するためにはビルディングブロックとなる有機配位子や金属イオンの 配位状態を工夫し、吸着活性点を細孔表面へ導入することが重要である。通常、PCP は溶液 中で(場合によって100℃以上の高温で)合成を行う。このような反応条件では、有機配位子 の活性を上げすぎると、反応系中の溶媒分子や有機配位子、あるいは金属イオンと副反応を 起こし、失活してしまう。その問題を解決するため、活性種の前駆体となる比較的安定な配 位子を用いて PCP を合成し、後から外的刺激を加えて細孔を活性化することを考えた(図 1-19)。この手法であれば、通常ではフレームワークの合成中に失活してしまう活性種を細孔 内部に発生させることが可能なだけでなく、任意のタイミングで細孔を活性化しゲスト分 子をトラップしたり、反応させたりすることが可能となり、全く新しいオンデマンド型の PCP を創製できる。前駆体としてアリールアジドを用い、紫外光を照射すると、窒素を放出 して電子的に活性な開殻構造を有するナイトレンを生成することが知られている。このナ イトレンは一酸化炭素や、酸素分子と速やかに反応して、イソシアナートやニトロ化合物を 与える(図 1-20)。5-アジドイソフタル酸、bpy および Zn(N0₃)2・6H₂0 を DMF/MeOH



図 1-19 光刺激による細孔 活性化の概念図



図 1-20 アリールアジド(Ar-N₃)の光反応とアリール ナイトレン(Ar-N:)の一酸化炭素(CO)および酸素(O₂) と反応様式

の混合溶液中で反応させ、無色の結晶[Zn₂(N₃-ipa)₂(bpy)₂(DMF)_{1.5}]_n(CID-N₃)を得た。CID-N₃ はレイヤーがかみ合ったインターディジテイト構造⁵を有しており、レイヤー間に 5×6Å² の細孔断面の一次元チャネルを有する(図 1-21)。アジド部位は細孔表面に露出しており、 もし光照射によってナイトレンを生成することができれば、ゲスト分子と特異的に反応す ることが期待できる。そこで、真空条件下で CID-N₃に紫外光照射を行い、In situ での IR、 ESR および X 線回折を行った。IR スペクトルでは光照射に伴いアジド基由来の 2200cm⁻¹付 近の吸収が減少し、また ESR スペクトルではナイトレンとその平衡状態にあるビラジカル

⁵ インターディジテイト(Interdigitated)構造:相互かみ合わせ構造



図 1-21 CID-N₃の構造:配位環境(右)およびチャネルの様子

体のシグナルが観察された。単結晶 X 線構造解析では細孔表面にナイトレンが発生してい ることが分かった(図1-22)。続いて120KにおいてCID-N₃に十分酸素を吸着させ、その後光 照射を行った。In situの IR 測定によって反応を追跡し、反応が進行しなくなったところ でサンプルを回収し、塩酸水溶液に溶解させ分析を行った。その結果、未反応の配位子の他 に2種類のイソフタル酸誘導体が存在することが分かった。1つは予想通りナイトレンが酸 素分子と反応しニトロ基に変換された、5-ニトロイソフタル酸であった。もう一方は、酸素 1 原子がナイトレンと結合したニトロソ基を有する 5-ニトロソイソフタル酸であった。ナ イトレンと酸素の反応でニトロソ化合物を生成し単離した例は非常に珍しく、制限され



図 1-22 光照射後の CID-N₃の構造:配位環境(左)およびシート構造(右)

たナノ空間で反応が起こったためであると考えられる。一酸化炭素に関しても同様の実験 をした結果、IR スペクトルの変化から細孔表面のナイトレンは一酸化炭素をトラップし、 イソシアナート基へと変換できることが分かった。オンデマンド型の吸着を実現するため に、光照射を行いながら吸着測定を行い、光照射が吸着挙動に及ぼす効果の検討を行った。 CID-N₃は 77K でほとんど酸素を吸着しないことが分かっていた。そこで、この条件で光を照 射しながら吸着測定を行ったところ、吸着量の著しい増加が観測された。In situ で光反応 を完全に進行させられず、反応したアジドの量は 15%であったが、光反応したサンプルの酸 素吸着能を見積もったところ、光照射前の CID-N₃に比べ最大で 29 倍以上の酸素吸着能があ ると分かった(図 1-23)。この実験から、ゲスト分子を「光」という外部刺激によって任意 にトラップし変換可能であることを示した(図 1-24)^[10]。



図 1-23 光照射前後の CID-N₃の 90K における酸素吸着等温線



図 1-24 CID-N₃の光照射による酸素トラップの模式図

③熱応答性細孔:構造均一性が温度に依存して変化する多孔性配位高分子

細孔表面の多様性は PCP の 1 つの大きな特徴である。しかし PCP は無限構造を有する結 晶性の固体であり、ゲスト分子は細孔中を拡散していく必要があり、吸着挙動には細孔の次 元性や固体の均一性が大きく関わる。表面の性質を Local Crystalline Character、細孔の 次元性などを Global Crystalline Character とした場合、Local Crystalline Character に着目した研究は多くあるが、Global Crystalline Character に着目した研究はほとんど ない(図 1-25)。配位結合は柔軟な結合であり、ゲストの吸脱着によって結合の生成や開裂 が起こり得る。[Cu₂(pzdc)₂bpy]_n: CPL-2 はベンゼンの吸着に伴って銅イオンの配位結合が 5 配位から 4 配位へと変化し、誘導適合型の変化を伴ってゲスト分子を取り込む。そこで、さ らに弱い結合を組み込み、より柔らかな構造体を作ることを目的に、配位力が弱く、分子が 長く、構造が不安定になりやすい配位子 bptz を用いた CPL-n シリーズ PCP、 ([Cu₂(pzdc)₂bptz]_n: CPL-11)を合成し、その吸着挙動を調べた。エタノール/水混合溶液中 にピラー配位子(pyz、bpy、または bptz)、[Cu(C10₄)₂]・6H₂0 を溶解させ、そこに pzdcH₂の水 溶液を滴下し、CPL-1、CPL-2 および CPL-11 を得た。構造決定から CPL-1、CPL-2 および CPL-11 の細孔サイズはそれぞれ 4×6、7×6、10×6Å²であり CPL-11 が最も大きい細孔を持つこ とが分かった(図 1-26)。さらに、77K での CPL-1、CPL-2、および CPL-11 の窒素吸着等



図 1-25 結晶性細孔物質の Local Crystalline Character(左)と Global Crystalline Character(右)



図 1-26 CPL-1(A)、CPL-2(B)、および CPLF-11(C)の構造とその模式図(D)

温線(図 1-27)、CPL-11の様々なガス吸着等温線(図 1-28)、CPL-11の酸素吸着の温度依存性 (図 1-29)を調べた。CPL-1及び CPL-2は窒素を吸着するが、CPL-11は CPL-1及び CPL-2よ り大きな細孔を有しているにもかかわらずほとんど窒素を吸着しなかった(図 1-27)。そこ で、CPL-11のより詳細な吸着特性を検討するために様々なゲスト分子の吸着実験を行った 結果、分子サイズの大きなテトラクロロメタンやキセノンは吸着するのに対し、分子サイズ の小さな酸素、アルゴン、窒素は吸着しないことが分かり、細孔サイズと分子サイズの関連 が見られなかった(図 1-28)。その一方で、77K での測定では分子が吸着されず、195K では 分子が吸着されたことから、吸着挙動は温度依存性が強いことが認められた。そこで温度を 変えて酸素の吸着能を測定した(図 1-29)。



その結果、温度の上昇に伴って、100kPa での吸着量が増大した。通常温度を上昇させる と同じ絶対圧では相対圧が下がるため、吸着量は減少することが予想されるが、それとは全 く逆の現象であった。構造が温度の上昇に伴って変化する可能性を考え、真空中で X 線回折 パターンの温度依存性を調べたところ、温度を下げてもピーク位置にはほとんど変化が見 られず、単位格子の大きさおよび平均的な構造は変化せず、その一方、冷却に伴いピーク幅 が増大し、構造の均一性が低下していた。酸素雰囲気中で同様の実験を行った結果、酸素の 吸着に伴ってピーク幅が狭くなることが観測され、構造の均一性が吸着挙動と深くかかわ っている事が分かった。これらの結果より、CPL-11 は温度の低下に伴って構造の均一性が 低下するという特異な性質を有する PCP であり、低温では構造の不均一性が大きくゲスト 分子を吸着することができないが、高温では構造の均一性が向上しゲスト分子を取り込む ことが可能な熱応答性 PCP であることが分かった^[11]。

④電場応答性細孔:電気双極子ローターを組み込んだ多孔性配位高分子

もし電気双極子を、大きさや配向を自在に制御して配位高分子骨格に導入すれば、誘電や 圧電などの電気的性質や、分子配向変換による電気光学的性質に興味がもたれるばかりで なく、PCP 由来の多孔体機能と電気双極子部位由来の機能を複合させた機能、例えば気体の 吸脱着や触媒反応などを外部電場によって制御するといった多重機能を持つ物質となると 考えられる。本研究ではこのような背景を踏まえ、動的な電気双極子部位をもつ非対称配位 子を用いた PCP を合成し、化合物の誘電測定や構造転移挙動を検討した。ランタン型 2 核 ユニットをジカルボン酸で連結させて 2 次元の無限構造を構築した。さらにランタン型 2 核 ユニットのアキシャル位をトリエチレンジアミンなどの直線的な 2 座の架橋配位子で連結 して、この 2 次元のフレームワークを 3 次元へと拡張することが可能である(図 1-30)。テ レフタル酸は A)配位サイトが直線的で構造設計が容易である、B)中心のベンゼンが強固で あり安定な骨格が構築しやすい、という利点があり PCP を合理的に構築する配位子として 有用である。このテレフタル酸に電気双極子を導入し PCP を合成した。JAST-1 の X 線回折 パターンは 400K から 100K の間でほぼ一定であり、結晶構造に大きな変化はなかったが、



図 1-30 JAST-5 の合成スキームと構造模式図

JAST-5 は冷却にしたがって超格子ピークが現れ構造相転移が観測された。JAST-5 は 400K に おいて正方晶系のジャングルジム様構造を有しており、配位子中のメトキシ基が 4 サイト にディスオーダーしていた。300K から冷却して行くと、280K 付近から回折パターンに超格 子ピークが観測され、解析の結果これらはメトキシ基の秩序化に伴うピークであることが 分かった。誘電率測定の結果、JAST-1 は、特に特徴的な挙動は観測されなかったが、構造 相転移を伴う JAST-5 においては大きな誘電率の変化が観測された(図 1-31)。さらに、JAST-5 について様々なガス雰囲気下で誘電率測定を行ったところ、CO₂ に対してのみ特異的な誘 電率の増加を観測した。この結果より、JAST-5 は吸着により電気的性質が変化する事が示 された^[12]。



図 1-31 JAST-1 の誘電率の温度依存性(左)、JAST-5 の誘電率の温度依存性(右)

(3)吸着メカニズムの解明のための同時測定装置の開発

PCP の特異的な吸着挙動のメカニズムを理解するためには、吸着が起こる圧力、温度の各 点においてリアルタイムに構造的、分光的情報を収集し、吸着に伴うフレームワークの変化 やゲスト分子の状態を明らかにする必要がある。吸着に伴う構造変化の情報を得るために X 線回折と吸着測定を同時に行う装置、分子の状態変化を追跡するためのラマン分光と吸着 測定の同時測定装置、赤外分光と吸着測定の同時測定装置の開発を行った。その例として、 X線回折と吸着の同時測定によって得られた成果を示す。

①ゲスト分子応答性の構造的制御 –吸着・粉末X線回折同時測定による成果-

相互貫入の程度が異なる全く同じ組成を有する PCP を合成し、吸着及び X 線回折の同時 測定装置によって、PCP の動的特性を詳細に検討した。硝酸亜鉛と 2, 2'-bithiophene-5, 5'-dicarboxylicacid(H₂btdc)および 4, 4'-bipyridine(bpy)を DMF 中または DMF/ベンゼ ンの混合溶液中で反応させ、 $[Zn_2(btdc)_2(bpy)]$ の同一の組成を有する化合物(1)、(2)をそ れぞれ得た(図 1-32)。結晶構造解析の結果、錯体(1)は 3 重相互貫入構造であり、化合物 (2)は 2 重相互貫入構造であることが分かった(図 1-33)。



図 1-32 錯体(1)及び(2)の合成スキーム

図 1-33 錯体(1)の結晶構造(左)及び錯体(2) の結晶構造(右)

この2 つの化合物は同じ組成であるが、固体密度が異なるために構造の柔らかさが異な り、ゲスト分子吸着に対する構造応答性も異なると考え、それぞれの PCP について、吸着と X 線回折同時測定で、二酸化炭素に対する吸着とそれに伴う構造変化を検討した。錯体(1) は低圧で急激に等温線が立ち上がる I 型の吸着特性を示したが、X 線回折パターンからは吸 着に伴う大きな格子定数の変化は見られなかった(図1-34)。これらの結果から錯体(1)はか なり固い骨格を有していることが分かった。一方、錯体(2)は吸着に伴って柔軟に構造が変 化していることが分かった。回折パターンの詳細な検討から、吸着の立ち上がり段階で大き く歪んだ直方体構造から、歪みの小さい構造へと変化していることが分かった(図1-35)。 以上の結果より、錯体(1)と錯体(2)は同じ組成を有しているにも関わらず、錯体(1)は3 重 に相互貫入した剛直な構造のため、構造のゲスト分子応答性は非常に小さく、一般的な I 型 のミクロ孔吸着を示すのに対して、錯体(2)は大きな空間自由度のため、ゲスト分子吸着に 伴って柔軟に構造が変化することが分かった^[13]。





図 1-34 錯体(1)の 195K における吸着・X 線 回折同時測定の結果

図 1-35 錯体(2)の 195K における 吸着・X 線回折同時測定の結果

②ゲスト分子応答性を活かした高選択的 CO 吸着

C0と弱く相互作用する2価銅イオン(Cu²⁺)と様々なイソフタル酸誘導体(H₂ip)とを混合し て、新規 PCP、{[Cu(ip)(H₂0)](guest)_n}を合成し、その構造をX線解析により明らかにした。 5-アジドイソフタル酸(H₂aip)から得られた PCP、{[Cu(aip)(H₂0)](guest)_n}は、銅2核ユニ ットが aip により架橋された2次元シート構造が積層し、細孔径の異なる2種類の1次元 チャネル(LおよびS)を形成している(図1-36)。小さなナノ細孔Sの表面にはCu²⁺イオンが



図 1-36 開発された PCP の構造. (a) 金属イオンと有機配位子 (b) 銅イオン (Cu²⁺; 緑色) と aip が形成する基本構造 (c) 全体の構造と 1 次元ナノ細孔 (*L* および *S*)

規則正しく配列されており、COの取り込みに対して効果的に働くことが期待できた。また、 このPCPでは特定の分子の出し入れが起こると細孔のサイズ・形状が変化する。合成直後の 結晶では銅イオンに配位した水分子を確認できるが、これら水分子を取り除くと、カルボキ シレートの酸素原子が水の代わりに銅イオンに配位する。この配位様式の変化に伴い、細孔 Sは閉じた構造へと変化する。様々なガス分子の取り込み挙動を調べるために、吸着測定(窒 素、二酸化炭素、酸素、アセチレン、一酸化炭素)を行った。すると一酸化炭素(CO)のみが 他のガスとは異なり、階段状の吸着等温線を与えた(図1-37)。X線回折・吸着同時測定や赤 外分光・吸着同時測定、吸着状態の結晶構造解析結果から、COがCu²⁺に配位することによる 局所的な構造変化とそれに伴う細孔の構造変化が、階段状等温線の鍵であることを明らか にした。例えば、赤外分光・吸着同時測定の結果からは、Cu²⁺へのCOの配位は、2段目のス テップで起きていることが明らかになった(図1-38)。また、X線回折・CO吸着同時測定で は、2段目のステップでCu²⁺へ COが配位することによって PCPの構造変化が起きているこ とが分かった(図1-39)。



図 1-37 120K における CO(赤)と N₂(青) 図 1-38 CO 雰囲気での赤外吸収スペクトルの吸着等温線

放射光を用いた X 線回折による乾燥状態および CO 吸着状態での結晶構造解析から、上述 した CO 分子が Cu²⁺イオンに配位することによる構造変化を明らかにした。水を除いた乾燥 状態では、銅イオンが整列した細孔 S は、閉じた構造をとっており、CO 分子を細孔内部に 取り込むことができない状態であったが、CO を取り込んだ後は Cu²⁺と隣の層のキシレート の酸素原子との結合が切断され、代わりに CO が Cu²⁺と結合していることが明らかとなった (図 1-40)。これにより孔の大きさが少し大きくなり、Cu²⁺上に取り込まれた CO に加えて、 細孔 S の中央部分にさらに CO が取り込まれていることが分かった(図 1-41)。窒素分子を始 めとする他のガス分子は Cu²⁺とほとんど相互作用せず、このような構造変化を引き起こすこ とができないために、細孔 S には取り込まれない。PCP のガス分離能を調べる目的で、CO/N₂ 混合ガスからの CO 分離を試みたところ、さまざまな濃度の混合ガスから効率よく CO を分 離できることが明らかとなった(図 1-42)^[14]。



図 1-39 120K における X 線回折・C0 吸着同時測定の結果



図 1-40 C0 によって銅イオンの結合様式が変化 する様子

図 1-41 ナノ細孔 Sに取り込まれた 2 種 類のCOの様子 (a)細孔を上から見た図(b) 細孔を横から見た図



図 1-42 CO/N2 混合ガスを用いた CO 濃縮実験の結果

③光反応による吸着機能改変

(i)[2+2]環化付加反応による1次元細孔修飾

光反応性2重結合を有する配位子としてビス(4-ピリジル)エチレン(bpe)を用いて新規光 反応性 PCP を合成した。例えば、亜鉛イオン(Zn²⁺)、イソフタル酸誘導体(ip)および bpe か らなる PCP1(図 1-43: [Zn(ip)(bpe)(guest)_x]_n)においては、紫外光照射により結晶相転移 を伴う光反応が進行した。結晶構造解析および¹H-NMR スペクトル測定の結果から、PCP1 に おいて定量的にシクロブタン環形成が進行することを明らかにした(図 1-43)。光照射によ り、細孔形状を変化させ、光照射前後において二酸化炭素吸着挙動を変化させることに成功 した(図 1-44)^[15]。





図 1-43 [2+2]環化付加反応による細孔修飾

図 1-44 光照射前後の二酸化炭素吸着等温 線(195K)

(ii)フレームワークの構造柔軟性を活かした光反応制御

4-スチリルピリジン(SP)を用いて光反応性 PCP 合成をした。亜鉛イオン、2,5-ジクロロテ レフタル酸(tp)、SP から合成した PCP2([Zn(tp)(SP)]_n)では、紫外光照射によって単結晶転 移を伴う光反応が進行し、その結晶構造解析に成功した(図 1-45)。しかし、光照射で生成 した PCP は光照射の有無にかかわらず、ゲスト分子に対する包接能力がなかった。そこで、 用いるカルボン酸系配位子を tp から、より大きな 4,4'-ビフェニルジカルボン酸(bpdc)へ と変更して、PCP を合成し、細孔内にゲスト分子を内包した PCP[Zn(bpdc)(SP)(guest)_x]_nを 得た。結晶構造解析や NMR スペクトル測定により、PCP における 2 重結合の光反応性をみた ところ、細孔内部のゲスト分子の種類によって光反応部位同士の距離、配向を変化させ反応 性を制御できた。また、この PCP のゲスト包接構造および光反応性を明らかにし、CO₂など のガス吸着下におけるフレームワーク変換にも成功した^[15]。



図 1-45 光照射による PCP2 の構造変化

(4) その他

多能性細孔Gのテーマに分類されてよい内容で、終了報告書に記述の無かった、①新しい ナノ~メゾ領域 PCP 調製法、②蛍光発光 CO2 ガスセンサーは、いずれも、本プロジェクトの 成果であり、プレスリリース6もされているので簡単に内容を紹介する。

(1)ナノ~メゾ領域(5~100nm)の粒子サイズの PCP 調製手法

本プロジェクトの PCP はほとんど水熱合成法、まれにマイクロウェーブ法を用いて調製 された。まず界面活性剤を用いてナノサイズのエマルジョンを作成し、その内部を反応場と して多孔性金属錯体ナノ粒子を合成した(図 1-46)。この反応溶液に超音波を照射すること で、通常は1日程度かかる反応時間を10分以下に短縮できた。さらに、合成したナノ粒子 と、従来の手法で合成した 0.1mm 程度の大きな粒子サイズを持つ物質の、ガス吸着挙動を評 価、比較した。その結果、ナノ粒子は従来知られていた相とは異なる中間状態を経由して、 格段に早く構造を変化させ分子を取り込む(図1-47)ことを発見した[16]。本研究はアーヘン 工科大学との共同研究である。



図 1-46 新しいナノ粒子合成法

②ひねりの効いたガスセンサー

ゲートオープニング機能を有する PCP の細孔内に蛍光性ゲスト分子、ジスチリルベンゼ ン(DSB)を導入することで、ガス吸着途中に起きる細孔の構造変化がゲスト分子の構造変化 を誘起し、ひねり状態や平面状態を取ることで、ガスの種類や濃度を蛍光変化で検知できる 新しいガスセンサー材料を開発した(図 1-48、1-49)。その結果、大気中のガスからは二酸 化炭素(CO₂)のみを識別し、その濃度を蛍光変化で示すことに成功した(図1-50)。また、沸 点や分子サイズなどが似通って、通常は識別が難しいガス(CO2とアセチレンガス)の検知も 可能にした[17]。

⁶いずれも京都大学・JSTによるプレスリリース。

①2010-4-19 (https://www.jst.go.jp/pr/announce/20100419/index.html) ②2011-9-5 (http://www.jst.go.jp/pr/announce/20110905/)



図 1-48 柔軟性 PCP とレポーター分子の連動によるガス検知



図 1-49 CO2 吸着によるホスト-ゲスト複合体の構造変化と蛍光変化



図 1-50 PCP-DSB 複合体のガス吸着挙動(左)と蛍光変化(右)

1.5.2 融合細孔グループ

結晶性の PCP は、数 10 マイクロメートルサイズの細胞をターゲットにすることで生物学 及び医療分野への応用展開が、またナノメートルスケールの基板上に規則的に配列させる ことで、エレクトロニクス分野への応用が可能である。本グループの研究目的は、PCP をこ のような非常に小さい領域で用い、様々な他の材料と「融合」させ、PCP の機能に加えて他 の材料の機能を統合、もしくは融合させて様々なターゲット環境を制御することにある(図 1-51)。本グループでは、以下に述べる 3 つの課題を並列的に進めることで、PCP をナノ・ マイクロ領域における材料として用いるための科学的、技術的な壁に挑戦した(図 1-52)。



図 1-52 融合細孔グループの研究戦略とまとめ

(1) PCP の自己集合化過程の解明と制御

PCPの大きさや形態を自由にデザインすることができれば、構造を変化させることなく新 しい物性の発現が期待できる。しかし、PCPの成長メカニズムは未だ不明な点が多く、PCP の結晶サイズを自由に合成する手法は確立されていない。有機配位子は複数個の金属イオ ンを連結するため、2つ以上の配位サイトを有しているが、そこに全く同様の置換基を1つ だけ有する競合分子(モジュレーターと呼ぶ)を合成時に加えることで、結晶核生成や結晶 成長に影響を与えることが可能である(図1-53)。この新しい合成法(「配位モジュレーショ ン法」(coordination modulation)と命名)を用いて以下の検討を進めた。



図 1-53 PCP ナノ結晶合成時の「配位モジュレーション法」 (金属イオンと有機配位子間の配位を遅らせるために有機配位子と同じ機能を持つモジュレーター を加えることで核形成を変える。選択的配位モジュレーションは PCP 結晶のフレームワークを構築 し異方性成長させる配位法の一つである(青枠で示した))

①配位モジュレーション法による PCP の自己集合化過程の解明

PCP として銅イオン、1,4-ナフタレンジカルボン酸(ndc)、1,4-ジアザビスシクロ[2,2,2] オクタン(dabco)からなる[Cu₂(ndc)₂(dabco)]のテトラゴナルの結晶系を有するフレームワ ークは、ジカルボン酸のndcと銅イオンが配位結合し、正方形の格子層を形成する。一方、 ジアミン分子がそれらのレイヤー間を支えるピラーとして機能する。このフレームワーク に Cu-ndc の配位モードを阻害する酢酸を加え、反応を行ったところ、ナノロッドが得られ た。電子線回折により長軸は<001>方向であり、Cu-dabco により構成される軸であること が分かった。酢酸を添加した結果、Cu-ndc と Cu-acetate 間の競合反応が生じ、<100>方 向(Cu-ndc 構成軸)の成長が抑制されたためである。フレームワーク形成と結晶成長におけ るモジュレーターの影響を明らかにするためにモジュレーター濃度を変化させフレームワ ークの形成を行った結果、モジュレーター濃度を上げると結晶性が高くなり、ガス吸着量が 増加することが分かった。これらの結果より、モジュレーターは Cu-ndc と Cu-acetate の競 合状態を発生させ、異方的なナノロッドを形成させるのに重要な役割を担っているのみで はなく、得られる結晶の結晶性にも影響を及ぼすことが明らかになった。さらに反応の経時 変化を TEM にて観察することにより反応メカニズムの解析を行い、まず反応初期段階でナ
ノ粒子を確認し、その後ナノ粒子と共にナノキューブを観察した。さらに反応を進めるとナ ノロッドの形成が確認でき、短軸サイズはほとんど変化することなく徐々に長軸である< 001>方向に結晶が成長していくことを明らかにした。各反応時間におけるナノ粒子・ナノ キューブ・ナノロッドの数をカウントしたところ、ナノ粒子の数はほぼ一定であるのに対し、 ナノキューブは反応時間の経過とともに減少、ナノロッドは増大し、その後両ナノサイズ結 晶粒子ともに一定となった。これらの結果より、以下のようなメカニズムを提案した(図 1-54)。まず反応初期段階でナノ粒子(直径約 5nm)を形成する。このナノ粒



図 1-54 [Cu, (ndc), (dabco)]ナノロッドの成長機構 (ナノキューブの成長はナノ粒子の凝集でもたらされる結晶成長の結果であり、ナノキューブの (100)表面での選択的配位モジュレーションでナノロッドの[001]方向への oriented attachment が 起こる)

子を核とし、互いに凝集・融合してナノキューブとなる。この反応は非常に速い反応であり ナノ粒子の濃度閾値が存在している。そしてナノキューブ形成後、ナノキューブの Oriented Attachment 機構によりナノロッドへと成長する。得られたナノロッドの短軸サイズがナノ キューブのサイズと一致し、表面のラフネスが大きいナノロッドが観察される。各前駆体比 は一定のまま濃度を変化させたところ、ナノロッドの短軸サイズはほぼ一定で、濃度の増大 に伴い長軸サイズが増大することが分かった^[18]。

②配位モジュレーション法による PCP の結晶サイズ制御

上記のメカニズムから「配位モジュレーション法」では結晶成長速度を制御することが可 能であり、核生成に影響を与えることで様々な結晶サイズの作り分けが可能となる。これま での PCP の合成法では温度上昇に時間がかかり、核生成の制御が難しく、また容器内に温度 ムラが生じて、均一なサイズの結晶を得ることが難しかった。そこで、マイクロウェーブ合 成装置を用い、数秒間という非常に短い時間で容器内を均一に加熱し、均一な結晶サイズを 得ることができた。このようにして、「配位モジュレーション法」とマイクロウェーブ反応 を組み合わせて、様々な結晶サイズを均一に作り出すことを可能にした。銅イオン及びトリ メシン酸(btc)からなる[Cu₃(btc)₂]ⁿをフレームワークとする PCP はキュービックな等方的 構造をしており、Cu-btcの配位モードのみで構築されている。全結晶面が Cu-btcの配位結 合で構築されることから、カルボン酸を用いた「配位モジュレーション法」により結晶サイ ズの制御が可能である。モジュレーターとしてはラウリン酸 (LA)を用い高い結晶性を付与 した。また溶媒にはブタノールを用いた。この条件のもとで、全体の濃度とラウリン酸のト リメシン酸に対する等量比 (r)を上げると結晶サイズは大きくなることが分かり、数 10nm か ら数 μ m サイズの結晶を作り分けることができた (図 1-55)。一般的な無機ナノ粒子である 金属ナノ粒子・半導体ナノ粒子においては、阻害剤を添加すると得られる結晶サイズは小さ くなるが、錯体である PCP においては逆で、モジュレーター濃度が低いときは非常に早い核 生成のため多くの結晶核が生成し、構築分子を取り合い結晶サイズは小さくなる。一方、モ ジュレーター濃度が高くなると核生成速度は遅くなり、結晶核の数が減少して大きなサイ ズの PCP 結晶が得られる (図 1-56)。この知見は一般性が高く、広く世界的に利用されてい る^[19]。



図 1-55 ラウリン酸と btc の各種濃度で得た試料の TEM 像(マイクロウエーブ法: r=[LA]/[btc])



図 1-56 [Cu₃(btc)₂]のナノ粒子の核生成制御の図

③配位モジュレーション法による PCP の結晶モルフォロジー制御

「配位モジュレーション法」は結晶核生成に影響を与え PCP 結晶サイズ制御に有効である が、熱力学的特性は結晶モルフォロジーに影響を与える。また、結晶モルフォロジーは、吸 着・分離・触媒機能に影響を与え、PCP の実用化に際し、結晶の機械耐性、ペレット化する 際の結晶間空隙の除去などにおいても重要である。本グループでは、「配位モジュレーショ ン法」による合成化学的結晶モルフォロジー制御と粗視化モデル「という計算化学的手法を 組み合わせて、PCP の結晶成長を熱力学的に解明し結晶モルフォロジーを制御する研究を行 った。核形成でできた結晶は有限の大きさをもち、結晶表面は色々な方向を向いている。結 晶が大きくなる時、結晶表面がどの様な状態であるかが結晶成長を制御する重要な要素の 一つとなる。本研究では、面ごとの成長速度のベクトルを考慮する際、原子一つ一つにこだ わらずに、フレームワークを構成する規則正しく分子配列単位の粗視化モデルを用い、その 分子間に相互に働く表面エネルギーを計算した。この方法で PCP の結晶成長メカニズムの 熱力学的解明及び結晶モルフォロジー制御が理解できた^[20]。

④配位モジュレーション法による動的 PCP の結晶サイズ依存物性と双安定性[®]の誘導

金属、金属酸化物、半導体などの無機材料は結晶の微小化に伴い、表面プラズモン⁹現象、 準安定相の安定化、発光特性といったバルク結晶と異なる物性を発現する。PCP においては 様々なフレームワークについてナノ結晶合成の報告はあるが、結晶サイズに起因する新た な物性の発現を達成した例はなかった。本研究では、「配位モジュレーション法」を用いて フレームワーク結晶のナノメートル領域における結晶サイズ制御を行ない、バルク結晶と 異なる新規物性を特異的に発現させることに成功した。銅イオン、テレフタル酸(bdc)、 4,4'-ビピリジン(bpy)から成る相互貫入型3次元フレームワーク[Cu₂(btc)₂]_nを用いてその 動的特性を詳細に調べるため、結晶構造解析を行った(図 1-57)。その結果、エタノール、 メタノール、ジメチルホルムアミド(DMF)包接時においては、bpy のピリジン環ともう一方 のフレームワークの bdc のベンゼン環との間にπ-π相互作用が存在し、2 つの独立した 3 次元フレームワークが近接しゲスト分子を包接するような構造を取っていた(open 構造)。 一方で、ゲストを細孔内から取り除いた場合、2 つのフレームワークは細孔を埋めるように 大きく歪んだ構造を有していた(closed 構造)。同フレームワークのマイクロメートルサイ ズのバルク結晶は2段階合成において行い、1段階目には、銅イオン、bdc から成る2次元 シート構造([Cu(bdc)(S)]₁(S=配位性溶媒))を構築し、2 段階目に bpy を挿入し 3 次元フレ ームワークを構築した。得られた結晶ではゲストの吸脱着により closed 構造-open 構造間 の可逆的な構造変換が可能である。続いて、酢酸をモジュレーターとして用いて、このフレ ームワークの微粒子化を行った。酢酸と酢酸銅(Ⅱ)の比、r=10, 20, 30, 40, 50の条件

⁷ 粗粒(簡略化)表現を使用して複雑なシステムの動作をシミュレートする手法(Coarse grain model)

⁸²つの安定な状態を示す性質

⁹ プラズマ振動の量子:金属中の自由電子が集団的に振動して擬似的な粒子として振る舞っている状態



図 1-57 [Cu₂(btc)₂]_nの結晶構造 (A, C): open 構造、(B, D): closed 構造

で合成を行ったところ、r の値が大きくなるほどより大きい結晶が得られ、45×45×20nm³ から 300×300×30nm³までの大きさの異なるメゾサイズ結晶を得ることに成功した(図 1-58)。得られたメゾサイズ結晶は、バルク結晶と大きく異なる相転移挙動を示す。先に示



図 1-58 合成したメゾサイズの [Cu₂(btc)₂]_nの TEM 像

した様に、バルク結晶(1-micro)では、細孔内でのゲストの有無により closed 構造-open 構 造間で相互変換が起こる。一方で、新たに得られたメゾサイズ結晶は結晶サイズが小さくな るにつれて、ゲスト分子を取り除いた状態においても open 構造を保持している (open-dried 構造)。結晶のサイズ分布の結果を併せて考えると、結晶サイズがメゾスケールのときにの み open 構造が特異的に得られていることを見出した。この新規 open-dried 構造は温度上 昇と共に 100℃から 200℃付近にかけて open-dried 構造から closed 構造へと変化し、また 室温に戻しても再び open-dried 構造へと戻らないことから、open-dried 構造は準安定相、 closed 構造は熱力学的安定相であることが示唆された。また、ゲスト包接型 open 構造を介 することで、closed 構造から open-dried 構造への変換も可能であり、今回得られたメゾサ イズ結晶は、open-dried 構造と closed 構造という 2 つの初期構造が可逆的に制御可能な双 安定性 PCP となっていることが明らかとなった。本研究で用いた相互貫入 3 次元フレーム ワークでは、ガス分子を取り込む際にゲートオープン現象が観測される。蒸気圧を適切に調 整することで、あるターゲット分子を選択的に取り込むことが可能となる。ゲート圧と結晶 サイズの相関について追跡し、ゲート圧が結晶サイズ制御により精密にチューニングでき ることを見出した(図 1-59)。closed 構造にメタノールを吸着させると、相対圧 0.10 付近に おいて吸着量が急激に増加するゲートオープン現象を観測した。一方、全



図 1-59 サイズ制御された結晶を用いたメタノール吸着測定

てのメゾサイズ結晶(closed 構造)についても同様の測定を行うと、結晶サイズが小さくな るにつれゲート圧が高圧側へとシフトしていく様子が観測された。実際にどの蒸気圧にお いて構造変化が起こっているのかを調べるために、本グループで開発したメタノール蒸気 圧制御装置と XRD サンプルセルを組み合わせた装置を用いて圧力制御下の X 線回折を行っ た(図1-60)。バルク結晶については吸着量が急激に増加する相対圧付近において(相対圧: 0.10~0.17) closed 構造から open 構造への構造変化が起こっていることを明らかにした。 一方で、最もサイズの小さいメゾサイズ結晶(closed 構造)では、相対圧:0.14~0.30 と、 より高圧側で広い蒸気圧領域において構造変化が起こっていた。以上の結果は、柔軟な PCP のゲート圧と結晶サイズに明確な相関があることを示した初めての例である。本研究で得 られた双安定性 PCP は、細孔サイズ・形状の大きく異なる2種類の初期構造を有するため、 異なる吸着挙動を示すと期待される。これらの構造間は可逆的に制御できることから、吸着 挙動のスイッチングをも可能となる。 そこで、 実際に open-dried 構造および closed 構造を 取りうるメゾサイズ結晶を用いて吸着スイッチングを試みた。open-dried 構造のメタノー ル吸着測定の結果、ゲートオープン現象は観測されず構造変化を示さないマイクロ孔に特 徴的な Type−1 型の吸着等温線が得られ、続いて、この試料を 200℃に加熱し closed 構造へ と誘起した後、再び吸着測定を行うと、なだらかなゲートオープン現象を示す等温線が得ら れた。一方で、closed 構造、open-dried 構造ともに脱着挙動は酷似していた。これは、脱 着過程においていずれの場合も構造変化が起こらなかったためである。本研究では動的特性を有する相互貫入型フレームワークをメゾサイズへとダウンサイズすることにより、これまでのバルク結晶では成し得なかった新たな物性、双安定性を発現することに成功した^[21](shape memory 現象)。



図 1-60 50nm の結晶を用いたメタノール吸着スイッチング

(D):まず open 構造の状態で吸着、低圧領域で一気に分子を取り込む。(E):続いて加熱して open 状態から closed 状態へと変化させ吸着測定。ゲートオープン圧を示しながら閉開構造変化を示す。脱着すると形状記憶効果により open 構造を記憶。(F):さらにもう一度吸着をとると(D)と同様の曲線を示す open 状態を維持(open-dried)。

(2) PCP の多重機能化(単一粒子素子の創成)

PCP の化学において、有機配位子を変えて細孔機能を決めることは可能であるが、単純に 多くの有機配位子を用いて PCP を構築しても多くの場合、結晶化せず機能統合できない。本 グループでは結晶成長を段階的に制御して、1 つの PCP の上に別の PCP を成長させ不均一に 統合することを目指した。分子性結晶である PCP の結晶表面の評価は困難で、PCP の結晶表 面構造の決定と制御は、次世代の多孔性材料を開発する上での大きな課題である。そこ



エピタキシャル成長を用いて多重機能化し多機能 PCP を創製する。

で本研究では、PCP単結晶表面構造解析手法の開発と複数種のPCPの単結晶の融合による機 能統合を行った。すなわちコアとなる結晶表面に、同型の骨格構造を有する結晶をヘテロエ ピタキシャル成長させて、PCPの複合化・多層化(コア/シェル型結晶の合成)を行い、ハイ ブリッド型 PCP を創製した。それぞれの PCP 結晶中に異なる機能を分担させることが狙い であり、単一の PCP では実現困難な多重機能発現が可能になると考えられる(図 1-61)。

①PCP 単結晶表面構造解析手法の確立と表面構造転移

PCP 単結晶の表面構造解析手法の開発を行った。世界最高峰の放射光施設 SPring-8 にお ける表面・界面構造解析ライン BL13XU の非常に小さいスポット径の数 10 μ mのX線を用い て、数 100 μ mの単結晶の表面構造解析を行う課題を設定した。PCP 単結晶表面付近のみで ゲスト分子を交換して表面改質結晶を作成し、PCP 表面における構造変化過程を表面X線回 折により解析した。本実験では、亜鉛イオン、ndc、dabco からなる[Zn₂(ndc)₂(dabco)]_nの テトラゴナルの結晶系を有するフレームワークを用い、合成段階でゲスト分子として DMF を 包摂させ、そこに、蛍光性有機分子である BODIPY¹⁰誘導体をゲスト交換により導入すること で表面改質結晶を作製した(図 1-62)。得られた表面改質結晶の共焦点レーザー顕微鏡画像 を解析すると、蛍光性分子からの発光は結晶表面近傍でのみ観測された。X線回折の結果か ら、蛍光を示す面は{001}面であることを決定し、蛍光性有機分子は細孔中で[001]方向にの み拡散することを解明した。以上の結果から、本実験で用いた BODIPY の分子サイズが [Zn₂(ndc)₂(dabco)]_nの細孔サイズとほぼ同一であるため、ゲストの拡散速度が低下しゲス ト拡散が起きた表面相と DMF をゲストとして取り込んだバルク相とが共存した表面修飾結 晶が作製できた(図 1-63)。更に、偏光顕微鏡下で表面改質結晶を観察し、励起光の偏光方







図 1-63 表面改質結晶の模式図

¹⁰ BODIPY=boron-dipyrromethene

向に応じてゲスト分子の蛍光強度が大きく変化することから BODIPY が細孔内で一方向に配 列していることを明らかにした。SPring-8 表面 X 線回折測定により、バルク相においては ゲスト拡散に伴う結晶構造変化が生じず、テトラゴナル晶系を維持しているが、表面相にお いては、ゲスト拡散に伴いフレームワークの結晶格子に歪みを生じ、テトラゴナルからモノ クリニックへと晶系が変化することを確認した。さらに、バルク相-表面相間の構造相関に ついてφスキャン測定¹¹により解析し、バルク相では、90 度刻みにシングルピークが観測さ れ、単結晶性が確認されたのに対し、表面相においては2本に分裂したピークが 90 度刻み に観測された。このとき、表面相で観測されたすべてのピークの分裂幅は一定であり、それ ぞれのピークの中心値はバルク相で観測された¢値と一致していた。この結果は成長方向 のみが異なる4つのドメインの存在を表面相に仮定することで説明できる(図 1-64)。本研 究で、バルク相においてはゲスト拡散に伴う結晶構造変化が観測されなかった



図 1-64 バルク相と表面相の構造関係の模式図

のに対し、表面相においてはゲスト拡散に伴いフレームワークの結晶格子に歪みを生じる ことを確認し、また、表面相には4種類の結晶ドメインが存在し、更にそれぞれのドメイン の成長方向はバルク相の構造と相関があることが判明した。従来、ゲスト吸着前後でのホス ト骨格全体の構造変化についてのみ研究されてきた PCP について、その結晶表面の構造変 化過程を全体のホスト骨格と分けて評価できるようになり、機能評価・新規化合物の開発に 新たな指針を提供した^[22]。

②エピタキシャル成長によるハイブリッド PCP 結晶の創成と構造相関の解明

エピタキシャル成長を用いて同型のフレームワーク構造の不均一的融合化を行いハイブ リッド PCP 結晶を作製し、さらには融合されたフレームワーク間の構造相関を解明する手 法の開発を行った。PCP のフレームワークとして金属イオンと2種類の有機配位子から構成 される[M₂(dicarboxylate)₂(diamine)]ⁿを用いた(図 1-65)。複合化はコア結晶となる単結晶

¹¹ X 線回折において薄膜が面内方向に配向しているかどうか調べる場合に用いる測定法

を合成した後、同型の骨格構造を有するシェル結晶をエピタキシャル成長させた。まず、コ ア結晶となる[$Zn_2(ndc)_2(dabco)$]ⁿの単結晶を水熱合成法により合成、得られた単結晶をシ ェル結晶[$Cu_2(ndc)_2(dabco)$]ⁿの構成分子の入った溶液の中に浸漬し再び水熱合成を行った。 すると、コア結晶の結晶表面に金属イオンが異なるシェル結晶を成長させた異種金属コア/ シェル型結晶が得られた。このハイブリッド PCP 結晶を顕微赤外 ATR 法によって測定を行 い、コア結晶は[$Zn_2(ndc)_2(dabco)$]ⁿ、シェル結晶は[$Cu_2(ndc)_2(dabco)$]ⁿであることを



図 1-65 [M₂(dicarboxylate)₂(diamine)]_nのフレームワーク構造

確認した。通常の合成方法では[Cu₂(ndc)₂(dabco)]_nは数µmの粉末結晶しか得られないが、 [Zn₂(ndc)₂(dabco)]_nを鋳型とすることによって数 10µm まで成長した結晶を得ることが出 来た。詳細な X 線構造解析の結果、コア結晶の a, b 軸方向にはシェル結晶がエピタキシャ ル成長をしていたが、c 軸方向には面内で約 12 度回転して成長していることが明らかにな った。同様の方法で[Zn₂(ndc)₂(dabco)]_nをコア結晶としてアミン系配位子が異なる [Zn₂(ndc)₂(dpndi)]_n(dpndi=ジピリジルナフタレンジイミド)の結晶成長を行った。光学顕 微鏡で複合結晶を観察したところ、無色透明のコア結晶の向き合う 2 面に赤榿色のシェル 結晶が成長したサンドイッチ型 PCP 結晶を確認した。また顕微赤外 ATR 法を用いても、コ ア結晶は[Zn₂(ndc)₂(dabco)]_n、シェル結晶は[Zn₂(ndc)₂(dpndi)]_nであることを確認した。さ らに SPring-8 BL13XU における X 線回折測定により、シェル結晶はコア結晶の c 軸方向の みに異方的に結晶成長しており、3 次元に配向が揃った完全なエピタキシャル成長をしてい ることを明らかにした。この結果は、世界にさきがけた PCP の融合によるハイブリッド PCP 結晶の創成である^{[23],[24]}。

③ハイブリッド PCP 結晶による機能統合と多重機能化

ここでは2種類の異なる PCP を用いてコア/シェル型結晶を作製し、コア結晶に高い貯蔵 量を、シェル結晶に高い分子選択性を担わせることによって高い分子選択性を有する貯蔵 型ハイブリッド結晶を合成した(図 1-66)。コア結晶には[Zn₂(bdc)₂(dabco)]_nを用い、シェ ル結晶には[Zn₂(adc)₂(dabco)]_nを用いた。合成後、共焦点レーザー顕微鏡(CLSM)とレーザー ラマン顕微鏡によりコア結晶の全面をシェル結晶が覆ったコア/シェル型結晶が観察され た(図 1-67)。さらに X 線回折で、シェル結晶がコア結晶の表面にエピタキシャル成長して いることを明らかにした。[Zn₂(bdc)₂(dabco)]_nは、シンプルな配位子 bdc を用いている





図 1-67 (a)結晶の中間で、焦点で水平にスライスした CLSM 像。(b)結晶の中間で、機械的にスライスした $2T/\tilde{\nu}$ ェル結晶の Raman 図。(c) - (f): Raman スペクトル、(c): $[Zn_2(bdc)_2(dabco)]_n$ 、(d): ハイブリッド結晶のコア部、(e): $[Zn_2(adc)_2(dabco)]_n$ 、(f): ハイブリッド結晶のシェル部

図 1-66 (a)多機能ハイブリッド PCP 結晶の模式図 (b-c)のコア結晶構造、[Zn₂(bdc)₂(dabco)]_n (d-e)シェル結晶構造、[Zn₂(adc)₂(dabco)]_n

ため細孔径が大きく、表面積も大きい。 $[Zn_2(adc)_2(dabco)]_n$ はかさ高い配位子 adc を用い ているため、細孔径が小さく、サイズ選択性を有する。そのためハイブリッド PCP はコア結 晶の貯蔵量とシェル結晶のサイズ選択性を兼備した多重機能性を有している。そこで炭素 数 16 の直鎖アルカン hexadecane (cetane) と分岐鎖異性体 2, 2, 4, 4, 6, 8, 8- heptametylnonane (isocetane) を 用 い て サイズ 選択性 と 貯蔵量 の検討を行った。 コア結晶 $[Zn_2(bdc)_2(dabco)]_n$ 、シェル結晶 $[Zn_2(adc)_2(dabco)]_n$ のそれぞれと、ハイブリッド PCP 結晶 をアルカン溶媒に浸漬させたのち、結晶内部のラマンスペクトルを測定して吸着選択性を 評価した。細孔の大きなコア結晶は cetane、isocetane 共に吸着可能であるが、細孔の小さ なシェル結晶はかさ高い isocetane は吸着できない。さらにハイブリッド PCP はシェル結 晶と同様に cetane のみを吸着した。これらの結果よりシェル結晶がフィルターとして選択 性を付与していると考えた。cetane と isocetane の混合溶媒を用いて、吸着選択性を評価 した。cetane: isocetane=1:1の混合溶媒ではコア結晶は cetane、isocetane 共に吸着す るが、シェル結晶およびハイブリッド PCP は完全に cetane のみを吸着することを明らかに した。また、cetane: isocetane=1:10、1:100のいずれの場合においても、ハイブリッド PCP 結晶は cetane のみを選択的に抽出する。これらの結果より 1%以下の低濃度において もハイブリッド PCP 結晶はほぼ 100%の選択性で cetane のみを吸着する。続いて熱重量測 定(TG)で貯蔵量を測定した。いずれの結晶も加熱に伴い室温から 300℃にかけて重量減少を 示し、細孔の大きなコア結晶は 31.4wt%の吸着量を示し、細孔の小さなシェル結晶は 10.0wt%の吸着量を示した。ハイブリッド PCP 結晶は 26.9wt%の吸着量を示し、高い貯蔵 量を保持していることを明らかにした。cetane の吸着量を比較したところ、cetane : isocetane=1:100 の混合比では、コア結晶では貯蔵量は多いが cetane と isocetane を全く 分離できない。対してシェル結晶とハイブリッド PCP 結晶はほぼ 100%の割合で cetane を 吸着するが、コア結晶は細孔径が小さいため cetane の吸着量は少ない(10.0wt%)。このハ イブリッド PCP 結晶は細孔径が小さいため cetane の吸着量は少ない(10.0wt%)。このハ イブリッド PCP 結晶は細孔径の大きなコア結晶の寄与により、シェル結晶に比べて 2.7 倍 も吸着量が多く(26.9wt%)、混合溶媒中から効率的に cetane を抽出できた。高い分離能と 大きな吸着量という相反する 2 つの機能を合わせもつ多重機能型ハイブリッド PCP 結晶の 創製に成功した^[25]。

(3) PCP と他の材料およびターゲット環境との融合

PCP は吸着・分離材料として優れた多孔性材料であるが、ここではこれら機能とは全く違った A, B, 2 つの新しい機能を追求した。

A: PCP を他の材料と融合し、PCP 機能とのシナジー効果により優れた機能。

B: PCP を目的とする環境へ融合し、PCP によりその環境を制御する機能。

ここでは、Monolayer、Electrode、Metaloxide、Biopolymers/LivingCellの分野への応用 検討結果を報告する(図 1-68)。



図 1-68 "PCP is everywhere"(どこにでも PCP)の概念

①PCP+Monolayer: PCP 結晶表面への機能性単分子膜形成

本研究では、PCP への新規・簡便な機能付加方法の確立を目的とし、新規表面修飾手法の 開発を行った。各種溶媒に不溶とされる PCP でも、その結晶表面には置換活性な有機配位子 が存在する(図 1-69)。PCP の有機配位子と同一の配位部位を有する機能性分子を系中に存 在させた場合、配位子交換反応が結晶最表面でのみ選択的に進行し、単分子膜が構築できる。 本手法は、(i)PCP の構築にとって必須となる配位結合を利用している為に、原理的には既 存の PCP すべてに適用可能である、(ii)表面修飾可能な PCP を新規に合成する必要がない、 (iii)反応点が本質的に結晶表面にのみ存在する為均一な表面構造を得られる可能性が高い、 という利点を有しており汎用性が高い。本実験では、Zn イオン、bdc あるいは ndc、dabco からなるテトラゴナル系の結晶構造を有するPCP、[Zn2(bdc)2(dabco)]n、[Zn2(ndc)2(dabco)]n を基板結晶とした。これらフレームワークの単結晶は直方体の形状を有し、4 面は bdc が露 出した {100} 面、2 面は dabco が露出した {001} 面の 2 種類の面をもち、両者の反応性は 大きく異なると予想されるので、配位子交換で、結晶表面上に機能性配位子を面選択的に導 入できる。本実験ではフレームワーク単結晶の {100} 面に存在するジカルボン酸配位子と 機能性部位を有するモノカルボン酸との配位子交換反応により単分子膜の構築を試みた。 機能性部位としては、有機蛍光色素の BODIPY 分子(図 1-69c)を選び、蛍光画像観測で配位 子交換反応の進行をモニターした。[Zn₂(ndc)₂(dabco)]_nを、配位部位を持たない色素(1a、 図 1-69c)、カルボン酸部位を有する色素(1b、図 1-69c)の 0.05mMDMF 溶液に 40℃、2 時間浸 漬し、DMF で十分に洗浄した後、それぞれ共焦点レーザー走査顕微鏡(CLSM)測定を行った。 1a に浸漬させた結晶からは蛍光が観測されなかったのに対し、1b に浸漬させた結晶からは 表面近傍でのみ蛍光が観測された。



図 1-69 a) 表面修飾プロセス、b) BODIPY 色素を用いた配位子交換反応、 c) 本研究で用いた BODIPY 色素の分子構造、の模式図

顕微鏡下におけるスペクトル測定の結果と 1b の DMF 中での蛍光スペクトルがよく一致し た。また、表面深度を変化させて CLSM 測定を行ない、結晶の向きに応じて 2 バターンの蛍 光画像の組み合わせを得た。1 つは結晶表面近傍では全く蛍光が観測されず、結晶内部では 4 面からの蛍光が得られるもの、もう1 つは結晶近傍では表面全体に蛍光が観測されるのに 対し、結晶内部では2面からの蛍光が観測されるというものである。いずれの場合も結晶面 の6面中4面のみへのBODIPY分子の導入を示唆する結果である。更に、表面修飾結晶の面 指数付けを行い、蛍光はカルボン酸を有する {100} 面でのみ観測された。また、カルボン 酸部位を有する種々の BODIPY 分子ならびに[Zn₂(bdc)₂(dabco)]_nを用いた場合にも同様の CLSM 画像を得た。以上の結果は、PCP 単結晶の {100} 面に対し、カルボン酸部位を有する BODIPY が配位子交換反応により単分子膜を形成していることを支持する。続いて、表面修 飾前後での結晶表面状態の変化を AFM により観測し、いずれの結晶もこのフレームワーク の単位格子長とほぼ一致する 1nm 程度のステップ構造が確認された。このことから、BODIPY 分子は結晶表面上で均一な構造体を構築していると考えられた。本結果は、BODIPY 分子が PCP 単結晶表面で均一な単分子膜を形成したことを示唆している。更に、キュービック結晶 系に属する[Cu₃(btc)₂]_nを基板結晶として選択した(図 1-70)。この結晶は {111} 面で囲ま れた正8面体型で、すべての面にカルボン酸部位が露出し、モノカルボン酸との配位子交換 がすべての結晶面で進行すると予想される。

本実験では BODIPY 誘導体 2a, 2b (図 1-69c)を用いて表面修飾の検討を行った。その結果、 [Zn₂(ndc)₂(dabco)]_nの場合と同様に、2a に浸漬させた結晶からは蛍光が観測されなかった のに対し、2b に浸漬させた結晶からは表面近傍でのみ蛍光が観測された。引き続き、種々 の焦点深度において CLSM 測定を行ったところ図 1-70 に示す様にすべての面において BODIPY からの蛍光が観測され、BODIPY 分子が配位子交換反応により[Cu₃(btc)₂]_nの結晶表 面に導入されていることが分かる。本表面修飾手法は種々の金属イオンから構成される PCP に対して有効である。以上のように、PCP の結晶表面における配位子交換反応に着目するこ とで、PCP 結晶表面に単分子膜を構築することに世界で初めて成功した^[26]。

45



図 1-70 表面修飾結晶の模式図と Z=A~E の CLSM 画像([Cu₃(btc)₂]n結晶の頂: z=A、底: z=E)

②PCP+Electrode: QCM との融合による吸着センサー開発

PCPのセンシング機能を十分に発揮させるべく、小型デバイスとして用いられている水晶 振動子に注目した。水晶振動子マイクロバランス(QCM)法とPCPを融合することにより新し い吸着センサーを開発し、(1)固体担持 PCP における蒸気分子(VOC)の吸着特性、(2)VOC の 吸着速度の速度論的な解析について研究を進めた。はじめに、「配位モジュレーション法」 を用いて結晶サイズの分布が極めて均一な[Cu₃(btc)₂]_nを用いた。QCM 基板上に[Cu₃(btc)₂] nを固定化し、金薄膜を電極として両面に蒸着した QCM 基板をフレームアニール¹²法により 平滑化、清浄し、上記の溶液に浸漬した後、エタノールを加えることで基板上に[Cu₃(btc)₂] n結晶を析出させた。溶液中での合成と同様にエタノールと溶液の体積比が 1:1 の時には 比較的大きな結晶、8:1 の時には比較的小さな結晶が形成された(図 1-71(a))。基板上に薄 膜状に固定化された[Cu₃(btc)₂]_nの吸着現象を精密に測定するために、VOC 分圧を正確にコ ントロール可能な蒸気発生装置を測定チャンバーに取り付けた QCM システムを開発した。 このシステムはキャリアガスのヘリウムを分岐し、一方を加温した VOC 溶媒に通じ冷却す ることで VOC 飽和蒸気を調製し、マスフローコントローラにより混合比を制御することで 相対蒸気圧を 0%から 85%まで任意の混合比で制御可能とした(図 1-71(b))。

¹² 火炎で結晶を赤熱し、すぐ純水中で冷却する



図 1-71 (a) 配位モジュレーション法で QCM 基板上の PCP ナノ結晶の制御結晶成長の模式図 (b) VOC 吸着の QCM センサーの模式図

結晶成長前後における水晶振動子の振動数変化から、L/Auの被覆量は42.3 µg·cm⁻²、S/Au に関しては 17.0 μg·cm⁻² と見積もった。先に述べたように QCM の検出感度はナノグラムオ ーダーであることから、質量比にして 1/10000 程度の VOC を吸着した時点で検出可能であ ることがわかる。次に L/Au および S/Au について、蒸気発生装置を用いて VOC 蒸気(メタノ ールおよびヘキサン)を発生させ、QCM の質量変化から吸着等温線を作成した。吸着等温線 の取得の際、各測定蒸気圧のキャリアガスを流し、周波数変化が設定周波数以内に収まった 時点での質量変化を平衡質量(M。)と定義し、相対蒸気圧に対してプロットすることで吸着等 温線を作成した。相対蒸気圧0%から85%まで測定した結果メタノール吸着、ヘキサン吸 着ともに典型的な吸着等温線を示し、吸着量に関しても粉末状のサンプルと大差ないこと が分かった(図 1-72)。この結果は、本グループで開発した QCM システムによる手法で PCP の活性化が正常に行われ、かつ基板上においても[Cu₃(btc)₂]_nの多孔性を保持している直接 的な証拠であり、PCP と QCM の融合によるセンサー機能を発現できる。QCM システムでの吸 着測定の利点として、質量変化と直接関係のある周波数変化をリアルタイム(本システムで は 1Hz)で測定しているため、ある時間での動的な質量、すなわち吸着過程を速度論的に解 析できる点が挙げられる。このような詳細な吸着挙動の観測と速度論的解析から、低相対圧 の蒸気、すなわち高感度のセンシング測定においては、小さい PCP 結晶を基板上に成長させ ることで、吸着分子に依らず高いセンサーレスポンスを示すことが分かった。また、結晶サ イズに依存して吸着挙動が大きく異なることから、粒径分布を均一にそろえることも信頼 のおけるセンシングには不可欠である^[27]。



図 1-72 QCM センサーシステムによる (a) メタノール、(b) ヘキサンの [Cu₃(btc)₂]_nナノ結晶の 吸着等温線。(c) 容積吸着系によって測定したメタノール(〇)、ヘキサン(Δ) について配位モジ ュレーション法で合成されたバルク結晶、 [Cu₃(btc)₂]_nの吸着等温線

③PCP+Metaloxide:アルミナを用いた PCP の空間自在配置によるアーキテクチャ構築

「配位モジュレーション法」は、融合細孔の概念を現実的なものにするにあたり非常に有 効である。本グループでは、PCP アーキテクチャ構築に向けて斬新で画期的な手法の開発に 成功した。本手法はこの金属イオンと有機配位子という 2 種類の異なるコンポーネントか ら構築される点に注目し、金属イオン源を金属酸化物として固体状態で固定し、溶液中で 徐々に溶解させることで金属イオンを発生させ、金属酸化物表面近傍で有機配位子と反応 させて PCP を生成させた。この際、あらかじめ形成させた金属酸化物アーキテクチャは高次 構造体のテンプレートとなり、高次構造を維持したまま PCP アーキテクチャに変換するこ とが可能になる。本研究ではそれを「配位レプリケーション法(coordination replication method)」と名付けた(図 1-73)。



(c):X線回折データ
(d):母体アルミナのハニカム高次構造体
(e):変換 PCP 構造体の複製ハニカム構造体

これはあたかも、有機物の高次構造体を維持したまま、無機物高次構造体へ変化する「化 石化」のプロセスの様なものであり、本系では無機物(金属酸化物)へ有機物を導入し PCP へ と変換することから「逆化石化」プロセスとも言える。ここではアルミナを原料に有機配位 子と反応させてアルミニウムを含む PCP アーキテクチャを構築した。アルミナは酸性条件 下でその固体表面から溶解するので、本研究ではアルミナの高次構造体をゾルゲル法

で構築し、その後 PCP に変換した。変換する際に重要な点は、アルミナの溶解速度と PCP の 結晶化速度の制御である。溶解速度<結晶化速度となった際に酸化物アーキテクチャの形 態を維持したまま PCP アーキテクチャへ変換できる。本実験ではマイクロウェーブを用い て、まず、1μm ポリスチレン(PS)ビーズをスピンコート法でガラス基板上に並べ、その空 隙にアルミナをゾルゲル法を用いて合成した。アルミナを 600℃で焼結する際に PS ビーズ は焼き飛ばされ、1µmの空隙をもつアルミナのハニカム構造体を基板上に構築した。その 後、ndcと反応させることにより、[A1(OH)(ndc)]_nの組成をもつアルミニウム PCP を合成し た。180℃、10分間のマイクロウェーブ中の反応で、ハニカム構造体を維持したまま PCP に 変換できた(図 1-74)。また、この時間経過を詳細に観察してアルミナの構造が溶解しなが ら、PCP へと変換する様子を確認した(図 1-75)。この手法を 3 次元高次構造体を有するア ルミナエアロゲルへと適用し、新規分離材料を合成した。PCP を分離材料に用いる際は、こ の粒状結晶をカラムに充填するが、細孔自体は約 1nm と非常に小さいため、圧力をかけて液 体や気体を流す際に大きな逆圧力がかかり、流速が遅くなり分離に時間がかかることが問 題点であった。そこで、「配位レプリケーション法」により数 10nm から数 100nm の 3 次元高 次構造体 (PCP エアロゲル)へと変換した。電子顕微鏡写真から、アルミナの PCP エア



図 1-75 FESEM による配位複製の経時変化 (a)アルミナの高次構造体、同じサンプルの複製後の像 (b:1s、c:4s、d:6s、e:10s、f:20s、g:40s、h:60s) (すべてのスケールバーは1µm)



図 1-76 (a) アルミナエアロゲルとマクロ細孔エア ロゲルから PCP 構造体への配位レプリケーションの 模式図。母体エアロゲルの孔の違い。(b) メゾ PCP の FESEM 像。(c) マクロ PC0 の FESEM 像。 (メイン像のスケールバーは 10 μ 、挿入図では 1 μ 。)

ロゲルは、さらに PCP 自体がもつ約 1nm のナノ細孔を有している。ナノ細孔とマクロ細孔 との相乗効果により、PCP に由来する分離能を維持したまま高速で分離可能でエアロゲル特 有のマクロ細孔の形状が PCP エアロゲルにおいても維持されている(図 1-76)。実際に、エ タノールと水の分離を行った。本研究で用いた[A1 (OH) (ndc)]ⁿは疎水性空間を有し、水は吸 着せず、エタノールだけを選択的に吸着する。粉末状結晶で分離実験を行うと、エタノール と水の分離はできたが分離時間が 40 分以上かかったが、上記で作製した PCP エアロゲルを 用いて実験を行ったところ、分離能を維持したまま分離時間が 15 分以下まで短縮された。 このように PCP の分子構造は変化させず、PCP の形を制御するだけで、大きな機能の改善に 繋がることを実証した^[28]。

④PCP+Biopolymers/LivingCell:細胞外マトリクスへの融合による細胞機能制御

PCP の応用として生体応用がある。ただ、PCP は比較的新しい材料であり、その毒性など 未だ解明されていない部分が多く、また生理学的条件で安定な PCP も限られているため具 体的な研究例が少ない。一酸化窒素(N0)は、生体系において、神経伝達・細胞拡張・ホルモ ン分泌といった重要な役割を担っている生理活性ガス分子であり、神経幹細胞・がん幹細胞 においても重要な機能を有している。一方で濃度が高すぎると毒性を有するため、NO は「諸 刃の剣」である。生体内での合成経路は一酸化窒素合成酵素に限られており、NO の作用を 様々な細胞で調べるためには、人工的材料による NO 放出制御技術の開発が望まれていた。 本研究では、光により NO を放出可能な機能性有機配位子を PCP に導入し、その細孔がもつ 高い分子拡散能を用いて全く新しい光駆動型 NO 放出材料の開発を行った。特に PCP の毒性 を克服するために生体適合性ポリマー中に分散し、これを細胞内ではなく、細胞外マトリク スとして利用することで遠隔操作的に細胞機能を制御する手法をとった。イミダゾール系 配位子と亜鉛イオンからなる配位子をもつ Zeolitic Imidazolate Framework(ZIF)を用いて 様々な条件検討を行った結果、マイクロウェーブ合成の手法を用いて DMF 溶媒中 100℃、1 時間で結晶を得ることに成功した。次に、この結晶をガラス基板上にスピンコートし、ポリ ジメチルシロキサン (PDMS) と呼ばれる生体適合性ポリマーで非常に薄くコートすることで 細胞培養基板を作製した。この基板上でヒト血管由来の平滑筋細胞やヒト胎児腎細胞を培 養することに成功した。実際に NO を検出可能な蛍光分子プローブを細胞内に導入し、基板 に対して 405nm のレーザー光をあて、その後共焦点レーザー顕微鏡を用いて NO 取り込みの 確認実験を行ったところ PCP を狙ってレーザー光を照射した周囲の細胞のみが蛍光を発し、 細胞内において NO を取り込んでいることがわかった。これは光駆動型 NO 放出材料が細胞 レベルで使用可能なことを示した世界で初めての成果である^[29]。

(4) 新機能を有する PCP

①結晶核精製制御を利用した PCP の結晶多形¹³制御

本研究では、PCPの溶液中での結晶核生成過程に着目し、PCPの結晶多形を系統的に制御 する手法の開発を目指した。亜鉛イオン、bdc、dabco により構築される PCP、 $[Zn_2(bdc)_2(dabco)]_n$ を用いて、同一のトポロジー¹⁴を有する多形を系統的かつ選択的に合成 する方法を確立した^[30]。

¹³ 同じ化学式で結晶構造の異なる物質

¹⁴ 位相幾何学(連結性およびコンパクト性などが重要)

②「知恵の輪」型 PCP を用いた発光による分子デコーディング¹⁵

本研究ではナノ細孔材料へ効率的に分子を取り込む機能に加えて、どのような分子を捕 捉したのかを光って知らせるという新しいセンサーの開発を目指した。揮発性有害有機化 合物(VOC)の中のベンゼン、トルエン、キシレンは非常に似通った分子構造を持っているた め、識別が困難である。まず、蛍光によってゲストを識別可能な PCP の合成を行った。ナ



図 1-77 [Zn₂(bdc)₂(NDI)]_nの結晶構造

- (a-c):4つのDMF 分子を含むフレームワークの構造
- (d-f):真空下他のDMFを除去、1つのDMF分子を含むフレームワークの構造

(g-i):単結晶/単結晶のゲスト分子交換後、2つのトルエン分子を含むフレームワークの構造

(黄色は van-der-Waals 表面を示す)

フタレンジイミド(NDI)を配位子として用いた。NDI 配位子はその配位子自体蛍光を発しな いものの、ベンゼンやトルエンといった芳香族分子と相互作用することで、電子移動型錯体 を形成し、蛍光を示す。また、細孔内で NDI と芳香族ゲスト分子との間に強い相互作用を形 成させるため、ゲスト分子に応じてその構造を柔軟に変化させることが可能である。本研究 では、「知恵の輪」型構造に着目した。「知恵の輪」型構造はゲスト分子の代わりにフレーム ワークがもう一つ貫通した構造をしており、長い有機配位子を用いて PCP を合成する際に

¹⁵ 一定の規則に従って別の形式に変換されたデータを元に戻すこと

よく得られる構造である。この構造体の特徴はゲスト分子に応じて絡み合ったフレームワ ークがその位置を変えることが可能な点にある。硝酸亜鉛、bdc および NDI 誘導体をジメチ ルホルムアミド(DMF)に溶解させ、3 日間反応させることにより「知恵の輪」型 PCP、 [Zn₂(bdc)₂(NDI)]。を合成した。構造体は2重の相互貫入型構造をしており、骨格内のNDIと bdc はパイスタッキング¹⁶を形成するために少し曲がった構造をしていた(図 1-77、a-c)。 相互貫入の結果、この構造体には2種類の空隙が存在し、特に、NDI と bdc に挟まれた空隙 ではゲスト分子と NDI との間に強い相互作用が期待された。 合成直後の状態では 4 つの DMF 分子がゲストとして取り込まれており、単結晶構造解析から、2つのサイトそれぞれに2つ ずつ DMF が取り込まれていた。さらに、TG 測定の結果、その 4 つの DMF 分子は 170℃に加熱 することによりすべて取り除かれ、その構造は 400℃まで安定に存在した。通常の PCP で 400℃まで安定なものは稀であり、これは「知恵の輪」型構造特有のフレームワーク間の相 互作用により、構造が安定化されたことによる。 得られた PCP 単結晶を減圧下でゆっくり加 熱することにより、単結晶性を損なうことなく 4 つの DMF ゲスト分子のうち 3 つの DMF 分 子を取り除くことに成功した。単結晶構造解析から、その骨格自体は完全に維持していたが、 取り除かれた DMF によって生まれた空隙を埋めるために、構造が大きく変化していた(図 1-77、d-f)。この構造変化におけるお互いの位置関係はゲストを取り除く前とほぼ変わっては いないが、その代わりに構造自体が大きく歪んでいた。これは、比較的柔軟な亜鉛クラスタ ーを用いることで、その部分が大きく歪んだことに起因する。合成直後の単結晶をトルエン 溶液で、室温でゆっくりゲスト分子を交換させ、トルエン分子をゲストとし

	CN						OMe	6
λ _{fl} (nm)	421	439	476	496	503	518	592	640
$\varphi_{\rm f}$	< 1%	5%	22%	5%	9%	19%	1%	3%
IP (eV)	10.09	9.56	9.18	9.04	9.05	8.99	8.83	-
τ (ns)	0.3	5.0	14.8	12.1	18.2	22.9	5.6	139µs

図 1-78 各種 VOC を含む [Zn₂(bdc)₂(NDI)]_nの発光測定データのまとめ

て取り込んだ結晶を得ることにも成功した(図 1-77、g-i)。その構造は、合成直後のものと は大きく異なっており、絡み合ったフレームワークはトルエン分子を取り込むために、その 配置を変化させていた。さらに、トルエン分子と強いバイスタッキングを形成し、合成直後 の結晶で見られた構造の歪みは完全に解消された。トルエン分子はナフタレンジイミド配 位子とバイスタッキングするのに最適な場所にあった。得られた PCP にさまざまな芳香族

¹⁶²つの芳香環がコインを積み重ねたような(スタッキング)配置で安定化する傾向

分子をゲストとして導入し、その 370nm の励起光を照射して発光測定を行った結果を図 1-78 に示した。ナフタレンジイミド分子はそれ自体では発光しないが、溶液中で芳香族分子 と相互作用することによって発光する。ここで PCP を用いることで発光量子収率は



[Zn₂(bdc)₂(NDI)]_n粉末の市販のUV ランプによる 365nm 励起後の発光

(b) 370nm 励起後、高さで正規化したスペクト ル

(c)各 VOC の放射エネルギーとイオン化ポテン シャルの相関 着等温線

約10倍に向上し、さらに、芳香族ゲスト分子のベンゼン環上の置換基の違いでその発光波 長が紫色から赤色の全可視領域で変化することも確認した(図 1-79、a-b)。 その発光波長 は置換基の非常に小さな違いで大きく変化し、目視でその置換基を認識できるレベルの精 度である。 また、 得られた発光波長をそれぞれのゲスト分子のイオン化ポテンシャルでプロ ットすると直線関係に乗ること(図1-79、c)、および、蛍光寿命測定から、その発光は電子 移動型錯体からの蛍光であることを確認した。ヨードベンゼンに関しては、その直線関係に は乗らなかったが、発光寿命測定から、この場合の発光は燐光であった。ヨードベンゼン上 のヨウ素は励起 3 重項状態を安定化させることが可能であり、ヨードベンゼンナフタレン ジイミドの3重項励起状態を安定化し、そこからの燐光が観測された。また、相互貫入して いない類似構造体を用いて同様の実験を行ったところ、発光は全くみられず、柔軟な相互貫 入型構造がこの発光現象を発現するうえで非常に重要であることを確認した。最後に、この PCP を用いてセンサー実験を行なった。ゲストが完全に取り除かれたサンプルに対して、ヘ リウムガスで濃度を調整したトルエン蒸気を通過させ、その蛍光を蛍光顕微鏡でモニタリ ングした(図 1–80a)。トルエンの濃度が 5%を超えたあたりから青緑色の蛍光が観測され始 め、その強度は濃度に比例して強くなった(図 1-80b)。いままで 0N-0FF 型の発光特性を示 した例は報告されているが、このような OFF-ON 型の蛍光センサー特性を示した PCP は初め てである。また、トルエン濃度が 2%付近において、小さなステップが観測されたが、これ はこの段階で吸着による構造変化がおこっていると考えられる。実際、ベンゼンをゲスト分 子として用いた吸着測定でも同様のステップが観測された(図1-80c)。このように、VOCの わずかな構造的な違いを発光色で見分けることが可能な全く新しい蛍光センサーを開発し た。ここでは単一の構造体が単一の励起光を用いて、様々な分子を取り込むことにより可視 光すべての色を発光することが可能であり、混合ゲスト分子を用いることで、白色発光を起 こさせることも原理的には可能である^[31]。

1.5.3 応用細孔グループ

本プロジェクトは 2008 年から多能性細孔 G と融合細孔 G がスタートしたが、その基礎研 究の成果を実用化につなぐ検討を実施するため 2010 年に新たに応用細孔 G を立ち上げた。 主体となった堀毛悟史は多能性細孔 G に属し、PCP やガス分離などの基礎や柔軟性多孔質に 関するまとめ^[32]を実施しながらプロトン伝導材料にアプローチ、応用細孔 G として「プロ トン伝導性 PCP の創製と開発」を重点項目とすることになった。同時に CO₂分離技術の実用 化への橋渡し研究も実施した。

このGの研究結果を以下に示す。

(1) 低エネルギーでガス分離(特に CO₂)を実現する PCP 分離材料

研究者等は亜鉛イオン、イソフタル酸誘導体であるジカルボン酸、そして窒素ドナー配位 子の組み合わせによる柔軟性2次元レイヤー構造のPCPである CID(Coordination Polymer with Interdigitated Structure)をガス分離に適用した。この CID 化合物は2次元レイヤー構造が互いに積層することによって3次元細孔構造を形成し、その層間距離や層内の配位構造が変化することで柔軟性を発現する。まず、CID-3をガス分離に用いた^[33]。

Zn(2,7-ndc)(bpy)(CID-3)は硝酸亜鉛 6 水和物、2,7-ナフタレンジカルボン酸、bpy からなる(図 1-81)。合成直後は合成溶媒である DMF が細孔内に入っており、脱ガス処理を行う



図 1-81 Zn(2,7-ndc)(bpy)(CID-3)の合成スキームおよび結晶構造



エタノール(△)、水(□)の吸着等温線

ことで活性化ができる。Zn²⁺イオンに2種類の配位子が配位して、2次元レイヤー構造を形成する。このCID-3で、水、メタノール、エタノールの吸着測定を室温にて行ったところ、Type-I¹⁷(メタノール、エタノール)およびType-IV¹⁷(水)の吸着等温線が得られた(図1-82)。特に水分子の吸着においては疎水性吸着挙動を示した。このCID-3を用いて、次に窒素、酸素、CO₂の平衡吸着等温線を室温・高圧下において測定した(図1-83a)。CID-3は単成分ガス

¹⁷ IUPAC 吸着等温線分類(http://ttf.pc.uec.ac.jp/www.page/ishidaH22/gas.pdf)

吸着の測定において窒素・酸素と比べて CO₂をより多く吸着することがわかるが、窒素、酸素もある程度吸着するため、これら3種類の混合ガス中から高純度の CO₂を一回の吸着プロ セスで分離することは難しい。本研究では、混合ガスから選択的に化合物がガス吸着するプ ロセスを定量的に観測する新たな装置を作製し、窒素・酸素・CO₂の混合ガスから CID-3 が それぞれのガスをどれだけ選択的に吸着するかを評価した(図 1-83b)。混合ガスを用いた



図 1-83 CID-3 における (a) CO₂: N₂: O₂=1:1:1(全圧 1MPa)の組成となる場合の単成分ガス吸 着量(灰色)および混合ガス吸着量(赤色)(b) CO₂: O₂: N₂=1:21:78(全圧 0.5MPa)のガス組成に よる混合ガスの流通系試験(破過曲線)結果

場合のほうが CO2の選択性が大幅に向上している。これは、柔軟性を有する CID-3 の粉末に 混合ガスが接触する際、CO2を選択的に認識し、構造を変化させながら分離吸着することを 示している。この結果より、CID−3 は 3 種類混合ガスから CO₂に対して高い選択性を示すこ とが明らかとなった。この混合ガスから CO2 を選択的に認識・分離する挙動は他の柔軟性 PCP でも見られ、より実用に近い混合ガスにおける高い CO2 選択性の確認に成功している。この CO2 選択性は PCP の持つ柔軟性と密接な関係がある。バイオガスの主成分は CO2 とメタン (CH₄)であり、それらに加え少量の VOC (シロキサンなど)、SO₂ ガスなどが共存する。CH₄ を高 純度で回収し、再利用するためには、バイオガス中に多量に含まれる CO₂を分離する必要が ある。ここでは柔軟な CID を用い、CO2 と CH4の混合ガスから CO2分離を試みた。PCP のもつ 構造柔軟性を精密に制御するため、柔軟性の異なる二種類の PCP を任意の割合で結晶中に 併せ持つ PCP 固溶体の合成を検討した^[34]。高い柔軟性を持つ PCP と柔軟性がほとんどない 剛直な構造を持つ PCP を結晶中で組み合わすことによって、ひとつの結晶の内部に柔軟性 部位と剛直部位を均一に分散させ、柔軟性を制御しようという試みである。高い柔軟性を持 つ PCP として、[Zn(5N02-ip)(bpy)](CID-5)を用いた。この化合物はゲストがない状態では 細孔を持たない非多孔体である。しかしガス吸着に伴い、2 次元レイヤー構造が大きく変化 し層間隔が広がることによって、多孔性構造へと変化する(図1-84a)。もうひとつの PCP と して、CID-5 の配位子の一つのニトロ基の代わりをメトキシ基とした[Zn(5・OMeip)(bpy)](CID-6)を用いた。この置換基の変化に伴い、構造柔軟性は大きく低下し、ゲスト

の有無にかかわらず細孔構造はほとんど変化しない(図 1-84b)。この CID-5 と CID-6 をひと つの結晶中で任意の割合で分散させ、柔軟性の制御を試みた。それぞれの配位子を任意の割 合で共存させておき、硝酸亜鉛溶液を滴下しながら反応を行った。そうして系統的に得られ た CID 粉末の組成を[Zn(5-N0₂-ip)_{1-x}(5-OMe-ip)_x(bpy)](CID-5/6, x=5-OMe-ip 配位子の粉末 中の割合)と書く。x は 0.13~0.92 の範囲で連続的に変え、得られた粉末については溶液 ^IHNMR、元素分析から合成時に加えた量論と相関関係にあることを確認した。また x=0.52 の ときの単結晶構造解析にも成功した(図 1-85)。





図 1-85 CID-5/6(x=0.52)の単結晶 X 線構造解析結 果

図 1-84 (a) [Zn(5N0₂-ip)(bpy)](CID-5)、 (b) [Zn(5・0Me-ip)(bpy)](CID-6)の合成スキーム (上段)とゲストあり・なしの時の結晶構造変化(下 段)

2種類の配位子がディスオーダーしながら共存していることが観測され、一つの結晶相内 に均一に配位子が入り込んでいる固溶体であることを確認した。得られた固溶体 CID-5/6 に おいて、CO₂ガス吸着 (195K) および水吸着 (298K) を測定した (図 1-86)。 CID-5 は高い柔軟性 かつ非多孔性由来の Gate-open 型吸着を示し、剛直なミクロ孔を有する CID-6 はよく知ら れた Type-I 型吸着等温線を示す。それらの固溶体は CID-5 と CID-6 の吸着等温線の中間を 連続的に取ることがわかった。すなわち CO₂吸着においては x の値を増やしてゆくことによ って Gate-open の圧力が低圧にシフトし、最終的にはほぼ Type-I 型の吸着等温線になる。 また水においても下に凸の吸着等温線から徐々に吸着の立ち上がりが低圧シフトしてゆき、 x が高い領域の固溶体では CID-6 とほぼ同様の等温線を示す。これは x を変えることによっ て CID-5/6 固溶体の構造が有する柔軟性を連続的に変化できることを示す。これまでは PCP の柔軟性は配位子と金属の組み合わせによって一義的に決まる特性であったが、この固溶体の手法を用いることによって精密かつ連続的に制御できることを示した。CO₂分離の評価として CO₂: CH₄=1:1の混合ガスにおいて、全圧 0.1MPaの条件でそれぞれの化合物における CO₂分離能の評価を行った(図 1-87)。CID-5 では Gate-open を開始する圧力が CO₂分圧よ



図 1-86 C1D-5/6 の吸着等温線 (a)水吸着(298K)(b)CO₂吸着(195K)

り高いため、ほとんど両方のガスを吸着しない。CID-6 はもともと十分なミクロ孔を有するため、CO₂ と CH₄ が共吸着し、全ガス吸着量は大きいが CO₂ 分離特性は低い。一方でそれらを



CID-5(左)、CID-5/6(x=0.1、0.4)(中央)、CID-6(右)

固溶化させた CID-5/6(x=0.1)では全ガス吸着量はある程度高いまま、CO₂の分離能が高い結 果が得られた。この固溶体では適切な柔軟性により、CO₂の分圧(0.05MPa)で CO₂吸着を開始 するが、CH₄の吸着は妨げる分離に適した構造であり、混合ガス中からの CO₂分離において も固溶化手法が有用である。流通系の混合ガス中から CO₂を選択的に分離できる PCP が求め られるため、固溶体を用いて流通系ガスにおけるガス分離能の評価を行った^[35]。まず CID-5、CID-6、および CID-5/6(x=0.1, 0.2, 0.4)の合計 5 種類の化合物について、CO₂および CH₄ の 273K、10 気圧までのガス吸着測定(平衡系)を行った(図 1-88)。その結果、高い柔軟性を 有する CID-5 においては CO₂等温線において Gate-open 挙動を示し、CH₄は測定範囲におい



て吸着を示さなかった。一方、剛直な構造である CID-6 はミクロ孔材料に一般的な Type-I 型の吸着等温線を CO₂、CH₄ ともに示し、10 気圧における総吸着量は CO₂、CH₄ ともにほぼ同 等であった。一方で固溶化した CID-5/6 は CID-6 の量(x) に依存して吸着等温線は大きく変 化し、x=0.1 のときは CO₂ においては Type-I 型吸着なのに対し CH₄ の吸着等温線は下に凸 の特徴的な等温線を示した。この平衡系の測定結果より、273K、10 気圧までの測定におい てもそれぞれのガスの吸着等温線は柔軟性に依存した形状を取ることがわかった。エタン (C₂H₆)/CH₄ 混合ガスにおける C₂H₆分離についても固溶体を用いた同様の検討を行った(図 1-89)。C₂H₆ の吸着等温線は CO₂ とほぼ同じ形状を取り、CID-5 では Gate-open 型挙動、CID-6 では Type-1 型の挙動であった。CH₄: C₂H₆=90:10 の混合ガス(全圧 0.8MPa)では、CID-5 の みの場合は $C_{2}H_{6}$ 分圧が Gate-open 圧力より低いため、分離挙動を全く示さないが、CID-6 の ときは CO_{2} と同様共吸着を示すため分離能は低い。C1D-5/6(x=0.1)の固溶体を利用した時の み、 $C_{2}H_{6}$ 分圧は非常に小さいにも関わらず選択的に吸着し、結果、約 30 分にわたって 100% の $C_{2}H_{6}$ 分離能を示した。以上の結果より、PSA を念頭においたガス流通系における CO_{2} ある いは $C_{2}H_{6}$ 分離においても、柔軟性を制御する固溶化の手法は適していることを明らかにし た。一方、 CO_{2} とエチレン($C_{2}H_{4}$)はそれぞれサイズが 0.33nm、0.39nm、融点が 195K、170K と



似通っており、固体材料を用いた分離は困難である。この分離を低エネルギーで実現するため、Zn²⁺、5-ニトロイソフタル酸、4,4'-ジピリジルエチレンから成る新たな PCP を合成した。この化合物はダイヤモンド型の結晶構造をとり、これらが更に3重に相互貫入して、連続的な細孔を有さない(図 1-90)^[36]。この粉末結晶について CO₂、エチレンそれぞれのガス吸着を行ったところ、298K において大きな吸着挙動の違いが観察された(図 1-91)。CO₂は低圧から吸着されるのに対し、エチレンは7気圧以上にならないと吸着を開始しない。この機構は結晶構造に起因する非常に制限された細孔によるものと考えられる。また3重に相互貫入しているため、ガス圧が高くなると、わずかに構造の変化が誘起され、CO₂のみ選択的に取り込まれる。この化合物について、CO₂とエチレンの混合ガスを流通させ、その破過曲線を観測したところ、明確な CO₂選択分離機能が得られた(図 1-92)。このことから本化合物は平衡系、流通系いずれにおいても、エチレンより CO₂を優先的に吸着することが分かった。

ゼオライトなどでエチレンを選択的に吸着する化合物は知られているが、CO₂を選択的に吸着する既存材料はなく、新たな分離材としての可能性がある。



図 1-90 [Zn(5N0₂-ip)(dpe)]_n(5N0₂-ip:5-ニトロイソフタル酸、dpe:4,4-ジピリジルエチレン)の結晶構造の一部。このネットワークがさらに3重に相互貫入し、構造を形作る。



図 1-91 [Zn (5N0₂-ip) (dpe)]_n (5N0₂-ip:5-ニトロイソフタル酸、dpe:4,4'-ジピリジルエチレン)の CO₂ およびエチレン の 298K におけるガス吸着・脱着等温線 (吸着:黒、脱着:白)



図 1-92 [Zn(5N0₂-ip)(dpe)]_n (5N0₂-ip:5-ニ トロイソフタル酸、dpe:4,4'-ジピリジルエチ レン)の CO₂およびエチレンの 298K における混 合ガスの破過曲線 導入した混合ガスは CO₂:エチレン=2:8(vol)、 ガスの総圧は 0.74MPa

(2) 無加湿・中温度領域で高いプロトン伝導を示す PCP 複合材料

イオン伝導の化学において、既存材料では実現が困難な条件でのイオン伝導物質が重要 なターゲットとなっている。例えば無加湿・中温度領域(100℃~)におけるプロトン伝導、 無加湿水酸化物イオン(OF)伝導、あるいは酸化物イオン伝導の低温化などでは、電池の性 能の飛躍的向上のために新たな化合物が望まれている。本研究ではこの分野への PCP の適 用を検討した。PCP の有する多彩な細孔構造を利用し、その内部にプロトン伝導性部位を充 填させることによって水分子のサポートなしで高いプロトン伝導能を示す化合物の設計・ 合成をした。伝導の役割を担うイミダゾール環は単純な含窒素共役複素環分子であり、イミ ダゾール分子同士が相互作用することにより、プロトン伝導を発現する(図 1-93)。分子同 士が適切な距離に位置し、高い分子運動を示し、湿度がない環境で伝導を発現するプロトン 伝導性有機分子が必要となる。PCP の持つミクロ細孔はサイズや形状を選択することによっ て吸着したゲスト分子がバルクとは全く異なる挙動(集積構造や運動性)を取る。例えば小 分子であるメタノールを 0.4×0.6nm の細孔径を持つ 1 次元チャネルに導入すると、C-0 軸 が一方に配列した回転運動のみを取ることがわかっており、またポリスチレンを 0.8× 0.8nm の 1 次元細孔に導入した場合、単分子鎖で孤立し、バルクでは観測されない高いイオ ン伝導度を持つことがわかっている(図 1-94)^[37]。イミダゾールを PCP 内に吸着させ、バル クとは異なる集積構造・運動状態を実現する複合体の合成を行った^[38]。PCP としては [A1(1,4-ndc)(0H)](A1-ndc)を用いた^[39]。A1-ndc は約 0.8nm の細孔径の 1 次元細孔を有し ており、アルミニウムイオンは 6 配位し、細孔に沿った方向に A1-0H-A1 の構造を持つ1 次 元鎖が伸びている。ナフタレン環は相互に異なる方向を向くことにより、結晶構造中で二種 類の異なる細孔を形成している。ここでイミダゾールが導入できる細孔は大きな細孔のみ であり、小さい細孔に入ることはできない(図 1-95)。



図 1-93 イミダゾールの有するプロトンホッピングのスキームおよび プロトン伝導度の温度依存



図 1-94 (a) 0.4×0.6nm の細孔径の1次元チャネルを持つ PCP 中におけるメタノールの運動

イミダゾールの分子径が 0.8nm であると考えると、この Al-ndc の持つ 1 次元細孔はちょう どイミダゾール 1 分子を取り込むことができるサイズであり、バルク状態のイミダゾール とは大きく異なる分子パッキングが期待できる。Al-ndc の合成は既報論文^[39]に従って行い、 デガス処理を行った後、昇華法を利用してイミダゾールの導入を行った。この十分量のイミ ダゾールを Al-ndc の細孔中に導入して得られた粉末を Al-ndc⊃Im と呼ぶ。Al-ndc⊃Im



図 1-95 Al(1, 4-ndc)(OH)(Al-ndc)の 合成スキームおよび結晶構造

の同定は XRD、TG、元素分析によって行った。導入後においても Al-ndc の結晶性は低下し ておらず、また TG、元素分析からはイミダゾール分子が Al-ndc のアルミニウムイオン1個 に対し、1分子入っていることを確認した。この粉末をペレットに成形し、交流インピーダ ンス測定法を用いて無加湿下における誘電特性を評価した(図 1-96)¹⁸。室温においては 5.5 ×10⁻⁸Scm⁻¹の伝導度を有することがわかり、温度を上げてゆくにつれて伝導度は直線的に



図 1-96 (a) Al-ndc ⊃ Im(●) および Al (bdc) (OH) ⊃ Im(○) の温度依存伝導度。(b) 120℃における Al-ndc ⊃ Im のコール・コールプロット。(c) 120℃における Al (bdc) (OH) ⊃ Im のコール・コール プロット。

¹⁸ コール・コールプロット:周波数を変化させた時のインピーダンス実数部虚数部の軌跡

上昇する。バルクのイミダゾールの融点である 87℃においても明確な伝導度減少はなく、 100℃を超えても伝導度は上昇を続け、120℃においては 2.2×10⁻⁵Scm⁻¹の伝導度を持つこと が分かった。本伝導がプロトンに由来するものであることを確認するため、導入するイミダ ゾールをイミダゾール d₄¹⁹に代え、同様の手法で Al-ndc 中に導入し、複合体を調整した。 この複合体の伝導度を測定したところ、約 1 桁の伝導度低下が見られた。イミダゾール d₄ の導入量は Al-ndc⊃Im と同等であることから、この伝導度降下は重水素による同位体効果 であることを確認し、本伝導がプロトンに由来することを証明した。

また A1-ndc 以外の PCP から [A1 (bdc) (OH)]を合成し、同様の解析を行った。[A1 (bdc) (OH)] は Al-ndc と同様に約 0.8nm の細孔径の 1 次元チャネルを有しているが、その形状がダイヤ モンド型であること、そしてゲストを導入していない状態では細孔がより閉じた構造にな る。昇華法によってイミダゾールを導入したところ、Al-ndc⊃Im と同程度の導入量である ことを確認した。この複合体[A1(bdc)(0H)]⊃Imの伝導度測定を無加湿下で行ったところ、 1.0×10⁻⁷Scm⁻¹と A1-ndc⊃Im と比べて 2 桁小さい値が観測された(図 1-96)。このことから 同様の 1 次元細孔においても、細孔形状の僅かな違いによって包摂されたイミダゾールの もつプロトン伝導パスが大きく異なることがわかった。Al-ndc⊃Imと[Al(bdc)(OH)]⊃Imの 持つ伝導度の違いを調べるため、それぞれに導入されたイミダゾールのプロトンを重水素 化したイミダゾール d4 をそれぞれのホストに導入し、それらサンプルについて重水素(²H) 固体 NMR の測定を行った。20℃において、A1-ndc ⊃ Im は幅広いスペクトルが支配的であり、 内部イミダゾールが異方的な挙動をとっていることを示唆した。しかし温度を上げると 40℃付近で等方的な運動を有するイミダゾールが支配的となり、更に温度をあげることで 等方的なイミダゾールのみが観測された。すなわち A1-ndc の細孔中に取り込まれながらも、 内部のイミダゾールは等方的、すなわち高い運動性を取りやすく、この挙動によって高いプ ロトン伝導を持つことがわかった。一方、[A1 (bdc) (OH)] ⊃ Im においては室温~80℃の温度 領域において異方的なイミダゾールが支配的であり、Al-ndc⊃Im と大きく異なる。プロト ン伝導度は固体中の伝導種の密度、そして伝導種の運動性に依存するため、細孔が異なるこ とによるイミダゾールの運動性の違いが伝導の違いに起因していることがわかった。この 結果より、PCP の持つ 1nm を切るミクロ孔はプロトン伝導性の有機分子を特異的に空間内に 集積する機能を持ち、それらによる無加湿プロトン伝導を引き起こすことがわかった。この 分子レベルの複合化を制御することによって様々なプロトン伝導挙動(より高温における 伝導や異方的伝導挙動)を実現できる可能性を示した。ゲスト分子としてイミダゾールだけ ではなく、他の分子を系統的にスクリーニングすることで、より高い伝導度、より幅広い温 度領域を実現できると考えた。イミダゾールに代わる有機分子として種々検討を行ったと ころ、イミダゾールにアルキルアミン鎖を持つヒスタミンが特異的なプロトン伝導挙動を

¹⁹ イミダゾール d₄: イミダゾールのプロトンを重水素化したもの

持つことがわかった^[40]。ヒスタミンはヘテロ環由来のプロトンホッピング²⁰パスに加え、ア ルキルアミン基もプロトンホッピングサイトとして働くことから、イミダゾールと比べて より多彩な同位体構造をとることができる(図 1-97)。ミクロ細孔に取り込まれた分子は束 縛を受けながらプロトン伝導を示すため、より多くのコンフォメーションを有するヒスタ ミンは PCP 内部で多彩なプロトンホッピングパスを形作ることが期待される。ホストの PCP としては、上述と同様、A1-ndc を用いた。ヒスタミンは吸湿性が高いため昇華法



図 1-97 (a) ヒスタミンの構造およびアルキル基の二面角に依存したエネルギーダイア グラム(b) ヒスタミン分子の異性体の多様性

は利用できないのでトルエンに溶かし、その溶液に活性化した Al-ndc の粉末を導入し、懸 濁溶液を攪拌したのち、徐々にトルエンを減圧処理にて取り除くことによってヒスタミン 分子を Al-ndc の細孔内部に導入した(Al-ndc⊃His)。この TG 測定を行ったところ、30wt% のヒスタミンが取り込まれていることがわかった。Al-ndc⊃His の無加湿下におけるプロト ン伝導を測定した(図 1-98)。幅広い温度領域においてイミダゾールを導入した時と比べ、

²⁰ プロトンが水分子と結合すると、もともとあった酸素原子と水素原子の結合が切れ隣の水分子にプロト ンを渡すことが繰り返されていく現象



図 1-98 Al-ndc⊃His および以前得られた Al-ndc⊃Im、 バルクのヒスタミンのプロトン伝導度の温度依存性

2 桁以上も高い伝導度を有していることがわかった。また温度を上げていくにつれ伝導度も 緩やかに上昇し、120℃においては 1.7×10⁻³Scm⁻¹と高い伝導度を示した。A1-ndc⊃His を同 定するため、ヒスタミン導入前後のサンプルについて、それぞれ 195K における CO₂吸着等 温線および SEM 測定を行った (図 1-99)。ヒスタミン導入によって細孔はある程度埋められ、 CO₂吸着量は低下した。また SEM 写真からは導入したヒスタミン由来の粉末は確認できず、



図 1-99 (a) Al-ndc (○) および Al-ndc ⊃ His (●) の 195K における CO₂吸着等温線。 (b) Al-ndc (○) および Al-ndc ⊃ His (●) の SEM 写真。

ほとんどのヒスタミンが結晶内部の細孔に取り込まれていた。内部に取り込まれたヒスタ ミンを直接観測するため、Al-ndcのプロトンを重水素化したサンプル(Al-ndc-d₆)を合成し、 固体 NMR 測定を行った。Al-ndc-d₆つHis のヒスタミンにおいてはバルクのヒスタミンとは 明らかに異なるスペクトルが得られ Al-ndc の細孔内においてバルクとは異なる電子状態・



図 1-100 (a) Al-ndc⊃His(●)、ヒスタミン導入量を減少させた Al-ndc⊃His(▲)、バルクのヒ スタミン(○) それぞれの伝導度温度依存性、(b) Al-ndc⊃His を 130℃で保持した時の伝導度時 間依存性

運動状態のヒスタミンの存在を示唆し、この特異的な集積構造が高いプロトン伝導に関与 していると考えられた。また図 1-100a に示すようにヒスタミンの導入量を少なくすると、 観測される伝導度は幅広い温度で約 1 桁下がり、細孔内のパッキングが重要であることを 裏付けた。また A1-ndc⊃His を 130℃で保ったところ、3 時間経過後も顕著な伝導度の低下 はみられず(図 1-100b)、高温においてもヒスタミンの流出はかなり小さい事がわかった。

これらの解析より、Al-ndc 中に取り込まれたヒスタミン分子はミクロ孔で密にトラップ されながらも、プロトン伝導を示す運動性と分子間距離を兼ね備えた構造をとっているこ とがわかった。伝導度は他のプロトン伝導性材料と比較しても遜色なく(図 1-101)²¹、また アルミニウム、ジカルボン酸、ヒスタミンのみからなるため、コスト的にも検討の価値があ る。より幅広い温度領域におけるプロトン伝導挙動の解析を行って、さらに電極と組み合わ せれば燃料電池としての発電特性についても評価できる。さらなる展開として、完全な結晶 構造中に動的なプロトンキャリアを入れ込み、複合体ではない新たな無加湿プロトン伝導 体の合成を試みた。酸化亜鉛(ZnO)、イミダゾール、リン酸をそれぞれモル比1:2:3 で室 温で固相混合することにより、[Zn(HPO4)(H₂PO4)₂](InH₂) (InH₂: プロトン化イミダゾール) の組成を持つ配位高分子(CP)を得た^[41]。この化合物は Zn²⁺とリン酸アニオンで一次元

²¹ 図 1-101 出典: Nat.Chem., 1, 705 (2009).



図 1-101 他のプロトン伝導性材料と Al-ndc ⊃ His の比較



図 1-102 [Zn (HPO₄) (H₂PO₄)₂] (ImH₂) (ImH₂=プロトン化イミダゾール)の結晶構造

鎖構造を形成し、その鎖間にプロトン化したイミダゾールが密に取り込まれている(図 1-102)。内部ではリン酸とイミダゾールが水素結合で連続的に相互作用しており、プロトンホ ッピングが期待される。そこでこの化合物の粉末を室温・無加湿で伝導度測定を行ったとこ ろ 3×10⁻⁸Scm⁻¹ と低い伝導であった。しかし温度を上げると 80℃において急激に上昇し、 130℃で 3×10⁻⁴Scm⁻¹ の伝導度を示した。この急激な伝導度の上昇を確認するため、異なる 温度における X 線解析を行うと、室温では ImH₂⁺は全て静止しているが、80℃においては高
いディスオーダーを示している。すなわち In-plane の高い回転運動を有することが分かった(図 1-103)。同様の温度において DSC の測定から発熱ピークが観測されることから、



図 1-103 (左) [Zn (HP0₄) (H₂PO₄)₂] (ImH₂) の無加湿プロトン伝導のアウレニウスプロット。(右)この 化合物の-30℃および 80℃における単結晶 X 線解析結果。



図 1-104 [Zn (HPO₄) (H₂PO₄)₂] (ImH₂)の粉末 ペレットを用いた無加湿、120℃における 開回路電圧。燃料として H₂ ガスと酸素(空 気中)を利用し、電極の触媒には Pt/C を利 用している。

温度を上げることによって約 80℃ で ImH₂+が協同的に回転運動を始め、それによってプロ トン伝導が大きく上昇することが分かった。またこの化合物の粉末をペレット状にし、H₂お よび 0₂(空気中)をそれぞれ電極燃料として用い開回路電圧を測定したところ無加湿条件で 0.8Vの安定した電圧をえた(図1-104)。このことはプロトン伝導性 CP がペレット状にした とき、端から端までプロトンを連続して輸送することを意味し、中温領域の燃料電池の電解 質として作動することを示す。この成果は、PCP においても内部でダイナミックなプロトン 輸送が可能であることを示しており、またガスリークや伝導特性の低下も観察されない新 たな無加湿プロトン伝導体としての高い可能性を示している。

(3) その他(分子の鎖を整列させる分子連結法)

プロジェクト報告には掲載されていないテーマとして PCP のナノ空間を反応場として応 用する分野があった。一例がポリマーへの応用であり、北川(進)が iCeMS 教授と兼務してい た工学研究科で実施されていたものである。プロジェクト終了後のテーマ発展の一つの鍵 となる分野でもあるのでその一部を報告する。

骨格の一部に高分子鎖同士をつなぎ合わせることができるジビニル基を導入した PCP を 用いて、PCP の有する一次元細孔内にスチレンモノマーを導入後、その連結化と架橋を同時 に行い、得られた複合体から PCP のみを除去することで、高分子を抽出した(ホストーゲス ト架橋重合法:図 1-105)。得られた高分子は鎖同士が架橋したポリスチレンであることを 確認した。このポリスチレンの粉末の X 線回折を行ったところ、一般的な合成法では鎖がラ ンダムに絡まっているために見られない回折ピークが確認された。これは PCP の一次元空 間を反応場とすることで、高分子鎖の配向が制御され、整列状態にあることを示唆している。 そこで、透過型電子顕微鏡観察を行うと、ポリスチレンの鎖が分子レベルで一次元的に整列 している像が確認された(図1-106)。このような整列状態は高分子鎖同士が架橋



図 1-105 ホストーゲスト架橋重合法のイメージ図

されているためにとても安定しており、ポリスチレンをよく溶かす有機溶媒にも溶けず、通常なら約110℃の熱で溶融するのに対し、約200℃で処理しても、その整列構造を乱さない。 また、ここで得られたポリスチレンの比重測定は、通常1.04g/cm³の密度であるのに比べて、 1.13g/cm³と高密にポリスチレン鎖が整列していることが分かった。つまり、ポリスチレン などの単なる汎用プラスチック材料がこの手法により、従来の特性を大きく凌駕する耐溶 剤・耐熱性を備えた高強度スーパーエンプラとして生まれ変わる可能性があることを示し た。ホストーゲスト架橋重合法は、他の様々なビニル高分子にも使え汎用性が高い。実際、 原料モノマーをスチレンからメタクリル酸メチルに代えて実験を行っても、上述のポリス チレンと同様の整列状態を示すポリメタクリル酸メチルが合成できた。ビニル高分子は高 分子材料において中心的な存在として利用されているが、一般的には結晶性や配向性を示 さない。本手法では、そのようなビニル高分子を簡便かつ効率的に分子レベルで整列させる ことに成功した^[42]。



図 1-106 分子レベルで整列したポリスチレンの電子顕微鏡写真

第2章 プロジェクト終了から現在に至る状況

2.1 プロジェクトの終了後の状況に関する基礎データ

2.1.1 調査方法

調査は、文献調査(プロジェクト報告書、解説、原著論文など)、インターネットによる調 査、各種データベースによる業績(論文・特許・受賞他)の調査からなる基礎データ調査と、 プロジェクト関係者や外部有識者へのインタビュー調査を行った。これに基づき、本プロジ ェクト期間中の成果の調査時点での発展状況及び波及効果等についてまとめた。

(1) 基礎データ調査の方法

基礎データ調査については、基本的にプロジェクトメンバー を対象として、プロジェクトの研究に関連した成果の発展状況について、文献による成果の把握と、論文や研究助成金の獲得状況等のデータ調査を行った。各項目について利用したデータベースと調査範囲等を下記に記す。

①論文²²

本プロジェクト期間中の論文は、2007年~2013年に発表されたもの及びプロジェクトの 終了報告書に成果論文としてリストアップされている論文とした。成果論文リストの中で *in press、submitted*等と表記があり、その後発表されたものについても基本的には期間中 の論文とした。但し、多能性細孔グループについては特別重点期間として 2014年まで1年 延長されたので、その期間も含めた。

本プロジェクト終了後の論文は、2014 年 1 月以降に発表され、かつ本プロジェクトメン バーが著者になっている論文を収集した(ただし、本プロジェクト期間中の論文に含むもの は除く)。収集した論文の中で、本プロジェクトとの関連を Abstract、引用関係等で確認し、 関連のあるものを関連論文としてリストアップした。

植村卓史は本プロジェクトメンバーではないが、北川(進)が工学研究科教授として進め た研究の論文が多い。終了後の論文についても PCP 関連の共著論文についてはリストアッ プした。

データベースは、エルゼビア社の Scopus および、クラリベイト・アナリティクス社の Web of Science を利用した。

②競争的研究資金の獲得状況

²² ここで示す論文の定義は、文献データベース Scopus で収集を行い、Scopus の文献タイプ "Erratum" を除く成果の記述の含まれるすべてのものを対象とした。

プロジェクトメンバー全員を対象として、本プロジェクトの研究内容に関連している研 究課題について調べた。表 2-1 はその中で、競争的研究資金の総額が 1 千万円以上のもの を抽出して示した。

データベースとしては、調査対象者の所属する研究室や本人の WEB サイト及び KAKEN 科 学研究費助成事業データベース等の競争的研究資金に関する検索サイトと、補助的に Google 等の検索サイトを利用した。

③特許の出願・登録状況

本プロジェクト期間中の特許は、プロジェクト終了報告書の成果リスト記載の特許とした。本プロジェクト終了後の特許は2014年4月以降に出願されかつ、プロジェクト関係者(植村卓史を含む)が発明者に入っているものから、プロジェクトの成果と関連のある特許を収集した。

データベースは、主に PatentSquare を利用し、補助的に特許情報プラットフォームと Espacenet を利用した。

④招待講演

プロジェクト関係者の本プロジェクト終了後の招待講演を調査対象者の所属する研究室 や本人の WEB サイトの調査、Google 等の検索サイト、①で記述した文献データベースの会 議録等を併せて収集し、かつインタビューの際に主な招待講演について確認した。

(2)インタビュー調査の方法

インタビュー調査は本プロジェクトの主なメンバー、数名について、実施した。プロジェ クト関係者には、基礎調査で知り得た情報の本プロジェクトとの関連や、その後の展開等に ついての情報を収集した(iCeMS:北川進教授、古川修平准教授、堀毛悟史准教授、 (株)Atomis:樋口雅一特定助教、名古屋大学大学院工学研究科:松田亮太郎教授)。加えて、 当時の若手女性研究者2名(酒田陽子・現金沢大学理工研究域物質化学系准教授、近藤美欧・ 現分子化学研究所助教)について、メールでインタビューを行い、当時の研究環境や北川研 究統括、及びグループリーダー達の研究の進め方についての感想を伺った。

2.1.2 競争的研究資金の獲得状況

本プロジェクト期間中から現在までのプロジェクトメンバーも含めた競争的資金の獲得 状況を表 2-1 に示す。

No	研究 期間 (年度)	研究種目	研究課題	研究代表者	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012 2	2013 2	014 20	15 20	16 2011	7 20:	18 2019	1 2020	金額 (億円)
	$2007 \\ \sim 2013$	ERATO	北川統合細孔プロジェクト	北川 進															18.75
1	2002~ 2007	CREST 「環境保全の ためのナノ構 造制御触媒お よび新材料の 創成」	高度に制御されたナノ空間 材料の創製	黒田 一幸 (北川 進)															3.64
2	$2004 \sim 2007$	科研費 特定領域研究	革新的多孔性錯体の自在合成と機能化学	北川 進															1.27
3	$^{2004\sim}_{2007}$	科研費 特定領域研究	「配位空間の化学」研究の 総括	北川 進															0.40
4	$2006 \sim 2008$	文部科学省 X線自由電子 レーザー利用 推進研究課題	時間分解X線回折によるガス 吸着ダイナミクスの解明	北川 進															1.50 (最大)
5	2007~ 2016	文部科学省 世界トップレ ベル研究拠点 プログラム (WPI研究拠点)	細胞科学と物質科学を統合 した学問分野をメゾ領域で 創出	北川 進															127.34
6	2009~ 2010	文部科学省 X線自由電子 レーザー利用 推進研究課題	物質のフェムト秒物理・化 学現象解析のためのX線散乱 計測技術	松原 英一郎 (北川 進)															1.00 (最大)
7	2010~ 2013	NEDO グリーン・サ ステイナブル ケミカルプロ セス基盤技術 開発	化学品原料の転換・多様化 を可能とする革新グリーン 技術の開発 「気体原料の高効率利用技 術の開発」	北川 進															-
8	2011	文部科学省 X線自由電子 レーザー利用 推進研究課題	不可逆過程観測用時間分解 X線回折データ測定技術装 置の整備	北川 進															0.12
9	2011~ 2014	さきがけ 「新物質科学 と元素戦略」	固体イオニクス未開領域を 拓く錯体集積体の創出	堀毛 悟史															0.40
10	2013	研究成果展開 事業 シーズ顕在化 タイプ	イオン伝導性配位高分子を 用いた燃料電池への応用研 究	北川 進					_										0.10 (最大)
11	2013~ 2014	科研費 若手研究(A)	高次元マクロ構造を持つ配 位高分子/酸化物複合体の 創製	古川 修平															0.26
12	2013~ 2017	ACT-C	多孔性配位高分子を反応場 に用いたメタノール合成の 開発	北川 進															4.00 (最大)

表 2-1 競争的資金の獲得状況

No	研究 期間 (年度)	研究種目	研究課題	研究代表者	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013 2	014 2	015 2	2016 20	17 20)18 2(119 20	20 ³ (1	金額 億円)
13	$2013 \sim 2017$	ACCEL	PCPナノ空間による分子制御 科学と応用展開	北川 進															1	5.00
14	2013~ 2017	科研費 特別推進研究	階層的配位空間の化学	北川 進 (佐藤 弘志)															Į	5.73
15	2014~ 2017	さきがけ 「超空間制御 と革新的機能 創成」	超活性種の自在発生による 未知化学種の実現と吸着・ 物質科学の新展開	松田 亮太郎															(0.49
16	$^{2014\sim}_{2016}$	科研費 若手研究(A)	固液相転移を示す配位高分 子結晶の理解と機能開拓	堀毛 悟史															(0.25
17	2015~ 2017	科研費 基盤研究(B)	階層性と協同性をあわせも つ錯体空間材料の創成	古川 修平															(0.17
18	2015~ 2020	研究成果展開 事業シーズ育 成タイプ	イオン伝導性配位高分子を 電解質に用いた燃料電池の 研究開発	北川 進															2 (j	4.98 最大)
19	2016 ~ 2018	科研費 若手研究(A)	錯体ナノ空間の動的特性を 利用した光・吸着エネル ギー変換物質の創製	松田 亮太郎															(0.26
20	2016 ~ 2018	国際 連携 活動 国際 科学 技術 共同 研究 推進 事業 (戦略的 国際 共同研究 2 ログラム) (SICORP) フラ ンス 分子技術 第3期	配位高分子結晶の分子配列 を利用した相転移メモリ素 子の開発	堀毛 悟史															; (最大 0.23
21	2018 ~ 2020	科研費 基盤研究(A)	空間融合による機能化学の 新機軸	北川 進															(0.45
22	2018 ~ 2020	科研費 基盤研究(B)	金属錯体多面体を用いた外 場応答型人工イオンチャネ ルの創製	古川 修平				_											(0.18
23	2018 ~ 2020	科研費 基盤研究(B)	液体の分子運動性が導入さ れた結晶性有機構造体の合 成と動的機能	堀毛 悟史															(0.18

助成元	
JST	
科研費	
文部科学省	

表 2-2 競争的資金の概要(2018 年 10 月末現在)

No	概 要
1	高配向性メソ多孔体薄膜の合成では、配向性三次元薄膜の合成条件を検討すると共に、そのメカ ニズムを示した。金属を骨格とするメソ多孔体の合成では、液晶存在下における金属析出を行う 際、還元剤種と金属種との選択により高規則性のメソ構造の合成を報告してきたが、様々な金 属・合金系や、デバイスの選択的部位への合成を展開した。無機一有機ブロックコポリマーのミ クロ相分離構造を利用した新規メソ多孔体薄膜や垂直配向性メソ多孔体薄膜の合成も進展した。 層状ケイ酸塩シリカ骨格内の周期構造保持を可能とする有機修飾技術と合成法を開発した。さら に、層状結晶の層間を適切な官能基で修飾した層間化合物による水中の特定化学物質の吸着材料 の設計も進展した。ゲスト分子にフィットしうる動的な多孔質空間の実現を目指した、多孔性配 位高分子の合理的合成法と機能評価法を確立し、合目的な高性能の機能性物質の創製を進めた。 触媒への展開では、セルロース分解反応における糖アルコール収率の向上をめざして研究展開し た。メソ多孔体の TEM 像シミュレーションソフトの作成と、それを用いた TEM によるメソ多孔 体構造同定方法の標準化や Tomography-、cryo-TEM 法によるメソ多孔体の構造評価法の開発、 TEM による新規ゼオライト、シリカメソ多孔体の構造解析・評価、回折手法によるガス吸着過程 について進展をみた。
2	 多孔性金属錯体による細孔の特徴のひとつとして、骨格を構築する有機配位子に由来する、官能 基に基づいた特異的相互作用点を有する細孔を合理的に構築できる事があげられる。ここでは細 孔壁に塩基性の酸素原子を露出させた多孔性金属錯体でPL-1にゲスト分子として酸性部位を有す るアセチレンを吸着させ、アセチレンの吸着構造及び吸着挙動を検討した。 10 cH.4 と 002の吸着測定を行うと、Ch4.の等温線は CO2にくらべて低圧部から鋭く立ち上がりホス ト骨格とゲスト分子との強い相互作用が示唆された。続いて CPL-1 の CH2吸着前後の構造を明ら かにするために、高輝度放射光による粉末 X 線回折測定を行った。10kPa の CH2雰囲気下で温度を 393K から下げていくと 320K から 270K で大きく回折パターンが変化し、吸着に伴う結晶構造の変 化を確認した。170K における回折パターンを MEM/Rietveld 法によって解析し、C2H2の吸着構造の 特定を行った。その結果、CPL-1 は1細孔あたり CH1 クチ吸着し、1 次元細孔中に配列している 事がわかった。さらに、C4H2分子は細孔壁に導入した 2 つ塩基性 0.2 原子により両側から水素結合を 介して取り込まれている事が分かった。通常の吸着剤では吸着量に顕著な差を見る事ができない が、この物質では C0.2 に比べ最大で 26 倍もの CH2 を吸着でき、CH2 の密度は 400 気に(約 40MPa) 以 上にも濃縮できた。これは C4H2 が爆発する危険のある 2 気圧の 200 倍に相当する。二重入子構造 をした nm サイズの細孔物質を合成し、その内部に含まれるイオンを交換することにより、nm のさ らに 100 分の 1 単位で細孔の大きさを制御することができた。様々なガスを効率的に分離する可 能性を示した。 2) [Ni (CD12)] [Ni (CN12) (5H20)], は二重入子構造をしたナノ細孔物質であり、大きさの異な った2 種類の細孔を内部に有する。2 つの細孔のうち一方はガス分子を取り入れるための空間と し、もう一方を様々なイオンを入れる空間として使い分け、アジドイオンとのアニオン交換を行 うと、二重の入子構造をずらし、イオンが入っていないガス分子を取り入れるための空間と し、もう一方を様々なイオンを入れる空間として使い分け、アジドイオンとのアニオン交換を行 うと、二重の入子構造をするし、イオンが入っていないガス分子を取り込むための細孔の大きさ も変化させることができた。イオンの大きさはガス分子と同様に非常に小さな物質であるから、 そのイオンを交換することにより、ナノ細和の大きさを100 分の 1nm 単位で変化させることがで きた。これにより、ガスや有害物質の分離に関する次世代の先端機能材料への一つの道を開い た。ほとんど触媒活性を示さない有機管能基(カルボキシレート基)でさえ、多孔全て酸素の れたり、 3) これにより、一置換アセチレン類を細孔内で自発的、かつ立体規則的(trans 構造)に重合させ ることに広功した。細孔のサイズや表面状態により、合容数が大きで変化することや、モノマー の電子状態による調査が見られた。このような複合材料を構築することで、将来的な単分子デ バイスへの応用に向けた情報を得られる系が期待できる。

No	│
3	平成16年度から平成19年度において下記のように研究会を行った。 ・平成16年度:全体会議(京都弥生会館)、第一回公開講演会・成果報告会(東京大学) ・平成17年度:全体会議(名古屋大学シンボジオン)、・A02/A04班合同班会議(定山渓)、A04班 会議(海の中道)、A03班会議(岡崎)、01班会議(兵庫県立淡路国際会議場)、第一回国際会議 First International Symposium on Chemistry of Coordination Space-ISCCS2005-(岡崎)、 em2005(Honolulu, Hawaii)、第二回公開講演会・成果報告会(京大) ・平成18年度:第一回若手講演会(コスモスクエアー)、第一回全体会議(つくば)、Japan-UK Joint Symposium on Chemistry of Coordination Space (London, UK)、A04班会議(箱根)、第二 回国際会議 Second International Symposium on Chemistry of Coordination Space-ISCCS2006- (福岡)、第三回公開講演会・成果報告会(東大) ・平成19年度:全体会議(九州大学)、Japan-USA Joint Symposium on Chemistry of Coordination Space (Northwestern University, USA)、第三回国際会議 Third International Symposium on Chemistry of Coordination Space-ISCCS 2007-(兵庫県立淡路国際会議場)
4	多孔性配位高分子のナノ細孔へのガス吸着過程を、超高輝度 XFEL 光源を利用した回折実験と精密 結晶構造解析により可視化し、吸着現象をガス分子とナノ細孔の相互作業の観点から解明する。
5	世界のトップ科学者とトップを目指す若手研究者が集い、新たな学際領域を創出する世界拠点を 構築する。次世代の科学技術には、5-100 nm のメゾ空間での分子複合体の理解と制御が必要との 考えに立ち、多能性幹細胞(ES および iPS 細胞)とメゾ制御をキーワードとして、細胞科学と物質 科学を有機的に統合する。学際的研究によって、1)メゾ空間の物理と化学、2)メゾ細胞生物物理 学、3)メゾエ学による幹細胞制御、の統合研究領域を創出し、発展させる。さらに、A)メゾ制御 による環境に優しい化学、B)体内での解毒と薬物合成技術、0)スマート物質による幹細胞制御を 用いた再生医学、によって人類に貢献する。 1. 世界のトップレベル研究および研究者キャリアのグローバルハブとなる、2. キーワード:メ ゾ制御と幹細胞、3. 化学、物理学、細胞生物学を統合した新しい科学領域の創出、4. 創出され た統合科学の応用は、新世代の科学技術イノベーションを推進して、人類の健康と福祉に貢献す る、5. 真にグローバルな革新的研究拠点の構築
6	 1)ナノマテリアルグループでは、XFEL での測定を目指して、コヒーレント回折イメージング基盤 装置、光励起系反射率等観察用フェムト秒顕微鏡システム、磁気スペクトル測定用装置などの装 置系の開発を行ってきた。 2) 主要な研究成果としては、コヒーレントX線回折イメージングにおける時間分解能の追求にお ける超短パルスイメージングの開発、ホログラフィー法(フーリエ変換ホログラフィー、HERALD 法)を用いたコヒーレント光イメージングの開発、クロスビームトポグラフィーを用いた超高速イ メージング開発を目的とするインラインホログラフィーと、クロスビームトポグラフィーによる 光励起イメージングの基礎実験を挙げられる。 3) XFEL による光トリガー励起構造ダイナミクス測定を活用した時の空間における光トリガー科学 (ゼロエネルギーロス物質)を提案する。
7	「気体原料の高効率利用技術の開発」:石油由来のナフサ原料に代えて、天然ガス等に含まれる気体のメタンを原料とし、プラスチック原料となる基幹化学品の一つであるプロピレン(PP)を製造する基盤技術を開発した。本事業では、ナフサに代えてメタンを原料とするため大幅な CO ₂ 排出量の削減が期待できる。CO ₂ を利用したメタンのドライ改質反応で合成ガスを製造するプロセスにおいて、触媒劣化の原因となる炭素析出を低減可能な触媒を開発した。さらに、合成ガスを用いた PP の製造プロセスにおいて、フィッシャー・トロプシュ(FT)反応とクラッキング反応を組み合わせ、反応条件の最適化により、PP 選択率 36%を達成した。FT/クラッキング反応で生成した PP と副生成物のプロパンの混合物より、高効率で PP を分離・精製できる多孔性金属錯体(PCP)を開発し、PP 吸着選択性≧150 を達成した。本事業終了後、PP 選択率向上を目指し、2013 年度から経済産業省の未来開拓プロジェクト(人工光合成)において FT/クラッキング反応による PP 製造プロセスの開発をした。

No	概 要
8	不可逆過程観測用時間分解 X 線回折データ測定装置は、文部科学省の X 線自由電子レーザー利用推進研究課題(2006 年度~2010 年度)より開発、整備を進めてきた。回転シャッターや試料へのガス導入装置など本装置の基本的なコンポーネントは揃っており、本課題では入射ビームのコリメーションや装置の位置合わせ、XFEL パルスと回転シャッターのタイミング同期等について実際の光源を使いながら調整する段階にある。しかしながら、SACLA の光源を利用した実験を行う機会はなかったため、装置の個々のコンポーネントを整備するにとどまった。具体的には、ガス導入用試料ホルダーを新たに作成した。XFEL 光源を利用した実験では試料そのものの損傷が想定され、粉末試料を充填したガラスキャピラリを迅速に交換する必要が生じる。そこで、真空またはガス雰囲気を保つために 0 リングを用いることにより、容易にキャピラリの着脱が可能な試料ホルダーを作成した。このタイプの試料ホルダーは SPring-8の実験においても使用実績があるが、窒素ガス吹付型低温装置など試料周りの他のコンポーネントとの干渉を避けるため、試料ホルダーの形状を変更している。共用実験装置として装置情報を提供した。超短パルス XFEL 光源と回転シャッターを同期したストロボショットにより、不可逆過程における時間分解 X 線回折データを測定することを目的としている。
9	固体中でイオンが高速で流れる化合物は、電池の固体電解質として性能の鍵を握る。本研究では 既存材料では実現が難しいイオン伝導機能を、金属と有機物から組み上がる「錯体集積体」を駆 使して創出する。特にこれらの構造ダイナミックス・固体界面場・金属欠陥などの特性を利用 し、無加湿・中温度領域の高プロトン伝導、高OH-イオン伝導を実現し、燃料電池のエネルギー 効率の劇的向上・貴金属フリー化を行う。顔料などに用いられる酸化亜鉛とリン酸とイミダゾー ルを乳鉢で数分間混ぜ合わせるだけで、簡単に作ることに成功した。ありふれた物質でも、うま く組み合わせを選ぶことによって、特殊な手法を用いることなく、燃料電池のための新たな機能 材料を作ることが出来た。もう一つのポイントは、この材料中のプロトン伝導のメカニズムを厳 密に解析できたことである。この材料は一種類の結晶からなる固体材料であるため、個々の原子 の位置をはっきりと見ることができる。この観察により、プロトンの錯体ポリマー中の動きをX 線解析とNMR測定によって明らかにした。プロトン伝導の鍵を握っていたのは、イミダゾール の回転であった。
10	本研究では、主に下記の3点に取り組み、イオン伝導性配位高分子に対して、シーズ特性の向上 と、燃料電池用電解質としての実用化の可能性について検討した。その結果、配位高分子のイオ ン伝導性については、開発当初と比較して性能を大幅に向上させることができた。100℃以上の高 温でかつ水分のない環境下において、世界トップレベルの伝導性能を実現した。また、配位高分 子の薄膜化技術の確立にも取り込み、実用レベルの膜厚とガスバリア性を有した配位高分子薄膜 を実現した。更には、配位高分子を電解質に用いた燃料電池セルを作製し、燃料電池としての実 用化の可能性を検証した。 ① 配位高分子にプロトンをドープさせる、あるいは、結晶性を制御することにより、伝導率を向 上さる技術を確立し、目標を達成した。トップデータで 2.0×10-2S/cm の伝導率を有する電解質 材料を創製した。 ② 配位高分子を有機マトリックスと複合化させることで、膜厚 50µm 以下の電解質薄膜を実現 し、ガスリーク性も確保した上で、開回路電圧0.9V 以上という目標を達成できた。 ③ 電解質を用い燃料電池使用環境下を模擬した 120℃、100h 後の開回路電圧保持試験において電 圧 0.93V を維持でき、燃料電池単セルが短絡することなく、発電することを確認できた。
11	金属イオンと有機配位子の錯形成反応による金属酸化物は導電性・触媒機能といった「物性の宝庫」 であり、ゾルゲル法により「マクロ構造体」の構築が可能であり、その高次元構造に基づく「マク ロ空間」を用いた高速物質輸送能により、触媒反応や物質分離を改善することが可能である。本課 題では、配位高分子の「化学的多様性」と「ナノ空間」機能を最大限に引き出すため、高次元マク ロ構造をもつ複合体の合成を目的とした。すなわち、ナノ及びマクロな「階層的空間」に由来する 分子選択性及び高速物質輸送能を有する光・電気・触媒・磁気・触媒機能をもつ材料創製を行った。 3 次元マクロ構造をもちかつ、ゲストに応答して構造変化をする配位高分子/金属水酸化物の複合 体の構築を行い、特に、銅水酸化物のマクロ構造体を出発原料とし、ジカルボン酸系配位子と界面 局所反応を行うことで、3 次元マクロ構造体を維持したまま表面のみを銅とジカルボン酸からなる 配位高分子(Cu ₂ (bdc) ₂)へと変換することに成功した。さらに、この配位高分子に対しジピリジンを 反応させ、マクロ構造体を維持したまま「多孔性配位高分子」である Cu ₂ (bdc) ₂ (bpy)へ変換するこ とができた。特に、Cu ₂ (bdc) ₂ はバルクにはない新しい吸着現象を示した。

No	概 要
12	M-CO ₂ →M-CO→M-CHO→M-CH ₂ OH の後半2つの還元反応は無機/有機ヒドリド還元を想定している。従 って反応場として用いる PCP の要件としてプロトンが豊富な酸性の水中で高い安定性を有し、か つヒドリドに対しても構造的耐性が必要である。種々の PCP を合成し、耐水性評価を行い、耐酸 性及びヒドリド耐性を有する PCP (MIL-101 (Cr))を見出した。これは Cr (Ⅲ) イオンとテレフタル酸 からなり、室温条件下、酸性水溶液 (pH1~6) もしくは 0.1M 水素化ホウ素ナトリウム溶液において 粉末 X 線回折と N ₂ 吸着量を維持することを確認した。今後の CO ₂ 還元触媒との複合化に展望を見出 した。
13	[計画」1)研究を進めている PCP のなかで、最も高いガス分離能を示す一酸化炭素の PCP 材料について、吸着・脱着メカニズムの解明、分離性能の向上、PCP の製造方法の開発を行う。研究開発期間の後半には、実環境を模擬したベンチ設備を使った実用性の証明を目指す。2) 一酸化炭素の研究開発で得られた知見を酸素やほかのガスを分離する PCP の研究開発にも応用できるよう、PCP の設計指針を得る。推進に当たっては、オープンラボを立ち上げて企業や研究者を幅広く結集し、ガス分離技術の利用ニーズを広く探り、基礎研究成果ができるだけ広く応用展開できるように留意する。また、本課題においては、特に戦略的な知的財産の確保に取り組み、本課題に参画しなかった企業などにも成果が広く活用できるように留意する。この推進で、産業用途として高いニーズを持つ酸素、一酸化炭素、水素、メタンなどを安価、省エネルギー、高効率に空気や天然ガスなどから分離・貯蔵する技術を創出し、我が国の産業力強化や省エネルギー化への貢献を目指す。
14	PCP のナノ配位空間を精密に設計・構築し、その機能を引き出すことでこれまで困難とされてきた 一酸化炭素と窒素の分離を可能にする新材料の創製に成功した。また、階層的集積複合化を達成 する方法として、非常に温和な条件でグラフェンオキサイドを積層させ、あらゆる形状のメソ多 孔体を得る新手法を開発した。さらに、マイクロ孔を有する新たな PCP/高分子ハイブリッドのデ ザインにも挑戦し、単孔性の中空有機金属錯体と高分子の複合体を新たに合成した。その複合体 を加工し、柔軟な膜素材を得ることにも成功した。
15	[計画]化学的活性種は分子変換や分子機能を理解する上で重要であるが、その多くは不安定であ り、生体分子や化学反応系中で短時間しか存在できない。本研究課題では、通常では安定に存在 できない活性種をナノ空間中に安定に発生させ、空間に取り込まれたゲスト分子との相互作用に よって、未知の化学種を創出し、未知化学種発生のプロセスに基づく吸着化学や、未知化学種を 利用した物質科学の新展開を図る。
16	金属イオンと架橋性配位子からなる配位高分子(CP)はガス吸着材料や触媒等への検討が進んでい る。本研究では CP 結晶の融解、ガラス化、といった相転移の制御と機能制御について検討を行っ た。研究前半ではどのような CP が結晶融解を示すかを系統的に調べた。研究後半では安定な液相 を有する CP を利用したガラス化によるイオン伝導性の大幅な向上、あるいは液相中への分子ドー プによるイオンスイッチ性材料の合成を行い、CP 結晶の融解やガラス化現象により実現できる独 自の機能設計を示した。
17	A. 金属イオンと有機物からなる多孔性金属錯体結晶の集合状態制御の一般化と、B. 集積度と協同的空間機能の相関の解明を目指し、多孔性金属錯体のもつナノ孔と高次元構造体のもつマクロ孔が協同的に機能する、新しい空間機能創成を行っている。これまでに、(A):1次元ファイバー構造体を用いたナノ構造とマクロ構造の同期的動的構造変化、(B):3次元モノリス構造体を用いたナノ空間とマクロ空間の協同性機能発現、に取り組み、銅水酸化物を鋳型として用いることで、2種類の柔軟性多孔性金属錯体の合成に成功、特に(B)のモノリス構造体の構築に成功した。この2種類の階層空間を有する3次元モノリス構造体は、バルク状態とは異なった協同的構造変化を起こすことを明らかにした。応力での協同的空間構造制御には至らなかったが、3次元マクロ構造化により新しい吸着機能を発揮する事を見出した。
18	No.17 を進展させる。現在進行中。

No	概 要
19	 光によって可逆に構造変化可能なナノポーラス錯体の合成:クマリンと類似構造部位を有するチミンは可逆的な[2+2]光環化付加反応を示す分子である。すなわち長波長の光照射によって2量化し、短波長の光で単量化する。そこで、チミン誘導体に4-ピリジル基を複数導入した新規配位子の合成を行い、続いてチミン部位を含有した新規配位子の光反応実験を行った。これをナノポーラス錯体の合成原料とした。また、スチリル基を有する配位子も合成し原料とした。原料となる金属イオンは光透過性を考慮し、無色の結晶を与えるd10遷移金属イオン(Zn²⁺やAg⁺等)を用いた。さまざまな有機溶剤中で合成検討を行い、動的特性を与える相互篏合構造を基本骨格に有するナノポーラス金属錯体の合成に成功した。 得られたナノポーラス金属錯体に光照射を行った。その結果、ナノ空間に包摂された溶媒分子によって反応性が変化する事が分かった。具体的には、1)大きなゲスト分子を包摂した錯体では反応が起こらず、2)ゲスト分子を包摂していない錯体では通常の[2+2]光環化付加反応を示し、3)中程度の大きさの溶媒分子では通常のオレフィン部位ではない部位で反応する異常な反応を示す事を明らかにした。 光照射下での吸着測定を可能とする装置によって、光照射を行いながら吸着量を評価するシ
20	ステムを確立した。また、吸着熱を直接観測可能なシステムの構築も行った。今後、これらの装置を用いて合成したナノポーラス錯体の評価を行う予定である。 本研究は、これからの電子デバイスに用いられるメモリ技術のコアとなる材料を、分子を使って作り出すことを目的とする。 具体的には、日本側は分子メモリ素子のスイッチング動作の観測、およびデバイス化技術を開発する。フランス側はメモリとなりうる新しい分子を合成し、結晶中で作動させる。 フランスチームとの共同研究を通して、「より低エネルギーで作動し」、「小さいサイズで高密度に記録でき」、「自由に曲がるような新たなデバイスに搭載できる」まったく新たなメモリを世に送り出すことが期待される。日本側の具体的成果として亜鉛イオン(Zn ²⁺)とリン酸(H ₃ PO ₄)、イミダゾールが結晶中でネットワークを組む結晶を用いた。この結晶は構造の内部に多くの動きうるプロトン(H ⁺)を持っており、さらにこの結晶は160°Cで安定な液体となる珍しい配位高分子である。この融解現象を利用し、光の刺激によってプロトンを放出・再結合する「ピラニン」を配位高分子の溶液中に分散させた後に冷却することで、ピラニン分子を結晶全体に分散させた光応答性イオン伝導体の固体材料の合成に成功した。合成した固体材料に光の照射を行うことにより、内部のピラニン分子がプロトンを結晶中で放出し、固体全体のプロトン伝導度が上昇した。そして光の照射を止めることで放出されたプロトンはピラニンに再結合し、プロトン伝導度も元の値に戻った。このように、合成材料の見た目は光照射の有無にかかわらず固体のま
01	まで、イオン伝導のスイッチングが安定かつ可逆的に行われることを確認した。
21	これから開始(2018~2020)
22	進行中(2018~2021)
23	進行甲(2018~2020)

2.1.3 論文の発表状況

(1)本プロジェクト内容に直接関わる論文

報告書に挙げられている論文を中心に、本プロジェクトと直接かかわると判断できる 論文数をその被引用数の推移と共に図 2-1 に示す。また、被引用数上位 5 報の被引用数の 推移を図 2-2 に、概要を表 2-3 に示す。プロジェクト期間中の論文が、<u>プロジェクト終了後</u> <u>も安定して引用されている</u>。1 位の総説[32]は 2009 年発表であり、PCP 研究のブームを先 導した。



図 2-1 プロジェクト内容に直接関わる論文の発表数と被引用数の推移 (検索 DB: Scopus 検索日 2018 年 10 月 22 日)



図 2-2 プロジェクト内容に直接関わる論文の内、被引用数が上位 5 報の被引用数の推移 (検索 DB: Scopus 検索日 2018 年 10 月 22 日)

表 2-3 プロジェクト内容に直接関わる論文の内、被引用上位 5 報の論文概要

N o	タイトル	著者	掲載誌	巻	号	ページ	発行 年	被引 用数	IF 2017			
	Soft porous crystals	Horike S., Shimomura S., Kitagawa S.	Nature Chemistry	1	9	695 -704	2009	1172	26. 201			
1	から非常に魅力的である。ホストのフレームワーク枠組みによるゲスト種の包摂およびカプセル化 は、ゼオライトを用いた分離や貯蔵、ならびに溶液中の酵素による認識および感知を含む、多種多 様な目的のために検討されている。ここでは、「柔軟性」と「規則性」の協調的統合という概念に 焦点を当てた。多孔性配位高分子(または金属有機構造体)に関する最近の開発は、これらの特徴を 組み合わせた固有の特性を提供している。このような柔軟多孔質結晶は、光、電場または特定の物 質の存在などの外部刺激に応答できる動的なフレームワークを示すが、それらはまた結晶であり、 高い規則性を保持しながらそのチャネルを可逆的に変化させることができる。これらの材料の実用 性の視点から、その構造と性質の関係について議論する。(レビュー論文)											
	Three-dimensional porous coordination polymer functionalized with amide groups based on tridentate ligand: Selective sorption and catalysis	Hasegawa S., Horike S., Matsuda R., Furukawa S., Mochizuki K., Kinoshita Y., Kitagawa S.	Journal of the American Chemical Society	129	9	2607 -2614	2007	737	14. 357			
2	 概要:ゲスト分子との期待する相互作用を生じさせるために官能基化された多孔性化合物のアミド基を用いた。多孔質骨格に用いられたこれらのアミド基の間の水素結合形成を避けるために、3 つの結合部として3座アミド配位子を用いて3次元(3D)配位ネットワークを構築した。Cd(NO3)24H20およびアミド基を有する3-結合配位子から、八面体Cd(II)中心をもった3D-PCP、 {[Cd(4-btapa)2(NO3)2]6H20・2DMF} n (1a)を得た(4-btapa : 1,3,5-ベンゼントリカルボン酸トリス[N-(4-ピリジル)アミド])。ゲスト相互作用部位として作用するアミド基は、4.7x7.3Å2の寸法でチャンネルの表面に現れる。X線粉末回折測定は、溶媒を除去した化合物が並列で柔軟な構造(アモルファスから結晶へ)変換を有するゲストを選択的に取り込むことを示した。チャネル中の高度に規則化されたアミド基は、ゲスト分子との相互作用において重要な役割を果たし、熱重量分析、吸着/脱離測定、およびX線結晶学によって確認された。加えて、(1a)の触媒作用によりKnoevenagel縮合反応が起こり、反応物のサイズに依存するその選択的な不均一塩基触媒特性を実証した。この(1a)固体触媒 											
	A flexible interpenetrating coordination framework with a bimodal porous functionality	Maji T.K., Matsuda R., Kitagawa S.	Nature Materials	6	2	142 -148	2007	586	39. 235			
3	概要:細孔のサイズ/形状および細孔活性を調整するオープンフレームワーク材料への機能的部分の 導入は、フレームワーク工学および新しい材料の製造における新しい道筋を開く。ここでは、それ ぞれアニオン性のN(CN)2-(dicyanamide)および中性の水分子を含む2つのタイプのチャネルを有す る、2つのモードを持つ微孔質で2種類の相互貫入したネットワーク {[Ni(bpe)2(N(CN)2)(N(CN)2)(5H20)]n:(1)を設計し、合成した。脱水された骨格は、より小さいN3 ⁻ ア ニオンと遊離N(CN)2 ⁻ の、特定アニオン交換と選択的ガス吸着の二重の機能を示した。N3交換した骨 格は、2つの相互貫入した骨格の相互位置の転移をもたらし、その結果、チャネルの相手側の1つに おいて有効な孔径が増加し、合成されたままのフレームワーク(1)よりもより吸着質を収容できる。 これはフレキシブルな多孔質構造における吸着特性の制御の最初の例である。											

N o	タイトル	著者	揭載誌	巻	号	ページ	発 行 年	被引 用数	IF 2017			
	One-dimensional imidazole aggregate in aluminium porous coordination polymers with high proton conductivity	Bureekaew S., Horike S., Higuchi M., Mizuno M., Kawamura T., Tanaka D., Yanai N., Kitagawa S.	Nature Materials	8	10	831 -836	2009	450	39. 235			
4	Alge:0000人工の加度で働く無加速ウロドン伝导内谷の開発は、美用的な応用に必要な課題での る。ここでは、無加湿下でハイブリッド化されたプロトン伝導体を生成するために、アルミニウム 多孔質配位高分子にプロトンキャリア分子、イミダゾールをカプセル化するという新しい考えを提 案する。ホスト-ゲスト相互作用の最適化で、100℃以上の温度で良好なプロトン伝導性経路を生成 することができた。吸着イミダゾールのダイナミクスは ² H 固体 NMR で決定できる伝導度導に大きく 影響した。イミダゾール-d₄を用いた伝導度の同位体測定でプロトンホッピング機構が導電経路に対 して支配的であることを示した。この研究は、ゲスト分子と様々な細孔フレームワークの組み合わ せが固体中に高可動性プロトンキャリアを与え、特に高温および無加湿条件用の新しい種類のプロ トン伝導体を設計するアイデアを与えることを示唆している。											
6	Molecular decoding using luminescence from an entangled porous framework	Takashima Y., Martínez V.M., Furukawa S., Kondo M., Shimomura S., Uehara H., Nakahama M., Sugimoto K., Kitagawa S.	Nature Communicat ions	2	1	168	2011	431	12. 353			
J	概要: 化字センサは、いくつかの分子の中から単一の標的分子を検出するが、標的を相互に区別で きない。本研究では、単一のホストドメインがあるクラスの分子を収容しそれと対応する情報を用 いてそれらを区別する分子デコード戦略を報告する。ここでは、ナフタレンジイミドを、化学的に 相互連結されていない2つのフレームワークの転移に起因する構造的な動きを示す絡み合った多孔 質フレームワークの足場に埋め込むことにより、解読ホストを合成した。ある種の芳香族化合物の 組み込み時に強いターンオン発光が観察され、得られた発光色は芳香族ゲストの置換基に依存して いた。この前例のない化学反応、多色ルミネセンスは、絡み合ったフレームワークの誘導適合構造 変換のために増強されたナフタレンジイミドー芳香族ゲスト間の相互作用に由来する。本報告でメ ゾスコピック結晶領域における協調的な構造変化が、ゲスト濃度に対する非線形センサ応答をもた らすことを示した。											

(2) 本プロジェクト終了後、周辺、または本プロジェクトから派生した研究内容の文献

本プロジェクト終了後に発表された論文は計 136 報であり、いずれも PCP 関連で、本プ ロジェクトから派生した論文と言える。発表論文数とその被引用数の推移を図 2-3 に、被引 用上位 5 報の被引用数の推移を図 2-4 に、概要を表 2-4 に示す。5 報の内 3 報は総説であ り、世界からの注目度を示す。被引用第 1 位は PCP を材料として用いるもの^[60]で今後の新 しい領域の種として注目されている。



図 2-3 プロジェクト終了以降の発表論文の発表数と被引用数の推移 (検索 DB: Scopus 検索日 2018 年 10 月 22 日)



図 2-4 プロジェクト終了以降の被引用数が上位5報の被引用数の推移 (検索 DB: Scopus 検索日 2018 年 10月 22 日)

表 2-4	プロジェク	/ ト終了	後の発表論文の内、	被引用上位5報の論文概要
-------	-------	-------	-----------	--------------

N o	タイトル	著者	掲載誌	巻	号	ペー ジ	発行 年	被引 用数	IF 2017
1	Thermal conversion of core-shell metal- organic frameworks: A new method for selectively functionalized	Tang J., Salunkhe R.R., Liu J., Torad N.L., Imura M., Furukawa S., Yamauchi Y.	Journal of the American Chemical Society	137	4	1572- 1580	2015	467	14. 357

N o	タイトル	著者	掲載誌	巻	号	ー ペッ	発行 年	被引 用数	IF 2017	
	nanoporous hybrid carbon									
	概要:コア・シェル構造の ZIF-8@ZIF-67 結晶は、うまく設計されていて種子媒介成長法によって調製できる。この ZIF-8@ZIF-67 結晶の熱処理後、コアとして窒素ドープカーボン(NC)を、シェルとして高グラファイトカーボン(GC)からなる選択的に官能化されたナノ多孔質ハイブリッド炭素材料を得た。これは、ナノメートルレベルの1つの粒子に NC と GC を統合した最初の例である。電気化学的データは、このナノ多孔性ハイブリッド炭素材料が、個々の NC および GC の有利な特性を統合し、電流密度 2A・g ⁻¹ でのガルバノスタット充放電曲線から計算した顕著な比静電容量(270F・g ⁻¹)を示した。この研究は、多様な炭素系材料を無限の有機金属フレームワークに橋渡しするだけでなく、目標機能を実現する人為的に設計されたナノ構造への新しい道を開いた。									
2	Application of metal and metal oxide nanoparticles at MOFs	Falcaro P., Ricco R., Yazdi A., Imaz I., Furukawa S., Maspoch D., Ameloot R., Evans J.D., Doonan C.J.	Coordinati on Chemistry Reviews	307		237- 254	2016	131	14. 499	
	概要:金属有機骨格(MOF)に基づく複合材料は、ユニークな機能特性をもつ新しい多孔質材料である。MOF ナノ粒子複合材料は、MOF のきめ細かな多孔性と、金属または金属酸化物ナノ粒子の多様な 機能性とを組み合わせ有する。広範囲の MOF ナノ粒子が合成され、それらの性能特性は、分子吸 着・分離、触媒作用、検知機能、光学、汚染物質の隔離、薬物送達、および再生可能エネルギーに おいて評価されている。このレビューでは、MOF ナノ粒子が戦略的に適用された主な研究分野をカバ ーし、継続的な開発のために考慮すべき科学的課題を示した。(レビュー論文)									
3	An Adsorbate Discriminatory Gate Effect in a Flexible Porous Coordination Polymer for Selective Adsorption of CO2 over C2H2	Foo M.L., Matsuda R., Hijikata Y., Krishna R., Sato H., Horike S., Hori A., Duan J., Sato Y., Kubota Y., Takata M., Kitagawa S.	Journal of the American Chemical Society	138	9	3022- 3030	2016	104	14. 357	
Kitagawa S. 概要:多孔質材料を介した C ₂ H ₂ と CO ₂ の吸着分離は、それらの沸点および動的分子径 (kinetidiameter)の類似性のために容易ではない。この研究では、吸着質識別ゲート効果を示すゼロ 孔を有する新しい柔軟な多孔性配位高分子 (PCP) [Mn (bdc) (dpe)] (H2bdc:1,4-ベンゼンジカル 酸、dpe:1,2-ジ(4-ピリジル) エチレン)を検討した。この化合物は C ₂ H ₂ に対してゲート開口 激な吸着を示すが、CO ₂ では示さず、常温 (273 K) 近辺で CO ₂ のかなりの選択的吸着を可能にす in-situ 吸着 X 線回折実験や密度汎関数理論計算によって明らかにした様に、この独特の選択 因は、bdc のフェニレン環とナノ細孔内の各ガスとの間の配向が大きく異なるためである。 二量化によるこの PCP の光化学的変換による構造変化は、CO ₂ /C ₂ H ₂ の逆選択性を排除し、ゲン ゲート効果のメカニズムを検証できた。									c つ 次 元 知 の え 、 た 他 の の 先 代 に 2 + 2 - 2 - 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、	

N o	タイトル	著者	掲載誌	巻	号	ペー ジ	発行 年	被引 用数	IF 2017		
	Hybridization of MOFs and polymers	Kitao T., Zhang Y., Kitagawa S., Wang B., Uemura T.	Kitao T., Chang Y., Kitagawa S., Society Jang B., Reviews Jemura T.								
4	概要:金属有機骨格(MOF)は、その魅力的な性質のために注目を集めている。それは多くの分野で大きな可能性のある用途を示している。MOF研究における新たな傾向は、このレビューの主題である柔軟な材料との融合である。ポリマーは、柔軟性、熱的および化学的安定性、MOFと統合して洗練された構造のハイブリッドを作ることができるオプトエレクトロニクス特性など、さまざまなユニークな特性を持っている。MOFとポリマーの融合は、個々の成分で実現するのが難しい特異な特性を示す新規かつ汎用性のある材料を提供する。このレビュー記事は、ハイブリッド材料の興味深い機能と共に、MOFおよびポリマーの融合の方法論に焦点を当てた。(レビュー論文)										
5	Water-resistant porous coordination polymers for gas separation	Duan J., Jin W., Kitagawa S.	Coordinati on Chemistry Reviews	332		48-74	2017	64	14. 499		
概要:多孔性配位高分子(PCP)化学は、調整できる構造およびポリマーの優れた特性のために将来有 望である。しかし、耐水性 PCP を設計し準備する戦略はかなり難題である。このレビューは、段階 的な順序で耐水性を支配する要因を調査、検討する。続いて、それらの吸着および膜ベースのガス 分離に重点を置いた代表的な研究を示した。このレビューは、耐水性 PCP の設計に興味を持ち、有 望なガス分離の用途を模索している研究者にとって役立つものでありたい。(レビュー論文)											

2.1.4 特許の出願・公開・登録状況

本プロジェクトの期間中と終了後の調査時点に至るまでの特許出願状況を表 2-5、2-6 に 示す。期間中の出願が 12 件、内 10 件は登録されている。プロジェクト終了後は 22 件出願 されている。他のプロジェクトの寄与もあろうが、本プロジェクトから派生していると言っ てよい。内 2 件は登録されている。国際公開も 5 件、米国単独出願も 1 件ある。特殊 PCP に 関する特許、及び吸着材や分離法(装置)に関するものが多い。産学共同については、新日鉄 住金、デンソー、パナソニックなどとの共同出願が公開されている。基礎研究に主体をおく ERATO ではあるが、広く応用検討も進められていることが窺える。

NO	出願番号	公開・ 公表番 号	審査状況	登録番号	発明者名	出願人・ 権利者名	発 明の名 称	国際 出願 番号	国際 公開 番号	海外 の登 録特 許	備考
1	特願 2008- 315799	特開 2010- 140748	登録 (権利 保有)	特許第 5094694 号	北川 進, ブリケオ サリーヤ, 堀 史	国立研究 開発法人 科学技術 振興機構	プロトン 伝導性有 機金属錯 体	_	_	_	終了報 告書に 記載

表 2-5 プロジェクトの特許出願状況「期間中]

NO	出願番号	公開・ 公表番 号	審査状 況	登録番号	発明者名	出願人・ 権利者名	<u></u> 発明の名 称	国際 出願 番号	国際 公開 番号	海外 の登 録特 許	備考
2	特願 2009- 2055	特開 2010- 158617	登録 (権利 保有)	特許第 4994398 号	北川 進, 中川 啓 史,田中 大輔	国立研究 開発法人 科学技術 振興機構	有機金属 錯体へ離 成形 が ガス 分 離 ス 分 離 ス 分 離 ス の が お の 、 部 体 の 部 の 、 部 の の の の の 、 の 、 の の の の の の 、 の の 、 の	-	_	_	終了報 告書に 記載
3	特願 2009- 46927	特開 2010- 201292	拒絶査 定 (1 年経 過)		北川 進, 松田 亮 太郎	国立大学 法人京都 大学	ガス吸着 剤、ガス 分離用成 形体及び ガス分離 法	-	-	_	終了報 告書に 記載
4	特願 2010- 35671	特開 2011- 168558	登録 (権利 保有)	特許第 5295148 号	北川 進, 松田 亮 太郎,佐藤 弘志	国立研究 開発法人 科学技術 振興機構	光反応性 部位を有 する多孔 性配位高 分子	-	-	_	終了報 告書に 記載
5	特願 2010- 130293	特開 2011- 256122	登録 (権利 保有)	特許第 5404534 号	北川 進, 古川 修 平,高嶋 洋平	国立研究 開発法人 科学技術 振興機構	ゲスト応 答性発光 材料	-	_	_	終了報 告書に 記載
6	特願 2011- 99043	特開 2012- 228667	登録 (権利 保有)	特許第 5705010 号	北川 進, 松田 亮 太郎,佐藤 弘志,秋山 穣慈	国立研究 開発法人 科学技術 振興機構	金属錯体 及びそれ からなる 分離材	-	_	_	終了報 告書に 記載
7	特願 2013- 39965	特開 2014- 166969	登録 (権利 保有)	特許第 6021691 号	上玉和, 十, 玉和, 十, 松郎, 大田, 本, 太郎, 小松郎, 小松郎, 志, 李 梁 (11) (11) (11) (11) (11) (11) (11) (1	新日鐵住 金株式会 社,国立大 学法人京 都大学	多分錯ス材をガ装び蔵 利子体吸、用ス置ガ した離え しい分おえ置 が 載え 開	_	_	_	終了報 告書に 記載
8	特願 2013- 39968	特開 2014- 166970	登録 (権利 保有)	特許第 6091256 号	上玉和, 十五和, 十玉和, 十玉和, 十二, 十二, 十二, 十二, 十二, 十二, 十二, 十二, 十二, 十二	新日鐵住 金株式会 社,国立大 学法人京 都大学	ふ子す高体をガ材に離よ貯志をる分、用スなガ装び競びたる分、にしていたまでした。このでありまで、いいのられでガ装原有孔錯れた着び分おス置	_	_	_	終了報 告書に 記載
9	特願 2013- 40005	特開 2014- 166971	登録 (権利 保有)	特許第 5988896 号	上玉和, 亡, 七 天 五和, 一, 七 天 二 二 二 二 二 二 二 二 二 二 二 二 二 二 二 二 二 二	新日鐵住 金株式会 社,国立大 学法人京 都大学	多分錯ス材をガスでです。 孔子体吸、用ス置ガ した離れた離よ にの が ある の で ある の の の の の の の の の の の の の の の の の の	_	_	_	終了報 告書に 記載

NO	出願番号	公開・ 公表番 号	審査状 況	登録番 号	発明者名	出願人・ 権利者名	発 明の名 称	国際 出願 番号	国際 公開 番号	海外 の登 録 許	備考
10	特願 2013- 42089	特開 2014- 169248	登録 (権利 保有)	特許第 6132596 号	上玉和, 主, 无和, 一, 大, 玉和, 一, 一, 大, 二, 大, 二, 大, 大, 太, 二, 大,	新日鐵住 金株式会 社,国立大 学法人京 都大学	ふ含配子ガ材をガ装び蔵ます高体吸こい分おえ置ガ装をる分、着れた離よ貯	_	_	_	終了報 告書に 記載
11	特願 2013- 43178	特開 2014- 169262	登録 (権利 保有)	特許第 6080616 号	上玉和, 士玉和, 十, 七玉和, 十, 七玉和, 十, 松郎, 大田, 十, 七, 太郎, 志, 李 洋宏 勢川 佐, 志, 李 子, 太郎, 志, 李	新日鐵住 金株式会 社,国立大 学法人京 都大学	多分錯ス材をガ装び蔵れていた。 利子体、分子の、 の、 の、 の、 の、 の、 の、 の、 の 、 の、 町 ス置 が でい、 で、 の、 町 ス置 、 の、 町 ス置 、 の、 の、 町 ス置 、 の、 の 、 の、 の、 町 ス置 、 の、 の、 の、 の、 の、 の、 の、 の、 の 、 の、 の の 、 の の 、 の の の の の の の の の の の の の の の ろ の の の の の の の の の の の の の の の ろ の ろ の ろ の の の の ろ の の の の の の の の ろ の の ろ ろ の の の の の の の の ろ の の ろ の ろ ろ の の ろ の ろ の ろ の ろ の ろ ろ の ろ ろ ろ ろ ろ ろ ろ ろ の ろ の ろ の の ろ	_	_	_	終了報 告書に 記載
12	特願 2013- 58264	特開 2014- 181325	審判中		上代 洋, 王和, 岩, 玉和, 十, 七井 乾, 七, 七 天 朝 寺 (七 井 (七 井 (七 井) (七 井) (七 井) (七 井) (七 井) (七 井) (七) 二 (七) 二 (七) 二 (七) 二 (七) 二 (七) 二 (七) 二 (七) 二 (七) 二 (七) 二 (七) (七)	新日鐵住 金株式会 社,国立大 学法人京 都大学	屈子す子こい吸らス置ガ装配含高体をガ材に離より、用スなガ装のでした。	_	_	_	終了報 告書に 記載

表 2-6 プロジェクトの特許出願状況[終了後]

NO	出願番 号	公開・ 公表番 号	審査状	登録番 号	発明者名	出願人・ 権利者名	発明の名 称	国際 出願 番号	国際 公開 番号	海外 の登 録特 許	備考
1	特願 2014- 122458	特開 2016- 4621	拒定年満新中参 (1 未・審間 の の の		篠	株 式 会社 デンソー 国 立 大 学 大 学	伝導膜及 び燃料電 池	_	_	_	
2	特願 2014- 137136	特開 2016- 14105	通常審 査中		植村 卓 史, 北川 進	国立大学 法人京都 大学	ポリマー アロイ及 びその製 造方法	_	-	_	
3	特願 2014- 145394	特開 2016- 20318	登録 (権利 保有)	特許第 6338476 号	上代, 他, 之, 一, 一, 一, 上 (元, 二, 一, 二, 二, 二, 一, 二, 一, 一, 一, 一, 一, 一, 一, 一, 一, 一, 一, 一, 一,	新日鐵住 金株式会 社,国立大 学法人京 都大学	ふ っ 有 右 位 錯 張 吸 子 ス 、 こ れ を る 分 、 、 ガ 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、	_	_	_	

NO	出願番 号	公開・ 公表番 号	審査状 況	登録番 号	発明者名	出願人・ 権利者名	発明の名 称	国際 出願 番号	国際 公開 番号	海外 の登 録特 許	備考
							ガス分離 装置およ びガス貯 蔵装置				
4	特願 2015- 6859	特開 2016- 132621	通常審 査中		北川 進, 堀毛 羽儀 豊広, 岸	国立大学 法人京都 大学, 昭和 電工株式 会社	多孔性金 属錯体成 形体の製 造方法	-	_	_	
5	特願 2015- 67664	特開 2016- 185534	通常審 査中		今 宏樹, 上代 洋, 徳丸 慎 司,北川 進,松田 亮太郎	新日鐵住 金株式会 社,国立大 学法人京 都大学	ガス吸着 材ならび に ガス る が ス の が る 、 の で が で が る の が の で が の の の の の の の の の の の の の の の	-	-	-	
6	特願 2015- 76280	特開 2016- 196417	通常審 査中		上代 洋, 徳丸 慎 司,北川 進,松田 亮太郎	新日鐵住 金株式会 社,国立大 学法人京 都大学	多分錯ス材をガ装び蔵 孔子体吸、用ス置が まれた離よ貯 でした。 の の の の の の の の の の の の の の の の の の の	_	_	_	
7	特願 2015- 150728	特開 2017- 33704	審査請 求無し		板倉 智 也, 土方 啓暢, 堀毛 悟史, 北川 進	株式会社 デンソー, 国立人京 法 大学	プ伝学の保護の支援の	US20 1615 2208 28 2016 0727		US99 2942 4 (B2) 2018 -03- 27	米国出 願
8	特願 2015- 176724	特開 2017- 52714	審査請 求無し		上代 洋, 永井川 徹, 北川田, 日下 心平	新日鐵住 金株式会 社,国立大 学法人京 都大学	多分錯ス材をガス 着ス体、 たい 、 て た 、 置 、 置 、 置 、 置 、 置 、 置 、 置 、 置 、 て 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、	_	_	_	
9	特願 2015- 200385	特開 2017- 71577	審査請 求無し		梶原 隆 史, 樋口 雅一, 小林 克彰, 田中 晃二, 北川 進	国立大学 法人京都 大学	ルムルム多位と体そ含化還二体、ウと配子合びを酸光媒	_	_	_	

NO	出願番 号	公開・ 公表番 号	審査状 況	登録番 号	発明者名	出願人・ 権利者名	発明の名 称	国際 出願 番号	国際 公開 番号	海外 の登 録 許	備考
10	特願 2015- 216701	特開 2017- 87101	審査請 求無し		上代 洋, 永井 徹, 北川 進, 松田 亮 太郎	新日鐵住 金株式会 社,国立大 学法人京 都大学	ガス分離 装置	_	_	_	
11	特願 2015- 230048	特開 2017- 96811	通常審 査中		北川 進, 松田 亮 太郎,大場 惟史,田中 宣弘	国立大学 法人京都 大学,株式 会社リガ ク	多孔性材 料のガス 吸着量測 定方法	_	_	_	
12	特願 2015- 230049	特開 2017- 96812	通常審 査中		北川 進, 松田 亮 太郎,大場 惟史,田中 宣弘	国立大学 法人京都 大学,株式 会社リガ ク	熱分析装 置	_	_	_	
13	特願 2015- 235080	特開 2017- 100912	審査請 求無し		藤原 優 一,椙山 崇,堀毛 悟史,北川 進	ライオン 株式会社, 国立大学 法人京都 大学	多孔質炭 素材及び その製造 方法	_	_	_	
14	特願 2016- 34315	特開 2017- 149682	審査請 求無し		上代 洋, 徳丸 北川 進,松田 亮太郎	新日鐵住 金株式会 社,国立大 学法人京 都大学	多子体をガ材分置貯置媒性セ孔金、用ス、離、蔵、、開ス、離、蔵、、サンス、離の、酸、、サンス高属こい吸ガ装ガ装触導料サ分錯れた着ス ス 電、一	_	_	_	
15	特願 2016- 34357	特開 2017- 149683	審査請 求無し		上代 洋, 徳丸 北川 進,松田 亮太郎	新日鐵住 金株式会 社,国立大 学法人京 都大学	三孔金体をガ材分置貯置媒性セ次高属、用ス、離、蔵、、材ン分錯こい吸ガ装ガ装触導料サ多子れた着スス、電、、オンサ	_	_	-	
16	特願 2017- 505410	再表 2016/1 43876	国際公 開(国 内移 行)		北川 進, 松田 亮 太郎,細野 暢彦	国立大学 法人京都 大学	 配合 公物に に 用 れた 単 4 4 1 4 5 4 4 5 4 4 5 4 5 4 5 4 5 4 5 4 4 5 4 4 5 4 4<	PCT/ JP20 16/0 5766 9	W020 16/1 4387 6	_	

NO	出願番 号	公開・ 公表番 号	審査状 況	登録番 号	発明者名	出願人・ 権利者名	発明の名 称	国際 出願 番号	国際 公開 番号	海外 の登 録特 許	備考
17	特願 2017- 535270	再表 2017/0 29868	国際公 開(国 内移 行)		森川 達 也,下川 真奈,藤師 樹,樋口 雅一,北川 進	ダイキン 工業株式 会社,国立 大学法人 京都大学	ハロゲン 化不飽和 炭素化合 物の分離 方法	PCT/ JP20 16/0 6783 1	W020 17/0 2986 8	_	
18	特願 2016- 192154	特開 2017- 1037	拒定年満新中参 絶(1 最査 C		永俊ま川川口山穂隆秀大伸家永郎岡浜な 内,史之輔司 島河み進宏雅 梶,史之輔司 島野,外進宏雅 原東渡大三由勝 北北樋 ,美 村部島津 ,和	住株Jエー社学式立人大大京国法道友式Xネ株。工会大善学学都立人大化会Tル式昭業社学大兵法大大北学社Gギ会化株国法分立人学学海	アア触物モ造組製及モ造ン製媒、ニ用成造びニ方モ造組アア触物方アア法ニ用成ン製媒の法ン製	_	_	_	
19	特願 2016- 203716	特開 2018- 65074	審査請 求無し		野村 幸 生, 羽藤 一仁, 樋口 雅一, 北川 進	パナソニ ック株式 会社,国立 大学法人 京都大学	吸脱着装 置及びそ の制御方 法	-	-	-	
20	特願 2016- 235111	特開 2018- 89577	新規出 願(橋 む し)		クリスト フェンッネ リーン・ク ジル (大) 二 二 二 二 、 ク リ スト フェン ッネ 、 パ レ コーン ・ ファン ・ ク ・ ス ・ ファン ・ ク ・ ス ・ ス ・ 、 ク ・ 、 シ ・ 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、	レリーテニーテドレロオデセョュー大京ーキソ・ムルュ・クワン・デル・ド学都ルーシア・・ーエスタ・プ・ジク [法大・ドエノプレー・プシーロジーロ立人学	ガス分離 システム 及び が 法	US20 1715 8290 67 2017 1201	US20 1815 5258 (A1)	_	
21	特願 2017- 055611 1	再表 2017/1 04724	国際公 開(国 内移 行)		北川 進, 細野 暢 彦	国立大学 法人京都 大学, 北川 進, 細野 暢彦	スターポ リマー	PCT/ JP20 16/0 8731 7	W020 17/1 0472 4	_	
22	特願 2017- 537342	再表 2017/1 50019	登録 (権利 保有)	特許第 6238150 号	森田 将 司,脇田 英延,野村 幸生,樋口 雅一,北川 進	パナソニ ック株式 会社, 国立 大学法人 京都大学	流体から の硫黄化 合物の除 去	PCT/ JP20 17/0 0255 9	W020 17/1 5001 9	_	

2.1.5 招待講演

研究報告書に述べられているように北川(進)は海外・国内共に積極的に招待講演を行っ ており、本プロジェクト期間中に海外で全98件、国内で全124件と報告されている。プロ ジェクト終了後もますます講演の場を広げていて、2014年から2018年の間に、海外で98 件、国内で61件に達している。

海外では、2015、2018 年英国"Royal Society International Seminar"での一連の発表、 2018 年米国での"255th ACS National Meeting & Exposition"、仏国リヨンでの"Solvay Research Seminar, Solvay Recherche & Innovation Centre de Lyon"などが特筆される。

国内では、日本化学会、錯体学会、日本膜学会、化学工学会、触媒学会、日本冷凍空調学 会、日本セラミックス協会等の学会での多くの講演がある。記念すべき講演としては、2015 年の「京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム」でのレビュー、2017 年の京都大 学に於ける最終講義講演や、「ERATO 国際シンポジウム」、2018 年に入ってからも、駐日ベル ギー大使館での「「ソルベイ未来化学賞」受賞記念シンポジウム~化学のイノベーション創 出に向けて~」や、「東京大学光物質ナノ科学研究センター設立記念シンポジウム」でのレ ビューなどがある。PCP/MOF の総説のみならず、「科学や研究への立ち向かい方」や、「化学 技術と人間社会の関り」などに関する講演も多い。これまでの技術的成果を世界に広く知ら しめると共に、成果に至る研究姿勢、科学技術発展を期待する内容など、研究者や学生を激 励している。

本プロジェクトのリーダーであった、松田亮太郎、古川修平も国内外で広く講演活動を行っていてプロジェクト終了後、松田は海外18件、国内13件、古川は海外38件、国内14件に達している。

古川の 2016 年京都での"The 21st iCeMS International Symposium", "Emerging Science for Unlocking Cell's Secrets"は国際的会議での講演で特筆される。

以上のように本プロジェクト関連の招待講演は、プロジェクト終了後、海外154件(予定3件含む)、国内88件と広く継続されている。(数値は2018年12月調査時点)

91

2.2 各研究テーマの進展状況

北川は、本プロジェクト終了後、統合細孔研究の発展をするため、科研費特別推進で「階層的配位空間の化学」プロジェクトを推進するとともに、ACT-Cで「多孔性配位高分子を反応場に用いたメタノール合成の開発」を、ACCELで「PCPナノ空間による分子制御科学と応用展開」の研究プロジェクトを展開した。ERATOの3つのグループ活動はひとまず終了したので、その後の進展については、①PCPによるガス分離の進展と新しいPCPの機能、②PCPを触媒・反応場とする反応、③PCPの生体応用、④イオン伝導性配位高分子、⑤テーラーメードナノ空間設計による高機能高分子材料の創製、に分類してその要点を示す。

2.2.1 PCP によるガス分離の進展と新しい PCP の機能

多孔性物質の用途として、ガス分離は歴史も長い用途であるが、本プロジェクトでは1章 に述べた如く新しい PCP の開発と機能評価により、(a) アセチレンの選択的吸着、(b) 混合ガ スからの CO/O₂ の選択的吸着、(c) N₂/CO 混合ガスからの CO の吸着・分離、(d) エタノール/ 水からのエタノールの濃縮などの成果があった。応用細孔グループでは、各種ガス混合系か らの CO₂ の吸着分離性能の高い PCP として、異なる種類の金属イオンや配位子を一つの PCP 結晶に均一に混ぜ込む PCP 固溶体の合成に成功、これによって CO₂ 分離能を精密に制御し、 実用化に近づけるレベルまで進展させた。プロジェクト終了後も、新吸着量制御法や、新機 能開発など進展を続けている。

(1)CO2吸着量を光で制御する新材料

この研究では、光照射によってナノ細孔の形と大きさを変化させることで、CO2 の取り込 み量を可逆的に制御できる PCP の開発に成功した^[43]。光照射によってナノ細孔の形と大き さを変化させるため、PCP の構成成分としてジアリールエテン分子をナノ細孔の表面に導 入した(図 2-5a)。このジアリールエテンは、紫外光と可視光を交互に照射するとそれぞれ 閉環反応、開環反応を起こし可逆的にその構造を変化させる。分子の構造が自由に変化する 溶液中では、このジアリールエテンは高効率な光反応を示すことが知られていたが、固体、 特に分子が密に詰まった結晶中では一般に低い反応効率しか示さず、多孔性材料中におい ても効率良く光エネルギーを化学反応(光反応)へと変換させながら、ナノ細孔の構造を変 化させるためには特別な仕掛けが必要であることが予想されていた。実際、研究初期に開発 した PCP は、ジアリールエテン部位の光反応が進行したことを示す色変化(無色→青色)が 観測されたものの、実際には固体表面で反応が進行するのみでナノ細孔の構造を効率良く 変化させることはできなかった。 この PCP の結晶構造は、 ジアリールエテン部位が密に整列 しており、効果的な光反応の進行に必要な十分な空間的ゆとりがない(図 2-5b)。そこで 2 つのジャングルジムが絡み合った「知恵の輪」構造では、それぞれの枠組みが相対的な位置 関係を変化させるような構造変化が可能となる(図 2-5c)。 もともと固い結晶材料である PCP にこのような柔らかさ(空間的自由度)を積極的に取り入れることで光エネルギーを効 率良く光反応へと変換できると考え、亜鉛イオン(Zn²⁺)と、2種類の有機配位子(ジアリール エテン誘導体(DAE)および 1,4-ベンゼンジカルボン酸(H2bdc))とを反応させ、目的の PCP を 合成した(図 2-6)。X線構造解析からこの PCP は目論見通り、金属イオンと



フレームワークが相対位置を変化させることで内部空間の大きさ や構成成分(金属イオンや有機配位子)同士の位置が変化する





図 2-6 開発した PCP の構造: (a) 金属イオンと 2 種類の有機配位子 (DAE および H2bdc)、
 (b) 亜鉛イオン (Zn²⁺; 紫色)と DAE (図中点線で囲った部分)および bdc が形成する基本構造、
 (c) (b) の基本構造が互いに連結してできたジャングルジム状の構造。(2 つの同じ構造が絡み合った知恵の輪構造を形成している)

有機配位子からなるジャングルジム状の構造が2つ(図2-6c:緑色と青色のフレームワーク) 絡み合った構造であることを確認した。さらに、ナノ細孔については3次元の網目状にひろがった構造であることを確認した(図2-7a)。この構造体に紫外線を照射し、X線構造解

析を行ったところ、DAE 部位が閉環構造へと変換されて、ナノ細孔は1次元のジグザグな 形状へと変化していることがわかった(図 2-7b)。 このナノ細孔へのガス分子の取り込まれ やすさを調べる目的で CO₂の吸着測定を行った(図 2-8)ところ、絡み合ったジャングルジム 構造でよく観測される、2段階での CO₂取り込み現象が確認された(図 2-8a)。これは、今回 の PCP が期待した構造的な柔らかさを有していることを示している。 続いて、光照射によ って CO₂取り込み挙動にどのような影響を与えるかを調べた(図 2-8b)。PCP 結晶に紫外光 (波長 300 nm 程度)を数分間照射するだけで結晶は色変化(無色→青色)を示し、



95%以上の DAE 部位が光閉環反応を起こしていることが明らかとなった。構造的な柔らかさ を持たない多孔性材料では、何時間光照射を続けてもせいぜい 10~20%程度の光反応率しか 示さなかったことと比べると劇的な変化である。



挙動の変化

また、興味深いことに、紫外光照射により CO₂ の取り込み量が減少しており、ナノ細孔の 形だけでなく細孔容積も 30%以上減少することが明らかとなった。その後、可視光(波長 500nm 程度)を照射すると PCP は紫外光照射前と同じ構造に戻り、CO₂を取り込む能力も元 に回復することがわかった(図 2-8b)。このような高効率な光反応に基づく吸着現象の可逆 的制御は、過去に例がなく、この PCP が非常に特別なものであることを示している。

(2) ピラー回転凍結により内部空隙の容量を制御

合成ステベンス石に Me₂DABCO²⁺を²³インタカレート²⁴して電荷密度(x)の異なる 2 種の細孔 有機柱状階層(ピラーレイヤー)を持つケイ酸塩(MOPS)を得た。(MOPS-5: x=0.44~0.49、 MOPS-6:0.36~0.40)。MOPS はミクロ細孔のハイブリッド物質であり、ピラーの密度を変え ることで、異なるフレームワークのトポロジーを使わなくてもゲスト認識の最適化が可能 である。アルゴンガスの物理吸着分析によって、微細孔径は MOPS-5 で 4.8Å、MOPS-6 で 5.5 Åであった。X線回折から、MOPS-5,6の層間距離は両方とも 13.9Åで均一であり、Me₂DABCO²⁺ の短軸距離であり、電荷密度が MOPS-5 から MOPS-6 へと減少すると、ピラー間の分離が増大 する。MOPS-6 の電荷密度が下がると、それと共にピラーとシリケートレイヤー間のクーロ ン引力が減少し、層間距離がよりフレキシブルになる。層空間内でのピラーの並進運動は強 く妨げられるが、ピラーは回転運動しやすくなる。ピラーは球体ではないが回転運動すると 空間を占有し、吸着用の有効細孔容積を減少させる(図 2-9)。そこでこのピラーの回転を凍 結させることで、空隙容積を増やすことを目指した^[44]。



図 2-9 ピラーの回転凍結による定容量ゲートオープン 動くピラー(左)は大きな層間容積(灰色)を占め、3 つの隣り合ったピラー間の青い 円柱状細孔への吸着を限定する。ピラーの回転を凍結するとピンクの部分にアクセスでき る。

MOPS-5の吸着等温線を図2-10に示す。アセチレン(C₂H₂)(a)は通常 I 型で、吸着量は36cm³・ g⁻¹であるが、CO₂(c)では通常の細孔物質と異なり段階吸着で、20.6kPa で 33.5cm³・g⁻¹を示 しなだらかとなり、閾値 80kPA を越すとゲートが開き、100kPa では約2倍の66cm³・g⁻¹を示 す。図 2-11 に模式図を示す。(c):CO₂分圧が0で、ピラーは高速で回転している。(d): 5.5kPa で有意にはピラーの動きを妨げていない。(e):分圧が100kPa を越すとピラー回転

²³ Me₂DABCO²⁺: 1, 4-dimethyl-1, 4-diazabicyclo[2, 2, 2]octane

²⁴ インターカレーション:分子または分子集団が他の2つの分子または分子集団の間に入り込む可逆反応

は凍結され、層間隔は変わらなくても吸着は増加する。(f):電荷密度を減らすと(MOPS-6)、 低圧 CO_2 では同じであるが、>30kPa で吸着が増加し、69kPa で 57 cm³·g⁻¹を示す。MOPS-6 の 場合、クーロン引力も減り、層間距離も広がり(15.9Å)、吸着量が増大する。MOPS はミク ロ細孔のハイブリッド物質であり、ピラーの電荷密度を変えることで、異なるフレーム



MOPS-5 上の C₂H₂(左)、MOPS-5 上の CO₂(中)、MOPS-6 上の CO₂(右)

ワークのトポロジーを使わなくてもゲスト認識の最適化が可能である。ピラーの動きを抑えるだけで選択的ゲートオープニングが起こり CO2 とアセチレンの様な2種の非常によく



図 2-11 シリケート層(黄)、ピラー(青)、回転するピラー占める動的空間 CO₂吸着の場合 CO₂が入りうる空間(赤)。g は CO₂分圧に対する可動性を示す。

似たガスを区別する。従来の MOF に於けるゲートオープニングと異なり、MOPS では目で見 える容積変化無しに吸着量が増加した。MOPS 中のスリット型の細孔の形は、ケイ酸塩層の 電荷密度を減らすことで自由に制御できる。これに付随してカチオン中間層空隙のクーロ ン引力や陰イオンホスト層が減少する。電荷密度を減らすとゲートオープニング機構が変 り、容積の増加を含む通常の構造的ゲートオープニングになることが分かった。

(3) ガスを吸って形状を記憶する柔らかい多孔質結晶

形状記憶効果は広く研究されているが、多孔質材料(柔軟性有機金属材料(FMOM²⁵))に関して報告された例は、研究者等が 1.5.2-(1)-④項で「双安定性」と表現した 1 つしかない^[21]。 これは[Cu₂(bdc)₂(bpy)]ⁿの特性として報告したものであるが、ここではソルベート誘導性の形状記憶効果を示す多孔質配位ネットワークの第 2 例目として、複数のソルビン酸塩、 N_2 、 CO_2 および CO がこの効果を促進する最初の例を報告する。

この材料、[Cu₂(bdc)₂(bpy)]_n と [Zn₂(L1)(L2)₂]_nの新しい3重相互侵入型 pcu ネットワ ーク(これを(X-pcu-3-Zn-3i)²⁶と示す)は、有機分子と金属イオンが結合しジャングルジム 状に組み上がったネットワーク構造を持ち、内部に無数のナノサイズの細孔がある。ガスを 吸着する前はジャングルジムが歪み、細孔が閉じているが、CO₂などのガス分子を吸収する と変形して細孔が開き、ガスを排出しても細孔は閉じない。すなわち、ジャングルジム結晶 は一度ガスを吸うとその形状を記憶する。しかし、120[°]C以上まで加熱すれば元の閉じた形 状に戻せる。この性質を利用すれば、ガスを吸わせたいときには開けておき、吸わせたくな いときには閉めておくといった細孔の制御が容易になり、複雑なガス分離プロセスを可能 にする(図 2-12)。この材料は3つの明確な相、すなわち合成された状態のα相、より高密 度に活性化されたβ相、α相とβ相の中間的な形状記憶 y 相を有する。 y 相は複数



図 2-12 FMOM の形状記憶効果を示す典型的な吸着等温線 最初の吸着サイクル(赤線)はステップで起こるが、脱着(青線)にはステップがない(左)。 2回目以降の吸着サイクルは、タイプIの等温線(右)となる。

の吸着/脱着サイクルにわたって動力学的に安定であり、真空下で>400K で加熱すると β 相 に戻るだけである。 α 相は、 γ 相を N, N[']-ジメチルホルムアミドに浸すだけで戻る。3 相全 ての X 線結晶解析から、相互浸透したネットワーク間の相互作用の性質を明らかにし、形状 記憶現象を明確にした(図 2-13)。In-situ 同時 X 線回折により β 相と γ 相をさらに調べ、 密度汎関数理論計算によりそれらの吸着等温線を再現した^[45]。

X-pcu-3-Zn-3i は、形状記憶効果を示す多孔質材料の第2の例であり、複数のソルベート がこのような効果を誘発する最初の例である。形状記憶相(図 2-13 X-pcu-3-Zn-3i-γ)は、 いくつかの刺激(195K での CO₂、77K での N₂、82K での CO、298K での高圧 CO₂)でアクセス可 能であり、ある範囲の圧力、温度、およびソルベートに対して動力学的に安定である。X-pcu-3-Zn-3i は、以下の3つの要因で動力学的に安定な形状記憶 FMOM を容易にする。

²⁵ FMOM: Flexible metal-organic materials

²⁶ bdc=テレフタル酸、bpy=4,4'-ビピリジン、L1:1,4-ビス(4-ピリジル)ベンゼン、L2:4,4'-ビフェニル ジカルボン酸

(i)溶剤-ソルベート界面相互作用と、短い配位子よりも容易に変形し得る延びた配位子 (X配位子)によって誘導されるフレームワークの柔軟性。

(ii)変数を安定化させるフレームワーク間相互作用を可能にする相互貫入。

(iii)形状記憶期にある分子ビルディングブロックと架橋因子の歪みの減少。



図 2-13 X-pcu-3-Zn の構造とその外部刺激下での相変化。 X-pcu-3-Zn-3i(左)における形状記憶効果の略図。X-pcu-3-Zn-3iの構造は、2次元正方格子を架橋 して3次元構造を形成する、軸方向に配位されたL1配位子で構成されている(右)。

FMOM は「階段型」または「S 字型」の等温曲線を示すが、これは形状記憶効果を証明する ものではなく、複数回の吸着/脱着サイクルの測定によってのみ同定することができる。研 究者等は報告されているすべての FMOM(約 130 物質)の吸着等温線を分析した結果、これら の材料のうちの 10 個は、形状記憶効果と一致し得る強いヒステリシスを示した。しかし、 これらの材料についてはリサイクル可能かどうか不明である。X-pcu-3-Zn-3i はリガンドお よび金属中心の微調整に適していて、高度な構造であり修正可能な物質である。従って、Xpcu-3-Zn-3i は、上記の 3 つの因子が形状記憶多孔質材料ファミリー設計の結晶工学原理を 決定するプラットフォームとなる。

(4) どこでも入手可能な生体適合性金属と中性架橋配位子による PCP

高選択性で高い吸着能を示し安価で毒性のない PCP の設計は多孔性材料の応用の重要な 課題である。構成要素として第 II 族の 2 価の Mg や Ca が使用できれば安価で生体適合性も 上がるが、Mg(II)や、Ca(II)の PCP は中性架橋配位子が Mg(II)や Ca(II)イオンに使用でき ず、通常の遷移金属の PCP に比べて大きく制限される。研究者等は Mg(II)や Ca(II)イオン への新しいパートナーとして電荷分極中性 bpdo リガンドを見出した(図 2-14)^[46]。



図 2-14 第Ⅱ族 Mg(Ⅱ)および Ca(Ⅱ)イオンに対する新しい中性パートナー、 4,4'-ビピリジン-*N*, *N*'-2 酸化物(bpdo)

この中性 bpdo 配位子を有する Mg(Ⅱ)および Ca(Ⅱ)PCP((2⊃2DMF): [Mg₂(1,4bdc)₂(bpdo)]・2DMF}_n、(3⊃0.5DMF): {[Ca(1,4-bdc)(bpdo)]・0.5DMF}n)は十分な骨格安定 性と常温での CO₂に対する選択吸着(図 2-15)と分離能(図 2-16)を示した。この結果は第Ⅱ 族の Mg(Ⅱ)や Ca(Ⅱ)の PCP の構造的多様性を示す。



02(緑3角)、Ar(スカイブルー逆3角)、H2(紫ひし形)



(5)気体や有機分子を取り込む超撥水性材料 -多孔質撥水材料の新しいデザイン-

材料表面が超撥水性を持つと、セルフクリーニング効果(自浄効果)をもたらし、防汚性に 優れた材料となる。この分野は産業的のみならず学際的にも構造科学・ナノテクノロジーの 観点から広く研究が行われている。一般的に PCP は、水と有機架橋配位子の配位子交換によ って構造崩壊が起こるため、水および水蒸気によって壊れるが、フッ素原子または長鎖アル キル基を持つ有機配位子を用いて合成された PCP は超撥水性を示し、骨格が壊れず、選択的 に物質を吸着する機能を持つことが報告されている。しかし、これらの方法では、フッ素含 有化合物の難分解性のため環境負荷が大きいこと、また長鎖アルキル基導入によって細孔 が減少することが懸念される。そこで、本研究グループではこれまでの PCP と同様に、ベン ゼン環とカルボン酸のみからなる有機物をデザインし、超撥水性を有する PCP の合成を試 みた。

ベンゼン環4個にカルボン酸を3個導入した有機配位子と2価亜鉛を反応させPCPを合成した(図2-17)。結晶構造解析の結果、分子サイズの小さな細孔があり、厚みが約1.5nmの2次元シートが重なったPCPであることがわかった。この2次元シートの表面は、ベンゼン環のみが外側に出ており、これまでのPCPとは大きく表面構造が異なる。電子顕微鏡と原子間力顕微鏡で結晶表面を観測したところ、結晶表面は平らな構造をしていることが明らかになった。次に、結晶表面にベンゼンが周期的に並んだPCPの撥水性を調べた。4つの状態(単結晶・粉末・ペレット)に水滴を乗せたところ、いずれの場合においても撥水性を示した(図2-18)。粉末状態においては、接触角が152°となり、超撥水性であることが明らかになった(図2-18 左から2番目)。この超撥水性は、X線結晶構造解析で明らかにされたベンゼンが規則的に並んだ表面が、低い表面自由エネルギーをつくり、粒子同士のつくる乱雑な表面がもたらしたと考えられる。さらに、このPCPは350℃まで安定であり、高熱処理後も、超撥水性を維持することを確認した。吸着測定の結果、このPCPは



図 2-17 超撥水性 PCP の構造 細孔のある 2 次元シートが重なり合った 3 次元構造をしている



図 2-18 合成した超撥水性 PCP 上の水滴の形状

水滴を弾くにも関わらず、分子状の水は細孔の中に入っていくことができることがわかっ た(図 2-19 左)。この結果は、PCP 粒子表面の表面自由エネルギーの低さと粒子サイズの乱 雑さによって超撥水性を示す一方で、PCP 細孔内部は親水的であることを示している。従来 のフルオロアルキル基や長鎖アルキル基を使った PCP は超撥水性を示すが、水は吸着しな い。しかし、この PCP のように、ベンゼン環とカルボン酸からなる有機配位子を用いた表面 構造制御によって、超撥水性の機能を持たせると、細孔内は親水性を保つことが明らかとな った。水分子のほかに、CO₂やエチレンが吸着されることも確認できた。細孔サイズから考 えると、水や CO₂よりも大きなサイズのベンゼンなどの有機分子が入ることのできる細孔で あるため、ベンゼンとトルエンに対しては吸着能を示すことが明らかになった(図 2-19 右)。 この PCP は水滴を弾き、トルエンやベンゼンを吸着することができるため、水の上に浮遊し たトルエンやベンゼンの除去に利用できる。この手法によって、フッ素原子および長鎖アル キル基を用いず、ベンゼン環の配列制御された表面を持つ多孔性材料が超撥水性を示すこ とが明らかとなった。この技術を利用して、高効率な気体分離膜や、水と空気が混合したメ タノールなどのエネルギー貯蔵分子の合成工程に利用可能な材料開発などへの応用が期待 される^[47]。



図 2-19 超撥水性 PCP の吸着等温線

2.2.2 PCP を触媒とする、または PCP を反応場とする反応

PCPの研究、開発、応用は、ガスの選択的吸着による貯蔵、分離から進展してきた。北川 らは PCP の作り出す配位結合が主要な役割を演ずるナノサイズの空間を「配位空間」と捉 え、そこに於ける反応や、触媒機能などへの展開も試みている。新しい反応場としての PCP を検討したいくつかの成果を以下に示す。

(1)Ru(II)-CO 錯体を入れた PCP での低濃度 CO2の光化学還元反応

ガス混合物からの濃縮していない低圧 $CO_2 \& C1$ 源として直接使用することは、省エネル ギーの観点から非常に重要である。吸着能および触媒活性部位の両方を含む多孔質不均一 系触媒は、そのような用途の有望な候補である。ここでは、 CO_2 還元活性のある $Ru^{II}-CO$ 錯 体($[Ru^{II} (bpy) (terpy) (CO)] (PF_6)_2$)²⁷を有する PCP(Zr 型)ベースの触媒、PCP- Ru^{II} 複合体(図 2-20)を報告する。



図 2-20 PCP-Ru^{II}複合体(Zr-bpdc 中への RuCO の導入)

PCP-Ru^{II}複合体は、常温下で良好な CO₂吸着挙動を示した(図 2-21)。CO₂の光化学的還元に おいて、PCP-Ru^{II}複合体は、CO、HCOOH、および H₂を生成した。触媒活性は対応する均一系 の Ru^{II}触媒と同等であり、既知の PCP 系触媒の中でも最も高かった(図 2-22)。触媒活性は、 5%CO₂/Ar ガス混合物の下でも維持され、PCP-Ru^{II}複合体内の吸着活性部位と触媒活性部位と の間の相乗効果が明らかとなった。本研究でガス混合物から濃縮工程無しで CO₂ を C1 源と して使用する戦略が生まれる^[48]。

²⁷ terpy: 2, 2':6', 2"-terpyridine





図 2-21 Zr-bpdc(黒・灰色)と PCP-Ru^{II}複合体(赤・オレ ンジ色)の CO₂吸着等温線(273K, 298K)

図 2-22 Ru^Ⅱ-CO 錯体(1)と PCP-Ru^Ⅱ複合体(3) による光化学還元反応。複合体の方が CO の選 択率が高い。

(2) PCP の触媒能への結晶サイズの影響

PCP を不均一触媒として使用する場合、細孔内拡散速度が影響する。その効果を見るため、 1 次元チャネルを持ち、結晶サイズの異なる 2 種類の MOF-76 (Yb) (分子式[YbBTC] $_{\infty}$)を合成 した。1 種類はミクロンサイズで 50 μ m (1b \supset solv と表示)、もう1 種類はサブミクロンサイ ズで 0.8 μ m (1a \supset solv と表示)で、違いは結晶サイズのみである。SEM の写真を図 2-23 に示 す。



図 2-23 1a(A)と1b(B)のSEM画像

これを触媒として、1-ヘキセンの異性化反応(400℃)を実施したが 1a と 1b の差は見られ なかった。次に酢酸とメタノールによるエステル化反応(100℃)を実施した(図 2-24)。収率 は 1a による場合は 1b より 3 倍高かった。15 分後のサンプルをろ過し、ろ液を再加熱した がそれ以上反応は進行しなかった(図 2-24(d))。このことは本反応が不均一系で進行してい ることを示している。続いてエステル化の酸を安息香酸に変更して同様の実験を行





ったが、この場合 1a、1b 共に触媒効果を示さなかった。安息香酸が細孔内に入ることが出 来ないからである。この様に PCP の金属イオンを利用した触媒反応は結晶サイズにより内 部拡散速度が変わり、触媒活性に影響を与えることが明らかとなった^[49]。

(3) 柔軟性多孔質配位構造からのオリゴジアセチレン誘導体の合成

交互のエン-イン共役構造を有するオリゴジアセチレン(ODA)は、光学的および電子的特性にとって重要な材料である。ODAは一般的な溶媒には溶解度が低いために、合成法は限られている。ここでは、テンプレートとして PCP を使用する側鎖アルキル鎖を有さない ODA の新しい合成法を示す。モノマーとして働く 1,2-ビス(4-ピリジル)ブタジイン(bpb)を PCP の柔軟性骨格に埋め込み、PCP 結晶の異方性熱膨張(ATE)を利用して ODA を合成した。

まず ODA 合成のテンプレートとすべく 2 次元の絡み合ったフレームワーク [Zn(ip)(bpb)]_{rv}: ZnCID-24²⁸を合成、X 線構造解析で、個々の Zn²⁺は歪んだ 8 面体であ り、bpb の 2 個の窒素原子が軸方向に、ip のキレートのカルボキシル基の 2 個の酸素原子 が赤道面方向に配位していることを確認した(図 2-25)。ip が 1 次元方向の 2 重鎖で、bpb が 2 次元に配位している(図 2-25a, b)。この 2D 構造は ip のアリール面のπ-π相関で安定 な 3 次元構造になる(図 2-25c)。この ZnCID-24 の熱拡張性を見るために温度を変えて X 線 構造解析を行った。その結果、加熱によって徐々に構造が変化することが分かった。特に 軸方

²⁸ CID: coordination polymer with interdigitated polymer, ip: イソフタル酸


図 2-25 ZnCID-24 の結晶構造 (a) [Zn(ip)]_{rv}の一次元方向の2重鎖、(b) 2D レイヤー構造、 (c) 3D 組立構造物。(C:グレー、N:青、0:赤、Zn:緑)

向に沿って熱拡張が起こる。示差熱分析 (DTA) の結果、290℃で 4%の重量減少、380-450℃で 35%の減少をみた。前者は bpb の放出であり、後者は ip とオリゴマー状 bpb の熱分解によると考えた。一方、DTA は 300℃で発熱ピークを示した。これは加熱による bpb 構造の架橋 である (図 2-26)。フレームワーク中でのオリゴマーの生成を明らかにするため、ZnCID-24 を 320℃で処理した (これを H-ZnCID-24 と表記する)。処理後は結晶性がなくなって、回折 ピークも示さなかった。H-ZnCID-24 を EDTA-4Na でエッチングして Zn と ip を除去したもの を EH-ZnCID-24 とする。EH-ZnCID-24 の MALDI-TOF-MS²⁹スペクトルを取ると、bpb モノマー の分子量に相当する m/z=204.1 のピークが繰り返されるが、モノマーピーク



は見られない。より基本的分析の結果、EH-ZnCID-24 はプロトン化した bpb のオリゴマーと 一致した。続いて ip をナフタレンジカルボン酸にした ZnCID-25 や、Zn を Co や Cu に変更

²⁹ MALDI-TOF-MS: matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrum

して同様の実験を行い、オリゴマー合成を確認した。0DAのオリゴマー状態は、金属イオンと前駆体の共配位に依存する^[50]。

2.2.3 PCP の生体応用

本プロジェクト期間中に微小環境への応用、分野横断型研究の最たるものとして、生体ガ スである一酸化窒素(NO)を光で取り出すことが可能な PCP の開発に成功した^[26]。新しい PCP の合成にとどまらず、工学的手法を用いて実際に細胞培養基板中へ PCP を埋め込み、PCP か ら取り出した NO によって細胞が生物学的反応を示すことを明らかにした。この PCP の生物 学的応用への成果は、世界中の研究者に大きなインパクトを与え、かつ今後の全く新しい PCP の応用を示した。ここではそれに続く本分野の進展の例を示す。

(1)制御可能な CO 放出細胞培養基質としての光反応性 PCP

一酸化炭素(CO)は、呼吸器系や腸炎のような炎症が有害なときに使用される代替薬剤に なりうる。しかし、COを信頼できる治療薬とみなす前に、2つの課題に取り組まなければな らない。それは、COの浸透性毒性とガス状態の取り扱いと、CO輸送の場所・輸送量・タイ ミングなどの制御の問題である。これに関連して、COを固体状態(または溶液中)で貯蔵し、 外部刺激に応じて遊離させることができる安定な化合物が特に重要である。実際、光は、強 度、波長、および場所を変化させて操作できる汎用性の高い手段である。カルボニル錯体から誘 導される光活性 CO放出分子(photoCORMs)は、広く研究されており、細胞内の CO運搬剤となり得 る。しかし、photoCORMs は、遊離する COや光反応後の金属配位子断片の放出によって、対象と しない健常な組織に毒性を引き起こす可能性があり、さらに投与後の拡散が速く局在させるの は難しいために、組織または器官における局所的な CO 投与は困難である。

PhotoCORM と高分子または無機の足場とのハイブリダイゼーションで、局在化しやすい光誘起 で CO を放出する物質(photoCORMAs)を合成することは、特定の組織のみの治療を容易にする有 望な戦略である。

ここでは光活性マンガンカルボニル錯体を、強力なジルコニウムベースの MOF 内に固定 化する方法を報告する。これは、効率的な光誘起 CO 放出を示す。配位モジュレーション法 を使用して、CO 放出能及び光反応効率を相関させる MOF 結晶サイズを制御できる。さらに、 細胞増殖基質として働くポリマーマトリックス中に光活性 MOF 粒子を固定化することによ り、基材への可視光照射で細胞内 CO 摂取の観察が可能になった^[51]。

①CORF-1 結晶のサイズ制御合成



図 2-27 (MnBr) (bpy) (CO)₃を UiO-67-bpy へ付加する CORF-1 の合成、 および光照射によるその後の CO 放出を示す概略図。

MOF 構造中に配位的に固定化された Mn (CO)₃ 部分の CO 放出特性に注目し、ジルコニウム ベースの UiO-67 型フレームワーク、 Zr₆O₄ (OH)₄ (bpydc)₆: (UiO-67-bpy)³⁰を出発物質として 使用し、続いて空いている bpy 配位中心を金属化して MOF 壁上に光活性 MnBr (bpy) (CO)₃ コ アを形成させ MnBr (bpydc) (CO)₃ @UiO-67 (CORF³¹-1) とした (図 2-27)。

②CORF-1 からの光活性 CO 放出

固体状態での CORF-1 の光反応性を試験するために、可視光(460nm、300W)に対する応答 を、赤外および UV-Vis 分光法によってモニターした。その結果、以下の点が明らかとなっ た。(i)固体状態において、MnBr(dpydc)(CO)₃部は、CORF-1 の壁に固定されて光照射され た時にのみ CO を放出する、(ii)Mn イオンに配位した 3 つ全ての CO 分子が放出される、(iii) 光の透過が CORF-1 の光効率に対する制限要素である。

③CORF-1 埋め込み細胞培養基材に基づく細胞刺激実験

細胞培養および顕微鏡撮像のための CORF-1 ベースの基質を調製した。CORF-1 結晶の懸濁 液をガラス底の培養皿上にスピンコート³²した。ガス透過性および生体適合性ポリマーマト リックス(ポリジメチルシロキサン)の第2スピンコーティングを CORF-1 結晶に埋め込ん だ。この構成は、生きた細胞を PDMS 層の上に接着させて培養を可能にし、埋め込まれた結 晶が培地に溶解されるのを妨げ、細胞毒性はほとんどない。光照射実験の前に、HeLa 細胞³³ を CO の細胞内検出に適しているターンオン蛍光プローブ³⁴(COP-1)で処理した。MOF 基板を 白色光で照らし、共焦点レーザー走査顕微鏡で観察した結果、COP-1 プローブで処理された HeLa 細胞の蛍光が明確に増加し、可視光曝露時の CO の細胞内移動を実証した(図 2-28)。

³⁰ bpy=2, 2'-ビピリジン、bpydc = 5, 5'-ジカルボキシレート-2, 2'-ビピリジン

³¹ CORF=CO-releasing framework (CO 放出骨格)

³² スピンコート:平滑な基材を高速回転させて遠心力で薄膜を構成すること

³³ ヒト由来の最初の細胞株

³⁴ 特定の分子と反応すると強い蛍光を発したり、蛍光の色調が変化したりする機能性分子

CO は COP-1 から放出され、HeLa 細胞の内部に到達し、COP-1 プローブと反応するように、 PDMS および培地を通って拡散する。



図 2-28 PDMS に埋め込まれた CORF-1 上で培養した HeLa 細胞の共焦点および透過像 460nm の光照射前(a)と後(b)。スケールバー: 100 µm。 COP-1 プローブからの緑色蛍光。

(2) 二つの電流値を持つ人エイオンチャネルの合成 - 多面体分子でイオンの流れを切り 替える-

細胞膜中に存在するイオンチャネルは、細胞膜の内外におけるナトリウム、カルシウムと いった様々なイオンの流れ(チャネル電流)を制御することで、生体内における重要なエネ ルギー活動の一端を担っている。これらイオンチャネルは一般的に非常に複雑な構造をし ており、その分子レベルの構造を決定し、構造-機能の相関を解明することは未だできてい ない。一方で、この複雑なイオンチャネル機能を「合成化合物」で再現しようとする試みが 行われてきた。様々な膜チャネルの中でも、近年、2 孔チャネル(TPC = Two-Pore Channel) と呼ばれる 2 つの孔を用いて膜電流を制御するイオンチャネルの研究が注目されている。 ここでは、そのような機能を人工的に再現するために、まず PCP 研究の手法を応用して、1 個の分子で 2 つの異なる電流値を示す新しい人工イオンチャネルの合成を考えた。金属有 機多面体(MOP :Metal-Organic Polyhedra)と呼ばれる内部に空間を有する分子に注目した。 この MOP は、金属イオンと有機化合物からなる金属錯体の一種であり、その結合を制御する ことで様々な多面体構造を合成することができる。その中でも、立方8面体と呼ばれる、正 3角形8つ、正方形6つからなる多面体に注目した。この多面体は、立方体の各辺の中点を 近接の中点同士で結び、その線にそって切り落とすことで作成することができる。出来上が った立方8面体では、正3角形同士、正方形同士で平行に向き合っている。この構造に注目 した理由は、膜中で正3角形の孔と、正方形の孔がそれぞれ上下逆の方向を向いた時には、 それぞれ別の入り口として機能し、同じ空間を共有していたと



図 2-29 立方 8 面体構造を持つ MOP の分子構造 正 3 角形の入り口からながめた図(左)と正方形の入り口からながめた図(右)。

しても異なる大きさの電流値を示すことが考えられるからである。実際に、金属イオンとし てロジウムを用いて、約 1nm のサイズをもつ立方 8 面体の MOP を合成した(図 2-29)。X 線 構造解析の結果から、正 3 角形の入り口は約 0.45nm、正方形の入り口は約 0.66nm である。 さらに、膜を形成する分子(リン脂質分子)との親和性をもたせ、脂質膜中に埋め込むために、 立方 8 面体 MOP の外側にアルキル鎖を導入した。このアルキル鎖の長さを調整することで 脂質膜中での立方 8 面体 MOP の動きを変化させることができる。実際に、細胞膜と同様の 構造をもつ人工細胞膜(平面脂質二分子膜)の中に MOP を導入し、MOP 分子 1 個がどのように イオンを透過させ電流値を示すかを調べた。この分子は毎回明確な電流値を示すわけでは なく、また測定自体が難しいことから、正 3 角形の入り口を流れてきたのか、



ハイスループット電流計測システム 分子シミュレーション 図 2-30 ハイスループット電流計測システムを用いて、 人工細胞膜の中に埋め込まれた MOP 分子を介したイオンの流れを測定する。

正方形の入り口を流れてきたのかを判断するには非常に沢山の測定を行い、統計的に処理 する必要がある。そこで、マイクロ加工技術(MEMS 技術)により開発した平面脂質 2 分子膜 を用いた 16 チャネル同時測定技術(ハイスループット電流計測システムと呼ぶ。図 2-30 参 照)を用いて、大量のデータを短い時間で得ることで信頼性のあるデータを得ることができ た。その結果、1 個の分子を測定しているにも関わらず、2 つの異なった電流が、ある比率 で出現し、その比率(大きい電流値/小さい電流値)は 0.63 であり、正方形/正 3 角形の比率 (6/8=0.75)と近い値を示すことから、1 個の分子からこの電流値を示していることがわかっ た。さらに、アルキル鎖の長さを変えて実験したところ、短い鎖のときは電流値の入れ替わ りが激しい。これは、アルキル鎖が短いときは脂質膜中での分子回転運動が高く、正 3 角形 と正方形の入り口が激しく入れ替わっていることを示している(図 2-31)。



図 2-31 MOP 分子を介した典型的なイオン電流値 正方形の入り口を通ると大きな電流値、 正 3 角形の入り口を通ると小さな電流値を与える。

以上のように、分子合成化学と最先端電流測定技術を組み合わせることで、2 つの異なる 電流値を示す人工イオンチャネルの合成と詳細な機能評価に世界で初めて成功した^[52]。現 状ではこの電流値の入れ替えはランダムにおこるが、今後、電流の入れ替え、電流の 0N/0FF を外部からのインプットにより制御する分子を合成することで、イオンの流れを自在に制 御できるようになると考えられる。

2.2.4 イオン伝導性配位高分子

本プロジェクトは多能性細孔 G、融合細孔 G と共に、3 つ目のグループとして応用細孔 G を設置し、より実用化を目指した材料を念頭においた研究を進めてきた。その中の一つがエレクトロニクス分野への適用で、高いプロトン伝導性を持つ CP 材料の開発であった。Al 型 PCP にイミダゾールやヒスタミンをゲストとして導入した複合体や、Zn0/イミダゾール/リン酸系非多孔質配位高分子系で固体電解質の可能性を示した(1.5.3.(2))。ここでは、この分野のプロジェクト終了後の進展をピックアップする。

(1)配位高分子結晶の構造欠陥へのプロトン移動体のカプセル化 - 無水プロトン伝導 と燃料電池への適用-

非多孔質配位高分子(CP)の構造に欠陥を導入し、そこにプロトンキャリアをドープする 方法を提起した。準備した CP(1と表す)を図 2-32 に示した。

NDA³⁵で単座 H₂PO₄-のみプロトンホッピング³⁶の役割があることが分かっている。通常伝導 度を上げるにはプロトン濃度を上げたり、プロトンキャリアをドープしてプロトンホッピ ングパスを広げる。そこで単座 H₂PO₄-のネットワークに欠陥を導入し、回転や並進可能な

³⁵ NDA: Neutron diffraction analysis (中性子回折分析)

³⁶ 周囲の水分子との間で H+を交換して実質的に非常に高速に移動する



図 2-32 (a): 290K での c 軸に沿った $[Zn(H_2P0_4)_2(C_2N_3H_3)_2]_n$ (1s)。($H_2P0_4^-$ 基は示していない。) (b, c): 1s の a 軸(b)、b 軸(c)から見た水素結合。隣り合う $H_2P0_4^-$ イオンの結合は緑で、 $H_2P0_4^-$ と HTz(1, 2, 4-triazole)間は青で示した。(Zn:紫、P:黄色、0:赤、N:青、C:黒、H:ピンク)

配位していない H_3PO_4 を埋め込むことにした。2.0mmol の ZnO、4.0mmol の HTz(1, 2, 4-triazole) と過剰のリン酸水溶液をメカノケミカル法で反応させた。反応した $H_2PO_4^-$ は4.0mmol(等量反応、2 とする)、4.4mmol(3)、4.8mmol(4)、5.2mmol(5)であった。ICP-AES³⁷ で Zn と P、EA³⁸で C と N の元素比を測定した。2 については Zn:P:C:N は 1:1.6:4.1:5.8 で あった。



図 2-33 5 の構造モデル OH⁻が単座 H₂PO₄⁻の代わりに Zn に配位している。 単座 H₂PO₄⁻が存在した空間を配位の無い H₃PO₄が占める。

欠陥のないモデル(1:2:4:6)と比べ、C、N は同様であるのに、P は 2 から 1.6 に減少した。 これは単座 H₂P0₄-の欠陥が Zn²⁺に配位したことを示している。5 の場合は 1:1.8:4.0:5.6 と なり、欠陥の無いモデルに近く、単座 H₂P0₄-骨格の欠陥に配位していない H₃P0₄ が存在する からである(図 2-33)。プロトン伝導度は N₂フロー下、直流抵抗の測定で得た。図 2-34 に 2 ~5 の伝導度の 30~150℃でのアウレニウスプロットを示す。埋め込まれた H₂P0₄-が多いほ ど伝導度が上がる。5 の伝導度(4.6mScm⁻¹ at 150℃)は2 のそれの 10000 倍にもなる。これ

³⁷ ICP-AES:誘導結合プラズマ発光分光分析装置

³⁸ EA:元素分析

は PCP、 MOF、酸ドープポリマー、固体酸などで無水の条件下で測定された中で最も高い値 である。これは、燃料電池の電解質として評価に値する。そこで H₂/02燃料電池で電解質と して5を用い、120℃での電流-電圧、及び電流-電力曲線を測定した。最大回路電圧は0.88V で1時間保った。これは理論値 1.16V よりやや低いがこれまでのポリマー電解質燃料電池 と同程度である^[53]。



図 2-34 乾燥 N₂フロー下での 2(黒)、3(赤)、4(青)、5(緑)の伝導度のアウレニウスプロット

(2)イオンの流れを光によってスイッチングできる固体材料

固体中においてイオンの動きをどのように制御し、機能に結びつけるか、という課題は基 礎学問としてのチャレンジと、電子デバイスなどの開発へ直結する応用研究の両面を持つ。 固体中で①どれだけ高速にイオンを流すか、②どのようにイオンの動きに方向性を持たせ るか、そして③どのようにイオンを動かし止めるか、というイオンを扱う研究(イオニクス と呼ばれる)は、エレクトロニクスと比べデバイスなどへの応用が進展しておらず、新しい 材料の創出や機構の解明が必須である。特に③に関連する固体中におけるイオン伝導のス イッチング、すなわち人為的に刺激を与えることでイオンの流れを作ったり、止めたりする 材料は、その可逆性や応答性を利用したメモリやセンシング素子としての活用が期待され るが、刺激を与えたとき、固体全体に渡ってイオンの流れを変えうる構造体の設計と合成が 難しいため、新たな物質が求められていた。

本研究では、「配位高分子(CP)³⁹」を用い、スイッチング特性をもつイオン伝導体の合成を 検討した。光に応答するイオン伝導性を固体中に持たせるには、固体全体においてイオンが 伝導できる特性と、光に応答してその伝導の流れを変えられる分子の両方が存在する必要 がある。数多くある CP の中から、亜鉛イオン(Zn²⁺)とリン酸(H₃PO₄)、イミダゾールが結晶 中でネットワークを組む結晶を用いた。この結晶は構造の内部に多くの可動プロトン(H⁺)を 持ち、結晶は160℃で安定な液体となる珍しい CP である。光刺激によってプロトンを放出・ 再結合する「ピラニン」を160℃で液体となった CP 中に分散させた後に冷却することで、 ピラニン分子を結晶全体に分散させた光応答性イオン伝導体の合成に成功した(図 2-35)。 合成した固体材料に光の照射を行うと、内部のピラニン分子がプロトンを結晶中で放出し、

³⁹ ここでいう CP はゲストを取りこんだ PCP を指す

固体全体のプロトン伝導度が上昇し、光の照射を止めると放出されたプロトンはピラニン に再結合し、プロトン伝導度も元の値に戻った(図 2-36)。このように、合成材料は光照射 の有無にかかわらず固体のままで、イオン伝導のスイッチングが安定かつ可逆的に行われ ることを確認した。外からの刺激によりイオン伝導特性をスイッチングできる材料を合理 的に設計できれば、これまで電子、エレクトロニクスの分野で応用されてきたメモリやトラ ンジスタといったデバイスをイオンに置き換えた新たな技術が生まれる。



図 2-35 用いた配位高分子結晶の構造と光応答性のピラニン分子 亜鉛イオン(Zn^{2+})とリン酸(H_3PO_4)、イミダゾールからなるプロトン伝導性の配位高分子。 この結晶を 160℃で融解し、細胞内の酸性度の計測に使われるピラニン分子を分散させ、 固体に戻すことで光応答性イオン伝導体を合成した。



図 2-36 光の照射によるイオン伝導度のスイッチング 合成した固体の光応答性イオン伝導体に対して、365nmの光を オン/オフしたときのイオン伝導度のスイッチング特性。 (右上の写真はペレットに成形した当該試料)

サイズや電荷において多彩なイオンは、電子とは異なる振る舞いを固体で示し、イオンな らではの特性が期待される。この CP は、内部に分子を均一に導入でき、無機物と有機物の 中間の機械特性や作動温度範囲を有する利点をもっている。本研究では結晶の融解現象を 利用しており、液体から固体に戻す時に工夫すれば膜や線材などの形状に加工することも 可能であること、プロトン以外のイオンのスイッチングも可能であることから、固体中でイ オンの流れを制御する材料としての応用研究を発展させることが期待される^[54]。

2.2.5 テーラーメードナノ空間設計による高機能高分子材料の創製

植村卓史(現東京大学教授)は本プロジェクトメンバーではないが、2017年まで京都大学 工学部に在籍、京都大学大学院工学研究科合成生物化学系教授としての北川進の下で助教 授・准教授を務めた。本プロジェクトメンバー、iCeMSとの交流も多く、PCPのポリマーへ の応用、そして重合反応場としての PCPへと進展させた。特に本プロジェクトの波及分野と しては特筆されるべき分野となっている。

現在は CREST「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」(瀬戸山総括)の中で、「テーラーメードナノ空間設計による高機能高分子材料の創製」(2013~2018 年度)というテーマを担当している。具体的には高分子材料合成に、デザインされたナノ空間を用いることで、様々な高分子を目的に応じた構造、集積様式で得るシステムを目指している。このような革新的なシステムを開発することで、通常法では全く不可能であった高分子材料の合成や、潜在的に有していた機能性を発現する超構造高分子の構築を可能にする。ここにいくつかの例を示す。

(1) PCP を用いて混ざり合わないポリマーを完全に混合する手法を開発

ポリマー材料のニーズが一層高度化・多様化し、単一のポリマー材料ではその要請に応え ることが難しい場合も多く、種類の異なるポリマーを混ぜ合わせた「ポリマーブレンド」の 作成により、個々のポリマーでは実現できない新しい性質や機能を持った材料の開発が行 われている。しかし、ほとんどの場合、異種ポリマーをナノメートルレベルで混合すること は不可能で、それぞれのポリマーが数μm程度の大きさで固まった海島状の相分離が起こっ てしまう。このように相分離したポリマーブレンドでは物性の大幅な改善は見込めず、あら ゆるポリマーの組み合わせにおいて、分子レベルで混合できる方法の開発が望まれてきた。 植村らは、PCPの細孔内で異種ポリマーを順次合成し、その後、PCPを除去することで、ポ リマー同士を数 nm 以下のレベルで均一に混合させることに成功していた(1.5.3-(3))。本 手法により、元来混合しない組み合わせのポリマーでも分子レベルで混合させることがで き、低性能なプラスチック材料を大幅かつ合理的に高機能化できる可能性を示した。

ここでは、金属イオンとそれをつなぐ有機物からなり、規則的なナノサイズ(0.75nm)の空間を有する PCP に着目した。この研究では、これまで絶対に混じり合わないとされていたポリスチレン(PS)とポリメタクリル酸メチル(PMMA)のポリマーを PCP 細孔内で合成した後、 鋳型の PCP を除去することで、PS と PMMA のポリマーブレンドを作成することを試みた(図 2-37)。



この系では、速度論的にポリマーブレンドを取り出すことができるため、常識的に用いられてきたフローリー・ハギンス理論⁴⁰は適用されず、これまで不可能だった分子レベルでの完全混合が期待できる。ここでは、まず、PCP が有する細孔内に PS の原料となるスチレンモノマーの導入・連結反応を行い、続いて、異なる原料モノマーであるメタクリル酸メチルを空いている細孔内で反応させることで、PS と PMMA が PCP の細孔内にランダムに導入された複合体を形成する。得られた複合体をキレート剤で処理して、PCP 骨格のみを、選択的に除去することで、ポリマーブレンドを単離した。このブレンド体の 1H スピンー格子緩和時間(T1p)を測定したところ、PS と PMMA の T1p の値がほぼ同じであることが分かり、分子レベルで混合されていることが示唆された。そこで、透過型電子顕微鏡観察を行うと、一般的なブレンドの調製法(溶液からの乾燥によるフィルム作成)で得られた PS-PMMA ブレンドでは、それぞれのポリマーが数 μ m 以上のドメインで凝集した相分離構造を示すが、本手法で得られたブレンド体ではドメイン構造は全く観測されず、数 nm 以下のレベルで PS と PMMA が混合した状態にあることが確認された(図 2-38)。



図 2-38 PS/PMMA ブレンドの電子顕微鏡写真

⁴⁰ ポール・フローリーとモーリス・ハギンスがそれぞれ独立に発表した、格子モデルによる統計熱力学理 論。この理論ではポリマーを数珠状につながった玉とみなすことで、ポリマー溶液やブレンドの性質の 説明をできることから、一般的な理論として、広く受け入れられている。

このような分子レベルで混合された状態は8か月以上も室温で安定に保たれる。また、こ こで得られたポリマーブレンドの熱分解測定を行ったところ、ナノレベルのブレンドによ り耐熱性が飛躍的に向上することが明らかになり、わずか数%のPSを混合するだけでもPMMA 単体と比べ 80℃以上も熱分解温度が向上することが示された(図 2-39)。つまり、PCP を鋳 型として極限までブレンド化することで、材料の耐熱性や強度といったプラスチック



図 2-39 PS/PMMA ブレンドの熱重量測定

材料の機能を飛躍的に向上できる可能性を示すと同時に従来達し得なかったポリマーの固 溶体に限りなく近いとも言える。この手法の特筆すべきところとして、様々なポリマーの組 み合わせに適用ができるという一般性の高さも挙げられる。実際、溶解度パラメーターが大 きく異なるため、常識的に混合するとは考えられない組み合わせのポリマー(PS とポリアク リロニトリル(PAN))でさえ、上述の PS-PMMA と同様に分子レベルで混合させることに成功 した。PS、PMMA、PAN はポリマー材料において最も中心的な存在として利用されているが、 ほとんどのポリマー材料と混合はできない。本手法では、このような汎用性ポリマーを数 nm 以下のレベルで合理的に混合させることに成功したことから、学術および産業的にも大き な成果であると言える。本研究で開発した PCP による鋳型法を利用すれば、あらゆる種類の ポリマーを分子レベルで完全に混合できる可能性があることから、プラスチック材料の品 質を大幅に高める目的や、これまでにない機能性材料を産み出す新技術として幅広い分野 での利用が期待される^[55]。

(2) 多孔性配位高分子における PEDOT のナノ最適化で多孔性と伝導性の最適化

PCP の電気化学への応用が限られているのは電気伝導性が欠けているからである。そこで PCP 中で伝導性ポリマーを重合することで、多孔性を保ちながら、伝導性を持たせることを 試みた。PCP としては伝導の等方性と空洞内での物質移動のしやすさから IIL-101(Cr)⁴¹を 用い、この空洞内で 3,4-エチレンジオキシチオフェン (EDOT)を重合(図 2-40)させ、電気伝 導性ポリマーPEDOT を封じ込めた導電性 PCP、1⊃PEDOT を得た。この EDOT の量の制御によ って、複合体の導電性と多孔性を調節した(図 2-41)。

⁴¹ MIL-101(Cr): [Cr₃(BDC)₃OF(H₂O)₂]ⁿ ここで BDC=benzenedicarboxylate。この PCP はグラムスケールで 入手可能で、多くの検討に用いられている。



図 2-41 PEDOT 量に対する伝導度(赤:右座標)と比表面積(青:左座標)の変化



図 2-42 (A)1⊃PEDOT を用いた化学抵抗性センサーによる異なる NO₂分圧(右軸)下での伝導度 (左軸)の時間変化、(B)低圧部の拡大、(C)NO₂分圧の関数として伝導度の変化が直線関係になる

このアプローチで高い空隙率 $(S_{BET}=803m^2/g)$ を保ちながら、妥当な電子伝導度 $(1.1b \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$ を持つ材料を得た。PEDOT は大気汚染物質としての NO₂の化学抵抗性検知に用いられ るが、通常の溶液重合で得た PEDOT を用いた NO₂センサーでは感度が低い。おそらくガス分 析にはアクセスしにくい (PEDOT: S_{BET}=2m²/g) からである。PEDOT のナノ構造化で改良する必 要がある。そこで複合体、1⊃PEDOT を NO₂センサーとして評価した (図 2-42)。応答性、感 度とも良く、検出感度は 60ppb と推定された^[56]。

(3)1次元ナノチャネルに沿ったモノマーの周期的共有結合配置に基づく配列制御共重合

ポリマー中のモノマー配列の設計は、特にフリーラジカル重合によってビニルコポリマ ーを製造する際の課題である。本研究では、金属イオンとそれをつなぐ有機物からなり、規 則的なナノサイズの空間を有する PCP に着目した。Cu²⁺イオンとスチレン-3,5-ジカルボン 酸(S)を混合することで、モノマーとなる S ユニット間距離が 0.68nm の完全な周期性を持 って固定された PCP、[Cu(styrene-3,5-dicarboxylate)]_nを合成した。この PCP が有する 1 次元空間内に別のモノマーであるアクリロニトリル(A)を導入後、これらをチャネル内でラ ジカル共重合させ、その後 PCP を分解して得られたコポリマーを単離する。コポリマー中の 主要な反復 SAAA 配列は、モノマー組成、NMR 分光法および理論計算によって確認した。PCP の 1 次元空間に S を周期的に配置することで、その間に A モノマーがちょうど 3 個入り、 整列しながら連結反応が進行したことを示唆していた(図 2-43)。



図 2-43 PCP を用いてモノマーの配列を制御できる高分子合成法の模式図

異なるモノマー供給比でのラジカル共重合は、得られるコポリマー中のモノマー配列を 決める。Aのローディング量は、ホストにアセトニトリルを入れることで制御でき、続いて、 Aが細孔内のS単位と共重合した。この重合反応は円滑に進行し、非重合性溶媒分子がナノ チャネル内の遊離Aモノマーの拡散を妨げないことを示した。得られた共重合体の¹H及び ¹³CNMR スペクトルから、配列はASA、AASおよびAAAの3種が主であった。溶液共重合系と は対照的に、この共重合体中のA/S比は初期のモノマーフィード比に関わらず3/1に近か った(図 2-44)。コポリマー成分比が一定であることはポリマー中のモノマー配列制御を示 していて、共重合体鎖中の反復SAAA 配列を強く支持する。

本合成法は、他のさまざまなモノマーにも適用でき汎用性がある。実際、原料モノマーを Aからメチルビニルケトン(M)に代えて実験を行っても、上述の系と同様に MMMS ユニットを 繰り返した高分子が得られた。ビニル高分子は広く利用されているが、一般的にモノマーの 並び方を制御することは難しく、長年の課題であった。本手法では、ビニル高分子のモノマ 一配列を簡便かつ合理的に制御することができたことから、学術的のみならず産業的にも 大きな成果である。本手法を用いれば、機能性モノマーを高分子鎖中に精密に配列すること ができ、物性の大幅な改善や新たな機能性高分子材料の開発、エレクトロニクスや医療分野 への応用につながる。また、この系では鋳型分子の持つ分子レベルの情報を、高分子中のモ ノマー配列に正確に転写することができたので、分子レベルの情報を読み書きできる超高 密度記録媒体システムとしての展開も期待される^[57]。



図 2-44 AとSとの共重合のコポリマー組成物プロット 共重合物のA比(赤丸)、溶剤(DMF)中でのA比(白抜き)を初期A比に対してプロット。 Aの初期比の最大値はホストへのA導入量の最大値から0.42である。

(4) 光伝導のための相変態可能な超安定性チタンーカルボキシレート骨格

多孔質酸化チタン材料は、エネルギー関連用途にとって魅力的である。しかし、多くの場 合、安定性および結晶性に難がある。この点の金属有機構造体(以降 MOF)での解決を試みた。 Ti-MOF の分野は、主に溶液中のチタン化学を制御するという課題のために、その開発の初 期段階にある。ここでは、ある程度の量が合成可能で、Ti₁₂0₁₅オキソクラスターとテトラカ ルボキシレート配位子よりなる堅牢なナノポーラス MOF、3D mdip⁴² based Ti-MOF、MIL-177-LT⁴³、Ti₁₂0₁₅ (mdip)₃ (formate)₆を提示する(図 2-45)。この材料は、非常に高い凝縮度の無限 無機部分を有する高結晶性多孔質体で、珍しい不可逆的な熱誘起相変態を示す。予備光物理 実験では、相転移後の生成物が光伝導挙動を示し、物理的性質の変化に対する無機単位次元 の影響を強調していることを示した。細孔内へ導電性ポリマーを導入すると、



図 2-45 MIL-177-LT の形状 A):mdip 配位子(灰色)及び末端 formate(赤色)で結合される Ti12015 クラスターSBU B):全細孔形状

⁴² mdip: 3, 3', 5, 5'--tetracarboxydiphenylmethane

⁴³ MIL-177-LT: MIL:Materials from Institut Lavoisier, LT: Low temperature form

照射下での電荷分離寿命が大きく増加した。さらに、この Ti-MOF の無機単位は、他の金属 元素でのドーピングによって容易に改質することができる。この複合体の複合的長所は現 実的応用に有望な機能性基盤を与える(図 2-46)。MIL-177-HT はこれまでに報告されている Ti-MOF の中で最高の凝縮度を持っていて、予備的な光導電率試験では、個別 SBU⁴⁴ベースの Ti-MOF と比較して、MIL-177-HT における 1D 無限 Ti-0 ナノワイヤ SBU の有用性を実証した。 MOF-導電性高分子複合ポリマーは、ドナー/アクセプターが交互に効率よく配列した構造を 持ち、長寿命の光導電性を示す。MIL-177 は、合成法が単純で、かなりの多孔度を有し、安 定性が良く、TiO₂に近い光応答性も示すので、これまでに報告された他の Ti-MOF より優れ ている。前述のすべての特性を考慮すると、MIL-177 は有望な機能骨格であり、Ti-MOF の実 用化への道を切り開く^[58]。





MIL-177-LT 構造(左)を蟻酸で架橋して MIL-177-HT 構造(中央)の 1D 無限(Ti₁₂0₁₅)nナノワイヤ に連結した個別の Ti₁₂0₁₅クラスターSBU の熱誘起構造変態で、凝縮度が 1.25 から 1.5 に増加 する。導電性ポリチオフェンを MIL-177-HT の細孔に導入することで、光伝導用途のためのド ナー・アクセプターが完全に交互に配列した構造(右上)を生じさせる。MIL-177 の無機単位中 に他の金属種をドープして、その特性の変更を導入することもできる(右下)

本内容については、ニュースリリース⁴⁵もされており、その中では「有機太陽電池の究極 構造を実現」と発表された。その内容は、「本研究で合成した構造体の電荷寿命を調べたと ころ1ミリ秒を超え、これまで報告されているものよりも約1,000倍長いことが分かった。 MOF/ポリマーナノハイブリッド材料によって長寿命電荷分離状態を作り出すことに成功し、 電荷を飛躍的に安定化させたといえる。」と紹介された。

⁴⁴ SBU: Secondary Building Unit 二次構築ユニット

⁴⁵ 2018. 4. 25 京都大学・科学技術振興機構共同発表 https://www.jst.go.jp/pr/announce/20180425-2/index.html

2.3 プロジェクト参加研究員の活動状況

北川(進)研究総括の活動状況を 2.3.1 に、主なプロジェクト参加研究者の活動を 2.3.2 に 示した。

2.3.1 北川研究総括の活動状況

北川(進)は 1998 年より京都大学大学院工学研究科の教授を務めているが 2007 年に同大 物質-細胞統合システム拠点(iCeMS)の副拠点長を兼務し、2013 年には同拠点長に昇任。 2016 年には京都大学高等研究院副院長兼物質-細胞統合システム拠点・拠点長となり、2017 年から拠点長兼高等研究院特別教授を務めている。

2007 年から 2013 年まで ERATO の本プロジェクトを率いたが、同時期には NEDO の「グリ ーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発、化学品原料の転換・多様化を可能と する革新グリーン技術の開発/気体原料の高効率利用技術の開発」(2010 年度~2013 年度) のプロジェクトリーダーも務め、本プロジェクト終了後も ACT-C 先導的物質転換領域「多孔 性配位高分子を反応場に用いたメタノール合成の開発」(2013 年度~2017 年度)の研究代表 者、科研費特別推進研究「階層的配位空間の化学」(2013 年度~2017 年度)の研究代表者、 JST-ACCEL「PCP ナノ空間による分子制御科学と応用展開」(2013 年度~2017 年度)の研究代 表者を務め、新分野としての PCP 及びその応用展開の分野で多くの研究実績を残している。

これらの実績により、2008年にはフンボルト賞、2010年にはトムソン・ロイター引用栄 誉賞、2011年には紫綬褒章、2013年にはRSCド・ジェンヌ賞や江崎玲於奈賞、2016年には 日本学士院賞、2017年にはソルベイ賞など、内外から高い評価を受け、表彰されている。

iCeMS で本プロジェクトをスタートするにあたり、若手研究者を積極的に採用、プロジェ クトリーダーを含め多くの若手人材を育成輩出した。当時の若手女性研究者 2 名にメール インタビューをしたが、プロジェクト推進中の北川(進)のリーダーシップ、グループ間の日 常的交流・ディスカッションなどその後の研究発展に関して非常に強い印象を残しておら れる。このようなことからも人材育成面での貢献も大きい。

北川(進)を軸とする PCP 周辺の研究は広範囲に影響を与えていて、関わりのあった研究 者は国内だけでも以下に示すように広く分布している。

121



2.3.2 参加研究者の活動状況

本プロジェクトのリーダーであった融合細孔 G 古川修平(京都大学准教授)、応用細孔 G の 堀毛悟史(京都大学准教授)の 2 名は北川(進)とともに京都大学 iCeMS で研究を継続し、多 能性細孔 G の松田亮太郎(名古屋大学教授)は名古屋大学に着任した。この 3 名は終了後、 科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞を受賞した。

北川(進)の論文にはそれ以外にも非常に多くの著者が見られる。佐藤弘志(京都大学助教 から東京大学講師に昇進)、上原広充(北海道大学助教に昇進)、S.Diring(京都大学特任助教 から CNRS (Nante, France) 主任研究員に昇進)、酒田陽子(金沢大学助教に異動し、昨年准 教授に昇進)、近藤美欧(分子研究所助教に昇進)など多くの若手研究者が活躍している。 また、PCP の実用化を目指しては、樋口雅一(京都大学特定助教)は京都大学ベンチャー (株)Atomis の創業者となり、最高技術責任者である。本プロジェクトは北川(進)の iCeMS の立場で遂行されたが、北川(進)は同時に京都大学大学院工学研究科の教授であり、同工学 研究科の准教授であった植村卓史は 2018 年に東京大学教授にステップアップしている。ま た、京都大学外でも、北海道大学の野呂真一郎教授や、九州大学の大場正昭教授など北川 (進)との共著論文がある研究者もいる。北川(進)が PCP の発展のために広く門戸を開いて 共同研究や助言をしてきていることを示している。

若手研究者の最近の活躍の例として、上記近藤美欧と、酒田陽子の2名は、ERATO 終了報告にも参加者名として記されており、今回の追跡調査では、北川(進)からの推挙もあり、電子メールでのインタビューも実施したので、その最近の最も重要な研究成果について紹介する。

近藤は、正岡重行准教授らと共同して、植物の人工光合成に必要な Mn4Ca 錯体(酸素発生 触媒)による高い効率の酸素発生反応にヒントを得て、5 つの鉄イオンと 6 つの有機分子に より構成されている新奇な鉄系多核錯体触媒を創製し、多電子移動反応と、酸素分子を生成 する結合生成反応を同時に行わせることで、この触媒材料が、従来の数倍の高い酸素発生速 度を持つ触媒であることを見出した。これは、近藤らが開発した安価な鉄系多核錯体触媒を 用いて、植物の光合成を超える反応を示した世界初の事例である⁴⁶。

酒田は、利根茂久教授と共同して、これまでクラウンエーテルなどの人工ホスト分子では 難しかったゲスト分子の出入りを制御する技術に大きな一歩を記した。酒田らは、メチルア ミンを上下 4 箇所に導入した新奇クラウンエーテル型ホスト分子を合成し、キャップ(蓋) に相当する分子にトリフラート(CF₃SO₃⁻)を設けた、独自の空間構造を有する分子を設計する ことで、金属イオンのゲスト位置への取り込み速度を大きく遅延させることに成功した。加 えてこのキャップ分子を他の分子に変えることにより、大きく速度を制御できることも実

⁴⁶ Okamura M., Kondo M., Kugal R., Kurashige Y., Yanai T., Hayami S., Praneeth, V.K.K., Yoshida M., Yoneda K., Kawata S., Masaokal S., "A pentanuclear iron catalyst designed for water oxidation", Nature, 530 (7591), 465 (2016).

⁽ニュースリリース:https://www.ims.ac.jp/news/2016/02/12_3396.html)

証し、将来の薬剤投与などに応用可能な基盤技術として、非常に意義深い研究成果を挙げた⁴⁷。

本プロジェクトは ICORP タイプと分類され、共有結合型有機構造体(COF)型についてカリフォルニア大学ロサンゼルス校(UCLA)の Yaghi 教授との共同研究も実施した。多くの情報 交換はなされているが、PCP とは別の競争的分野として、研究が進められている。

⁴⁷ Sakata Y., Murata C, Akine S., "Anion-capped metallohost allows extremely slow guest uptake and on-demand acceleration of guest exchange", Nature Communications, 8, Article number: 16005 (2017).

⁽ニュースリリース:https://www.kanazawa-u.ac.jp/wp-content/uploads/2017/07/170713-1.pdf)

2.4 第2章まとめ

本プロジェクトの論文総数は、期間中165報、終了後136報の計301報である。期間中 論文の被引用数は15187 に達している。終了後の被引用数については2018年10月22日 現在2233 である。本分野に対する研究者の関心の高さを示している。基礎研究に重点を 置くERATOではあるが、応用研究も進んでいると思われるが、その性格上、表面上ではま だ、世界でのベンチャー企業の創立しか現れていない。

2009 年のレビュー "Soft porous crystals"に北川(進)らのまとめた柔軟性 PCP の期待 される性能とその適用分野の図がある。このレビューは多くの被引用数を示している所か ら、世界の PCP 研究者の応用発想の基盤になっているものと思われる^[32]。北川(進)らも、 これらを前提に応用にまで繋がる技術開発を継続している。また、世界に向けて情報発信 を行うことで、世界における PCP 技術の進展を希求している。

第2章で示した最近の本グループの研究の内容を図2-47と対応させてみた(表2-7)。柔軟性 PCP の個々の特徴を生かした研究が進んでいることがわかる。



図 2-47 柔軟性多孔質結晶の機能と応用分野

表 2-7	第2	章のま	とめ

	図 2-47 の分類と項目	内容の説明	2 章の対応項
a	ヒステリシス吸着の制御	狭いヒステリシスでは燃料タンクなどに、広 いヒステリシスでは記憶効果が可能。放出・ 拡散を外部刺激で制御。	2. 2. 1-(3)
b	協同運動に細孔を使用	ゲストが無い状態でも、細孔のみで空隙制 御。フレームワーク成分の回転などの動きで 空隙の大きさを制御。	2. 2. 1– (1) , – (2)
с	ゲストーフレーム間の疎通の 強化	ゲスト・フレームワークの相互作用で電気伝 導、発光、弾性などを制御。ゲスト同士が近 いので外部刺激を直接フレームワークに伝え る。	2. 2. 1- (4), - (5) 2. 2. 3- (1) 2. 2. 5- (2), - (4)
d	ゲストの貯蔵や動きの制御	ゲストの吸着だけでなく他の外部刺激で開閉 を制御。開けば貯蔵、閉じれば放出。内部の ゲストの動きを制御、細孔が広がった時の動 きを制限。	2. 2. 1-(1) 2. 2. 3-(1) 2. 2. 4-(1), -(2)
е	熱の貯蔵や移動	吸着熱は通常分散する。PCPの場合は吸収され 配位の変化、有機部分の回転などを起こす。 エネルギー貯蔵に使える。	2. 2. 2- (3)
f	分子認識/反応場	制御される反応場の提供。反応分子を入れた 細孔はエントロピーを犠牲にせず働く。ゲス ト分子の均一な並び、配列などが可能。酵素 の様な分子認識、効果的転換。	2. 2. 2-(1), -(5) 2. 2. 5-(1), -(2), - (3)
g	モルフォロジー制御	伸び縮みを示すので機械的強度重要。適した 大きさを保つことが構造の粘り強さ。結晶の 大きさを保つこと重要。他方、薄膜、ナノワ イヤ、膜状結晶も触媒、光学的などの物理的 性質も様々な多機能性の創造には必要。	2. 2. 1- (3) 2. 2. 2- (2) 2. 2. 3- (1), - (2)

第3章 プロジェクト成果の波及と展望

3.1 科学技術への波及と展望

北川進研究総括の 90 年代後半の研究から一気に花開いた PCP 研究は、今や世界中で注目 され、既に 4 万個以上の新しい PCP が発表され、多くの異分野からその応用も図られてい る。PCP という技術・物質そのものが新しい科学技術の世界を開いたと言える。

本プロジェクト以降の PCP 技術トレンドを見るために 2.1.3 項で扱った著者に北川(進) の名を含む論文、及びグループリーダーの論文を表題や Abstract を元に大まかに分類⁴⁸し てみた。分類項目は①PCP 合成法及びその機能、②吸着・徐放・分離、③触媒としての PCP、 ④PCP の生化学への応用(バイオ領域)、⑤PCP のイオン伝導性と応用、⑥反応場としての PCP、 ⑦ポリマーと PCP、の 7 領域とした。重複していると思われる論文は 2 重にカウントした。

2.1.3 で見た本プロジェクトと直接関連すると思われる論文は期間中に 165 報出されて いる。その間の、周辺論文は 116 報であった。また 2014 年以降の論文は総計 136 報あった。 このそれぞれを、重複を入れて分類したものが表 3-1 であり、そのトレンドを図 3-1 に示 した。

				終了後
分類	全体	直接関連	それ以外	全体
合成	145	93	52	44
吸着·徐放	108	82	26	27
触媒	6	3	3	6
バイオ	11	1	10	15
イオン伝導	17	15	2	13
反応場	9	3	6	11
ポリマー	15	2	13	16
レビュー他	32	10	22	15
計(重複含む)	343	209	134	147
(論文総数)	(281)	(165)	(116)	(136)

表 3-1 本プロジェクト期間中及び終了後の北川G論文領域分類

⁴⁸ 追跡調査を行った業務委託先会社と JST 担当者における論文分類による



図 3-1 研究のトレンドは PCP の合成やガス吸着から「PCP をどこでどう使うか」に移っている

PCP を創り、性能を吸着能で評価し、分離技術に用いる所から、PCP をいかに応用してい くかという応用分野が広がっていることが分かる。また、レビュー数が多いことから、世界 の PCP 研究者のリーダーとして、総説を通じて「PCP を広める」点にも注力していることが 窺える^[61]。

3.1.1 学術的な新発見や発明による科学技術の波及

本プロジェクトでは多能性細孔 G で、新しい PCP の発明や、PCP の新しい機能の創造など を進め、それらは光照射応答型吸着体や、一酸化炭素の選択的吸着体などの発明に繋がった。 プロジェクト終了後も進展し、CO₂吸着量の光による制御、ピラー回転による内部空隙の制 御技術などを生み出した。また、新たな形状記憶物質という性格も発見された。

融合細孔Gの成果は、他の物質との融合による形状、機能制御であり、その方法として配 位モジュレーション法や配位レプリケーション法などを生んだ。その技術は生体化学やエ レクトロニクスというナノ科学分野への PCP の応用へ繋がり、終了後には CO 放出細胞培養 基質を持つ PCP や、人工イオンチャネル物質としての PCP やその制御法の発明など、細胞 の機能や、イオンの流れのスイッチング技術をメモリやトランジスタなどの応用する電子 部品の機能など、ナノ・ミクロ科学の応用分野の広がりへと発展している。

応用細孔 G はプロジェクトの中では、以下の 2 つのテーマに絞った。①排ガス、天然ガ ス、バイオガスにおける二酸化炭素、メタンの分離を追求し、高い分離機能を持つ PCP を開 発した。②PCP を用いたプロトン伝導体の創出を目指し、PCP の持つ特異的な細孔構造が、 無加湿・中温度領域でのプロトン伝導に適していることを見出し、燃料電池のキー材料として有望であることを見出した。

プロジェクト終了後も広い範囲の PCP 応用研究が実施され、本プロジェクトメンバー以 外のグループでも活発に進められた。PCP を触媒や反応場として使用する領域が広がり、CO₂ の還元反応場から将来の C1 化学の発展も志向している。また、重合反応場としての PCP も 積極的に研究され、ポリマーを分子レベルの整列から制御する方向へと広がっている。

3.1.2 新規な理論や概念の提唱

北川(進)は PCP の歴史を3世代に分けた。第1世代は吸着ゲスト分子を取り除くと多孔 物質が破壊した。第2世代では安定で強固になり、ゼオライト同様の吸着物質として使える ものとなり、ゲスト分子が無くても多孔性を保てるようになった。その後 PCP 研究は広が り、第3世代としては柔軟で動きのあるフレームワークを持ち、外部刺激に対して可逆的に 応答するようになり多くの進展を見せている。北川(進)は将来の PCP の拡張概念を「第4世 代 MOF」と名付け、第3世代の PCP に追加されるべき方向を「HAD」の3文字でまとめた。 2HはHierarchy&Hybridで、他の材料との組み合わせでの異なる機能をまとめ、まとめた 機能の開発を進める、2A は Anisotropy&Asymmetry で、異方性・非対称性で生きた生命体 に学ぶ、そして 2D は Disorder & Defect で欠陥や乱れで触媒反応や電子機能に優れた特長 を導くとした。この2H、2A、2Dの組み合わせで、これからのPCP/MOFの方向性を示す概念 を発表した^[59]。2H/2Dは"Flexibility"を示し、PCPは温度を上げても融解(Melting)はしな いが、固液可逆相転移やアモルファスで膜を作り、結晶や膜を作る際の、形状や配置を決め る。2D/2Aは "Collectivity(集合性)"を示し、3次元構造が2次元構造にダウンサイズされ る時に新しい機能が生まれる(Downsizing)。そして 2H/2A は "Diversity"で、他の有機・無 機材料との組み合わせ(Hybridization)で新しい材料を生み出す方向である。この様に現在 の PCP 周辺を総括し、将来の方向性を示している(図 3-2)。



図 3-2 第4世代 PCP を志向する概念

3.1.3 新たな研究領域や研究の潮流の形成

(1)メゾスコピック領域の構造と機能の発展

ナノとミクロの中間領域(2~50nm)の科学はアプローチ法が限られていたが、PCP 空間の 利用で広がってきた。融合細孔Gが発明した配位モジュレーションを用いたメゾ領域の PCP が、新規細孔物性の発見を導き、配位レプリケーション法は構造制御能を向上した。コア・ シェル型 PCP による多重機能ハイブリッド PCP は PCP の用途を拡大している。

(2)目的気体分子の安定的選択的吸着

特に排ガス、天然ガス、バイオガスにおける CO、メタンガスの分離技術。CO の分離・濃縮・取り出しができると、C1 化学の主要原料となる。PCP を選択的反応場と捉えれば、還元 反応も行って有機化学資源にできる。

(3) 動的性質を持つ PCP の合成

配位モジュレーション(1.5.2-(1))でも明らかにした様に、導入する分子や組み合わせに よりナノ細孔の形や大きさを制御できる。柔軟性も併せて最適化を計れば、吸着能や選択性 も制御できることから新しい分離技術として期待できる。

(4)新しいプロトン伝導体の創出

PCP にプロトン伝導性物質を包含させる方法を最適化することで、安定して高い伝導度を示す材料が期待できる。新たな固体電解質としての応用が期待できる。

(5)連結分子制御高分子合成法

重合反応場としての PCP の応用は、モノマーを PCP 内で整列させることによるポリマー の制御であり、統計的にしか見られなかったポリマーを分子配列レベルで設計できる。同じ 組成でも従来にない性能を期待できる。

3.1.4 科学技術への波及のまとめと展望

PCP は金属イオンと配位子の組み合わせで無限の広がりが考えられるが、それ故に明確な 目標が必要となる。本来、吸着技術をベースにした「分離技術」の発展が主役であるが、応 用範囲も拡大している。北川(進)は、ガス分離、炭素源、反応場という流れを通じたエネル ギー分野に最も期待していて、「この技術を確立すれば資源大国になれる」と夢を語ってい る。

応用分野が、拡大すれば、新しい化学ツールとしての PCP が全く新たな分野で応用されて いくことも期待できる。

3.2 社会経済への波及と展望

3.2.1 資源・エネルギー分野への応用

歴史的にも最も期待される分野は、資源・エネルギー分野である。身の回りのガス、中で も人間にとって有害とまで言われる CO₂ や CO を分離、濃縮、そして還元して CH₄、C₂H₆、C₂H₄ などの様な有機物に変換できれば、公害対策になるだけでなく、資源に変換できるわけで化 石資源に頼る現在の科学を一変させる。北川(進)も「この技術で日本もエネルギー大国にな れる」と夢を語っていた。

より具体的ターゲットとして、燃料電池や太陽電池の技術革新の可能性がある。新しいイ オン高伝導材料ができれば燃料電池の高性能化に繋がり、ドナーアクセプターハイブリッ ド材料で高電荷寿命を達成できれば有機太陽電池を革新できる。

3.2.2 化学合成分野への応用

PCP を化学反応場として応用することで、バルク状態では統計的にしか制御できない反応 を分子レベルで制御する。重合反応も1個1個のモノマーの繋がりで進行させる。モノマ ーの並び方でポリマーの性質を制御できる。また、触媒能を細孔内に包含させることで全く 異なる機能を発現させることが出来る。人工酵素反応も期待できる。

空隙にゲストを包摂し、PCP を官能基で変性したものを次の加工に移動することで、新し い機能を創設する原料としての可能性もある。

3.2.3 ライフサイエンス分野への応用

イオンチャネル機能を含む人工分子の作成から、各種疾患や感染症のメカニズムを解明 できる。また、高純度ガス分離の応用から、ガス医薬(医療用ガス⁴⁹)の実用化も期待できる。

3.2.4 エレクトロニクス分野への応用

ナノレベルでの分子制御技術を応用することで、分子レベルでのスイッチングが可能と なる。ナノレベルでのセンサー機能や、分子レベルでのトランジスタ機能が期待される。

3.2.5 世界規模の PCP ビジネス事情とベンチャーの起業

(1) 新規材料の発見から産業化までに共通する5つのステップと世界の現状⁵⁰

<u>ステップ①</u>:大学発ベンチャーなどの小規模の材料サプライヤーが材料供給を開始(受託生 産、もしくは少量多品種生産)

図 3-3⁵¹に示す 10 社を超えるベンチャー企業のほとんどがこれに該当する。

⁴⁹ ガス医薬(医療用ガス):患者の治療、診断、予防及び手術機器駆動用として使用するガス・混合ガス (医療ガス)の内「医薬品、医療機器等の品質、有効性及び安全性の確保等に関する法律」で医薬品とし て規定されるガス。酸素、炭酸ガス、窒素、亜酸化窒素、酸化エチレン滅菌ガス、キセノン、一酸化窒素。

^{50 「}多孔性材料の挑戦」(京都科学技術イノベーション推進協議会発行資料)(2017)

^{51 (}株)アトミス提供資料



図 3-3 PCP/MOF スタートアップの現況

- <u>ステップ②</u>:大手メーカーが大量生産を開始(キログラム~トン、少数ラインアップ)
 - ドイツの BASF が、PCP の生産・供給を開始している。日本でもいくつかの材料に 絞り(株)クラレが大量生産を行っている。
- <u>ステップ③</u>:大手メーカーが自社の事業ドメインで、特定の応用を検討

実用化まで表に出てこないが、大学との共同研究などを一つの柱にして、自動車
メーカーや半導体メーカーなどが水面下で応用開発を行っている。

- <u>ステップ④</u>:ベンチャーが(ニッチな分野で)特定の応用製品を販売
 - − 例えば、MOF Technologies 社は、青果鮮度保持材料 TruPick[™]の販売を行っている。これは、果物などの熟成を促進する植物ホルモン(主にエチレン)の効果を抑制する成分(1-メチルシクロプロペン)を徐放する材料で、PCP として初めて商品化された事例とされている。NuMat 社は、半導体製造プロセスで重要な反応性ガスのシランを安定的に保存する材料として PCP を利用した吸蔵ボンベ ION-X を開発し、韓国に工場を作り、韓国内に6つある半導体工場に配送するビジネスを始めている。
- ステップ⑤:キラーアプリケーションの登場
 - いずれにせよ、新規材料が世の中を変えるかどうかは、キラーアプリケーションの登場にかかっている。

(2)日本におけるベンチャー

本プロジェクトからの派生した動きとして、京都大学は2015年ベンチャー「(株) MaSaKa-Next」を創立した。創業者はiCeMS に所属していた樋口雅一(現在、iCeMS 解析センターマ テリアルズ解析部門特定助教)であり、アドバイザーとして北川(進)も参画した。2017年に 社名を(株) Atomis に変更、2018年4月に最初の商品、次世代ボンベ「CubiTan(キュビタン)」 を発売した。これは内部にジャングルジム状 PCP を封入、これが酸素などの産業ガスの分子 を捉えて動きを抑え、体積を圧縮することが出来る。重さ 1/5 の高圧ガスボンベである⁵²。

3.2.6 社会への貢献

PCP という分子、および、その構造内の空隙を制御することで広範囲の機能が得られることから、多くの分野でその応用が検討されている。3.2.1-3.2.4 での革新が期待されるだけでなく、現在、エネルギー変換、分離、貯蔵、医療・生体、エレクトロニクス、環境、宇宙等の分野で解のない問題と言われている課題についても新しい解を与える可能性がある。

3.2.7 メディアを介した研究成果の発信

プロジェクト期間中のメディア記事については、終了報告書の別添資料にまとめられて いる。2014年以降について表 3-2 に示す。

表 3-2 メディアを介した研究成果の発信 (2014 年以降)

報道タイトル	報道日	報道機関
CO を高効率に分離・回収	2014/01/01	科学新聞
空気から燃料製造 気体を分離・貯蔵「多孔性ナノ素材」 CO2取り 出しメタノール 北川京都大教授が研究	2014/01/17	中国新聞
一酸化窒素 体内での働き解明へ 狙った場所で放出可能 京大	2014/01/20	大阪読売新聞
<科学>厄介者 C0 効率的に回収*京大グループが新材料*微細な 孔に吸着	2014/02/24	北海道新聞
「再生医療用の幹細胞搬送容器」京大と企業連合が開発	2014/03/07	科学新聞
開発が加速する CO ₂ 分離技術に注目(社説)	2014/03/14	化学工業日報
排ガス分離材 実用化に道 京大教授ら はっ水性付加成功	2014/06/30	大阪読売新聞
京大、撥水性持つ多孔性構造体を開発-汚染物質除去などに応用	2014/06/30	日刊工業新聞
ガス精製用に京大が新素材、CO ₂ の回収にも。	2014/07/01	日本経済新聞
ガス精製の新素材、京大、メタンだけ簡単に。	2014/07/01	日経産業新聞
水蒸気や有機分子は吸着 水はじく機能性材料 京大 G 開発 除去材 など活用	2014/07/03	京都新聞
十字路 情報スクランブル 京都 気体ため水はじく素材 京都大教 授ら開発に成功	2014/07/06	中日新聞
気体や有機分子を取り込む超撥水性材料を開発	2014/07/18	科学新聞
京都大学 撥水と吸着性両立 水素貯蔵などに応用	2014/08/13	半導体産業新聞
ブレークスルー 「結晶のすき間を埋めろ」 気体をためる新素材 北川進 京都大教授	2014/10/27	東京新聞
複数樹脂を完全混合、京大が技術、耐熱性や強度向上。	2015/07/02	日経産業新聞
光の波長変換に新材料、九州大学主幹教授君塚信夫氏――太陽光発電 を効率化(日本のイノベーター)	2015/08/25	日経産業新聞
結晶構造の隙間 工業利用 不純物分離や化学反応 低コストで	2016/03/24	東京読売新聞
京都大学教授北川進氏――ガス分離、実用化に光、原子や分子通す多 孔質材料、小さい穴、冷却不要(知を拓く)	2016/03/28	日経産業新聞

52 2018年4月4日日本経済新聞

報道タイトル	報道日	報道機関
革新の系譜・日本の科学技術力/多孔性配位高分子、メタン・水素、 分離・濃縮に期待	2016/11/24	日刊工業新聞
京大など、2 つの電流値を持つ人工イオンチャネルの合成に成功	2017/03/10	マイナビニュース
京大など、イオンの流れを光によってスイッチングできる固体材料の 合成に成功	2017/04/11	日本経済新聞電子 版
京大、イオンの流れを光でスイッチングできる固体材料を開発	2017/04/26	マイナビニュース
京大と東大、光で二酸化炭素の吸着を制御できる多孔性材料を開発	2017/08/01	マイナビニュース
京大など、連結分子の並びを巧みに制御できる高分子合成法を開発	2018/01/24	日本経済新聞
京大、高分子合成法を開発 モノマーの配列を制御	2018/01/24	日刊工業新聞
京大など、高分子の新合成法開発、モノマー配列を精密制御	2018/01/30	化学工業日報
大原パラヂウム化学、PCP/MOF 活用し瞬間消臭剤、清浄機向け	2018/02/14	化学工業日報
高性能消臭剤 たばこ臭完封 京大と京の中小企業 開発タッグ PCP 国内初実用へ	2018/02/20	京都新聞朝刊
アトミス、小型・軽量の高圧ガスボンベ 重さ5分の1-京大発スタ ートアップ、最先端の材料工学応用	2018/04/04	日本経済新聞
PCP 形状記憶 仕組み一端解明 京大教授ら発表	2018/04/28	京都新聞
ガス吸着し形状記憶 京大、多孔質結晶を合成	2018/04/30	日刊工業新聞
京大、ガスを吸って形状を記憶する柔らかい多孔質結晶の合成に成功 -新素材開発で活用	2018/05/02	日本経済新聞
ガスで立体に 形状記憶結晶 加熱でペしゃんこに戻る 京大チーム 合成成功	2018/05/11	大阪読売新聞
京都大学 究極構造の OPV 電荷寿命を 1000 倍に	2018/05/31	電子デバイス産業 新聞
PICKUP:気体取り込み変形自在 京大、新結晶合成に成功	2018/06/07	毎日新聞
「科学の扉」極小の穴でガスを吸着 日本発の新材料/鮮度保持剤な どで実用化	2018/10/08	朝日新聞
PCP 表面 柔軟に変形 京大 外部の特定分子認識	2018/12/4	日刊工業新聞

3.2.8 社会経済への波及のまとめと展望

ガス分離からエネルギー分野の革新が期待できる PCP の世界であるが、今や単位技術と しての可能性が増大し、現在持つ技術では解決不可能な難問に解を与え、大きく人類社会を 変革する可能性がある。ライフサイエンスやエレクトロニクス分野などナノ〜メゾ〜マイ クロの世界で、眼で見て制御できなかった分野で、分子レベルの制御を可能とする新しいツ ールを提供する。

3.3 第1章~第3章のまとめ (経緯及び展開状況のまとめ図)

本調査報告書作成にあたり、まずプロジェクト期間中の成果を、プロジェクト研究終了 報告書から習得、第1章とした。非常に膨大な内容が含まれるため、特にニュースリリー ス、「特筆すべき成果」として章立てされた研究成果、そして発表論文の被引用数の多い ものなどから内容を選択した。第2章については、ニュースリリースで取り上げられた論 文を中心に、かつ本プロジェクトから派生したと思われる主な領域を分類して、その中で 注目される論文を選択した。第3章の内容は、メディアでの取り上げられ方や、インタビ ュー時のプロジェクトメンバーとの面談内容を中心に内容を構成した。PCP 研究がどう生まれ、育ち、今後展開していこうとしているのか、再度3ページ目に戻って俯瞰してみると一層期待は高まる。

【配位子等略号表】

略号	英文	和文
adc	Anthracenedicarboxylic acid	アントラセンジカルボン酸
aip	(N ₃ -ipa)	5-アジドイソフタル酸
bdc	terephthalic acid	テレフタル酸
BODIPY	boron-dipyrromethene	
bpe	1,2-Di(4-pyridyl)ethylene	4,4'-ジピリジルエチレン
bptz	3,6-bis(4-pyridyl)-1,2,4,5-terazine	3, 6-ジ-4-ピリジル-1, 2, 4, 5-テトラジン
bpy	4,4'-bipyridine	4,4'-ビピリジン
btc	Trimesinic acid	トリメシン酸
btdc	2,2'-bithiophene-5,5'-dicarboxylicacid	2,2'-ビピリジン-5,5' -ジカルボン酸
dabco	diazabicyclooctane	1, 4-ジアザビスシクロ[2, 2, 2]オクタン
dmbdc	2,3-Dimethoxybenzenedicarboxylic Acid	2, 3-ジメトキシベンゼンジカルボン酸
dpnd i	dipyridyl naphthaleneimidel	ジピリジルナフタレンジイミド
ipa	isophthalic acid	イソフタル酸
LA	lauric acid	ラウリン酸
ndc	1,4-naphthalenedicarboxylate	1, 4-ナフタレンジカルボン酸
PBI	polybenzimidazole	ポリベンズイミダゾール
PDMS	polydimethylsiloxe	ポリジメチルシロキサン
руас	3-(4-pyridyl)pentane-2,4-dionato	ピリジルペンタンジオネート
pzdc	pyrazine-2,3-dicarboxylate	ピラジン-2, 3-ジカルボン酸
SP	4-Stilbazole	4-スチリルピリジン
TCNQ	7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane	7, 7, 8, 8-テトラシアノ-p-キノジメタン
ted	triethylenediamine	トリエチレンジアミン
tp	2,5-dichloroterephthalic acid	2,5-ジクロロテレフタル酸
ZIF	Zeolitic Imidazolate Framework	

各種金属イオンとフレームワーク

CPL	Coordination Pillared Layer Structure	
CPL-2	[Cu ₂ (pzdc) ₂ bpy] _n	
CPL-3		L=2,7-diazapyrene
CPL-4	[Cu ₂ (pzdc) ₂ L] _n	L=1, 2-azopyridine
CPL-5		L=1,2-di(4-pyridyl)ethylene
CPL-11	[Cu ₂ (pzdc) ₂ bptz] _n	
CPL-15	[Cu(pyac)(pzdc)] _n	
CPL-201	$[[Cd_2 (pzdc)_2 L (H_2 0)_2] \cdot 5 (H_2 0) \cdot (CH_3 CH_2 0H) \}_n$	
CID-3	[Zn(2, 7-ndc)(bpy)] _n	

CID-5	[Zn(5N0 ₂ -ip)(bpy)] _n	
CID-6	[Zn(5·OMe-ip)(bpy)] _n	
CID-N3	$[Zn_2(N_3-ipa)_2(bpy)_2(DMF)_{1.5}]_n$	
MIL-100	$Gr_{3}F0[C_{6}H_{3}(CO_{2})_{3}]_{2}$	
JAST-1	$[Cu_2(bdc)_2(ted)]_n$	
JAST-5	$[Cu_2(dmbdc)_2(ted)]_n$	

【引用文献】

- Kitagawa S., Kondo M., "Functional Micropore Chemistry of Crystalline Metal Complex-Assembled Compounds", Bulletin of the Chemical Society of Japan, 71, 1739 (1998).
- [2] Sakamoto H., Kitaura R., Matsuda R., Kitagawa S., Kubota Y., Takata M., "Systematic construction of porous coordination pillared-layer structures and their sorption properties", *Chemistry Letters*, 39(3), 218 (2010).
- [3] Shimomura S., Matsuda R., Kitagawa S., "Flexibility of porous coordination polymers strongly linked to selective sorption mechanism", *Chemistry of Materials*, 22(14), 4129 (2010).
- [4] Shimomura S., Higuchi M., Matsuda R., Yoneda K., Hijikata Y., Kubota Y., Mita Y., Kim J., Takata M., Kitagawa S., "Selective sorption of oxygen and nitric oxide by an electron-donating flexible porous coordination polymer", *Nature Chemistry*, 2(8), 633 (2010).
- [5] Akiyama G., Matsuda R., Kitagawa S., "Highly porous and stable coordination polymers as water sorption materials", *Chemistry Letters*, 39(4), 360 (2010).
- [6] Akiyama G., Matsuda R., Sato H., Takata M., Kitagawa S., "Cellulose hydrolysis by a new porous coordination polymer decorated with sulfonic acid functional groups", *Advanced Materials*, 23(29), 3294 (2011).
- [7] Akiyama G., Matsuda R., Sato H., Hori A., Takata M., Kitagawa S., "Effect of functional groups in MIL-101 on water sorption behavior", *Microporous* and Mesoporous Materials, 157, 89 (2012).
- [8] Sakamoto H., Matsuda R., Bureekaew S., Tanaka D., Kitagawa S., "A porous coordination polymer with accessible metal sites and its complementary coordination action", *Chemistry - A European Journal*, 15(20), 4985 (2009).
- [9] Seo J., Matsuda R., Sakamoto H., Bonneau C., Kitagawa S., "A pillared-layer coordination polymer with a rotatable pillar acting as a molecular gate for guest molecules", *Journal of the American Chemical Society*, 131(35), 12792 (2009).
- [10] Sato H., Matsuda R., Sugimoto K., Takata M., Kitagawa S., "Photoactivation of a nanoporous crystal for on-demand guest trapping and conversion", *Nature Materials*, 9(8), 661 (2010).
- [11] Matsuda R., Tsujino T., Sato H., Kubota Y., Morishige K., Takata M., Kitagawa S., "Temperature responsive channel uniformity impacts on highly guest-selective adsorption in a porous coordination polymer", *Chemical Science*, 1(3), 315 (2010).
- [12] Matsuda R., Kosaka W., Kitaura R., Kubota Y., Takata M., Kitagawa S., "Microporous structures having phenylene fin: Significance of substituent groups for rotational linkers in coordination polymers", *Microporous and Mesoporous Materials*, 189 (83), 90 (2014).
- [13] Bureekaew S., Sato H., Matsuda R., Kubota Y., Hirose R., Kim J., Kato K., Takata M., Kitagawa S., "Control of interpenetration for tuning structural flexibility influences sorption properties", Angewandte Chemie -International Edition, 49 (42), 7660 (2010).
- [14] Sato H., Kosaka W., Matsuda R., Hori A., Hijikata Y., Belosludov R.V., Sakaki S., Takata M., Kitagawa S., "Self-accelerating CO sorption in a soft nanoporous crystal", *Science*, 343, 167 (2014).
- [15] Sato H., Matsuda R., Mir M.H., Kitagawa S., "Photochemical cycloaddition on the pore surface of a porous coordination polymer impacts the sorption

behavior", Chemical Communications, 48(64), 7919 (2012).

- [16] Tanaka D., Henke A., Albrecht K., Moeller M., Nakagawa K., Kitagawa S., Groll J., "Rapid preparation of flexible porous coordination polymer nanocrystals with accelerated guest adsorption kinetics", *Nature Chemistry*, 2(5), 410 (2010).
- [17] Yanai N., Kitayama K., Hijikata Y., Sato H., Matsuda R., Kubota Y., Takata M., Mizuno M., Uemura T., Kitagawa S., "Gas detection by structural variations of fluorescent guest molecules in a flexible porous coordination polymer", *Nature Materials*, 10(10), 787 (2011).
- [18] Tsuruoka T., Furukawa S., Takashima Y., Yoshida K., Isoda S., Kitagawa S., "Nanoporous nanorods fabricated by coordination modulation and oriented attachment growth", Angewandte Chemie International Edition, 48(26), 4739 (2009).
- [19] Diring S., Furukawa S., Takashima Y., Tsuruoka T., Kitagawa S., "Controlled multiscale synthesis of porous coordination polymer in nano/micro regimes", *Chemistry of Materials*, 22(16), 4531 (2010).
- [20] Umemura A., Diring S., Furukawa S., Uehara H., Tsuruoka T., Kitagawa S., "Morphology design of porous coordination polymer crystals by coordination modulation", *Journal of the American Chemical Society*, 133(39), 15506 (2011).
- [21] Sakata Y., Furukawa S., Kondo M., Hirai K., Horike N., Takashima Y., Uehara H., Louvain N., Meilikhov M., Tsuruoka T., Isoda S., Kosaka W., Sakata O., Kitagawa S., "Shape-memory nanopores induced in coordination frameworks by crystal downsizing", *Science*, 339, 193 (2013).
- [22] Kondo M., Furukawa S., Hirai K., Tsuruoka T., Reboul J., Uehara H., Diring S., Sakata Y., Sakata O., Kitagawa S., "Trapping of a spatial transient state during the framework transformation of a porous coordination polymer", *Journal of the American Chemical Society*, 136(13), 4938 (2014).
- [23] Furukawa S., Hirai K., Nakagawa K., Takashima Y., Matsuda R., Tsuruoka T., Kondo M., Haruki R., Tanaka D., Sakamoto H., Shimomura S., Sakata O., Kitagawa S., "Heterogeneously hybridized porous coordination polymer crystals: Fabrication of heterometallic core-shell single crystals with an in-plane rotational epitaxial relationship", Angewandte Chemie -International Edition, 48(10), 1766 (2009).
- [24] Furukawa S., Hirai K., Takashima Y., Nakagawa K., Kondo M., Tsuruoka T., Sakata O., Kitagawa S., "A block PCP crystal: Anisotropic hybridization of porous coordination polymers by face-selective epitaxial growth", *Chemical Communications*, 34, 5097 (2009).
- [25] Hirai K., Furukawa S., Kondo M., Uehara H., Sakata O., Kitagawa S., "Sequential functionalization of porous coordination polymer crystals", *Angewandte Chemie - International Edition*, 50(35), 8057 (2011).
- [26] Kondo M., Furukawa S., Hirai K., Kitagawa S., "Coordinatively immobilized monolayers on porous coordination polymer crystals", Angewandte Chemie -International Edition, 49 (31), 5327 (2010).
- [27] Uehara H., Diring S., Furukawa S., Kalay Z., Tsotsalas M., Nakahama M., Hirai K., Kondo M., Sakata O., Kitagawa S., "Porous coordination polymer hybrid device with quartz oscillator: Effect of crystal size on sorption kinetics", *Journal of the American Chemical Society*, 133(31), 11932 (2011).
- [28] Reboul J., Furukawa S., Horike N., Tsotsalas M., Hirai K., Uehara H., Kondo

M., Louvain N., Sakata O., Kitagawa S., "Mesoscopic architectures of porous coordination polymers fabricated by pseudomorphic replication", *Nature Materials*, 11(8), 717 (2012).

- [29] Diring S., Wang D.O., Kim C., Kondo M., Chen Y., Kitagawa S., Kamei K.-I., Furukawa S., "Localized cell stimulation by nitric oxide using a photoactive porous coordination polymer platform", *Nature Communications*, 4, 2684 (2013).
- [30] Kondo M., Takashima Y., Seo J., Kitagawa S., Furukawa S., "Control over the nucleation process determines the framework topology of porous coordination polymers", *CrystEngComm*, 12(8), 2350 (2010).
- [31] Takashima Y., Martínez V.M., Furukawa S., Kondo M., Shimomura S., Uehara H., Nakahama M., Sugimoto K., Kitagawa S., "Molecular decoding using luminescence from an entangled porous framework", *Nature Communications*, 2(1), 168 (2011).
- [32] Horike S., Shimomura S., Kitagawa S., "Soft porous crystals", Nature Chemistry, 1, 695 (2009).
- [33] Nakagawa K., Tanaka D., Horike S., Shimomura S., Higuchi M., Kitagawa S., "Enhanced selectivity of CO2 from a ternary gas mixture in an interdigitated porous framework", *Chemical Communications*, 46(24), 4258 (2010).
- [34] Fukushima T., Horike S., Inubushi Y., Nakagawa K., Kubota Y., Takata M., Kitagawa S., "Solid solutions of soft porous coordination polymers: Finetuning of gas adsorption properties", Angewandte Chemie - International Edition, 49(28), 4820 (2010).
- [35] Horike S., Inubushi Y., Hori T., Fukushima T., Kitagawa S., "A solid solution approach to 2D coordination polymers for CH4/CO2 and CH4/C2H6 gas separation: Equilibrium and kinetic studies", *Chemical Science*, 3(1), 116 (2012).
- [36] Horike S., Kishida K., Watanabe Y., Inubushi Y., Umeyama D., Sugimoto M., Fukushima T., Inukai M., Kitagawa S., "Dense coordination network capable of selective CO 2 capture from C1 and C2 hydrocarbons", *Journal of the American Chemical Society*, 134(24), 9852 (2012).
- [37] Uemura T., Horike S., Kitagawa K., Mizuno M., Endo K., Bracco S., Comotti A., Sozzani P., Nagaoka M., Kitagawa S., "Conformation and molecular dynamics of single polystyrene chain confined in coordination nanospace", *Journal* of the American Chemical Society, 130(21), 6781 (2008).
- [38] Bureekaew S., Horike S., Higuchi M., Mizuno M., Kawamura T., Tanaka D., Yanai N., Kitagawa S., "One-dimensional imidazole aggregate in aluminium porous coordination polymers with high proton conductivity", *Nature Materials*, 8(10), 831 (2009).
- [39] Comotti A., Bracco S., Sozzani P., Horike S., Matsuda R., Chen J., Takata M., Kubota Y., Kitagawa S., "Nanochannels of two distinct cross-sections in a porous Al-based coordination polymer", *Journal of the American Chemical Society*, 130(41), 13664 (2008).
- [40] Umeyama D., Horike S., Inukai M., Hijikata Y., Kitagawa S., "Confinement of mobile histamine in coordination nanochannels for fast proton transfer", *Angewandte Chemie - International Edition*, 50(49), 11706 (2011).
- [41] Horike S., Umeyama D., Inukai M., Itakura T., Kitagawa S., "Coordinationnetwork-based ionic plastic crystal for anhydrous proton conductivity", *Journal of the American Chemical Society*, 134(18), 7612 (2012).
- [42] Distefano G., Suzuki H., Tsujimoto M., Isoda S., Bracco S., Comotti A.,
Sozzani P., Uemura T., Kitagawa S., "Highly ordered alignment of a vinyl polymer by host-guest cross-polymerization", *Nature Chemistry*, 5(4), 335 (2013).

- [43] Zheng Y., Sato H., Wu P., Jeon H.J., Matsuda R., Kitagawa S., "Flexible interlocked porous frameworks allow quantitative photoisomerization in a crystalline solid", *Nature Communications*, 8(1), 100 (2017).
- [44] Bärwinkel K., Herling M. M., Rieß M., Sato H., Li L., Avadhut Y.S., Kemnitzer T.W., Kalo H., Senker J., Matsuda R., Kitagawa S., Breu J., "Constant volume gate-opening by freezing rotational dynamics in microporous organically pillared layered silicates", *Journal of the American Chemical Society*, 139(2), 904 (2017).
- [45] Shivanna M., Yang Q.-Y., Bajpai A., Sen S., Hosono N., Kusaka S., Pham T., Forrest K.A., Space B., Kitagawa S., Zaworotko M.J., "Readily accessible shape-memory effect in a porous interpenetrated coordination network", *Science Advances*, 4(4), 1636 (2018).
- [46] Noro S.-I., Mizutani J., Hijikata Y., Matsuda R., Sato H., Kitagawa S., Sugimoto K., Inubushi Y., Kubo K., Nakamura T., "Porous coordination polymers with ubiquitous and biocompatible metals and a neutral bridging ligand", *Nature Communications*, 6, 5851 (2015).
- [47] Rao K.P., Higuchi M., Sumida K., Furukawa S., Duan J., Kitagawa S., "Design of superhydrophobic porous coordination polymers through the introduction of external surface corrugation by the use of an aromatic hydrocarbon building unit", Angewandte Chemie - International Edition, 53(31), 8225 (2014).
- [48] Kajiwara T., Fujii M., Tsujimoto M., Kobayashi K., Higuchi M., Tanaka K., Kitagawa S., "Photochemical Reduction of Low Concentrations of CO2 in a Porous Coordination Polymer with a Ruthenium(II)-CO Complex", Angewandte Chemie - International Edition, 55(8), 2697 (2016).
- [49] Kiyonaga T., Higuchi M., Kajiwara T., Takashima Y., Duan J., Nagashima K., Kitagawa S., "Dependence of crystal size on the catalytic performance of a porous coordination polymer", *Chemical Communications*, 51(13), 2728 (2015).
- [50] Fujiwara Y.-I., Kadota K., Nagarkar S.S., Tobori N., Kitagawa S., Horike S., "Synthesis of oligodiacetylene derivatives from flexible porous coordination frameworks", *Journal of the American Chemical Society*, 139(39), 13876 (2017).
- [51] Diring S., Carné-Sánchez A., Zhang J., Ikemura S., Kim C., Inaba H., Kitagawa S., Furukawa S., "Light responsive metal-organic frameworks as controllable CO-releasing cell culture substrates", *Chemical Science*, 8(3), 2381 (2017).
- [52] Kawano R., Horike N., Hijikata Y., Kondo M., Carné-Sánchez A., Larpent P., Ikemura S., Osaki T., Kamiya K., Kitagawa S., Takeuchi S., Furukawa S., "Metal-Organic Cuboctahedra for Synthetic Ion Channels with Multiple Conductance States", *Chem*, 2(3), 393 (2017).
- [53] Inukai M., Horike S., Itakura T., Shinozaki R., Ogiwara N., Umeyama D., Nagarkar S., Nishiyama Y., Malon M., Hayashi A., Ohhara T., Kiyanagi R., Kitagawa S., "Encapsulating Mobile Proton Carriers into Structural Defects in Coordination Polymer Crystals: High Anhydrous Proton Conduction and Fuel Cell Application", *Journal of the American Chemical Society*, 138(27), 8505 (2016).
- [54] Nagarkar S.S., Horike S., Itakura T., Le Ouay B., Demessence A., Tsujimoto

M., Kitagawa S., "Enhanced and Optically Switchable Proton Conductivity in a Melting Coordination Polymer Crystal", *Angewandte Chemie - International Edition*, 56(18), 4976 (2017).

- [55] Uemura T., Kaseda T., Sasaki Y., Inukai M., Toriyama T., Takahara A., Jinnai H., Kitagawa S., "Mixing of immiscible polymers using nanoporous coordination templates", *Nature Communications*, 6, 7473 (2015).
- [56] Le Ouay B., Boudot M., Kitao T., Yanagida T., Kitagawa S., Uemura T., "Nanostructuration of PEDOT in Porous Coordination Polymers for Tunable Porosity and Conductivity", *Journal of the American Chemical Society*, 138(32), 10088 (2016).
- [57] Mochizuki S., Ogiwara N., Takayanagi M., Nagaoka M., Kitagawa S., Uemura T., "Sequence-regulated copolymerization based on periodic covalent positioning of monomers along one-dimensional nanochannels", *Nature Communications*, 9(1), 329 (2018).
- [58] Wang S., Kitao T., Guillou N., Wahiduzzaman M., Martineau-Corcos C., Nouar F., Tissot A., Binet L., Ramsahye N., Devautour-Vinot S., Kitagawa S., Seki S., Tsutsui Y., Briois V., Steunou N., Maurin G., Uemura T., Serre C., "A phase transformable ultrastable titanium-carboxylate framework for photoconduction", *Nature Communications*, 9(1), 1660 (2018).
- [59] Kitagawa S., "Future porous materials", Accounts of Chemical Research, 50(3), 514 (2017).
- [60] Tang J., Salunkhe R.R., Liu J., Torad N.L., Imura M., Furukawa S., Yamauchi Y., "Thermal conversion of core-shell metal-organic frameworks: A new method for selectively functionalized nanoporous hybrid carbon", *Journal of the American Chemical Society*, 137(4), 1572 (2015).
- [61] Kim CR., Uemura T., Kitagawa S., "Inorganic nanoparticles in porous coordination polymers", *Chemical Society Reviews*, 45(14), 3828 (2016).