

令和元年6月21日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03785

研究課題名(和文) 階層性と協同性をあわせもつ錯体空間材料の創成

研究課題名(英文) Porous materials with hierarchical structure and cooperative deformation

研究代表者

古川 修平 (Furukawa, Shuhei)

京都大学・高等研究院・准教授

研究者番号：90452276

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：ゲストの吸脱着にตอบสนองして構造変化を起こす柔軟な多孔性金属錯体の3次元超構造体(モノリス構造)を合成することに成功した。モノリス構造においても柔軟性を失わず、ゲスト吸着に伴い構造変化を起こすことが明らかになった。また、力学的な応力を物質内に伝搬するため、同様の3次元超構造体を有するソフトマテリアル(ゲル)の合成にも成功した。ここでは、多孔性金属錯体を非晶質コロイド化し、それを連結したコロイドネットワークを形成することで、ゲル化していることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本成果により合成された、ゼリーのように柔らかいゲル状の多孔性材料は、様々な形態に成形することが可能である。そのため、必要な場所に、必要な形で、必要な量の多孔性材料を合成することができる。これらは、今後、ガス分離膜、分離用微細管、センサーデバイスなどへと応用することが可能である。また、微小なコロイド粒子中には細孔が存在し、様々な分子(例えば蛍光分子や、薬剤など)を閉じ込めることが可能であるため、新しい薬剤運搬材料として利用することも期待される。

研究成果の概要(英文)：We have succeeded in the fabrication of monolith suprastructures of metal-organic frameworks or porous coordination polymers (MOF/PCP), which showed the flexible structural deformation in response to guest molecule accommodation. In this system, even though the crystalline of flexible MOF/PCP were integrated into three dimensional monolithic structure, the structural flexibility was maintained. This is an important step towards the control of microporosity by mechanical stress. In order to apply mechanical stress, the phase as soft matter would be more appropriate than the crystalline phase. Therefore, we also demonstrated a new method to fabricate soft matter like gels based on porous coordination polymers. Porous metal-organic polyhedra were used as porous monomers and interconnected by linkers to form supramolecular polymers. The resulting gels were consisted of amorphous colloidal networks based on metal-organic polyhedra.

研究分野：錯体化学

キーワード：多孔性金属錯体 階層性 モノリス構造

1. 研究開始当初の背景

金属イオンと有機配位子の錯形成反応によりナノ構造体として組み上がる多孔性金属錯体 (PCP/MOF) に関する研究は、その構造体自体が持つ様々な電子物性、及び構造体とネガボジの関係にある「ナノ空間(細孔)」を用いた分子吸着物性に興味もたれ、現在では年間 2000 報の論文が発表されている無機化学でも一大分野である。特に、有機配位子の「化学的多様性」と金属イオン周りの配位自由度を最大限に生かすことで、結晶性にも関わらず分子構造自体に柔軟性を付与することが可能な材料である。本質的に内在する「ナノ空間」中へのゲスト分子導入と同期した分子構造変化を用いることで、新しい分離材料・固体触媒材料などへの応用が期待されている。しかしながら、その構造柔軟性に関する研究はあくまでも「結晶内における分子構造変化」にとどまっている。

一方で、近年ナノレベルでの動的な分子構造変化を、目に見えるマクロレベルでの材料構造変化へと同期させる研究への関心が高まっている。特に、硬く変化することがないと思われてきた結晶中での分子構造変化が、マクロレベルの結晶自体の外形変化へと伝搬するシステムが報告され、そのメカニズムも含めて分子集合体を扱う化学分野において新しい研究対象となっている。しかしながら、PCP/MOF においては、その構造体自体の構造制御、及びナノ空間を用いた物性制御に関する研究が大多数を占める一方で、構造体そのものの「見た目」であるマクロなサイズ・形態に着目し機能開拓を行うといった研究は皆無である。研究代表者が行ってきた PCP/MOF の結晶のサイズ・形態制御は、その中でも非常に独創性の高い研究として世界の研究者に認知されている。特に、高次元マクロ構造体の形態を維持したまま、金属酸化物から多孔性金属錯体を構築する空間制御型結晶成長法は、これまで不可能とされてきた「望みの場所」に金属イオンと有機配位子の自己集合化を起こすことが可能であり学術的インパクトを与えた。

2. 研究の目的

本課題では上記の背景を踏まえ、動的なナノ空間を有する多孔性金属錯体結晶自体を構築素子とし、マクロ空間をもつ高次元構造体を階層的に組み上げることで、ナノ空間とマクロ空間の構造変化が協同的に同期した新しい空間材料を創成することを目的とした。すなわち、ナノレベルでの PCP/MOF の構造変化を結晶レベルでの構造変化に伝搬し、さらにその結晶自体が構築しているマクロ構造の変化へと同期させる。PCP/MOF の構造変化は、これまでゲスト分子吸着のみで誘起されていたが、マクロ構造変化と同期させることで外部からの力学、すなわち応力を積極的に導入することが可能になる。分離材料や固体触媒の機能向上ではこれまで温度や圧力を独立変数として用いてきたが、これらと干渉しない新しい外場として応力を用いる新しい原理に基づいた空間機能を創出する。

本申請者はこれまでに、結晶サイズをメゾスコピック領域へダウンサイズすることによる新しい空間機能の発見、多孔性金属錯体のマクロ構造体構築など、多孔性金属錯体のマクロ構造体の合成・機能発現に関して世界に先駆けて研究を展開している。本申請課題では、これらの知見を用いて、分子構造とマクロ構造変化の協同性制御による新しい空間機能をもつ無機材料創出につなげる。

3. 研究の方法

3-1. 柔軟な構造変化を起こす結晶性多孔性金属錯体の微結晶をビルディングブロックとし、3次元超構造体(モノリス構造)を構築した。具体的には、 $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{MeOH})_2$ の組成を有する二次元多孔性金属錯体、さらにはその2次元構造を bpy で架橋し三次元多孔性金属錯体とした $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ の2種類をビルディングブロックとした (bdc = テレフタル酸、bpy = ピピリジン、MeOH = メタノール)。合成法としては、銅水酸化物を原料とし有機ポリマーとのコンボジット化を行うことで3次元モノリス構造を構築した。その後、配位レプリケーションという研究代表者が開発した、金属酸化物(水酸化物)のマクロ構造を維持したまま多孔性金属錯体に変換する方法により、上記2種類の $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{MeOH})_2$ 及び $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ の合成を行った。詳細な結果は、4-1の研究成果に記す。

3-2. マクロ構造として柔軟性を発現するために多孔性金属錯体のゲル化を目指す実験を行った。ここで、結晶性の多孔性金属錯体ではなく、金属錯体多面体(MOP)と呼ばれる内部空間を有する分子をビルディングブロックとして用い、ビスイミダゾール系の配位子で共重合することでMOPを含む新しい多孔性金属錯体の合成を行った。具体的には、ロジウムを中心金属に有する立方八面体構造である金属錯体多面体 $\{\text{Rh}_2(\text{C12-bdc})_2\}_{12}$ をビルディングブロックとし、ロジウムのアキシャルサイトを更にビスイミダゾール系配位子である bix で架橋することで、超分子重合を行い、新しいゲル状の多孔性金属錯体を合成した (C12-bdc = 5-ドデカキシーソフタル酸、bix = 1,4-ビス(イミダゾール-1-イルメチル)ベンゼン)。詳細な結果は、4-2の研究成果に記す。

4. 研究成果

4-1. 3-1に記述した方法により、ゲストの吸脱着に応答して構造を変化させる多孔性金属錯体のモノリス構造体の合成を行った(図1)。実際に合成したモノリス構造の写真(図2)からも、銅水酸化物から、 $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{MeOH})_2$ へと配位レプリケーションにより変換され、さらにピピリジンを経た固相反応により $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ への変換したことがわかる。走査型電子顕微鏡により、モノリス構造の局所構造を観測したところ、スムーズな銅水酸化物の表面構造から、プレート状の $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{MeOH})_2$ 結晶へと変換されていることがわかった。また、 $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ への変換の際にはプレート状の結晶形態は維持されており、この変換においては結晶の溶解 再結晶というプロセスではなく、固相反応が起こったことが示された。

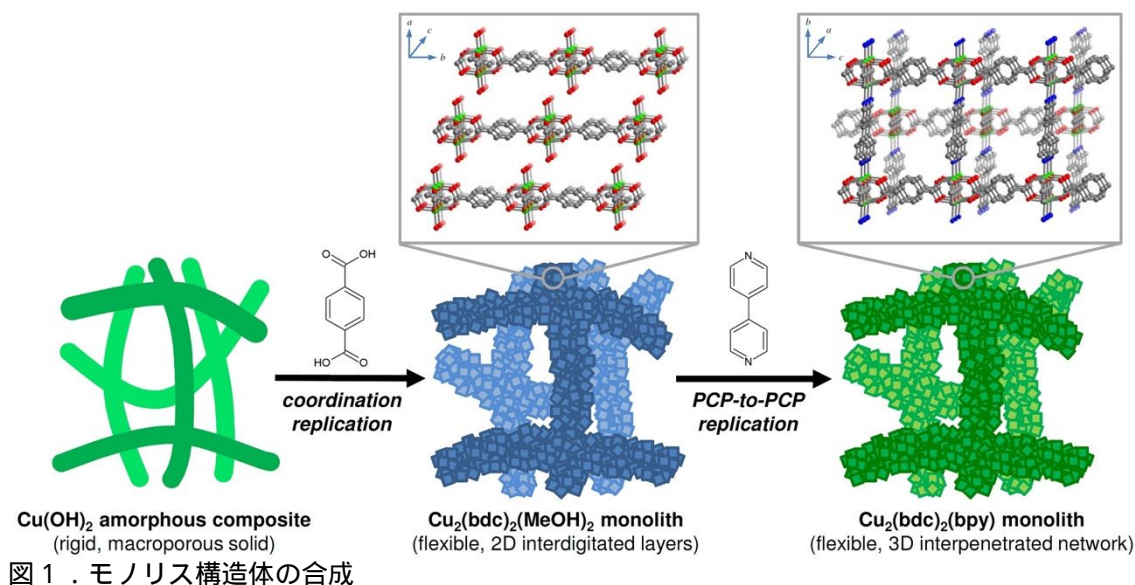


図1. モノリス構造体の合成

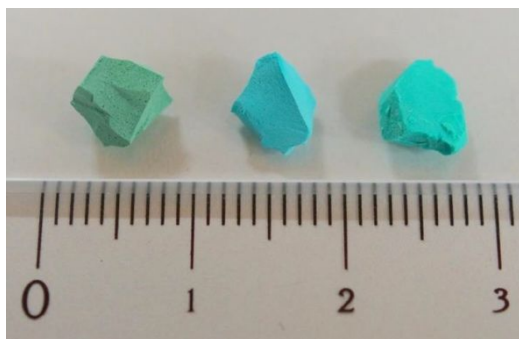


図2. モノリス構造のサンプル。左：銅水酸化物 ($\text{Cu}(\text{OH})_2$)、中： $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{MeOH})_2$ 、右： $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$

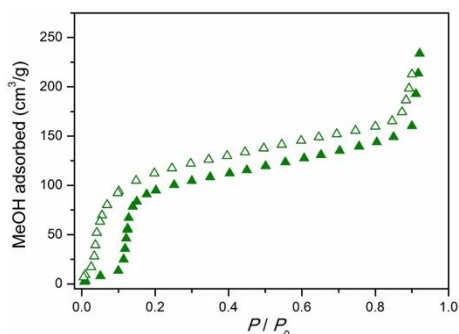


図3. $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ の298Kにおけるメタノール吸着等温線

$\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{MeOH})_2$ 、 $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ ともに、粉末状態ではメタノール蒸気の吸着により構造変化を起こすことを明らかにしている。本研究では、モノリス構造においてもその構造変化が維持されかを調べた。実際に、今回合成したモノリス構造のメタノール吸着実験を行ったところ、二次元構造である $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{MeOH})_2$ においては、構造変化は見られなかった。これは、バインダーである有機ポリマーが二次元層状構造の間に侵入し協同的な構造変化を阻害しているためであると考えられる。実際に粉末X線回折測定から一部アモルファス化していることが確認された。一方で、 $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ においては、粉末状態と同様の構造変化を伴ったメタノール吸着現象がゲートオープニングと共に観測された(図3)。これは $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpy})$ が有する三次元構造に由来していると考えられる。ここでは、柔軟な骨格を有する多孔性金属錯体を用いたモノリス超構造体の構築に成功し、その柔軟な構造変化は超構造体構築においても維持されることが明らかになった。本成果は、Chem. Sci. 2015, 6, 5938 において発表した。

4-2. 4-1に記述した方法により、立方八面体構造を有するMOPである $\{\text{Rh}_2(\text{C12-bdc})_2\}_{12}$ をbixで連結することにより超分子重合を行った。MOPに対しbixを徐々に加えていく熱力学的に安定な条件においては、重合反応は徐々に進行し最終的にはコロイド粒子を形成することがわかった。このコロイド粒子は、その滴下条件を変化させていくことで、数十ナノメートルから数百ナノメートルで粒子サイズを制御可能であることがわかった(図4)。また粉末X線回折測定の結果からも結晶性ではなくアモルファス状態であることがわかった。

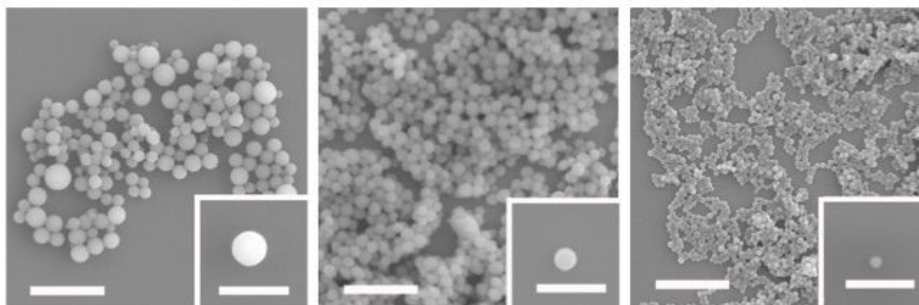
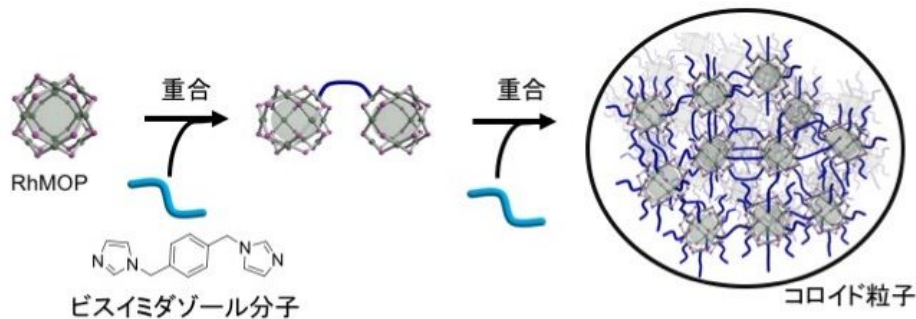


図4 . MOP の重合によるコロイド粒子の形成

次に、その反応条件を変化させ、bix 溶液に少量の MOP を滴下する実験を行ったところ、コロイド粒子がさらに連結しコロイドネットワークを形成し、コロイドゲルを与えることがわかった。これは、少量の MOP を滴下した際には、イミダゾール分子が連結ではなく単座配位で MOP に配位した $\{Rh_2(C12-bdc)_x(bix)\}_{12}$ 分子を速度論的に安定化した中間体分子として与えており、bix 分子が MOP 表面から脱離するにつれ重合が起こっていることが明らかになった。この反応においては粒子表面に反応性が高い bix 分子が過剰に存在していることから、コロイドが連結しネットワークを組み、ゲル状態になっていることが考えられる。このコロイドゲルは、超臨界二酸化炭素で溶媒を取り除くことでエアロゲル化することが可能であり、走査型電子顕微鏡で観察したところ、実際に粒子が連結したネットワーク構造が観測された(図5)。実際に合成されたゲルはレオロジー測定により、ゲル特有の力学的特性を有しており、力学的な外場をナノメートルオーダーの細孔へと連動させうる物質系が初めて達成された。本成果は、Nat. Commun. 2018, 9, 2506 において発表した。

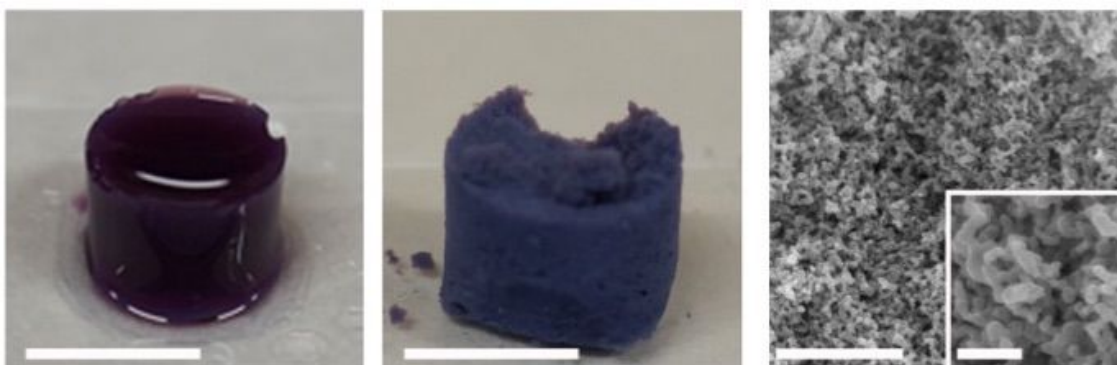


図5 . MOP を重合よる(左)コロイドゲル、(中)エアロゲル。(右)エアロゲルの走査型電子顕微鏡写真。コロイドネットワークが形成している。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

“Mesoscopic superstructures of flexible porous coordination polymers synthesized via coordination replication”

Kenji Sumida , Nirmalya Moitra , Julien Reboul , Shotaro Fukumoto , Kazuki Nakanishi , Kazuyoshi Kanamori , Shuhei Furukawa , Susumu Kitagawa

Chem. Sci. 2015, 6, 5938-5946.

DOI: 10.1039/C5SC02034D

“Structuralization of Ca²⁺-Based Metal-Organic Frameworks Prepared via Coordination Replication of Calcium Carbonate”

Kenji Sumida, Ming Hu, Shuhei Furukawa, Susumu Kitagawa

Inorg. Chem. 2016, 55, 3700-3705.

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b00397

“Sol-Gel Processing of Metal-Organic Frameworks”

Kenji Sumida, Kang Liang, Julien Reboul, Ilich A. Ibarra, Shuhei Furukawa, Paolo Falcaro
Chem. Mater. 2017, 29, 2626-2645.

DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b03934

“Self-assembly of metal-organic polyhedra into supramolecular polymers with intrinsic microporosity”

Arnau Carné-Sánchez, Gavin A. Craig, Patrick Larpent, Takashi Hirose, Masakazu Higuchi, Susumu Kitagawa, Kenji Matsuda, Kenji Urayama, Shuhei Furukawa

Nat. Commun. 2018, 9, 2506.

DOI:10.1038/s41467-018-04834-0

〔学会発表〕(計 18 件)

古川修平、ポーラス錯体を用いた生体膜機能の制御、日本膜学会第 37 年会(招待講演)、早稲田大学西早稲田キャンパス(東京都新宿区)、2015 年 05 月 14 日~ 2015 年 05 月 15 日

Shuhei Furukawa、Metal-organic frameworks towards gas biology applications、ICNM2015(招待講演)、台北市(台湾)、2015 年 06 月 23 日~ 2015 年 06 月 25 日

Shuhei Furukawa、Structuring of metal-organic frameworks towards functional extracellular scaffolds、Young Investigator Euro MOF Symposium(招待講演)、ベルリン(ドイツ)、2015 年 10 月 09 日~ 2015 年 10 月 10 日

Shuhei Furukawa、Metal-Organic Frameworks towards gas biology applications、EURO MOF2015、ポツダム(ドイツ)、2015 年 10 月 11 日~ 2015 年 10 月 14 日

Shuhei Furukawa、Metal-Organic Frameworks towards gas biology applications、10thChina-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds(招待講演)、福建省(中国)、2015 年 10 月 23 日~ 2015 年 10 月 26 日

Shuhei Furukawa、Metal-organic frameworks towards gas biology and therapeutic applications、Adelaide Nanomaterials Symposium(招待講演)、アデレード(オーストラリア)、2015 年 12 月 09 日~ 2015 年 12 月 09 日

LARPENT Patrick・古川修平・北川進、Dynamic structural transformations of coordination cage assemblages、PACIFICHEM 2015、ハワイ州(米国)、2015 年 12 月 15 日~ 2015 年 12 月 20 日

Shuhei Furukawa、Metal-Organic Frameworks towards gas biology applications、PACIFICHEM 2015、ハワイ州(米国)、2015 年 12 月 15 日~ 2015 年 12 月 20 日

LARPENT Patrick・古川修平・北川進、Dynamic structural transformation of porous metal-organic polyhedra assemblages、日本化学会第 96 春季年会、同志社大学京田辺キャンパス(京都府、京田辺市)、2016 年 03 月 24 日~ 2016 年 03 月 27 日

池村周也・金致源・CARNE Arnau・古川修平・北川進、多孔性配位高分子を用いた CO 放出材料の感光性制御、日本化学会第 96 春季年会、同志社大学京田辺キャンパス(京都府、京田辺市)、2016 年 03 月 24 日~ 2016 年 03 月 27 日

古川修平、錯体機動分子による人工膜チャンネル機能発現、日本化学会第 96 春季年会、同志社大学京田辺キャンパス(京都府、京田辺市)、2016 年 03 月 24 日~ 2016 年 03 月 27 日

Shuhei Furukawa、Coordination materials towards gas biology applications、42nd the International Conference on Coordination Chemistry(招待講演)、Brest, France、2016 年 07 月 07 日

Shuhei Furukawa、Photoactive metal-organic frameworks towards cell biology applications、9th Asian and Oceanian Photochemistry Conference(招待講演)、Singapore、2016 年 12 月 06 日

Shuhei Furukawa、Controlled release of bioactive molecules from metal-organic frameworks、Fundamentals and Applications of Advanced Porous Materials(招待講演)、Adelaide, Australia、2016 年 12 月 10 日

Shuhei Furukawa、Metal-organic frameworks towards gas biology and therapeutic applications、Catalan Institute of Nanoscience and Nanotechnology(招待講演)、Barcelona, Spain、2017 年 02 月 22 日

Shuhei Furukawa、Structuring of metal-organic frameworks at the mesoscale and their applications in cell biology、University of Granada(招待講演)、Granada, Spain、2017 年 02

月 24 日

Arnau Carne-Sanchez, Gavin Craig, Patrick Larpent, Susumu Kitagawa, Kenji Urayama, Shuhei Furukawa, Supramolecular coordination polymerization of metal-organic polyhedra, Gordon Research Conference "Self-Assembly & Supramolecular Chemistry", 2017 年

Shuhei Furukawa, Self-assembly of metal-organic polyhedra into supramolecular polymers with intrinsic microporosity, 2018 年

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：隅田健治

ローマ字氏名：SUMIDA Kenji

研究協力者氏名：ラルパン パトリック

ローマ字氏名：LARPENT Patrick

研究協力者氏名：池村周也

ローマ字氏名：IKEMURA Shuya

研究協力者氏名：カルネサンチェス アルナウ

ローマ字氏名：CARNE-SANCHEZ Arnau

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。