

令和元年6月5日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K14060

研究課題名(和文)多孔性分子結晶の面選択的接合を介した異方集積体ポーラス材料の創製

研究課題名(英文) Construction of anisotropic porous materials through face-selective conjugation of porous molecular crystals

研究代表者

田代 省平 (Tashiro, Shohei)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・准教授

研究者番号：80420230

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、一次元細孔を有する多孔性分子結晶metal-macrocycle framework (MMF)を面選択的に接合することにより、新たな異方集積体ポーラス材料を創製することを目指して研究を進めた。MMF結晶の面選択的な接合を実現するため、異種MMF結晶のエピタキシャル成長を介したコア-シェル型複合結晶を作成した。作成したコア-シェル型MMF結晶は、各種顕微分光法やX線光電子分光法によって分析を行うとともに、単結晶X線回折測定から単結晶性および一次元細孔構造が保たれていることも明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、多孔性配位高分子をはじめとする多孔性結晶が新たな機能性材料として注目を集めており、分子の貯蔵や輸送、混合物分離、触媒反応に向けて様々な研究が進められている。これら結晶材料のさらなる高機能化を実現するためには、複数の結晶が協同的に作用する集積体ポーラス材料を創製する必要がある。本研究で作成したコア-シェル型MMF結晶は、一次元細孔が面選択的に連結された複合構造を有することから、細孔間を介した異方的な物質輸送の実現や、異なる触媒基でヘテロ修飾された異種細孔によるタンデム反応場の構築が可能となり、MMFの高い分子配列能との相乗作用に基づく高機能ポーラス材料への展開が期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this research, we aimed at constructing new anisotropic porous materials through face-selective conjugation of porous molecular crystals, metal-macrocycle framework (MMF), with one-dimensional nano-channels. To achieve this purpose, we prepared core-shell type MMF crystals via the epitaxial growth process of two different MMF crystals. The resulting core-shell crystals were characterized by microscopic spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and single-crystal X-ray diffraction analysis to confirm the chemical component and the porous structure of core-shell MMF.

研究分野：超分子化学、錯体化学

キーワード：多孔性結晶 ポーラス材料 コア-シェル結晶

## 1. 研究開始当初の背景

近年、多孔性配位高分子 (Metal-Organic Framework (MOF) もしくは Porous Coordination Polymer (PCP)) をはじめとする多孔性結晶が新たな機能性材料として注目を集めており、分子の貯蔵や輸送、混合物分離、触媒反応に向けて様々な研究が進められている。一方で当研究室では、環状三核パラジウム錯体の自己集合により、ナノメートルサイズの内孔径をもつ多孔性分子結晶、環状錯体集積型フレームワーク (Metal-Macrocycle Framework (MMF)) が効率よく合成できることを以前に報告しており (*Journal of the American Chemical Society*, **2012**, *134*, 2461-2464) MMF 結晶内の一次元細孔を活用した分子の一次元配列化や (*Angewandte Chemie International Edition*, **2014**, *53*, 8310-8315) 種々の触媒反応 (*Chemical Communications*, **2016**, *52*, 7657-7660; *Journal of the American Chemical Society*, **2018**, *140*, 16610-16614) 分子配列過程の可視化 (*Nature Chemistry*, **2014**, *6*, 913-918) などへ

展開してきた (図 1)。そこで次のステップとして、MMF のさらなる高機能化を実現するためには、単一の結晶のみでなく、複数の結晶が協同的に作用する集積体ポラス材料を創製する必要があるが、そのためには MMF の一次元細孔を結晶間で面選択的に接合する必要があり、結晶の異方的な集積化が必要不可欠となる。

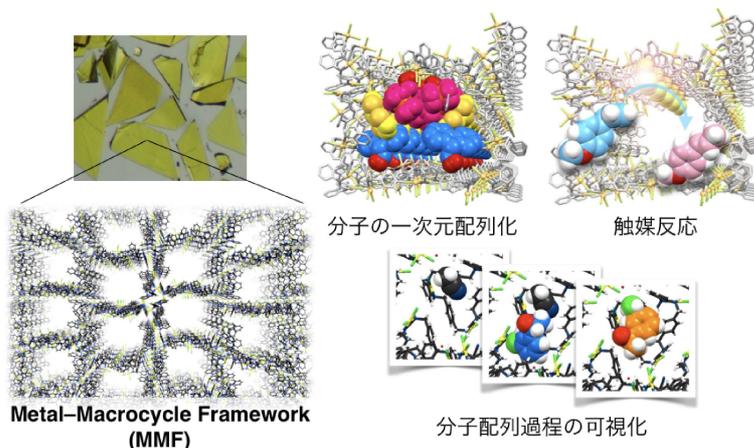


図 1. 環状錯体集積型多孔性結晶 MMF.

## 2. 研究の目的

そこで本研究では、前項で述べた一次元細孔を有する多孔性分子結晶 MMF を面選択的に接合することにより、新たな異方集積体ポラス材料を創製することを目的とした。例えば、MMF 結晶の(001)面を選択的に接合して結晶を異方集積化できれば、MMF の一次元細孔 (ナノチャンネル) を結晶間で接続することが可能となる (図 2a)。その結果、細孔間を介した異方的な物質輸送の実現や、異なる触媒基でヘテロ修飾された異種細孔間輸送を介したタンデム反応場の構築が可能となり、MMF の高い分子配列能との相乗作用に基づく高機能材料を創製できると考えられる。また、本研究課題によって得られる知見は、MMF だけでなく MOF などの汎用的な多孔性結晶における構造・機能設計に対しても指針をもたらすことが期待できる。

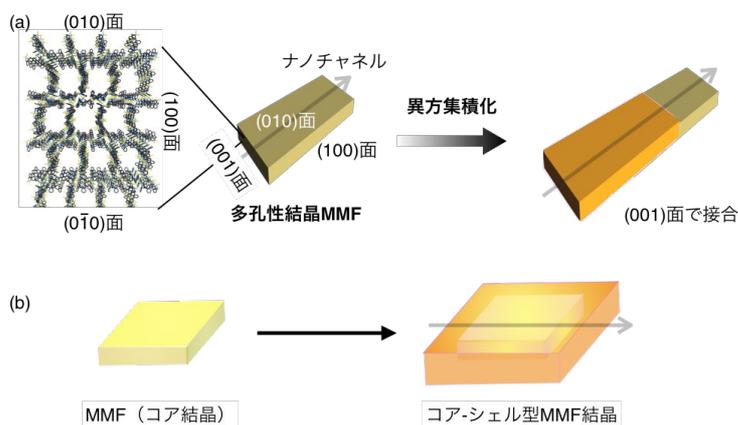


図 2. (a) MMF 結晶の面選択的接合による結晶の異方集積化 .

(b) コア-シェル型 MMF 結晶の作成 .

### 3. 研究の方法

面選択的接合による異方集積体ポーラス材料を創製するための方法として、本研究では異種 MMF 結晶のエピタキシャル成長を介したコア-シェル型複合結晶を作成することを考えた。MMF 種結晶を核として、格子定数がほとんど変わらない同形結晶をその周りに成長させることができれば、異種多孔性結晶を面選択的に接合することが可能となり、MMF の一次元細孔が連結された複合結晶を作成できると考えられる (図 2b)。

### 4. 研究成果

項目 3 の方法によって作成したコア-シェル型 MMF 結晶 (図 3) は、各種顕微分光法や X 線光電子分光法によって分析を行い、期待通りのコア-シェル型構造であることを確認した。また、得られたコア-シェル構造が元々の多孔性結晶構造を保っているかを調べるために、コア-シェル結晶を砕いてコア部、シェル部についてそれぞれ単結晶 X 線回折測定を行ったところ、各々の部位の単結晶性および一次元細孔構造が保たれていることも明らかとなった。さらに、色素分子の拡散過程を追跡することによって、コア部とシェル部の一次元細孔が接合していることが示唆された。これらの結果は、当初の目的通りに MMF 結晶を面選択的に接合できたことを示しており、得られたコア-シェル型 MMF 結晶は異方集積体ポーラス材料として機能することが期待できる。これらの成果は取りまとめたのち、学術誌へ論文投稿する予定である。



図 3. 作成したコア-シェル型 MMF 結晶の写真。

### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 8 件)

三井 伸也・Burke David・田代 省平・松下 信之・塩谷 光彦(口頭)「Functionalization of Pd(II)-macrocyclic-assembled core-shell porous crystals」日本化学会第 98 春季年会, 2018 年 3 月

三井 伸也・Burke David・田代 省平・松下 信之・塩谷 光彦(ポスター)「ハロゲン配位子が異なる同形の環状三核 Pd(II)錯体集積型多孔性結晶を用いたコア/シェル型複合結晶の合成と細孔ハイブリッド化」第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017, 2017 年 10 月

三井 伸也・田代 省平・Burke David・松下 信之・塩谷 光彦(ポスター)「環状 Pd<sup>II</sup>錯体集積型多孔性コア-シェル結晶の合成および細孔内への色素分子の包接挙動」錯体化学会第 67 回討論会, 2017 年 9 月

田代 省平(口頭)「環状多核金属錯体の自己組織化による多孔性機能材料の創製」錯体化学会第 67 回討論会, 2017 年 9 月

田代 省平(口頭)「Metallomacrocyclic-assembled Porous Crystal: Dissymmetric Chemical Modification for Designing Precise Nano-reactors」Japan-China Joint Interdisciplinary Symposium on Coordination-based Hybrid Materials, 2017 年 6 月

田代 省平(口頭)「超分子酵素を志向した環状錯体集積型多孔性結晶の機能化」第 17 回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム, 2017 年 6 月

三井 伸也・Burke David・田代 省平・松下 信之・塩谷 光彦(口頭)「Pd(II)マクロサイクル集積型多孔性結晶からなる異種ハロゲン含有コア-シェル結晶の作成」日本化学会第97春季年会, 2017年3月

田代 省平・米澤 拓孝・中田 光祐・塩谷 光彦(口頭)「環状らせん錯体集積型ポーラス結晶による精密反応場の構築」第65回高分子討論会, 2016年9月

〔図書〕(計 1 件)

塩谷 光彦・田代 省平「環状化合物からなる多孔性物質」**ナノ空間材料ハンドブック** 株式会社エヌ・ティー・エス, pp207-216 (2016).

〔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：<http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/~bioinorg/index.html>

## 6. 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：なし

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：塩谷 光彦, 三井 伸也, 松下 信之

ローマ字氏名：SHIONOYA Mitsuhiko, MITSUI Shinya, MATSUSHITA Nobuyuki

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。