

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02705

研究課題名(和文)トポロジカル結合からなる多孔性結晶と力学機能

研究課題名(英文) Porous crystals composed of topological bonds and their mechanical properties

研究代表者

佐藤 弘志 (Sato, Hiroshi)

国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・ユニットリーダー

研究者番号：20598586

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究を通じて、リング状分子が鎖状につながったカテナン分子と金属イオンを溶媒中で加熱することで、カテナン分子が配位結合によって3次元的に配列させた結晶を作製することに成功した。単結晶X線構造解析などの手法を用いてこの結晶の構造を調べたところ、結晶の90%以上がカテナン分子からできていること、多数の微小な穴が空いた構造をしていること、温度変化に伴って構造を変えることなどが分かった。さらに、外から力を加えると形が変わり、力を除くと元の形に戻ることから、結晶でありながらまるでゴムのような驚くべき性質を示すことも分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

今回得られた結晶は、二酸化炭素などのガス分子を内部に取り込むことがわかっており、CO₂吸着ならびに等温線において、ヒステリシスを示す。このことは、ガス分子吸着に伴い細孔構造が変化していることを示唆している。機械的な結合を持つパーツの設計を工夫することで、さらに小さな力で変形する結晶作製が可能と考える。将来的には、二酸化炭素のようなガス分子を効率良く取り込んだり放出したりできるスポンジのような結晶、多孔性材料の開発につながるものと期待する。特に、機械的な刺激で簡単に二酸化炭素を放出可能な材料開発を目指している。これにより、革新的な多孔性材料やヒートポンプとしての応用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Through this research, we succeeded in synthesizing crystals in which catenane molecules, mechanically interlocked macrocycles, are arranged three-dimensionally through the formation of coordination bonds with metal ions. The structures of these crystals were investigated using methods such as single-crystal X-ray structural analysis, and it was found that more than 90wt% of some crystals are made up of catenane molecules, that they have structures with pores, and that they change their structures with temperature change. Furthermore, it was found that the crystal changes its shape when force is applied from the outside and returns to its original shape when the force is removed, indicating that the crystal exhibits surprising rubber-like properties despite being a crystal.

研究分野：機能物性化学

キーワード：多孔性材料 結晶 トポロジカル結合 カテナン 力学特性

1. 研究開始当初の背景

2016年ノーベル化学賞の対象となった「分子機械」の構成要素である **mechanically-interlocked molecules (MIMs)** は、「知恵の輪」様の構造をしており、構成ユニット（リング状、棒状）間には、共有結合は形成されていない。そのため構成ユニット同士の相対位置が可変であることが特徴である。構成ユニットが並進、回転など高い運動性を示すため分子機械の構成要素としての応用が報告されてきた。このような結合は、「トポロジカル結合」と呼ばれている。代表的な幾何学構造を図1に示す。このようなトポロジーを有する分子群は、従来の化学結合の概念を変え、それら構造的特異性から広く研究がなされてきた。現在では極めて複雑な構造・トポロジーを有する分子群が合成可能となっている。このようなトポロジカル結合を有する分子の動的挙動に関する研究が盛んに行われてきたが、多くは溶液中での挙動観察や単分子レベルでの観察に留まっており、これらが「集合した際にどのような機械的挙動を示すか」については、長い間未開拓であった。一方、伊藤らは「ロタキサン」と呼ばれる構造を「動く架橋点」としてポリマー材料へと適用した。この先駆的研究を皮切りに、機能材料化、特に高分子材料への「トポロジカル結合」の適用が盛んになってきている。しかし、これまで報告された MIMs を基盤とする材料では、トポロジカル結合はアモルファスポリマー内部でランダムに配置されていた。一方、本研究代表者はこれまで様々な結晶性材料（金属-有機構造体 (MOF)）の合成ならびに特異構造に基づく機能発現に成功してきた。中でも、刺激に応じて構造を柔軟に変化させることで新たな機能を獲得する多孔体開発においては、機能発現の基本原則を結晶構造解析ならびに *in situ* 分析によって明らかにしてきた。これら従来研究においては、刺激（熱、光、ゲスト分子包接など）を用いて熱力学的に安定かつ構造的には堅い相を行き来させることで特異機能を生み出していた。構造変化する結晶を「柔らかい結晶」と呼び、研究を推進してきたが、これまで合成してきた結晶材料は機械的には柔らかくなく、従来の結晶材料の概念をある意味では踏襲してきた。研究を展開する中で申請者は、多孔性結晶の機械的特性と細孔機能の結びつきに興味をもち、例えば「破格の柔軟性を示す多孔性結晶はどうやったら実現可能か?」「指で押したら変形し、細孔機能を変化させることのできるスポンジのような、機械的刺激に柔軟に応答する多孔性結晶を作ることはいかないか?」と考えた。結晶でありながら、機械的刺激（応力印加）に対してその構造を変化させ、刺激を取り除いたときには元の構造を回復するような材料である。そこで注目したのが、上述の「トポロジカル結合」である。

2. 研究の目的 (図1)

本研究プロジェクトは、研究代表者が論文発表した研究内容に関連する多孔性結晶材料での知見に加え、「応力に柔軟に適応する」という、トポロジカル結合の特性を最大限活かすことで、本来相容れない「結晶性」と「適応性」を併せ持つ新材料の創出と学理の構築を目的としている。本研究プロジェクトで開発される予定の材料群について、力学特性のナノスケールからの解明およびその学理の体系化を通じ、「トポロジカル結合」の、物質を構成する「結合」としての真の潜在性を解き明かす。

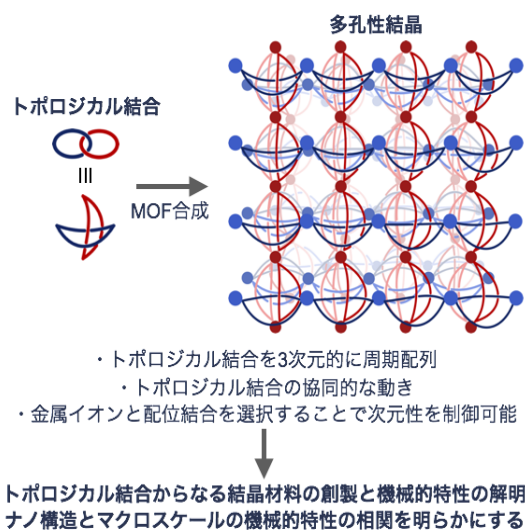


図1. 本研究の目的

3. 研究の方法

本研究計画では以下の3つの段階を経て、トポロジカル結合からなる多種多様な多孔性結晶を創成するとともにその機械的特性を明らかにする。

- (1) トポロジカル結合分子から成る多孔性結晶の合成
- (2) 多孔性結晶の機械的特性評価
- (3) 計算化学的アプローチによる機械的特性検証

4. 研究成果

(1) MOF 結晶合成

今回注目した[2]カテナンは2つのリング状分子が知恵の輪のように絡み合っている。分子内に複数のアミド基を有しており、アミド基同士は分子内水素結合を形成しているが、溶液中では2つのリング状分子は互いの位置を自由に変化させていることが確認されている。このようなカテナンを3次的に精密に配列させる (図2a) ため、MOF合成の手法に倣った修飾を[2]カテナンに施した。すなわち、カテナン1分子の4カ所 (1つのリングあたり2カ所) にカルボ

キシ基 (-CO₂H) を導入し (図 2b)、カルボキシ基と結合することが知られている金属イオンと反応させた。金属イオンとの組み合わせや合成条件を検討した結果、カテナン分子とコバルトイオン (Co²⁺) を溶媒中で加熱することにより緑色の単結晶試料を得ることに成功した (図 2c)。

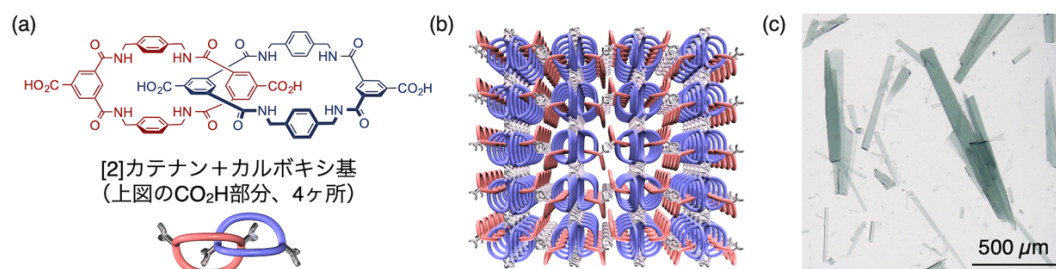


図 2. (a) [2]カテナン配位子の化学構造と模式図. (b) 金属イオン (Co²⁺) で連結され、3次元的に配列した[2]カテナン結晶の模式図. (c) 得られた単結晶試料の顕微鏡写真.

(2) MOF の結晶構造

単結晶 X 線構造解析より、カテナン分子と Co²⁺ は 1 : 2 の比率で反応していることがわかった。合成時にカルボキシ基 (-CO₂H) は脱プロトン化し、カルボキシレート (-CO₂⁻) へと変化する。カルボキシレートの数と Co²⁺ の価数を考えると、MOF 全体としては電気的に中性である。また、カテナン部分は結晶全体の重量の 90%以上を占める。より詳しい配列様式について説明する。カテナンが与えるすべてのカルボキシレートは Co²⁺ と配位結合を形成している。2つの Co²⁺ が 4つのカルボキシレートと結合することでパドルホイール型錯体と呼ばれる錯体構造を与えることが確認された。1つのカテナン分子は2つのリング状ユニットから形成されているが、各リングにはカルボキシレートが2つ存在する。2つのリング状ユニットを赤と青2色で色分けしてみる。各リング状ユニットには2つのカルボキシレートが存在し、別々の Co²⁺ と連結している。結果的に赤色のリング状ユニットが連結されることで1次元の鎖状構造を形成する (図 3a, 3b)。一方、赤色のリング状ユニットからなる1次元鎖状構造と直交方向に、青色のリング状ユニットが連結されて鎖状構造が形成される。さらにその鎖同士の交点にあたる箇所では、赤と青のリング同士は1つのカテナン分子を形成している。結果的に、すべてのカテナンが3次元的に精密配列し、結晶が構築されている (図 3c, 3d)。カテナンと Co²⁺ によって形成された3次元結晶では、細孔の存在が確認された。細孔は3次元的に連結しており、細孔径はおよそ 0.6 nm であり、空隙率はおよそ 50% (結晶の体積のおよそ半分が細孔) であった。これは、カルボキシ基を持たない、シンプルな[2]カテナンの結晶にはほとんど細孔が存在しないことと対照的である。

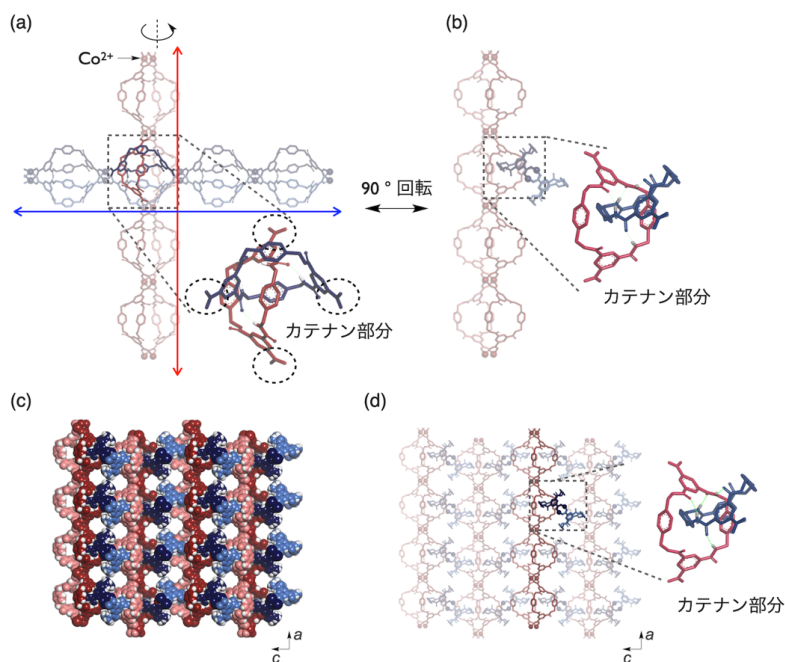
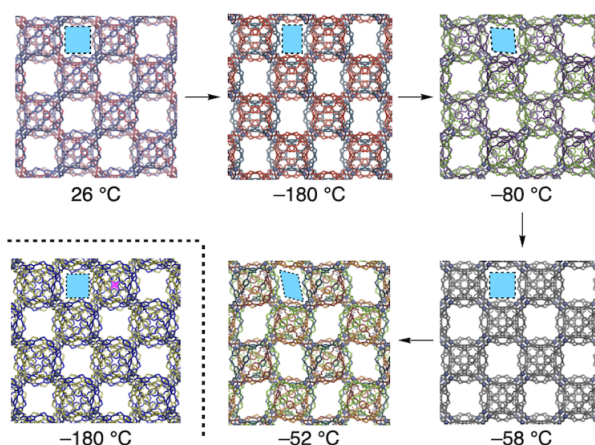


図 3. (a) 結晶構造から2本の1次元構造体を抜き出した図。2本の1次元構造体は直交しており、その交点で[2]カテナンが形成されている。点線の丸印は、金属イオン Co²⁺ と結合したカルボキシレートを示している。(b) (a) の構造を 90 度回転させた図。(c) 3次元的に配列した[2]カテナン結晶の空間充填モデル。(d) 3次元的に配列した[2]カテナン結晶のスティックモデル。

(3) MOF の構造柔軟性

次に、この結晶の特性を調べたところ、さまざまな環境変化に反応してその構造を変化させることが分かった。例えば、結晶中に存在する微細な穴に取り込まれた溶媒分子を加熱や真空処理によって取り除くと結晶は収縮するが、溶媒に浸すと再び膨らみ、元の構造に戻った。また、温度を変化させながら単結晶 X 線構造解析を行ったところ、この結晶は構造を柔軟に変化させることが分かった。例えば、図 4 は -180 °C から室温 (26 °C) の範囲で、結晶中の穴の形状が次々と変化していく様子を示している。



(4) MOF の力学的特性

さらに、結晶の力学的な特性について研究を進めた。これまで、カテナンが 3 次元的に配列した結晶の力学的な特性を調べた例はなかった。そこで、ナノインデンテーション測定 (図 5 a) により、結晶のヤング率を見積もった。ヤング率は、加えた力 (応力) に対して材料がどの程度変形 (ひずみ) するかを表す指標であり、ヤング率が小さな材料は応力に対して変形しやすいことを示している。測定の結果、既報の MOF 結晶の中で最も小さなヤング率 (溶媒中で 1.8 GPa) を示し、応力に対して非常に変形しやすいことが分かった (図 5b)。通常、ナノインデンテーション測定後には、試料表面に圧子の「跡」が残るが、今回の結晶ではそのような跡が全く残らない。ナノインデンテーション測定終了後、しばらくインターバルを開けて同一箇所に対して繰り返し測定を行った場合と、インターバルを開けず各測定終了後直ちに次の測定を開始した場合とで、力学特性にどのような変化が現れるか検討した。各試験の間で 10 分以上のインターバルを設けた場合、同一箇所を複数回押し込んだ際にほぼ同じヤング率が確認された。これは、結晶表面を数マイクロメートル押し込んでも測定後に圧痕が認められない、すなわち、結晶が表面形状を回復するとともに力学特性も回復することを示している。一方、インターバルを設けずに繰り返し試験を行うと、徐々に観測されるヤング率の値が大きくなることがわかった。これらの実験結果は、本材料がただ柔らかいだけでなく、弾性に富んでいることを明確に示している。また、細孔内部のゲスト分子の有無によって、ヤング率が変化することも見出した (溶媒中で 1.8 GPa、大気中で 6.3 GPa)。

図 4. 多孔性構造の温度依存性. 一粒の単結晶試料について、複数の測定温度にて X 線回折データを収集し、結晶構造解析を行った。各結晶構造の下に測定温度を記載している。細孔の形状 (ひとつの細孔に着目し、その形状を図中の点線四角で示している) が温度によって、正方形、長方形、菱形と変化する様子がわかる。左下の構造は、細孔内部のゲスト分子をエタノールにした場合。それ以外は細孔内部のゲスト分子は *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF)。

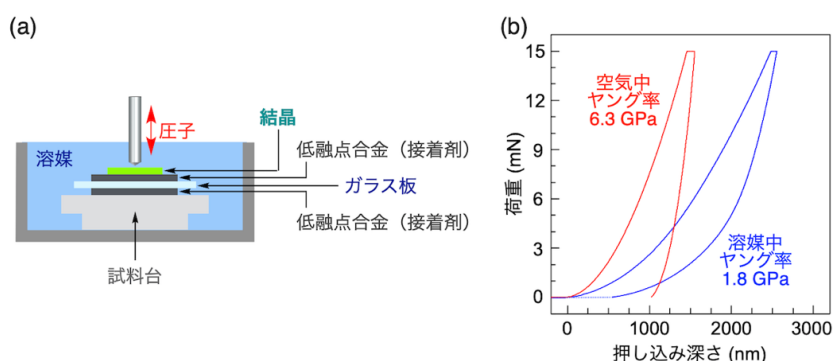


図 5. (a) ナノインデンテーション測定の概要. 溶媒中または空气中に静置した結晶に、ダイヤモンドの圧子を押し込む。(b) 結晶表面に加えた荷重 (縦軸) と圧子が押し込まれた深さ (横軸) を表したグラフ。溶媒中 (青) と空气中 (赤) で異なる特性が観測され、溶媒中の方が変形しやすいことが分かる。

(5) MOF 結晶の高圧下 (GPa オーダー) での挙動

ナノインデンテーション法からは、外から力を加えた際に結晶全体の構造が変化することに、[2]カテナンの構造変化が関係しているかどうかに関する情報は得られない。ナノインデンテーションのような機械的な押し込み試験とは異なるものの、結晶に構造変化を引き起こす手法としてダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧実験を行い、結晶構造変化にカテナンが及ぼす影

響を観測することに挑戦した。ダイヤモンドアンビルセルを用いることで、GPa オーダーの静水圧を発生させることが可能である (図 6a)。圧力を変化させながら X 線回折測定を行うことで、結晶格子のサイズ (結晶の繰り返し構造の大きさ) が変化するかどうかをまず評価した。すると結晶性を保った状態で、サイズが変化することがわかり、その変化量が結晶の *a* 軸 (または *b* 軸) 方向と *c* 軸方向で大きく異なることがわかった (図 6b)。さらに 0.5 GPa 付近までは単結晶性が十分保たれており、単結晶構造解析が可能な質の回折データの取得に成功した。構造解析結果の概要を図 6c に示す。常圧下での解析結果と比べて、晶系ならびに空間群に変化はなかった (正方晶系、空間群 $P4_122$)。カテナンのリング同士の相対位置が変化することで、*c* 軸方向の構造変化が実現されていることが明らかとなった。これは、多孔性結晶の全体構造変化とカテナンの局所構造変化がリンクしていることを直接示す重要な知見である。また、1 GPa 程度までは結晶性が保たれ、可逆的な変化を示すことも明らかとなった。結晶格子のサイズに大きな変化が見られる 0.6 GPa 付近を境に結晶の色が大きく変化 (低圧: 緑色 → 高圧: ピンク色) することも観察された。

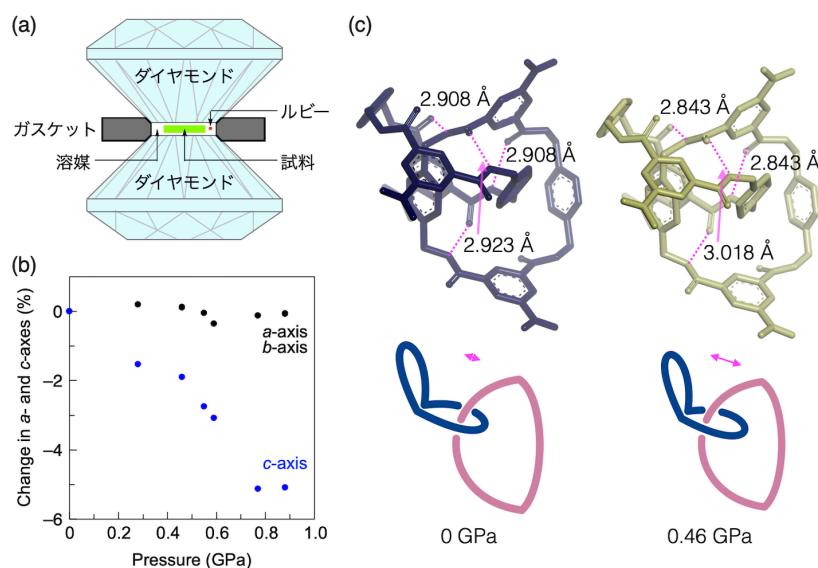


図 6. (a) ダイヤモンドアンビルセル中で結晶に高圧を印加する方法。単結晶試料を溶媒と一緒にダイヤモンドに挟み込み、図の上下方向から圧力を印加する。同封したルビーの蛍光波長変化からセル中の圧力を観測することが可能。(b) 圧力印加時 (0~0.88 GPa) の結晶学的パラメーターの変化。(c) 単結晶 X 線構造解析により得られた結晶構造 (左: 大気圧下、右: 0.46 GPa 下)。図中の点線と数値はそれぞれ水素結合と水素結合距離を示している。圧力印加によって、カテナンを構成するリング同士の位置関係が変化することが確認された。

今回得られた結晶は、二酸化炭素などのガス分子を内部に取り込むことがわかっており、 CO_2 吸着ならびに等温線において、ヒステリシスを示す。このことは、ガス分子吸着に伴い細孔構造が変化していることを示唆している。機械的な結合を持つパーツの設計を工夫することで、さらに小さな力で変形する結晶作製が可能と考える。将来的には、二酸化炭素のようなガス分子を効率良く取り込んだり放出したりできるスポンジのような結晶、多孔性材料の開発につながるものと期待する。特に、機械的な刺激で簡便に二酸化炭素を放出可能な材料開発を目指している。これにより、革新的な多孔性材料やヒートポンプとしての応用が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Meng Wenjing, Kondo Shun, Ito Takuji, Komatsu Kazuki, Pirillo Jenny, Hijikata Yuh, Ikuhara Yuichi, Aida Takuzo, Sato Hiroshi	4. 巻 598
2. 論文標題 An elastic metal-organic crystal with a densely catenated backbone	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature	6. 最初と最後の頁 298 ~ 303
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41586-021-03880-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Brigitte A. G. Lamers, Martin H. C. van Son, Freek V. de Graaf, Bart W. L. van den Bersselaar, Bas F. M. de Waal, Kazuki Komatsu, Hiroshi Sato, Takuzo Aida, Jose Augusto Berrocal, Anja R. A. Palmans, Ghislaine Vantomme, Stefan C. J. Meskersg, E. W. Meijer	4. 巻 9
2. 論文標題 Tuning the donor-acceptor interactions in phase-segregated block molecules	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 MATERIALS HORIZONS	6. 最初と最後の頁 294-302
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1mh01141c	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Wenjing Meng, Shun Kondo, Takuji Ito, Kazuki Komatsu, Jenny Pirillo, Yuh Hijikata, Yuichi Ikuhara, Takuzo Aida, Hiroshi Sato	4. 巻 598
2. 論文標題 An elastic metal-organic crystal with a densely catenated backbone	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 NATURE	6. 最初と最後の頁 298-303
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41586-021-03880-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Hubiao Huang, Hiroshi Sato, Jenny Pirillo, Yuh Hijikata, Yong Sheng Zhao, Stephen Z. D. Cheng, Takuzo Aida	4. 巻 143
2. 論文標題 Accumulated Lattice Strain as an Internal Trigger for Spontaneous Pathway Selection	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY	6. 最初と最後の頁 15319-15325
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c06854	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Hiroshi Sato
2. 発表標題 [2]Catenane-Base Porous Crystal
3. 学会等名 The 101st CSJ Annual Meeting
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Zhiyi Chen, Hiroshi Sato, Takuzo Aida
2. 発表標題 Photochemically Crushable and Regenerative Metal-Organic Framework
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hiroshi Sato
2. 発表標題 Shape-shifting porous crystals
3. 学会等名 The 1st Kyoto Advanced Porous Science (KAPS) Symposium -A new discovery in confined space (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Bohan Cheng, Hiroshi sato
2. 発表標題 Shape-persistent porous crystals formed by flexible [2]catenanes
3. 学会等名 The 103rd CSJ Annual Meeting (2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hiroshi Sato
2. 発表標題 Stimuli-responsive porous metal-organic crystals
3. 学会等名 19th Korea-Japan Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiroshi Sato
2. 発表標題 [2]Catenane-based flexible porous crystals
3. 学会等名 MOF2022: 8th International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiroshi Sato
2. 発表標題 Stimuli-responsive porous metal-organic crystals
3. 学会等名 ACCC8: 8th Asian Conference on Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------