

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 16 日現在

機関番号：14301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2014～2015

課題番号：26888010

研究課題名(和文)多孔性配位高分子とポリマーの分子的複合化で実現するチャンネル型ガス分離膜の創製

研究課題名(英文) Channel-Type Gas Separation Membrane Realized by Molecular Hybridization of PCP and Organic Polymers

研究代表者

細野 暢彦 (Hosono, Nobuhiko)

京都大学・物質-細胞統合システム拠点・助教

研究者番号：00612160

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,900,000円

研究成果の概要(和文)：細胞膜に存在する膜貫通タンパク質のイオン分離機構に着想を得て、本課題では多孔性配位高分子(PCP)をチャンネルに見立てたガス分離膜の開発を行った。PCPと高分子の複合化手法を検討する過程で、PCPの分子状類縁体である中空ケージ錯体「有機-金属多面体(MOP)」の表面から高分子をグラフト重合する手法を見出した。得られた高分子グラフトMOPをフィルム化し、ガス透過性を評価したところ、フィルムは二酸化炭素を選択的に透過させることがわかった。ガス透過機構については今後調査する必要があるが、MOPの空隙をチャンネルとして気体分子が移動、分離されるチャンネル型ガス分離膜のモデルに相応しい材料設計を提案できた。

研究成果の概要(英文)：Porous coordination polymers (PCPs) and metal-organic frameworks (MOFs) have received considerable attention as new classes of porous materials. However, the formation of malleable materials from PCPs or MOFs is generally difficult because of their crystalline nature. Metal-organic polyhedra (MOP) is a cage-like discrete analogue of PCP/MOFs, which is formed via self-assembly between organic ligands and metal ions. In this project, we have newly developed polymer-grafted MOPs. The polymer-grafted MOPs was highly processable by solution process, and formed smooth membrane film which showed moderate separation capability of carbon dioxide over nitrogen. This polymer-grafted MOP can be used for novel gas separation membrane that has porous MOP core as a molecular recognition channel.

研究分野：高分子材料化学

キーワード：多孔性配位高分子 有機-金属多面体 ガス分離膜 グラフト重合 中空錯体

1. 研究開始当初の背景

深刻な環境・エネルギー問題の解決の糸口を探るべく、世界中の科学者・技術者がしのぎを削って研究を急いでいる分野に「ガスの分離技術」があげられる。現在でも大型プラントでは加熱/冷却、加圧/減圧といった高負荷型のガス分離設備が稼働している一方で、エネルギーをオンサイト(自家)で生み出す技術も進歩し、より一般的かつ日常的な利用を指向した普及型ガス分離システムの重要性が認識されつつある。このような背景から、低エネルギー・低コストでガス分離を実現する「膜」に今注目が集まっている。

高分子膜を利用したガス分離は古くから研究されており、窒素/酸素の分離などでは一部の製品が普及し、稼働している。しかしながら、これらは高分子自体のガス透過性に依存した性能を持ち、分離可能なガス種も非常に限られている。すなわち、機能デザインが容易ではなく、特に難しいガス種の分離(例えば CO/N₂, C₂H₂/CO₂)などを指向した場合には歯が立たない。

一方、ゼオライトや活性炭に代表される多孔性材料は、分離、吸蔵、触媒といった実用的用途で古くから研究がなされてきた。近年、有機配位子と金属イオンが自己組織化的に集積し、三次元の結晶性格子を構築することで組み上がる多孔性配位高分子: PCP (もしくは金属-有機構造体: MOF)が次世代のガス分離材料として注目を集めている。PCP はその格子構造に均一な細孔(直径数ナノメートル)をもち、そこへ気体分子を吸着させ取り込むことができる。さらに、一部の PCP は、ガス吸着に伴い結晶格子が変形する「ソフトな」挙動を見せる。この結晶格子の変形はガス種選択的に起こり、通常、ある一定の圧力以上になると急激に格子が変形(開孔)し吸着が起こる。これは「ゲート型吸着」と呼ばれている。

本研究課題では、この「ゲート型吸着」の機構に着目し、PCP を一種のチャンネルゲートとして利用するという極めて独創的な発想で、ある特定のガス種を選択的に透過させるメンブレンフィルムの開発に挑戦する。具体的には、PCP 微結晶と汎用ポリマーの分子的複合化手法を開発し、得られた複合材料を既存の高分子成形加工技術により膜化する。

2. 研究の目的

生体の細胞膜に存在する膜貫通タンパク質(イオンチャンネル)は、ある特定のイオンに対してのみゲートを開き、膜を通過させる。すなわち、チャンネルを介してイオン種を「分離」している。この機構に着想を得て、本課題ではこれまでにない斬新な機構でガス分離を達成する、「チャンネル型ガス分離膜」の開発を目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、PCP とポリマーの分子的複合

化により PCP チャンネルを有した高選択性ガス分離高分子膜の開発を目的とし、以下の具体的課題に挑戦する。

- (1) PCP 結晶表面を開始点とする高分子重合法の開発
- (2) PCP/ポリマー複合体の成形加工法の検討

4. 研究成果

上記それぞれの具体的課題について、研究成果を以下にまとめる。

- (1) PCP 結晶表面を開始点とする高分子重合法の開発

これまでも PCP とポリマー素材を単純に混合し、ガス分離膜とした例が多数報告されている(総説 *Dalton Trans.* 2012, 41, 14003)。その場合、ポリマー担体が PCP の細孔を塞いでしまうという問題点がある。この問題を回避するため、ポリイミドなどのガス透過性ポリマーが利用されているが、ポリマー担体自体の気体透過性が PCP の発揮するガス種選択性を打ち消してしまい、思うような成果につながっていない。また、単純な混合体では PCP とポリマー担体との化学的結合が存在しないため、PCP の含有率を上げると材料としての強度が著しく低下するという欠点がある(総説 *Chem. Rev.* 2012, 112, 869)。そこで、本研究では PCP とポリマーの分子的複合化というアプローチを試みた。

まず、PCP 結晶表面に重合開始官能基を修飾し、そこを起点としてリビング重合を行うことでブラシ状のコロナを持つ PCP 微結晶(直径数十ナノメートル)の合成に挑戦した。しかし、コアとなる PCP の選択、および修飾する重合官能基および種々の重合法(ATRP 法、RAFT 法など)を検討したところ、PCP 結晶表面が非常に動的(配位子交換が速い)であるため、安定に重合開始官能基を修飾することが難しいことがわかった。そこで、本研究ではコアの対象を PCP から有機-金属多面体(Metal-Organic Polyhedra: MOP)に切り替え、MOP の表面から高分子を重合することに注力した。この中空ケージ錯体の表面から高分子を重合することで、本研究課題の目指す成形加工可能な多孔性材料が創出できると考えた。

有機金属多面体(Metal-Organic Polyhedra: MOP)は、有機配位子と金属イオンが錯形成することで自己組織化的に構築されるケージ状化合物である。MOP は内部に数オングストロームから数ナノメートルの空隙をもち、言わば PCP の細孔構造の最小構造単位とも呼べる構造を持つ。その内部空間に様々な有機分子や気体分子を取り込むことが可能であることから、超分子ホストとしてだけでなく、気体分離・吸着材料としての利用も広く検討されてきている。ここでは新たに重合開始点を備えた有機配位子をデザインし、表面からのグラフト重合が可能な MOP を合成した。

本 MOP と高分子の複合化に関する検討の結果、RAFT 法によるグラフト重合反応を用いて、MOP の表面から精密に高分子鎖を伸長させることに成功した。本手法に関して、特許出願 3 件(うち、国際特許出願 1 件)、学会発表 6 件をおこなった。

(2) 高分子グラフト MOP の成形加工法の検討

MOP は PCP 同様、一般的には溶媒に溶けにくく、熱可塑性も持たないため加工が難しいが、本研究により得られた高分子グラフト MOP はトルエンやクロロホルムといった汎用溶媒に溶け、溶液キャスト法やホットプレス法により容易にフィルムに加工することができた。さらなる検討の結果、モノマー、および MOP へ付与する重合開始官能基を適宜選択することで、重合する高分子種(ポリアクリレート、ポリスチレンなど)を任意に変えることができることがわかった。

原子間力顕微鏡(AFM)観察から、高分子グラフト MOP の単分子像が明らかとなり、乾燥状態においてもコアのケージ構造が保たれていることがわかった。また、バルク状態では個々の高分子グラフト MOP が均等な距離を保って密にパッキングした構造をとっていることが明らかとなった。

(3) ガス分離膜としての機能性評価

これまでも、PCP/MOF 結晶などを高分子マトリクスへと分散させ練り込んだ有機無機コンポジットは多く報告されており、現在ではこれをフィルム化することで得るメンブレン(Mixed-Matrix Membrane: MMM と呼ばれる)をガスや小分子の分離などに応用する研究が主流となりつつある。

PCP/MOF 微結晶を担体とする MMM は通常、ポリマー溶液中に結晶を分散させた溶液をキャストすることによってメンブレンフィルムとする。マトリクスにはガス透過性の優れたポリイミドなどが多く用いられているが、担体とマトリクスの間には化学的な結合がないため、溶媒の乾燥過程で担体とマトリクス間に空隙ができ、ガス分子などの分離性能が低下するという問題点がある。

一方、本研究で得られた高分子グラフト型 MOP は、それ単体で溶液加工、熱加工が可能な多孔性素材として機能する可能性があり、上記の MMM に潜在する「異種混合物」という点に起因する問題を克服した新しいガス分離膜を創製できるかもしれない。実際、得られた高分子グラフト MOP をキャスト法によりフィルムとし、二酸化炭素および窒素の透過性試験をおこなったところ、フィルムは二酸化炭素を選択的に透過させることがわかった。しかし、現段階ではその透過率(単位時間あたりの透過量)は低く、さらなる改善が必要である。具体的には、グラフトする高分子の長さ、および種類の検討により改善が可能であると考えられる。

気体分子の透過メカニズムについては今

後詳細に調査する必要があるが、MOP の空隙をチャンネルとして気体分子が移動、分離される「チャンネル型ガス分離膜」のモデルに相応しい材料設計を提案できたと考えている。

(4) 研究成果のまとめ

本研究により、PCP の分子状類縁体である MOP 表面から種々の高分子をグラフト重合する手法を開発した。得られた高分子グラフト MOP は、内部に細孔構造を有する化合物でありながら、様々な有機溶媒に可溶であり、かつ熱可塑性を持つ材料であることがわかった。これは、従来の MMM の問題点を克服した次世代の多孔性膜素材の創製に繋がる成果である。今後、高分子グラフト MOP の細孔サイズ、比表面積の詳細な評価を行い、さらにグラフト高分子の長さ、および種類を検討することで、ガス分離膜としての性能向上を図る予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 5 件)

N. Hosono, A. M. Kushner, J. Chung, A. R. A. Palmans, Z. Guan, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6880-6888.

D. Kusano, R. Ohshima, N. Hosono, K. Totani, T. Watanabe, *Polymer* **2014**, *55*, 5648-5655.

N. Hosono, A. R. A. Palmans, E. W. Meijer, *Chem. Commun.* **2014**, *9*, 7990-7993.

N. Hosono, P. J. M. Stals, A. R. A. Palmans, E. W. Meijer, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 1099-1107.

N. Yoshihara, N. Hosono, R. Ohshima, K. Totani, T. Watanabe, *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, *215*, 988-997.

[学会発表](計 6 件)

細野 暢彦、松田 亮太郎、北川 進、「ポリマーグラフト有機金属多面体」、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 26 日～2015 年 3 月 29 日(日本大学理工学部船橋キャンパス)

Nobuhiko HOSONO, Ryotaro MATSUDA, Susumu KITAGAWA, 「Star Polymer with Metal-Organic Polyhedral Core」、錯体化学会第 65 会討論会、2015 年 9 月 21 日～2015 年 9 月 23 日(奈良女子大学)

Nobuhiko HOSONO, Ryotaro MATSUDA,

Susumu KITAGAWA, 「Polymer Grafting from Metal-Organic Polyhedra」, 2015 International Conference on Nanospace Materials(国際学会), 2015年6月23日～2015年6月25日(National Taiwan University, Taiwan)

Nobuhiko HOSONO, Ryotaro MATSUDA, Susumu KITAGAWA, 「Polymer Grafted Porous Coordination Nanocages」, Pacifichem2015(国際学会), 2015年12月15日～2015年12月20日(Hawaii Convention Center, USA)

細野 暢彦、松田 亮太郎、北川 進、「配位星形高分子の合成と機能展開」、日本化学会第96春季年会、2016年3月24日～2016年3月27日(同志社大学京田辺キャンパス)(優秀講演賞(産業)受賞)

Nobuhiko HOSONO, 「A Versatile Route to Functional Star Polymers Facilitated by Coordination-Driven Self-Assembly」、日本化学会第96春季年会(招待講演)、2016年3月24日～2016年3月27日(同志社大学京田辺キャンパス)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計3件)

名称：単孔性又は多孔性配位高分子
発明者：北川 進、松田 亮太郎、細野 暢彦
権利者：国立大学法人京都大学
種類：特許
番号：2015-047768
出願年月日：2015年3月10日
国内外の別：国内

名称：スターポリマー
発明者：北川 進、細野 暢彦
権利者：国立大学法人京都大学
種類：特許
番号：2015-243639
出願年月日：2015年12月14日
国内外の別：国内

名称：配位子化合物、並びにそれを用いた単孔性若しくは多孔性配位高分子
発明者：北川 進、細野 暢彦
権利者：国立大学法人京都大学
種類：特許
番号：PCT/JP2016/57669
出願年月日：2016年3月10日
国内外の別：外国

取得状況(計0件)

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.nhosono.com>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

細野 暢彦 (HOSONO, Nobuhiko)
京都大学・物質-細胞統合システム拠点・特定助教
研究者番号：00612160