

令和元年6月13日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H06032

研究課題名(和文) 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

研究課題名(英文) Creation of light and adsorption energy transformation materials utilizing dynamic properties of the metal complex nanopores

研究代表者

松田 亮太郎 (Matsuda, Ryotaro)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：00402959

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,100,000円

研究成果の概要(和文)：金属と有機配位子からなる多孔性配位高分子(PCP)を基盤とした、光による分子吸着が可能な多孔性材料の開発と機能探索を行った。その結果、光によって構造変換を誘起し、それに基づく吸着機能の制御が可能な新しい物質の開発に成功した。また、光刺激でカルベンなどの非常に活性な化学種をナノ空間内に発生させることが可能な新しい物質も合成した。これらの物質は発生させた活性種とゲスト分子との相互作用によって選択的な分子吸着が可能である事がわかった。本研究により、圧力や温度だけでなく光によって分子吸着を実現するナノ空間材料の設計が可能であることを示すことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分子や物質の分離操作には大量のエネルギーが消費されており、分子分離を効率化する材料や、プロセスの開発は、産業の省エネルギー化に大きく貢献するものです。多孔性材料は小分子の吸着分離が可能な機能性物質として、私たちの身の回りで広く用いられています。従って、新しい多孔性材料を開発し、新しい分子分離機能の開拓を行うことは、省エネルギー社会の実現のために非常に重要なものといえます。分子吸着は従来、温度や圧力を操作して行うものでしたが、本研究では光に着目し、光で分子の吸着を行う物質の開発に成功しました。本物質で新しい分子分離システムの構築が可能なものと期待されます。

研究成果の概要(英文)：We performed a creation and exploration of porous materials that can adsorb molecules by light energy based on porous coordination polymers (PCP) composed of metal ions and organic ligands. We have succeeded to obtain new compounds that could transform their structure by the light stimulation, and their adsorption functions were able to be controlled as well. In addition, we synthesized new materials in which highly active species such as carbenes could be generated in the nanospace by light stimulation. It was found that these materials could selectively adsorb molecules owing to the interaction between the active species and guest molecules. Consequently, we found that it is possible to design nanospace-materials that adsorb molecules by light as well as the operation of temperature or pressure.

研究分野：錯体化学

キーワード：ナノ空間 多孔性材料 金属錯体 配位高分子 吸着 光反応

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

活性炭やゼオライト等の多孔性物質は、固体内部にナノ空間を有し、触媒や分子吸着材として古くから身の回りで利用されている機能性物質である。一般にミクロ孔に分類される 2nm 未満の細孔は、上下左右の細孔表面からのエネルギーポテンシャルの重なり合いで - 2000K を超える高エネルギーポテンシャル空間を形成する。代表的なミクロ孔物質である活性炭は炭素のみが構成元素であるにも関わらず、窒素等の単純な分子でも 10 ~ 40kJ/mol もの強いエネルギーで細孔内に捕捉する事が可能である。また、ミクロ孔物質はこのような空間を高密度に有し (*Nature* 436, 238-241 (2005))、有害物質等を大量に吸着除去する材料として広く利用されている。一方、高エネルギーポテンシャル空間への分子吸脱着には、巨大な熱エネルギー移動が伴うので、エネルギー変換デバイスとしても非常に有用と考えられるが、この視点に立った研究は非常に限定的であり、ゼオライトへの水吸脱着に伴う熱移動を利用したヒートポンプ等に限られている。多孔性物質の 1 種である多孔性配位高分子 (PCP) は構成単位の有機分子や金属イオンを選択して、ナノ空間を自在に設計できることから、新しい機能性ナノ空間物質として大きく期待されてきた。PCP の機能開拓の研究のほとんどは、吸着・分離・触媒等「物質」の移動や変換に関するものであり、新しい多孔性物質である PCP においても、エネルギー変換材料としての研究はほとんどなかった。金属イオンと有機分子によって構築される PCP は下記の独特の特徴を併せ持つことから、分子吸着材料としてだけでなく、エネルギー変換材料としても大きなポテンシャルを有すると考えられた。

### 2. 研究の目的

本申請者は多孔性配位高分子による物質の「吸着・分離・反応」機能とエネルギーの「貯蔵・移動・変換」機能とを統合し、新しい「物質 エネルギー統合科学」を体系化することができれば、分子変換化学およびエネルギー変換化学において革新的な発展をもたらすと考えた。本研究課題では「物質 エネルギー統合科学」の全体構想の中の具体的基幹ターゲットである、「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」をテーマに掲げ、これまでにないエネルギー変換物質を基盤とした新しい学問領域を拓くとともに、本物質による新たなイノベーションを創出し、ひいては人類のエネルギー環境および地球環境の向上に資する科学的成果を挙げることを研究のねらいである。

本研究課題の鍵物質は動的特性を有する PCP (動的 PCP) である。動的 PCP の物質合成研究は次の 3 つのフェーズに分けて考えられる。

フェーズ 1: ゲスト分子応答型動的 PCP の開発:

これまでに多くの柔軟な動的 PCP が合成されてきており、それらは、ある特定のゲスト分圧になるとフレームワークのグローバルな構造変化を伴って、非線形にゲスト分子を取り込む性質を有している。本申請者は動的構造特性の起源は金属イオンまわりの配位結合様式の変化、有機配位子の回転、ネットワークのずれ等であることを詳細に明らかにし、動的構造の設計を高度に行うことができる。 (*Science*, 343, 167 (2014), *J. Am. Chem. Soc.* 131, 12792 (2009))

フェーズ 2: 光応答型動的 PCP の開発 (右図):

光刺激によって構造変化が誘起できれば、単なる吸着材料としてだけでなく、光応答する新しい無機固体物質として、触媒化学やエネルギー変換化学へ展開する第一歩となる意義がある。本申請者はこれまでに PCP のナノ空間のローカルな構造を光で不可逆的に変化させ、細孔表面を化学的に変化させることに世界で初めて成功している。 (*Nature Mater.* 9, 661 (2010), *Chem. Commun.* 48, 7919 (2012))

フェーズ 3: 光照射による構造変化を介したゲスト吸脱着可能な PCP の開発:

ここでは光エネルギーを構造変化へ利用するだけでなく、その変化をゲスト分子の吸脱着現象へ結合する。そのためには、光エネルギーによるローカルな構造変化をグローバルな空間構造変化へと導く仕組みが必要で、光応答性部位を単にフレームワークに導入するだけでなく、(空間)構造変化前後でのフレームワークの構造エネルギーを考慮し、光による化学変化エネルギー、構造変化エネルギー、吸着エネルギーが同じオーダーになるように PCP のフレームワークとナノ空間の設計を行い、光エネルギーを吸脱着エネルギーへと変換可能な PCP の開発を行う。

以上のフェーズを考慮し、本研究課題ではフェーズ 1 および 2 における動的 PCP 及び光応答 PCP の知見をもとに、フェーズ 3 の課題に取り組み、目的の錯体ナノ空間の動的特性を利用した吸着・光エネルギー変換物質を実現し、多孔性固体化学の新しい領域を拓く事を目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究課題を実現するために下記の A、B、C の課題を計画的に取り組んだ

課題 (A) 光反応性配位子を用いた動的多孔性金属錯体の合成

課題 (B) 光応答型動的構造変化特性および光応答型吸着特性の評価

課題 (C) 光による吸着挙動の制御

課題 (A): 光反応として配位子の 2 重結合部位での[2+2]付加環化反応を用いたため、スチリルピリジン配位子として利用することとした。また、光透過性を考慮し、無色の結晶を与える d10 遷移金属イオンである  $Zn^{2+}$  イオンを用いることとした。動的特性を与える錯体として知られるに 2 次元シート構造を基本骨格として考えた。光環化反応によってフレームワークを大きく変形させ、内部空間容積を変化させられるように設計した。さらに光によって吸着を実現する活性サイトの導入も試みた。

課題 (B): 動的 PCP の光応答構造特性を評価するために、X 線回折測定によって照射前後でのフレームワーク及び空間構造の変化を詳細に明らかにする。ゲスト分子に依存した光応答特性を明らかにするため、様々なゲスト分子吸着下での光応答性を検討した。

課題 (C): 照射によって空間構造が変化し、ゲスト分子吸着が可能な物質に関して測定を行い、照射前後での吸着測定によって、吸着特性変換を試みた。光エネルギーによって、吸着を誘起することを試みた。

#### 4. 研究成果

##### (1) 新規二次元 PCPK-1 ( $[Zn(hfp)(4-spy)] \cdot DMF$ ) の合成と構造

(4,4'-ビスカルボキシベンジル)ヘキサフルオロプロパン(hfp)と 4-スチリルピリジン(4-spy)および 2 価の亜鉛イオンを用いて PCPK-1 を合成した。単結晶構造解析の結果 2 次元多層型構造をしていることがわかった。各層は真横から見ると、hfp がジグザグに折り重なった構造をしており、真上から見ると、オレンジと緑で示した 2 種類の独立した構造体が相互貫入していた (図 1)。また、各層内部に 0 次元の球状の細孔が存在しており、合成直後では DMF が 1 分子入っている。DMF を取り除くと、 $94.5 \text{ \AA}^3$  の大きさを持っており、この細孔が吸着サイトになると考えられた (図 2)。層間距離は hfp の CF<sub>3</sub> 基によって保たれており、層間にも空間が存在していた。その空間内で 4-spy が一列に並び、互いに接近していた。4-spy が平行に並び位置関係にあり、反応点である C=C 同士の距離は  $5.9 \text{ \AA}$  であった。

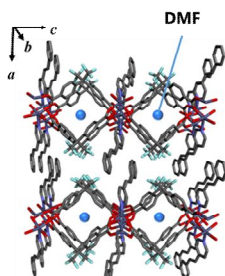


図 1. PCPK-1 の結晶構造

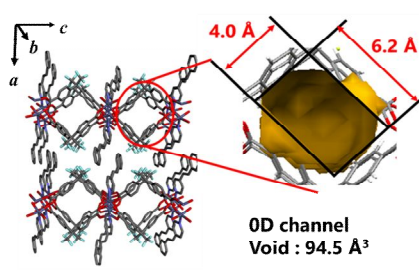


図 2. PCPK-1 の空間構造

##### (2) PCPK-1 単結晶の光反応特性

PCPK-1 の単結晶に対し 120 分間 31 で照射実験を行った。照射後の単結晶 X 線構造解析の結果、4-spy 同士で距離が大きく離れているにもかかわらず [2+2] 環化付加反応が起き、ダイマーを形成していることがわかった (図 3)。これは、固相中において C=C 同士が  $4.2 \text{ \AA}$  以下であれば、光環化付加反応が進行するという法則 (シュミット則) を大きく逸脱する興味深い結果であった。また、構造中に 4-spy の cis 体は確認されず、2 量体のみが観測された。これまで、シュミット則の範囲よりも長距離の二重結合間で [2+2] 環化付加反応を引き起こす結晶は 6 例しか報告されておらず、非常に珍しい現象を見出した。

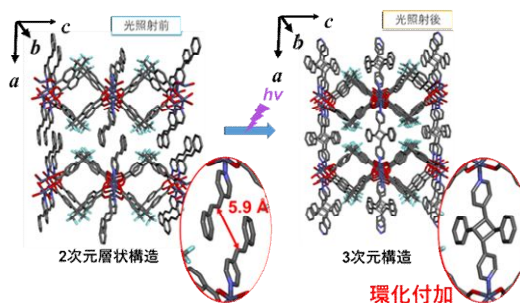


図 3. 光反応前後の PCPK-1 の構造

##### (3) PCPK-1 の熱膨張挙動

$-180 \sim 80$  において、単結晶の格子定数を測定し、線熱膨張係数を算出した (図 4)。PCPK-1 は異方的な熱膨張挙動を示し、c 軸は比較的溫度変化に対して剛直であるのに対し、a 軸、b 軸は柔軟に構造変化することが分かった。これは、層間や層内の 2 種類の構造体間に共有結合などの強い結合が存在しないことが 1 つの要因として考えられる。PCPK-1 において、a 軸は層を垂直にまたぐ方向であり、層同士をつなぐ強い結合は特にみられないため、熱膨張係数が大きくなったと考えられる。一方、層内の 2 種類の構造体に強い結合が見られないにも関わらず、c 軸方向は大きくならない理由は、4-spy が密に層間に存在していることが考えられる。

#### (4)PCPK- 1 の光反応メカニズム

a および b 軸方向に大きな熱膨張を示すことから、これらの軸方向に構造は柔軟に変化し得る事を示している。すなわち、4-spy 同士が互いに接近する方向にその配置を変化しやすいものと考えられる。このような配置がダイナミックに変化することが可能であるため、シュミット則を逸脱した距離にあるにも関わらず反応が進行したのと考えられる。

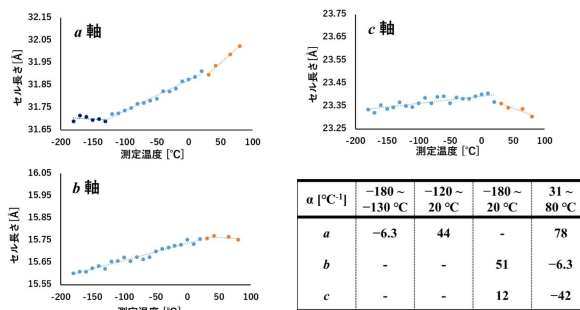


図 4 . PCPK-1 の格子定数の温度依存性と、線熱膨張係数

#### (5)PCPK- 1 粉末結晶の光反応特性

DMF 中で粉状にすりつぶした PCPK- 1 を攪拌しながら光照射を行い、その経時変化を <sup>1</sup>H-NMR で追跡した。その結果、速やかに光照射によって、4-spy の 2 量体と、異性化した cis-4-spy が生成していた。cis-4-spy の反応率は 3 時間では 18 %、18 時間では 23 %、51 時間では 17 % であり、光照射時間にもかかわらず反応率が 20 % 前後であった。一方、2 量体の生成率は光照射時間が長くなると、その生成量は増加した。

#### (6)PCPK- 1 の光照射による吸着挙動制御

PCPK- 1 に光照射を行い PCPK-1' を得た。これらに関して、194.7 K における二酸化炭素の吸着等温線測定を行った(図 5)。PCPK- 1 の最大吸着量は 37.5 ml(STP)/g であった。CO<sub>2</sub> ガス分子が細孔内に 1 個まで急激に吸着され、その後徐々に吸着量が増加し、50 kPa 付近でステップが観測された。このステップではフレームワークおよび吸着状態の構造変化が起きているものと考えられる。このステップの後も、圧力上昇に伴って吸着量が増加し、最終的に CO<sub>2</sub> 分子は、2.1 個まで吸着された。一方、光照射後の PCPK-1' の最大吸着量は 70.9 ml(STP)/g (4.0mol/g) であり、PCPK- 1 と比較して吸着最大量が 2 倍に上昇していることがわかった。これは、前述の層内部に存在する 0 次元の球状の細孔内に入る CO<sub>2</sub> の分子数が 2.1 個から 4.0 個に増えたことを意味している。また、光照射前に存在していたヒステリシスが光照射後には消失し、単調にガスの吸着が進行していることから、光照射によって構造柔軟性が失われ、構造変化が抑制されたことが示唆された。すなわち光によって吸着挙動を制御することに成功したといえる。

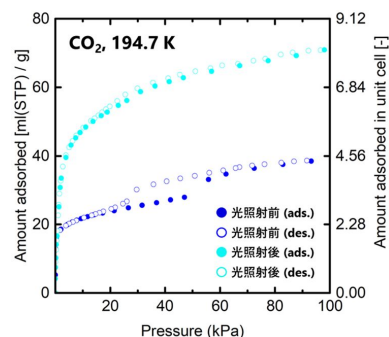


図 5 . PCPK-1 および PCPK-1' の二酸化炭素吸着等温線

#### (7)新規光応答性 MOF (PCPN-3) の合成と構造

光照射によってカルベン種をナノ空間中に発生させるシステムの構築を合わせて実施した。具体的には、ジアゾ化合物である 4,4'-(9-diazo-9H-fluorene-2,7-diyl)dipyridine (dfdp)、イソフタル酸、硝酸亜鉛 6 水和物から新規 MOF (PCPN-3) [Zn(ip)(dfdp)] を合成した。単結晶 X 線結晶構造解析の結果二次元シートが積み重なった構造を有していることが分かった。またアジド基が細孔に露出した構造であった(図 6)。

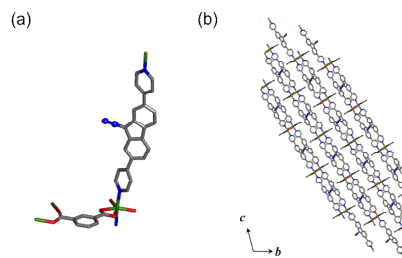


図 6 . PCPN-3 の結晶構造

#### (8)PCPN-3 への光照射によるカルベン種の発生

PCPN-3 に光照射を行い、その前後で ESR 測定を行った。その結果、明確なシグナルが観測され、光照射によって、PCPN-3 のナノ空間中でカルベン種が発生し、かなり安定に存在できることを実証することができた。また同様に dfdp を配位子に有する新規 MOF (PCPN-4) の合成を行い、光照射を行った後、酸素を暴露すると酸素とカルベン種が反応したことにより生成したカルボニル種が観測され、光エネルギーによって酸素吸着を誘起することに成功した。

以上のように、光応答可能な新規な MOF の合成に成功するとともに、光照射によって、非常に珍しい特異な反応を見出した。また光照射によって吸着現象を制御したり、光照射によって吸着を誘起するなど、光エネルギーを吸着エネルギーへと導く事を実証した。本研究課題の成果により新しい光応答性のナノ空間材料を用いた、新たにエネルギー変換物質を設計する指針を得る事が出来た。

## 5 . 主な発表論文等

[ 雑誌論文 ] ( 計 1 4 件 )

- Harada Yuki, Hijikata Yuh, Kusaka Shinpei, Hori Akihiro, Ma Yunsheng, Matsuda Ryotaro, Creation of MOFs with open metal sites by partial replacement of metal ions with different coordination numbers, Dalton Transactions, 査読有, vol. 48, 2019, 2545 ~ 2548, DOI: 10.1039/C8DT04218G
- Liu Ye, Xu Ji, Tang Xiaoyan, Ma Yunsheng, Yuan Rongxin, Matsuda Ryotaro, Selective Sensing of Fe<sup>3+</sup> Ions Using a Water-stable Magnesium Coordination Polymer, Chemistry Letters, 査読有, vol. 48, 2019, 156 ~ 158, DOI: 10.1246/cl.180921
- Liu Yi, Matsuda Ryotaro, Kusaka Shinpei, Hori Akihiro, Ma Yunsheng, Kitagawa Susumu, Insights into inorganic buffer layer-assisted in situ fabrication of MOF films with controlled microstructures, CrystEngComm, 査読有, vol. 20, 2018, 6995 ~ 7000, DOI: 10.1039/C8CE01681J
- Tang Xiaoyan, Hua Jingkun, Ma Yunsheng, Hori Akihiro, Yuan Rongxin, Matsuda Ryotaro, Tetrametallic Ln(III) (Ln = Gd, Dy) phosphonate clusters: Spin cooler and single-molecule magnet, Inorganica Chimica Acta, 査読有, vol. 482, 2018, 900 ~ 904, DOI: 10.1016/j.ica.2018.07.040
- Zheng Yongtai, Sato Hiroshi, Wu Pengyan, Jeon Hyung Joon, Matsuda Ryotaro, Kitagawa Susumu, Flexible interlocked porous frameworks allow quantitative photoisomerization in a crystalline solid, Nature Communications, 査読有, vol. 8, 2017, 100-105, DOI: 10.1038/s41467-017-00122-5
- Duan Jingui, Higuchi Masakazu, Zheng Jiajia, Noro Shin-ichiro, Chang I-Ya, Hyeon-Deuk Kim, Mathew Simon, Kusaka Shinpei, Sivaniah Easan, Matsuda Ryotaro, Sakaki Shigeyoshi, Kitagawa Susumu, Density Gradation of Open Metal Sites in the Mesospace of Porous Coordination Polymers, Journal of the American Chemical Society, 査読有, vol. 139, 2017, 11576-11583, DOI: 10.1021/jacs.7b05702
- Zheng Jia-Jia, Kusaka Shinpei, Matsuda Ryotaro, Kitagawa Susumu, Sakaki Shigeyoshi, Characteristic Features of CO<sub>2</sub> and CO Adsorptions to Paddle-Wheel-type Porous Coordination Polymer, The Journal of Physical Chemistry C, 査読有, vol. 121 巻, 2017, 19129-19139, DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b02707
- Ma Yunsheng, Harada Yuki, Hori Akihiro, Hijikata Yuh, Li Liangchun, Matsuda Ryotaro, Tuning the flexibility of interpenetrated frameworks by a small difference in the fluorine moiety, Dalton Transactions, 査読有, vol. 46, 2017, 15200-15203, DOI: 10.1039/C7DT03338A
- Sen Susan, Hosono Nobuhiko, Zheng Jia-Jia, Kusaka Shinpei, Matsuda Ryotaro, Sakaki Shigeyoshi, Kitagawa Susumu, Cooperative Bond Scission in a Soft Porous Crystal Enables Discriminatory Gate Opening for Ethylene over Ethane, Journal of the American Chemical Society, 査読有, vol. 139, 2017, 18313-18321, DOI: 10.1021/jacs.7b10110
- Kilian Barwinkel, Markus M. Herling, Martin RieB, Hiroshi Sato, Liangchun Li, Yamini S. Avadhut, Tobias W. Kemnitzer, Hussein Kalo, Jurgen Senker, Ryotaro Matsuda, Susumu Kitagawa, Josef Brey, Constant Volume Gate-Opening by Freezing Rotational Dynamics in Microporous Organically Pillared Layered Silicates, Journal of the American Chemical Society, 査読有, vol. 139, 2017, 904-909, DOI: 10.1021/jacs.6b11124
- Hosono Nobuhiko, Gochomori Mika, Matsuda Ryotaro, Sato Hiroshi, Kitagawa Susumu, Metal-Organic Polyhedral Core as a Versatile Scaffold for Divergent and Convergent Star Polymer Synthesis, JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 査読有, vol. 138, 2016, 6525-6531, DOI: 10.1021/jacs.6b11124
- Furukawa Shuhei, Horike Nao, Kondo Mio, Hijikata Yuh, Carne-Sanchez Arnau, Larpent Patrick, Louvain Nicolas, Diring Stephane, Sato Hiroshi, Matsuda Ryotaro, Kawano Ryuji, Kitagawa Susumu, Rhodium-Organic Cuboctahedra as Porous Solids with Strong Binding Sites, INORGANIC CHEMISTRY, 査読有, vol. 55, 2016, 10843-10846, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02091
- Kanoo Prakash, Halder Ritesh, Reddy Sandeep K., Hazra Arpan, Bonakala Satyanarayana, Matsuda Ryotaro, Kitagawa Susumu, Balasubramanian Sundaram, Maji Tapas Kumar, Crystal Dynamics in Multi-stimuli-Responsive Entangled Metal-Organic Frameworks, CHEMISTRY-A EUROPEAN JOURNAL 査読有, vol. 22, 2016, 15864-15873, DOI: 10.1002/chem.201602087
- Simenas Mantas, Matsuda Ryotaro, Kitagawa Susumu, Poepl Andreas, Banys Juras, Electron Paramagnetic Resonance Study of Guest Molecule-Influenced Magnetism in Kagome Metal-Organic Framework, Journal of Physical Chemistry C 査読有, vol. 120,

〔学会発表〕(計6件)

Ryotaro Matsuda, Chemistry of Active Species in the Nanospace of Metal Organic Frameworks, Second Interdisciplinary and Research Alumni Symposium (招待講演)(国際学会)、2018

松田亮太郎、馬運声、堀彰宏、Functions Integration in Flexible MOFs for Selective Gate Opening Adsorption, 6th Asian Conference on Coordination Chemistry (招待講演)(国際学会)、2017

Ryotaro Matsuda, Akihiro Hori, Yunsheng Ma, DESIGN OF STRUCTURALLY SWITCHABLE METAL ORGANIC FRAMEWORKS WITH GATED ADSORPTION, 11th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds (招待講演)(国際学会)、2017

松田亮太郎、Design of Metal-Organic Frameworks for Selective Gas Adsorption, The 1st Japan-Australia Joint Symposium on Coordination Chemistry (JAJSCC2016) (招待講演)(国際学会)、2017

Ryotaro Matsuda, Mawlin Foo, Yunsheng Ma, Akihiro Hori, Functions Integration in Flexible MOFs for Molecular Separation, Symposium: Switchability in Porous Metal-Organic Frameworks (招待講演)(国際学会)、2017

松田亮太郎、Flexible Coordination Compounds with Efficient Molecular Separation Functions, The 7th International Zeolite Membrane Meeting (IZMM2016) (招待講演)(国際学会)、2016

〔図書〕(計2件)

堀彰宏、松田亮太郎、工業材料、多孔性金属錯体(MOF)の材料研究と応用展開、査読無、65巻、2017、52-62

細野暢彦、日下心平、松田亮太郎、膜、多孔性金属錯体による分子分離技術の新展開、査読無、41巻、2017、160-164、DOI: 10.5360/membrane.41.160

堀彰宏、松田亮太郎、ゼオライト、多孔性金属錯体によるナノ空間の科学、査読無、33巻、2016、28-39、

〔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.apchem.nagoya-u.ac.jp/15-OUKA-7/matsudalab/index.html>

## 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: 佐藤 弘志

ローマ字氏名: Sato, Hiroshi

研究協力者氏名: 佐藤 治

ローマ字氏名: Sato, Osamu

研究協力者氏名: 高坂 亘

ローマ字氏名: Kosaka, Wataru

研究協力者氏名: 田中 秀樹

ローマ字氏名: Tanaka, Hideki

研究協力者氏名: 高田 昌樹

ローマ字氏名: Takata, Masaki

研究協力者氏名: 堀 彰宏

ローマ字氏名: Hori, Akihiro

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。