

平成 30 年 6 月 4 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17959

研究課題名(和文)中空コアを有する星型高分子錯体の三次元的集積化による物質分離/変換メンブレン

研究課題名(英文)Molecular Separation/Conversion Membranes Realized by Three-Dimensional Assembly of Cage-Core Star 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・特定助教

研究者番号：00612160

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では生体の細胞膜にヒントを得て物質を選択的に透過させるチャンネルを模倣した中空コアを有する高分子(高分子MOP)を合成し、それらを集積化させることで高機能メンブレンの開発することを目的とした。内部にナノ空間を有する籠状化合物である有機金属多面体(MOP)をチャンネルとして起用し、MOPから高分子を重合させる手法を開発することで高分子MOPの合成に成功した。高分子MOPは溶液キャスト法により均質なメンブレンを与え、そのメンブレンは良好な二酸化炭素分離性能を発現することがわかった。また、チャンネル内での触媒反応の可能性についても検討し、物質分離変換メンブレン創製へ繋がる糸口をつかむ事ができた。

研究成果の概要(英文)：We have developed molecular separation membranes using metal-organic polyhedron (MOP) as molecular channels. MOP is a metal-organic cage-like complex possessing a nanospace at the core. We succeeded in hybridization of MOP and polymers by attaching polymer chains directly to the MOP periphery. The MOP-polymer hybrid is called "MOP polymer" and that provided a smooth membrane by a solution casting method. The MOP polymer membrane showed superior CO<sub>2</sub> separation ability over N<sub>2</sub>, that promises the potential of our MOP and polymer hybridization approach for the membrane applications. In addition, we examined catalytic properties of the MOP core and had a clue for the application to a MOP membrane reactor that enables molecular separation and conversion in one device.

研究分野：高分子材料化学

キーワード：高分子材料 メンブレン 錯体化学 多孔性材料 ガス分離膜

### 1. 研究開始当初の背景

生体の細胞膜に存在する膜貫通タンパク質（イオンチャネル）は非常に効率良くかつ選択的にイオンや物質を膜内外へ輸送している。このように機能する分子を合成化学的にデザインすることは、化学の分野において一つの大きな挑戦である。近年では環境・エネルギー問題が深刻化し、排ガス中からの二酸化炭素の分離や、環境水中からの汚染物質の分離など、高効率で分子を分離する技術の開発が急務となっている。このような背景から、低エネルギーかつ低コスト、そしてポータブルな分離デバイスとして、高分子膜が注目されている。

中心に空隙を持つナノサイズのケージ（籠）状化合物は、内部に様々な分子を包接させ取り込む性質が注目され、近年ではホスト・ゲスト化学および超分子化学の分野で頻りに利用されている。本研究ではケージ化合物から高分子鎖を直接分岐させ、ナノケージをコアとした星型分岐高分子を合成する。このデザインにより、ナノケージ化合物へ高分子特有の熱可塑性や溶媒可溶性といった成形加工性を付与することができる。同高分子複合化合物をメンブレンへと加工することで、ナノケージを物質透過チャネルとして利用する新規メンブレン材料を開発する。具体的には、ケージ化合物として有機金属多面体（Metal-Organic Polyhedra: MOP）を用い、その表面から高分子鎖をグラフトすることで中空コア型星型高分子（高分子 MOP と呼ぶ）を合成する。得られた高分子 MOP をメンブレンへと加工し、性能を評価する。

### 2. 研究の目的

本課題では生体の細胞膜にヒントを得て、物質を選択的に透過させるチャネルを模倣した中空コアを有する高分子（高分子 MOP）を合成し、それらを集積化させることで高機能メンブレンの開発を目指す。また、チャネル内での触媒反応の可能性についても検討し、物質分離変換メンブレン創製への足がかりを見出す。

### 3. 研究の方法

本研究では、中空コアを有する新規星型高分子錯体：高分子 MOP を合成し、その大面積かつ三次元的配列により、物質透過・分離・変換を実現する高機能メンブレンの開発に挑戦する。研究は下記の細目にかけてそれぞれ展開することとした。

- (1) MOP をコアとする新規星型高分子錯体：高分子 MOP の合成
- (2) ガス分離メンブレンの合成と評価
- (3) 物質変換メンブレンへの挑戦

### 4. 研究成果

MOP は約 2.5 nm の直径を有し、内部に直径約 1.5 nm の空隙を持つ有機金属錯体化合物であり、有機配位子と金属イオンが自己組織

的に集合して形成される。我々はこの MOP の外周に高分子の生成開始点を配し、MOP 表面から汎用高分子をリビングラジカル重合により直接成長させる手法（高分子グラフト法）を開発した（図 1）。

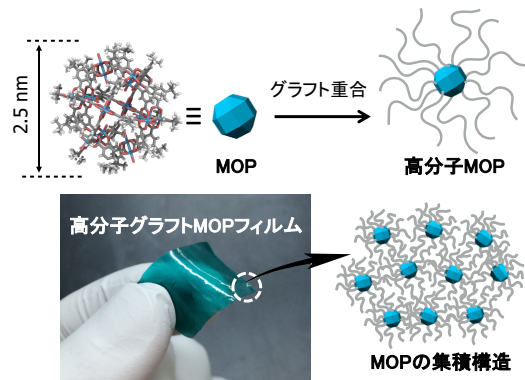


図 1. 高分子 MOP の合成

高分子グラフト MOP は用いた高分子鎖に準ずる熱可塑性・溶媒可溶性を持つため、例えばキャスト、延伸法などにより薄膜やシート状へと加工可能である。また、常温で液状とすることも可能であり、例えば低ガラス転移点を有するポリ n-ブチルアクリレート（PnBA）を分岐させた高分子 MOP は常温で粘性のあるインク状物質となった。一方、この液状高分子 MOP のナノ構造を小角 X 線散乱測定により解析したところ、高分子 MOP がナノレベルで等間隔に集積していることが明らかとなった（図 2）。この MOP 間の距離は、グラフト高分子の長さを変えることで精密に制御可能であった。

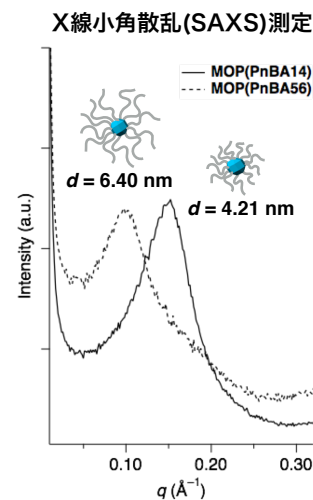


図 2. 高分子 MOP の小角 X 線散乱データ

我々は MOP コアから高分子を成長させる本手法を Divergent 法と名付けた。一方、高分子末端に配位子を設けた高分子配位子と、銅との錯形成によっても同様の分岐高分子が自己組織的に得られることが明らかとなった。コアを先に合成する Divergent 法とは対称的に、本手法は高分子を先に合成する。我々はこの自己組織化的手法を Convergent

法と名付けた。Convergent 法を用いれば、異種の高分子配位子を任意の割合で混合した高分子 MOP を合成することも可能である。また、Divergent 法に比べて Convergent 法は合成の難易度が低いため、大量合成にも向いている。

Convergent 法を用いれば、ビニルポリマー以外的高分子も高分子 MOP 化させることが可能である。そこで、ポリエチレングリコール (PEG) を MOP コアから分岐させた PEG 高分子 MOP 高分子を新しく合成し、シート状へ加工することでガス分離メンブレンとしての機能を評価した。二酸化炭素・窒素の分離性能を試験したところ、二酸化炭素を選択的に透過させ、一方で窒素をブロックするという興味深い性質を有することが示された。この特異な効果により、MOP を含有しない高分子のみの膜に比べ、MOP を複合化したものについては二酸化炭素の選択性が 10 倍近く向上することが明らかとなった (図 3)。本結果は、企図していた高分子 MOP からなるガス分離膜の実現を強く後押しするものである。現在は高分子種や長さの最適化およびメカニズムの解明を進めている。

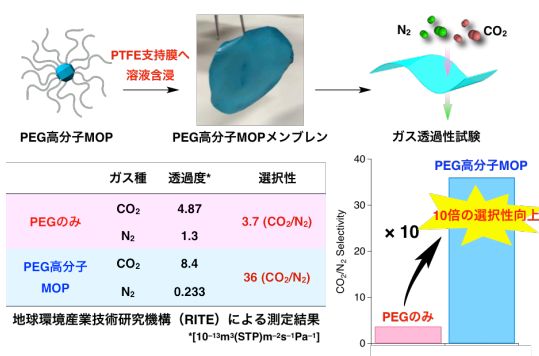


図 3. PEG 高分子 MOP のガス分離試験データ

MOP コアの触媒機能について検討したところ、銅の配位不飽和サイトがルイス酸点として働き、ある反応を触媒することが明らかとなった。この発見を足がかりとして、現在はその基質サイズ選択性、およびメンブレンへ加工した際の反応性について検討している。物質変換メンブレンを実現するためには、触媒機能がメンブレンへと加工した際も維持される必要がある。今後はその問題点についての検討を重ね、物質変換メンブレンの実現へと繋げる。

#### 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 13 件)

- “Metal-Organic Polyhedral Core as a Versatile Scaffold for Divergent and Convergent Star Polymer Synthesis”  
Nobuhiko Hosono, Mika Gochomori, Ryotaro Matsuda, Hiroshi Sato, Susumu Kitagawa  
*J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 6525–6531.ã

DOI:10.1021/jacs.6b01758

- “多孔性金属錯体による分子分離技術の新展開”

細野 暢彦, 日下 心平, 松田 亮太郎

*膜*, **2016**, *41*, 160–164.

DOI: 10.5360/membrane.41.160

- “中空錯体コアを持つ星型分岐高分子の特長と応用可能性”

細野 暢彦

*マテリアルステージ*, **2017**, *17*, 47–50.

- “Cooperative Bond Scission in a Soft Porous Crystal Enables Discriminatory Gate Opening for Ethylene over Ethane”

Susan Sen, Nobuhiko Hosono, Jia-Jia Zheng, Shinpei Kusaka, Ryotaro Matsuda, Shigeyoshi Sakaki, Susumu Kitagawa

*J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 18313–18321.

DOI: 10.1021/jacs.7b10110

- “Anisotropic Convergence of Dendritic Macromolecules Facilitated by a Heteroleptic Metal-Organic Polyhedron Scaffold”

Kenichiro Omoto, Nobuhiko Hosono, Mika Gochomori, Ken Albrecht, Kimihisa Yamamoto, Susumu Kitagawa

*Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 5209–5212.

DOI: 10.1039/C8CC02460J

他 8 件

[学会発表] (計 18 件)

(主要なものを抜粋)

- 細野 暢彦, “Polymer-Grafted Coordination Nanocages: Towards Processable Soft Porous Materials”, 第 48 回 π 造形コロキウム(招待講演), 東京工業大学資源科学研究所 (2016, August 2).
- 細野 暢彦, “中空コアを有する配位星形高分子のデザインと機能展開”, 高分子同友会勉強会(招待講演), 高分子同友会 (2016, September 5)
- Nobuhiko Hosono, “Divergent/Convergent Synthesis of Cavity-Cored Coordination Star Polymers”, RIKEN CEMS Topical Meeting 2016 “Nanoparticles / Nanotubes / Nanosheets” (招待講演, 国際学会), 理化学研究所 (2016, September 7).
- Nobuhiko Hosono, Susumu Kitagawa, “Self-Sorting Synthesis of Coordination Star Polymers with a Metal-Organic Polyhedral Core”, The 11th SPSJ International Polymer Conference (IPC2016) (国際学会), 福岡国際会議場 (2016, December 13).
- Susan Sen, Nobuhiko Hosono, Shinpei Kusaka, Akihiro Hori, Yohei Sato, Ryotaro Matsuda, Susumu Kitagawa “Development of a Soft Porous Crystal for Light Olefin/Paraffin Separation” 日本化学会第 97 春季年会, 慶應義塾大学日吉キャンパス (2017, March 16).

6. Kenichiro Omoto, Nobuhiko Hosono, Susumu Kitagawa  
 “Design of Metal–Organic Cages Exo-Functionalized with Carbazole Dendrons”  
 日本化学会第 97 春季年会, 慶應義塾大学日吉キャンパス (2017, March 16).
7. Nobuhiko Hosono, Susumu Kitagawa  
 “Coordination Star Polymers with a Metal–Organic Polyhedral Core: Towards Processable Porous Materials”  
 5th International Conference on Metal-Organic Frameworks & Open Framework Compounds (MOF2016) (国際学会), Hilton Long Beach & Executive Meeting Center, California, US (2016, September 11).
8. Susan Sen, Nobuhiko Hosono, Ryotaro Matsuda, Susumu Kitagawa  
 “Metal Dependent Adsorption Property of Iso-Structural Flexible PCPs”  
 5th International Conference on Metal-Organic Frameworks & Open Framework Compounds (MOF2016) (国際学会), Hilton Long Beach & Executive Meeting Center, California, US (2016, September 11).
9. Nobuhiko Hosono, Susumu Kitagawa  
 “Metal-Organic Cage as a Versatile Core for Coordination Star Polymers”  
 第 66 回高分子学会年次大会, 幕張メッセ (2017, May 30).
10. Nobuhiko Hosono, Susan Sen, Susumu Kitagawa  
 “Allosteric Gate Effect in a Soft Coordination Crystal Enables Discriminatory Sorption of Ethylene over Ethane”  
 日本化学会第 98 回春季年会, 日本大学船橋キャンパス (2018, March 22).
11. Kenichiro Omoto, Nobuhiko Hosono, Susumu Kitagawa  
 “Self-Organization Behavior of Asymmetrically exo-Functionalized Coordination Cage: Construction of Processable Porous Materials”  
 日本化学会第 98 回春季年会, 日本大学船橋キャンパス (2018, March 21).
12. Nobuhiko Hosono,  
 “Design of Porous Coordination Polymers for Gas Separation Technologies”  
 2017 International Forum of International Collaboration and Industrialization on Carbon Reduction and Clean Coal Technology (招待講演, 国際学会), National Tsing Hua University, Taiwan (2017, October 20).
13. Nobuhiko Hosono,  
 “Polymer-Grafted Coordination Nanocages: Towards Processable Porous Materials”  
 iCeMS-VISTEC Joint Symposium (招待講演, 国際学会), VISTEC, Thailand (2018, January 18).

他 5 件

[図書] (計 0 件)  
 該当無し

[産業財産権]  
 ○出願状況 (計 1 件)

1. 名称: “STAR POLYMER”  
 発明者: 細野暢彦, 北川進  
 権利者: 京都大学  
 種類: 特許 (国際出願)  
 番号: PCT/JP2016/087317  
 出願年: 2016 年  
 国内外の別: 国外

○取得状況 (計 0 件)  
 該当無し

[その他]  
 受賞:  
 1. 優秀講演賞 (学術) (日本化学会第 97 春季年会, 2017 年 3 月)

ホームページ等:  
<http://www.nhosono.com>  
<http://www.kitagawa.icems.kyoto-u.ac.jp>

6. 研究組織
  - (1) 研究代表者  
 細野 暢彦 (HOSONO, Nobuhiko)  
 京都大学高等研究院物質-細胞統合システム拠点・特定助教  
 研究者番号: 00612160
  - (2) 研究分担者  
 なし
  - (3) 連携研究者  
 なし
  - (4) 研究協力者  
 なし