

科学研究費助成事業（特別推進研究）公表用資料
〔平成28年度研究進捗評価用〕

平成25年度採択分

平成28年5月31日現在

研究課題名（和文）階層的配位空間の化学

研究課題名（英文）Chemistry of Hierarchical Coordination Space

課題番号：25000007

研究代表者

北川 進 (KITAGAWA SUSUMU)

京都大学・物質-細胞統合システム拠点・教授



研究の概要：本特別推進研究では、多孔性配位高分子(PCP)の造りだすナノ空間を階層的に集積化させ、あらゆる細孔機能を統合した「階層的配位空間」を創製する。特に分離・変換・輸送機能をテーマに、PCPのデザインおよび細孔内空間での新現象の開拓、そしてナノから巨視的スケールに渡るPCPの階層的集積化法を確立し、新しい空間の学問領域を築き上げることを目的とする。

研究分野：錯体化学

キーワード：多孔性配位高分子、ガス分離・吸着材料、階層構造

1. 研究開始当初の背景

多孔性材料は古代エジプトの時代（活性炭）から現代まで（ゼオライトなど）に至る3500年にわたって人類の生活に不可欠なものとして利用されてきた。もし、活性炭やゼオライトが担ってきた貯蔵、分離、変換などの機能について、それらを凌駕する、もしくは全く新しい多孔性機能を有する材料が創製されれば、人類の生活に革新的な変化をもたらす事が期待される。そのためには、微小空間を持つ物質の合成、構造、性質についての新しいサイエンスの開拓が必要である。分離・変換といった科学は、身の回りの空気や工場排ガス等に含まれる気体分子を有用物質へと変換する産業技術へ繋がり、エネルギー問題、天然資源問題を根本から解決する可能性を秘めている。

2. 研究の目的

従来の多孔性材料では、その細孔サイズに基づき、マイクロ孔 (< 2 nm)、メソ孔 (2~50 nm)、マクロ孔 (> 50 nm) と分類され、個々の材料が実現している。しかしながら、空間の機能を最大限発揮するためには、マイクロ~メソ~マクロ孔が一体となった空間材料が存在してしかるべきであるが、このような階層的構造体を合理的に構築する化学は存在しなかった。また、異なる性質を持つ空間を、ある機能を創成する目的で逐次集積する、すなわち機能の階層化を実現する化学はこれまで未開拓である。

本研究ではこのような空間を「階層的配位空間」と名付け、その化学を開拓し、有用な

材料として創出することを目指す。多孔性配位高分子(Porous Coordination Polymer: PCP)を足場として、多様な超機能空間のデザイン、およびそれらを階層的に集積化させる方法論を開拓する。ひいては、階層的に積み上げられた配位空間の連携が生み出す新現象・新機能の探索へと展開してゆく

3. 研究の方法

PCPは有機配位子と金属イオンが自己組織化プロセスによって組み上がる結晶性の多孔体である。PCPはその骨格構造に均一な細孔(直径数Å~数nm)を有し、そこへ気体分子を含む様々なゲスト分子を吸着させ取り込むことができる。一からナノ配位空間を設計、構築できるPCPの利点を最大限に引き出すことで、随意に組み上げられた階層的配位空間材料を創製し、ナノからメソ、マイクロ、マクロサイズにわたる集積空間を実現させる。この階層的配位空間における未知の分子凝集、分子ストレス、分子活性化の新規諸現象を開拓し、階層的配位空間が繰り広げる新しい化学の確立へと繋げる。

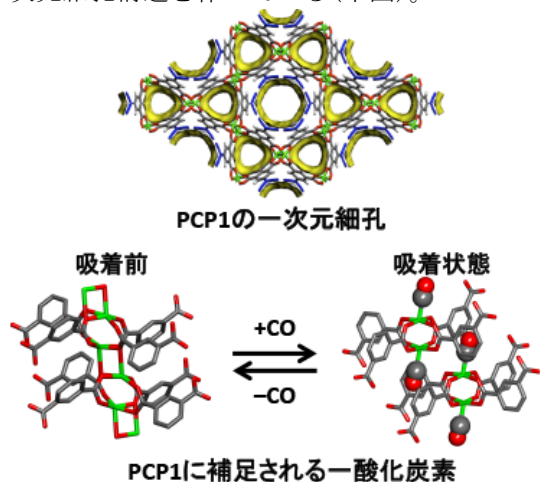
4. これまでの成果

PCPのナノ配位空間を精密に設計・構築し、その機能を引き出すことで、これまで困難とされてきたガスの分離を可能にする新材料の創製に成功した。また、階層的集積複合化を達成する方法として、非常に温和な条件下でグラフェンオキサイドを積層させ、あらゆる形状のメソ多孔体を得る新手法を開発した。さらに、マイクロ孔を有する新たなPCP/高分子ハイブリッドのデザインにも挑戦し、単孔

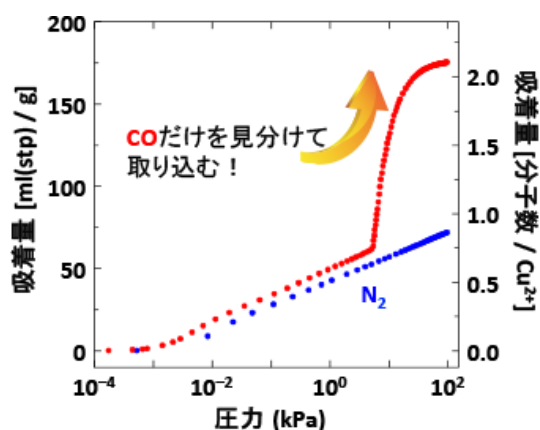
性の中空有機金属錯体と高分子の複合体を新たに合成した。その複合体を加工し柔軟な膜素材を得ることに成功している。以下、それら代表的な成果を示す。

(1) 一酸化炭素/窒素分離細孔^[1]

CO と N₂ は、動力的直径や分子量、沸点が極めて近く、一般的な手法(例えば深冷分離法)では分離が困難なガス種とされてきた。我々は、新しく PCP をデザインし(以下、PCP1)、CO と N₂ を非常に効率よく分離することに成功した。PCP1 はイソフタル酸誘導体配位子が銅(II)二核クラスターでカゴメ格子を組んだ構造を持ち、その二次元カゴメ格子が縦に積み重なることで大きさの異なる2種類の一次元細孔構造を作っている(下図)。



2種類の細孔のうち小さい細孔の方へCOを導入すると、低圧では細孔が閉じた構造となっているため吸着はほとんど見られないが、ある圧力を超えると急激にゲート(細孔窓)が開き、COが細孔内に進入する(下図吸着等温線を参照)。

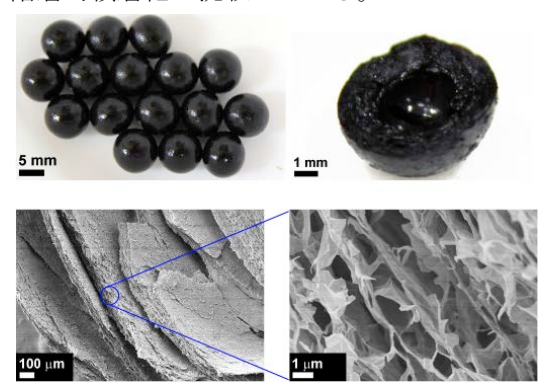


放射光を用いた詳細な結晶構造解析から、COは銅二核錯体上へ配位した状態で吸着されており、これが引き金となって格子の構造変形を伴いながら次々と細孔内へ拡散してゆくことがわかった。一方、N₂はそのような

配位状態をとらず、ゲートを開けるどころか細孔内部への侵入も許されない。実際に我々は、本PCP1を吸着剤として使用しCO/N₂の等量混合気体から2回の脱吸着プロセスを経て94%までCOを濃縮することに成功した。

(2) グラフェンオキシドの階層的集積化によるメソ多孔性材料の合成^[2]

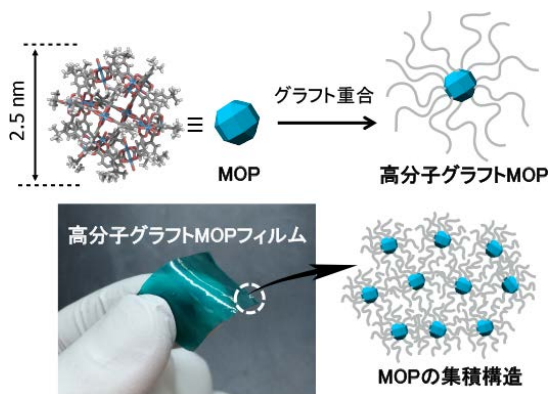
活性炭は古くより利用されてきた多孔性材料である。PCPと炭素材料の階層的な複合化により、分離や変換を達成する多孔性複合材料を創製できる可能性がある。その第一ステップとして、我々はグラフェンオキシド(GO)の自己組織化的layer-by-layer集積化法を開発した。これまでも様々なナノシート状化合物が誕生・発見されているが、それらを三次元的に集積化させ巨視的なサイズの構造体を得る普遍的な方法論の開発は遅れていた。GOナノシート上の負電荷を分岐型ポリアミン添加物の正電荷で調整することにより、GOナノシートが自己組織的に積み重なり、様々なメソ多孔性構造体が得られる。例えば中空の球体(下図)をはじめ、鑄型を用いた成形法を用いることであらゆる形状の巨視的多孔性構造体を作製することができる。現在、本手法を応用し、PCP/炭素材料の階層的積層化に挑戦している。



(3) 中空有機金属錯体のフィルム化による物質分離膜^[5]

PCPをベースとした階層的複合材料を開発し、異方的に物質を透過させる膜材料の合成を試みた。これまでも、PCP結晶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、これをフィルム化することで得るメンブレンをガスや小分子の分離などに応用する研究が行われているが、溶媒の除去や熱処理過程で担体とマトリクス間に空隙ができ、実際の分離性能(選択率)が低下するといった問題点があった。そこで、従来のような異種物質の混合体としてではなく、均一な材料としてPCPを複合化し更に階層的に集積化する手法を検討した。結果、PCP細孔の最小構成単位とも呼べる単孔性物質:「中空有機金属錯体(MOP)」の表面から直接高分子鎖をグラフト

する手法を開発した。本手法により得られた MOP/高分子複合体はナノレベルで均一な材料であり、溶液加工や熱成形プロセスにより非常に柔軟なメンブレンフィルムを与える(下図)。本高分子グラフト MOP をボトムアップ的に集積化させることで、階層的かつ巨視的規則構造を持つ多孔性膜材料も創製可能と考えられる。現在、本素材から成るメンブレンを作製し、そのガス分離性能を評価中である。



5. 今後の計画

(1) 分離・変換・輸送の具体的なテーマについて、それぞれの機能を追求した PCP の設計、階層的集積化法を高分子化学、固体化学との連携も強めて展開してゆく。本研究は構造だけでなく機能開拓にも注力し、有機・錯体化学から物理、高分子、材料化学、吸着化学といった非常に広範囲な科学分野にまたがる、新学術領域の創製を目指す。そのため、多様な分野との連携を強化しつつある。

(2) PCP のみならず、炭素材料、有機高分子材料をも積極的に用いて個々の研究で見出された現象や知見、方法論を統合させることに注力し、「階層的配位空間の化学」を大きく発展させ、若手の育成にも努める。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

- [1] H. Sato, W. Kosaka, R. Matsuda, A. Hori, Y. Hijikata, R. V. Belosludov, S. Sakaki, M. Takata, S. Kitagawa
“Self-Accelerating CO Sorption in a Soft Nanoporous Crystal”
Science, **343**, 167–170 (2014).
- [2] J. Zou, F. Kim
“Diffusion driven layer-by-layer assembly of graphene oxide nanosheets into porous three-dimensional macrostructures”
Nat. Commun. **5**, 5254, (2014)
- [3] Y. Ma, R. Matsuda, H. Sato, Y. Hijikata, L. Li, S. Kusaka, M. L. Foo, F. Xue, G.

Akiyama, R. Yuan, S. Kitagawa
“A Convenient Strategy for Designing a Soft Nanospace: An Atomic Exchange in a Ligand with Isostructural Frameworks”
J. Am. Chem. Soc., **137**, 15825–15832 (2015).

- [4] M. L. Foo, R. Matsuda, Y. Hijikata, R. Krishna, H. Sato, S. Horike, A. Hori, J. Duan, Y. Sato, Y. Kubota, M. Takata, S. Kitagawa
“An Adsorbate Discriminatory Gate Effect in a Flexible Porous Coordination Polymer for Selective Adsorption of CO₂ over C₂H₂”
J. Am. Chem. Soc., **138**, 3022–3030 (2016).
- [5] N. Hosono, M. Gochomori, R. Matsuda, H. Sato, S. Kitagawa
“Metal–Organic Polyhedral Core as a Versatile Scaffold for Divergent and Convergent Star Polymer Synthesis”
J. Am. Chem. Soc., **138**, 6525–6531 (2016).

主な受賞：第 106 回 日本学士院賞(2016), 2015 年度マルコ・ポーロ イタリア科学賞 (Marco Polo della Scienza Italiana, 2015), 第 10 回 江崎玲於奈賞(2013), de Gennes Prize 2013 (2013)

ホームページ等：

<http://www.kitagawa.icems.kyoto-u.ac.jp/katsura/>