

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2014

課題番号：25708010

研究課題名(和文)高次元マクロ構造を持つ配位高分子/酸化物複合体の創製

研究課題名(英文) Macroscopic high-dimensional structuring of coordination polymers/metal oxide hybrid materials

研究代表者

古川 修平 (Furukawa, Shuhei)

京都大学・物質-細胞統合システム拠点・准教授

研究者番号：90452276

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,200,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では配位高分子と金属酸化物のハイブリッド材料創製と、その高次元マクロ構造化に関する研究を行った。特に、酸化アルミニウムや酸化バナジウムを、1次元ファイバー構造や2次元ハニカム構造としてマクロ構造化し、金属酸化物表面近傍でのみ金属イオンを溶出し有機配位子と反応させることで、配位高分子の合成に成功した。その結果、配位高分子/酸化物のハイブリッド材料の創製に成功した。さらに、そのアルミニウム配位高分子/酸化アルミニウムナノファイバー中に、酸化鉄磁性粒子をハイブリッド化させることで、磁場に応答して生理活性分子放出が可能な新しい細胞外マトリクス材料の合成に成功した。

研究成果の概要(英文)：We demonstrated a macroscopic structuring of coordination polymers/metal oxide hybrid materials. In particular, aluminium oxide and vanadium oxide were primarily structured into one-dimensional nanofibers or two-dimensional honeycomb structures. Using a pseudomorphic replication process, in which metal ions were dissolved from structured metal oxide and immediately reacted with organic ligands in solution to form coordination polymers, the surface of metal oxide were converted to coordination polymers, leading to the fabrication of coordination polymers/metal oxide hybrid materials with retaining the macroscopic one-dimensional or two-dimensional structures. Furthermore, iron oxide magnetic nanoparticles were incorporated into aluminium coordination polymers/metal oxide nanofibers, which leads to new extracellular scaffolds that release bioactive molecules by magnetic fields.

研究分野：無機化学

キーワード：金属錯体 マクロ構造 複合体 金属酸化物 多孔体

1. 研究開始当初の背景

金属イオンと有機配位子の錯形成反応によりナノ構造体として組み上がる配位高分子は、有機配位子の「化学的多様性」を最大限に生かすことで、構造体自体に本質的に内在する「ナノ空間」を自在に設計することのできる結晶性材料である。しかしながら、分子レベルの高度な設計性を有する一方で、溶液中における自己集合化に依存する合成法であるため結果として結晶粉末が得られ、そのマクロな形態には全く注目が置かれてこなかった。その結果、「プロセッシング」という概念が欠如し、材料そのものの多孔性機能が高くても応用分野に適した加工ができないという問題点が重くのしかかっている。一方で、金属酸化物は磁性・導電性・触媒機能といった「物性の宝庫」であり、ゾルゲル法により「マクロ構造体」の構築が可能であり、その高次元構造に基づく「マクロ空間」を用いた高速物質輸送能により、触媒反応や物質分離を改善することが可能である。しかしながら、「化学的多様性」に基づく設計性という点においては配位高分子には遠く及ばなかった。すなわち、配位高分子の「化学的多様性」と「ナノ空間」機能を最大限に引き出すため、「物性の宝庫」且つ「マクロ構造体」が構築可能な金属酸化物との融合を行い、高次元マクロ構造をもつ複合体の合成が強く待ち望まれていた。

2. 研究の目的

本研究では上記の背景のもと、配位高分子と金属酸化物の複合体(ハイブリッド材料)を合成する手法を開発することを目標に研究を行った。本研究者はこれまでに、高次元マクロ構造を有する酸化アルミニウムを鋳型とし、アルミニウムイオンを徐々に溶解させ有機配位子と酸化物表面近傍で反応させることで、高次元マクロ構造を維持したまま配位高分子へと完全変換する「配位レプリケーション法」の開発に成功している。ここでは、その配位レプリケーション法を適応し、新しい金属種への展開、新機能の創出を目的とし、以下の2つの研究を平行して行った。

(1)バナジウムを金属種として用いた、酸化バナジウムとバナジウム配位高分子の複合体に関する研究を行った。バナジウムイオンは、 V^{5+} 、 V^{4+} 、 V^{3+} 、といった様々な酸化状態をとりうる物性の宝庫であり、配位高分子合成において、その酸化状態制御は非常に重要な要素である。本課題では、最も安定な酸化バナジウムである V_2O_5 (V^{5+})から、バナジウム配位高分子 (V^{4+} と V^{3+} を有する)の合成手法の確立を目的とした。また、ゾルゲル法を用いて V_2O_5 を高次元マクロ構造化し、配位レプリケーションを用いて、バナジウム配位高分子を合成することを目的とした。

(2)エレクトロスピンニング法を用いて酸化アルミニウムの1次元ナノファイバーを作成し、配位レプリケーションを用いて部分的に配位高分子に変換することにより、アルミニウム配位高分子/酸化アルミニウムのコアシェル構造を持つハイブリ

ッドナノファイバーの作成を目的とした。さらに、エレクトロスピンニング時に酸化鉄磁性ナノ粒子との複合体を行い、同様に配位レプリケーション法を用いることで、アルミニウム配位高分子/酸化アルミニウム/酸化鉄ナノ粒子の3層ハイブリッド材料を合成し、交流磁場下における発熱を利用した、神経伝達分子であるグルタミン酸の放出実験を行い、1次元3層ハイブリッド材料の細胞外マトリクスとしての可能性を模索することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) V_2O_5 粉末を原料とし、1,4-naphthalenedicarboxylic acid (H_2ndc)と水中、 $180^\circ C$ で10分間ほどマイクロ波合成装置で反応させ、バナジウム配位高分子、 $[V(OH)(ndc)]_n$ を得ることを目的とした。その際、還元剤としてアスコルビン酸の影響を検討した。また、10マイクロメートルのポリスチレンビーズを2次元ヘキサゴナル状に充填させた基板へ、バナジウムイオンを含む溶液を塗布し、 $250^\circ C$ で10時間焼結することで、ハニカム状の V_2O_5 を得た。この2次元構造化された酸化バナジウムを用いて、上記の粉末 V_2O_5 と同様に H_2ndc と反応させ、配位レプリケーションにより、高次元構造化されたバナジウム配位高分子 $[V(OH)(ndc)]_n$ を得た。

(2)エレクトロスピンニング法を用いて、有機高分子であるPMGIと硝酸アルミニウムを含む1次元ナノファイバーを合成し、さらに $600^\circ C$ で7時間焼結させることで、酸化アルミニウムのナノファイバーを得た。この構造を鋳型として、 H_2ndc と水中、 $180^\circ C$ で1分間ほどマイクロ波合成装置で反応させ、配位レプリケーションによりアルミニウム配位高分子、 $[Al(OH)(ndc)]_n$ を得た。また、エレクトロスピンニングの際に、酸化鉄磁性ナノ粒子を同時に取り込みナノファイバーを作成し、同様の焼結-配位レプリケーション法により、磁性粒子を取り込んだナノファイバーの作成を行った。その後、配位高分子中にグルタミン酸を取り込ませ、交流磁場下において酸化鉄を加熱することによる、グルタミン酸放出挙動の検討を行った。

4. 研究成果

(1)酸化バナジウムと H_2ndc の反応において、pHを還元条件下(pH = 1-6)で反応させてみたところ、酸化バナジウムは一部溶解したが、有機配位子との錯形成はおきず、配位高分子の形成は見られなかった。一方で、還元剤としてアスコルビン酸を加えて反応させたところ、すべての酸化バナジウムは溶解し、バナジウム配位高分子である $[V(OH)(ndc)]_n$ の合成に成功したことを粉末X線回折測定によって確認した。ここでは、アスコルビン酸が、還元剤として働くとともに、酸化バナジウムの表面に結合し、バナジウムイオンの溶解を助けていることがわかった。また得られた $[V(OH)(ndc)]_n$ は加熱処理することで、一部酸化され $[V(O)(ndc)]_n$ へと変化することが赤

外分光測定、ラマン分光測定から明らかになった。また、H2ndcのみならず、同様のジカルボン酸配位子である、1,4-benzenedicarboxylic acid (H2bdc)を用いても、同様の構造を有する、 $[V(OH)(bdc)]_n$ が合成可能であることを明らかにした。

続いて、ゾルゲル法を用いて作成した2次元ハニカム構造を有する V_2O_5 を用いて同様の合成実験を行った。粉末 V_2O_5 と同様の合成条件下では、ハニカム構造を維持できず、全ての酸化バナジウムが溶出し、粉末状のバナジウム配位高分子が形成するのみであった。そこで、様々な合成条件を検討したところ、反応時間を1分から1秒へ短縮し、さらに酸化バナジウム構造体上にイオン溶出速度を遅くする有機高分子であるポリエチレンオキシド(PEO)をコートすることで、2次元ハニカム構造を維持したまま、バナジウム配位高分子へと変換することに成功した(図1)。ここでは、バナジウムイオンの溶出速度を、配位高分子結晶化速度より遅くすることが重要であることが明らかになった。これにより、配位レプリケーション法を酸化バナジウムへと展開することに成功した。

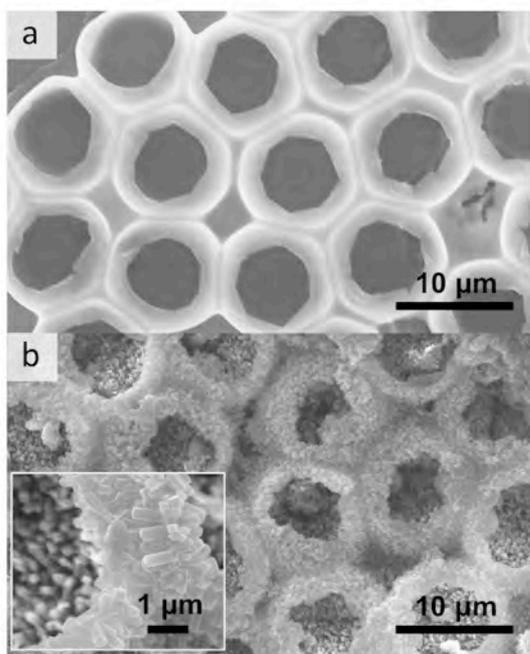


図1. (a)酸化バナジウムの2次元ハニカム構造。(b)バナジウム配位高分子 ($[V(OH)(ndc)]_n$)の2次元ハニカム構造。

(2) 11 wt%のPMGIを含むTHF溶液に硝酸アルミニウムを溶解し、エレクトロスピニング法を用いて基板上へファイバーマットを作成した。そのファイバーマットを焼結することで、酸化アルミニウムのファイバーマットへと変換した。その際、ファイバ幅が、約3分の1へと収縮することが明らかになった。これは、有機高分子であるPMGIが焼結により完全に分解し、より高密度な酸化アルミニウムへと変換されるため体積が著しく減少するためであると考えられる。このファイバを用いて、配位レプリケーションによりア

ルミニウム配位高分子である、 $[Al(OH)(ndc)]_n$ の合成を行ったところ、ファイバーの表面近傍において $[Al(OH)(ndc)]_n$ の結晶が生成していることが走査型電子顕微鏡測定から明らかになった。この際、ファイバ幅は約1.5倍拡大することが明らかになった。これは、酸化アルミニウムよりも $[Al(OH)(ndc)]_n$ の体積が大きいためであると考えられる。熱重量分析測定及び二酸化炭素吸着測定より、酸化アルミニウムからアルミニウム配位高分子への変換効率は、約11%であると見積もられた。これにより、配位高分子をシェルとし、酸化アルミニウムをコアとするハイブリッドナノファイバ材料の創製に成功した(図2)。

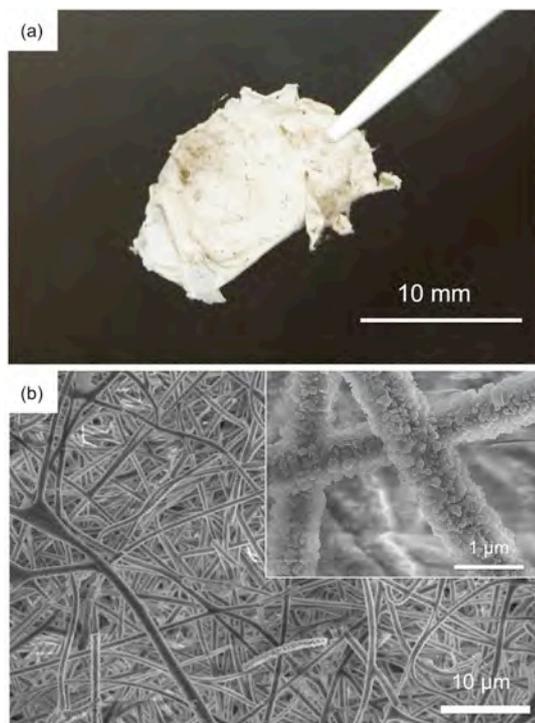


図2. アルミニウム配位高分子 ($[Al(OH)(ndc)]_n$) / 酸化アルミニウムのハイブリッドナノファイバーの (a) 光学写真、(b) 走査型電子顕微鏡写真。

続いて、交流電場での分子放出を目的とし、エレクトロスピニングにおいて、PMGIのTHF溶液、硝酸アルミニウムに加えて、約50nmの酸化鉄磁性ナノ粒子を加えてナノファイバ作成を行った。その後、450°Cで焼結し、H2bdcを用いて配位レプリケーションにより、ファイバ上にアルミニウム配位高分子である、 $[Al(OH)(bdc)]_n$ の合成を行った(図3)。粉末X線回折測定から、最初に加えた酸化鉄はマグネタイトであったが、焼結によりマグヘマタイトへと変換されていることがわかった。しかしながら、室温においても問題なく磁力を有しており、図3のように磁石へと惹きつけられることが明らかになった。その結果、このナノファイバは、アルミニウム配位高分子 ($[Al(OH)(bdc)]_n$) / 酸化アルミニウム / 酸化鉄(マグヘマタイト)の3層構造を有するハイブリッドナノファイバであることがわかった。この3層ハイブリッドナノファイバの配位高分子に存在する細孔中への分子吸着をこころみた。ここで

は、今後の細胞生物学への応用を考え、神経伝達物質として知られているグルタミン酸の取り込みを行った。実際に熱重量分析測定から 0.61 mmol/g ほどグルタミン酸は $[\text{Al}(\text{OH})(\text{bdc})]_n$ 中へ取り込まれていることが明らかになった。その後放出実験を行ったところ、24 時間で約 17% のグルタミン酸が自然放出によりナノファイバーから放出され、約 6 時間後にはすでに平衡に達していた。続いて、この自然放出後のナノファイバーを交流磁場下 (100 kHz, 190 V, 20 A) において放出実験をしたところ、グルタミン酸放出がさらにおこり、磁場下において 6 時間後 (放出実験の全時間では 30 時間後) には、48% の放出が達成された。一方で、酸化鉄磁性ナノ粒子を導入していない、アルミニウム配位高分子 ($[\text{Al}(\text{OH})(\text{bdc})]_n$) / 酸化アルミニウムのハイブリッドナノファイバーにおいては、磁場の影響を全く受けず、放出量は全く増加しないことを確認した。この結果、導入した酸化鉄磁性ナノ粒子の交流磁場下での発熱により、放出が促進されることが明らかとなった。これは、分子放出を物理刺激で制御可能であることを示しており、配位高分子の有するゲスト吸着能と磁性ナノ粒子の有する磁場熱変換能を組み合わせた、新しい材料創製であるといえる。

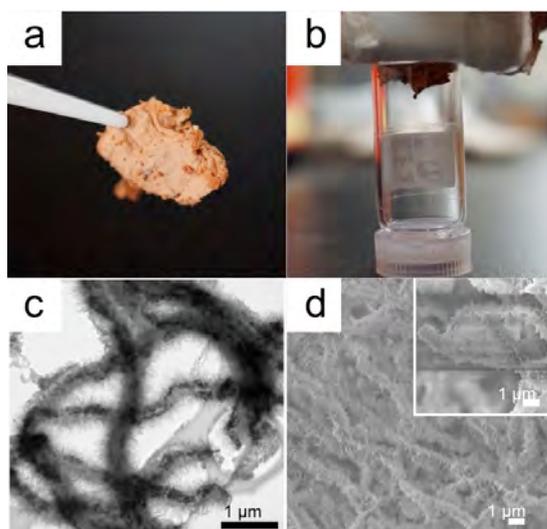


図 3. アルミニウム配位高分子 ($[\text{Al}(\text{OH})(\text{bdc})]_n$) / 酸化アルミニウム / 酸化鉄 (マグヘマタイト) の 3 層構造を有するハイブリッドナノファイバーの (a) 光学写真、(b) 磁石へと引きつけられている写真、(c) 走査透過電子顕微鏡 (STEM) 写真、(d) 走査型原子顕微鏡写真

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 3 件)

- ① “Fibrous Architectures of Porous Coordination Polymers/Alumina Composites Fabricated by Coordination Replication”
Masashi Nakahama, Julien Reboul,

Ken-ichiro Kamei, Susumu Kitagawa, Shuhe Furukawa

Chem. Lett. **2014**, *43*, 1052-1054. DOI: 10.1246/cl.140291 査読有

- ② “Structuring of metal-organic frameworks at the mesoscopic/macrosopic scale”

Shuhe Furukawa, Julien Reboul, Stéphane Diring, Kenji Sumida, Susumu Kitagawa

Chem. Soc. Rev. **2014**, *43*, 5700-5734. DOI: 10.1039/c4cs00106k 査読有

- ③ “Reductive coordination replication of V₂O₅ sacrificial macrostructures into vanadium-based porous coordination polymers”

Julien Reboul, Kenji Yoshida, Shuhe Furukawa, Susumu Kitagawa

CrystEngComm **2015**, *17*, 323-330. DOI: 10.1039/C4CE01501K 査読有

[学会発表] (計 7 件)

- ① 古川修平、「結晶界面を用いた錯体化学」、錯体化学会第 63 回討論会 若手研究者による先端ナノ界面化学 (招待講演)、2013 年 11 月 2 日、琉球大学 (沖縄県沖縄市)

- ② Shuhe Furukawa, “Mesoscopic structuralization of metal-organic frameworks”, 4th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC4) (Invited Lecture), 2013 年 11 月 5 日, Jeju (Republic of Korea)

- ③ Shuhe Furukawa, “Shaping metal-organic frameworks in mesoscale”, International Symposium on Coordination Programming 2014 (ISCP2014) (Invited Lecture), 2014 年 1 月 9 日, Busan (Republic of Korea)

- ④ Shuhe Furukawa, “Controlled molecular release from metal-organic frameworks”, Japan-Taiwan Joint Workshop on Nanospace Materials (Invited Lecture), 2014 年 3 月 12 日, 福岡工業大 (福岡県福岡市)

- ⑤ 古川修平、「配位高分子の結晶界面制御手法の開発と細孔機能開拓」、日本化学会第 94 年会 (進歩賞受賞講演)、2014 年 3 月 29 日, 名古屋大学 (愛知県名古屋市)

- ⑥ Shuhe Furukawa, “Structuring of metal-organic frameworks in mesoscale”, 41st International Conference on Coordination Chemistry (ICCC-41) (Invited Lecture), 2014 年 7 月 22 日,

Singapore (Singapore)

⑦ Shuhei Furukawa, “Structural analysis of crystal surfaces of flexible metal-organic frameworks”, 23rd Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (IUCr2014) (Invited Lecture), 2014年8月10日, Montreal (Canada)

[図書](計 0件)

[産業財産権]

○出願状況(計 0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

○取得状況(計 0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

古川 修平(FURUKAWA, Shuhei)

京都大学・物質－細胞統合システム拠点・
准教授

研究者番号:90452276