

ゼリーのように柔らかい多孔性材料の開発 - ナノ空間を重合するという新合成手法を提案 -

- ・設計されたナノ空間をもつコロイド粒子やゲルといったソフトマテリアルの開発に成功
- ・金属錯体多面体と呼ばれるナノ空間分子を重合する（つなげる）ことで作成
- ・これまで成形が困難だったナノ空間材料を自在に設計できる

京都大学 高等研究院 物質-細胞統合システム拠点 (iCeMS=アイセムス) の古川修平 (ふるかわ・しゅうへい) 准教授、アルナウ・カルネサンチェス (Arnau Carné-Sánchez) JSPS 外国人特別研究員 (現・カタルーニャナノ科学技術研究所独立研究員)、ガビン・クレイグ (Gavin Craig) JSPS 外国人特別研究員らの研究グループは、多孔性材料を合成する新しい手法を開発 (ナノ空間重合法) し、微小なコロイド粒子や、ゼリーのようにやわらかいゲル状の多孔性材料を開発することに成功しました。見た目や形を思いのままに、簡単に加工することが可能になる新しい多孔性材料です (図1)。

その新しい手法とは、金属イオンと有機分子からなる内部にナノ空間をもつ多面体分子 (金属錯体多面体、MOP = Metal-Organic Polyhedra と呼ばれる) をまず合成し、MOP を別の有機分子でつなぐことで (重合すること) で、多孔性高分子材料化する手法です。これまで、金属錯体系の多孔性材料としてはジャングルジムのような構造をもつ PCP/MOF というものが知られていましたが、ナノ空間をうまく使うためには結晶性が必須でした。今回のナノ空間重合法で作成した多孔性高分子材料は、その重合方法を制御することによって、微小なコロイド粒子や、柔らかいゼリーのようなゲルと呼ばれる物質として合成することができます。実際に、ゲルを乾燥させてエアロゲルという物質へと変換したところ、PCP/MOF のように二酸化炭素を吸着することがわかりました (アイセムス解析センター 樋口雅一 (ひぐち・まさかず) 特定助教、北川進 (きたがわ・すすむ) 拠点長との共同研究)。結晶性ではない金属錯体多孔性材料として初めて空間を利用することができたという実証になります。

本研究では、コロイド粒子やゲルといった柔らかい材料に、初めてナノ空間が持つ多孔性という機能を加えることに成功しました。このやわらかさを利用した、新しい分離膜材料、薬剤運搬、電子デバイスとの融合、など様々な応用への展開が期待されます。



図1. 合成した多孔性ゲル

本成果は 2018 年 7 月 12 日午後 6 時 (日本時間) に、英国出版社 Springer Nature の雑誌である「Nature Communications (ネイチャー・コミュニケーションズ)」で公開されました。

1. 背景

多孔性材料は、我々の身の回りにある身近な材料です。例えば、活性炭も多孔性材料の一種であり、空気から必要な気体を回収するガス分離材料として工業的に使われている一方で、浄水器のフィルターや備長炭として水の浄化にも役立っている、我々の生活になくてはならないものです。このような多孔性材料の中でも、近年非常に注目を集めているのが、金属イオンと有機分子からなる多孔性金属錯体（PCP/MOF）です。これは、アイセムス拠点長の北川進教授が1997年に開発・実証した新しい多孔性材料であり、有機分子を金属イオンで連結したジャングルジムのような構造をしているのがその特徴です。そのジャングルジムの隙間として存在するナノ空間は、サイズ、形、化学的性質を合成化学によって設計できるため、様々な分子、特に気体分子を閉じ込めたり、分離したり、反応させたりすることができます。その結果、基礎的学問から工業的応用まで幅広い分野での用途が期待されています。しかしながら、結晶であるという性質をもつことから、材料としては硬く、自在に加工することが難しいという課題がありました。古川研究室でもこれまでに、PCP/MOFを様々な形（フィルム、ファイバー、メッシュなど）に成形する合成技術の開発を行ってきましたが、本質的な結晶性が問題であるという認識を持っていました。

一方で、PCP/MOFに本質的に存在するナノ空間を用いるためには、結晶性は不可欠であると信じられてきました。合成した直後のナノ空間には合成する際に用いる「溶媒分子」が閉じ込められており、この溶媒分子を取り出す操作（高温加熱、高真空）の際に、PCP/MOF材料には負荷がかかります。その条件に耐えるためには、硬い結晶性が最適であると考えられてきました。本研究は、この結晶性が本当に必要なのか、結晶性ではない（非晶質、アモルファスと呼ばれる）材料で同様の多孔性材料が合成可能なのか、という疑問をもとに開始しました。

2. 研究内容と成果

本研究では、PCP/MOFのようなジャングルジムのような3次元構造体をつくるのではなく、別の合成手法を考えることから始めました。すなわち、PCP/MOFにおける「ナノ空間」の最小構成単位である分子を切り出し、それを自由につなげるという発想です。このナノ空間の最小構成単位である分子は、構造によっていろんな多面体構造を持っていることから、金属錯体多面体

(MOP = Metal-Organic Polyhedra)として知られています。古川研究室では、2016年に24個のロジウムイオンを、24個の有機分子（イソフタル酸誘導体）で連結することで得られる金属錯体立方八面体が、非常に安定であることを報告しています（図2）。実際に、PCP/MOFのように高温加熱、高真空条件においても安定にナノ空間を存在させることを実証しました。

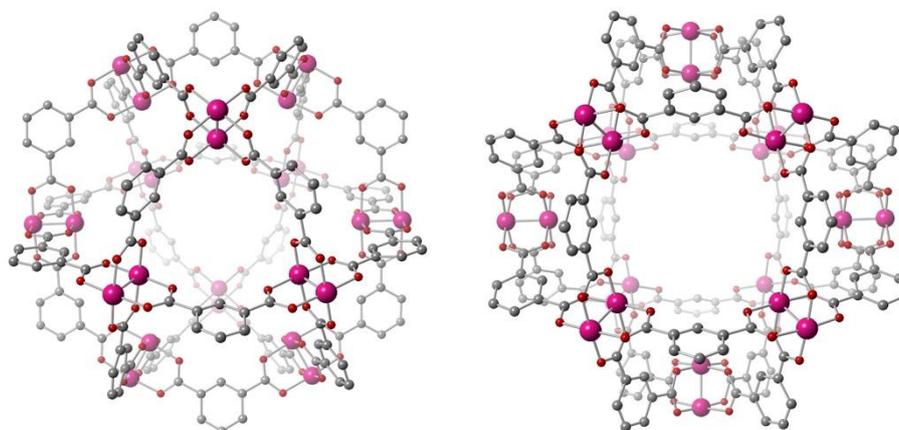


図2. 立方八面体の多面体構造を持つRhMOPの分子構造。ピンク色がロジウムイオンであり、イソフタル酸と呼ばれる有機分子により2つのロジウムイオンが連結されている。（左）立方八面体であるRhMOPの三角形部位からみた図、（右）同様に四角形部位から見た図。

本研究ではこのナノ空間をもつロジウム立方八面体錯体（RhMOP と呼ぶ）を、ナノ空間構成単位とし、重合して高分子を合成する際のナノ空間基本単位（ポラスモノマー）として用いました。重合する方法はいくつか考えられますが、本研究では、金属イオンと有機分子の間に働く配位結合に注目し、別の連結有機分子（ビスイミダゾール分子）で、超分子重合と呼ばれる反応を行いました。その結果、RhMOP に存在するロジウムイオンのうち、頂点に存在する 12 個のロジウムイオンとビスイミダゾール分子が反応し、超分子重合が進行することがわかりました。電子顕微鏡や X 線回折測定の結果から、結晶性はなく、数十ナノメートルの微小なコロイド粒子が生成していることが確認されました。また、重合反応の超分子化学的な解析を行い（京都大学大学院工学研究科 廣瀬崇至助教、松田建児教授との共同研究）、そのコロイド粒子のサイズを数十ナノメートルから数百ナノメートルの範囲で制御することも可能となりました（図 3）。

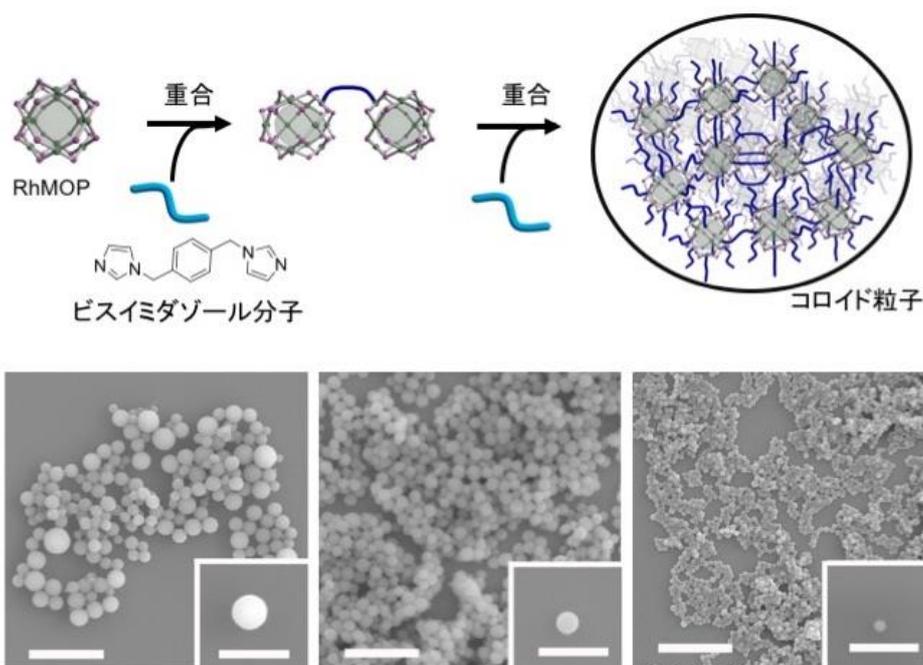


図 3. (上) RhMOP をビスイミダゾールで連結することで得られるコロイド粒子の反応の模式図。(下) 様々なサイズをもつコロイド粒子の電子顕微鏡写真。スケールバーは 1 マイクロメートル。拡大図のスケールバーは 500 ナノメートル。

一方で、その反応の条件を変化させると（具体的には、RhMOP 溶液にビスイミダゾール分子の溶液を加えるとコロイド粒子が合成されるが、その逆の操作であるイミダゾール溶液に RhMOP 溶液を加える）、透明なゲルが作成されました（図 4）。電子顕微鏡や各種高分子化学的手法（京都工芸繊維大学 浦山健治教授との共同研究）により解析したところ、数十ナノメートルの RhMOP のコロイド粒子がお互にくっついたコロイドネットワークを形成しており、その大きな空隙に溶媒分子が閉じ込められることでゲル化していることが明らかになりました。超分子重合過程をうまく制御することで、ゲルのような柔らかい材料（ソフトマテリアルと呼ばれる）が合成可能であることを初めて示しました。

本研究では、結晶性ではない、このようなソフトマテリアルが、実際に多孔性材料として利用できるのかを示すことが重要となります。ゲル状態では、大量の溶媒分子が存在しており、RhMOP のナノ空間もその溶媒分子で占有されているため、ガス分子吸着実験を行うことはできませんでした。そこで、超臨界二酸化炭素と呼ばれる液体を用いてこのゲルから溶媒分子を取り除くことで、エアロゲルと呼ばれる材料を合成しました（図 4）。この RhMOP エアロゲルを用いて、ガス分子吸着実験（二酸化炭素を用いた）を行ったところ、PCP/MOF のようにガス分子を吸

着することが示されました。これは、RhMOP のナノ空間基本単位が、材料中でも維持されており、二酸化炭素分子がナノ空間に閉じ込められていることを示しています。

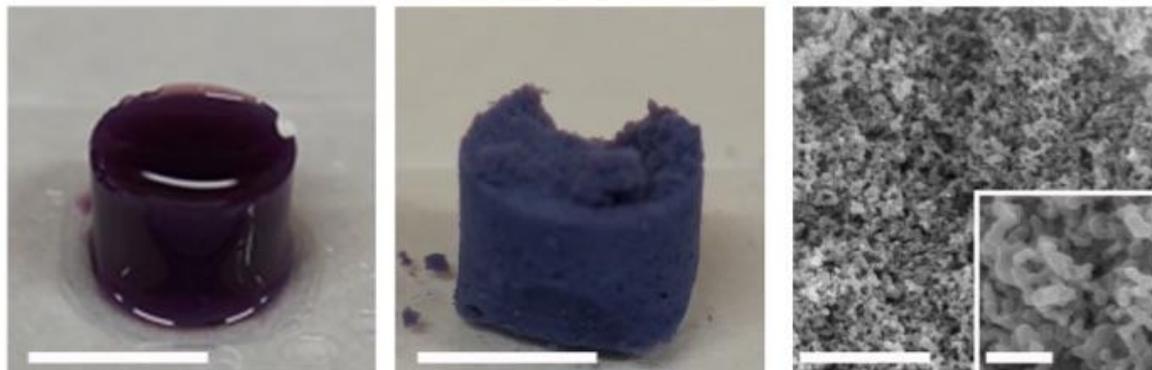


図4. (左) RhMOP ゲルの写真。スケールバーは1センチメートル。(中央) RhMOP エアロゲルの写真。スケールバーは1センチメートル。(右) RhMOP エアロゲルの電子顕微鏡写真。コロイド粒子がくっついてコロイドネットワークを形成していることがわかる。スケールバーは1マイクロメートル。拡大図のスケールバーは200ナノメートル。

以上のように、ナノ空間基本単位である RhMOP をポラスモノマーとし超分子重合反応を行うことで（ここではナノ空間重合法と呼ぶ）、結晶性ではない非晶質の新しい多孔性材料を合成することに世界で初めて成功しました。

3. 今後の展開

本研究で示したように、ゼリーのように柔らかいゲル状の多孔性材料は、様々な形態に成形することが可能です。そのため、必要な場所に、必要な形で、必要な量の多孔性材料を合成することができます。これらは、今後、ガス分離膜、分離用微細管、センサーデバイスなどへと応用することが可能です。また、微小なコロイド粒子中には RhMOP 由来の様々な分子（例えば蛍光分子や、薬剤など）を閉じ込めることが可能であるため、新しい薬剤運搬材料として利用することも期待されます。多孔性ソフトマテリアルとして、今後様々な分野で利用されていくことを期待しています。

4. 研究プロジェクトについて

本成果に至るまでに、日本学術振興会 科学研究費補助金（基盤研究（B） 代表 古川修平、15H03785；新学術領域研究「配位アシンメトリー」 代表 古川修平、17H05367）、文部科学省 WPI プログラムの支援を受けています。

5. 論文タイトル・著者

“Self-assembly of metal-organic polyhedra into supramolecular polymers with intrinsic microporosity”

（参考訳：金属錯体多面体の自己集合化による本質的にマイクロ孔を有する超分子ポリマーの合成）

著者 : Arnau Carné-Sánchez, Gavin A. Craig, Patrick Larpent, Takashi Hirose, Masakazu Higuchi, Susumu Kitagawa, Kenji Matsuda, Kenji Urayama, Shuhei Furukawa*

Nature Communications

DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04834-0>