

# 研究報告書

## 「電荷分離空間の創製と革新的機能の展開」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成25年10月～平成29年3月

研究者: 樋口 雅一

### 1. 研究のねらい

電荷が分離した空間を創製し、そこから発現される新規・特異機能を見出すことにより、新たな物質科学研究を展開することで、世界 No.1 を目指す。

本研究の目的は、細孔内に電荷の偏りのある新規多孔性物質群(電荷分離空間材料)を創製し、合成法を体系化し、機能発現を行うことである。機能としては、様々なものが考えられ、創製された新規電荷分離空間材料の特性を明らかにし、機能発現を明らかにしていく。種々の機能が考えられるが、社会のニーズおよび緊急度を考慮して、室温水素貯蔵研究に重きを置いて研究を進めていく。得られた電荷分離空間材料の水素貯蔵能の評価は、水素吸着測定と赤外拡散反射法を用いて行う。

時代を創る新規物質群として、電荷分離空間を提案した。既存の細孔を有する物質群は、特異な細孔表面修飾を施す前は、細孔内のゲストと細孔表面の特異な相互作用は限られている。なぜなら、ゲストに対して相互作用として働く部位を集積体形成のためエントロピー獲得にすでに活用しているからである。したがって、21世紀以降を創る機能材料の一つとしての多孔性材料は、ゲストに対して特異な相互作用(多孔性材料とゲスト間の電子移動や反応を含む)を発現する材料群である。電荷分離空間材料の創製のためのプラットフォームとして用いる多孔性配位高分子(Porous Coordination Polymers:PCPs, Metal-Organic Frameworks:MOFs)は、金属イオンと有機架橋配位子からなり、空間サイズ、空間次元、空間形状を制御でき、空間内に電荷を自在に配置するのに適した材料群である。

電荷分離空間材料の創製を達成する具体的な方法は、ルイス構造で正および負を示す有機物や金属イオンを空間内に自在に配置することである。具体的には有機物として、ピリジニウム、ビオロゲン、4級アンモニウムカチオン、ボラタベンゼンが挙げられる。金属イオンは、カルボン酸やスルホン酸と金属イオンからなる金属-カルコゲナイド原子からなる金属イオンクラスターを形成し、空間内に電荷を露出させ、電荷分離空間を創製する。これらの電荷を自在に空間に配置することで電荷分離空間材料として次のキーワード、1)電荷有機表面、2)配列制御電荷空間、3)触媒電荷点/面内包空間、4)触媒有効電荷制御、5)点/面電荷孤立空間などを創出する。

### 2. 研究成果

#### (1)概要

電荷が分離した空間を創製し、そこから発現される新規・特異機能を見出すことにより、新たな物質科学研究を展開することで、世界 No.1 を目指した。電荷分離空間をいかに作るかは、

【アイデア1】 面電荷としてピリジニウムやビオロゲン、負面電荷としてボラベンゼンなどの有機イオンを用いた、物質合成を行う、

【アイデア2】 正点電荷として金属イオンが細孔表面に露出するような空間材料の設計指針に基づいて物質合成を行う、  
である。(表1)

表1. 電荷分離空間材料の創製のためのアイデアと合成した材料

	電荷部位	合成した電荷分離空間材料	研究テーマ
アイデア1: 電荷有機分子	ビオロゲン	金属イオン+ビオロゲン配位子 (詳細に記載)	B
	ピリジニウム、	金属イオン+ピリジニウム配位子	B
	ボラベンゼンピリジン	ボラベンゼンピリジン内包PCP/MOF	B
アイデア2: 金属イオン	遷移金属	金属イオン+対称配位子 (詳細に記載)	C
	遷移金属	金属イオン+非対称配位子	C
	ランタノイド	ランタノイド+対称配位子	C

これらのアイデアをもとに、新規に電荷分離空間材料を合成した。【アイデア1】をもとにして、(1) 正の面電荷ビオロゲンカチオンが近接している特異な細孔を有する電荷分離空間材料の合成と水・メタノール選択的吸着(研究テーマB)、(2) 正の面電荷ピリジニウムイオンが積層して構造形成している電荷分離空間材料(研究テーマB)、(3) 正と負の面電荷のあるボラベンゼンピリジンを内包した電荷分離空間材料(研究テーマB)、【アイデア2】をもとにして、(5) 正の点電荷 Cu(II)イオンが3次元メソ空間(直径4nm)内に非対称に配列している電荷分離空間材料によるCO<sub>2</sub>ガスの特異気体分離(研究テーマC)、(6) 正の点電荷 La(III)イオンが1次元メソ空間(直径4nm)内にジグザグに一次元配列している電荷分離空間材料による高効率シアノシリル化触媒反応(研究テーマC)が達成されている。また、【アイデア2】をもとに新規物質合成し構造報告も行った(論文3、4)。派生研究テーマとして、【アイデア2】をもとに合成した電荷分離空間材料(研究テーマJ)が、超撥水性を示すことが偶然明らかになり(論文1)、企業のFS研究や共同研究へと発展している。革新的機能として第一に挙げている室温水素貯蔵に関しては、室温70MPa水素貯蔵材料の評価システムの立ち上げを行い、既知・新規材料を用いて水素貯蔵能を評価することができた(研究テーマA)。電荷分離空間材料の触媒としての機能展開を図る上で重要なこととして、反応効率が粒子径によって制御できることを明らかにした(論文2)。

本研究テーマにおいて、電荷分離空間材料のコンセプトが確立され、今後さらなる電荷分離空間材料の合成、さらに革新的機能への展開が期待できる状況となった(図1)。

# 電荷分離空間材料の創製と革新的機能の展開

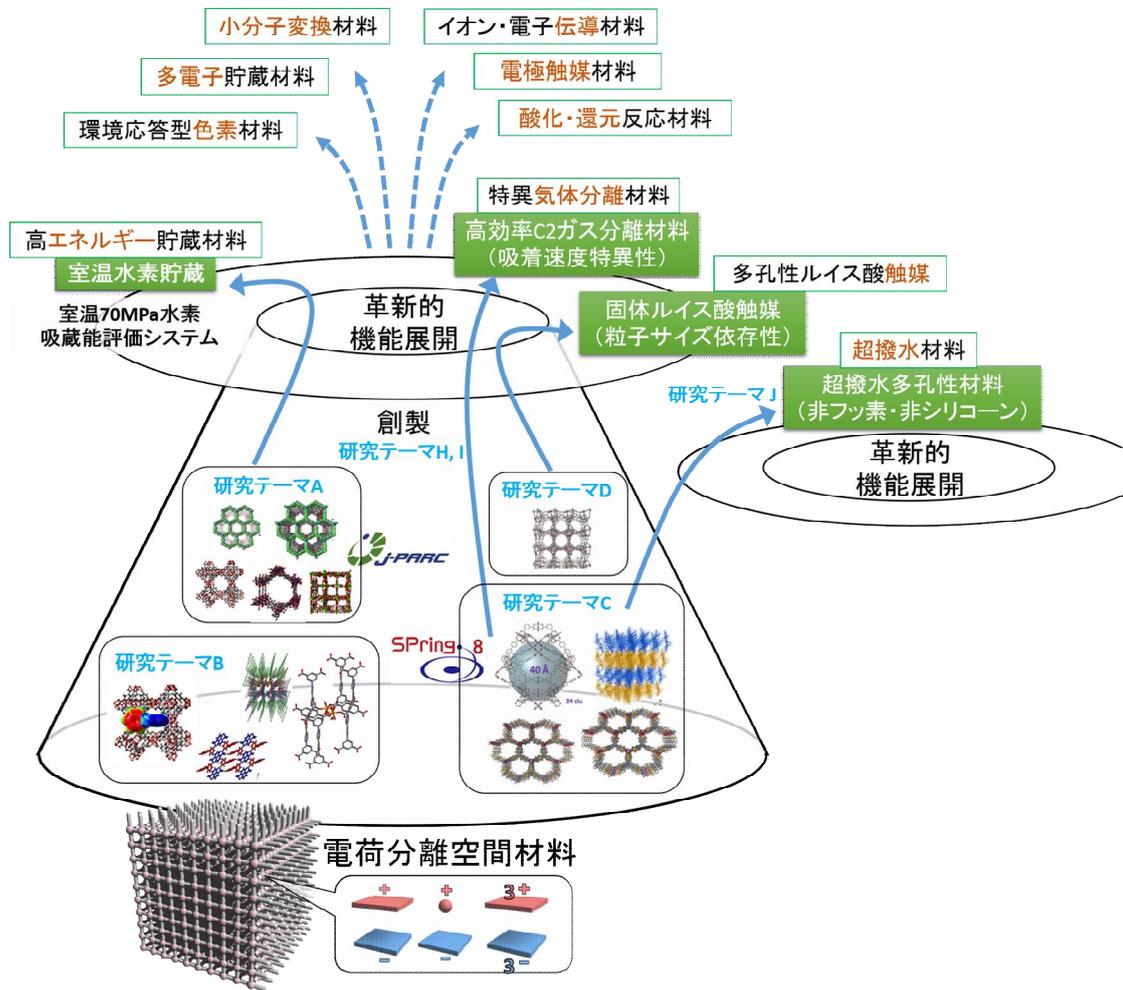


図1. 「電荷分離空間材料の創製と革新的機能の展開」の研究俯瞰図

## (2) 詳細

### 研究テーマ A 『電荷分離空間材料と電荷分離を有さない多孔性配位高分子の水素貯蔵能』 <世界初の室温 70 MPa 高圧水素を用いた水素貯蔵材料評価システムの立ち上げ>

水素社会における大きな課題の一つとして、室温水素貯蔵が挙げられる。多孔性材料を用いた物理吸着による水素貯蔵は、放出時にエネルギー不要の利点があるために注目されているが、水素吸着量が著しく低いことが、材料開発の観点から問題であった。そこで、世界初の水素圧70MPa 下での超高圧水素雰囲気下における赤外分光測定システムと水素吸着測定による組み合わせによって信頼性の高い室温水素貯蔵能評価システムを開発した(図2)。このシステムを用いることによって、70MPa での多孔性材料の水素貯蔵量が簡便に評価できることが明らかとなった。電荷分離空間材料が水素貯蔵に対してどのような効果があるかを明らかにするために、種々の材料を用いて、水素吸蔵能を調べたところ、細孔表面に偏在する金属イオンが、室温高圧においても、水素親和性サイトとなることが分かった。



赤外分光装置



吸着装置

図2. 水素70MPaにおける室温水素貯蔵能を評価可能とする装置の組み合わせ

### 研究テーマB『電荷有機空間の創製と革新的機能の展開』

#### <正の面電荷ピオロゲンカチオンが近接している特異な細孔を有する電荷分離空間材料の合成と水・メタノール選択的吸着>

2価の正電荷であるピオロゲンを有する配位子と金属イオンから成る新たな電荷分離空間材料を合成した(図3)。この新規材料は、結晶構造解析から明らかにされた細孔サイズが種々の気体に十分なサイズにも関わらず、気体は吸着せず、水及びメタノールのみを吸着することがわかった。この結果は、ピオロゲンによって創製された正電荷と正電荷から構成されるナノ空間の効果と考えられる。通常、近接することが困難なピオロゲンによって特異形成されるナノ空間が、細孔サイズからは解釈できない吸着現象を示し、正電荷と正電荷で囲まれる電荷分離空間の新たな機能物性を明らかにした。

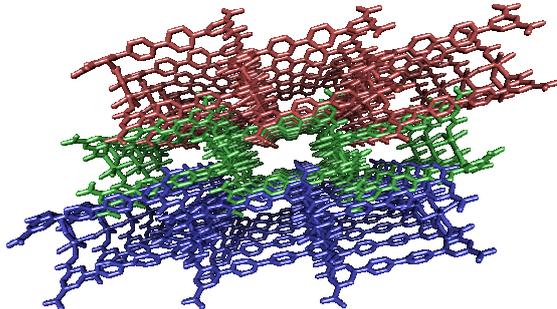


図3. ピオロゲンに囲まれた一次元ナノ空間(細孔サイズ 4Å x 6Å)をもつ電荷分離空間材料

### 研究テーマC『配列制御された電荷空間の創製と革新的機能の展開』

#### <超撥水性を示す電荷分離空間材料>

トリカルボン酸型配位子のカルボン酸の導入位置によって、超撥水性を有する新規電荷分離空間材料を創製できることを見出した(図4、論文1)。この材料の結晶構造解析の結果より、トリカルボン酸型配位子のベンゼン環部位のみから材料の粒子表面が形成され、撥水性を発現していることが示唆された。粒子表面はベンゼン環による撥水性を示す一方で、材料内部つまり細孔内部はカルボン酸と金属イオンから形成されるため親水性を示し、水の吸脱着ができることが吸着実験から確かめられた。粒子表面と粒子内部をそれぞれ撥水性・親水性の相反する両物性を合わせもつことが配位子設計によって可能となることが明らかとなった。

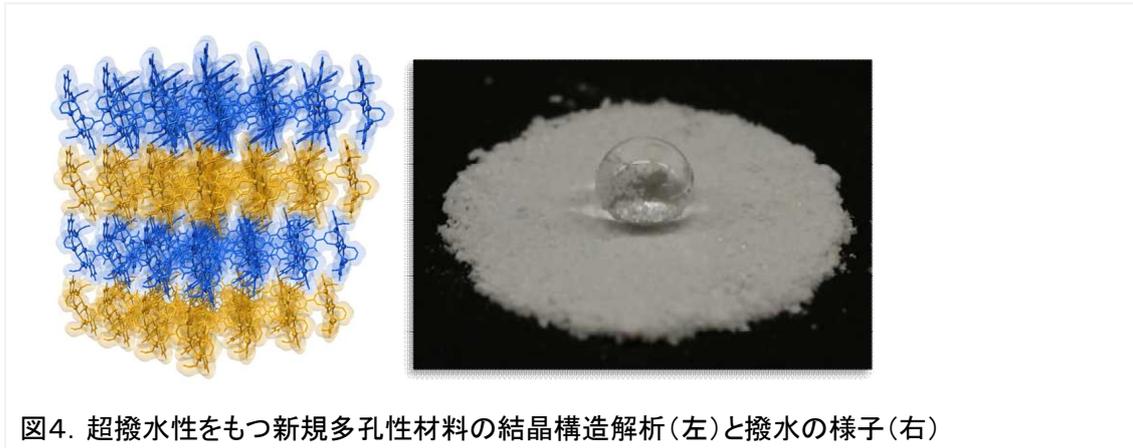


図4. 超撥水性をもつ新規多孔性材料の結晶構造解析(左)と撥水の様子(右)

### 3. 今後の展開

本研究成果として得られた電荷分離空間材料の基本設計を発展させ、ユニークに電荷が空間配列する材料を創製し、その配置に基づいた革新的な機能へさらに広く展開していく。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

##### (研究者)

新たな空間材料の概念として電荷分離空間を提案し、物質群創製および革新的機能の展開を行ってきた。物質創製の観点からは、多くの新規材料合成を行い、革新的機能として主に室温高圧ガス評価システムの立ち上げを順当に行い、新規材料の評価を行うことに成功し、研究目的を達成した。研究の進め方に関しては、最終年度までは学生と共に材料合成・評価システムの立ち上げを行い、最終年度は領域内外の研究者との連携により、実験系、計算系両面から材料評価に重きを置いて順調に進めることができた。社会・経済への波及効果に関しては、室温水素貯蔵材料の開発の進捗によっては、日本が技術先導している水素社会の世界へのアピールなどへの貢献が期待される。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

##### (研究総括)

極めて挑戦的な課題を提示して開始した研究であり、当初は進捗があまり見られませんでした。複数の系での電荷分離空間材料の合成、水素貯蔵評価装置の作り込みにより、興味深い物性が示され、当初の目標は達成されました。また、理論とのコラボによる静電ポテンシャル解析の結果も評価できます。反面、細孔壁面上の電荷の実証・検証をより明確にし、電荷分離型構造の本質的な優位性を明らかにし、さらに電荷分離空間のコンセプトを確立する必要があります。その意味において、結果が出始めたところであり、現時点では世界No1を目指すにはやや物足りなさを感じます。空間電荷の視点は本課題にとどまらず様々な機能創成に繋がる可能性があります。水素貯蔵に拘らず広い視点でこの材料系を突き詰めて下さい。

本課題においては合成化学に重点が置かれており、水素吸着・貯蔵に関する研究の重みが小さいように感じます。材料の上位概念は大きいのですが、材料のどこに特徴を持たせ、どの機能を発現させるかをもう少し絞り込む必要があるように思います。共同研究については、有機材料・合成研究者等との共同研究や議論、さらに、他の研究者と新しい分野、方向性を探る活動もできればなお良かったと思います。

派生研究としての超撥水性材料はインパクトが大きく、また、高圧水素室温吸着評価システムの構築も応用材料を評価する上で波及効果があるように思います。水素の室温貯蔵はアピール性の高い機能に該当するので、電離分離空間材料でしか達成し得ない機能が発現され、それが新たな社会的価値を有することを示せば、波及効果はとても大きいと思います。

非常にチャレンジングなテーマに挑んで成果を出した点で大きく成長されたと思いますが、従来の研究の枠を飛び越え、新しい分野に踏み出したというまでの飛躍には今一步の感があります。同じ、また異なる研究領域の研究者とのコラボレーションは視点を本質的に広げ大きな飛躍に繋がります。大いに期待しています。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. Koya Prabhakara Rao, Masakazu Higuchi, Kenji Sumida, Shuhei Furukawa, Jingui Duan, Susumu Kitagawa, Design of Superhydrophobic Porous Coordination Polymers through the Introduction of External Surface Corrugation by the Use of an Aromatic Hydrocarbon Building Unit, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 126, 8364–8369.
2. Tomokazu Kiyonaga, Masakazu Higuchi, Takashi Kajiwara, Yohei Takashima, Jingui Duan, Kazuro Nagashima, Susumu Kitagawa, Dependence of Crystal Size on the Catalytic Performance of a Porous Coordination Polymer, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 2728–2730.
3. Jingui Duan, Masakazu Higuchi, Changchang Zou, Wanqin Jin, Susumu Kitagawa, Two solvent-dependent porous coordination polymers with -OH decorated ligand: unusual non-crystallographic net and fsh topology, *CrystEngComm*, **2015**, 17, 5609–5613.
4. Jingui Duan, Masakazu Higuchi, Susumu Kitagawa, Predesign and Systematic Synthesis of 11 Highly Porous Coordination Polymers with Unprecedented Topology, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 1645–1649.
5. Takashi Kajiwara, Machiko Fujii, Masahiko Tsujimoto, Katsuaki Kobayashi, Masakazu Higuchi, Koji Tanaka, Susumu Kitagawa, Photochemical Reduction of Low Concentrations of CO<sub>2</sub> in a Porous Coordination Polymer with a RuII-CO Complex, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 2697–2700.

### (2) 特許出願

研究期間累積件数: 1件

1.  
発 明 者: 北川進、樋口雅一、コヤ プラハカラ ラオ

発明の名称: 多孔性配位高分子、及びその用途  
出願人: 京都大学  
出願日: 2015年(平成27年)2月24日  
出願番号: PCT/JP2015/055228

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1.

発表日: 2014年3月27日  
発表者: 樋口 雅一、北川 進  
原表題: 多孔性配位高分子の水素吸蔵能と分光学的特性  
発表先: 日本化学会、名古屋大学

2.

発表日: 2015年5月19日  
発表者: 樋口 雅一・Prabhakara Rao・北川 進  
原表題: 超撥水性を有する新規材料—多孔性配位高分子—  
発表先: JST 技術説明会、JST 本部別館

3.

発表日: 2015年5月27日  
発表者: 樋口 雅一  
原表題: エネルギー貯蔵材料の開発～多孔性配位高分子を用いた超撥水材料～  
発表先: 京都大学「次世代エネルギー技術の開発」に係わる説明会、ホテルグランヴィア京都

4.

発表日: 2015年12月18日  
発表者: 樋口 雅一、北川 進  
原表題: Design of hybrid material with water-repelling and adsorptive properties  
発表先: PACIFICHEM 2015、ハワイ

5.

発表日: 2016年9月14日  
発表者: 樋口 雅一、北川 進  
原表題: Superhydrophobic Porous Coordination Polymer  
発表先: MOF2016

・プレスリリース

発表日: 2014年6月28日  
発表者: 樋口 雅一、北川 進  
原表題: 気体や有機分子を取り込む超撥水性材料を開発: 多孔質撥水材料の新しいデザイン  
記事・報道:

- ・読売新聞「京大教授ら、排ガス分離材、実用化に道」(2014年6月30日2面)
- ・日本経済新聞「ガス精製用に京大が新素材、CO<sub>2</sub>の回収にも。」(2014年7月1日18面)
- ・京都新聞「水はじく機能性材料、京都大グループが開発、除去剤など活用」(2014年7月3日25面)
- ・日経産業新聞「ガス精製の新素材、京大、メタンだけ簡単に。」(2014年7月1日8面)
- ・半導体産業新聞「撥水と吸着性両立」(2014年8月13日7面)
- 環境エネルギー産業情報「京大、超撥水性と吸着性備えた新規材料開発」(2014年8月5日18面)
- ・科学新聞「京都大、気体や有機分子を取り込む超撥水性材料を開発、気体分離膜などに応用期待」(2014年7月18日4面)
- ・日刊工業新聞「京大、撥水性持つ多孔性構造体を開発―汚染物質除去などに応用」(2014年6月30日23面)