

研究終了報告書

「トポロジカル結合の自在配列による革新的機械特性発現」

研究期間:2020年12月～2024年3月

研究者:佐藤 弘志

1. 研究のねらい

「知恵の輪」のような構造をもつ分子「mechanically-interlocked molecules (以下 MIMs)」では、MIMsを構成するユニットは、機械的な絡み合いにより連結されている。そのため、構成ユニット同士がバラバラになることなく、相対位置を変えられることが特徴であり、ユニット同士の並進、回転運動など高い運動性を示す。この運動性を活かし、MIMs はさまざまな分子機械の構成ユニットとして用いられ、2016年には「分子機械」はノーベル化学賞の対象となった。MIMsの「mechanically interlocked 構造」は、「トポロジカル結合」とも呼ばれ、従来の化学結合の概念を変えるものであり、現在では極めて複雑な構造・トポロジーを有する分子群が合成可能となっている。トポロジカル結合を有する分子の動的挙動に関する研究は盛んに行われてきたが、溶液中での挙動観察や単分子レベルでの観察に留まっており、これらが集合した際にどのような挙動を示すかについては、長い間未開拓であった。2002年、伊藤らは「ロタキサン」と呼ばれる構造を「動く架橋点」としてポリマー材料へと適用した。この先駆的研究を皮切りに、「トポロジカル結合」を機能材料、特に高分子材料へと応用する研究が盛んに行われるようになったが、これらの材料では、トポロジカル結合はアモルファスポリマー内部でランダムに配置されていた。一方、「トポロジカル結合」の自在配列を通じて結晶材料を構築し、「応力に柔軟に適応するトポロジカル結合」の特性を最大限に活かすことで、通常相容れない「結晶性」と「適応性」を併せ持つ「革新的力学材料の創製と新学理の構築」を目的として研究をスタートさせた。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究の成果は大きく2つに大別できる。(A)トポロジカル結合「カテナン」の金属イオンによる自在配列を通じた多孔性結晶 $\text{CT}^{\text{N}}\text{MOF}$ の実現と特異な機械的特性の発現、ならびに(B)トポロジカル結合「カテナン」の1次元配列による系統的な多孔性結晶の実現。

(A)においては2つのリング状ユニットからなる[2]カテナンに4つのカルボン酸を導入した配位子($\text{H}_4\text{CT}^{\text{N}}\text{L}$)とコバルトイオンを反応させることで、3次元的な細孔構造を有する新規結晶材料 $\text{CT}^{\text{N}}\text{MOF}$ の合成に成功した。 $\text{CT}^{\text{N}}\text{MOF}$ 内部では、カテナン部位が3次元的かつ構造変化可能な形で配列していることを結晶構造解析より明らかにするとともに、その構造が温度やゲスト分子といった様々な刺激に応答して変化することを見出した。さらに、ナノインデンテーション法を用いた力学特性評価を試みた。有機溶剤中でのナノインデンテーション測定は過去に例がなかったため、試料固定法などを独自に開発し、よく知られた結晶材料を含め測定を重ねた。その結果、他の結晶材料と比較して、 $\text{CT}^{\text{N}}\text{MOF}$ は破格に小さなヤング率($E = 1.8 \text{ GPa}$)を示すことを明らかにした。また、通常のナノインデンテーション法で観測される圧痕が $\text{CT}^{\text{N}}\text{MOF}$ ではまったく観測されなかったことから、応力印加に対して可逆的に応答することがわかった。

(B)においては各マクロサイクルに1つのカルボン酸を導入した[2]カテナンの環サイズを炭素数1ずつ変えた分子の系統的合成を行い、10種類以上のカテナンの系統的合成に成功した。新たに得た[2]カテナンファミリーの結晶化を行っていたところ、ある結晶化条件下では異なる環サイズのカテナンであっても全く同じ配列様式かつ多孔性の結晶群が得られることを発見した。結晶構造解析の結果、(i)カテナンを構成する環状ユニット間で分子内水素結合が形成され、カテナン分子が空孔を与えるようなコンフォメーションへと固定化され、(ii)隣接するカテナン同士がカルボン酸ユニットとアミド結合のカルボニル基との間で分子間水素結合を形成しながら1次元配列することで直径3~4Å前後の1次元細孔が形成されていることがわかった。

(2) 詳細

研究テーマ A「トポロジカル結合「カテナン」の金属イオンによる自在配列を通じた多孔性結晶 CTN^{MOF} の実現と特異な機械的特性の発現」

分子設計・結晶構造

2つのリングユニットが知恵の輪様に連結されたカテナン構造に金属イオンと結合するカルボン酸を4つ導入した配位子 H_4CTNL (図1a)を合成し、コバルトイオン(Co^{2+})と錯形成させることで、緑色単結晶試料 CTN^{MOF} を得た(図1b, c)。X線構造解析の結果、 CTN^{MOF} の興味深い3次元構造が明らかとなった。カテナン構造が3次元的に配列されているのみならず、すべてのカテナン部位の周囲には多孔性構造(図1d)を確認することで、これらカテナン部位が協同的に動きうる構造(図1e, f)を取っていた。

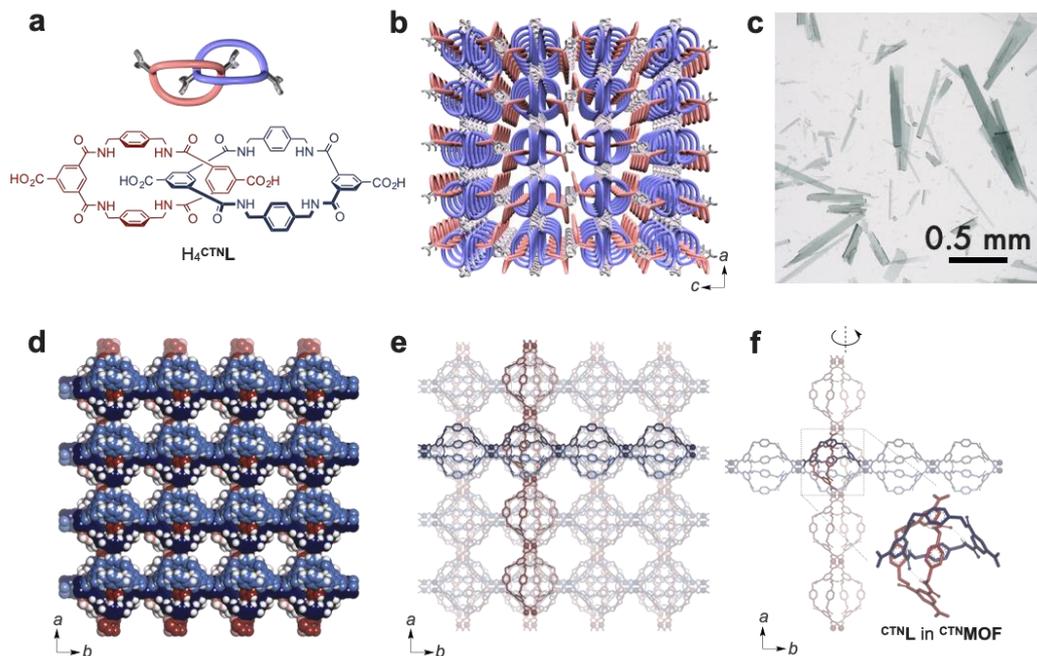


図1. (a) カテナン配位子, (b) 3次元配列, (c) CTN^{MOF} 単結晶試料, (d) 多孔質構造, (e) カテナンを基本とする1次元鎖構造, (f) CTN^{MOF} 中のカテナン構造

構造柔軟性:温度・ゲストへの応答性

多孔性結晶 CTNMOF の結晶試料の単結晶構造解析を様々な温度条件で行ったところ、 CTNMOF は温度に応じてその細孔形状を変化させることがわかった。また、粉末 X 線回折測定から、異なるゲスト分子を取り込ませると構造変化を示すことも明らかとなった。このように、様々な刺激に対して柔軟にその構造を変化させる特性を確認し、機械的刺激に対する応答性に期待が高まった。

力学的特性:ナノインデンテーション法による評価

DMF 中で測定を行ったところ、同様な多孔性構造を有する結晶材料と比較して、 CTNMOF は破格に小さなヤング率 ($E = 1.77 \text{ GPa}$) を示した。また、ナノインデンテーション測定の際には通常、圧痕と呼ばれる跡が材料表面に現れるが、 CTNMOF の結晶表面には認められなかった。すなわち、応力印加による構造変化は、応力を除くと完全に復元することを意味する。これは本材料が柔らかいだけでなく、弾性に富んでいることを示している。さらに、ヤング率は細孔内部のゲストの有無によって変化することを見出した(乾燥状態では 6.3 GPa)。

カテナン部位の柔軟性はどのように発現しているか? :計算科学的なアプローチ

カテナンユニットの動的特性について、計算科学的アプローチに基づく共同研究を行なった。 CTNMOF の力学特性が細孔内のゲスト分子(DMF)の有無で大きく変化することから、リング間に形成される水素結合が影響を受けていると予想した。そこで、DMF やトルエン中で水素結合の様子がどのように変化するかを計算科学によって評価したところ、DMF 中ではトルエンのような非極性溶媒中に比べてリング間に形成される水素結合の平均数が減少することがわかった。これは水素結合が弱まり、リングの運動性の自由度が高まることにつながると考えられる。

カテナン部位は動くのか? :ダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧実験

ナノインデンテーション法を用いた力学特性評価や計算科学的手法を用いた評価から、 CTNMOF の力学特性がカテナン部位の柔軟性に起因していることが示唆されたが、より直接的に、 CTNMOF の構造変化がカテナン部位の構造変化とリンクしているかどうかを調査することにした。もっとも直接的にこの相関を調べる目的で、TEM-ナノインデンテーション法を試みたが、真空下での材料安定性の問題から評価することが困難であった。そこで、ナノインデンテーションのような機械的な押し込み試験とは異なるものの、結晶に構造変化を引き起こす手法として、ダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧実験に挑戦した。ダイヤモンドアンビルセルを用いることで、GPa オーダーの静水圧を発生させ、その圧力下で CTNMOF がどのような構造変化を起こすかを調べた。ダイヤモンドアンビルセルを用いた実験は、東京大学大学院理学系研究科附属地殻化学実験施設の小松一生博士と共同で行なった。 CTNMOF の単結晶試料を DMF と一緒にダイヤモンドアンビルセル内に封入した(図 3a)。セル内部の圧力は、ルビー蛍光法によりモニターした。圧力を変化させながら X 線回折測定を行うことで、セルパラメータの変化をまず評価した。すると結晶性を保った状態で、セルパラメータが変化することがわかり、その変化量が結晶の a 軸(または b 軸)方向と c 軸方向で大きく異なることがわかった(図 3b)。さらに 0.5 GPa 付近までは単結晶性が十分保たれており、単結晶構造解析が可能な質の回折データの取得に成功した。構造解析結果の概要を図 3c に示す。カテナンのリング同士の相対位

置が変化することで、*c* 軸方向の構造変化が実現されていることが明らかとなった。これは、**CTNⁿMOF** の構造変化とカテナンの構造変化がリンクしていることを直接示す重要な知見である。また、1GPa 程度までは結晶性が保たれ、可逆的な変化を示すことも明らかとなった。セルパラメータに大きな変化が見られる 0.6 GPa 付近を境に結晶の色が大きく変化(低圧:緑色→高圧:ピンク色)することも観察された。

研究テーマ B「トポロジカル結合「カテナン」の 1 次元配列による系統的多孔性結晶の実現」

分子設計・結晶構造

2 つのリングユニットが知恵の輪様に連結されたカテナン構造にカルボン酸を 2 つ導入した分子 **CⁿCTN** ($n = 8 \sim 20$) を設計した(図 2a)。研究テーマ A で利用したカテナンと比較してカルボン酸ユニットの数は半分となっている。また、連続的にリングユニットのサイズを変更するための分子デザインとして、アルキル鎖を利用した。これらの変更によって、リングサイズを 1 炭素ずつ増減させた系統的な [2]カテナン分子の合成が可能となった。この [2]カテナン分子群は、ある結晶化条件で多孔性結晶を与えることを見出した(図 2b)。興味深いことに、アルキル鎖長の指標となる n が $n = 12 \sim 17$ の範囲にある **CⁿCTN** は、すべて同型の多孔性結晶を与えた。単結晶構造解析の結果、カテナン分子は分子内・分子間水素結合によって強固な 1 次元ナノチューブ構造を形成していることがわかった。さらに、アルキル鎖長が変化することで、ナノチューブの内径はサブオングストロームのステップで徐々に変化することがわかった。

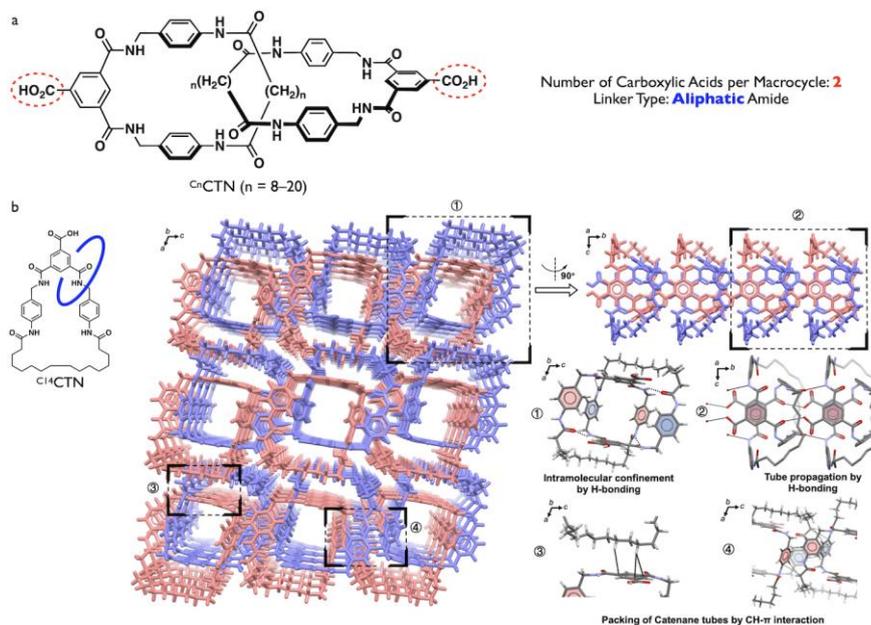


図 2. (a) [2]カテナン **CⁿCTN** の分子構造, (b) **C¹⁴CTN** の結晶構造と構造を支える分子間相互作用。

3. 今後の展開

機械的な圧力に応答してその形状を柔軟かつ可逆的に変える多孔性結晶は、二酸化炭素などのガス分子を内部に取り込むことがわかっている。機械的な結合を持つパーツの設計を工夫す

ることで、さらに小さな力で変形する結晶作製が可能と考える。将来的(5~10 年後)には、二酸化炭素のようなガス分子を効率良く取り込んだり放出したりできるスポンジのような結晶、多孔性材料の開発につながるものと期待する。特に、機械的な刺激で簡便に二酸化炭素を放出可能な材料開発を目指している。これにより、革新的な多孔性材料やヒートポンプとしての応用が期待できる。

4. 自己評価

本さがけ研究の目的「トポロジカル結合の自在配列による革新的機械特性発現」については、世界に先駆けた研究成果をあげることができたと自負している。特に、さがけ研究期間に独立ポジションを獲得し、研究室の立ち上げと並行してインパクトとある論文発表を成し遂げたことは評価に値すると考えている。通常硬いものとして認識される結晶に柔軟性、刺激応答性を与える新たな手法を提示できたことは基礎科学的な貢献のみならず、前項で述べたように社会的な貢献にもつながるものと期待できる。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:3件

1. W. Meng, S. Kondo, T. Itoh, K. Komatsu, J. Pirillo, Y. Hijikata, Y. Ikuhara, T. Aida, and **H. Sato**, “An Elastic Metal–Organic Crystal with a Densely Catenated Backbone”, *Nature*, 598, 298–303 (2021).

金属イオンと配位子との配位結合形成に基づいた自在配列によって、そのほとんどが[2]カテナンからなる多孔性結晶を実現した。カテナン部位の構造自由度により、結晶であるにも関わらず応力によって柔軟かつ可逆的に構造を変化させるという破格の機械特性を実現した。

2. K. Leng, **H. Sato**, Z. Chen, Y. Wei, and T. Aida, ““Photochemical Surgery” of 1D Metal–Organic Frameworks with a Site-Selective Solubilization/Crystallization Strategy”, *Journal of the American Chemical Society*, 145, 23416–23421 (2023).

独自に開発した、光で破壊・再生可能な多孔性結晶(*JACS*, 2020)を基盤とし、異なるサイズ・化学的性質を有する細孔を与える異種多孔性結晶の自在配列に成功した。いかなる手法でも従来不可能であった複合化様式を実現することで、異なるサイズ・性質の1次元細孔を緻密に連結することが可能となった。(Supplementary Cover Art に採択された)

(2) 特許出願

研究期間全出願件数:1件(特許公開前のものは件数にのみ含む)

(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)