

知恵の輪で作る多孔性結晶

所属 理化学研究所

創発物性科学研究センター 創発分子集積研究ユニット

氏名 佐藤 弘志

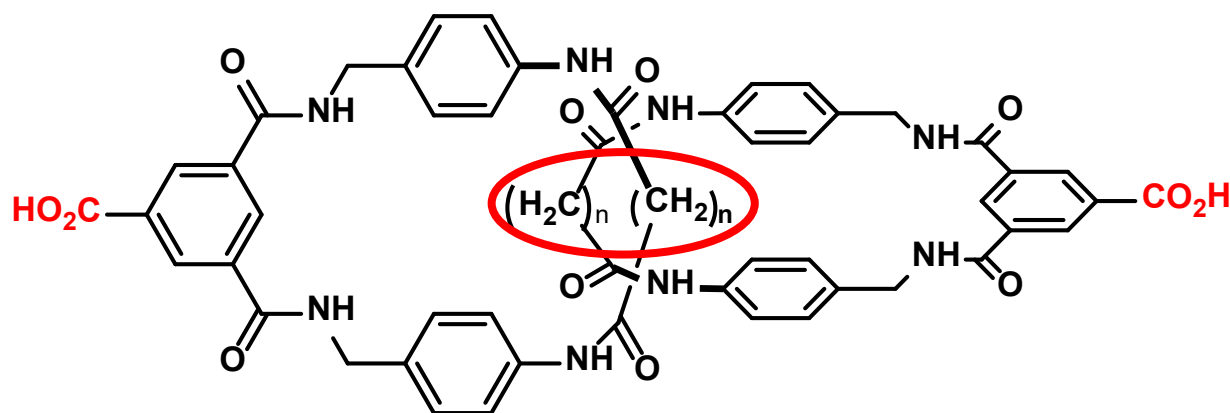
従来技術とその問題点

2nm以下の細孔であるミクロ孔をもつ材料はガス状分子の分離や貯蔵に用いることができるが、破格の性能実現のためには細孔サイズの微調整が必要である。

一般に細孔の形状や次元を変えずにサイズのみをサブオングストロームレベルで調整することは極めて困難である。

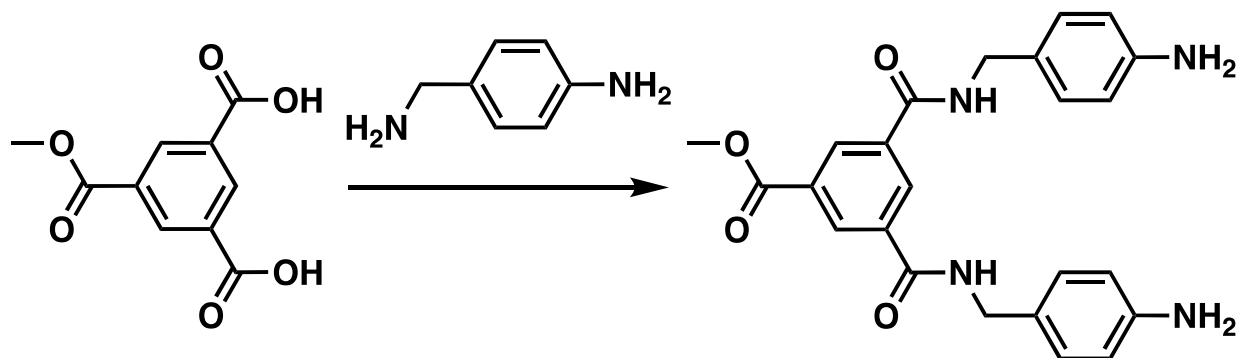
新技術の特徴

- 「知恵の輪」のような分子(カテナン)が結晶化してできる多孔性材料
- 結晶化条件によって細孔の有無を調整可能
- カテナンの構造を微調整することで、サブオングストロームレベルでの細孔サイズ調整が可能
- 加熱に対して比較的安定(窒素下、250°C程度まで)
- 水中で加熱しても安定(100°C)

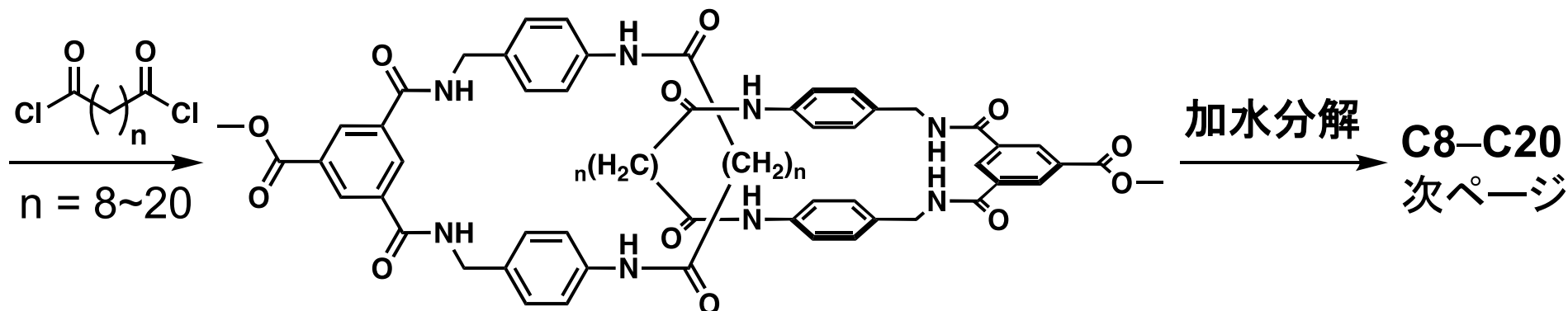


カテナン分子の合成方法

「知恵の輪」のような分子(カテナン)は3ステップで合成可能

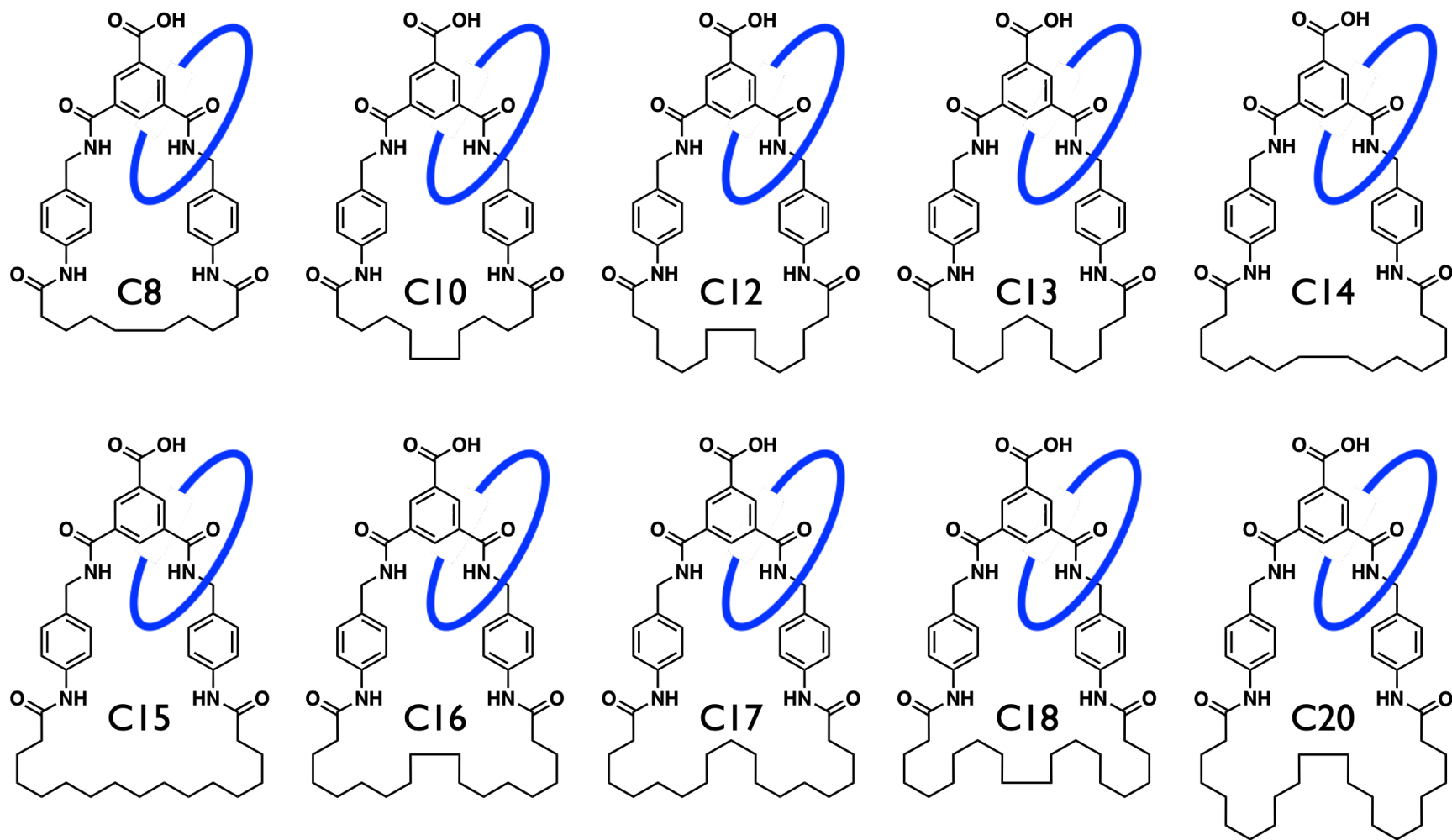


酸塩化物のアルキル鎖長を変更可能



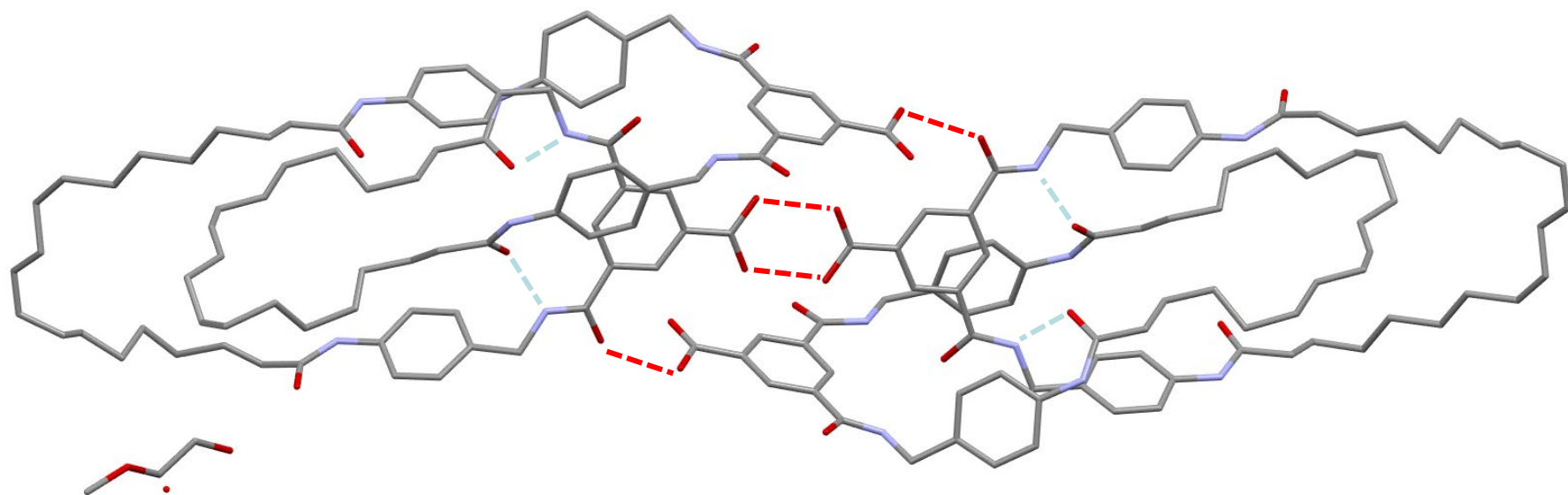
カテナン分子一覧

「知恵の輪」の輪っかの大きさを少しずつ変えたカテナンの系統的合成が可能(アルキル鎖を1炭素ずつ伸長)



カテナン分子結晶

結晶化条件の違いによって「細孔」の有無を制御可能

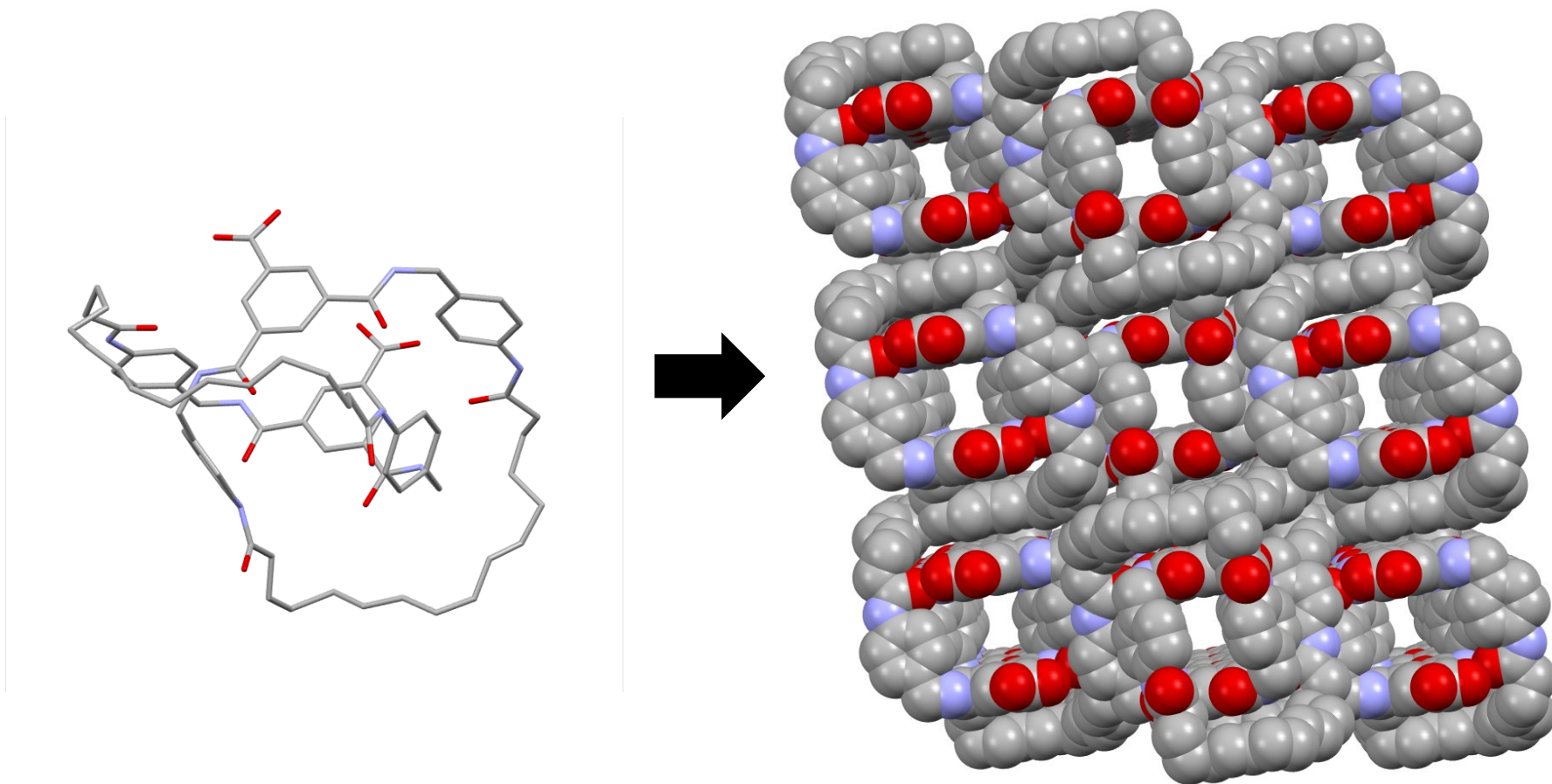


C18

特に工夫をしないと、分子が密に詰まった細孔のない結晶が得られる(一般的な分子結晶)

カテナン分子結晶

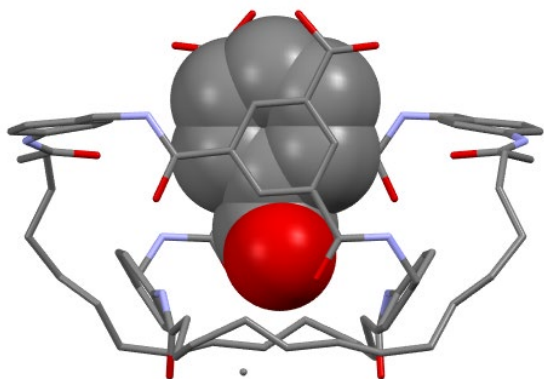
結晶化条件の違いによって「細孔」の有無を制御可能



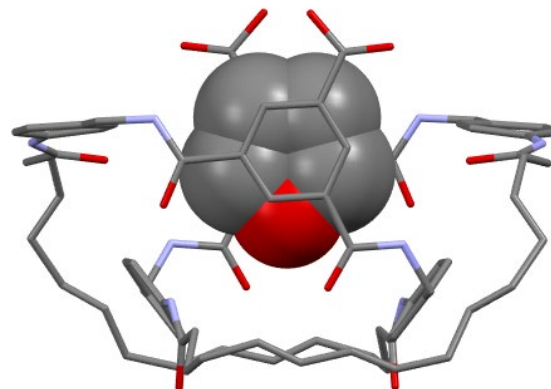
鑄型として働く分子を結晶化溶媒として共存させると細孔をもった結晶を選択的に合成できる

カテナン分子結晶

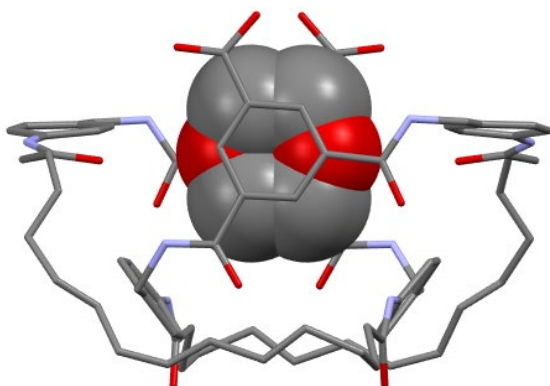
C14からできる多孔性結晶の例：異なる鑄型分子を利用可能



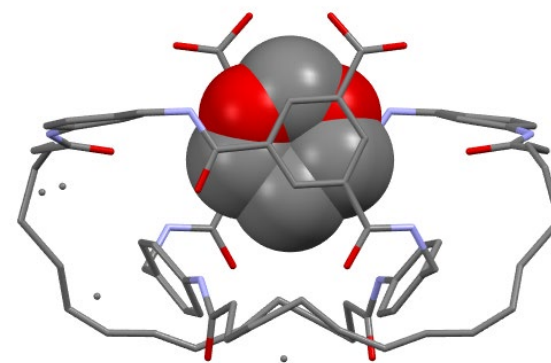
ベンジルアルコール



テトラヒドロフラン



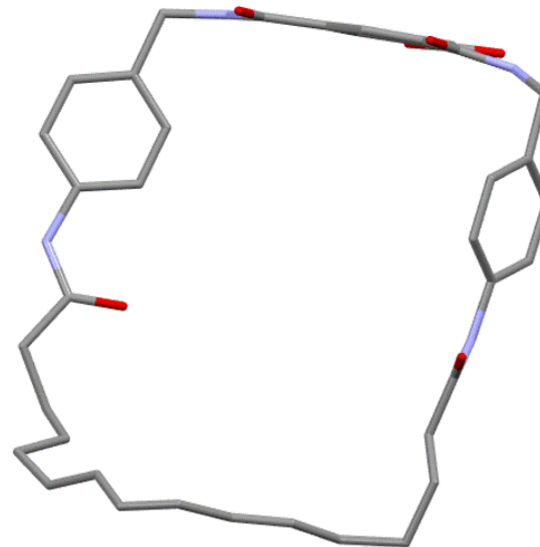
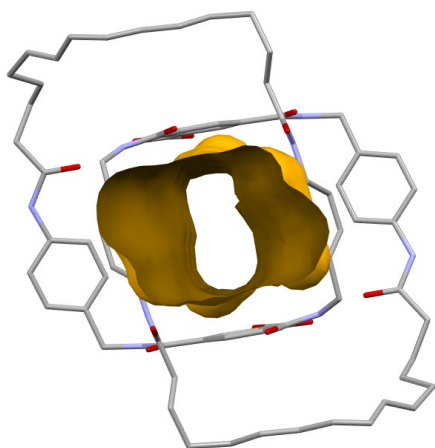
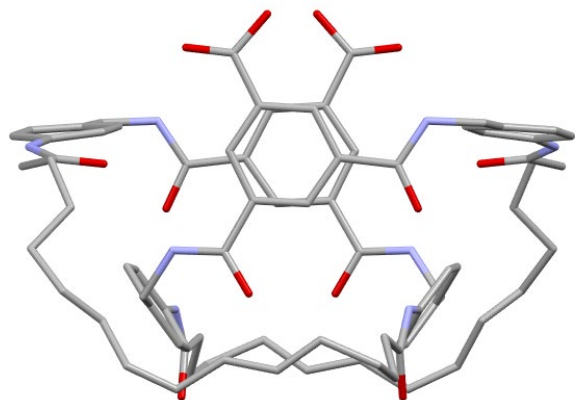
1,4-ジオキサン



1,3-ジオキサン

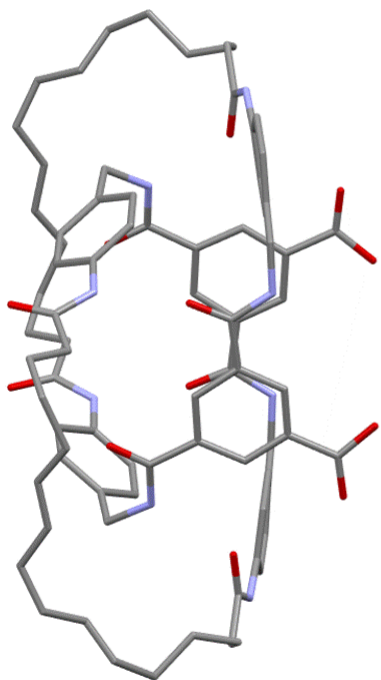
カテナン分子結晶

分子内水素結合によってカテナン分子が「空間」を与える



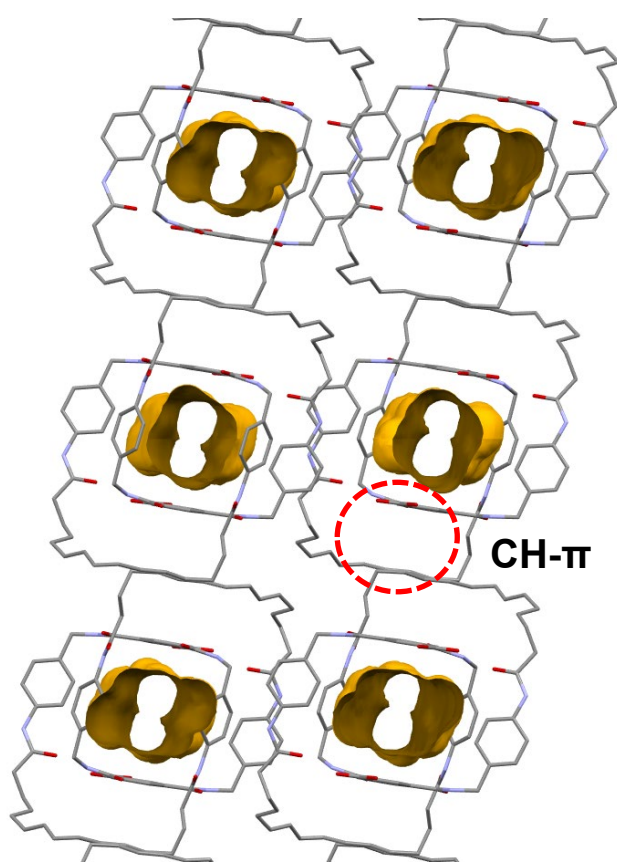
カテナン分子結晶

カルボン酸が隣接するカテナンのアミド部位と分子間水素結合を形成、鎖状配列する

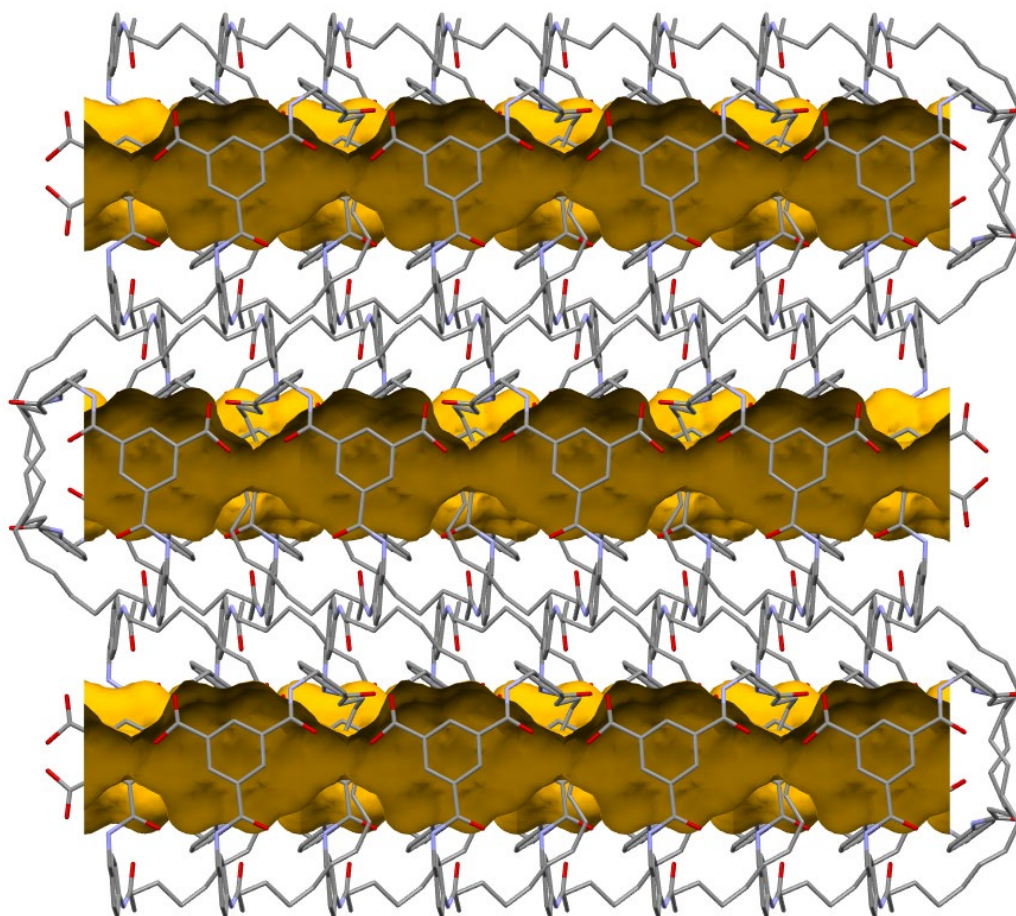


カテナン分子結晶

1次元鎖状構造が集合することで多孔性結晶は形成される



上から見た図



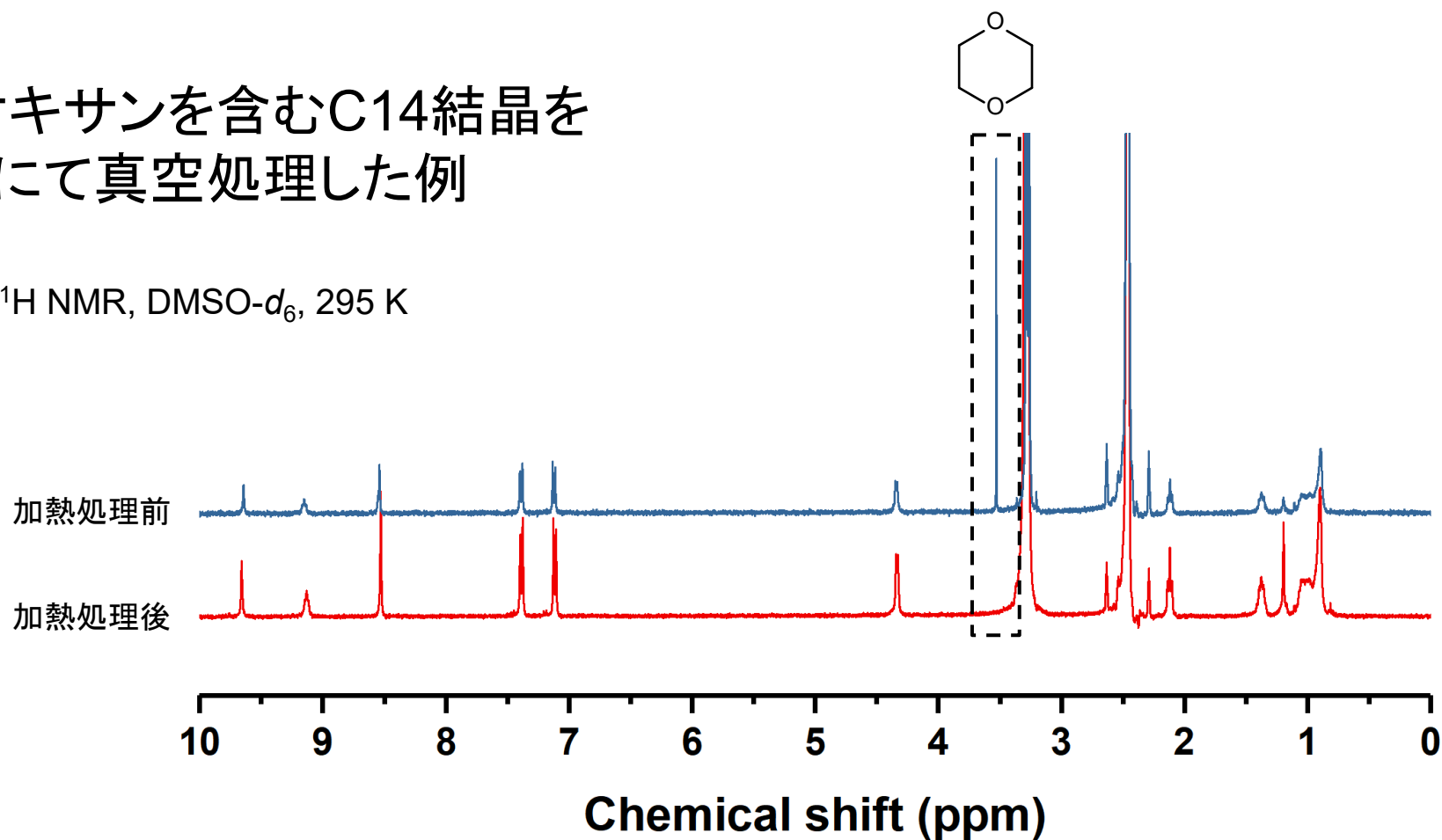
横から見た図

カテナン分子結晶

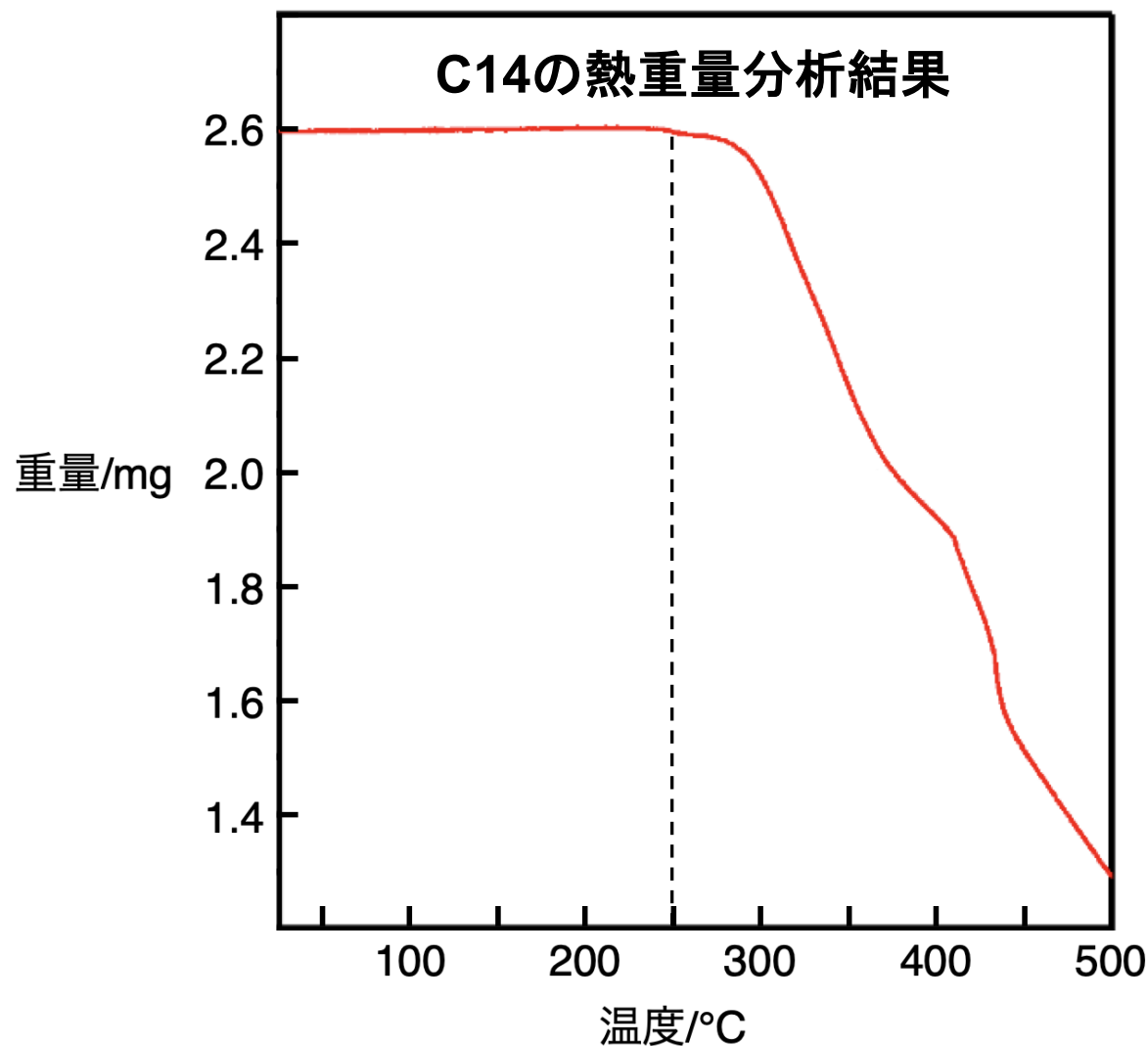
細孔内の溶媒分子は除去できる

1,4-ジオキサンを含むC14結晶を
140 °C にて真空処理した例

^1H NMR, $\text{DMSO-}d_6$, 295 K



熱的安定性について



250°C程度まで安定(窒素下)

水に対する安定性について

粉末X線回折パターン

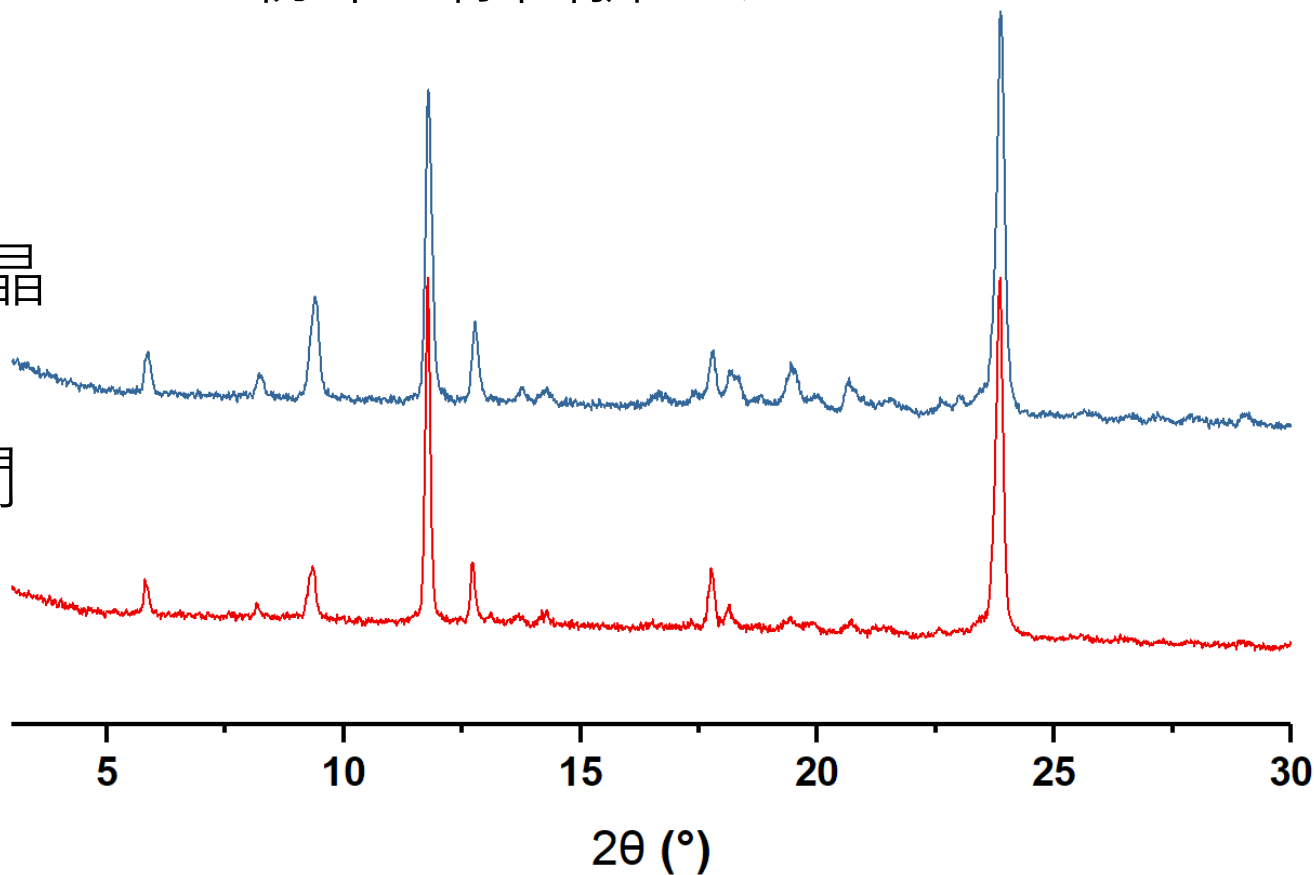
水中加熱処理した結晶



水中、100°C、3時間



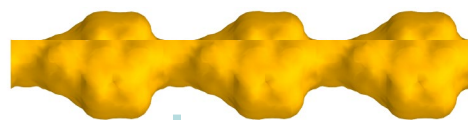
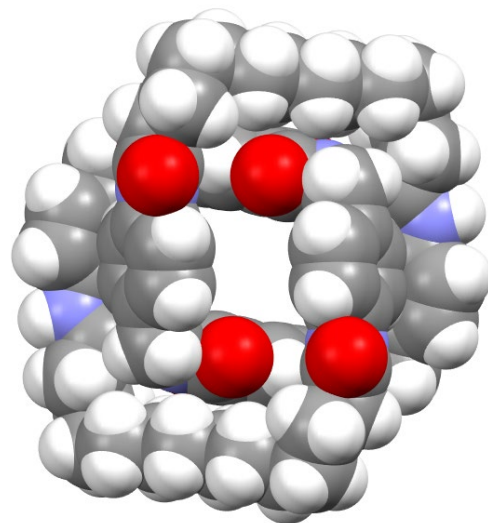
乾燥させたC14結晶



水中加熱処理に対しても安定

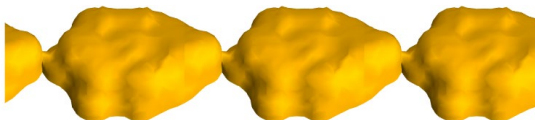
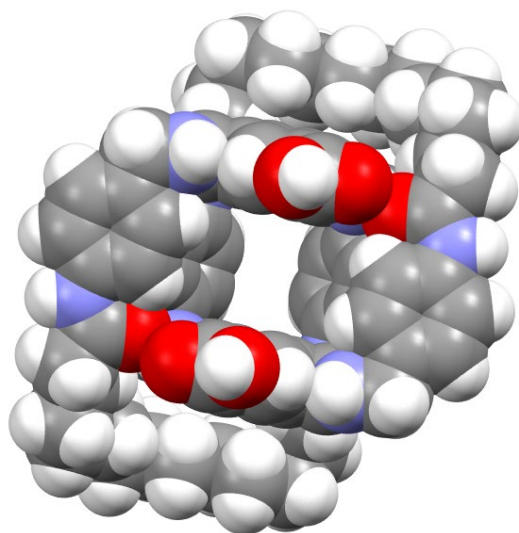
細孔サイズの微調整

C12



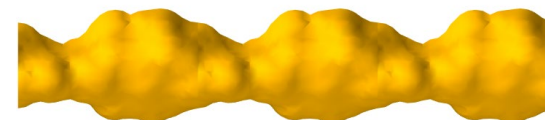
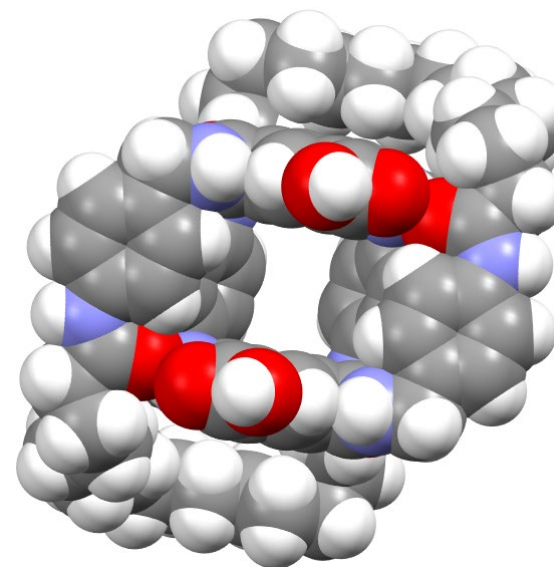
4.0 Å × 2.8 Å

C13



4.2 Å × 2.1 Å

C14

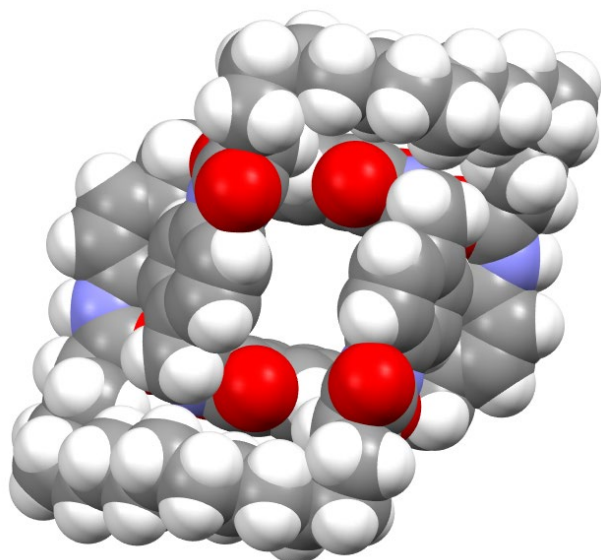


4.2 Å × 2.3 Å

3~4 Å前後で細孔サイズの微調整が可能

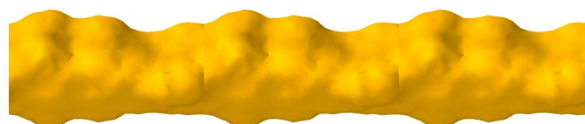
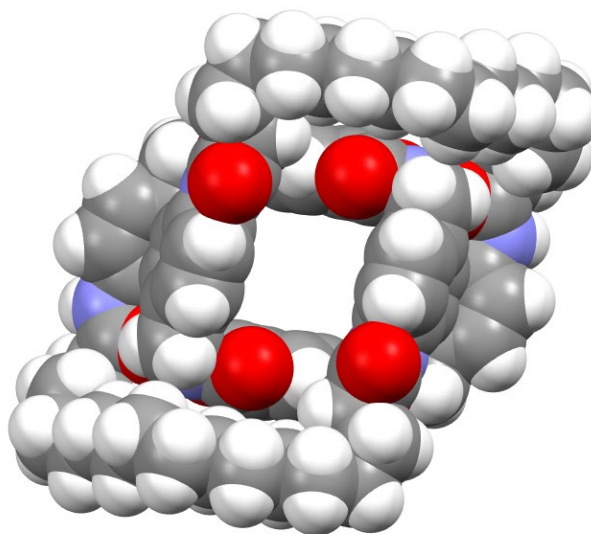
細孔サイズの微調整

C15



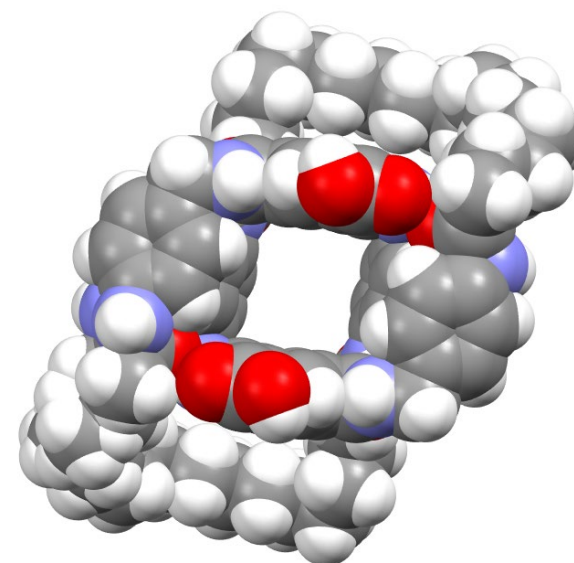
4.1 Å × 2.9 Å

C16



4.2 Å × 3.5 Å

C17



4.5 Å × 3.6 Å

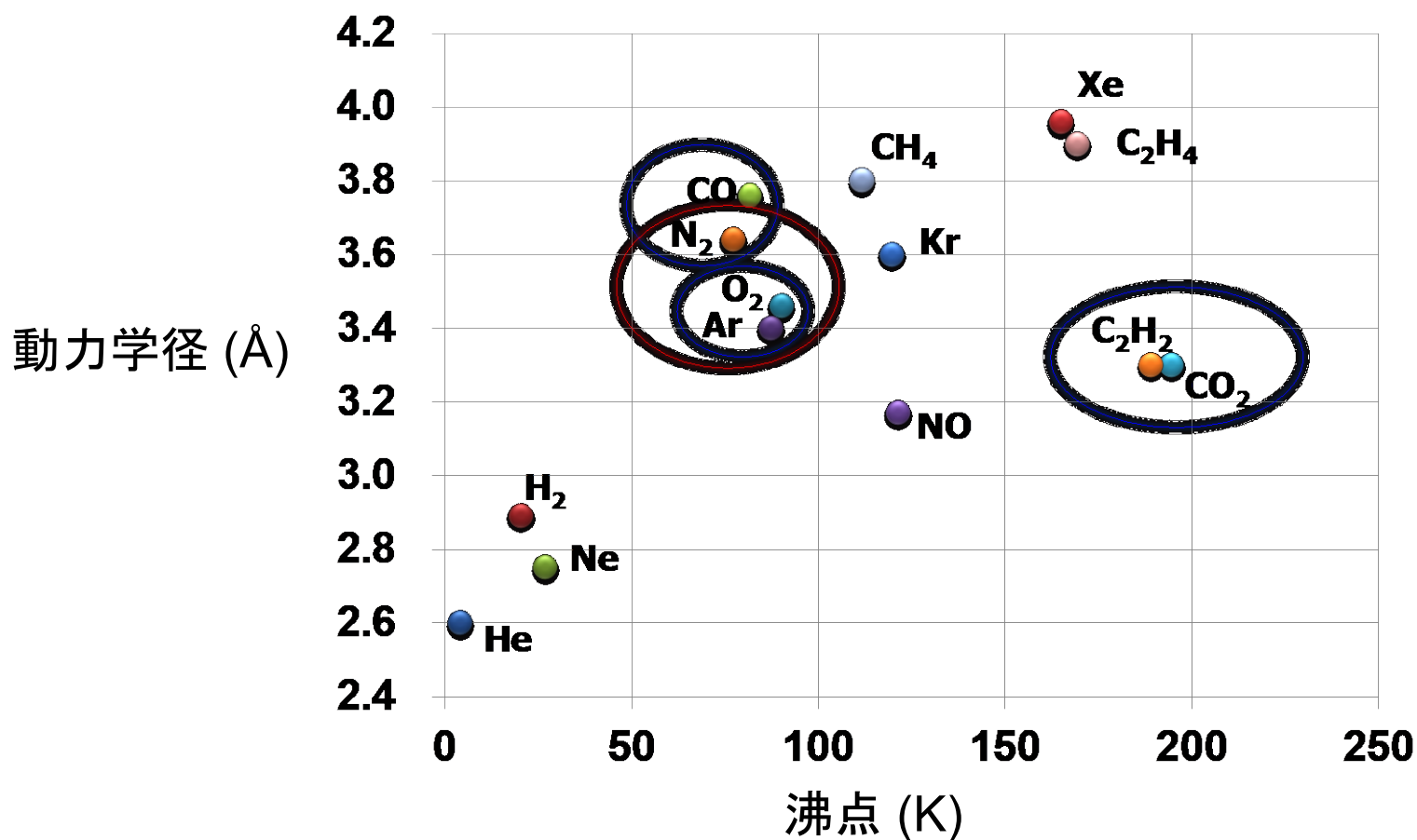
3~4 Å前後で細孔サイズの微調整が可能

新技術の特徴・従来技術との比較

- 従来困難であった『細孔の形状や次元を変えずにサイズのみをサブオングストロームレベルで調整すること』が可能となった。

想定される用途

- ガス分子の分離・精製に適用することで高い分離効率が期待できる。



想定される用途

- ガス分子の分離・精製に適用することで高い分離効率が期待できる。
- カテナンはアルコールなどの有機溶剤に可溶であるため多孔質基材上へのコーティング剤などへの応用が考えられる。
- 水中でも安定なため、パーフルオロアルキルなどの除去効果にも期待できる。

実用化に向けた課題

- 現在、小スケール（数十～数百mgスケール）でのカテナン分子の基本的な合成ルートや多孔性結晶合成ルートについての検討は完了しており、大スケールでの合成法に関しては未検討である。
- 今後、ガスや液体状の混合物の分離性能評価について実験データを取得し、具体的な分離ターゲット設定を行っていく。

企業への期待

- ガス分離性能評価
- 水質浄化（例：PFAS規制対策）
- ガソリンなど炭化水素混合物の分離性能評価に関する技術をもつ企業との共同研究を希望。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 新規カテナン、及びその製法
- 出願番号 : 米国仮出願63/450346
- 出願人 : 理化学研究所
- 発明者 : 佐藤弘志、テイ ハクカン

お問い合わせ先



株式会社理研鼎業（りけんていぎょう）

新技術説明会事務局

E-mail: senryaku@innovation-riken.jp