PCP/MOF の物性科学

～化学と物理、固体とソフトマターのクロスオーバー

期日： 2024年12月13日（金） 10:30-20:00（予定）

会場： 東京大学 駒場Iキャンパス アドバンストリサーチラボラトリー 410

アクセス：

キャンパスまで https://www.u-tokyo.ac.jp/ja/about/campus-guide/map02_02.html

会場まで https://www.u-tokyo.ac.jp/campusmap/cam02_01_34_j.html

開催趣旨

多孔性配位高分子／金属有機構造体（PCP/MOF）はその構成要素や作製方法さらには分子吸着に応じて、構造・やわらかさを制御可能であるという特長を持っている。そのため、硬く、結晶秩序を前提とした固体化学／物理学からのアプローチと、やわらかく、結晶秩序を前提としないソフトマター化学／物理学からのアプローチとを、クロスオーバーさせることが、イオン伝導性や分子吸脱着特性、ガラス転移などの物性を制御するための、普遍的描像すなわち物理的指針を得るうえで必要になる。しかしながら、PCP/MOFは構成要素や機能が複雑で多岐にわたるため、化学分野での進展とは裏腹に、普遍的描像を探求する物理学研究に乏しく、固体とソフトマター研究の交流も欠けているのが現状である。そこで本ワークショップでは、PCP/MOFを中心に、さまざまな方面からの研究が交流する場を設け、物理学からPCP/MOF研究を拡げる足がかりを築くことで、化学と物理学、そして固体とソフトマターが融合した、PCP/MOFの物性科学を、新たに構築するための第一歩を踏み出すことを目的とする。

ワークショップ世話人

高江恭平・池田昌司・荻原直希・光元亨汰

プログラム

10:30-10:40 開会挨拶と物理研究者向け PCP/MOF イントロ

セッション 1 : 固体 (座長: 荻原直希)

10:40-11:20 大坪 主弥 (東京理科大学)
金属基板上における結晶性 MOF 薄膜の構築と物性

11:20-12:00 大谷 亮 (九州大学)
金属シアニドの構造異方性に基づく物性開拓

12:00-12:25 石川 孟 (東京大学)
ハイパーオクタゴン格子をもつ MOF における電子物性の開拓

12:25-13:30 昼食

セッション 2 : ガラス (座長: 光元亨汰)

13:30-14:10 堀毛 悟史 (京都大学)
MOF ガラスのネットワーク構造制御

14:10-14:50 池田 昌司 (東京大学)
マヨネーズとガラス - ソフトなアモルファスとハードなアモルファスの隠れた関係

14:50-15:15 荻原 直希 (東京大学)
MOF の非晶質相・ガラス相における分子運動

15:15-15:30 休憩

セッション 3 : ソフトマター (座長: 池田昌司)

15:30-16:10 渡邊 哲 (京都大学)
コロイド化学的アプローチを活用したレイヤー積層型 MOF が示す構造転移挙動の解析

16:10-16:50 細野 暢彦 (東京大学)
柔軟性 MOF への高分子吸着とソフトマテリアル開発への応用

16:50-17:15 光元 亨汰 (東京大学)
柔らかい多孔性結晶における分子吸脱着転移に対する統計力学的研究

18:00-20:00 (予定) 意見交換会 (会場未定)

大坪 主弥 (東京理科大学 大学院理学研究科 化学専攻)

金属基板上における結晶性 MOF 薄膜の構築と物性

金属イオンと有機配位子の自己集合から生成するネットワーク構造を持つ多孔性配位高分子 (MOF/PCP) は、活性炭やゼオライトといった従来の多孔性材料に比べて高い空隙率を持ち、かつ設計性や物質群としての多様性に優れているという利点を持つ。特に、MOF の細孔を利用したゲスト分子の吸脱着・分離や貯蔵、触媒能や特異な相転移挙動といった機能の発現は大きな注目を集めているが、MOF を分子レベルで構造制御し薄膜化することは、素機能の集積化や細孔の効率的な利用の観点から、センサー材料や電極触媒への応用を考える際に重要である。本講演では、特徴的なゲスト/外場応答性のスピン転移を示す Hofmann 型 MOF や、混合原子価 MOF ナノチューブを用いた金属基板上における薄膜構築と多彩な物性について紹介する。

[1] K. Otsubo, H. Kitagawa, Metal–organic framework thin films with well-controlled growth directions confirmed by x-ray study. *APL Materials*, **2**, 124105 (2014).

[2] K. Otsubo, T. Haraguchi, H. Kitagawa, Nanoscale crystalline architectures of Hofmann-type metal–organic frameworks. *Coord. Chem. Rev.* **346**, 123–138 (2017).

[3] S. Sakaida, K. Otsubo, H. Kitagawa *et al.*, Surface morphology-induced spin-crossover-inactive high-spin state in a coordination framework. *Chem. Commun.* **57**, 1462–1465 (2021).

[4] H. Liang, K. Otsubo, H. Kitagawa *et al.*, Self-assembled crystalline bundles in soluble metal–organic nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **145**, 9454–9458 (2023).

大谷 亮 (九州大学 大学院理学研究院 化学部門)

金属シアニドの構造異方性に基づく物性開拓

プルシアンブルーに代表される金属シアニドは、シアニド (CN⁻) 特有の性質と金属イオンの特性を組み合わせた機能が開拓されてきた。本発表では、我々のグループで開発してきた構造ひずみを有する金属シアニドが示す負の熱膨張や負の圧縮特性、および空間反転対称性の破れとイオン伝導が関連した新物性について紹介する。

- [1] Y. Iwai, M. Nakaya, Y. Tsuji, B. Le Ouay, M. Ohba, R. Ohtani, Giant anisotropic thermal expansion of copper-cyanido flat layers with flexible copper nodes. *Chem. Commun.* **60**, 6512–6515 (2024).
- [2] Y. Iwai, M. Ohba, R. Ohtani *et al.*, Mechanical properties of modulative undulating layers in two-dimensional metal–organic frameworks. *Chem. Mater.* **36**, 5446–5455 (2024).
- [3] J. Yanagisawa, M. Ohba, R. Ohtani *et al.*, Strongly enhanced polarization in a ferroelectric crystal by conduction-proton flow. *J. Am. Chem. Soc.* **146**, 1476–1483 (2024).
- [4] R. Ohtani, M. Ohba *et al.*, Structural-transformation-induced drastic luminescence changes in an organic-inorganic hybrid [ReN(CN)₄]²⁻ salt triggered by chemical stimuli. *Angew. Chem. Int. Ed.* **62**, e202306853 (2023).
- [5] R. Ohtani, H. Kageyama, S. Hayami *et al.*, Responsive four-coordinate iron(II) nodes in FePd(CN)₄. *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 19254–19259 (2020).

石川 孟 (東京大学 物性研究所)

ハイパーオクタゴン格子をもつ MOF における電子物性の開拓

ハイパーオクタゴン格子は空間群 I4132 をもち、ジャイロイド、K4、SrSi₂、(10,3)-a など様々な呼び名で化学や物理の幅広い分野に登場する。近年、キタエフスピン液体[1]やスピン 1 ワイル点 [2]との関連が指摘されているが、物質例が少なく電子物性はあまり調べられていない。発表では磁性イオンと、電気双極子をもつ SO₄ 分子がハイパーオクタゴン格子上に並んだ MOF の物性研究を紹介する [3,4]。

[1] M. Hermanns, S. Trebst, Quantum spin liquid with a Majorana Fermi surface on the three-dimensional hyperoctagon lattice. *Phys. Rev. B* **89**, 235102 (2014).

[2] B. Bradlyn *et al.*, Beyond Dirac and Weyl fermions: Unconventional quasiparticles in conventional crystals. *Science* **353**, aaf5037 (2016).

[3] H. Ishikawa *et al.*, $J_{\text{eff}}=1/2$ hyperoctagon lattice in cobalt oxalate metal-organic framework. *Phys. Rev. Lett.* **132**, 156702 (2024).

[4] S. Kitou, H. Ishikawa *et al.* under review.

堀毛 悟史 (京都大学 大学院理学研究科 化学専攻)

MOF ガラスのネットワーク構造制御

金属イオンと架橋性配位子が配位結合で連結する配位高分子や MOF は一次元～三次元の結晶構造を取ることが知られる。ではこれらのガラス状態の構造はどうなっているのだろうか。本発表ではガラス状態における配位高分子・MOF の構造制御について、最近の進捗について述べる。例えば、三次元ネットワークがお互い絡まりあった相互貫入型構造の MOF 結晶をガラス化すると、もともとの相互貫入構造がガラス相においても維持される結果を得ている。このようなガラスのネットワーク構造はマクロ物性に直接影響する。相互貫入型ガラスでは、高い分子運動や低密度性に由来し、4.2 GPa という低いヤング率を示す。[1]

[1] C. Luo, Y.-S. Wei, S. Horike *et al.*, Interpenetrated Metal–Organic Framework Glass. *Chem. Mater.* (2024)
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.4c01912>

池田 昌司 (東京大学 大学院総合文化研究科 広域科学専攻)

マヨネーズとガラス – ソフトなアモルファスとハードなアモルファスの隠れた関係

マヨネーズや泡沫などは、柔らかい粒子が乱雑に充填された物質であり、ソフトジャム固体と総称される。ソフトジャム固体は粘弾性体として振舞うが、その粘弾性の定量的な理解は困難だった。特に粘性が、変形の周波数に強く依存し、遅い変形に対して異常に増大することが知られていた。本研究では、ソフトジャム固体の粘弾性を理解することに成功した[1]。典型例として高密度エマルジョンに注目し、粘弾性の微視的理論の構築と、マイクロレオロジー実験による粘弾性測定を行ったところ、理論と実験の定量的な一致を見た。さらに、ソフトジャム固体の粘性異常が、シリカガラスなどが普遍的に持つボゾンピークと呼ばれる低周波振動に起因することが分かった。今回の発見は、ソフトなアモルファス固体とハードなアモルファス固体を、物性のレベルでつなげる結果である。講演ではこの成果を中心に、ガラス系の物理を出来るだけわかりやすく解説したい。

[1] Y. Hara, R. Matsuoka, H. Ebata, D. Mizuno, A. Ikeda, A link between anomalous viscous loss and boson peak in soft jammed solids. *Nat. Phys.* (accepted, 2024) [arXiv2402:00291].

荻原 直希 (東京大学 大学院総合文化研究科 広域科学専攻)

MOF の非晶質相・ガラス相における分子運動

MOF を構成する有機配位子は分子運動するが、MOF の非晶質相・ガラス相における分子運動に関する知見は乏しい。本研究では ZIF-8 の非晶質相に対して固体 ^2H NMR の緩和時間 (T_1 , T_2) の温度依存性を評価することで、非晶質相では結晶相と比べて振動角度が小さくなるが、振動速度は増大することを明らかにした[1]。また ZIF-62 ガラスの NMR 測定により、ガラス相では結晶相よりも協同的なフリッピング運動が促進されることを明らかにした[2]。

[1] N. Ogiwara, D. I. Kolokolov, M. Donoshita, H. Kobayashi, S. Horike, A. G. Stepanov, H. Kitagawa, The effect of amorphization on the molecular motion of the 2-methylimidazolate linkers in ZIF-8. *Chem. Commun.* **55**, 5906–5909 (2019).

[2] A. E. Khudozhitkov, N. Ogiwara, M. Donoshita, H. Kobayashi, A. G. Stepanov, D. I. Kolokolov, H. Kitagawa, Dynamics of linkers in metal–organic framework glasses. *J. Am. Chem. Soc.* **146**, 12950–12957 (2024).

渡邊 哲 (京都大学 大学院工学研究科 化学工学専攻)

コロイド化学的アプローチを活用したレイヤー積層型 MOF が示す構造転移挙動の解析

レイヤー積層型 MOF の一種である Elastic Layer-Structured MOF-12 (ELM-12)は、I型とゲート型が組み合わさった特異な吸着挙動を示す。これは、Rigid と Flexible の両方を併せ持った構造特性によるものとされるが、その詳細な機構は明らかでない。そこで本研究では、マイクロリアクタを用いた ELM-12 の精密な粒子サイズ制御に立脚した構造転移機構の解明と、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた単一の ELM-12 粒子の構造転移挙動の解析に取り組んだ。

細野 暢彦 (東京大学 大学院工学系研究科 応用化学専攻)

柔軟性 MOF への高分子吸着とソフトマテリアル開発への応用

MOF はガス分子だけでなく、巨大な高分子も細孔内へ取り込み吸着することが知られている。その際、高分子鎖は末端からナノサイズの細孔へ浸入し、形を変えながら細孔内部へと浸透する。ここには高分子と MOF の間の複雑な相互作用のバランスが存在し、結果として顕著な高分子選択性が発現する。本発表では MOF への高分子吸着メカニズムに関する最近の研究結果と高分子分離技術への展開に加え、本現象を利用した新しいソフトマテリアル開発への取り組みについて紹介する。

[1] N. Hosono, A. Terashima, S. Kusaka, R. Matsuda, S. Kitagawa, Highly responsive nature of porous coordination polymer surfaces imaged by in situ atomic force microscopy. *Nat. Chem.* **11**, 109–116 (2019).

[2] N. Hosono, T. Uemura, Metal–organic frameworks as versatile media for polymer adsorption and separation. *Acc. Chem. Res.* **54**, 3593–3603 (2021).

[3] N. Hosono, T. Uemura, Metal–organic frameworks for macromolecular recognition and separation. *Matter* **3**, 652–663 (2020).

[4] N. Mizutani, N. Hosono, B. Le Ouay, T. Kitao, R. Matsuura, T. Kubo, T. Uemura, Recognition of polymer terminus by metal–organic frameworks enabling chromatographic separation of polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 3701–3705 (2020).

[5] T. Sawayama, Y. Wang, T. Watanabe, M. Takayanagi, T. Yamamoto, N. Hosono, T. Uemura, Metal–organic frameworks for practical separation of cyclic and linear polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **60**, 11830–11834 (2021).

[6] B. Manna, M. Asami, N. Hosono, T. Uemura, Decoding polymer chains via gated inclusion into flexible nanoporous crystals. *Chem* **9**, 2817–2829 (2023).

[7] T. Iizuka, H. Sano, B. Le Ouay, N. Hosono, T. Uemura, An approach to MOFaxes by threading ultralong polymers through metal–organic framework microcrystals. *Nat. Commun.* **14**, 3241 (2023).

光元 亨汰 (東京大学 大学院総合文化研究科 広域科学専攻)

柔らかい多孔性結晶における分子吸脱着転移に対する統計力学的研究

金属有機構造体 (MOF) は柔らかな性質と良い結晶性を併せ持つ多孔性材料として注目されている。このような系ではヒステリシスを伴う分子吸着転移を示す。我々は、MOF 系を念頭に、分子吸着によって生じる弾性の変化を取り入れた統計力学モデルを構築した。数値シミュレーションの結果、吸着質の分布が弾性の不均一性に支配されていることがわかり、これが大きなヒステリシスを生み出すことを見出した。本講演では、上記について詳細に議論するとともに、このモデルが示す超格子秩序や[2]、吸着時に示す非平衡ダイナミクス[3]についても議論したい。

[1] K. Mitsumoto, K. Takae, Elastic heterogeneity governs asymmetric adsorption-desorption in a soft porous crystal. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **120**, e2302561120 (2023).

[2] K. Mitsumoto, K. Takae, Adsorption superlattice stabilized by elastic interactions in a soft porous crystal. *Phys. Rev. Res.* **6**, L012029 (2024).

[3] K. Mitsumoto, K. Takae, in preparation.