

訪問日 2019年9月2日

東京工業大学 理学院 河野 正規 教授

研究題名：非平衡を利用した機能性ネットワーク錯体の創生

研究室を訪問し(図1)、助成対象研究の独創性や研究に対する考え方などをお伺いしました。

今回の研究に着目した切っ掛けは何だったのでしょうか

元々、錯体(金属イオンと配位子が組み合わさってできる物質)化学とその構造解析である結晶化学を専門として研究を行ってきました。研究を進めるなかで、粒径の小さい粉末を作るために反応が速くなる条件で合成したところ、ねらいとは異なり速度の遅い場合とは全く違うX線回折パターンが現れてしまったのです。その頃は、未知粉末の構造解析は非常に難しいことでしたが、この構造を解明するために粉末X線回折での構造解析に挑戦しました。

解析を進めていくと、十分エネルギーを与えられた平衡条件下の反応では「熱力学的に最安定な構造」に落ち着いてしまうのとは異なり、反応速度が大きな非平衡条件下の「速度論的な反応」では様々な中間体が比較的安定に生成される場合があることが分かりました。この反応では、無限にネットワークが繋がりにネットワーク内に細孔を持った様々な構造体が生成できる非常に興味深いものだったため、これを更に深く追及していく研究を進めることとしたわけです。

この研究の独自性・独創性のポイントについて教えてください

まず、この研究を進めることができる前提として、複雑な結晶構造の解析ができることが必要です。他の研究者の方々もこの様な特異な中間体は目にはしていたのですが、構造解析が困難だったためどの様な特異なものかできていたのかは分からなかったのです。それでは次の研究ステップや応用研究にはつなげられません。私たちはこれらの物質の構造をX線回折による独自の解析法により明らかにする技術を確立したことが、独自研究の大きなポイントです。

また、この中間体への反応が起こりやすくするための配位子の設計をしています。まず、分子間相互作用を持った部位を配位子の構造に組み入れることによって、非平衡条件下で準安定なネットワーク構造を合成できるようにしています。また、その配位子の分子対称性をあえて減少させる(※)ことによって、生成するネットワークの構造を制御しています。この様な「速度論的な自己集合」は、生体分子が機能を発現するときに使う反応と同じで、今後の機能材料創製に極めて重要なものです。

(※) 図2は、ネットワーク構造を作るために河野先生らが設計した配位子。図左の各分子は、ピリジン(末端の六員環)が回転してもN(窒素)の位置は変わらないが、図右の分子は回転するとNが異なる位置になるため、分子の対称性が低下する。

できる細孔体はどの様な特徴を持っているのですか

「熱力学的に安定な構造」では全ての部位がネットワーク骨格の一部になって相互作用の強い部位

が隠れてしましますが、「速度論的に作られた構造」では相互作用の強い部位が細孔内に露出しているため、より吸着能や触媒能が高い材料となります。これまで、優れたヨウ素の吸着材として機能することや、硫黄ガスが [S₂ ⇒ S₃リング状 ⇒ S₃屈曲状] と変化する反応を時間分解X線回折での可視化し示すことができました(図3)。

今後の有望な応用としては、天然ガスを更に有効利用するための成分分離膜や二酸化炭素・放射性元素などの優れた吸着剤としての可能性があります。また、吸着することで電気伝導度が変わったり、発光したりするものもあり、センサーへの応用も考えられます。

先生の研究における「こだわり」は何でしょうか

まず、「独自で合成した原料」を使うということです。この分野では、研究者のあいさつ代わりに「何のMOF(金属有機物構造体)を使っているんですか」などと聞いたりします。多くの研究者は、既存の(誰かが作った)試薬を使っているんですが、我々のポリシーは「他人のものは使わない」。自分たちで設計したMOFしか使わないということです。新しいものを作るためには、既存の組み合わせでは限りがありますから、ねらいに応じた配位子を独自に設計していきます。

もう一つは、「百聞は一見にしかず」です。先にお話したように、予想していたのとは全然違うものができた、しかも解析したら混ざり物のない均一な微結晶にできた、というのは非常に驚きで、まさに「百聞は一見にしかず」でした。それ以来、私たちのモットーは「百聞は一見にしかず」で、できたものの予想図や予想パターン(百聞)での議論はせずに、しっかり構造を解析して確認(一见)してから議論するんです。新しい物を作って性能が出ればそれでいいのではなくて、構造を明確にしてその性能発現の理由を知ることによって、より良い材料設計に繋がっていくんです。

後記

新しい構造・機能を創製するには既存の物質を原料にするのではなく、ねらいに合った独自の物質から合成していくこと。新しい物質を更に発展させていくためには、推測で論じるのではなくその物質の構造を明らかにして論じることが必要であること。河野先生の研究は、この強い信念で貫かれていることを伺い知ることができました。それが単に基礎研究のスタンスというだけでなく、応用につなげるために如何に重要であるかも、あらためて認識させていただきました。

今後の構造解析では、秒の単位、更にはミリ秒単位で細孔の中の変化を捉えることができる様になり、様々な反応が解明できるようになるそうです。マイクロな穴の中にどんなすごいパフォーマンスが見られるのか、河野先生が見せてくれる非平衡の世界、これからが更に楽しみです。

(矢崎財団技術参与 池田実)



図1 河野先生

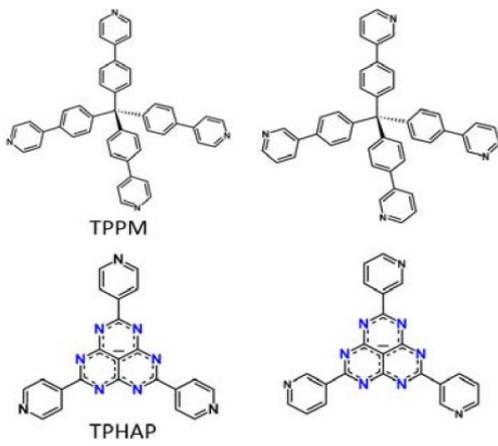


図2 独自設計の配位子

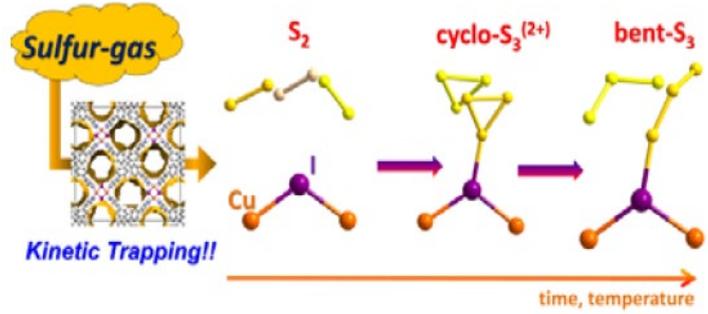


図3 新発見の硫黄ガスの反応