

公益財団法人矢崎科学技術振興記念財団
特定研究助成 成果報告書

公益財団法人矢崎科学技術振興記念財団
理事長 殿

研究助成期間終了にあたり、下記の通り成果を報告します。

2026 年 9 月 9 日

氏名 佐藤 弘志

所属 広島大学 持続可能性に寄与するキラルノット超物質国際研究所(WPI-SKCM²)

職位 特任教授

1. 申請研究の題目

近赤外光を熱エネルギーへ変換する多孔性結晶の開発

2. 研究の目的

本提案では、太陽光から地上に届く光エネルギーの半分を占めながらも有効利用の道筋の立たない「近赤外光」を効率よく熱エネルギーへと変換し、ガス分離や化学変換反応促進へ有効利用することを可能にする『近赤外光を熱エネルギーへと変換する多孔性結晶』を提案する。提案する多孔性結晶は、光熱効果を示すと期待される π 共役系分子によって囲まれたナノ細孔を有しており、近赤外光によって特異な収縮現象を示すことを申請者は世界で初めて見出した。本研究では、この特異な結晶収縮現象の機構解明を行うと共に、オンデマンド吸着制御ならびにポンプ機能を併せ持つ化学変換反応場としての利用に挑戦する。

3. 研究の内容

実験手法および結果

[1] 巨大 π 共役系配位子を用いた多孔性結晶合成

完全縮環ポルフィリンを中心骨格とする有機配位子 (FPLH_2) を図 1 に示した合成スキームに従って合成した。金属イオンとの反応部位としてカルボン酸を分子の両末端に配置したデザインを採用した。 FPLH_2 を硝酸亜鉛六水和物 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) と反応させることで金属-有機構造体 (MOF) 合成を試みた。反応温度を調整する (120°C または 25°C) ことで外形の異なる 2 種類の結晶 ($\text{FPMOF}_{3\text{D}}$ と $\text{FPMOF}_{2\text{D}}$) を得ることに成功した。反応温度 120°C の条件で得られた結晶 $\text{FPMOF}_{3\text{D}}$ の顕微鏡写真を図 2 に示す。

[2] 多孔性結晶の結晶構造解析

反応温度の異なる条件下で得られた単結晶試料の X 線回折測定ならびに単結晶構造解析を行った。高温条件下で得られた結晶 $\text{FPMOF}_{3\text{D}}$ は、ジャングルジム状の 3 次元骨格が形成されており、サイズの異なる 2 種類のメソ孔 ($27 \text{ \AA}$, $40 \text{ \AA}$) が存在することがわかった (図 3)。一方、室温条件下で得られた結晶 $\text{FPMOF}_{2\text{D}}$ は、2 次元シート構造が積層しており、先の結晶に比べて小さな細孔 ($5.4 \text{ \AA} \times 7.5 \text{ \AA}$) が存在していることがわかった。

[3] 結晶への近赤外光照射実験および結晶外形観察

DMF に浸漬した単結晶試料に対して、近赤外光照射を行いながら顕微鏡観察を行なったところ、結晶構造の異なる $\text{FPMOF}_{3\text{D}}$ と $\text{FPMOF}_{2\text{D}}$ が対照的な挙動を示した。3 次元骨格

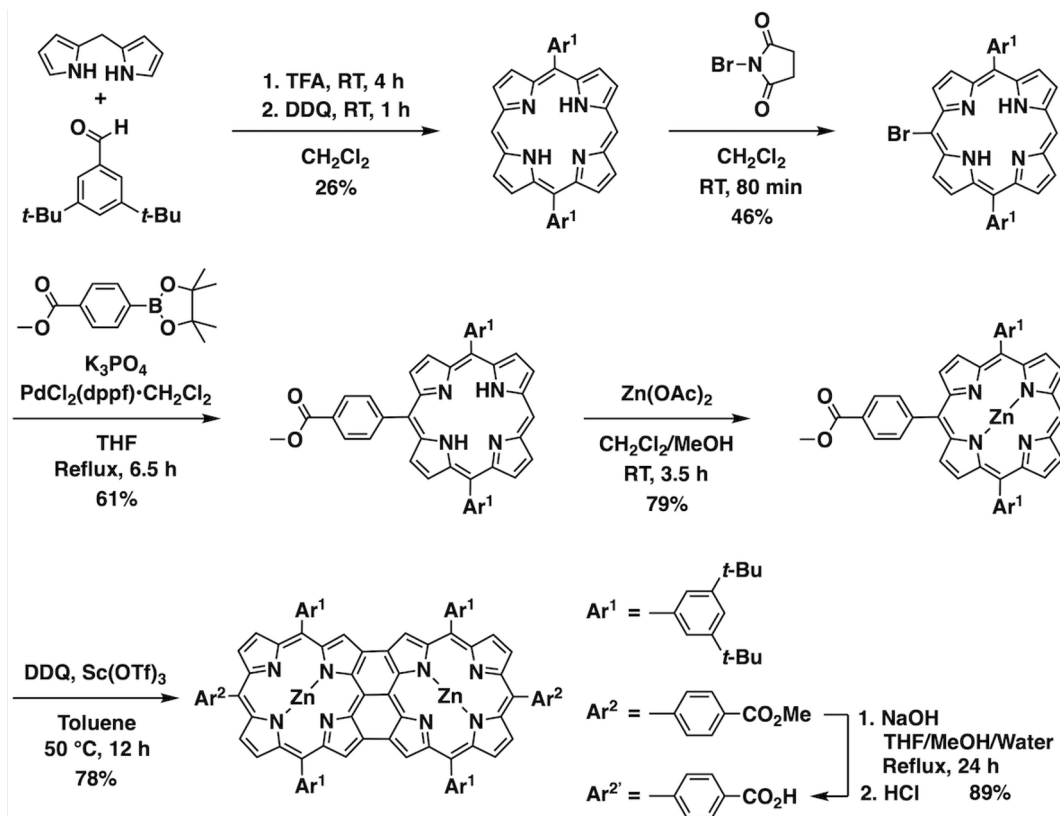


図 1：両端にカルボン酸を配した完全縮環ポルフィリン（FPL）の合成スキーム

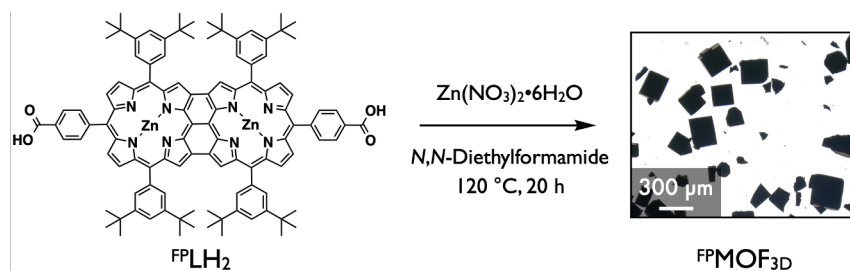


図 2：高温条件下で得られた結晶の顕微鏡写真

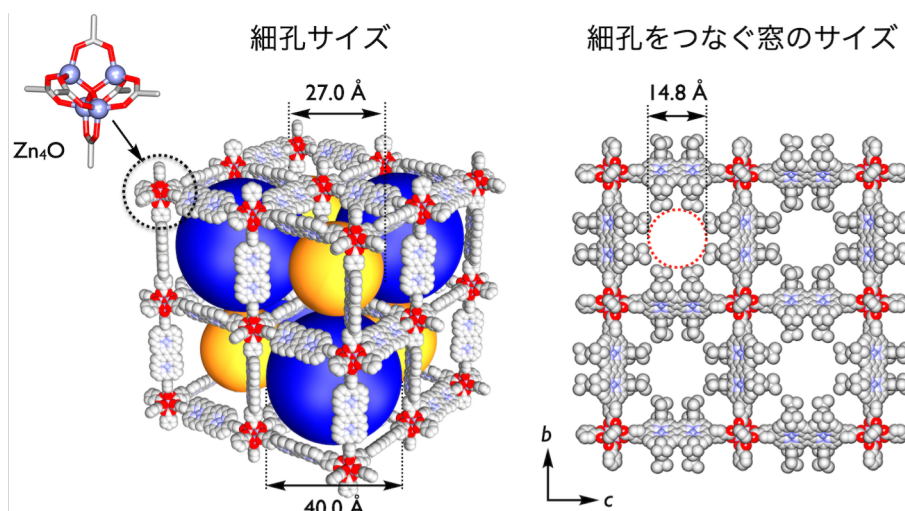


図 3：3次元骨格を有する結晶構造（FPMOF_{3D}）

を有する FPMOF_{3D} は、近赤外光を照射するとただちにその外形は収縮し、照射を停止すると速やかに元のサイズ・形状へと回復した（図 4）。照射実験時に撮影した動画を解析し

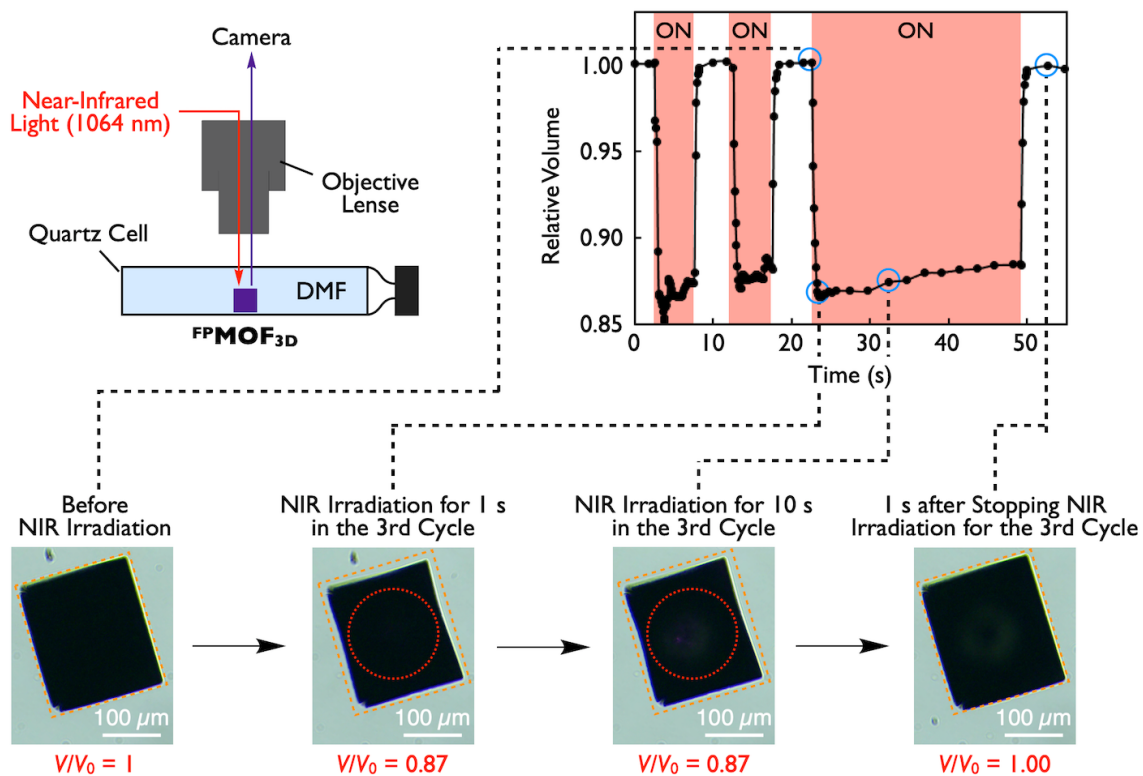


図 4：近赤外光照射による FPMOF_{3D} の外形変化の様子

たところ、近赤外光照射中に観測された体積収縮は、15%程度であることがわかった。一方、2次元骨格を有する FPMOF_{2D} に対して近赤外光照射を行ったところ、照射部位の付近で結晶が割れる様子が観測された。

[4] 近赤外光照射による光熱効果の確認

FPMOF_{3D} の粉末結晶試料に近赤外光を照射した際の表面温度変化を赤外線カメラによって観察した。照射開始後速やかに、試料温度は 150 °C を越えて上昇し、照射を停止すると室温付近へと下がった。これは、完全縮環ポルフィリンが近赤外光を吸収し、効率よく熱エネルギーへと変換したためと考えられる。近赤外光を吸収しない MOF 試料 (MOF-5) は同様の照射実験を行なっても、まったく温度変化しなかった。

[5] 近赤外光照射によるゲスト放出

あらかじめ細孔にゲスト分子 (DMF) を取り込ませた FPMOF_{3D} の単結晶を粘度が高く、DMF とは混和しづらいオイル中に静置し、近赤外光照射を行なった。照射に伴い、結晶内部からオイルに向かって湧き出るように液滴が放出する様子が観察された (図 5)。照射を止めると液滴の放出は停止し、結晶は照射前と比較して収縮した状態を保った。これらの観察結果は、近赤外光照射によって FPMOF_{3D} の細孔内に保持されたゲスト分子

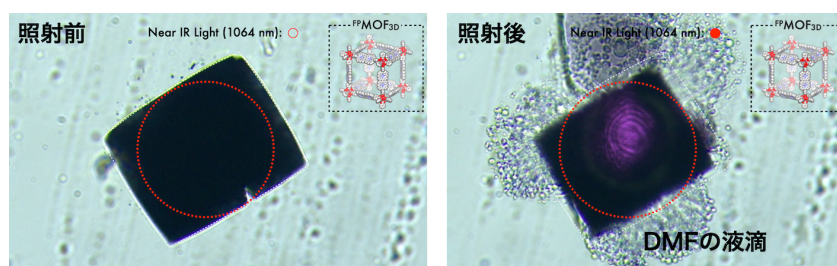


図 5：近赤外光照射による FPMOF_{3D} からのゲスト放出現象

(DMF) が加熱によって放出され、結晶のサイズ・形状回復のためには、ゲスト分子の再取り込みが必要であることを示している。

[6] 近赤外光照射による循環流の発生

$\text{F}^{\text{P}}\text{MOF}_{3\text{D}}$ の単結晶を、シリカマイクロビーズを分散した DMF 中に静置し、近赤外光照射を行なった。照射に伴い、結晶から噴き出す DMF によって弾き飛ばされるようにして動くシリカマイクロビーズに加え、照射面と反対の結晶底面付近では、シリカマイクロビーズが結晶に引き寄せられる様子が観察された。これらの観察結果は、近赤外光照射によって $\text{F}^{\text{P}}\text{MOF}_{3\text{D}}$ の細孔内に保持されたゲスト分子 (DMF) が加熱によって放出されるとともに、結晶内部に DMF を改めて吸い込むような流れが発生していることを示唆している。

[7] ナノリアクターとしての多孔性結晶評価

ここまでに確認できた近赤外光照射による温度上昇や循環流の発生を統合して働く、ポンプ機能を併せ持つリアクターとしての機能を評価しようと考えた。アゾベンゼン誘導体のシス体が加熱によってトランス体へと変化する化学反応を指標とすることとした。アゾベンゼン誘導体のシス体/トランス体の比率は NMR 測定により評価した。 $\text{F}^{\text{P}}\text{MOF}_{3\text{D}}$ の単結晶をアゾベンゼン誘導体の DMF-*d*₇ 溶液に入れ、近赤外光照射を行ったところ、異性化速度が顕著に増加した。近赤外光を照射しない場合には、 $\text{F}^{\text{P}}\text{MOF}_{3\text{D}}$ の単結晶を共存させても異性化速度は変わらなかった。また、縮環ポルフィリンの亜鉛中心に相互作用可能な部位をもつアゾベンゼン誘導体の場合には、近赤外光照射に伴い異性化速度が加速したが、相互作用部位を持たない場合は異性化速度に変化は見られなかった。

4. 研究の成果と結論、今後の課題

本研究では、完全縮環ポルフィリンを骨格に有する多孔性結晶 $\text{F}^{\text{P}}\text{MOF}_{3\text{D}}$ を開発し、近赤外光照射により約 15% の可逆的な体積収縮と 150°C を超える急速な光熱応答を示すことを明らかにした。さらに、細孔内ゲスト分子の放出と再取り込みに伴う循環流の発生を確認し、アゾベンゼン誘導体の熱異性化反応を加速する、ポンプ機能を併せ持つナノリアクターとしての可能性を実証した。今後は、光照射による結晶収縮・ゲスト輸送・反応加速を結びつける機構を定量的に解明するとともに、基質選択性や反応一般性を検証し、近赤外光駆動型反応場としての設計指針確立を目指す。

5. 成果の価値

5-1. 学術的価値

本研究が提供する近赤外光に応答する多孔性結晶を通じて、近赤外光吸収による光熱効果と多孔性構造変化がリンクした非平衡ナノ空間の創製が可能となる。非平衡状態の視点をナノ空間科学へと展開すること（すなわち、「平衡状態のナノ空間科学」から「非平衡状態のナノ空間科学」への転換）に挑戦し、これまで理解されていない、ナノサイズ領域の界面現象が重要な役割を果たすナノ空間物質の、合成・構造・物性についての理解を可能にする。本研究は、「ポスト元素化学」、「ポスト超空間科学」と呼べる新興・融合領域展開への道標となる。

5-2. 社会的価値

未活用エネルギーの利用化による脱炭素社会への貢献

太陽光エネルギーの利用は可視光（400–800 nm）領域を中心に利用されているが、実はそのエネルギーのおよそ半分はより長波長の近赤外領域の光が占めている。今回開発した近赤外光に応答する多孔性結晶によりこの未活用エネルギーの有効利用を実現し、炭素循環社会に貢献する。

6. 研究成果

国際会議

- [1] 13th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, " Stimuli-responsive Porous Metal–organic Crystals", Mar. 2024.
- [2] The 1st Hiroshima University–Yonsei University Joint Symposium, "Molecular Knot-based Porous Crystals", Sept. 2024.
- [3] The 20th Korea-Japan Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry, "Metal–peptide Porous Crystals", Oct. 2024.