

# 構造柔軟性に基づく 多孔性材料の分離機能設計

京都大学 高等研究院

物質—細胞統合システム拠点 (iCeMS)

特定拠点准教授

2021年度 奨励研究助成 (材料分野)

2025年度 奨励賞

大竹研一

# 自己紹介

Kyoto Univ.  
(Japan)



北川宏教授

Northwestern  
Univ (U.S.)



Prof. Omar Farha /  
Prof. Joseph Hupp

iCeMS,  
Kyoto Univ.  
(Japan)



北川進教授

B.S.  
2007-2011

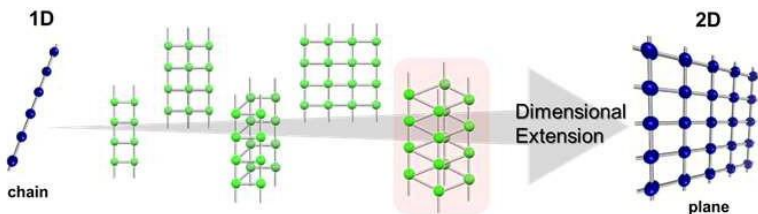
2011-2016

Postdoc  
2016-2018

Asst. Prof.  
2018-

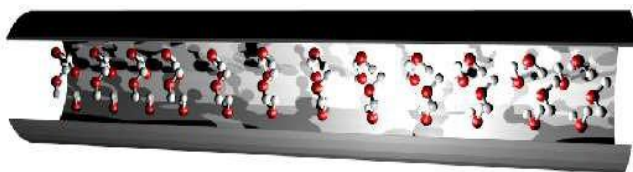
Assoc. Prof.  
2024-

Exploring the Dimensional crossover  
in mixed-valent chain/ladder complexes



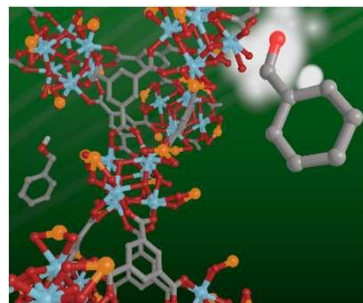
*AGIE 2016, IC 2016, Nat. Commun. 2020*

Proton dynamics of hydrophobic nanotube



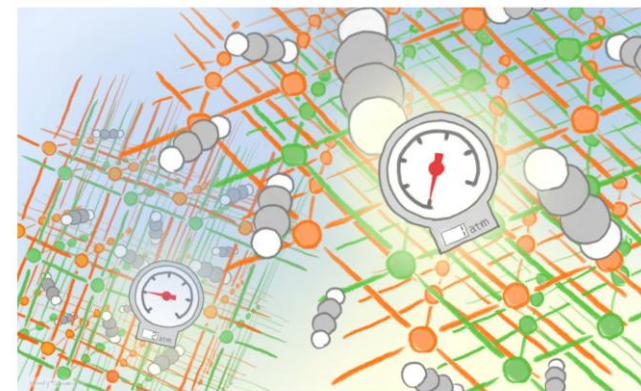
*Nat. Commun. 2020, Small 2021*

Characterization of  
Single-site Catalysis  
on PCPs



*JACS 2018, ACS catal. 2019,  
IC 2021, etc.*

Exploring Unique Functions of  
Flexible PCPs



# 京都大学 物質-細胞統合システム拠点 (iCeMS)



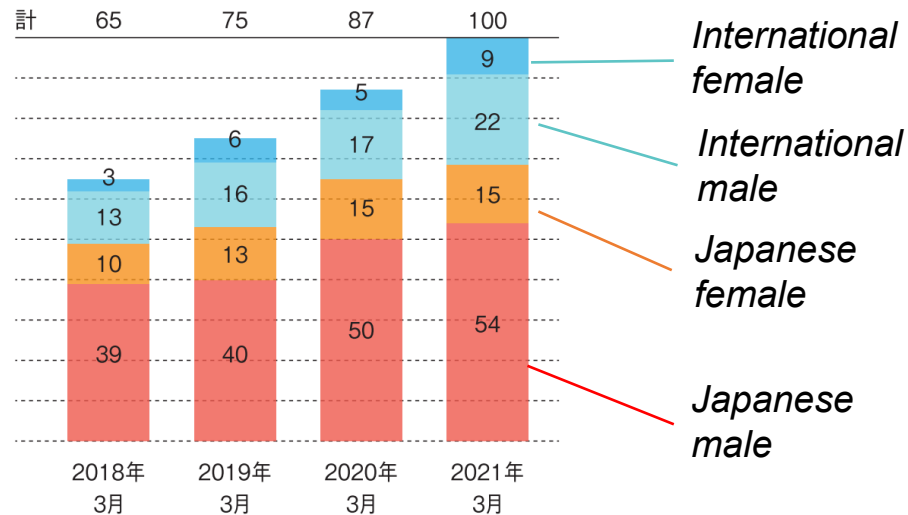
京都大学に2007年10月に設立された世界トップレベル研究拠点プログラム (WPI) 拠点



## メンバー構成 京都大学で最も国際性の高い研究拠点：公用語は英語

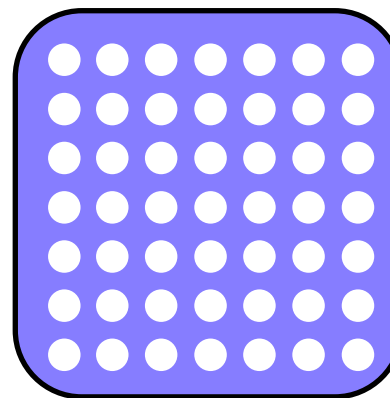
### Nationality

- |             |             |
|-------------|-------------|
| China       | South Korea |
| France      | Spain       |
| India       | Syria       |
| Iran        | Thailand    |
| Ireland     | Turkey      |
| New Zealand | UK          |
| Oman        | USA         |



# 多孔性材料とは

ナノレベルの大きさの穴を数多く有する材料



穴の大きさが**0.3~10nm**程度  
(1nmは100万分の1mm)



スポンジを全体的に100万分の1程度の大きさにしたような感じ

# 身近にある多孔性材料

身近なところでも様々な場面で多孔性材料が活躍



浄水器（活性炭）



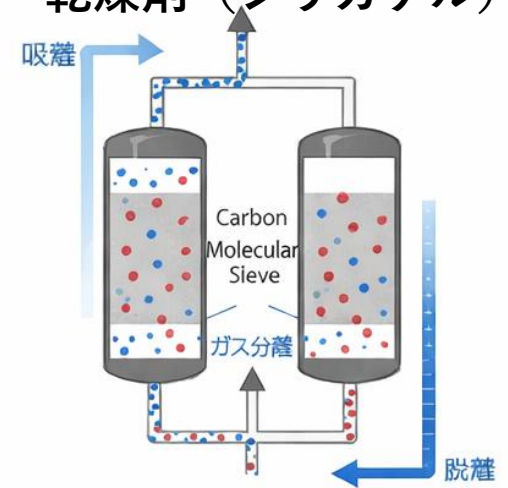
脱臭剤/消臭剤（活性炭）



乾燥剤（シリカゲル）



触媒の担持剤（ゼオライト）



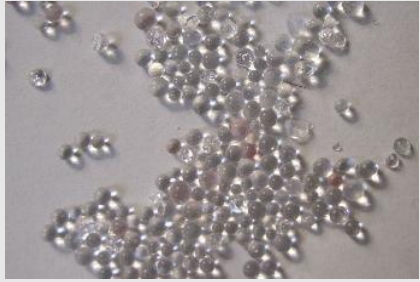
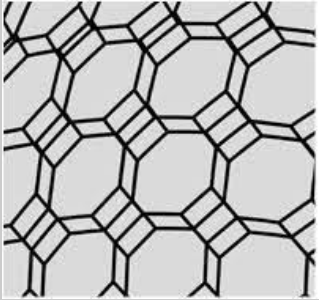
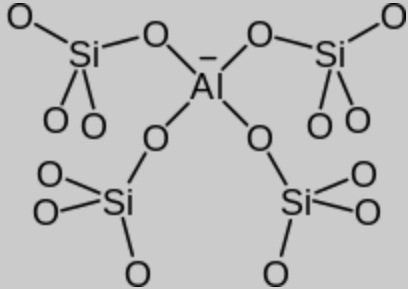
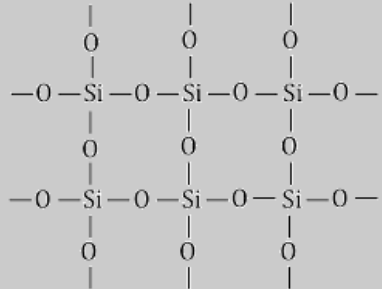


ガスの精製（ゼオライトや活性炭など）

\* 図は画像生成AIにより作成

浄水剤、脱臭剤、除湿剤、乾燥剤、脱色剤 etc.

# 従来の多孔性材料の特徴

	活性炭	ゼオライト/沸石 (アルミノケイ酸塩)	シリカ (二酸化ケイ素)
組成	C	$M^{n+}_{1/n}(AlO_2)(SiO_2)_x$ (M = Li, Na, Mg, K, Ca 等)	$SiO_2 \cdot nH_2O$
写真			
化学構造			

“共有結合”で原子間が結合した構造

☒ : wikipediaより

長い歴史があり、工業的に生産。高温・高圧下で焼成して製造

# 活性炭の細孔構造

1~20 nmほどの穴が無数に存在

活性炭



拡大

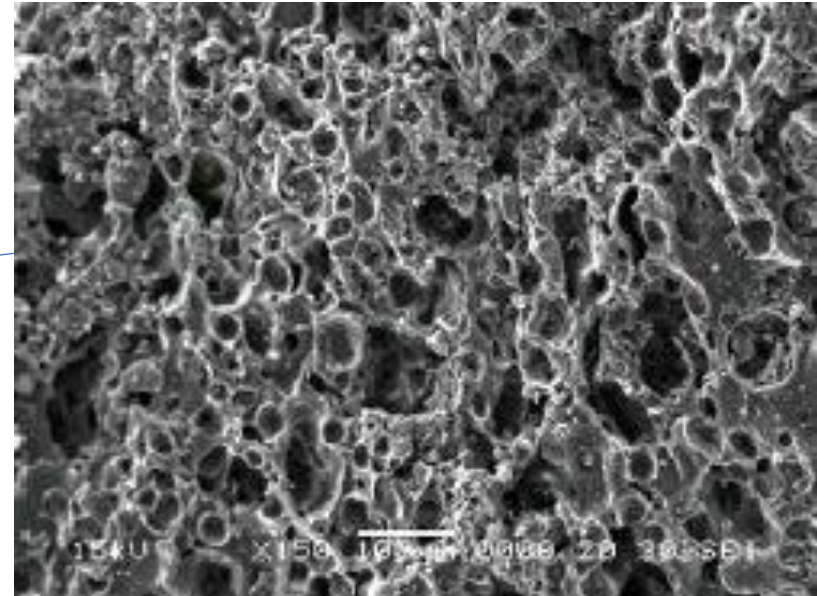
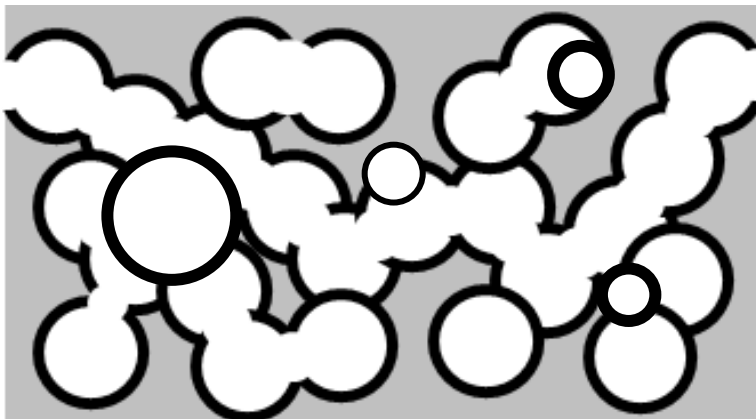


図1 活性炭の電子顕微鏡画像

東京都水道局HP :

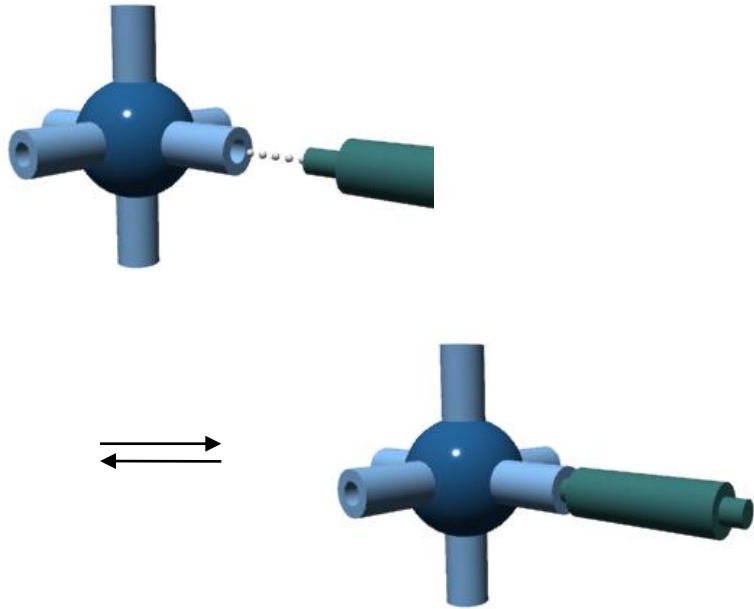
<https://www.waterworks.metro.tokyo.lg.jp/suigen/topic/14.html>



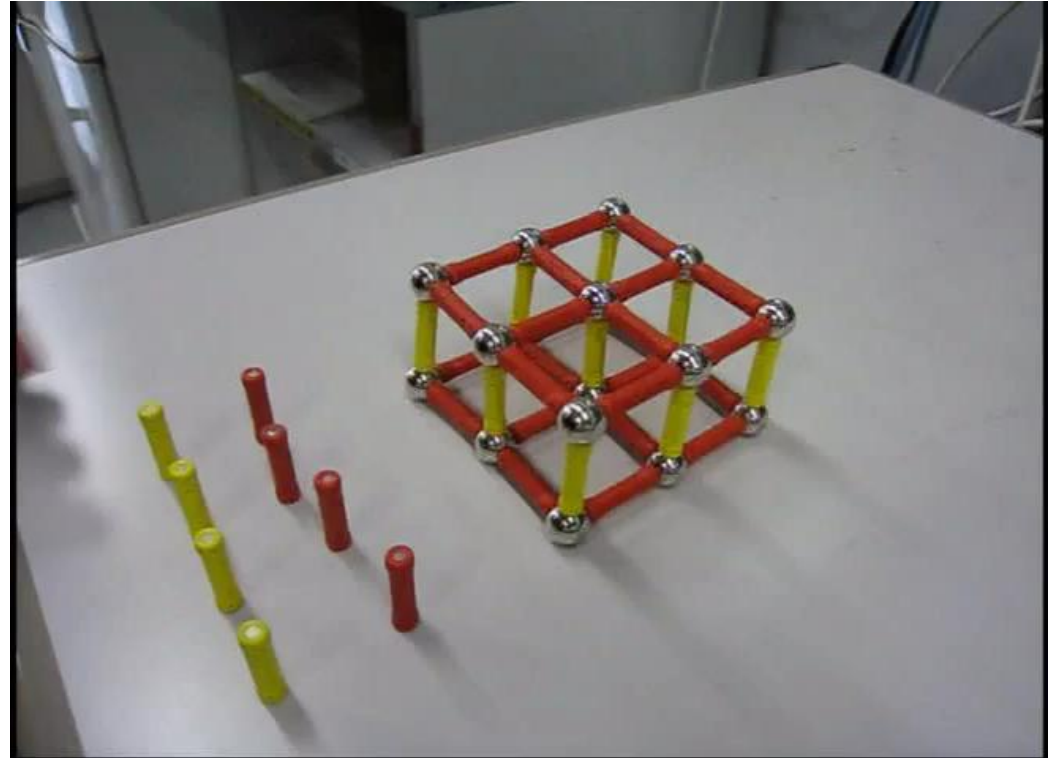
## 従来の多孔性材料の課題

- ・ **非晶質 (アモルファス)**
- ・ 細孔の形状が不均一
- ・ 分子レベルでデザインして作るのが困難

# 分子レベルで設計が可能な多孔性材料

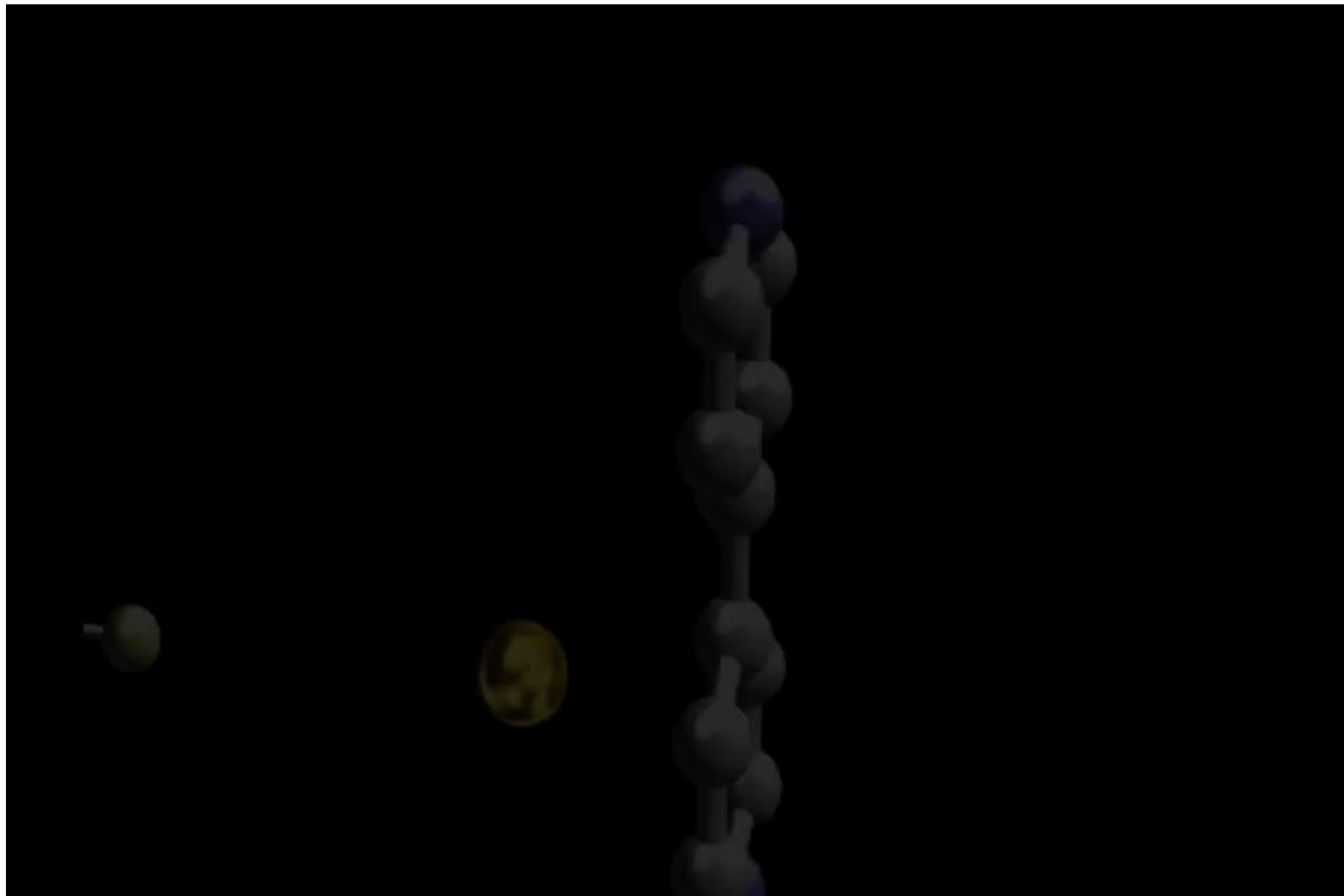


金属イオンと有機分子の  
配位結合



配位結合を利用したネットワーク構造の構築が可能

# 金属イオンと有機分子のネットワーク構造



動画：京大・iCeMS北川研究室のHP<sub>9</sub>

# 新しい多孔性材料：MOF（モフ）

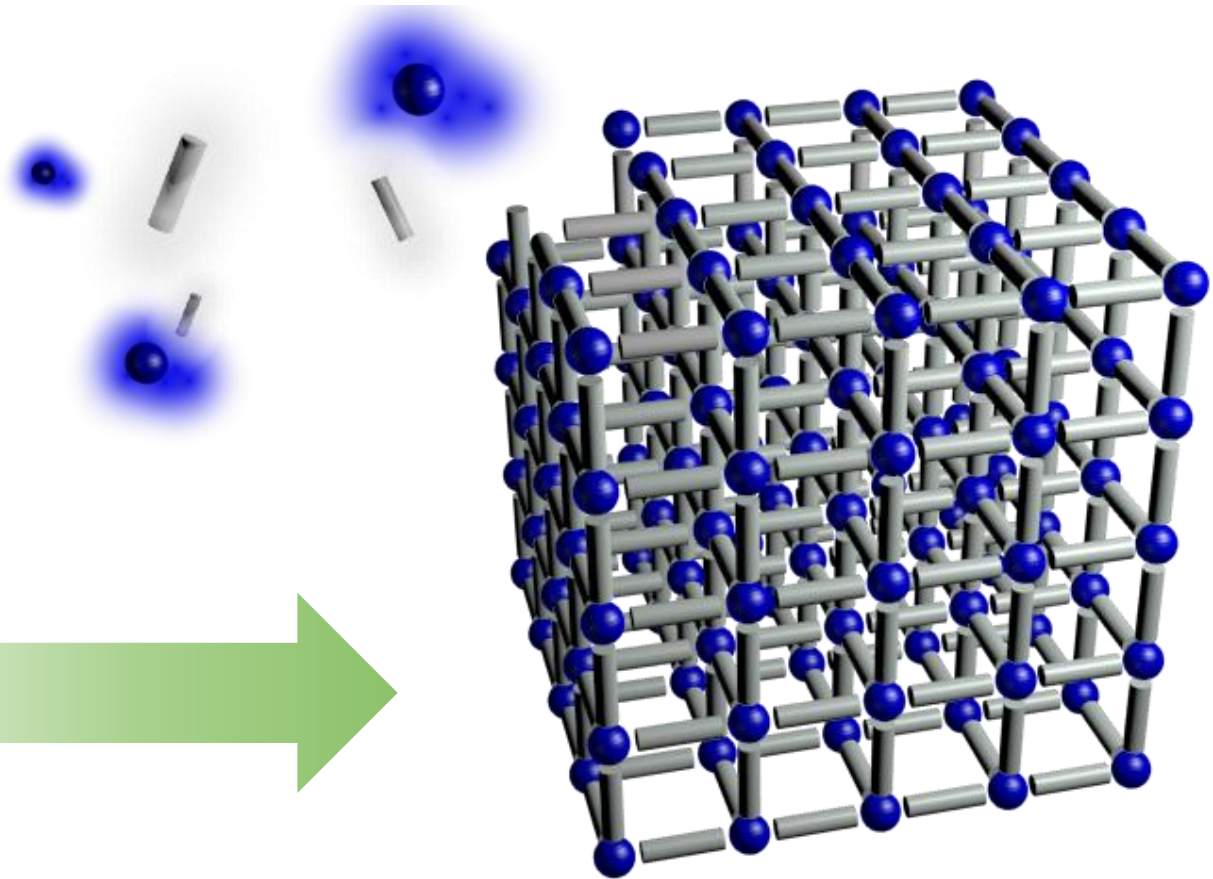
## 新しい多孔性材料

金属の“節”  
(金属イオンやクラスター)



+

有機分子

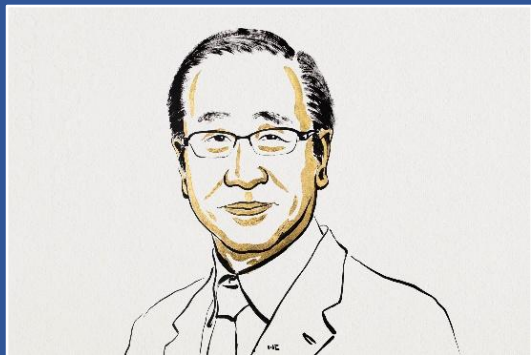


金属イオンと有機分子で出来たジャングルジム

多孔性配位高分子(Porous Coordination Polymers) = 「PCP(ピーシーピー)」、  
あるいは、  
金属有機構造体(Metal-Organic Framework) = 「MOF (モフ)」

# 2025年ノーベル化学賞

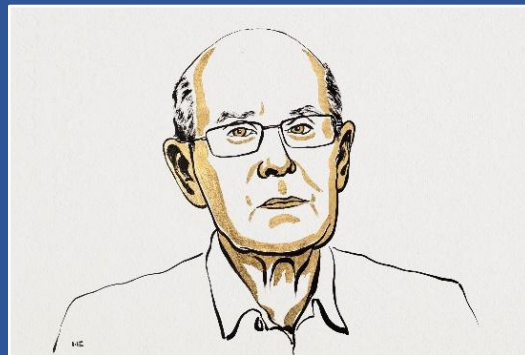
*“the development of metal–organic frameworks”*



**Susumu Kitagawa**

Kyoto University, Japan

Chemistry of Soft Porous Crystals (SPCs) and their functions



**Richard Robson**

University of Melbourne, Australia

The design principles of infinite coordination networks



**Omar M. Yaghi**

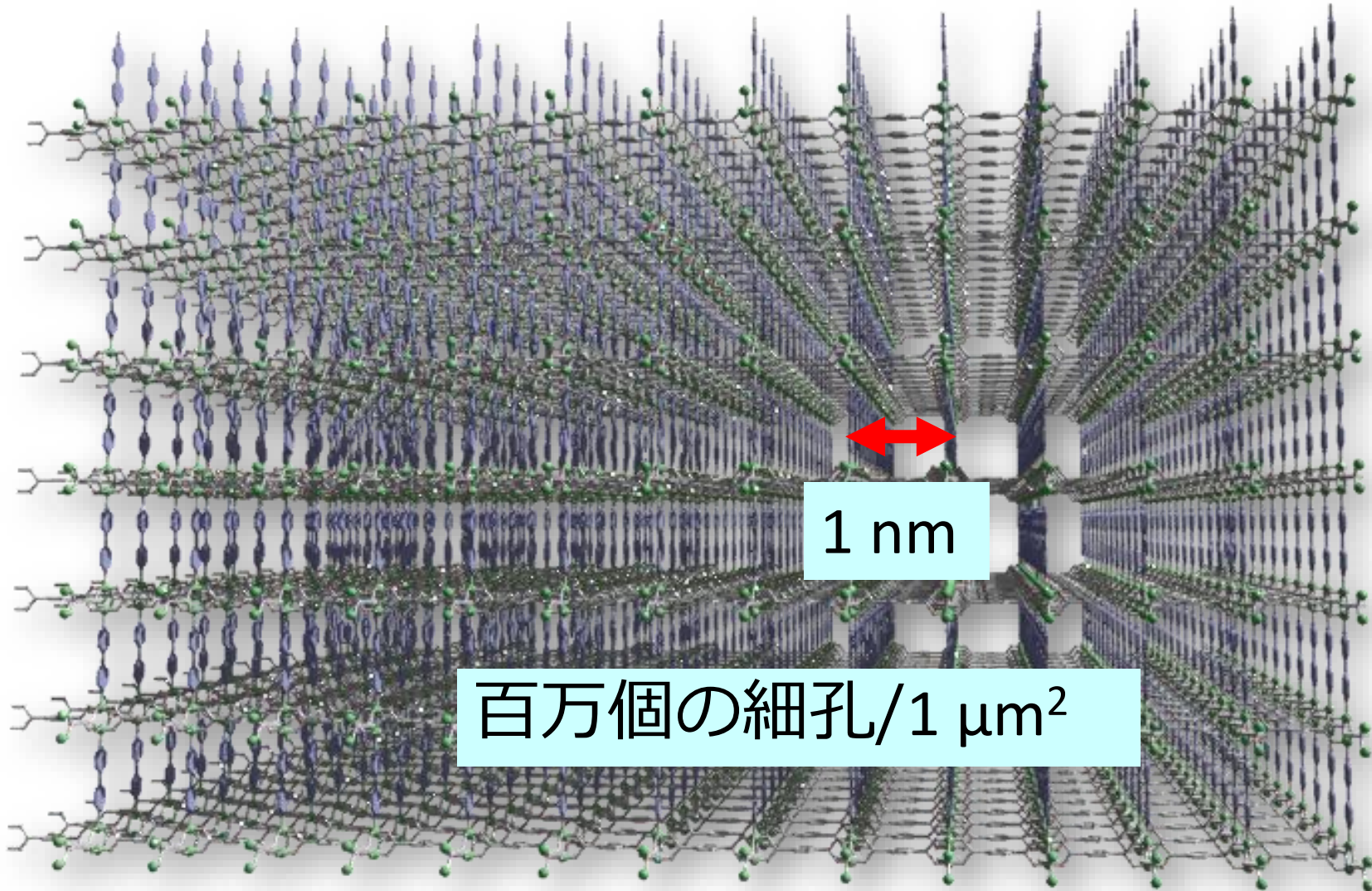
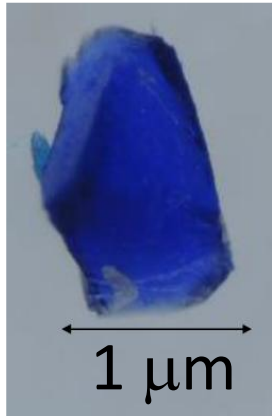
University of California, Berkeley, USA

Reticular chemistry, enabling modular design of MOFs

**MOF（モフ）は、2025年ノーベル賞の対象となり、いま大きな注目を集めている材料**

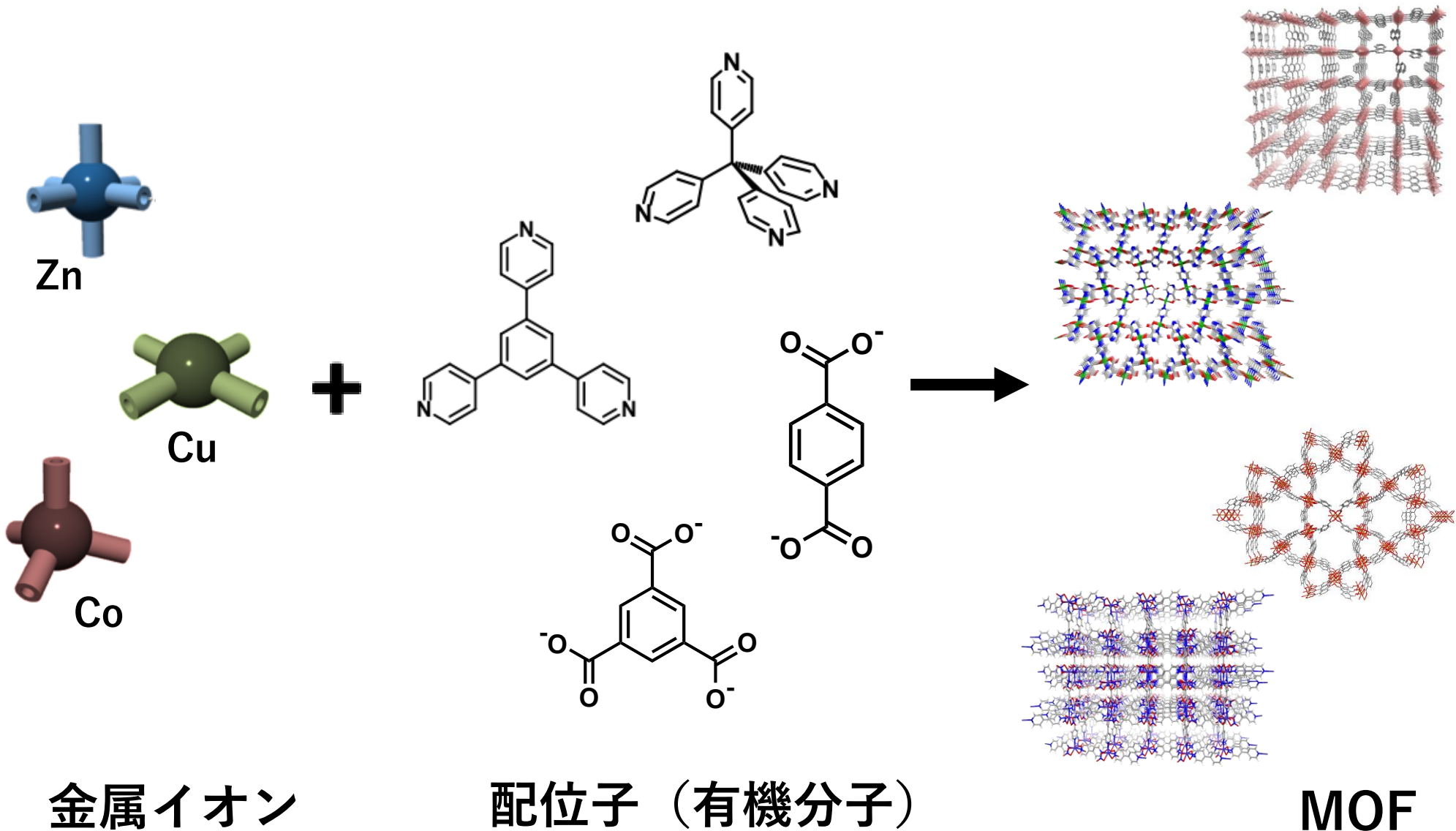


# 規則的で一様なナノ細孔



細孔のサイズが均一で一様な規則的な細孔が構築

# 多孔性配位高分子：デザインできる多孔体



# 温和な条件で合成が可能

合成例：

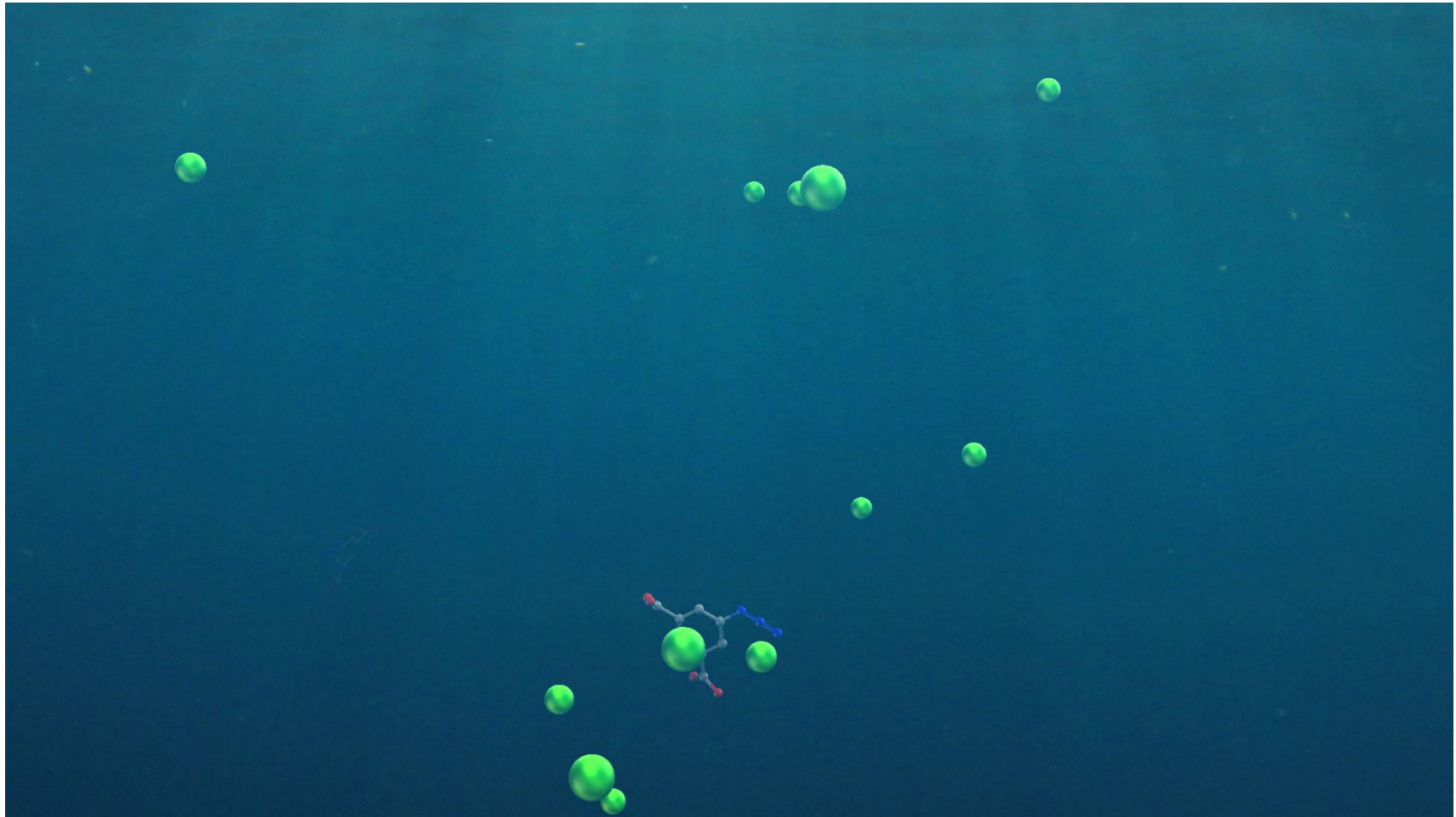
ソルボサーマル法（加熱した溶液中で金属イオンと有機配位子の反応を促進）



動画：京大・iCeMS北川GのHP

# 温和な条件で合成が可能

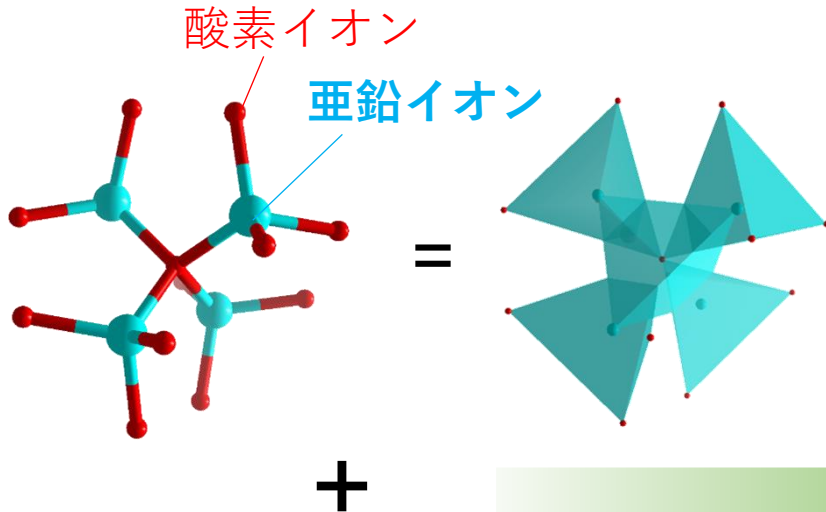
ソルボサーマル法（加熱した溶液中で金属イオンと有機配位子の反応を促進）



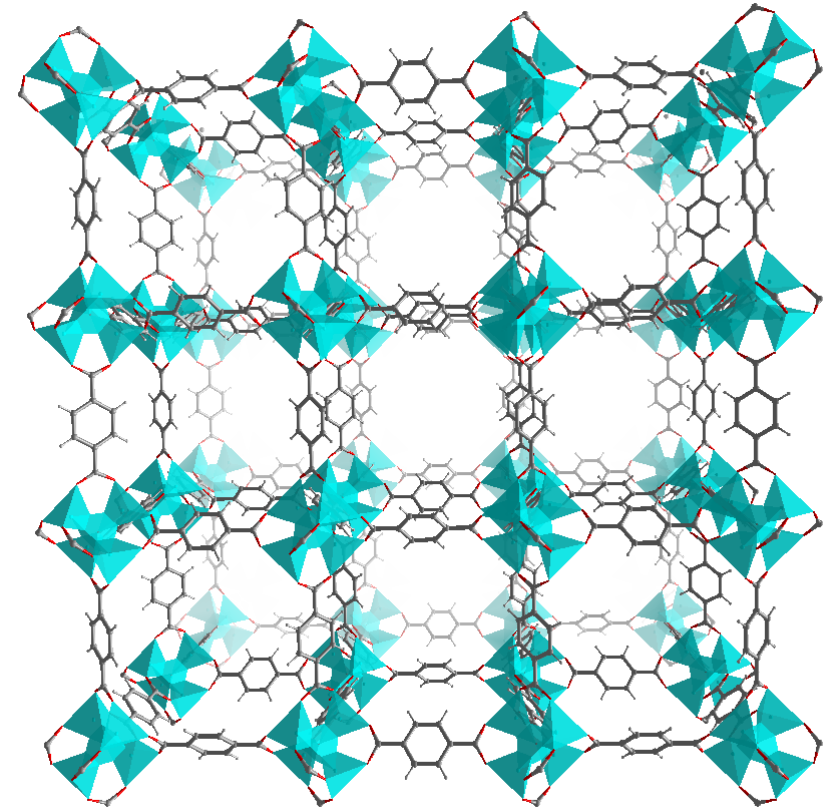
動画：京大・iCeMS北川GのHP

# MOFの例

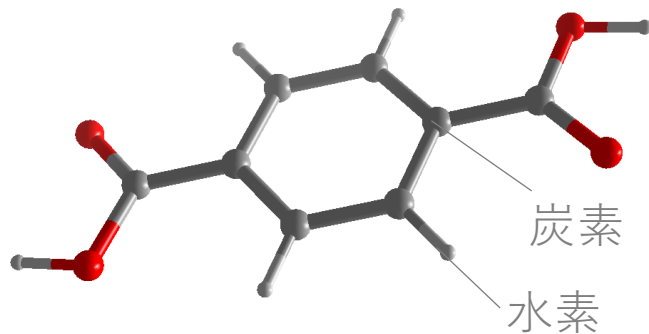
金属クラスター



IRMOF-1 (MOF-5)

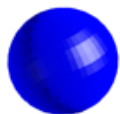


配位子 (有機分子)

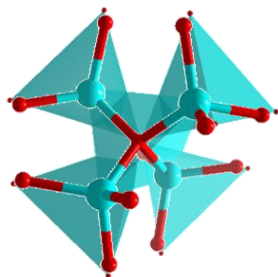


# MOFの多様なバリエーション：配位子

金属イオン



=

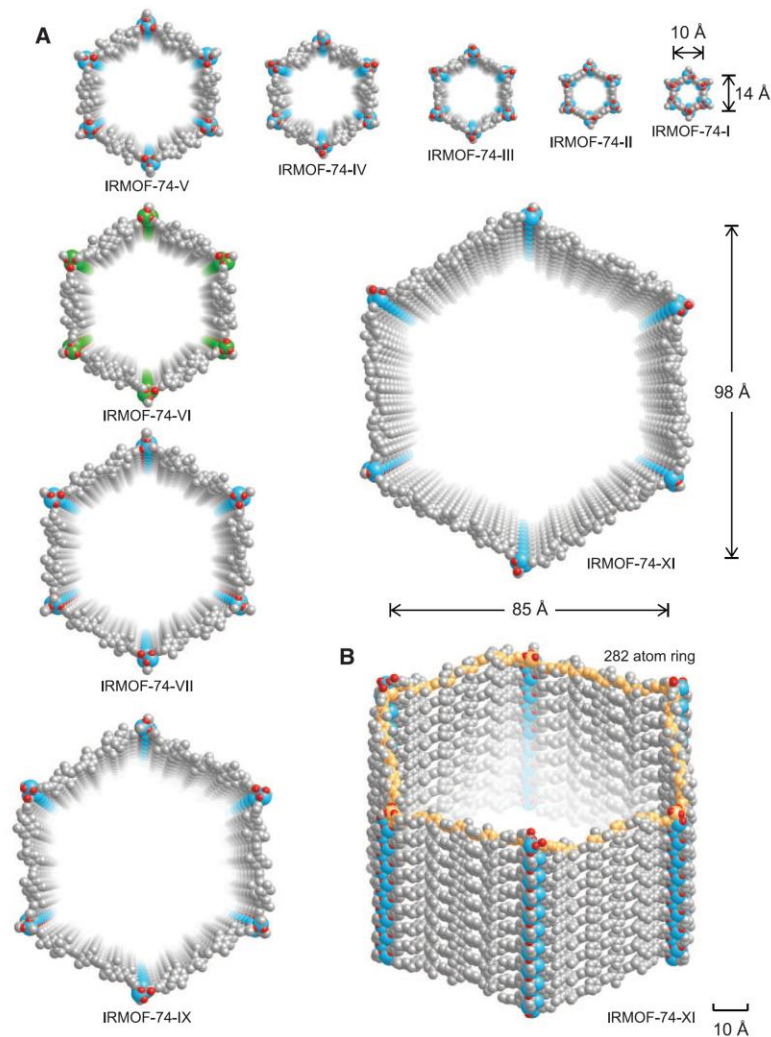
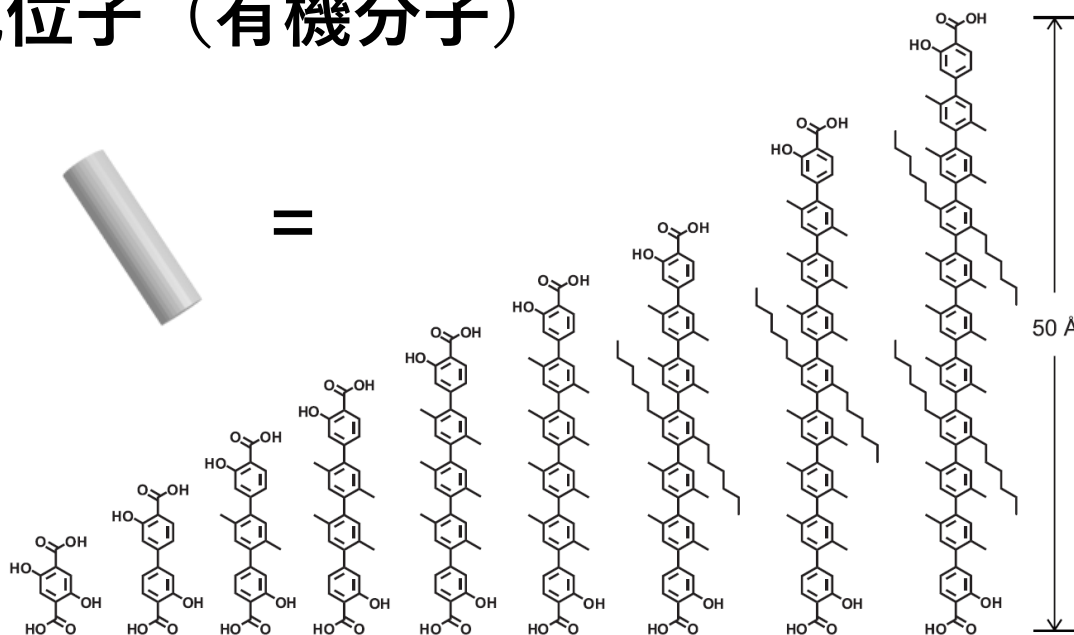


配位子 (有機分子)



=

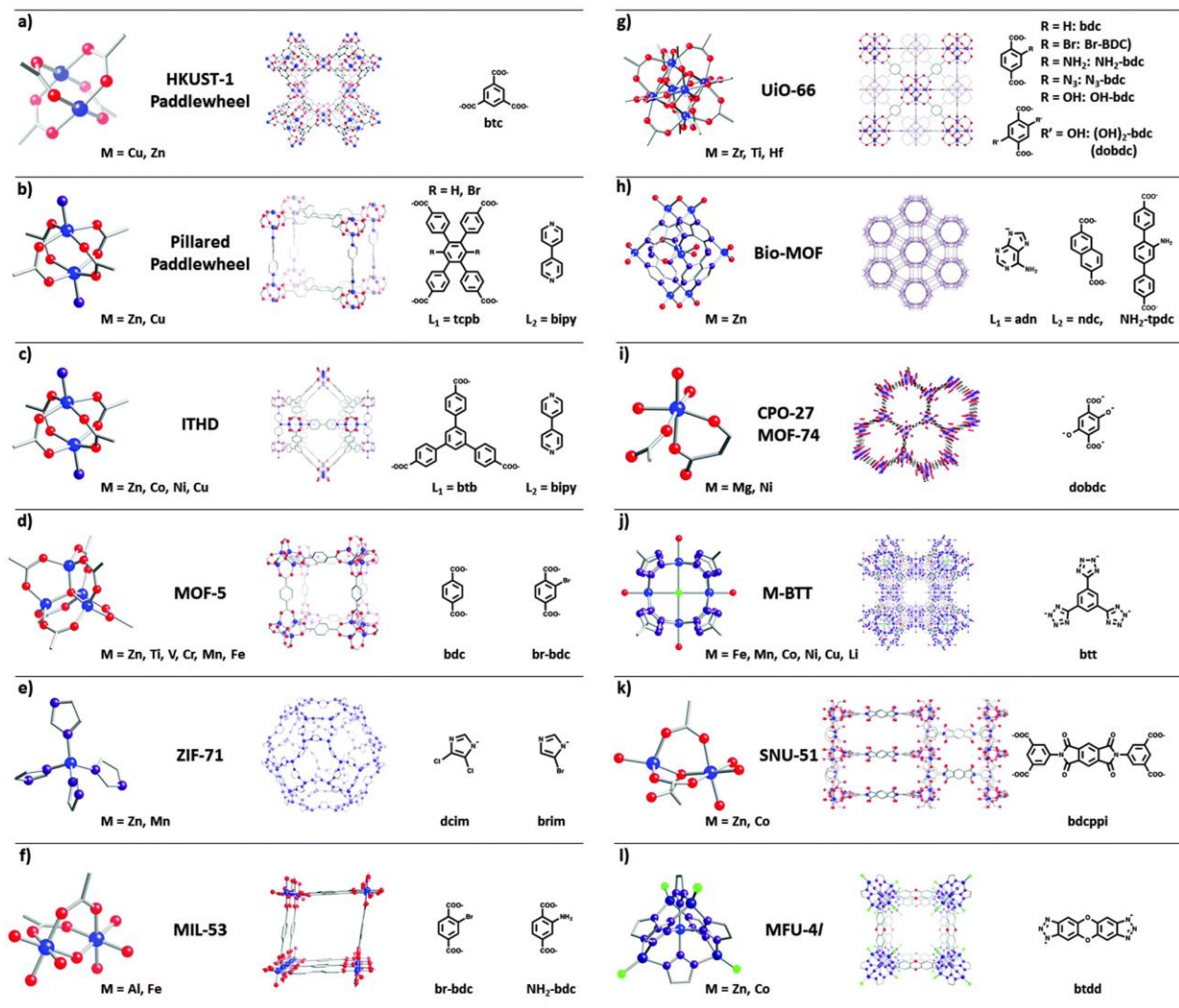
7.0 Å



R. Nathaniel, et al. *SCIENCE* 2012, 336, 1018-1023

配位子の選択で、多様な細孔サイズが調整可能

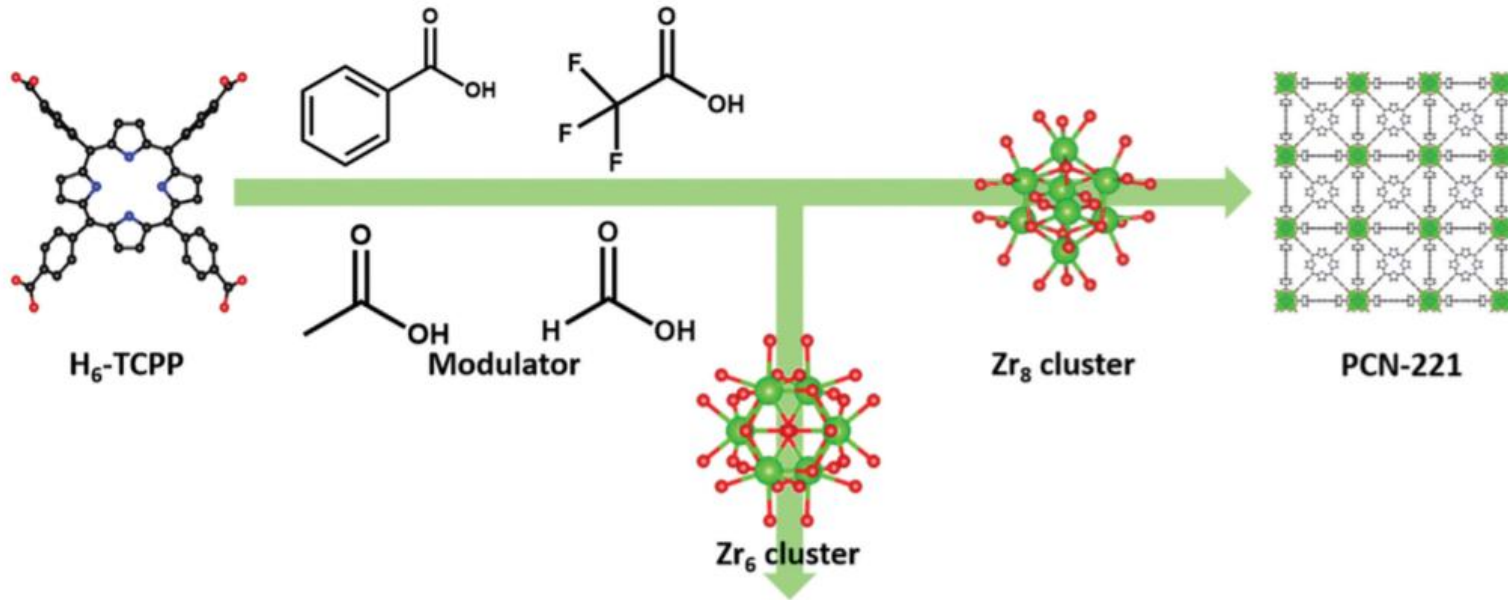
# MOFの多様なバリエーション：金属種



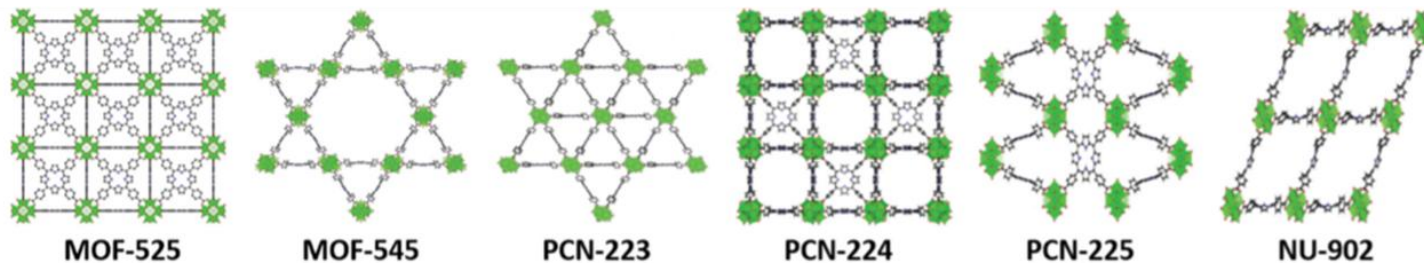
P. Deria, et al. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43, 5896--5912

多様な金属イオン・多核金属クラスター

# MOFの多様なバリエーション：合成条件



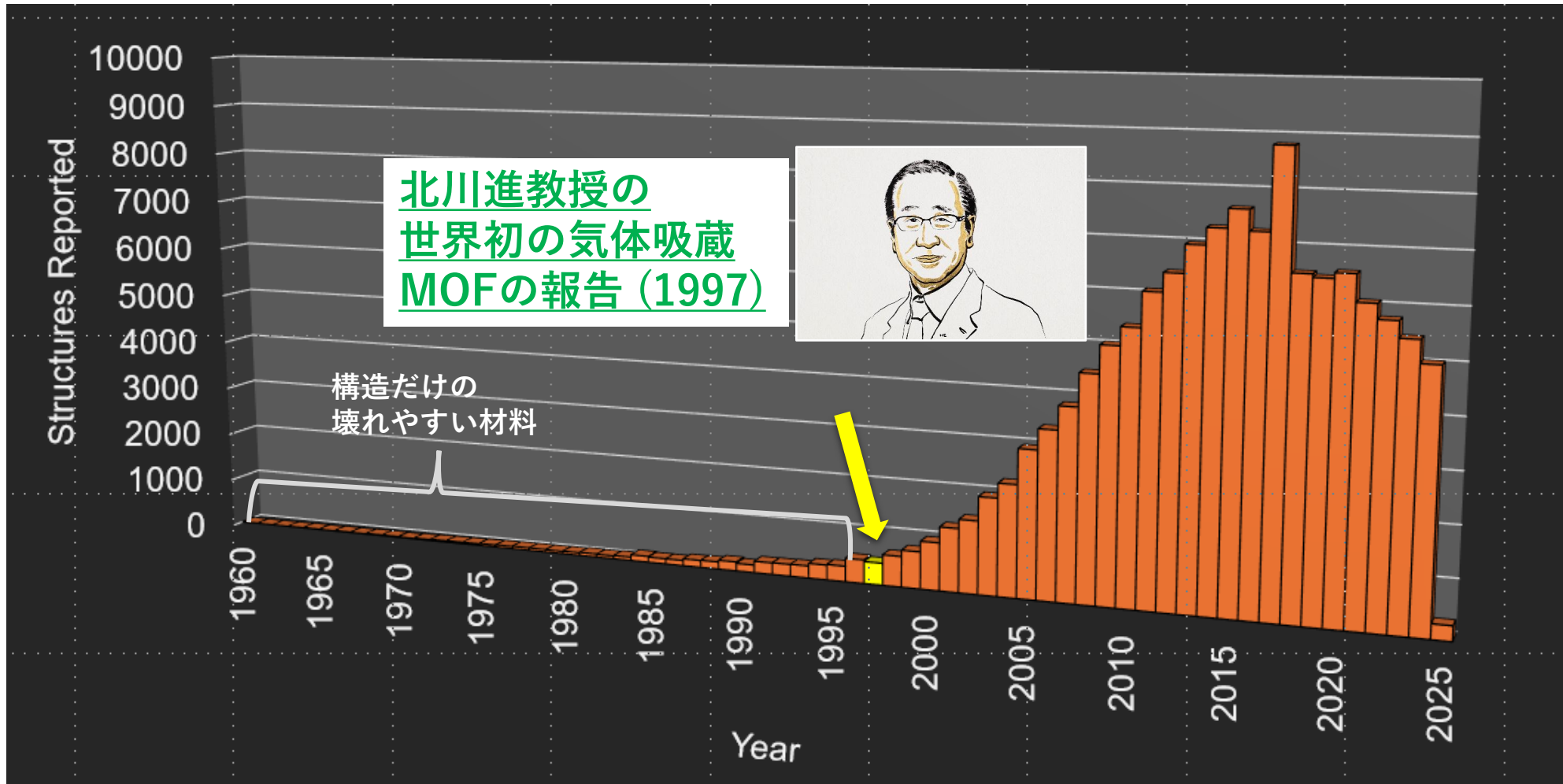
[合成条件]	acetic acid 65 °C 72 hours	formic acid 130 °C, 72 hours	acetic acid 120 °C, 12 hours	benzoic acid 120 °C, 24 hours	benzoic acid 120 °C, 24 hours	benzoic acid 90 °C, 48 hours
--------	----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------



合成時の溶媒、温度、圧力といった合成条件の違いによって、異なるMOFの作り分けが可能

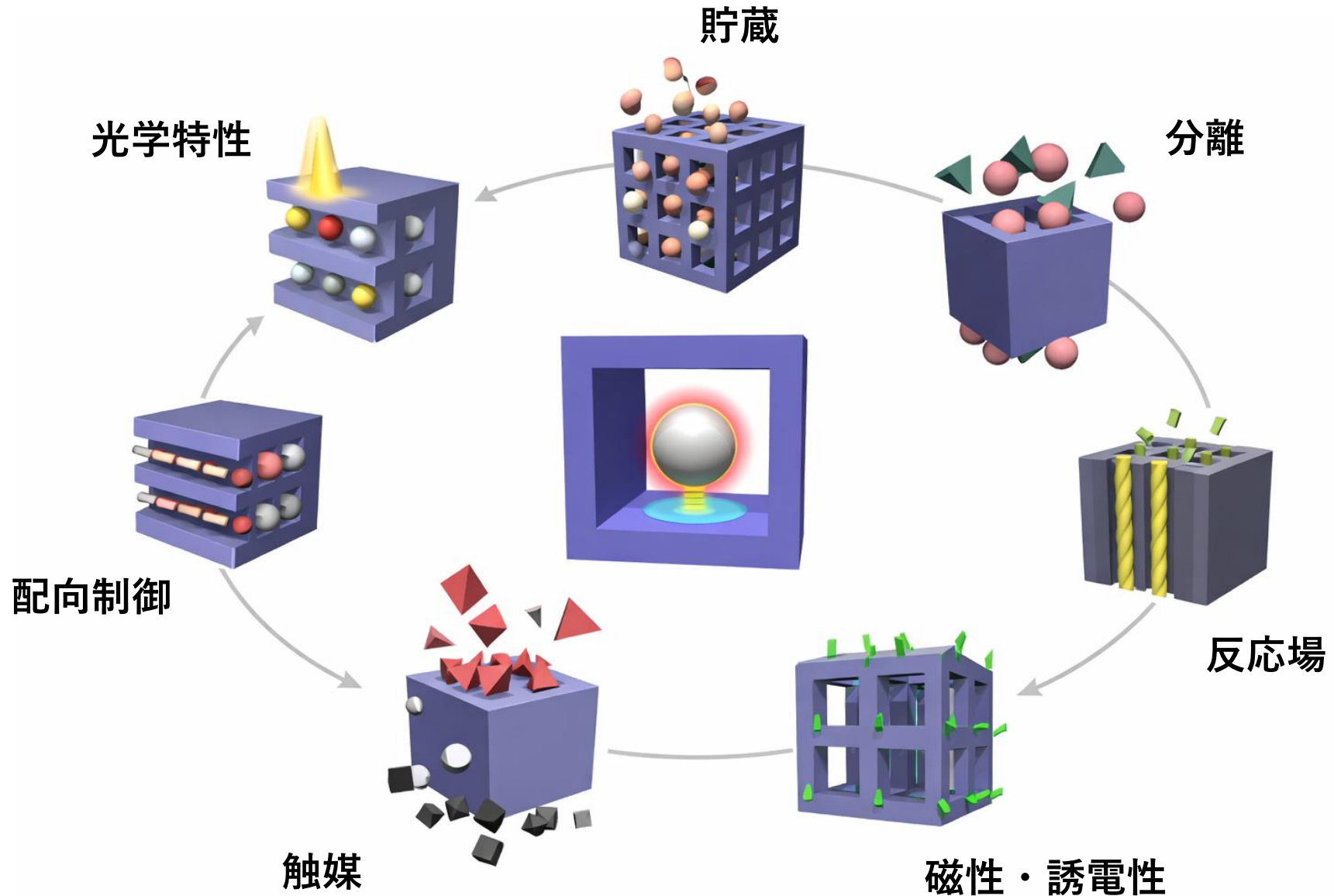
# MOFの種類 (CSDデータベース)

CSD (ケンブリッジ結晶構造データベース)への登録構造数 (2024年11月時点)



これまでにつくられたMOF > 120,000種

# MOFの多様な機能

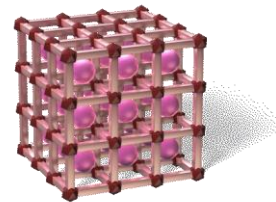
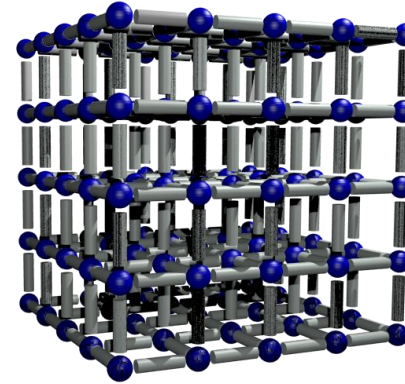


多様な応用が可能で世界中で研究開発が展開

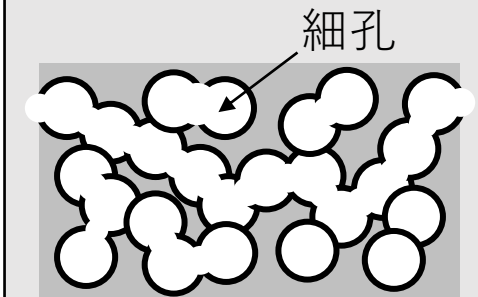
# MOFの特徴

## 基礎研究・応用研究の両面で有望な材料

- ◎ 細孔のサイズが均一
- ◎ 細孔のサイズや次元性、化学的環境を調整可能
- ◎ 単結晶が得られる
- ◎ 構造に柔軟性を設計することも可能



### 従来の多孔性材料



活性炭などの細孔構造

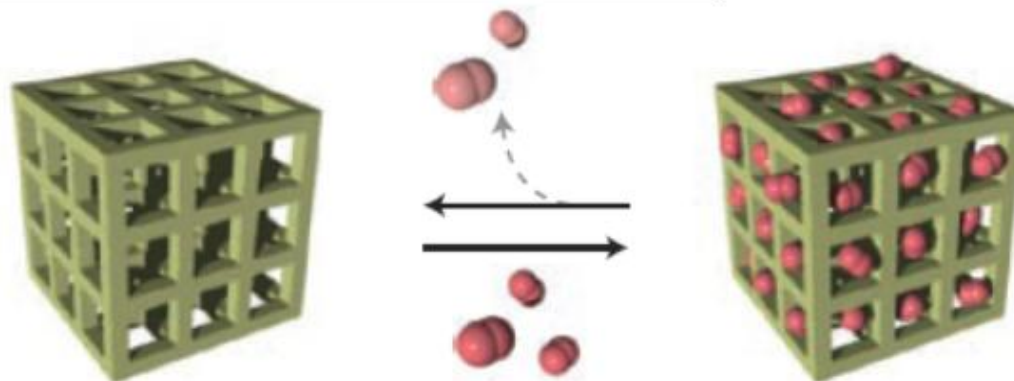
×細孔構造が不均一

×分子レベルでの  
構造デザインが困難

# 構造柔軟性を持つMOF = フレキシブルMOF

従来の多孔性材料や、  
通常のMOF

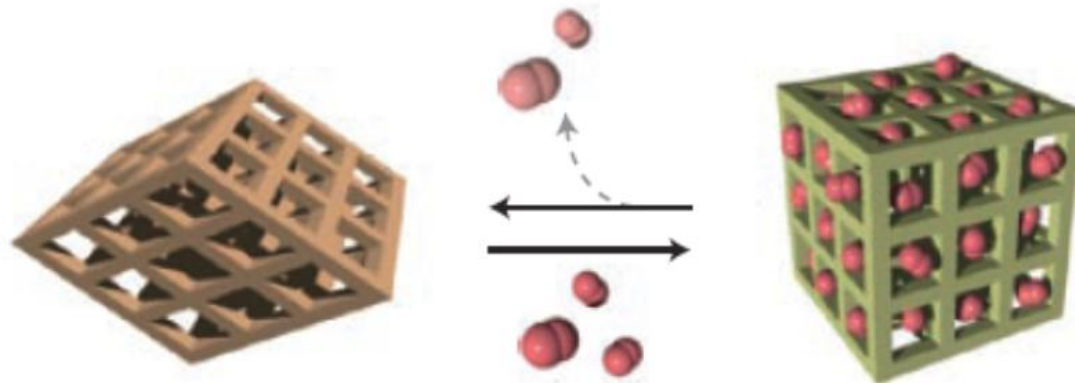
かたい構造



構造を変形しない

構造柔軟性を持つMOF  
“フレキシブルMOF”

やわらかい構造



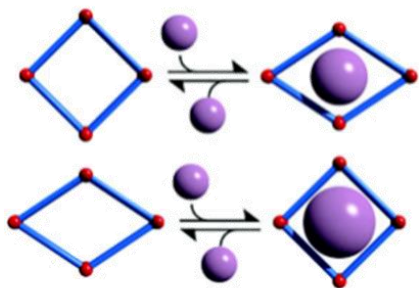
空の状態と、  
分子を取り込んだ前後で構造が変わる

構造応答性、外場応答性、スイッチング機能 etc.

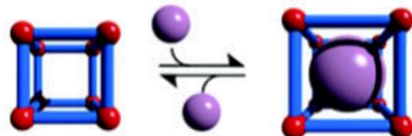
# フレキシブルMOFの分類

## 骨格全体(global)のフレキシビリティ

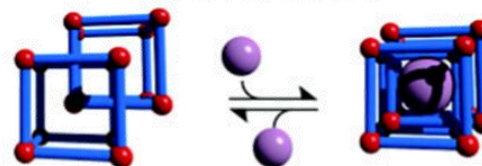
A - Breathing



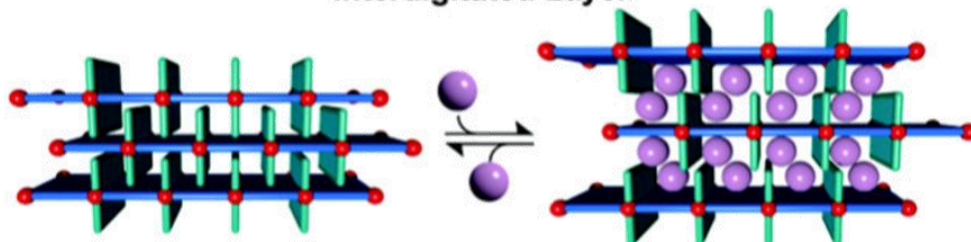
B - Swelling



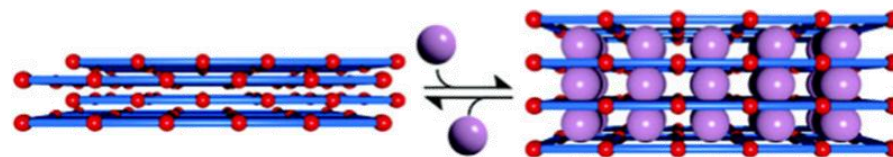
D - Subnetwork displacement  
Catenated MOFs



Interdigitated Layer.

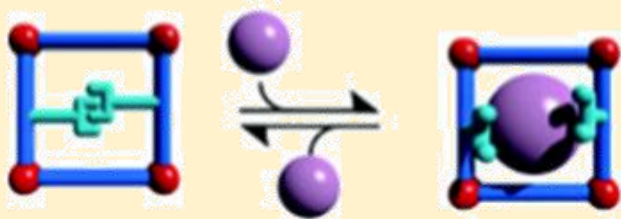


Stacked Layers.



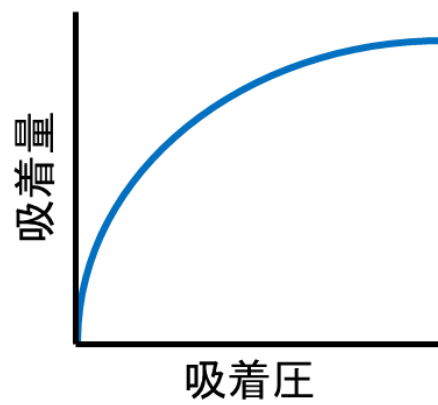
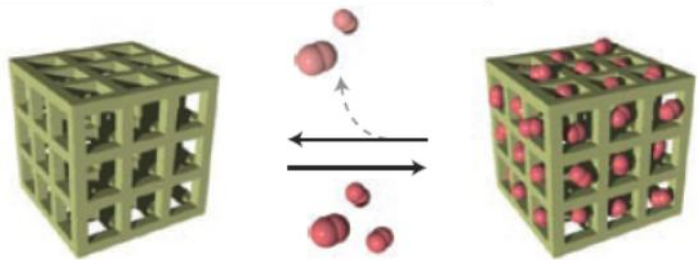
## 局所的(local)なフレキシビリティ

C - Linker Rotation



# ゲートオープン挙動

従来の剛直なMOF



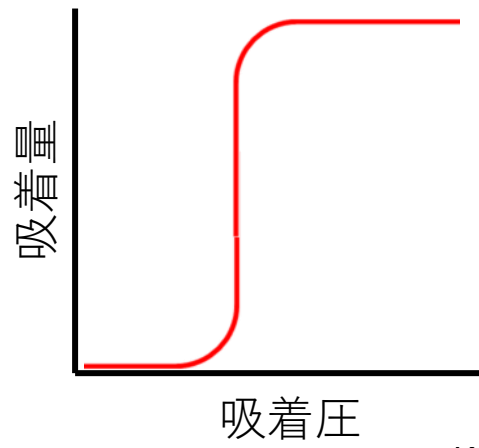
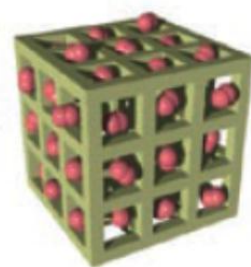
吸着圧の増加により  
徐々に吸着量が増加

フレキシブルMOF

close構造  
(乾燥構造)



open構造  
(吸着構造)



**S型吸着**

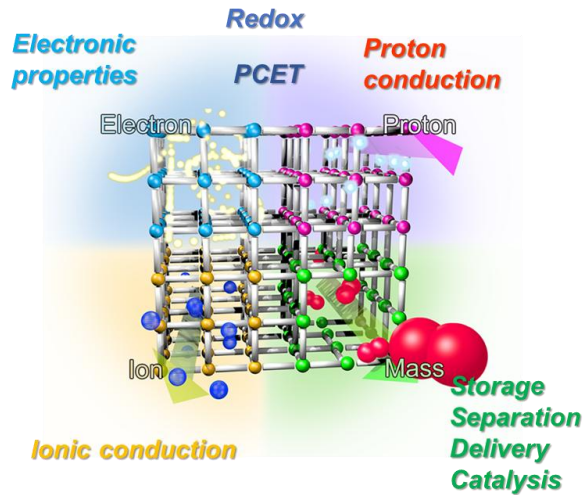
“ゲートオープン挙動”  
close構造からopen構造への  
構造変化に伴った、  
急峻な吸着量の増加

K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, 335, 50.  
S. Kitagawa, *Nature Chem.* **2009**, 1, 695.

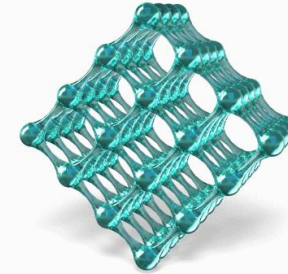
構造変化に伴った協同的な吸着挙動

# iCeMSでの研究業績

## 多彩なMOFの機能



## 構造柔軟性



応答性/スイッチング機能  
拡散制御機構 etc.,

## 貯蔵機能



*Angew. Chem. Int. Ed.*, 133, 7106–7111 (2021)  
*ACS Appl. Mater. Interfaces*, 13, 52144–52151 (2021)  
*Natural Sciences*, 1, e10020 (2021)  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, 62, e202308438 (2023)  
*Commun. Chem.* 6, 62 (2023)

## 分離機能



*Angew. Chem. Int. Ed.*, 59, 15517-15521 (2020)  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, 60, 11688-11694 (2021)  
*Nature*, 611, 289-294 (2022)  
*Nature Comm.*, 14, 1425 (2023)  
*Cryst. Growth. Des.*, in press (2024)  
*Nature Comm.*, 15, 2898 (2024)

## 変換機能



*Chem. Commun.*, 58, 9026 (2022)  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, 135, e202215234 (2023)  
*Chem. Mater.* 36, 58907–5903 (2024)  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, 63, e202401005 (2024)

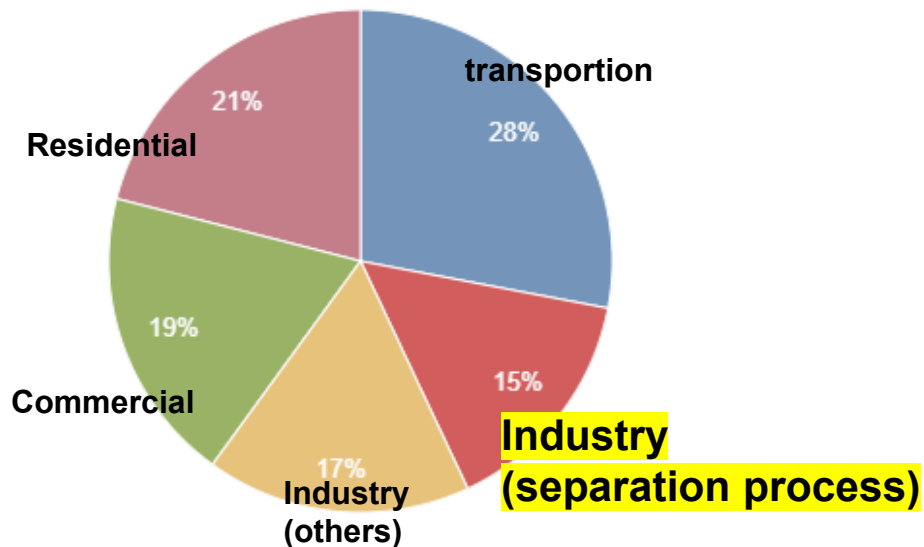
## 検出機能



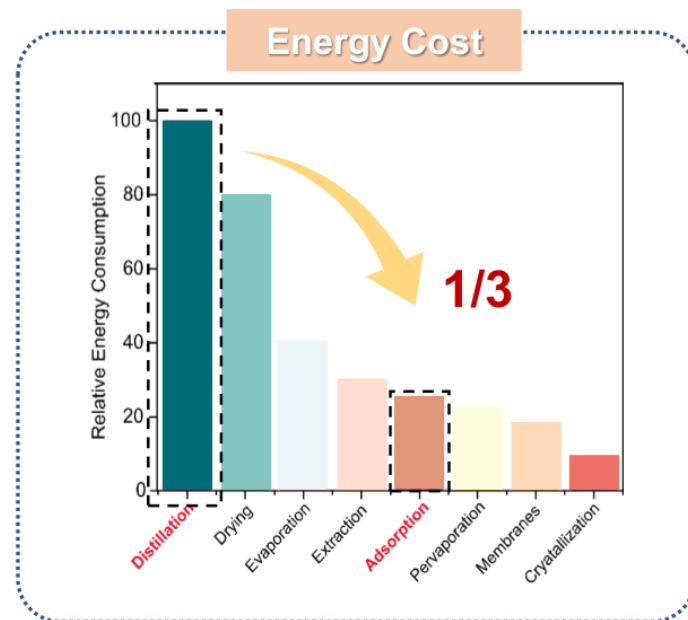
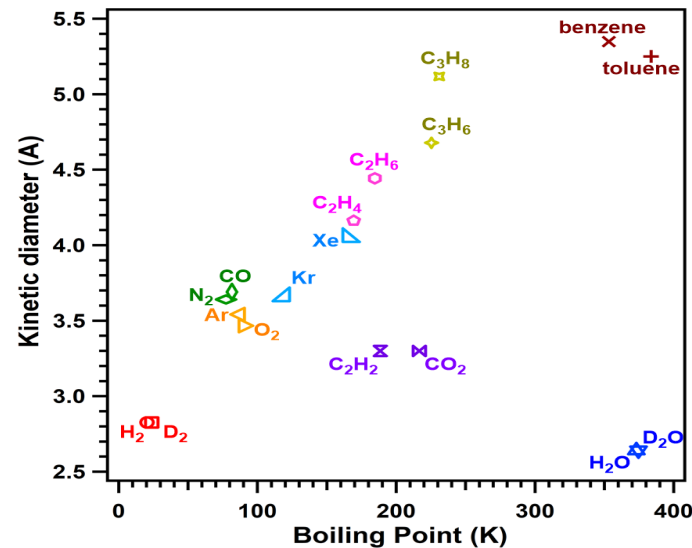
*Angew. Chem. Int. Ed.*, 59, 172-176 (2020)  
*Dalton Trans.*, 50, 13236-13245 (2021)  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, 62, e202303903(2023)  
*PNAS*, 120, e2305125120 (2023)  
*JACS*, accepted (2025)

# 分離プロセスが抱えるエネルギー消費の課題

世界の総エネルギー消費（一次エネルギー）

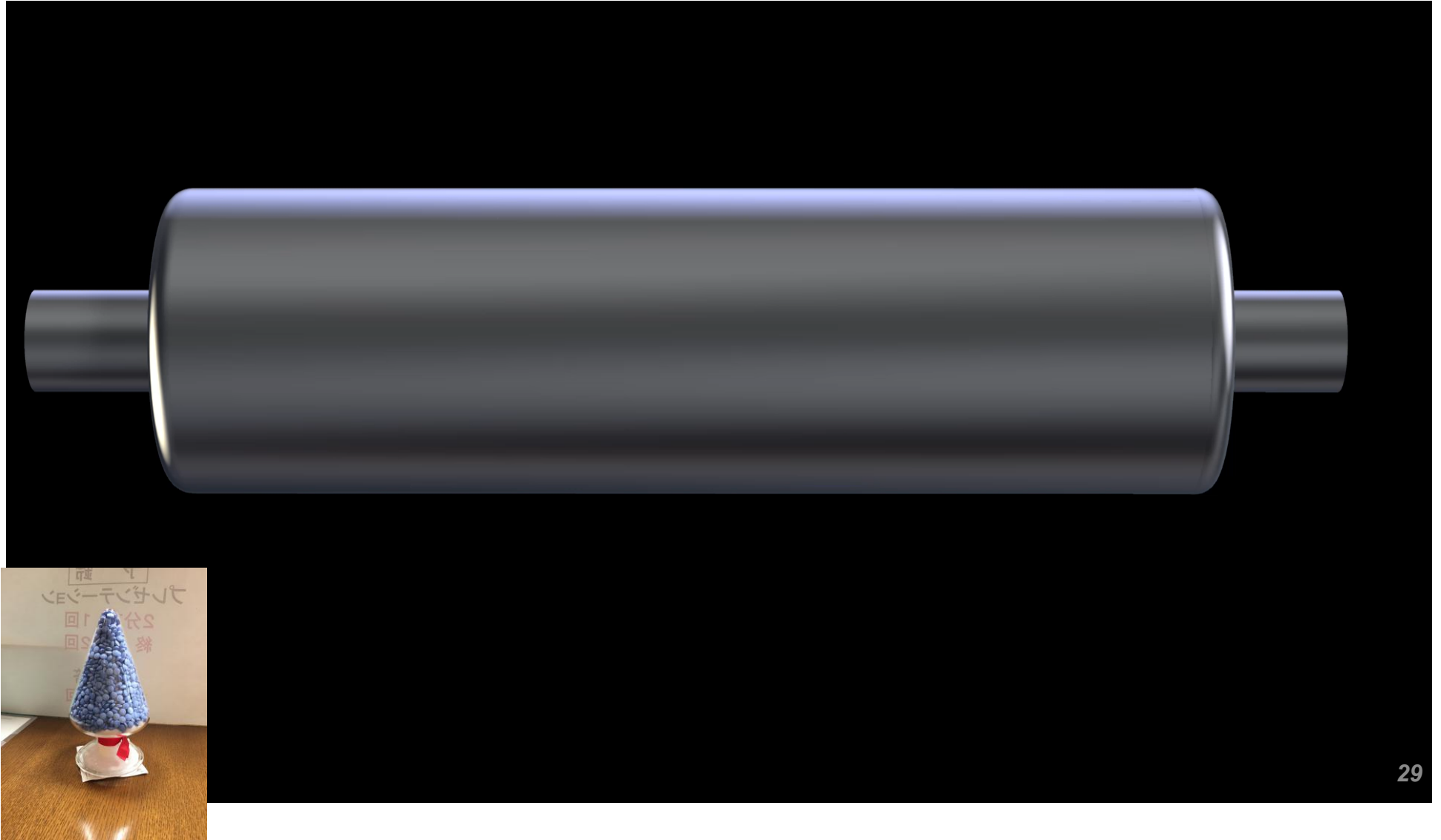


分離プロセスはその約10~15%を占める



# MOFのガス分離・精製材料への応用

MOFのガス分離・精製材料としての応用は非常に盛んに研究されている



# 吸着分離材料の設計指針

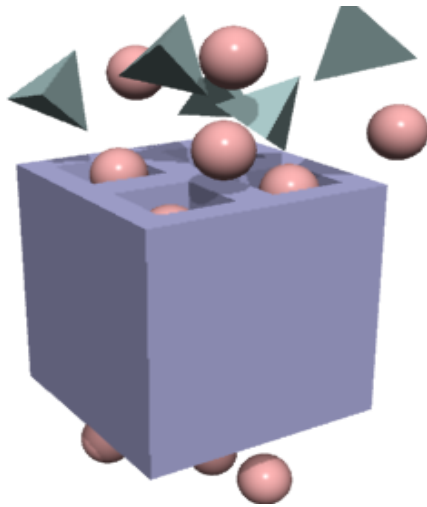
サイズによる“ふるい”効果を利用した分離



細孔を透過できる



細孔を透過できない

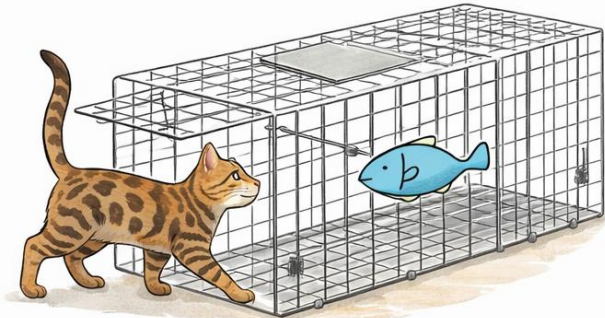


特定の分子との強い“相互作用”を細孔中に設計して分離

魚嫌い



魚大好き

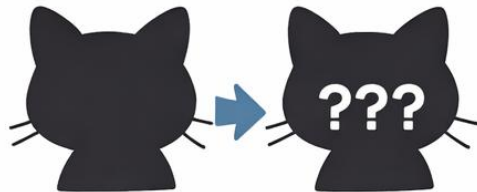


細孔のサイズや化学的な性質を調整することで、特定の物質のみを透過させる機能を持たせることが可能

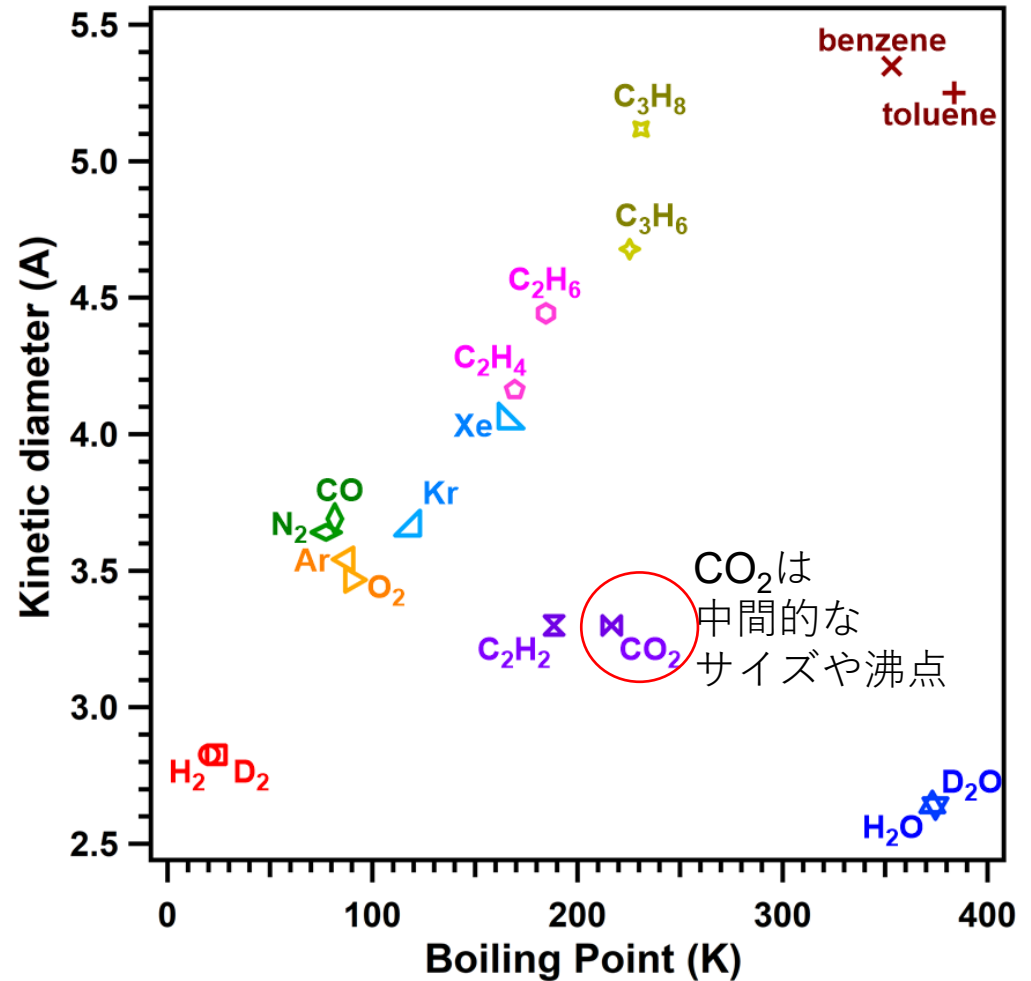
\* 図は画像生成AIにより作成

# 従来の設計指針の限界

似た分子同士の識別が困難



\* 図は画像生成AIにより作成

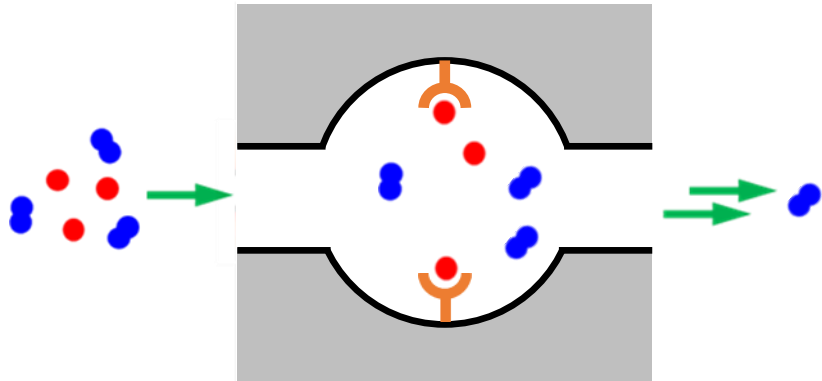


物理吸着では、サイズや沸点の近い小分子同士の分離が困難

# 高機能分離材料の設計指針

従来のMOFの設計指針

単純なふるい分け  
吸着サイトの導入

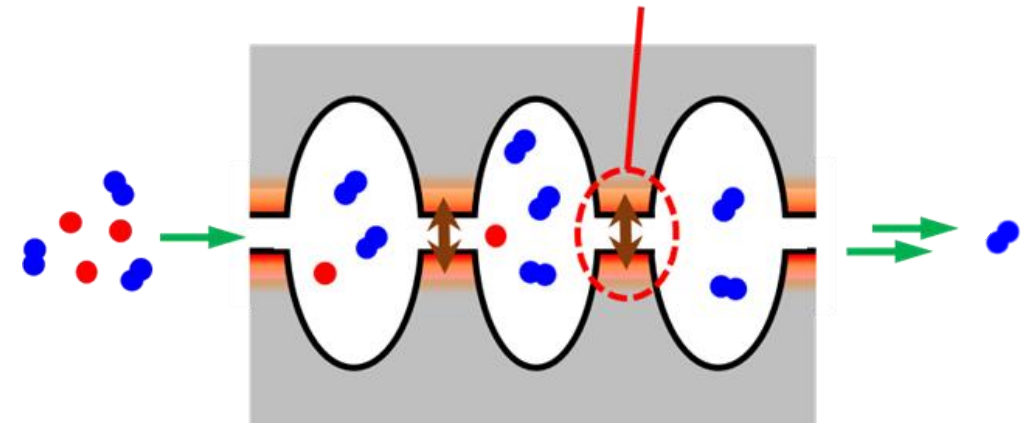


熱力学的機構

△ 似た分子の分離が困難

本研究のターゲット

構造応答性・  
拡散制御機構

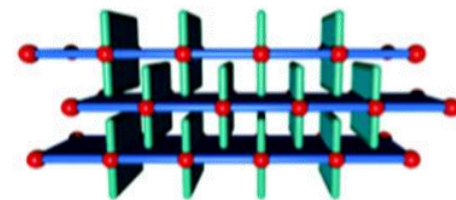
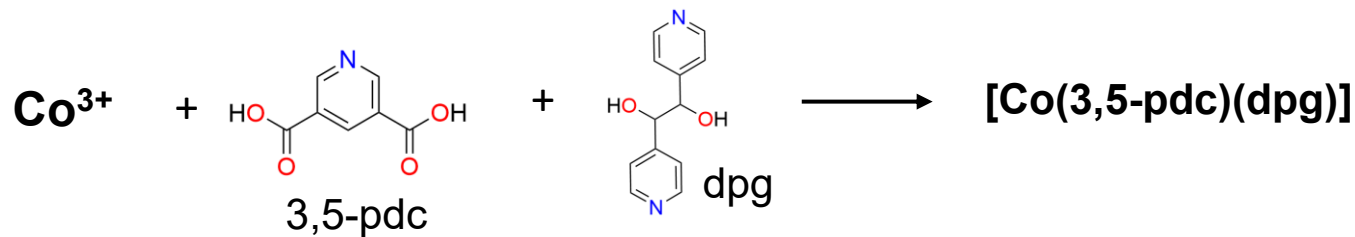


速度論的機構

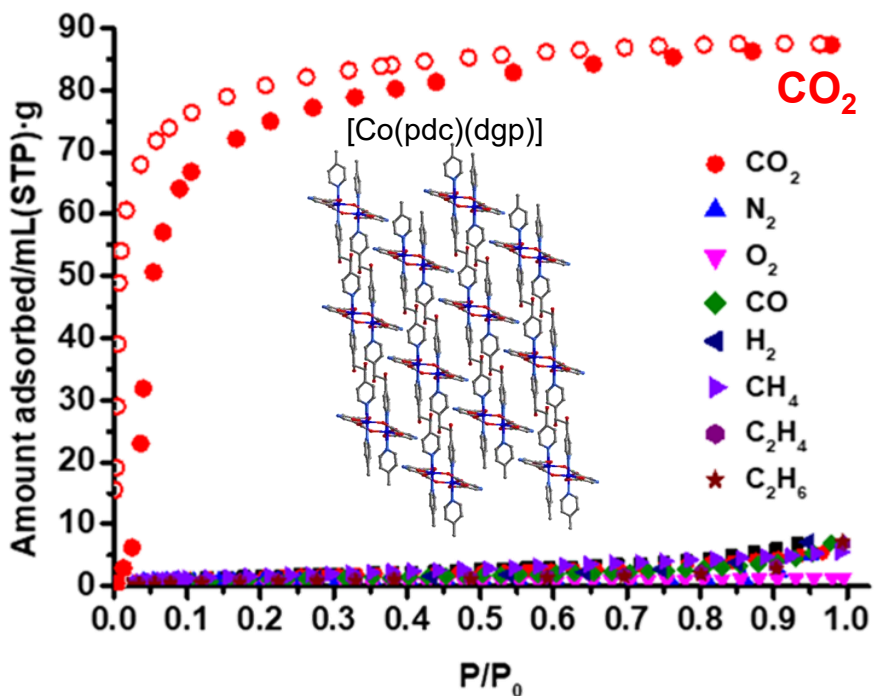
△ 未開拓  
○ 似た分子の分離も可能

速度論的な拡散制御の機構の導入による新たな分離機能の開発へ

# 排他的吸着挙動 – CO<sub>2</sub>のみを透過する細孔

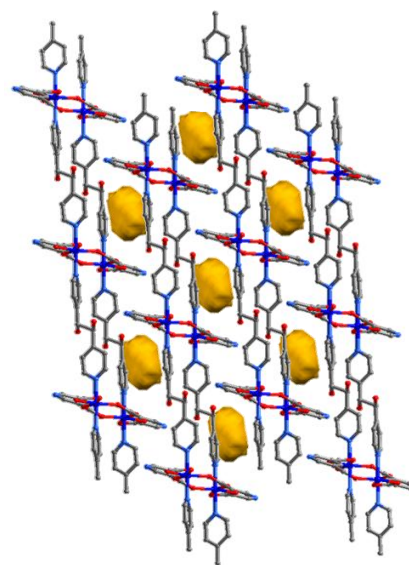


吸着等温線測定 (各ガスの沸点で測定)



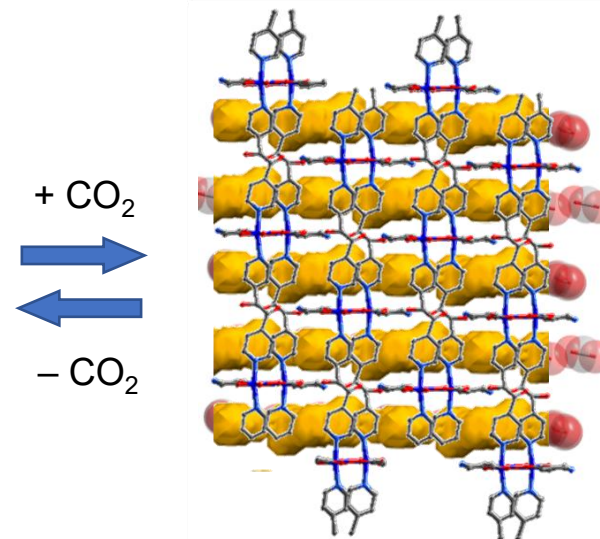
ガス雰囲気下でのin situ 構造解析@SPring-8 02B2

乾燥時の構造



0D void  
(3.6% of unit cell volume)

CO<sub>2</sub> 吸着構造



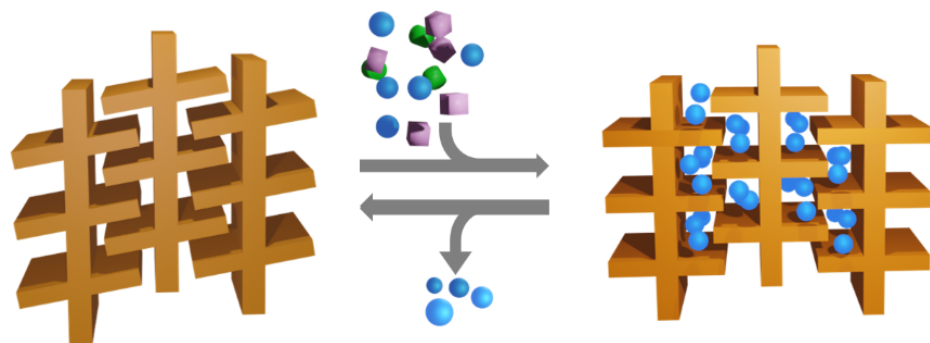
1D channel  
(18.1% of unit cell volume)

10種類のガスの中から、  
CO<sub>2</sub>のみを“排他的”に吸着

構造応答によりCO<sub>2</sub>を選択的に吸着

# 排他的なCO<sub>2</sub>吸着特性のメカニズム解明

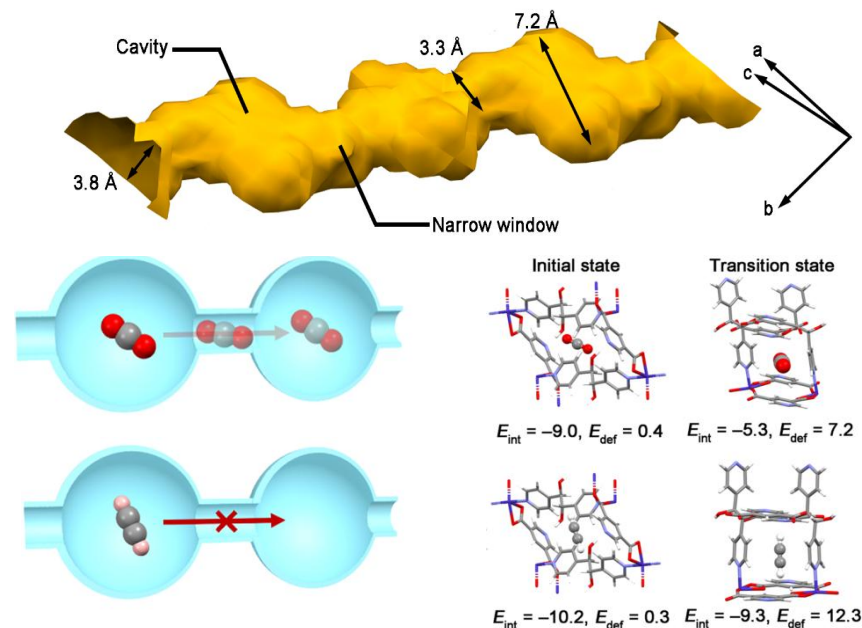
① 構造応答性を持つ柔軟な構造



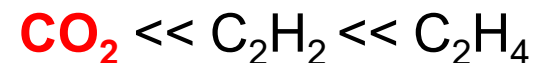
吸着エネルギー：



② 小さなウィンドウにおける拡散の速度論的障壁



拡散障壁エネルギー：

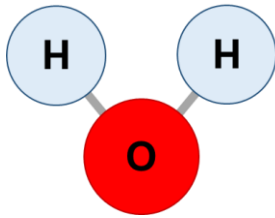


熱力学的な構造応答挙動と速度論的な拡散制御機構が共同的に作用

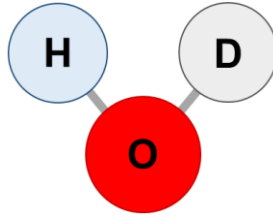
助成研究により排他的なCO<sub>2</sub>挙動の起源を初めて解明！

# 水の同位体置換体 (Isotopologue)

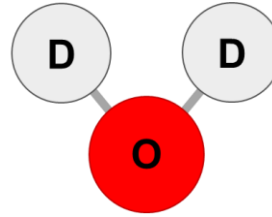
Water (light water)  
= H<sub>2</sub>O



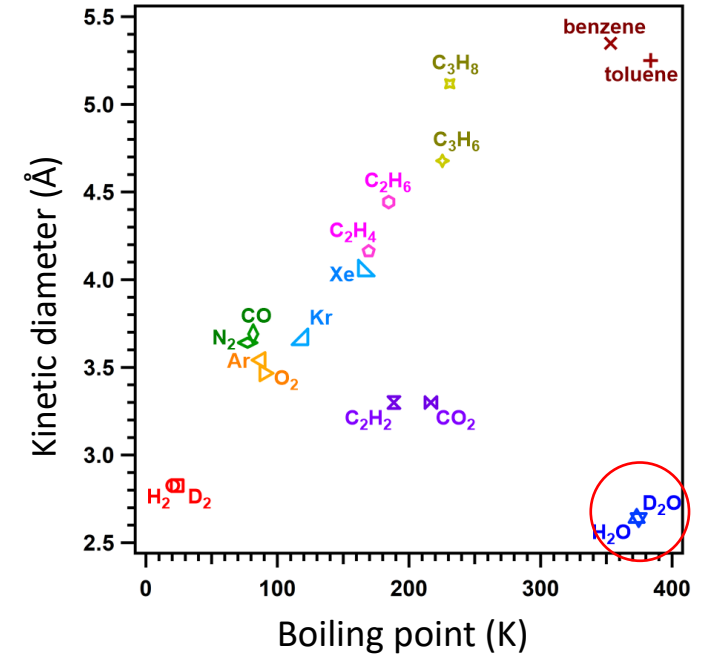
Semi-heavy water  
= HDO



Heavy water  
= D<sub>2</sub>O



	H <sub>2</sub> O	HDO	D <sub>2</sub> O
Kinetic diameter (Å)	2.641	2.641	2.641
Melting point (°C)	0.00	2.04	3.82
Boiling point (°C)	100.0	100.7	101.4
O-H(D) distance (Å)	1.01	-	0.98
O-H(D) bond energy (kJ mol <sup>-1</sup> bond <sup>-1</sup> )	458.9	-	466.4
Natural Abundance (in water)	99.96%	0.03%	~2 × 10 <sup>-4</sup> %



従来の重水 (D<sub>2</sub>O) 製造法 :

- 電解法 : 分離係数 2-5
- 蒸留法 : 約1.1
- 化学交換法 : 約2 (Girdler-Sulfide法)

※分離に膨大なエネルギーとコストを要する



プロトン交換の平衡定数

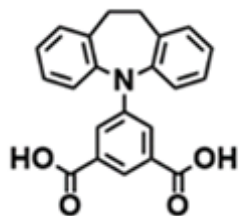
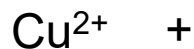


$$\frac{(\text{HDO}_{\text{liquid}})^2}{\text{H}_2\text{O}_{\text{liquid}} \times \text{D}_2\text{O}_{\text{liquid}}} = 3.85 \text{ (298 K)}$$

J.D. Duplan et al.,  
*Chem. Phys. Lett.* 413, 400-403, 2005

# 分子ゲート機構を取り入れたMOFの開発

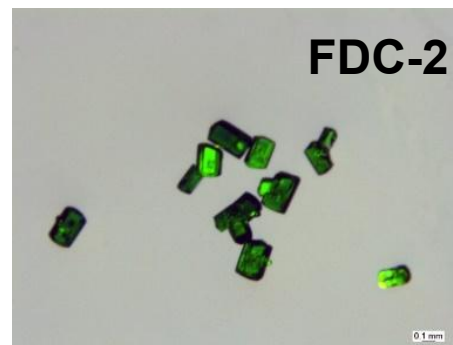
## Reaction scheme



IDB-ipa

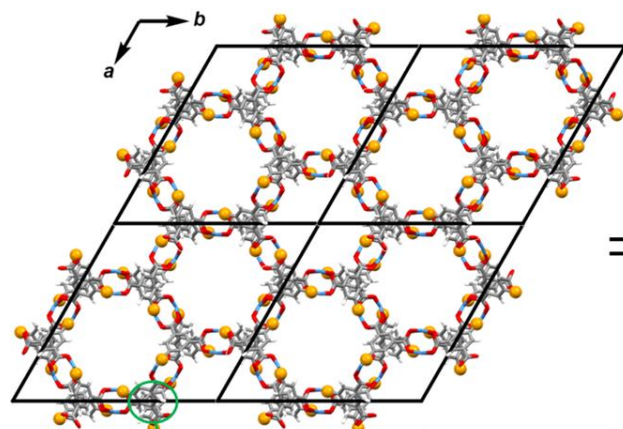
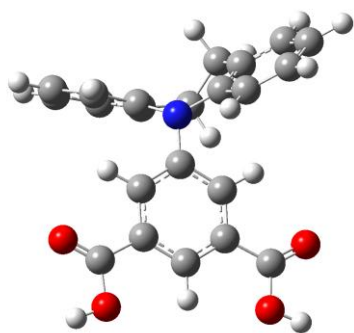
DEF/MeOH

100°C, 24h



FDC-2

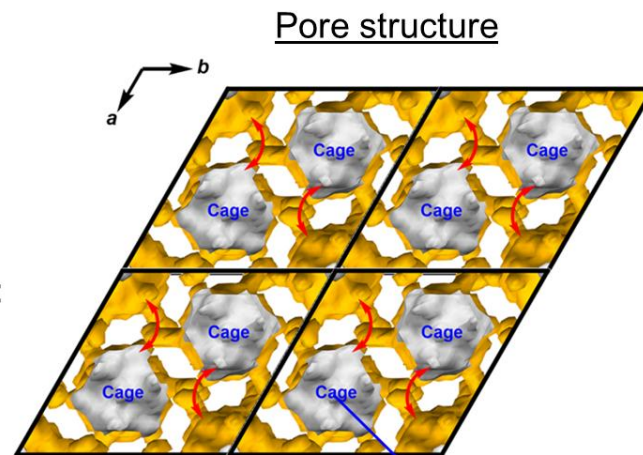
## FDC-2の結晶構造



IDB-ipa

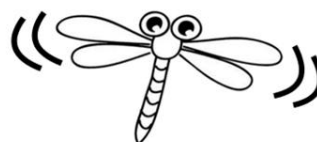


=



Diffusion path  
Molecular gate locates

Cage-like pore

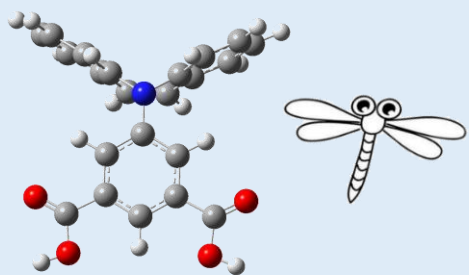


Gate function  
due to flip-flop motion

トンボ型の「動的」構造ユニットが分子拡散経路上に配置

# 拡散制御機構によるH<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O分離

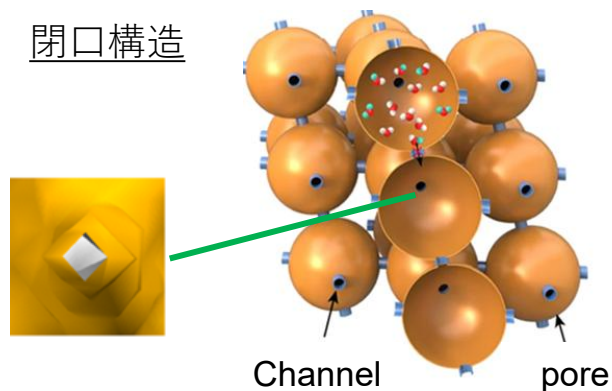
分子運動するトンボ型分子(IDB)



Flip motion

室温下での活発な分子運動

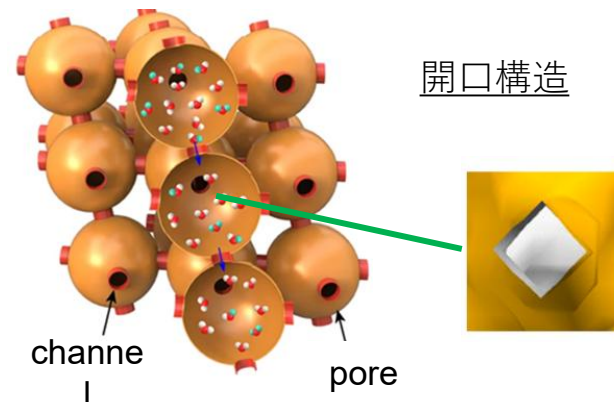
閉口構造



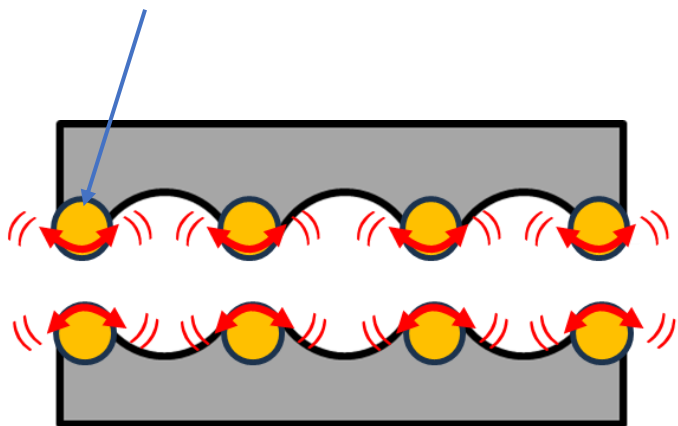
時間変動



*Nature* 611, 289-294 (2022)

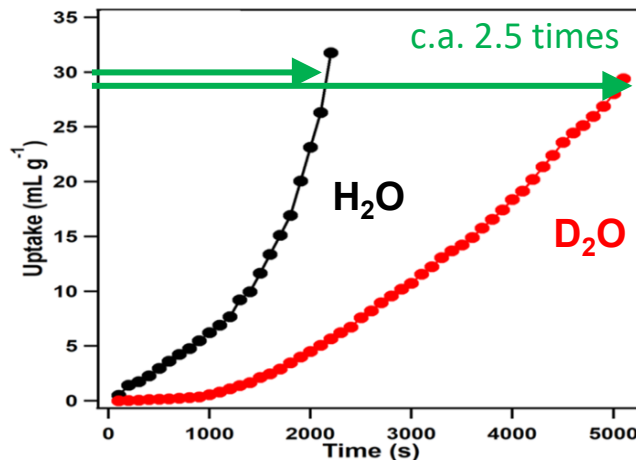


開口構造

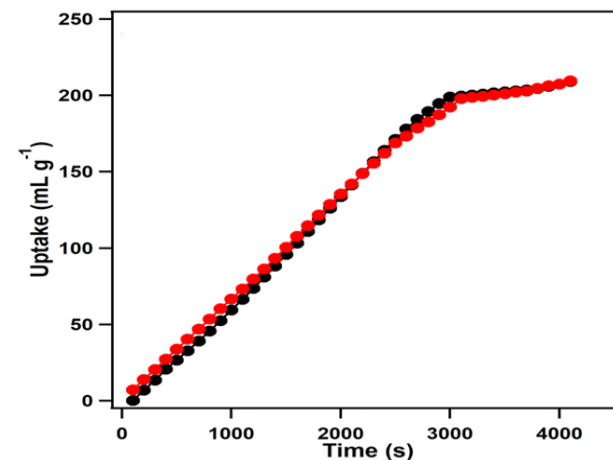


分子運動に呼応して、  
チャンネルサイズが時間変動

Adsorption amount versus time:  
[Cu(IDB)]



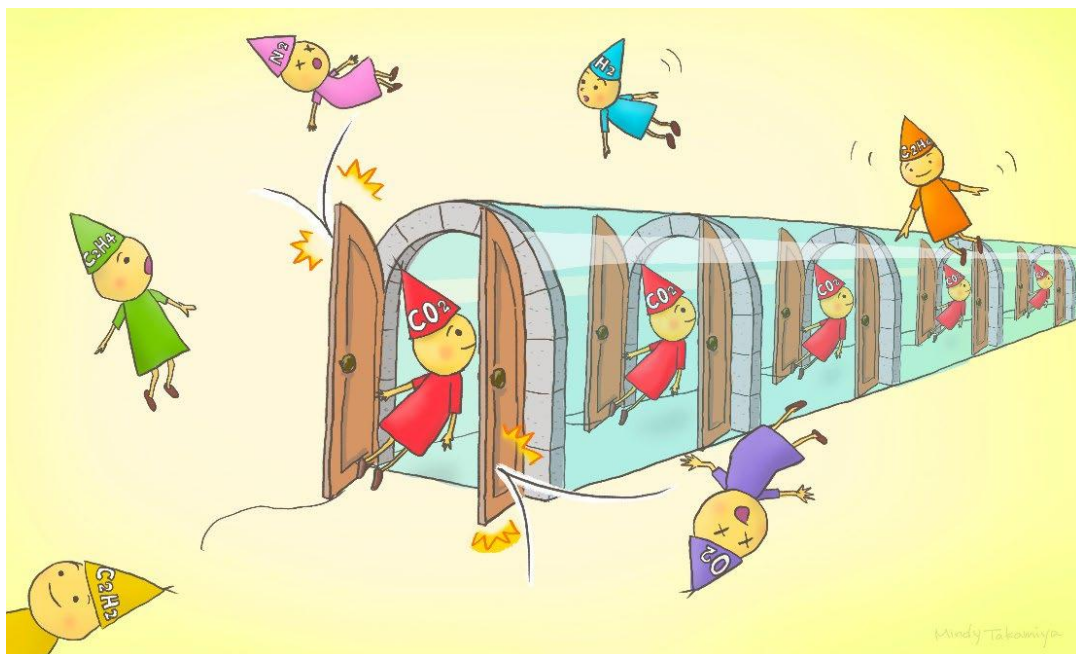
Zeolite 3A (for comparison)



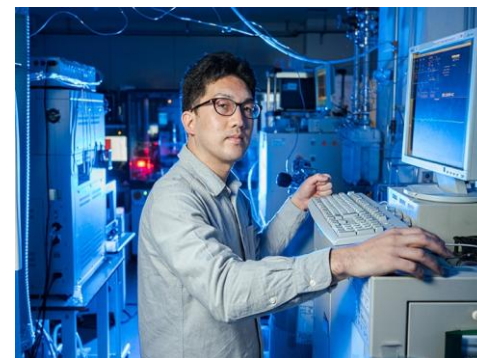
# まとめ・将来展望

## 構造応答性と速度論的制御を融合し、従来にない分離機能を開拓

- 標的分子を選択的に吸着するMOFを創製
- 吸着分離プロセスの高効率化を実証
- 動的細孔に由来する新規吸着・分離機構を発見
- その知見を基に、従来困難であった分離技術へ展開



### Japan's rising research stars: Ken-ichi Otake



Nature Indexにおいて、日本の化学分野で活躍する若手研究者のトップ5として選出、紹介された  
*Nature* **615**, S80-S81 (2023)

助成研究を起点として、  
次世代の分子分離を切り拓く材料開発・学理開拓へ展開

# まとめ・将来展望

構造応答性と速度論的制御を融合し、従来にない分離機能を開拓

- 標的分子を選択的に吸着するMOFを創製
- 吸着分離プロセスの高効率化を実証
- 動的細孔に由来する新規吸着・分離機構を発見
- その知見を基に、従来困難であった分離技術へ展開

従来の多孔体化学：

「静的 (Static)」・「剛直 (Rigid)」な構造に基づく理解



新しい多孔体化学への展開：

「動的 (Dynamic)」・「柔軟 (Flexible)」な構造に基づく  
新たな機能創出・現象理解・設計原理の開拓

助成研究を起点として、

次世代の分子分離を切り拓く材料開発・学理開拓へ展開

# 謝辞

## 実験関連

北川進教授

北川研究室メンバー

## 理論計算

榑茂好 特定教授 (iCeMS, Kyoto University)

平出翔太郎 助教 (Kyoto University)

Maryam Nurhda 特定助教 (iCeMS, Kyoto University)

Jiajia Zheng 特定助教 (iCeMS, Kyoto University)

## 放射光実験

久保田佳基教授 (大阪公立大学)

河口彰吾博士 (JASRI/SPring-8)

中村唯我博士 (JASRI/SPring-8)

Photo at group dinner (Oct 10, 2025)



公益財団法人  
矢崎科学技術振興記念財団

