

## MERIT 長期海外派遣報告書

MERIT 13 期生 工学系研究科応用化学専攻 植村研究室

博士 1 年 大槻 悠斗

派遣先 : Institut Catala de Nanoscienzia i Nanotecnologia (ICN2, カタロニア・ナノサイエンス・ナノテクノロジー研究所)

派遣期間 : 2025/4/3 – 2025/9/29

研究課題 : **Metal-Organic Framework (MOF)** および **Covalent-Organic Framework (COF)** の自己拡張による均一網目高分子の合成

### <研究背景>

架橋重合により合成されるポリマーネットワークには網目構造の不均一性が存在し、理論上期待される力学的物性が得られない原因となっている。これまでモノマーの工夫などにより網目の均一性の向上が試みられてきたが、結晶並みの理想的な均一性を得ることは不可能であった。そこで私は、均一な結晶性材料である MOF (Metal-Organic Framework) および COF (Covalent-Organic Framework) に着目した。MOF/COF を、その構造トポロジーを保持したまま拡張 (自己拡張; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 63, e202404155., Fig.1) することができれば、MOF/COF 結晶構造を反映した極めて均一な高分子ネットワークを合成できると考えた。

渡航前までに、自己拡張可能な MOF として、C=C 結合切断に伴い開環する配位子を用いた MOF の合成に成功した。続けて MOF のオゾン酸化の条件検討を行っていたが、元の結晶の形状を維持したまま反応を進行させるための改良が必要であった。一方で、COF の合成に関しては当研究室における知見が少なく、配位子の合成には完了しているものの、COF の合成には現在至っていなかった。



Fig. 1. 開環型配位子を利用した自己拡張の概念図

### <研究目的>

今回滞在した Dr. Daniel Maspoch 教授のグループでは、開環型配位子のアイデアのもとである "Clip-off Chemistry" (*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61, 4, e202111228.) を展開しており、MOF 単結晶をその単結晶性を維持したままオゾン酸化反応させることに成功している (*J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 6, 2028)。また、C=C 結合を有する配位子を用いた COF の合成に関するノウハウも有している (*Science*. 2025, 388, 6753, 1318)。そこで本共同研究では、日本で合成に成功していた MOF の開環反応 (自己拡張) や、開環型配位子を用いた COF の合成について協力し、MOF/COF の自己拡張を達成することを目的とした。

### <研究方法>

MOF については配位子を現地へと持参し、Maspoch グループと協力して、MOF 合成やオゾン酸化反応の条件検討を行った。拡張 MOF の構造解析については粉末 X 線構造解析、単結晶 X 線構造解析、X 線吸収微細構造解析などの技術を用い、得た物質の網目構造やその均一性を詳細に評価することを試みた。COF につ

いては合成した配位子を持参し、適切な COF 合成条件のスクリーニングを行った。

#### ＜結果・考察＞

MOF のオゾン酸化反応については、反応系の温度やオゾン流量などを精密に調節すること、ならびに反応セットアップそのものを見直すことで大幅な改善を達成することができた。また、MOF の合成法についても再検討を行い、より効率よく MOF を育てる方法も開発できた。結晶を大きく育てたことで、得られたオゾン酸化後のネットワークの性質の解析もやりやすくなった。現地のノウハウを有する研究者とともに検討した効果が如実に表れたものといえる。

一方で COF の合成については極めて難しく、様々な合成検討を行ったが条件確立にはいたらなかった。しかし、結晶性ピークを観測できる合成条件も存在したため、今回の結果を足掛かりに、今後とも協力しながら日本での合成検討をさらに進めていく予定である。

#### ＜現地での生活＞

私が今回滞在した ICN2 は、バルセロナ自治大学 (UAB) キャンパス内に位置する、スペインのカタルーニャ州の研究所である。そのため、普段いる大学の研究室とはいろいろと異なる面があった。

ICN2 は UAB と協力・提携しており、UAB の博士課程学生の受け入れや敷地の間借りなどが行われている。受け入れ先の MasPOCH 研究室には約 30 人のメンバーが在籍しており、主に ICN2 の博士研究員と UAB の博士課程学生で構成されていた。従って博士 1 年の自分が最年少であり、かつ約半数が博士研究員という環境であり、どちらかというと年長よりであった日本の環境とは大きく変化した。

実験室は UAB の校舎にあり、測定装置は UAB のものを使う場合と ICN2 のものを使う場合があった。多くの装置には管理している技術者がおり、多くの研究室で共用しながら使用されていた。測定を行うたびに数分歩く必要があり、その面で不便に感じるところがあった。しかし装置担当者は英語が堪能でコミュニケーションは何とかとることができたほか、装置の混雑等についても不便を感じなかった。

私が滞在した研究室では、全員非常に英語が堪能であり、幸いコミュニケーションに大きな不便を感じることはなかった。そしてかなり優しくしていただき、色々話しかけていただく機会も多かった。ただ、相手が話していることは理解できても、自分の考えを全て思い通りに伝えることは容易でなく、語学力の重要性を切に感じた。とはいえ、ジェスチャーや实物を交えたりお互いに歩み寄ろうとしたりすることで研究を進めていくことができたのは大きな成長だったと感じている。

滞在したバルセロナの街は非常に過ごしやすい気候であった。夏の間でも空気はからつとしており、日本と比較して暑すぎず雨も少なく、21 時ごろまで明るく、極めて好条件に感じた。加えて食文化も豊かであり、アジア系スーパーも利用したものの、米をはじめとする現地の食材にもかなり満足して生活できた。飲食店での食事は円安などの影響もあり、日本の金額と比べて 1.5~2 倍はしたため、基本的に自炊をしていた。スペイン料理を作って弁当として研究室に持て行ったところ、スペイン人よりスペイン人らしいことをしているとウケを取れたのはいい思い出である (Fig. 2)。



Fig. 2. 自炊したパエリア

バルセロナの人々は非常に温かく、Hola!と明るく挨拶して入店すれば異国人の人でも特に関係なく迎えてもらえた。大都市ということもあり英語が使える場面も多かった。言語文化としては、スペイン語の他に現地のカタルーニャ語があり、3言語併記されている場面を多く見かけた。街並みはかつてガウディが整備した街並みがそのまま生きており、わかりやすくかつオシャレな街並みが広がっていた。加えてバルセロナは海と森に囲まれた自然豊かな町であり、とても愛着がわいた (Fig. 3)。

休日を利用してヨーロッパ各地へ観光に出かけた。国が変われば言語、街並み、食文化などが大きく変わることを実感した。主に大都市を回ったこともあるが、基本的に英語でやり取りをすることができ、どの国でも笑顔と思いやり、そして伝えようとする気持ちが大事であるということが感じられた。

#### <謝辞>

滞在を受け入れ指導していただいた Daniel Maspoch 教授、ならびに研究サブグループで協力して研究を進めていた Pilar Fernandez 氏、Partha Samantha 博士、Inhar Imaz 博士、Jorge Albrad 博士、Roberto Sanchez 博士には大変お世話になりました。また、先の 6 名に限らず、研究室のメンバーには研究のことにつき限らずいろいろと生活のことや文化のことなどいろいろお話しする機会がありました。厚くお礼申し上げます。

また、指導教員の植村卓史教授には本共同研究を始めるきっかけを与えてくださいました。留学の手続きにおいては Marta Sanmarti 博士、Baoxin Wu Liu 氏、本庄かやこ氏に手厚いサポートをしていただきました。厚く御礼申し上げます。最後に、このような貴重な機会をくださいました MERIT プログラムに深く感謝の意を表します。ありがとうございました。



Fig. 3. バルセロナ周辺の建築物や自然の様子