

結晶学からひも解く「結晶スポンジ法」、 微量試料の精密構造解析への展望

結晶スポンジ法は、微量試料の精密構造解析を可能にする革新的な分析手法である。本手法は、多孔性金属錯体（MOF）の細孔に分析対象分子を取り込み、X線結晶構造解析により分子構造を決定する。従来の分析手法では困難であった微量試料の絶対構造決定を可能とし、創薬研究やメタボロミクスなど幅広い分野で注目を集めている。本稿では結晶学的観点から本手法の原理、特徴、および将来展望について解説する。

和田 雄貴, 河野 正規

1 微量精密解析の現状

1.1 背景

科学と産業の進歩により、極微量の化合物から正確な構造情報を得ることの重要性が増している。大学や産業現場では、微量不純物や希少なバイオサンプル由来の微量化合物から正確な構造を決定できる手法が強く求められているが、従来の解析手法ではこれらのニーズを満たせていない。NMRやMSは試料調製が容易で、特にMSは極微量試料での分析が可能だが、解析作業の難しさと構造決定の信頼性に課題がある。一方で、X線回折法を用いた単結晶構造解析は最も正確な構造決定手段だが、結晶化工程の困難さがボトルネックとなっている（図1）。

1.2 回折を用いた微量構造解析法

従来の分析法の中でも、信頼性が高い3次元構造を比較的短時間で提供する単結晶X線構造解析に関連した技術について着目する。近年では微量で回折を用い

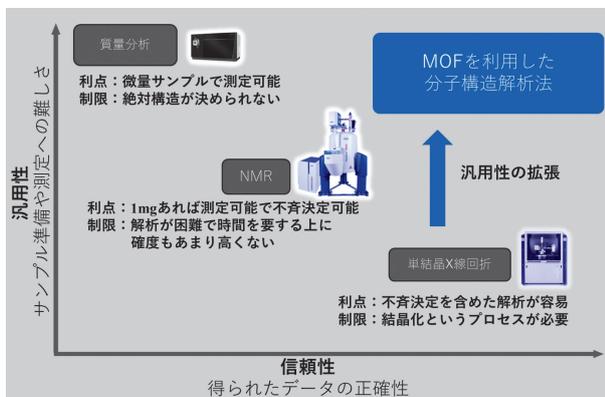


図1 各種測定法の特徴

た解析法というのも精力的に研究されている。本項ではその中でも電子線回折法と共結晶法について説明する（図2）。

1.2.1 電子線回折法

電子線回折法¹⁾²⁾は従来のX線ではなく電子線を結晶に照射することにより構造を解析する手法である。測定は透過型電子顕微鏡（TEM）を使用する。X線が10 keV（約1.2 Å）の電磁波であるのに対して、電子線は200 keV（約0.025 Å）の物質波である。電子線がエネルギーの高い電粒子であるという特性から、クーロン反発により電子の散乱因子がX線と比べて大きくサブμmサイズの極微小結晶でも回折像を得ることが出来る。一方で結晶が大きすぎると回折した電子線が結晶の中で吸収されるため、厚さ1 μm程度が大きさの上限となる。結晶から広い角度の回折像を得る必要があるが、TEMのサンプルステージの可動域の制限のため、同種の結晶を何個も測定し、それらの回折データを合算（マージ）しなければならない。また回折ピークが出ないような非晶質の化合物や液体の化合物の解析には適用できない。現時点では、市販機器が高額であり国内での台数も限られている。また、電子線の波長が短く相互作用性が強いことから回折された電子線が同じ結晶内で再度回折され

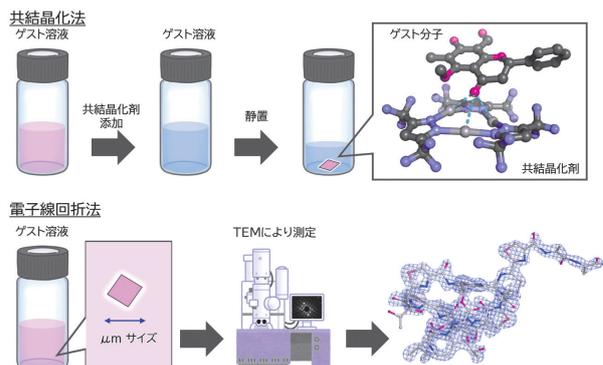


図2 共結晶化法と電子線回折の概念図

“Crystalline Sponge Method” from Crystallographic Insights; Perspectives for Trace Samples Structure Analysis.

る多重散乱やビームがサンプルを損傷することにより解析の統計値の質がX線に比べて悪い。

1・2・2 共結晶法

共結晶法^{3)~5)}は溶液内に共結晶化剤と呼ばれる特定の化合物を入れることで解析対象化合物と共結晶化する手法である。測定自体は一般的な単結晶構造解析と同じであるため、測定の結晶ハンドリング及び測定が容易なことが魅力である。また、対象化合物が液体であっても共結晶化剤により結晶成長させることが可能となる。一方、必要量のスケールがサブmgオーダーと多い。また共結晶化剤と解析対象化合物の相互作用性を保つために共結晶化剤の化学的安定性、相互作用性なども重要となってくる。また、共結晶法は溶液内で会合体を形成するために一定の溶解性が必要となってくる。

2 結晶スポンジ法について

このような微量高精度構造解析の一つとして注目を浴びている手法の一つが結晶スポンジ法である⁶⁾。本項ではその現況について説明していく。

2・1 結晶スポンジ法の原理

結晶スポンジ法はMetal-Organic Frameworks (MOFs, 金属有機構造体)と呼ばれる多座配位子と金属イオンを自己集合させた単結晶材料を用いた手法である。MOFsの細孔内に解析対象ゲスト分子を取り込ませる。その際にゲストが細孔内に周期的に配列することで、取り込まれたゲストが単結晶構造解析により解明する(図3)。

一見魔法のようにどんな化合物でも解析できそうな手法に見えるが、二つの条件を満たさなければ解析できない。一つ目は対象化合物が細孔の中に入らなくてはならない。つまりMOFsの細孔径により解析できる分子の範囲が制限される。例えば最も一般的な ZnX_2 -TPT ($X = Cl, Br, I$, TPT=2,4,6-トリス(4-ピリジル)-1,3,5-トリアジン, 図4)の細孔径は8Å程度の大きさであり、分子量が400程度以上の分子の包接成功例は限られている。二つ目は対象化合物が細孔の中で配列しなければならない。色のある化合物を包接した際のMOF結晶の着色は、一見すると構造解析の成功を示唆するように思

われるが、実際には解析に至らない場合が少なくない。これは着色したのは細孔内に入ったという一つ目の条件を満たした証拠であって、二つ目の条件である細孔内に並んだことの証明ではない。実際、ゲスト由来の着色をしたMOF結晶を測定しても解析に成功しないという例はよくある。

2・2 結晶スポンジ法の特徴

結晶スポンジ法の最大の特徴は結晶化のプロセスを解決(省略)することであると言われているが、結晶化の代わりに包接条件の検討が必要になる。しかし、この包接条件の検討は、従来の結晶化と比べると幾分か試行回数が少なくできる。また、結晶スポンジ法では1個の小さな結晶に包接するので、理論的に必要サンプル量が通常の結晶化と比べて格段に少ない。現在最先端の研究では結晶スポンジ法の必要試料をngオーダーまで微量化する試みもある⁷⁾。また、MOFsは細孔内の分子認識能により液体・気体と化合物の状態を問わず解析することも魅力の一つである。不斉点を持つ分子がMOF結晶に包接されると、不斉の効果が結晶全体に誘起される。MOF結晶は異常散乱効果の大きな重金属イオンを含有するため、その絶対構造判定は軽元素(炭素, 水素, 窒素, 酸素)のみで構成される有機結晶と比較して容易となる。この特性により包接化合物の絶対配置をより信頼性高く決定できるため、結晶スポンジ法は微量有機化合物の立体化学決定における極めて有効な手法として位置づけられる。

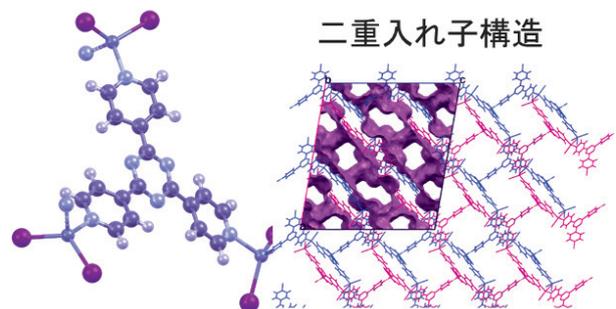


図4 ZnI₂-TPTの配位構造(左), 細孔構造(右)

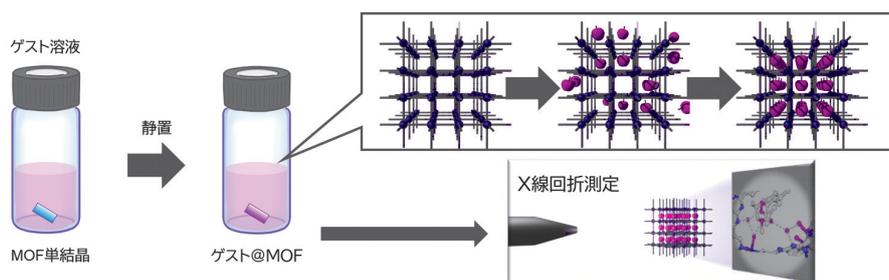


図3 結晶スポンジの測定フロー

2・3 結晶スポンジ法の限界と課題

前述の通り、まず解析対象分子の大きさが MOF の細孔径に大きく依存している。分子量 500 以上の解析は制限されており現状大きな障壁となっている。また、MOFs は配位結合によって連結された多量体構造から構成されている。配位能の高い極性のゲスト分子や溶媒分子が存在すると、MOF 骨格の配位子との間で配位子交換反応が起きる。この交換反応によって構造骨格が分解され、結晶性の劣化や結晶の溶解へとつながる。さらに基本的に溶解している化合物が細孔内に取り込まれていると考えられているので、溶解性が著しく低い場合だと構造解析が困難になることも予想される。一方で最近の結果では $\mu\text{g mL}^{-1}$ オーダーの低濃度で構造解析に成功している例も報告されていることから、この障壁はそれほど厳しい要求ではないとも考えられる⁸⁾。ターゲット分子の性質がこれらの分子量、求核性、溶解性をクリアしても実際にその化合物が 100% 解析できるわけではない。MOFs とゲストとの相互作用は緻密なバランスにより成り立っているため、ゲストの形状や相互作用基の位置やその特性などの相性が MOFs と合致しなければ細孔内で十分に配列しないためゲストを MOFs 中で観測できない。現状広範なゲストと MOF が適度に相互作用するような条件は見つかっておらず、各論的に条件を最適化することが求められる。

3 結晶スポンジ法の歴史的発展

3・1 開発の背景と経緯

結晶スポンジ法は 2013 年に Nature 誌で初めて体系的分析手法として報告⁶⁾され、微量化合物の結晶化を必要としない革新的な構造解析法として科学界に衝撃を与えた。しかしながら、この手法の基盤となる「多孔性材料の空間に分子を配列させて観察する」という現象自体は、それ以前から観測されていたものであった 1990 年代後半、結晶学的手法の技術的進歩と機器の普及を背景に、配位結合を駆使した金属有機構造体 (MOF) が作り出す特殊な空間の合成が活発に研究されるようになった。その研究の初期段階において、MOF 細孔内に合成溶媒分子が固定化され、それらが構造解析により観測され報告されていた⁹⁾。2000 年代初頭には、これらの溶媒分子を意図的に別の分子と交換し、MOF 細孔内での分子配列や相互作用を研究する試みが本格化した。この研究潮流における重要な進展として、2004 年での ZnI_2 -TPT MOF における合成溶媒であるニトロベンゼンを、トリフェニレン、アントラセンなどの芳香族炭化水素やトリフェニルホスフィンオキサイドなどの有機分子と交換し、それら取り込んだ分子の三次元構造の解析の報告があげられる¹⁰⁾。このような研究は、MOF 細孔が分子認識の場として機能し、特定の空間配向でゲスト分子を固定できることを実証した重要な先駆例となった。その後

の発展として、MOF 細孔内を化学的に修飾することで特定の反応環境を創出し、通常では捕捉困難な反応中間体を結晶学的に直接観測する研究が展開された¹¹⁾。これらの成果は、MOF 細孔が単なる吸着材としてだけでなく、化学反応や分子認識を精密に制御・観測できる「結晶学的プラットフォーム」として機能することを示した先駆的な例であった。

このような学術的背景の上に立ち、2013 年に結晶スポンジと呼ばれる MOF のシリーズの一つの ZnI_2 -TPT を活用し、微量有機化合物の結晶化を必要としない構造解析法を確立した。それまでの学術的知見を「分析手法」という実用的観点から再構築し、わずか 80 ナノグラムの試料からでも絶対立体配置を含む完全な三次元構造情報を取得できる革新的方法論として提示した点で画期的であった。最初は材料の名前であった結晶スポンジはいつしか結晶スポンジ法として手法の名前へと変遷していった。MOF 研究における「副次的」現象として認識されていた細孔内への分子固定現象が鋭い洞察により、従来の分析プロトコルを変革する手法へと発展した軌跡は、視点の転換がもたらすブレークスルーであった。

3・2 結晶スポンジ用 MOF の開発

黎明期^{れいめい}においては、データの品質は必ずしも理想的とは言えず、解析可能な回折データを安定して取得するための実験プロトコルの確立が優先的課題となった¹²⁾。また、初期の結晶スポンジは、いくつかの本質的な制約を抱えていた¹³⁾。アルコールなどの極性溶媒に浸漬すると結晶性が著しく低下する。疎水性の内部環境を持つため、極性官能基を有する化合物との親和性が低いという制約もあった¹³⁾。さらに結晶自体の物理的安定性が低く、結晶の長距離輸送は困難であり、繊細な結晶ハンドリングが必要であった。これらの課題を克服するため、2010 年代半ば以降、多様な特性を持つ新規 MOF 材料の設計・合成研究が精力的に展開された。

水安定性を有する MOF を用いた結晶スポンジ法も報告された¹⁴⁾。水中でも単結晶性を維持できる MOF 材料は、極性溶媒を用いた包接実験を可能にした。配位結合によりゲスト分子を直接固定化する MOF も開発された¹⁵⁾¹⁶⁾。これらの MOF では、金属クラスターに露出した配位不飽和サイトでゲスト分子の特定官能基 (カルボキシラート、ピラゾラートなど) と配位結合により強固な固定化が達成された。近年の研究では、さらに多様なアプローチによる材料開発が報告されている。特に直鎖炭化水素系ゲストへの検討が多く進んでいる。疎水性の強い直鎖アルキルがフィットするような狭小疎水性細孔を持つ MOF¹⁷⁾ や直鎖アルキルを包接する能力が高いピラーアレーンを組み込んだ MOF¹⁸⁾ など報告された。多点での強い相互作用により固定化するために、細孔内に

秩序正しく配列した水分子ネットワークによりゲスト分子と相互作用させる MOF⁽⁸⁾¹⁹⁾も開発された。この巧みな設計により、多様な極性を持つゲスト分子の高精度配向固定が可能となり、原子分解能データの取得成功率が大幅に向上した。

しかしながら、結晶スポンジ法が発見されてから10年以上が経過した現在においても、実用的な化合物に応用できる MOF は非常に限られており、さらなる広範な分子に対応できる高機能性 MOF 群の開発が待望されている。

近年藤田らの研究グループにより分子量が1000 Da程度の分子の構造解析に成功した「第二世代結晶スポンジ」²⁰⁾が報告された。これは、「結晶スポンジ法」と「共結晶化法」(1・2・2 参照)の両方を一つの材料で行えるという点で重要なアプローチの一つである。しかし、分子量の大きな化合物を解析したのは「共結晶化法」を用いたアプローチであり、「結晶スポンジ法」での構造解析例は、分子量400程度までの比較的小さな分子であった。このような観点から、分子量が500以上の化合物を安定して解析できるような「結晶スポンジ法」のホスト材料はまだ実現していないといえる。

4 結晶スポンジ法の結晶学的側面

ここからは結晶スポンジ法を結晶学的観点から解説していく。この手法は単なる構造解析技術ではなく、結晶学の原理を巧みに応用した革新的アプローチであり、その理解には結晶学の基本概念が不可欠である。

4.1 結晶学的原理

近年の科学技術の急速な進歩により、計測機器とソフトウェアは著しい発展を遂げ自動化が進んでいる。この発展の一方で、複雑な分析プロセスがいわゆる「ブラックボックス化」する傾向が強まっており、結果として分析手法の根本原理に対する理解の希薄化が危惧されている。本項では結晶スポンジ法の科学的背景を理解するため、X線結晶構造解析の基本原則から体系的に解説する(図5)。

4.2 単結晶 X線回折における測定原理

結晶学における構造解析の根幹は、原子の電子雲により X線が散乱され、三次元的に規則正しく配列された原子による干渉効果により特定の方向に強い回折が生じることにある。この回折現象はブラッグの法則で説明され、回折 X線の方位と強度を記録する。

4.3 構造解析の基本原則

測定する単結晶は一辺が数百 μm 程度であるが、その本質は一辺が数~数十 Å の最小単位の結晶格子(単位胞)が三次元的に規則正しく並んだものである。解析においては単結晶中に存在する無数の単位胞を平均構造として解析するものである。

X線結晶構造解析の本質的な特徴は、測定により得られる回折データ(逆空間情報)と、求めるべき原子配置モデル(実空間情報)の間に数学的な変換関係(フーリエ変換)が存在することにある。しかし、この変換過程には「位相問題」が存在するため、解析プロセスは直接的な変換ではなく、むしろ実空間モデルの構築とそれを逆空間情報に変換し実験値と比較する反復的な検証サイクルとして実施される。まず解析ソフトを用いて回折データから原子配置の初期モデルを構築する。構築された初期モデルから計算される理論回折データと実測回折データとの差異を最小化するように、モデルを系統的に精密化していく。電子密度マップにおける各ピークは特定の原子核周辺の電子雲に対応する。解析者はこれらのピークを観察し、その形状、電子密度の大きさ、周囲の原子との相対的位置関係などを総合的に判断して元素種を同定する。一般に、原子番号の小さい軽元素は電子数が少なく相対的に弱いピークを示す一方、原子番号の大きな重元素は強いピークとして観測される。

構造精密化過程では、原子の位置座標、温度因子(熱振動パラメータ)、占有率などの複数のパラメータを系統的に調整し、モデルから計算される回折強度と実測強度との一致度を高める。この過程は最小二乗法に基づく統計的手法であり、その結果の信頼性は R 因子、Goof(適合度)などの指標によって評価される。

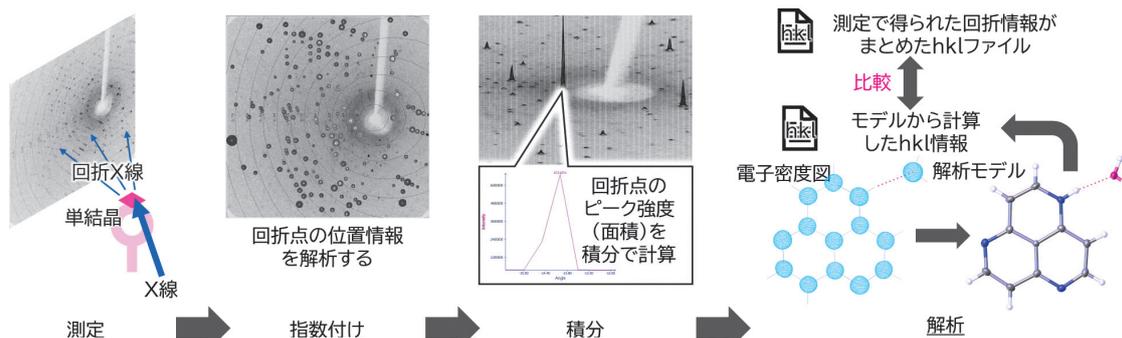


図5 単結晶 X線構造解析のフロー

4.4 結晶スポンジ法の結晶学的特性と課題

結晶スポンジ法において特に注意すべき点は、細孔内に取り込まれたゲスト分子の占有率（結晶学的な存在確率）が必ずしも 100 % に達しないことである。従来の単結晶 X 線回折法では、分子が結晶格子内に密に充填されており、各原子位置における電子密度が明瞭なピークとして観測される。一方、結晶スポンジ法では、ゲスト分子が一様に分布せず、単一の配向で固定されていないため、この基本的前提が成立しない。

さらに問題となるのは、低占有率のゲスト分子由来の回折強度が微弱であり、適切な構造モデルの構築が困難なことである。まず占有率の決定はリファインメントのみで解析し、他の制約条件が適用されないことから、その数値的信頼性に限界がある。このような不確実な占有率は、電子密度マップの解釈において深刻な問題を引き起こす。電子数の近い軽元素同士の元素種同定は電子密度の差が小さく、占有率が低いとより一層困難になる。

4.5 結晶スポンジ法における構造解析の信頼性

結晶スポンジ法で得られた分子構造図は、しばしば“絶対的な真実”として受け取られがちである。しかし、測定・解析が提供するものは電子密度の空間分布のみであり、分子構造モデルの構築には解析者の判断と解釈が不可欠である点を理解する必要がある。

従来の単結晶 X 線解析では、観測された電子密度のみで正確なモデルを構築できる。分子が乱れている場合でも結晶は密に充填されたため、分子の位置や配向が明確に規定され、このような場合においても束縛や拘束などの制約条件の使用は稀である。

結晶スポンジ法では状況が大きく異なる。細孔内の高い自由度を持つ環境でゲスト分子が包接され、解析は単結晶に存在する無数の単位胞の平均構造として行われる。強固なホスト - ゲスト相互作用を示すと占有率が高くなり高精度な解析が可能である。一方で相互作用が弱いと占有率が低くなり電子密度が不明瞭となる。さらにゲスト分子が存在しない部位には溶媒分子や異なる配座のゲストが存在し、これらがモデル化困難な残差電子密度として観測される。そのためゲストのモデル作成の際にノイズとなり、解析の際にゲスト分子由来の電子密度のみを用いた解析が阻害され、束縛・拘束の使用しなければならなくなる。

束縛・拘束は、観測電子密度に直接依存せず、化学的知識に基づいて原子位置や熱振動パラメータを調整する手法である。結合距離・角度の理想化、分子平面性の維持、温度因子の関連付けなどが代表例である。適切な使用により化学的に妥当なモデルが得られる一方、過剰な適用は解析者の主観に基づく恣意的な構造構築を招く危険がある。過度のモデル制約や束縛条件を導入することで、不十分な電子密度に対しても「期待される構造」を

人為的に当てはめ、実際のデータとは乖離した理想化されたモデルを作り出すことが技術的に可能だからである。また、構造図の表示方法も注意が必要である。熱振動楕円体図（通称 ORTEP 図）は通常 50 % の存在確率で描画されるが、温度因子が大きい場合に恣意的に存在確率を下げられていることがある。通常、温度因子は原子の位置確率分布を反映し、大きな値は熱振動の増大、位置の変位、結晶性が悪いなどを意味する。小さな温度因子は視覚的に構造信頼性の高さを表すため、閾値操作はデータの質の誤認させる観点から望ましくない。

4.6 より信頼性が高いデータを得るためには

結晶スポンジ法研究における最終目標は、微量の未知化合物の構造を確実に解析することである。この目標達成には、ゲスト分子の占有率向上と高品質回折データの取得が不可欠である。高品質データは元素種の同定も含めた解析を格段に容易にする。しかし、高品質な回折データの安定取得には多くの技術的課題が残されている。第一に、MOF 内でのゲストが強い分子間相互作用を持たせる必要がある。これまでに報告されている MOF において幅広い範囲の分子と強い相互作用を示すような機構は限られており適切な細孔環境設計が必要となってくる。第二に、包接条件の最適化技術が重要である。使用 MOF、溶媒選択、濃度調整、温度・時間制御など多変量パラメータを現在は各論的に調整している。第三に、微小結晶のハンドリング技術も成功の鍵を握る。数百 μm サイズの結晶を損傷なく扱い、単結晶のみを選別するには一定の訓練が必要である。

5 今後の展望と課題

5.1 結晶スポンジ法における結晶学

結晶スポンジ法はその発見から 10 年経つがまだ発展途上の技術である。その改善のためにはまだ多くの技術的障壁を乗り越えなければいけない。このような空間内に解析対象分子を固定化するホスト-ゲスト系の単結晶 X 線構造解析は未発達領域であり、その取り込まれた分子の構造に関するデータの質の評価は通常単結晶 X 線構造解析とは評価基準が異なっている。

5.2 結晶スポンジ法データの取り扱い

結晶スポンジ法の最大の課題は、提示される分子構造図のみでは構造の信頼性を適切に評価できない点である²¹⁾。美しい分子モデルに隠された不確実性と解析者判断の影響を常に認識し、CIF ファイルの詳細な結晶学パラメータをよく理解することが不可欠である。束縛・拘束の適用状況、温度因子分布、占有率、統計指標の慎重な検証により、モデル信頼性の客観的評価が可能となる。これらの課題は MOF の細孔内における制約の少ない特殊な環境でのゲスト分子の複雑な占有率によるもの

である。研究者の主観による恣意的モデル化の可能性が常に存在するため、測定結果の信頼性と不確実性を慎重に検討し、明確に記述する責任がある。

5・3 展望

本稿では結晶スポンジ法の背景と基礎原理を結晶学的観点から論じた。本手法は微量試料からの構造決定を可能にする革新的技術として注目されているが、その価値を最大化するには可能性と限界の両方を正確に理解することが不可欠である。

結晶スポンジ法は従来のX線結晶構造解析の制約を克服し、結晶化困難な化合物にも三次元構造情報を提供する画期的手法である。天然物化学、創薬研究、材料科学など幅広い分野で、微量かつ貴重なサンプルの迅速な構造解析を可能にする利点は計り知れない。

しかし、極めて重要なデータを提供する手法であるからこそ、結果の正確性と信頼性の担保が必須となる。絶対構造の決定や複雑な立体配座の解析では、従来法との相補的検証が望ましい場合も多い。未知化合物の構造決定では特に重要であり、誤った構造同定が後続研究に与える影響は甚大である。現在の結晶スポンジ法には、適用可能な化合物範囲、分子サイズ制約、ホスト-ゲスト相互作用の予測困難性などの課題が残されている。これらの限界を明確に認識し、データ解釈において細心の注意を払うことが肝要である。

今後の技術革新により、本手法がより幅広い基質に対して迅速かつ正確に構造情報を提供できるよう発展することを期待している。新たなホスト分子開発、解析アルゴリズム改良、AI活用などにより、本手法の潜在的 가능성이最大限に引き出され、物質科学の新たな地平は開かれている。

文 献

- 1) T. Gruene, E. Mugnaioli : *Chem. Rev.*, **121**, 11823 (2021).
- 2) C. G. Jones, M. W. Martynowycz, J. Hattné, T. J. Fulton, B. M. Stoltz, J. A. Rodriguez, H. M. Nelson, T. Gonen : *ACS Cent. Sci.*, **4**, 1587 (2018).
- 3) F. Krupp, W. Frey, C. Richert : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 15875 (2020).
- 4) Y. Li, S. Tang, A. Yusov, J. Rose, A. N. Borrfors, C. T. Hu, M. D. Ward : *Nat. Commun.*, **10**, (2019).
- 5) J.-G. Song, J. Zheng, R.-J. Wei, Y.-L. Huang, J. Jiang, G.-H. Ning, Y. Wang, W. Lu, W.-C. Ye, D. Li : *Chem*, **10**, 924 (2024).

- 6) Y. Inokuma, S. Yoshioka, J. Ariyoshi, T. Arai, Y. Hitora, K. Takada, S. Matsunaga, K. Rissanen, M. Fujita : *Nature*, **495**, 461 (2013).
- 7) S. Yoshida, S. Baba, N. Mizuno, Y. Nakamura, S. Sato, M. Fujita : *J. Am. Chem. Soc.*, **147**, 23917 (2025).
- 8) Y. Wada, P. M. Usov, B. Chan, M. Mukaida, K. Ohmori, Y. Ando, H. Fuwa, H. Ohtsu, M. Kawano : *Nat. Commun.*, **15**, 81 (2024).
- 9) H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi : *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 8571 (1998).
- 10) O. Ohmori, M. Kawano, M. Fujita : *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 16292 (2004).
- 11) T. Kawamichi, T. Haneda, M. Kawano, M. Fujita : *Nature*, **461**, 633 (2009).
- 12) M. Hoshino, A. Khutia, H. Xing, Y. Inokuma, M. Fujita : *IUCr*, **3**, 139 (2016).
- 13) F. Habib, D. A. Tocher, C. J. Carmal : *Mater. Today Proc.*, **56**, 3766 (2022).
- 14) W. de Poel, P. Tinnemans, A. L. L. Duchateau, M. Honing, F. P. J. T. Rutjes, E. Vlieg, R. de Gelder : *Chem. – Eur. J.*, **25**, 14999 (2019).
- 15) S. Lee, E. A. Kapustin, O. M. Yaghi : *Science*, **353**, 808 (2016).
- 16) X. Pei, H.-B. Bürgi, E. A. Kapustin, Y. Liu, O. M. Yaghi : *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 18862 (2019).
- 17) T. N. Tu, M. Scheer : *Chem*, **9**, 227 (2023).
- 18) Y. Wu, L. Shi, L. Xu, J. Ying, X. Miao, B. Hua, Z. Chen, J. L. Sessler, F. Huang : *Nature*, **640**, 676 (2025).
- 19) T. Nakagawa, Y. Wada, B. Chan, T. Baba, K. Hanaya, Y. Koseki, R. Asano, K. Aoki, P. M. Usov, M. Kawano : *J. Am. Chem. Soc.*, **147**, 29013 (2025).
- 20) W. He, Y. Yu, K. Iizuka, H. Takezawa, M. Fujita : *Nat. Chem.*, **17**, 653 (2025).
- 21) M. T. Chaudhry, J. A. Newman : *ACS Mater. Lett.*, **7**, 41 (2024).



和田 雄貴 (WADA Yuki)

東京科学大学理学院化学系 (〒152-8550 東京都目黒区大岡山2-12-1 NE-4)、テクモフ(株) (兼務)。東京科学大学理学院化学系修了。博士 (理学)。《現在の研究テーマ》結晶スポンジ法用 MOF の開発。
E-mail : yuki.wada@chem.sci.isct.ac.jp



河野 正規 (KAWANO Masaki)

東京科学大学理学院化学系、テクモフ(株) (兼務)。早稲田大学大学院理工学研究科化学専攻修了。博士 (理学)。《現在の研究テーマ》結晶学を用いた構造と機能の開拓。
E-mail : mkawano@chem.sci.isct.ac.jp