



(PCP×非晶質)

配位高分子の不規則系

堀毛悟史 Satoshi HORIKE

金属イオンと分子性配位子から組み上がる配位高分子や金属-有機構造体は、結晶構造の精密設計を基盤に発展してきた。近年、結晶の融解やガラス化現象の発見と理解によって不規則系へと研究対象が広がっている。豊かな機械的特性に加え、イオニクスや触媒機能を兼ね備えたアモルファスならではの機能性材料群が生まれている。秩序構造を超えて展開する配位高分子科学の現在地を概観する。

秩序から不規則系へ

金属イオンと分子性配位子が連結した配位高分子の研究は1世紀以上の歴史を有する。その中で空間という概念を与えた金属-有機構造体 (MOF) の登場により、材料化学の主役の1つとなった。長らくその研究対象は厳密な構造解析が可能な結晶相に限定され、液体やガラスといった不規則系は物質設計における空白領域であった。その中、2012年から2015年にかけて報告された一部の配位高分子、MOFの結晶融解とガラス化の研究がこの認識を一変させた^{1,2)}。配位高分子ガラスは、長距離秩序を持たない一方で金属周りの第一配位圏 (直接配位した配位子の局所構造) などの局所構造は結晶と同じ配位様式を維持している点が特徴である。つまり配位様式と分子の形によってガラスの様々な分子構造を設計できる可能性がある (図1)。金属と分子からなる配位高分子ガラスの研究が広がりを見せている背景には、2つの技術的要因がある。第一に、放射光X線に代表される構造解析の発展である。これにより、秩序のない不規則系状態においても金属イオン周りの配位環境や中距離的なネットワーク構造の情報が得られる。我が国には優れたビームサイエン

ほりけ・さとし

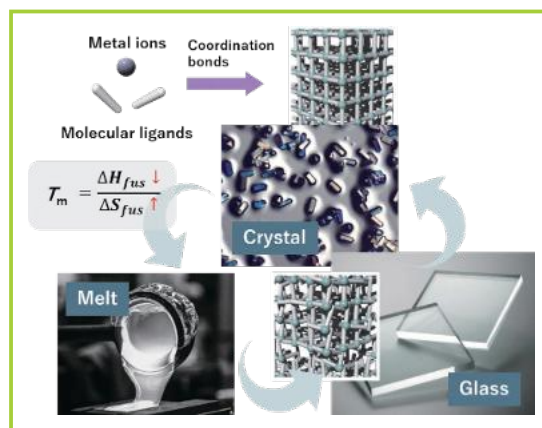
京都大学大学院理学研究科化学専攻 教授
ウィタヤシリメティー 科学技術大学院大学 客員教授〔経歴〕2007年京都大学大学院工学研究科博士 (工学)。同年カリフォルニア大学バークレー校化学科博士研究員。09年京都大学大学院工学研究科合成・生物化学専攻助教、17年同大学高等研究院アイセムス主任研究者、23年より現職。
E-mail: horike.satoshi.3r@kyoto-u.ac.jp

図1 配位高分子および金属-有機構造体 (MOF) の結晶融解、ガラス化、再結晶化の模式図

ティストと世界最高峰の放射光施設を有し、測定スループットなども年々上がっていることも物質探索において有利である。第二に、過去数十年で蓄積された膨大な結晶構造データベースの存在である。既知の結晶情報を起点とすることで、不規則系の構造設計というチャレンジを後押ししてくれる。

配位高分子ガラスが示す複合機能

成形加工性に優れるガラスでは、複数の機能が共存する材料として働くことが期待できる。例えば、プロトン伝導特性においては、構造中の高濃度プロトンと非晶質構造に由来するの高い運動性を活かし、無加湿・中温領域で実用レベルの導電率を示す化合物が開発されている。一例として Zn^{2+} 、リン酸、イミダゾールからなるプロトン伝導性結晶 Zn-1 は、170℃以下で熔融状態になる。この特徴を利用すると、異なる種類

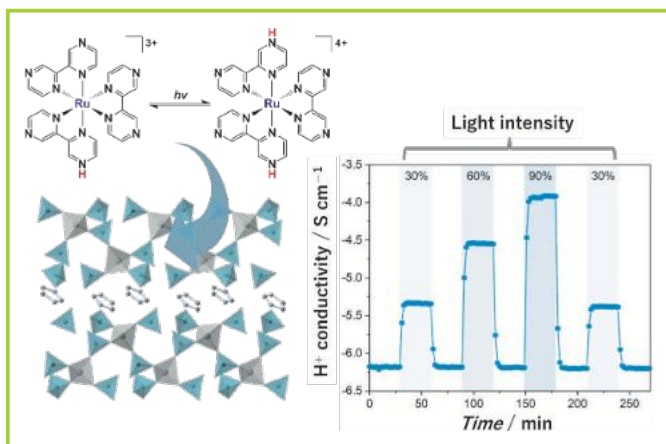


図2 Zn-1 結晶の融液に光応答性 Ru 錯体をドーピングしたガラス作製の模式図およびプロトン伝導度の照射応答性

の化合物と混ぜ合わせたりドーピングすることが可能となる。無機プロトン伝導体である硫酸水素セシウム (CsHSO₄) と Zn-1 の二元型状態図を作成し、共晶現象付近の混合組成でクエンチすることで、高い無加湿プロトン伝導度と均一膜の成形を両立できる。また Zn-1 の融液に光応答性のルテニウム錯体をごく少量ドーピングすることで得られる膜では、照射によってプロトン伝導度を高速かつ数桁変化させる応答性イオニクス材料を作ることでもできる (図2)³⁾。最近では、二酸化炭素還元特性を示す鉄ポルフィリン錯体や金ナノ粒子を Zn-1 ガラス中に高分散させた複合膜を作成し、不均一触媒として利用することで、120℃における一酸化炭素への選択的変換なども報告されている⁴⁾。このように、膜やファイバーといった形状を保ちつつ、広く機能性分子が働く場を提供できる点も特筆すべきである。

材料組織学や高分子科学との関連

配位高分子やMOFの結晶が融解・凝固する現象は、物質設計において金属組織学や高分子科学の考えや手法を導入する機会を与える。例えば、Cu⁺とイミダゾール誘導体からなる1次元鎖状構造では、融液状態においてもその鎖状構造が維持され、柔軟なファイバーやリボンとしての成形が可能である。また、置換基がそれぞれ異なるイミダゾール誘導体からなる二種類の鎖状構造同士を溶融混練し、ポリマーアロイを形

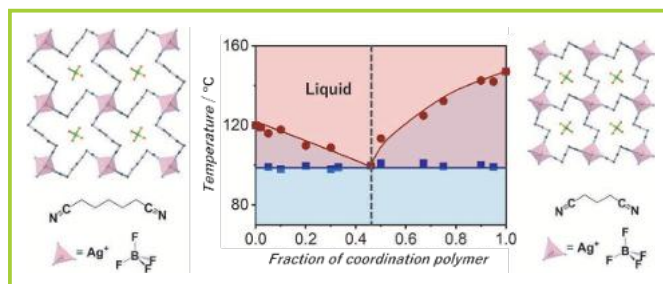


図3 Ag⁺とニトリル系配位子からなる2種類の配位高分子の二元型状態図および共晶現象

成することができる⁵⁾。ブレンドすることで結晶化は抑制され、極低温でもしなやかさを失わない延性材料として振る舞う。さらに Ag⁺ とニトリル系配位子から組み上がる2種類の配位高分子結晶を母構造とし、二元型状態図を作ることにより (図3)、潜熱蓄熱材料として良好に働く二相組織を見いだすこともできる⁶⁾。このように、結晶構造のみが報告され、その後ほとんど検討がなされてこなかった配位高分子結晶においても相転移挙動を見だし操ることで、様々な機能の発見が可能である。

このような金属と分子が集積して組み上がるガラスの概念は、徐々に配位高分子の枠組みを超え、ハイブリッドペロブスカイトや一部のセラミックスをも巻き込み、その領域を拡大させている⁷⁾。配位高分子やMOFは、過去25年で結晶構造の多様性と設計性を驚くほど拡張させた。ガラスという不規則な状態においても、配位結合を軸に多彩な分子構造体の設計が可能となるなら、新しい非晶質科学の枠組みを提示するものとして期待される。

- 1) D. Umeyama, S. Horike, M. Inukai, T. Itakura, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 864.
- 2) T. D. Bennett, J. C. Tan, Y. Yue, E. Baxter, C. Ducati, N. J. Terrill, H. H. Yeung, Z. Zhou, W. Chen, S. Henke, A. K. Cheetham, G. N. Greaves, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8079.
- 3) N. Ma, S. Impeng, S. Bureekaew, N. Morozumi, M. A. Haga, S. Horike, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 9808.
- 4) T. Tiyawarakul, H. Tabe, Y. Namiki, K. Atthawilai, M. Isobe, K. Urai, K. Kongpatpanich, S. Horike, *J. Phys. Chem. Lett.* **2025**, *16*, 12684.
- 5) T. Watcharatpong, D. Crespy, K. Kadota, S. M. Wang, K. Kongpatpanich, S. Horike, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 23412.
- 6) K. Atthawilai, H. Tabe, K. Ohara, K. Kongpatpanich, S. Horike, *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, *147*, 5140.
- 7) A. Singh, D. B. Mitzi, *Nat. Rev. Mater.* **2025**, *10*, 211.