



〔PCP×ソフトマテリアル〕

多孔性ソフトマテリアル

MOFとPCPとその外側

古川修平 Shuhei FURUKAWA

本稿を執筆するにあたり、「MOF, PCP いずれの用語を使うかは著者にお任せする」というただし書きがあった。PCPは多孔性金属錯体/多孔性配位高分子という日本語が先にあり、後に Porous coordination polymers と英語になった。MOFは Metal-organic frameworks の略であり、無理にでも日本語に訳すならば金属-有機構造体である。この2つの単語は、同じようで少しニュアンスが違くと筆者は認識している。MOFは硬い結晶で然るべきである。一方で、PCPはもう少しほかの材料も含む懐の深さがある。2025年のノーベル化学賞はMOFの開発に対して与えられたが、今回は筆者が思うPCPに関して文章を書いてみようと思う。

MOFから空間を切り出す

MOFの開発がノーベル化学賞の対象となった理由の1つとして、材料内部にガス分子を吸着可能な細孔、すなわち「permanent porosity」を実証した点が挙げられた¹⁾。一般にMOF合成時には、溶媒分子が3次元骨格の空隙に存在する。加熱や減圧などによりこれら溶媒分子を除去することで(活性化と呼ばれる)、内部に空の細孔が形成される。このとき、MOFは活性化後もその空間を保持、すなわち実質的に真空を維持できるだけの構造的堅牢性を有する必要がある。MOF構造において最も脆弱な部位は金属イオンと有機配位子の間の配位結合であると考えられ、真空を維持するためには強い結合(>200 kJ/mol)が要求される。その結果として、MOFは長距離秩序を持つ結晶構造をとる。結晶性はX線回折による分子レベルの構造解析を可能にすると同時に、結晶表面から内部に至るガス分子の拡散経路を確保する。一方で、このような硬い結晶は機械的刺激に対して脆弱であり、成形性にも乏しい。

筆者は2007年から2017年まで北川進研究室においてMOF研究に従事した。結晶表面の修飾、結晶サイズの制御、さらには結晶接続による高次構造の構築な

ふるかわ・しゅうへい

京都大学高等研究院物質一細胞統合システム拠点(アイセムス)教授、副拠点長

〔経歴〕2005年京都大学大学院工学研究科博士(工学)。同年カトリック大学ルーベン博士研究員、07年京都大学大学院工学研究科特任助教、08年JST ERATO北川統合細孔プロジェクトGL、10年京都大学アイセムス准教授、17年同准教授(研究室主宰者)、20年より現職。

E-mail: shuhei.furukawa@icems.kyoto-u.ac.jp



ど、分子構造ではなく形態を制御することで機能や物性を引き出すことを志向してきた。一定の成果は得られたものの、「結晶性は本当に必要なのか」という疑問が残った。2017年に独立した際、この問いに取り組むため、MOF結晶の一番小さい空間単位ともいえる金属錯体多面体(Metal-organic polyhedra: MOP)を用いた多孔性材料の研究を開始した。

MOPは、1990年代以降に錯体化学分野で発展してきた金属錯体ケージ分子の一種である。MOFと同様に金属イオンと有機配位子の自己集合により形成されるが、無限骨格ではなく離散的な超分子構造をとる。多くのケージ分子が溶液中で研究されてきた一方で、permanent porosityが実証されたのは2005年である²⁾。このMOPは、鉄(III)三核クラスターとテレフタル酸からなる四面体構造を有しており、真空に耐えるための堅牢な構造を有していた。その後、イソフタル酸誘導体と二核クラスターからなる立方八面体MOPにおいて、クロム³⁾、パラジウム/ニッケル混合金属⁴⁾、さらに筆者らによるロジウム⁵⁾など、安定な系が相次いで報告された。これらの化合物は活性化後に結晶性を失うにもかかわらず、高い比表面積を維持した。この事実は、MOPが結晶性に依存せず安定な空間を保持し得る多孔性材料であることを示している。

空間をつないでPCPにする

安定な内部空間を持つMOPにおいては、必ずしも長距離秩序を持つ結晶として配列する必要はない。むしろ、分子同士を自由に連結することで、多様な構造・形態を持つ材料へと展開できる。筆者らは、立方

八面体MOPの外表面に存在する12個のロジウム配位サイトにイミダゾール系二座配位子を導入することでゲル化が誘起されることを見いだした⁶⁾。MOPが連結して数十nmのコロイド粒子を形成し、さらに粒子同士の融合によって3次元ネットワークが構築される。超臨界二酸化炭素乾燥によりエアロゲル化し、活性化後にガス吸着測定を行った結果、高い吸着性能とともに、MOPには見られない連続的な階層空間が形成されていることが明らかになった。すなわち、MOP内部の空間、MOP間に形成される外部空間、コロイドネットワーク由来のマクロ空間からなる三階層構造である。この階層性により分子拡散が著しく促進され、高い触媒活性が実現された⁷⁾。また、このマクロ空間を活用した高分子との複合化により空間ネットワーク膜という新しい分離膜を提案した⁸⁾。世界的にも追随され、MOPを架橋点として高分子ネットワークに組み込むことで、機械特性や刺激応答性を制御する研究が展開されている。

これらの材料は明らかに結晶性MOFとは異なる多孔性ソフトマテリアルである。名前を考えていた際に、これは多孔性配位高分子(PCP)であることに気付いた。どんな形態であれ、permanent porosityを持つ配位結合でつながった材料である。PCPがMOFと同義語で使われている現状を踏まえ、あえてPCPと呼ばずに論文化した。北川教授はよく「その上位概念はなんや?」と言っていた。PCPはMOFを内包する上位概念であると考えている。

PCPの外側

MOPを多孔性材料として機能させるには共有結合や配位結合による連結が不可欠であると考えていた。分子構造とマクロ構造を階層的に理解するためには、強い結合が必要であるという暗黙の前提があったためである。このような前提が研究室内で蔓延すると、それを覆そうとする挑戦的な研究員や学生が出てくる。MOP外表面を精密に設計し、MOP間相互作用を制御することで、化学結合を介さずにネットワーク構造を構築する手法を見いだした。ナフタレンジイミドを有する八面体MOPを分散力のみによって3次元配列させた結晶性材料(van der Waals frameworks: WaaF)は、活性化後も結晶性を維持し、2000 m²/gを超える比表面積を示した⁹⁾。このとき、個々の相互作用は分散力でありながら、面接触の集積により総和として約400 kJ/molに達する強い相互作用が発現していた。同様の分

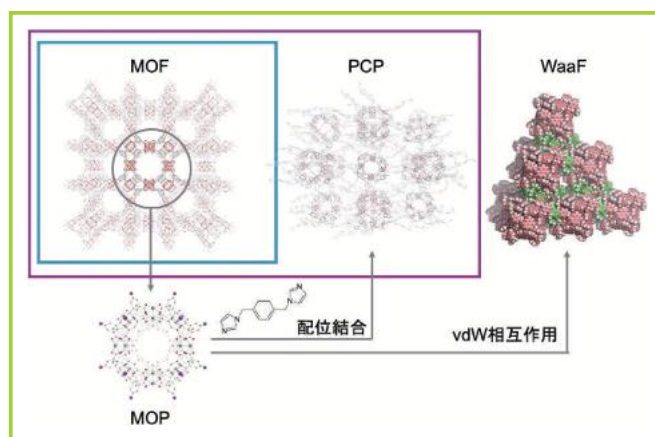


図1 MOF, PCP, その外側の関係図

子を1次元的に配列させることでナノファイバーを形成させると、ファイバーの絡み合いによってゲル化が起こる¹⁰⁾。配位結合によるコロイドエアロゲルが脆いのにに対し、分散力に基づくエアロゲルは圧縮に耐える柔軟な多孔性ソフトマテリアルになった。この場合、MOP間相互作用は約100 kJ/mol程度と見積もられ、分散力の設計により機械特性を制御できることが示された。

これらの材料は、共有結合や配位結合によって拡張されたネットワークではない。従来のPCPの枠組みの外側に位置する多孔性材料である(図1)。今後の多孔性材料分野では、固体化学のみならず、高分子化学や超分子化学との境界領域において新たな上位概念が形成されていくと期待される。

- 1) The Nobel Foundation, Scientific Background on the Nobel Prize in Chemistry 2025: Metal-Organic Frameworks (MOFs) - New Room for Chemistry, The Royal Swedish Academy of Sciences, **2025**. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2025/advanced-information> (2026年4月現在)
- 2) A. C. Sudik, A. R. Millward, N. W. Ockwig, A. P. Cote, J. Kim, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7110.
- 3) G. R. Lorzing, B. A. Trump, C. M. Brown, E. D. Bloch, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 8583.
- 4) J. M. Teo, C. J. Coghlan, J. D. Evans, E. Tsivion, M. Head-Gordon, C. J. Sumbly, C. J. Doonan, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 276.
- 5) S. Furukawa, N. Horike, M. Kondo, Y. Hijikata, A. Carné-Sánchez, P. Larpent, N. Louvain, S. Diring, H. Sato, R. Matsuda, R. Kawano, S. Kitagawa, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 10843.
- 6) A. Carné-Sánchez, G. A. Craig, P. Larpent, T. Hirose, M. Higuchi, S. Kitagawa, K. Matsuda, K. Urayama, S. Furukawa, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2506.
- 7) A. C. Ghosh, A. Legrand, R. Rajapaksha, G. A. Craig, C. Sassoeye, G. Balázs, D. Farrusseng, S. Furukawa, J. Canivet, F. M. Wieser *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 3626.
- 8) Z. Wang, I. Pacheco-Fernández, J. E. Carpenter, T. Aoyama, G. Huang, A. Pournaghshband Isfahani, B. Ghalei, E. Sivaniah, K. Urayama, Y. J. Colón, S. Furukawa, *Commun. Mater.* **2024**, *5*, 161.
- 9) S. Tokuda, S. Furukawa, *Nat. Chem.* **2025**, *17*, 672.
- 10) A. Miyata, S. Tokuda, M. Kumamoto, G.-S. Lee, M. Yamashita, T. Nishiguchi, M. Negoro, B. R. Pauw, Y.-T. Chan, K. Kanamori, K. Urayama, K. Sugimoto, S. Furukawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2026**, *148*, 12946.

© 2026 The Chemical Society of Japan