

多孔性配位高分子の化学

INUKAI Munehiro

犬飼 宗弘

京都大学物質—細胞統合システム拠点
博士研究員

KITAGAWA Susumu

北川 進

京都大学物質—細胞統合システム拠点
教授・拠点長

金属イオンと有機物から自己集合で組み上がる多孔性配位高分子 (PCP) は、無数のナノ細孔を持つ結晶性の固体材料である。本稿では PCP のナノ細孔がもたらす多彩かつユニークな特徴、機能、物性を述べる。

1 はじめに

規則性ナノ細孔 (直径約 0.4~2 nm) を有する多孔性配位高分子 (Porous coordination polymer: PCP, もしくは Metal organic framework: MOF, 以降 PCP と呼ぶ) は、ゼオライトや活性炭など従来の多孔性材料にはない、新機能・特徴を有しており、世界中で盛んに研究が行われている^{1, 2)}。現在、PCP の機能として、ガス貯蔵・ガス分離・ガスセンサ・触媒・ナノ合成容器・イオン輸送・強誘電など数多くの報告例があり、どれも PCP ならではの特徴を利用した機能である。中でもガス貯蔵は、PCP の「軽さ」・「大きい細孔表面積」・「高い設計性」といった特徴を活かして、水素・メタン・二酸化炭素の大量貯蔵、空気・バイオガス・天然ガスからの成分ガスの選択分離など、環境・エネルギーに関する難題を解決する可能性を秘めた材料として注目を浴びている。本稿では、PCP とはどのようなものか理解を助けるように「PCP の基礎」を解説する。そして PCP の合成法と PCP の有するナノ細孔がもたらす多彩な機能を紹介する。

2 PCP の基礎

多孔性配位高分子 (PCP) は、名前からわかるように、無数の細孔 (一般的に細孔径が 2 nm 以下) を有する、配位結合を利用して金属イオンと有機分子とで組み上げる無限骨格を持つ結晶性固体である。配位結合は、一般的に共有電子対が配位子側に偏った共有結合の一種と考えることができる。その結合力は共有結合やイオン結合より弱く、水素結合やファンデルワールス力のような分子間力より一般的に強い。PCP はその配位結合を利用して、金属イオンと架橋性の有機配位子が溶液中で自己集合的に組み上がる。周期表のほぼすべての金属のイオンが利用可能であり、特に遷移金属の Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} が非常に多いが、遷移金属以外の、 Li^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} から成り立つ PCP

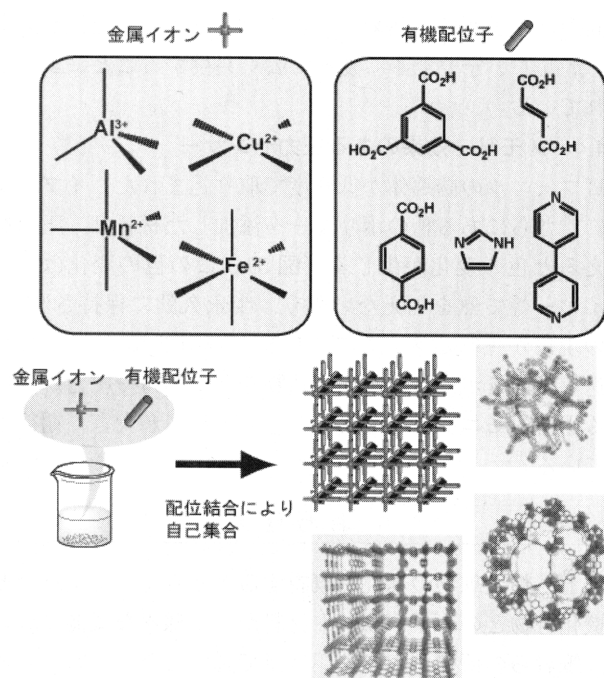


図1 多孔性配位高分子 (PCP)。

も報告されている。一方、有機配位子は酸素や窒素を有する有機物が多く、具体的に、テレフタル酸や 4,4'-ビピリジル、イミダゾールなどがよく用いられる (図 1)。

これら金属と有機配位子の組み合わせは無数に存在し、組み合わせに応じて多様な物性・機能性・構造を持つ PCP を作り上げることができる。このような多様性・デザイン性は PCP が持つ特徴の一つである。例えば有機配位子の長さを調整することで、望みの細孔径を有する PCP を作り上げたり、金属の配位環境を調整することで、細孔の形をデザインしたりすることが可能である (図 2a)。また細孔表面は有機配位子が持つ官能基が剥き出しになるため、望みの機能を配位子の選択により、細孔に付加することも可能である (図 2b)。

PCP の細孔径が導入させるゲスト分子に応じて、柔軟

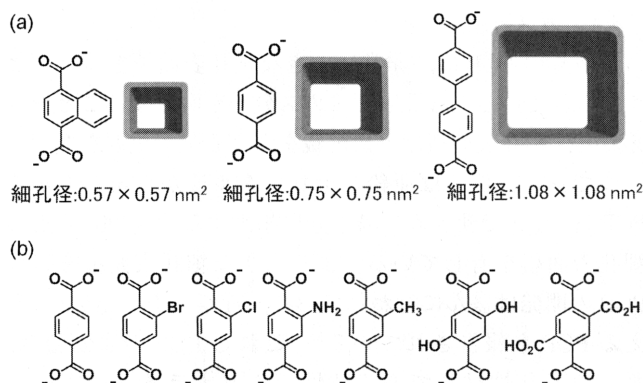


図2 細孔径ならびに細孔表面のチューニング。

に変化する点も、固い骨格を有するゼオライトや活性炭にはない特徴である（図3）。柔軟かつ動的な骨格は、ゲスト分子の大きさや拡散速度の違いを利用したガス分離（分子ふるい効果とよばれる）を可能とし、これまでの材料にはないガス分離材料として期待できる。

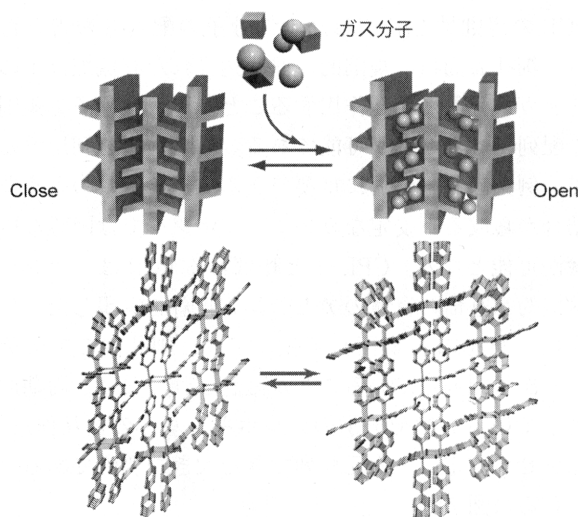


図3 動的骨格による二酸化炭素分離。

3 PCPの合成法

配位結合で自己集合的に組み上がるPCPは、比較的簡単に合成ができる点も魅力的である。PCPによってはスケールアップ合成も可能であり、試薬として販売されているものもある。本章では、拡散法、水熱法、表面修飾法など一般的なPCPの合成法について述べる。

3.1 拡散法

直管（もしくはH型管）に、金属イオンを含む溶液Aと有機配位子を含む溶液Bが層をなすように順番に注入した後、数日から数週間静置する（図4a）。するとAとBの中間層でゆっくり溶質が混合することで、金属イオンと有機配位子が配位結合し、結晶核が生成する。その後、AとBからバランスよく溶質が供給されることで、単結

晶X線構造解析が可能なほどの大きさの単結晶（ $10 \mu\text{m} \sim 1 \text{ mm}$ ）が生成する。また溶液攪拌しながら合成すると、粉末試料（微結晶）を得られる場合が多く、短時間で大量の試料を合成することができる。

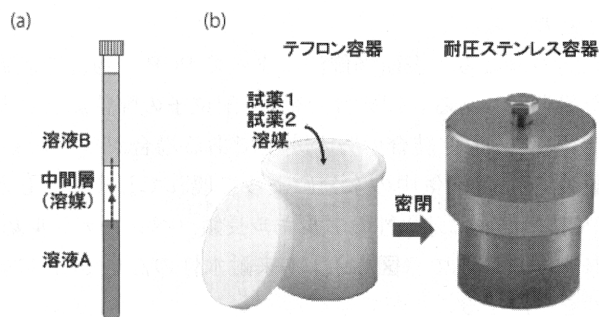


図4 (a) 拡散法と (b) 水熱合成法。

3.2 水熱法

テフロン製容器に、金属イオンを含む試薬、有機配位子、有機溶媒を入れて、そのテフロン容器を耐圧ステンレス容器の中に入れて、加熱することで合成する手法である（図4b）。多くの場合は、溶媒の沸点以上の温度で加熱するため、密閉容器内は高压となっている。高温高压状態は、原料の溶解度を増加させ、生成物の結晶成長速度を促進するため、条件を最適化することで、比較的大きな単結晶が得られやすい。これまで数多くのPCPが水熱法で合成され、構造決定されてきた。条件の最適化は、濃度、合成温度・時間、pH、溶媒の種類などの反応を系統的に変化させることで行う。その試行回数はしばしば膨大なものとなるため、配位結合が起こりにくい非遷移金属（例えば Ba^{2+} など）や、嫌気下で取り扱いが必要とされる酸化還元活性を持つ金属（例えば Fe^{2+} など）から構成されるPCPの合成は、非常に時間と手間がかかる。しかし近年では、溶液の調製・反応器への注入・結晶構造評価が自動化されたシステムが開発されており、短時間で膨大な反応条件がスクリーニングできるようになりつつある。

3.3 表面修飾法

PCPの細孔表面には有機配位子の官能基が規則正しく配列されており、細孔の化学的な環境に大きく影響する。表面修飾法は、PCPを組み上げた後、その官能基を化学修飾する方法である（図5a）。これまでに表面修飾法により、ガス吸着・分離、触媒、イオン伝導などの機能の微調整が可能となっている。例えば、アミノ基を持つ有機配位子から構成されるIRMOF-3と呼ばれるPCPは、PCPを組み上げた後に、そのアミノ基に3種類の異なる官能基、ヘキサ酸無水物、イソシアン酸フェニル、安息香酸無水物を反応させることで、細孔表面に官能基を修飾させることができる（図5b）。それらのPCPは細孔表面が図のように反応させた官能基で修飾されており、官能基に応じた

吸着挙動を示す。例えば、水素の吸着において、IRMOF-3-URPh, IRMOF-3-AMPhは吸着量の増大を示す。導入したフェニル基が水素ガスを吸着しやすい環境を作り出したと考えられる。一方、IRMOF-3-AM5は吸着量の減少を示す。アルキル鎖が吸着可能な空隙を減らしたためであると考えられる。

機能のみならず表面修飾法によってPCPの物性を制御した報告例もある。例えば、金属-配位子の配位結合よりも金属-水の配位結合の方が安定である場合が多いため、多数のPCPは空気中の水分によって壊れてしまう。しかしPCPの表面に疎水性のアルキル長鎖（ペンタデシル基）を修飾することで（図5c）、本来耐水性のないPCPに耐水性を持たせることができる。

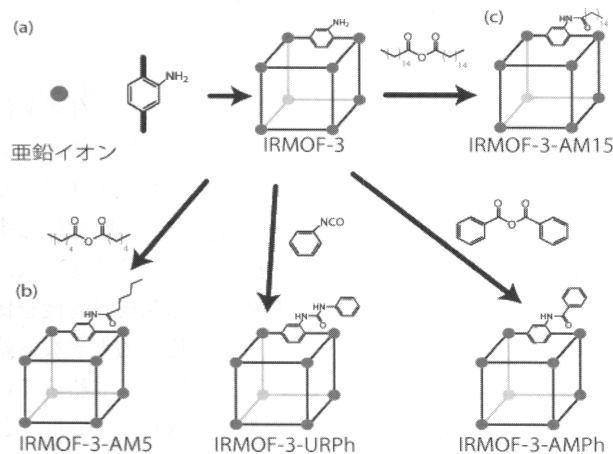


図5 表面修飾法。

4 PCPの機能

「多様性・設計性」, 「細孔サイズや形状のチューニング」, 「巨大な細孔表面積」, 「高い規則性」, 「柔軟な動的骨格」などユニークな特徴を持つPCPは, 「貯蔵」, 「分離」, 「高分子合成」, 「触媒」, 「輸送」, 「磁性」, 「誘電性」などの物理的・化学的性質を示す（図6）^{3,4)}。

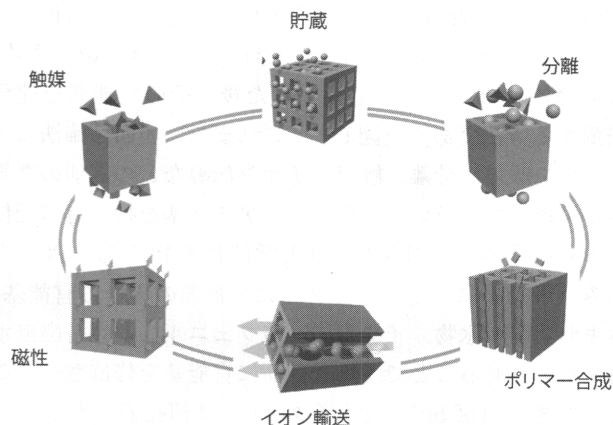


図6 PCPの多彩な機能。

4.1 ガス貯蔵

数多くのPCPは、非常に大きな細孔表面積を持つことが知られている。細孔表面にガス分子が吸着することを考えると、細孔表面積はガス貯蔵を考える上で重要な要素の一つである。例えば亜鉛とテレフタル酸から組み上がるPCPは、1gでサッカー場半分に相当する約4,000 m²もの細孔表面積を有している。より大きな細孔表面積を持つPCPの開発は盛んに行われており、近年10,000 m²/gを超えるPCPも報告されている⁵⁾。これらPCPの表面積は、既存の多孔性材料である活性炭やゼオライトの表面積（1,000~3,000 m²/g）と比較しても十分に大きく、ガス貯蔵に適している。

例えば、地球温暖化ガスでもあり燃料でもあるメタンをガスボンベに貯蔵する場合、約200気圧かけて銅板からなる重いガスボンベに入れる必要がある。一方、PCN-14と呼ばれるPCPは17℃、35気圧の条件下で、ガスボンベの10倍以上の貯蔵を可能とし、低圧で貯蔵する軽量・コンパクトなガスタンクとしての応用が期待されている。

PCPの規則性を利用したガス分子の配列も報告されている。細孔表面積に規則的に埋め込まれた有機配位子の置換基とガス分子が相互作用することで、ガス分子を規則正しく配列させることが可能である。この性質を利用することで、例えば、工業的に重要であるアセチレンのような三重結合から成る不安定なガスでも、ボンベでは困難な圧縮貯蔵が可能となる。CPL-1と呼ばれるPCPは、ボンベに比べて約200倍の密度のアセチレン吸着を実現した。放射光を用いた粉末X線回折実験により、細孔内でアセチレンが一次元配列していることが確認されており、周期的に配列している有機配位子のカルボキシ基との相互作用が、爆発させず安定に一次元配列できた大きな要因であると考えられる（図7）。

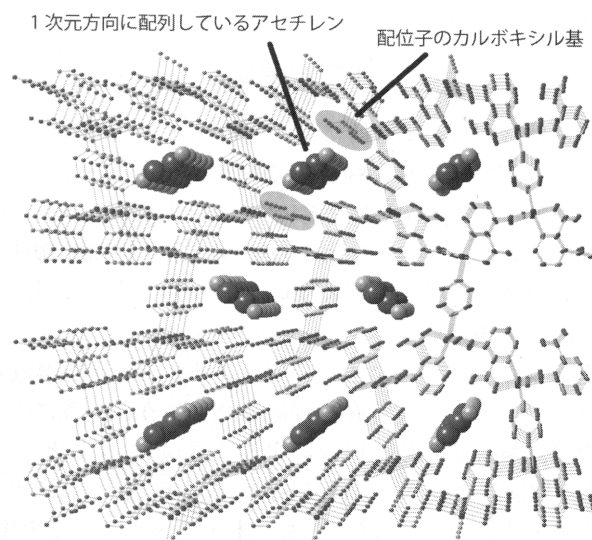


図7 アセチレンを圧縮貯蔵するCPL-1。

4.2 不均一触媒

化学反応の反応速度を促進する触媒は、現代の化学産業において、欠くことのできない最も重要なテクノロジーの一つである。石油、プラスチック、自動車など身の回りに触媒を利用したものがたくさんある。なかでも反応物と触媒の相が異なる不均一触媒は、「分離」、「回収」、「再利用」などプロセス上の利点があるため、工業的に使われているほとんどの触媒が不均一触媒である。

PCP は大きな細孔表面積を有しており、その細孔表面は触媒反応の場として期待でき、不均一触媒への応用研究が行われている。PCP の場合、細孔表面に埋め込まれた配位不飽和な金属サイト^{*1}や有機配位子が触媒活性点となる。ゼオライトなどの触媒機能が検討されてきた既存材料と比べて、PCP の設計性を生かした触媒活性点の集積・配列が可能となる。また触媒反応において、基質の拡散は不可欠であるが、PCP は細孔の化学特性や細孔サイズを制御することで、基質の拡散や進入を制御することも可能である。例えば、細孔サイズより大きい基質や細孔と親和性の低い基質は PCP の細孔内には進入できない。これらは PCP を利用した不均一触媒の特徴の一例である。

細孔表面に有機配位子のアミノ基が剥き出しになっている PCP は、クネベナーゲル縮合（アミンを触媒にしてアルデヒドと活性メチレン基を縮合）の触媒活性を示す。細孔表面のアミノ基が触媒活性点となり、反応が進んだと考えられる。また PCP を触媒として用いるのではなく、単体で触媒機能を持つ分子錯体触媒、金ナノ粒子、ポリオキソメタレートなどの触媒の担体として利用する方法も考えられる。細孔内に取り込まれた触媒にアクセスする基質の選択・拡散を PCP の骨格を制御することで可能とする。また PCP の高い規則性が効率良く触媒を配列するため、より多くの触媒活性点を利用でき、より少ない触媒で反応を促進することも可能である。

5 おわりに

1997 年に生まれた PCP はまだ歴史が浅いにもかかわらず

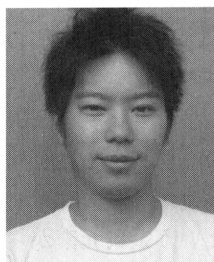
ず、本文で述べたようなユニークな特徴・多彩な機能が注目されて、世界中の研究者によって精力的に研究開発が進められている。加えて PCP は環境・エネルギー問題を解決するキーマテリアルとしてのポテンシャルを秘めており、さらなる発展が期待できる材料群である。化学だけではなく物理や生物への応用も展開されており、異分野との融合の中で生まれるブレイクスルーも楽しみである。

参考文献

- 1) 北川 進, 配位空間の化学, シーエムシー出版, 2009.
- 2) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Norom, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 2334.
- 3) 北川 進, 黒田一幸, 西原 寛, 革新的な多孔性材料, 化学同人, 2010.
- 4) 北川 進, 現代化学 2012, 493, 26.
- 5) H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. Ö. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi, *Science* 2010, 23, 424.

用語解説

- *1 配位不飽和な金属サイト：配位可能な金属サイト。PCP を組み上げる際、有機配位子の他に溶媒が金属イオンに配位する場合がある。その溶媒を取り除くと、その金属サイトは配位可能となり、気体分子の相互作用部位や触媒活性点として利用可能である。



いぬかい・むねひろ

筆者紹介 [経歴] 2008 年大阪大学大学院基礎工学研究科単位取得退学（博士（理学））、京都大学大学院医学研究科流動研究員、京都大学大学院理学研究科博士研究員を経て 2011 年より現職。[専門] 配位高分子、固体 NMR。[連絡先] 615-8510 京都府京都市西京区桂京都大学 A4-317（勤務先）。



きたがわ・すすむ

筆者紹介 [経歴] 1979 年京都大学大学院石油化学専攻博士課程修了（工学博士）、近畿大学理工学部助手、講師、助教授、東京都立大学理学部教授を経て 1998 年より京都大学大学院工学研究科合成・生物化学専攻 教授（兼任）及びに 2013 年より現職。[専門] 錯体化学、生物無機化学、バイオマテリアル。[連絡先] 615-8510 京都府京都市西京区桂京都大学 A4-319（勤務先）。

