

配位空間が築く無限の可能性

HOSONO Nobuhiko

細野 暢彦

東京大学大学院新領域創成科学研究科 講師／
京都大学高等研究院物質-細胞統合システム拠点 客員講師

KITAGAWA Susumu

北川 進

京都大学高等研究院物質-細胞統合システム拠点
拠点長・特別教授

「空間」は字のごとく、何もないスペースのことである。何もないということの意味を裏返せば、すなわち色々なことが実現できる無限の可能性を表しており、空間を積極的に生み出すことには意義がある。我々は配位結合によって組み上がる多孔性材料（多孔性配位高分子）を用いて、分子サイズ（ナノメートル）の空間をデザインし、従来では困難であった様々な機能が実現できることを実証してきた。本稿では、このような分子サイズの空間設計手法と、その利用法および機能について解説する。 口絵 12 参照

1 はじめに

空間デザインというと、建築分野の言葉と思われるかもしれない。何もないところに柱や梁を設け、囲うことで空間を作る。そこに人が住まい、風雨を避け、物や食料などを貯蔵する。人間は古来より建築によって空間を作り出すことで「空」に価値を見出し、利用してきた。化学の世界でも同様に、分子や原子を組み合わせて空間を作り出すことで新しい価値を見つけ、様々な用途で利用している。1990年代に発見された多孔性配位高分子^{*1} (Porous Coordination Polymer: PCP) は、分子サイズの空間デザインを可能にする新しい物質群である^{1~4}。PCPは有機配位子^{*2}と金属イオンが交互に配位し、錯形成することで得られる結晶性の錯体化合物であり、その骨格構造（すなわち柱や梁の部分）を自在に設計することが可能である（図1）。我々は、このようにして得られる空間を配位空間と名付け、その新しい化学の学理を追求してきた。ナノスケールの空間を自在にデザインできると、どのような新しい可能性が生まれるのだろうか。本稿では、PCPの基本概念および最近の研究成果を紹介しながら、配位空間の化学が築く無限の可能性について述べる。

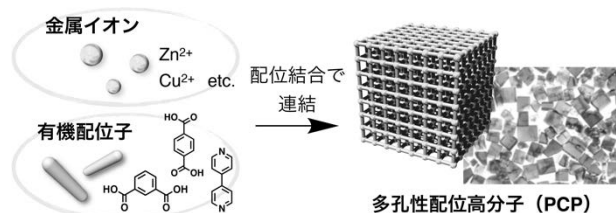


図1 PCPの合成

金属イオンと有機配位子が配位結合により連結し、三次元的な無限骨格構造を有する多孔性配位高分子（PCP）を与える。

2 「ナノ建築学」：PCPの設計

PCPは、有機配位子と金属イオンが配位結合によって三次元的に結合して組み上がる、無限骨格構造を有しており、その内部には分子サイズの小さな空間（空隙）を持った多孔性物質である。PCPの一つの特長として、その普遍的な骨格構築原理があげられる。冒頭に触れた建築物の設計と同様、PCPの骨格は、人が本来持っている直感を元に、ある程度の指針をもって自在にデザインが可能である。図2に示したように、例えば二官能性（配位部位が二個、例：ビピリジン）の配位子と四面体形四配位の金属イオンを選択し反応させるとダイヤモンド状の骨格を得ることができる。四面体形四配位の代わりに正八面体形六配

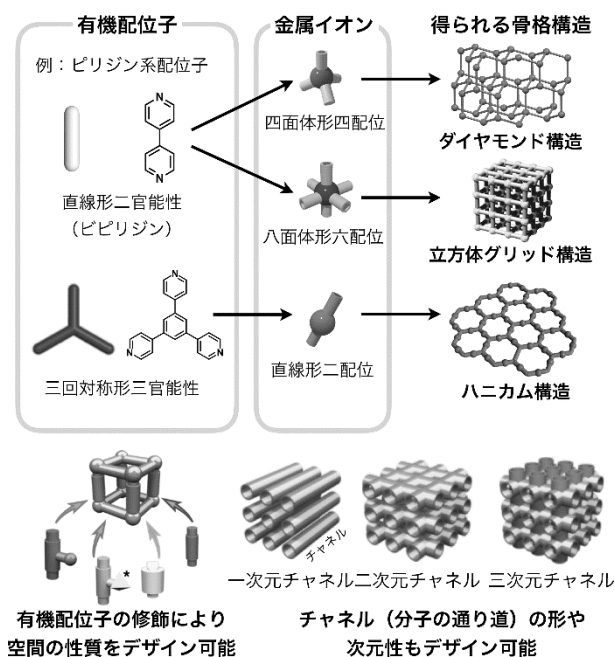


図2 模式的なPCPの直感的な構造構築原理

欲しい空間構造や機能を合理的にデザインできる。



位の金属イオンを用いれば、結果は立方体型の骨格が得られる。さらに、配位子に三官能性三対称のものを選べばハニカム（蜂の巣状）の骨格を得ることができる。このように、PCPの骨格は我々が頭の中で思い浮かべた構造を、配位子や金属イオンの選択によって直感的な構築原理に従って具現化させることができる。多くの場合、単一の金属イオンが配位子を結合する構造よりも、二個以上の金属イオンがクラスター^{*3}を形成し、一つの多官能結合点として存在する場合の方が一般的であり、拡張性もより広がる。もちろん、実現可能な配位子の構造や、反応が起こり得る金属イオンとの組み合わせ、反応速度や立体障害など、いくつかの化学的な制約を考慮する必要もあるが、物質設計においてこのシンプルな構築原理は極めて強力であり、PCPが今や世界中で研究され大規模な開発競争を招いている理由のひとつでもある。

上記の空間構築原理を応用すれば、PCPが有するナノ空間の中に様々な機能素子を任意の数、任意の場所に戦略的に組み込むことができる⁵⁾。また、柱の長さを系統的に変え、空間サイズや機能を微調整することもできる。例えば、我々が開発したピラードレイヤー型と呼ばれるPCPは、二次元の板状体（レイヤー）を柱（ピラー）で連結させた構造を有しており、柱の長さを変えることで様々な種類が合成可能である（図3）⁶⁾。すなわち、ビルの建設と全く同じ考え方でナノレベルの構造を設計できる。このように、分子サイズの空間を自在にデザインできるPCPは、アイデアひとつであらゆる構造と機能を実現させることができる無限の可能性を秘めている。

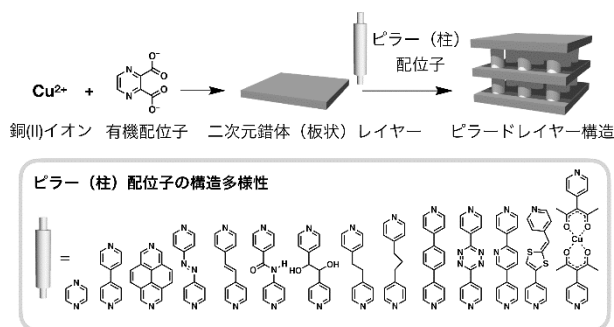


図3 ピラードレイヤー型PCPの構造設計

ピラー（柱）配位子を変えることで、レイヤー間の空間サイズを自在に調節できる。

3 PCPが作る空間の使用法

次に、こうして得られたナノ空間の使用法について考えてみたい。上記で紹介したPCPの特長を利用して、どのような機能が達成できるだろうか。我々はこれまで、この命題に多角的に取り組んできた。以下に、その成果の一部について触れる。

3.1 ガスの分離と貯蔵

我々の生活は、多孔性材料の恩恵を多く受けている。例えば典型的な多孔性材料である活性炭は、その微細な細孔表面に様々な物質を吸着させ取り除くことができるため、フィルターや脱臭剤などとして利用されている。また、人工的に合成されているシリカゲルやゼオライトは、水分子を強力に吸着する性質から脱水・乾燥剤として用いられ、食品の防湿剤を始め、家庭用除湿機にも組み込まれている。このように、多孔性材料が有する細孔は様々な小分子やガスを捕捉し、分離させることができるため、この性質を利用した分離・貯蔵機能が産業的にも非常に重要な役割を担っている。

しかし、これら従来の多孔性材料はその分子骨格や細孔サイズを任意に設計することが難しい。そのため、ある特定の物質やガス分子などの高選択的な分離や貯蔵を目指した戦略的な物質合成は困難を極める。一方、PCPを用いて分子レベルで骨格を精密に設計し、合成することで、それらの課題をクリアすることができる。

我々は最近、細孔チャンネルの構造を精密にデザインすることで、分子を選別するようなゲート（分子ゲートと呼ぶ）をPCP内に設け、ガスの高選択的な分離に成功した（図4）⁷⁾。この分子ゲートを利用することで、サイズや性質が近く分離が難しいとされていたエチレン・エタンや酸素・アルゴンといった混合ガスの分離に成功している。また、このゲート機構を利用することで、PCP内にガスを封じ込めることも可能となった。このガス貯蔵原理は、ガスボンベに代わる新しいガス貯蔵技術・インフラ技術に繋がり、未来の我々の生活を大きく変えるかもしれない。

PCPのもう一つの特長として、骨格自体の柔軟性があげられる。PCPの骨格は共有結合などに比べて弱い配位結合によって形成されており、ある程度の変形が可能である。この柔軟性を利用すると、さらに機能性を高めることができる⁸⁾。例えば一酸化炭素は、製鉄の工程で重要な役割を担う副生ガスである。これを効率的に回収し再利用す

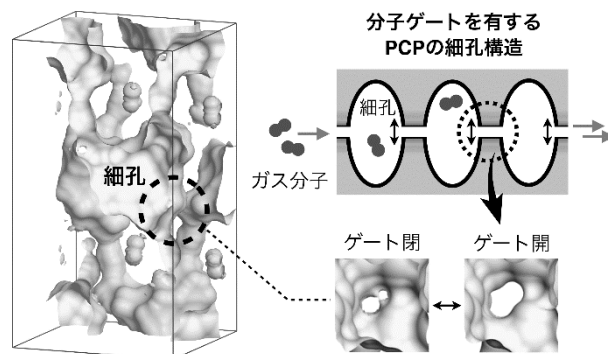
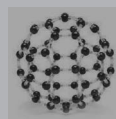


図4 分子ゲートを有するPCPの構造

ゲートの開閉によりガス分子を選別したり、閉じ込めたりすることが可能になった。



ることは、全体の工程のエネルギー効率を向上させ省エネルギー化につながる。しかし、一酸化炭素は、空气中に多量に存在する窒素から分離することが難しく、これらの効率的な分離技術の開発が求められていた。我々は、柔軟性を付与したPCPを新たに開発し、一酸化炭素のみを吸着させ、分離させる材料の開発に成功した(図5)⁹⁾。本機構では、一酸化炭素が金属部分に配位することで、構造変形を引き起こし、選択的な吸着につながる。このように、ガス分子と骨格との配位を機能化に利用できるという点も、配位空間の大きな特長であると言える。

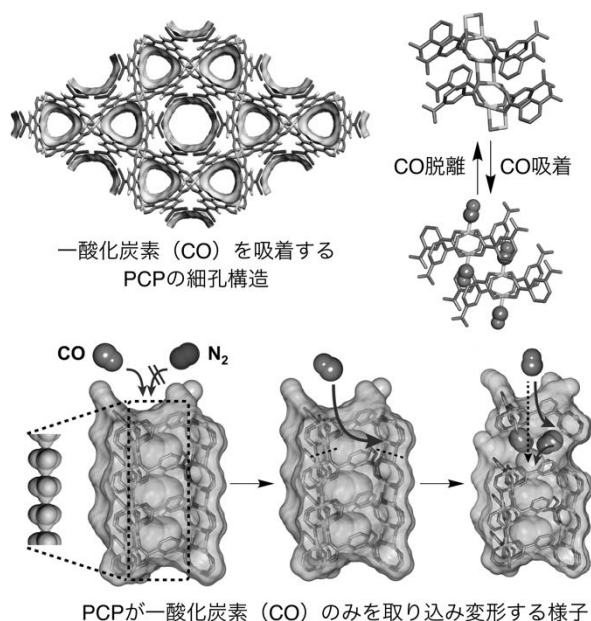


図5 一酸化炭素を分離するPCPの構造と変形

一酸化炭素が骨格に配位することでチャンネルに取り込まれ、同時に構造の変形をもたらす。窒素は配位できないため、取り込まれず、除外される。

3.2 分子の認識と応答

PCPは結晶性の材料でありながら、上述のように取り込む分子に対して柔軟に構造を変形させる。さて、このPCP結晶の表面構造はどのようなになっているのだろうか。我々は、PCPの結晶の最表面を原子レベルで観察し、その構造の撮影に世界で初めて成功した¹⁰⁾。図6に示すように、PCP結晶の表面は配位子と金属イオンが形成したナノサイズのフレームが整然と並んだグリッド構造になっている。このグリッドの作る空間に様々な分子が捕捉される。実際、分子が捕捉されることでPCPの構造が変形する様子も実時間で撮影された。一方で、このグリッドサイズよりも大きな分子は捕捉されず、構造変形が起こらないことも原子レベルの観察から明らかになった。すなわち、PCP表面は外界に存在している分子を認識し、それに応じて敏感に変形しているという事実を発見するに至った。このように、PCPは単なるナノサイズの入れ物という存

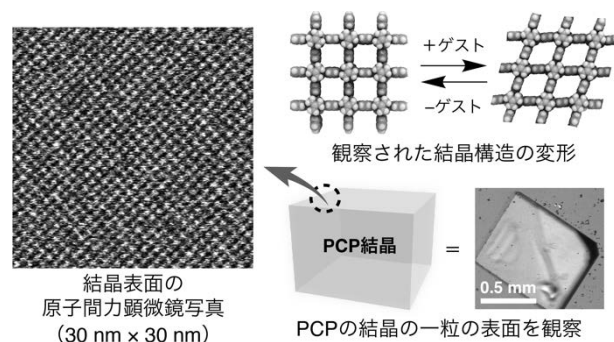


図6 PCP結晶の最表面の構造観察

原子レベルの表面構造を特殊な顕微鏡(原子間力顕微鏡)により観察したところ、表面は外界に存在する分子に対して敏感に応答し変形していることがわかった。

在を超え、物質の認識や検出のための素子としてあらゆる分野への応用が期待できる。

3.3 捕捉と変換

冒頭で触れたように、PCPの細孔には様々な官能基を設置することができる。例えばヒドロキシ基(-OH)やアミノ基(-NH₂)を導入することで親水性空間としたり、逆にフッ素を導入して疎水性空間としたりといったデザイン指針が立てられる(図2)⁵⁾。任意の分子の特性に合わせた空間をオンデマンドにデザインすることで、選択的な捕捉を達成することができる。さらに、触媒活性を有する分子を細孔内に導入すると、PCPを固体触媒として利用することができる^{11, 12)}。近年では空气中の二酸化炭素濃度が大台の400 ppmを超え、地球温暖化がもたらす我々の生活への影響が叫ばれている。二酸化炭素を捕捉し、有用な化合物へ変換する人工光合成の技術開発は、そのような環境問題解決の糸口になると期待されている。以上の背景から、我々はPCPを利用した二酸化炭素還元にも挑戦している(図7)¹²⁾。細孔内へガス分子が吸着されるという現象を利用すれば、PCP内に二酸化炭素を濃縮した状態を

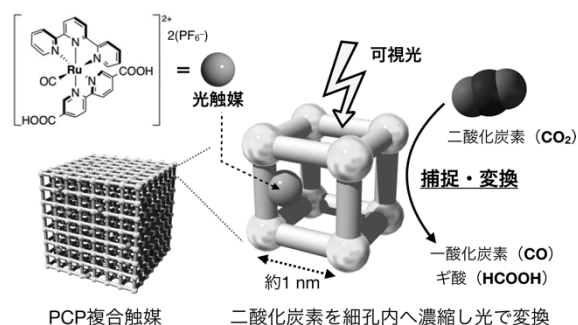


図7 PCPの細孔を利用した二酸化炭素の光変換

二酸化炭素は細孔内へ濃縮され、その場で光触媒によって一酸化炭素やギ酸へと還元される。今後、多電子移動を可能にする触媒種の導入、効率的分子拡散チャンネルの実現などにより、多様な化学種への変換が可能となるものと期待される。



作り出すことができる。濃縮された二酸化炭素を、細孔内に仕込んだ光触媒によってその場で変換することで、効率よく一酸化炭素やギ酸といった化合物へと還元することができた。このシステムでは、二酸化炭素を捕捉し濃縮した状態で変換するため、外界の二酸化炭素濃度が低くても変換効率が落ちないという大きなメリットがある。

4 おわりに

以上、PCPの配位空間が実現させる多様な機能とその可能性について、最近の研究成果を交えて紹介した。上記の他にも、配位空間をテンプレートとして利用した高分子合成や集合構造制御^{13, 14)}、膜材料の合成^{15, 16)}やイオン輸送材料^{17, 18)}への応用など広範な応用研究が展開されており、アイデア次第で無限の可能性が広がる。PCPは直感に基づいた金属イオンや配位子の選択によって欲しい構造を実現できる。その構造によって作り出される空間には、新しい価値が宿っている。日常においても、目の前にある「モノ」だけに執着するとアイデアが浮かばない時がある。一方、モノの存在によって作られる「空間」に焦点をあてると、そこには無限の可能性が見えてくる。

参考文献

- 1) 犬飼宗弘, 北川 進, 化学と教育 2014, 62, 112.
- 2) S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-i. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 2334.
- 3) S. Kitagawa, *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.* 2008, 51, 13.
- 4) S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, 54, 10686.
- 5) 米田 宏, 大場正昭, *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.* 2012, 59, 66.
- 6) H. Sakamoto, R. Matsuda, S. Kitagawa, *Dalton Trans.* 2012, 41, 3956.
- 7) C. Gu, N. Hosono, J.-J. Zheng, Y. Sato, S. Kusaka, S. Sakaki, S. Kitagawa, *Science* 2019, 363, 387.
- 8) S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, *Nat. Chem.* 2009, 1, 695.
- 9) H. Sato, W. Kosaka, R. Matsuda, A. Hori, Y. Hijikata, R. V. Belosludov, S. Sakaki, M. Takata, S. Kitagawa, *Science* 2014, 343, 167.
- 10) N. Hosono, A. Terashima, S. Kusaka, R. Matsuda, S. Kitagawa, *Nat. Chem.* 2019, 11, 109.
- 11) P. Wu, Y. Li, J.-J. Zheng, N. Hosono, J. Wang, K.-i. Otake, Y. Liu, L. Xia, M. Jiang, S. Sakaki, S. Kitagawa, *Nat. Commun.* 2019, 10, 4362.

- 12) T. Kajiwar, M. Fujii, M. Tsujimoto, K. Kobayashi, M. Higuchi, K. Tanaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 2697.
- 13) S. Mochizuki, T. Kitao, T. Uemura, *Chem. Commun.* 2018, 54, 11843.
- 14) T. Kitao, Y. Zhang, S. Kitagawa, B. Wang, T. Uemura, *Chem. Soc. Rev.* 2017, 46, 3108.
- 15) N. Hosono, W. Guo, K. Omoto, H. Yamada, S. Kitagawa, *Chem. Lett.* 2019, 48, 597.
- 16) B. Ghalei, K. Sakurai, Y. Kinoshita, K. Wakimoto, A. P. Isfahani, Q. Song, K. Doitomi, S. Furukawa, H. Hirao, H. Kusuda, S. Kitagawa, E. Sivaniah, *Nat. Energy* 2017, 2, 17086.
- 17) S. S. Nagarkar, M. Tsujimoto, S. Kitagawa, N. Hosono, S. Horike, *Chem. Mater.* 2018, 30, 8555.
- 18) S. Horike, D. Umeyama, S. Kitagawa, *Acc. Chem. Res.* 2013, 46, 2376.

用語解説

- *1 多孔性配位高分子 (PCP): 有機配位子と金属イオンが配位結合を介して連結してできた三次元の分子骨格を持つ金属錯体化合物。金属-有機構造体 (Metal-Organic Framework: MOF) とも呼称される。
- *2 有機配位子: 金属イオンと配位することができる官能基を有する有機化合物。PCPにはカルボン酸誘導体やピリジン誘導体などが特に多く用いられる。
- *3 クラスター化合物: 複数の原子や分子が結合して一つの集合体を形成したもの。PCPでは $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6$ クラスターや $\text{Cu}_2(\text{CO}_2)_4$ クラスターなどが分岐点として頻繁に利用される。



ほその・のぶひこ

筆者紹介〔経歴〕2011年東京大学大学院工学系研究科博士課程修了。博士(工学), アイントホーフェン工科大学博士研究員, 日本学術振興会特別研究員 (SPD) を経て, 2014年に京都大学物質-細胞統合システム拠点特定助教。2018年11月より現職。〔専門〕錯体化学, 高分子化学, ソフトマテリアル。〔連絡先〕277-8561 千葉県柏市柏の葉5-1-5 (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, 2007年より京都大学物質-細胞統合システム拠点教授・拠点長(兼任), 2017年より現職。〔専門〕錯体化学。〔連絡先〕606-8501 京都府京都市左京区吉田牛ノ宮町(勤務先)

