

配位空間で 世界をリードする

柔らかい多孔性金属錯体結晶が到達する未踏機能

北川 進

京都大学大学院工学研究科 合成・生物化学専攻 教授

共有結合より弱い、水素結合よりずっと強い配位結合がナノ空間の化学を拓く。この背景をささえる配位空間の化学は私たちが感動する化学を生み出し、現代に要請されている材料を提供する。

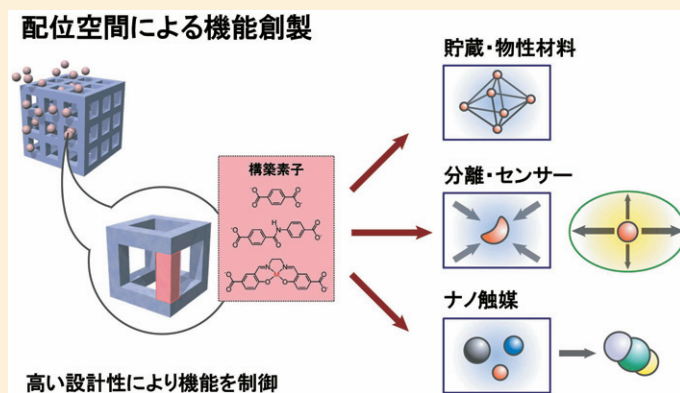


図1 配位結合を用いて多様な機能を持つ空間を組み上げることができる。上段：バルク固体、液体などでは見られない新しい凝集現象、構造の発見。中段：ゲスト分子に応答して構造、状態を変える多孔性骨格や、ゲスト分子にストレスを与える多孔性骨格の実現。下段：ゲスト分子を変換する反応性細孔の創成。

在、未来のエキサイティングな内容を紹介する。

2. 多孔性金属錯体の背景と特徴

規則的な2 nm以下のサイズの細孔（マイクロ孔と呼ばれ、1ないし2次元空間であることが多い）を金属錯体を用いて実現することが可能である。多孔性材料といえば、ゼオライトなどの無機固体や活性炭のような炭素材料がよく知られているが、「多孔性金属錯体」はこの材料とは構造的及び機能的に全く異なった特徴と性能を有する新しい物質であることが明らかになってきた¹⁾。

多孔性金属錯体の化学は、1990年代後半から活発に研究が行われるようになってきた^{1,2)}。特に、合成直後の多孔性錯体の細孔は溶媒分子を包摂して安定性を保持しているため、実際には空孔を利用できないものが多くあった。筆者は、溶媒分子を除去しても細孔構造が壊れず、室温で安定的にメタンを吸蔵する錯体を世界に先駆けて合成し（1997年）³⁾、多孔性金属錯体を3つの世代型物質に分類した（図2）²⁾。そして2000年に世界で初めてゼオライトを超えるメタン吸蔵能を持つ第2世代の多孔性金属錯体を実現した⁴⁾。これらの成果は、「金属錯体は無機物に比べてもろく、吸着材料として適さない」とみなされていた定説をくつがえすものであり、これ以後、金属錯体は「多孔性」材料を与える第3の物

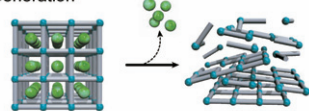
1. 配位空間の化学

従来、化学研究では原子分子による骨格およびその構築に注意が払われてきた。このような物質の視点を180度変えて、骨格ではなく分子やイオンが囲むまたは仕切る「空間」に注目すると全く新しい研究を展開することができる。筆者はこの空間構造の形成および機能の発現において配位結合が主要な役割を演ずる空間を「配位空間」と定義し（図1）、新しいナノサイズの空間（ナノ空間）の科学を創成、展開している。このナノ空間を分子レベルで精密制御することにより、空間内で起こる（1）未知の分子凝集、（2）ストレス変形、応答、（3）分子活性化などの諸現象の発見に出会い、多彩な新規「配位空間物質」を生み出すことに成功してきた。筆者はこの基礎から応用に通ずる分野のトップランナーとしての自負と責任を持ちつつ、日々の新しい成果を楽しんでいる。以下、その概要、現

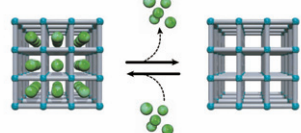
私の自慢

Classification

• 1st Generation

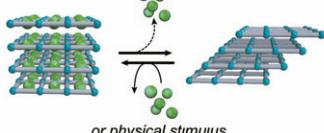


• 2nd Generation



Since 1990

• 3rd Generation



Since 2000

or physical stimulus

図2 世界に先駆けて多孔性金属錯体の3つの分類を提案した。第1世代はゲストを除去すると構造が崩壊する。第2世代は安定な細孔骨格を有する。第3世代はゲストもしくは物理的刺激で異なる多孔性骨格を与える、錯体物質に特有の性質を持つ。この総説を含め1997年～2002年に発表した論文のうち主要5報分で引用回数は、1,000回を超えている。また私たちの論文は2003年から毎年、Angewandte Chem. 誌の表紙に採用されている⁶⁻⁸⁾。

質として広く受け入れられ研究が行われるようになった¹⁾。多孔性金属錯体の特徴は、(1) 吸蔵分子に対する活性点の合理的配置ができる設計性を有すること、また(2) 金属イオンと有機分子で組み上げるために高い空隙率や表面積、(3) 結晶固体であるので規則性構造、(4) ゲスト分子の形状に適合するように細孔骨格を変える柔軟構造を持つことである。

3. オープンゲート機能とヒステリシス吸着を持つ材料

外的刺激(ゲスト分子のような化学的刺激、圧力、電場などの物理的刺激)に応答して細孔骨格を顕著に変え、最適構造に移る「柔らかい」規則性構造体は無機材料では容易に実現できない。筆者は、適度な強さの配位結合(場合によっては結合の伸張、解離を受ける)と柔軟部(結合回りの回転)を持つ有機配位子との協同効果を用いて、分子の種類に応じて吸蔵を開始する圧力が異なる第3世代型の多孔性物質を世界に先駆けて実現した⁵⁻⁷⁾。すなわち図3にある[Cu(dhba)₂(bpy)]は、室温で超臨界気体であるメタン、酸素、窒素に対してさえも異なるオープンゲート圧を持つ物質である。これにより、従来物質では到達できな

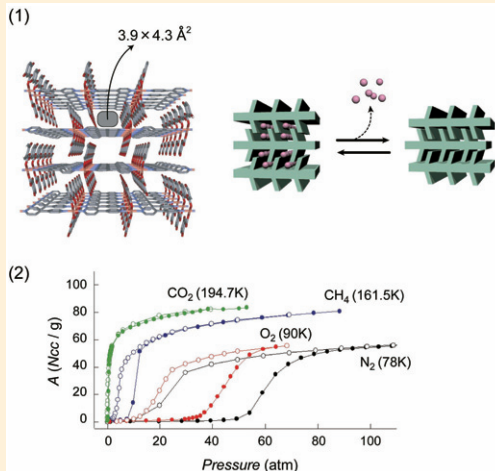


図3 (1) [Cu(dhba)₂(bpy)] (dhba = ジヒドロキシ安息香酸、bpy = 4,4'-ビピリジン) 結晶は、銅(II)とbpyによる2次元シート上でdhbaが柱上に垂直に突き出した構造単位を持ち、このシートが積み重なることで、柱のdhbaが π - π スタックしている。これにより、3次元構造が組み上がり柱とシート間にチャンネルができる。この場合、ゲスト吸蔵体(結晶B相、[Cu(dhba)₂(bpy)] (ゲスト分子)_n)から無ゲスト体(結晶A相、[Cu(dhba)₂(bpy)])に変わると、シート間が縮まりチャンネル構造が消失し結晶全体としてその体積が27%も減少する。この変化は可逆的である。(2) 室温での各種気体の窒素吸脱着等温線(色丸は吸着、白抜き丸は脱着を示し、カッコ内は各気体の沸点を表す)。結晶A相にゲスト気体の圧力を変えて吸着させる実験を行うと、結晶B相に変換してゲスト分子を吸蔵する気体圧力(オープンゲート圧)はゲストの種類によって顕著に異なる。

かった機能(無機物よりも柔らかく、有機物よりも硬い)が金属錯体を用いて実現できた。

一般的に、ゼオライトや活性炭では図4(1)左で示す、低圧領域からのなだらかな立ち上がりの曲線を与える。吸着気体を貯蔵、運搬、再利用するシステム(燃料タンク、スプレー缶など)では、吸着量に加えて脱着量が重要である。一方、図4(1)右では、低圧領域では吸着が生じず、ある圧力領域で初めて立ち上がりの鋭い吸着曲線(しかもヒステリシスも)を与え、これにより吸着量がそのまま活用できる高効率で無駄のない画期的なシステムを与える。配位結合の生成開裂、水素結合、 π - π 相互作用を制御することで吸蔵気体の種類のみならず、特定の気体、蒸気についても任意の圧力でゲートをオープンする多様な多孔性金属錯体の合成が可能である。この機能は圧力異常を感知、軽減する安全素子や、アクチュエーターなどの機能にまで展開可能である。この第3世代型のコンセプト、その多孔性金属錯体の実現において圧倒的



きたがわ・すすむ

昭和54年 京都大学大学院石油化学専攻博士課程修了、工学博士。同年近畿大学理工学部助手、その後、講師、助教授を経て、平成4年 東京大学理学部教授、平成10年 現職。錯体化学、特に集積型金属錯体による配位空間の化学。趣味：読書、写真、気楽なサイクリング。

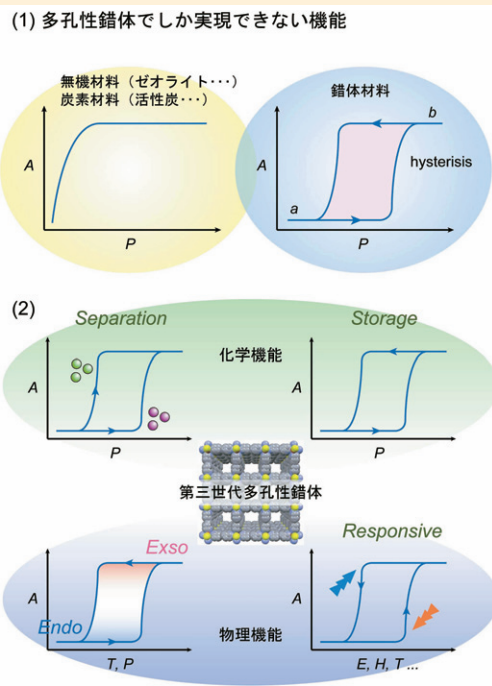


図4 (1) 2種類の特徴的な吸着挙動。(左)は通常多孔体の吸着曲線。(右)は吸着体の濃度に応答して細孔骨格を変える錯体材料に特徴的なゲート圧とヒステリシスを持つ曲線。(2)柔軟構造を持つ多孔性金属錯体から期待されるゲスト応答性の化学および物理機能。物理機能はゲスト分子の外場による吸脱着が、物性の変化を引き起こす。

に世界をリードしていると自負している。

4. 今後の展開

多孔性金属錯体の優れた設計性、柔軟で規則的な細孔の性質を最大限引き出すことにより、筆者はこれまで実現できなかった、酸素分子の1次元ラダー構造の構築に成功し⁹⁾、それをさらに発展させて、2気圧で爆発的に反応するアセチレンをその200倍の濃度にまで凝縮吸蔵することにも成功した¹⁰⁾。これら小分子気体は、エネルギー(メタン、水素など)、環境(二酸化炭素、低分子イオンおよび窒素酸化物など)、材料(アセチレン、エチレン、プロピレンなど)、

生物や医療(酸素、一酸化窒素、希ガスなど)など多くの分野で重要な鍵物質である。この選択的分離、凝縮材料化、貯蔵などの自在操作を可能にするのは、多孔性金属錯体である。また金属錯体による多孔性空間は物質変換に適した場をも与える。取り込まれる分子は、効率よく細密に充填、空間配置されるため、位置、立体選択的に多量化、高分子化¹¹⁾されることも明らかとなってきた。まさに反応空間の実現である。ここでは触れないが物理機能も素晴らしい成果が出つつある。

この多孔性金属錯体でしか実現できない新しい機能を生み出すこと、世界の人々に驚きと感動を与える現象を次々と発見して、現代の課題、問題を解決するのが私の研究目標である。

- 1) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed. (Review)*, **43**, 2334 (2004).
- 2) S. Kitagawa, M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn. (Accounts)*, **71**, 1739 (1998).
- 3) M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 1725 (1997).
- 4) S. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 2082 (2000).
- 5) R. Kitaura, K. Fujimoto, S. Noro, M. Kondo, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 133 (2002).
- 6) R. Kitaura, K. Seki, G. Akiyama, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 428-431 (2003). 表紙に採用.
- 7) T. K. Maji, K. Uemura, H.-C. Chang, R. Matsuda, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 3269 (2004). 表紙に採用.
- 8) Y. Kubota, M. Takata, R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, K. Kato, M. Sakata, T. C. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2920 (2005). 表紙に採用.
- 9) R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, T. C. Kobayashi, K. Kindo, Y. Mita, A. Matsuo, M. Kobayashi, H. Chang, T. Ozawa, M. Suzuki, M. Sakata, M. Takata, *Science*, **298**, 2358 (2002).
- 10) R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, Y. Mita, *Nature*, **436**, 238 (2005).
- 11) T. Uemura, K. Kitagawa, S. Horike, T. Kawamura, S. Kitagawa, M. Mizuno, K. Endo, *Chem. Commun.*, 5968 (2005). 表紙に採用.

©2006 The Chemical Society of Japan