



規則性ナノ空間材料 2

金属錯体が魅せる空間科学 夢を現実にする新しい空間材料～多孔性配位高分子

樋口雅一 Masakazu HIGUCHI 北川 進 Susumu KITAGAWA

10数年前に規則的なナノ細孔を有する多孔性配位高分子が気体を出し入れできる多孔性材料であることが見いだされた。この多孔性配位高分子は、金属と有機配位子からなり、自己集合的に高収率・高純度で得られる。短期間に世界の多数の研究者がこの分野に参加し、それらの様々な合成法の展開がなされ、規則的多孔性構造を高い設計性で実現できるようになった。また、既存の多孔性材料にない構造柔軟性はこの材料のユニークな機能であり、化学種のみならず光、電場などの応答性材料として期待されている。

多孔性機能を持つ金属錯体

多孔性材料としては、古くから活性炭・ゼオライト・アルミナ・シリカゲルなど多くのものが知られている。これらのうちのいくつかは、今日の産業界において重要な役割を占め、我々の生活に欠かせない機能材料として認識されている。一方、この20年の新しい多孔性材料に目を向けると、メソポーラスシリカ・カーボンナノチューブ・多孔性配位高分子などの発展が目覚ましい。なかでも、多孔性配位高分子は従来の多孔性材料にはない化学的・物理的特性を示し、高い注目を集めている。ここで、呼称に関して述べておくと、多孔性配位高分子 (Porous Coordination Polymer: PCP) は、金属-有機骨格 (Metal-Organic Framework: MOF) とも呼ばれる。これらの呼称 (PCP/MOF) のもと、世界

の研究室・研究グループは合成した物質に独自の名前を付けている。それらの略称は、CPL, CID, IRMOF, ZIF, MIL, PCN, UMCM などが挙げられ、多くの研究者が新規 PCP/MOF の開発を行っていることがわかる。

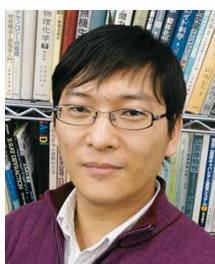
1997年にPCP/MOFは室温でも安定な細孔を有しガス吸着能があるものが合成され¹⁾、規則的なナノ細孔に気体を出し入れできることが証明された。1997年といえば、その年の暮れに京都議定書 (Kyoto Protocol) が採択され、温室効果ガスの排出制限に関して世界規模で約束がなされた年である。また近年では、石油資源の枯渇問題や環境問題の視点から代替クリーンエネルギー、また化学製品の気体原料などとして期待されている水素ガスの貯蔵・輸送の技術革新が望まれている。これらのガスに関する世界的な関心の高まりとPCP/MOF分野の発展にある相関は興味深い。以下では、PCP/MOFの特徴である、1) 様々な合成法と構造・機能多様性、2) 柔らかさからくる応答性、3) 将来性について述べる。

様々な合成法と構造・機能多様性

PCP/MOFの合成は、一般に室温～160℃までの温度で行われ、金属イオンと有機配位子の溶液を混合するだけで自己集合的に高収率・高純度で得られる。加熱法としては、加熱還流合成・水熱合成・マイクロウェーブ合成などがあり、それぞれの方法のみでしか得られないものも合成されている。温度以外の要素では、溶媒種・濃度・反応時間・pHなどがあり、これらの組合せによっては、同じ金属イオンと有機配位子

ひぐち・まさかず

京都大学物質-細胞統合システム拠点 特定助教
〔経歴〕2005年京都大学大学院工学研究科分子工学専攻博士課程単位取得退学。06年博士 (工学) 取得。理化学研究所播磨研究所、東京大学を経て、10年から現職。〔専門〕錯体化学。〔趣味〕鑑賞全般・結婚式スピーチ。〔連絡先〕615-8245 京都市西京区御陵大原 1-36 京大桂ベンチャープラザ北館 203 号
E-mail: higuchim@icems.kyoto-u.ac.jp



きたがわ・すすむ

京都大学物質-細胞統合システム拠点 副拠点長・教授
〔経歴〕1979年京都大学大学院工学研究科博士課程修了。近畿大学理工学部助教授、東京都立大学理学部教授を経て、97年より京都大学大学院工学研究科教授、2007年から現職。〔専門〕錯体化学、配位空間の化学。〔趣味〕気楽なサイクリング。〔連絡先〕615-8510 京都市西京区京都大学大学院工学研究科
E-mail: skitagawa@icems.kyoto-u.ac.jp



でも異なる構造を取ることがある。様々な合成手法によって、この10数年の間に、多様な構造が現れてきた。構造の多様性は、金属イオン種とその価数を合わせて100を超える種類と有機物の種類を考えると、無限に近い数となる。その結果得られる多くのPCP/MOFの機能が報告されている²⁻⁵⁾。これら多様な構造から発現される様々な機能はその応用に大変興味を持たれている。図1には、PCP/MOFの機能である貯蔵・分離・反応場・高分子合成・磁性・触媒・低次元配列・光特性などを概念的に示した。

柔らかさからくる応答性

従来の多孔性材料であるゼオライトや活性炭などが持つ機能として、貯蔵・分離が挙げられる。いずれも、特有のガス貯蔵能やガス分離能などの高い機能が見いだされている。これらの多孔性材料と異なって、PCP/MOFの特筆すべき機能として、柔らかさからくる応答性がある。すなわち、ガス分子の吸脱着によって、結晶性を維持しながら構造が大きく変化する構造柔軟性である。この柔軟性を持つPCP/MOFにおいて、優れた特異的機能が見いだされている⁶⁾。ここでは、

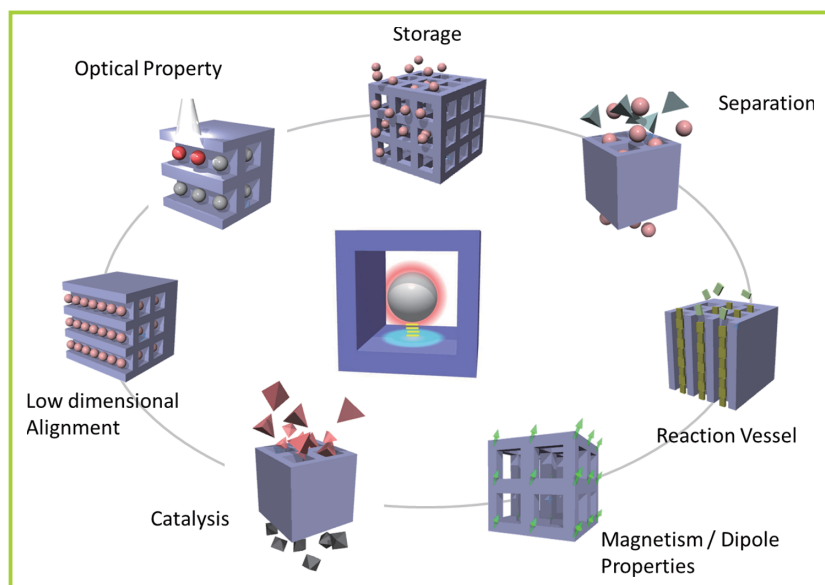


図1 PCP/MOFの多様な機能（貯蔵・分離・反応・磁性・触媒・低次元配列・光特性）

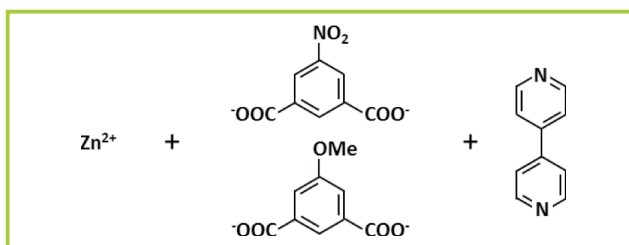


図2 CH_4/CO_2 混合ガスの CO_2 分離能を発現するPCP/MOFの金属と有機配位子

構造柔軟性が発現するユニークな機能として、分離能・選択的吸着能を示す。亜鉛イオン (Zn^{2+})、2,7-ナフタレンジカルボン酸 (H_2ndc) 及び4,4'-ビピリジル (bpy) から2次元レイヤー積層型構造 $[\text{Zn}(\text{ndc})(\text{bpy})]_n$ ができる⁷⁾。この構造体は、ガス吸着前は細孔の存在しない状態であり、 CO_2 圧が上昇するとレイヤー間が押し広げられ、 CO_2 を取り込むことで、吸着能を発現する。また、 CO_2 、 O_2 、 N_2 の混合ガスから CO_2 を選択的に吸着することができ、 CO_2 分離能を有する。この構造体のジカルボン酸を2種類同時に結晶構造に組み込んだ構造類似体によって（図2）、 CH_4/CO_2 混合ガスにおける CO_2 分離が可能であることが見いだされている⁸⁾。このような柔軟性を利用した

分離では、強い酸-塩基相互作用を使わないため、吸着 CO_2 回収時に熱を加える必要がなく、低エネルギー分離プロセスを実現することができる。次に、 O_2 と NO の選択的吸着を可能にしたPCP/MOFを紹介する。2量化TCNQを骨格に持つ $[\text{Zn}(\text{TCNQ-TCNQ})(\text{bpy})]_n$ において、 O_2 と NO のみを吸着することが明らかにされた⁹⁾。図3は、その構造と吸着等温線を示している。この $[\text{Zn}(\text{TCNQ-TCNQ})(\text{bpy})]_n$ は、通常、優先的に吸着されやすいアセチレン、二酸化炭素などは吸着しない。すなわち物理吸着をする従来の多孔性材料では前例のない機能を発現している。酸素吸着現象を分光学的に解析すると、TCNQ骨格と

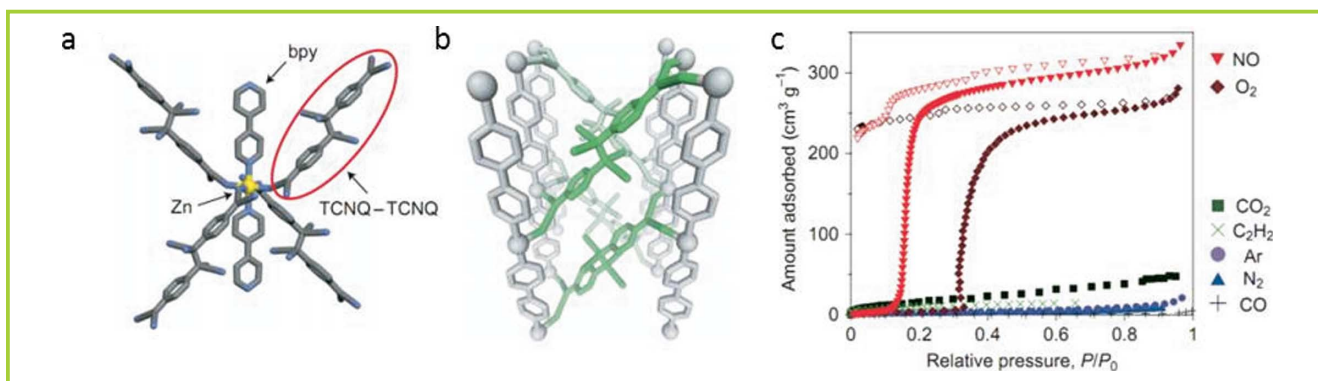


図3 a) [Zn(TCNQ-TCNQ)(bpy)]_n の Zn(II) 周りの結晶構造。b) Zn(II) への bpy 配位 (灰色) と 2 量 TCNQ 配位 (緑色)。c) 種々のガスの吸着等温線。O₂ と NO のみ吸着している。

酸素との間に電荷移動相互作用が形成され、また、酸素吸着前後で粉末回折パターンが変化していることから、構造の変化を伴って吸着していることが明らかとなった。つまり、PCP/MOF ならではの構造柔軟性と電荷移動相互作用できる有機配位子との相乗効果で、特異な吸着選択能を示したことになる。PCP/MOF に特徴的な柔軟骨格について述べたが、上記以外にも柔らかさからくる応答性が特異的機能を発現しているものが多くある^{10, 11)}。今後、斬新な特異的機能を示す PCP/MOF が出現することが期待される。

将来性

PCP/MOF の機能が、多岐にわたっていることは上で述べた。PCP/MOF 自体の研究発展を眺めると、今後の発展が大いに期待できる。近年では、PCP/MOF 同士の複合化、つまりコアシェル構造などによって分離能・選択的吸着能の向上の研究も行われている。一方で、PCP/MOF は他の材料（無機触媒、高分子等）との複合化によってさらなる多機能化が進められ、活躍の場を広げている¹²⁾。無機触媒との複合化では、PCP/MOF 内部のナノ空間に高分散担持された無機触媒の機能が最大限発揮されている。今後さらに、生物への応用をめざした複合化、3 種以上の材料複合化による高次機能化、微小空間でのデバイス展開などが行われ、さらに活躍の場を広げていくであろう。

おわりに

現在、PCP/MOF 分野の国プロジェクトは、アジア・アメリカ・ヨーロッパをはじめとする各国・各エリアで 30 以上あり、活気にあふれている。また、商業化の先駆けとして、2008 年にはドイツの化学会社 BASF から PCP/MOF が Basolite として市販された。筆者らの柔らかい材料は Coordiflex[®] として商標登録され市販化に向けて進められている。PCP/MOF が、新規多孔性材料として既存材料を超える特異な機能・特性を発現し、我々の生活に恩恵のある身近な材料となることを期待している。

- 1) M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, 36, 1725.
- 2) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 2334.
- 3) M. Higuchi, S. Horike, S. Kitagawa, *Supramol. Chem.* **2007**, 19, 75.
- 4) R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2008**, 319, 939.
- 5) G. Férey, G. C. Serre, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1380.
- 6) S. Horike, S. Simomura, S. Kitagawa, *Nature Chem.* **2009**, 1, 695.
- 7) N. Nakagawa, D. Tanaka, S. Horike, S. Shimomura, M. Higuchi, S. Kitagawa, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4258.
- 8) T. Fukushima, S. Horike, Y. Inubushi, K. Nakagawa, Y. Kubota, M. Takata, S. Kitagawa, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 4820.
- 9) S. Shimomura, M. Higuchi, R. Matsuda, K. Yoneda, Y. Hijikata, Y. Kubota, Y. Mita, J. Kim, M. Takata, S. Kitagawa, *Nature Chem.* **2010**, 2, 633.
- 10) S. Kitagawa, S. Noro, T. Nakamura, *Chem. Commun.* **2006**, 701.
- 11) L. J. Murray, M. Dincă, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1294.
- 12) T. Uemura, S. Horike, S. Kitagawa, *Chem. Asian. J.* **2006**, 1/2, 36.

© 2011 The Chemical Society of Japan