

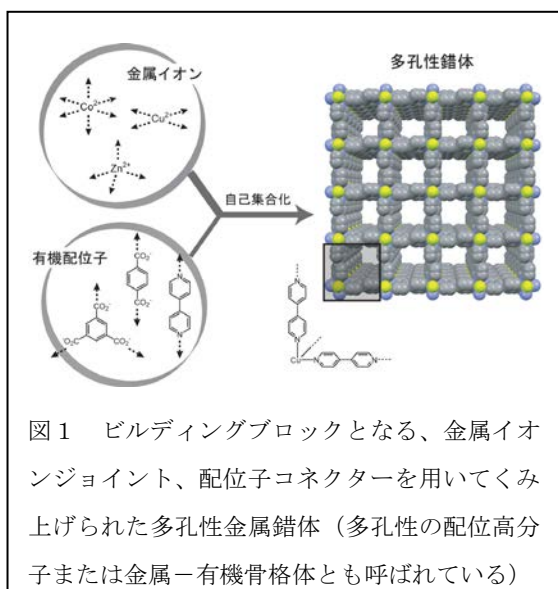
多孔性金属錯体によるメゾスコピック化学

(京大 WPI-iCeMS/ ERATO) 北川 進

Mesoscopic Chemistry by Porous Coordination Polymers
(WPI-iCeMS, Kyoto University/ERATO) Susumu Kitagawa

空間構造の形成および機能を発現する上で配位結合が主要な役割を演ずる空間を「配位空間」と捉え、ナノサイズの空間（ナノ空間）を分子レベルで精密制御する新しい化学の展開を行っている¹⁾。ナノサイズの空間を提供する物質、たとえば活性炭やゼオライト、カーボンナノチューブなどはその微小空間の効果によって機能を発現する事から、基礎科学的、応用的両側面から注目を集めてきた。一方、ナノサイズの空間物質の重要性が益々増してきているにもかかわらず、その細孔を分子レベルで精密合成する技術はこれまで充分ではなかった。この分子組み上げで非常に有用な手法が、「自己集合」、を活用する化学的合成である。我々は、特にこの化学を進める鍵は「配位結合」にあると考えている。配位結合は、共有結合ほど強くはなく、水素結合ほどは弱くはない結合である。構成分子と金属イオンは、この結合を利用してマイルドな条件下で自動的に、多様な構造体に組み上がることができる。これらは多孔性配位高分子（Porous Coordination Polymer (PCP)) または金属-有機骨格体（Metal-Organic Frameworks(MOFs)とも呼ばれる。PCP は優れた構造および機能の設計性、高い比表面積と空隙率を持つため、様々な分野の研究者が短期間で参入し、その科学は爆発的な広がりをもって著しい発展を遂げつつある（年間 2400 以上に及ぶ論文が発表されている²⁾。

図1はビルディングブロックを用いて主要な空間モチーフを組み上げる道筋を示した。金属イオン（コネクター）と多座配位子（リンカー）の溶液を混合することで、無限骨格を持つPCP結晶が合成できる。通常では数ミクロンから数ミリメートルのバルク結晶として得られるが、我々は最近、配位モジュレーション法と呼ばれる結晶核生成および結晶成長の制御法を開発し、ナノメートルから数百ナノメートルサイズの結晶の合成に成功した³⁻⁵⁾。このメゾスコピック領域のPCPを得て、この領域に特徴ある現象、機能が見いだされつつある。この合成技術に加えてナノ空間を、「ポテンシャル傾斜と配置」や「エネルギーの蓄積やフロー」の視点から構築することで、電荷輸送、プロトン輸送などの化学的、物理的に重要な機能を自在に創成することが可能となる。また空間に取り込まれる分子集団の量子効果に基づく物性が見いだされうる⁶⁻⁸⁾。



「配位空間の化学」は全く新しい視点の「空間のナノサイエンス・テクノロジー」であり、これから創出される配位空間物質は、実際、環境、エネルギー、バイオ課題にかかわる気体分子（ H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 , NO_x , SO_x など）を自在

に捕獲、貯蔵、変換、ひいては材料化する基盤技術の創成が期待されている⁹⁻¹⁰⁾。

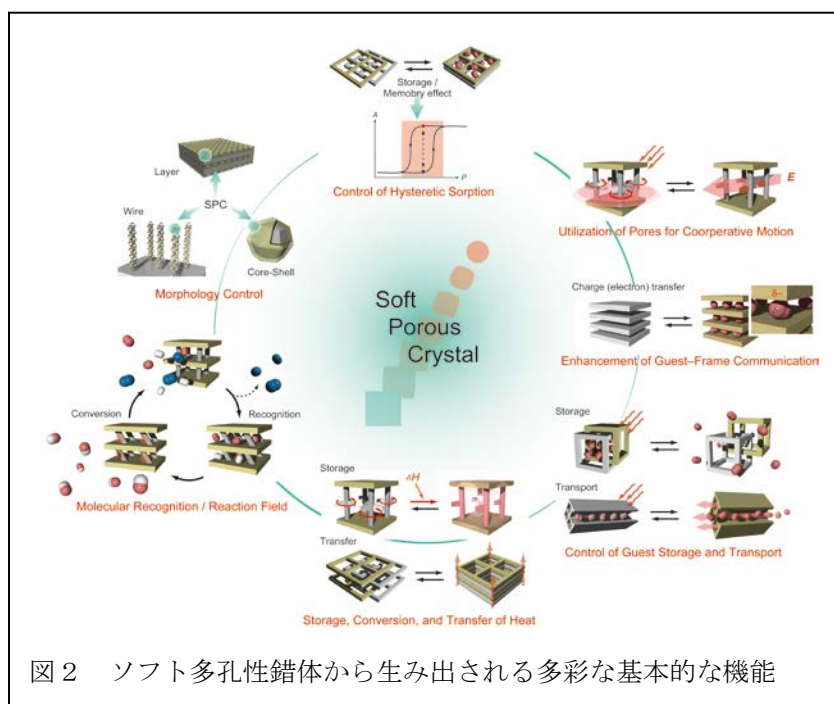


図2 ソフト多孔性錯体から生み出される多彩な基本的な機能

PCPの特徴として、柔らかさからくる応答性が挙げられる。すなわち、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。気体分離材料として、ゼオライトや活性炭のような既存の多孔性材料は、細孔サイズや形によって気体分子の選択的吸着を達成している。したがって、サイズの大きさがほとんど変わらない気体の分離は困難となる。これらの

サイズの近い気体の選択的吸着には、特定の気体に対して「あたかも人の手でつかむような」多点認識能があれば、たとえ弱い相互作用でも選択的に特定の気体分子をとらえることが可能となる。PCPは、このような対象分子に合わせてとらえる構造の柔らかさを有し、且つゲスト分子との相互作用を制御できる物質群である。これをソフトな多孔性結晶 (Soft Porous Crystal, SPC) と名付けた¹¹⁾。図2にはこの材料が生み出す新しい機能についてまとめた。SPCは従来にない選択吸着、分離能を実現することができる (C_2H_2/CO_2 ⁹⁾、排ガスから CO_2 、 NO/O_2 ¹⁰⁾ 等)。このSPCはまた、結晶サイズや形状の制御も自在にできるため多様な応用も期待されている。

多孔性金属錯体の細孔には新しい科学が非常に多く存在する、“ナノ空間場”であり、私たちは小分子のみならず高分子の関わる物性¹²⁾、光応答および光制御¹³⁻¹⁵⁾、イオン輸送、伝導^{8,16)}など多様な機能を生み出している。最近、ナノ～メゾ～マクロの領域に渡り階層性構造を持つPCP複合体の合成法 (Coordination replication 法) の開発に成功し、¹⁷⁾ このサイエンスは益々広がりつつある。

文献

- 1) S. Kitagawa and R. Matsuda, *Coord. Chem. Reviews*, **2007**, 251, 1 (Special Issue of Coordination Space).
- 2) S. Kitagawa, et al., *Angew. Chem. Int. Ed. (Review)*, **2004**, 43, 2334. 3) T. Tsuruoka, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4739. 4) A. Umemura, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 15506. 5) D. Tanaka, et al., *Nature Chem.* **2010**, 2, 410. 6) R. Kitaura, et al., *Science*, **2002**, 298, 2358. 7) S. Kitagawa, *Nature*, **2006**, 441, 584. 8) S. Bureekaew, et al., *Nature Mater.*, **2009**, 8, 831. 9) R. Matsuda, et al., *Nature*, **2005**, 436, 238. 10) S. Shimomura, et al., *Nature Chem.* **2010**, 2, 633. 11) S. Horike et al., *Nature Chem. (Review)*, **2009**, 1, 695. 12) T. Uemura, et al., *Nature Comm.* **2010**, 1, 83. 13) H. Sato, et al., *Nature Mater.* **2010**, 9, 661. 14) Y. Takashima, et al., *Nature Comm.* **2011**, 168, 1. 15) N. Yanai, et al., *Nature Mater.* **2011**, 10, 787. 16) S. Horike, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 7612. 17) J. Reboul, et al., *Nat. Mater.* **2012**, 11, 717.