

空間には新しいサイエンスがある!

# 多様な機能を発現する 多孔性材料のデザインと合成

アメリカの文献情報会社トムソン・ロイターが、ノーベル化学賞の有力候補として、京都大学の北川進教授の名前を挙げた。2010年の受賞はならなかったが、多孔性材料の新たな地平を開く研究は、エネルギー、環境、資源などの分野に革新的な影響をもたらす可能性を秘めている。

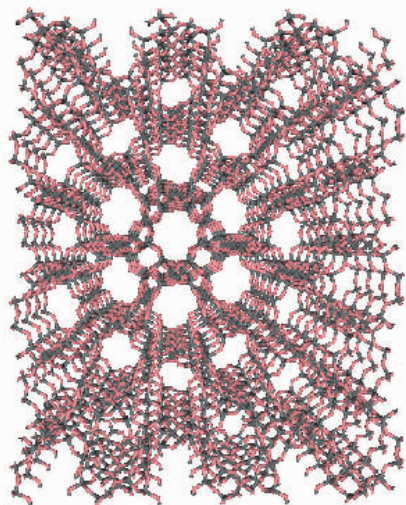
## “空間を持つ材料をつくる化学”とは?

### 無数に空いた孔に 分子が入り込んで吸着する

「空間」とは、「何もなく、空いているところ」という意味だ。だからといって何の役にも立たないわけではない。何もなければこそ、空間はさまざまなものを取り入れ、機能する可能性を秘めている。実際に人類は古くから、空間を秘めた物質＝多孔性材料を生活のなかで利用してきた。代表例の1つがゼオライト(\*)だ。

#### \*ゼオライト

鉱石の一種。沸石ともいう。ケイ素とアルミニウムと酸素が網の目のようにつながり、分子レベルの孔が無数に空いた結晶構造を持つ(下図参照)。加熱、減圧すると、含まれていた水が蒸発して沸き上がるように見えることから、ギリシャ語で $zeo$ (沸騰する)と $lithos$ (石)を合わせて「zeolite」と名づけられた。水分子や気体分子を効率よく分離するための吸着剤などとして使われている。



ゼオライトが吸着剤として使われる理由は、その構造にある。外見はありふれた石や砂のようだが、分子レベルで見ると、小さな孔(細孔)が無数にある。こうしたスポンジのような構造を持つ材料物質を多孔性材料とよぶ。そして、スポンジがたくさんの水を吸うように、多孔性材料には水分子や気体分子を吸着する機能が備わっている。私たちはこうした機能を利用して、臭いのモトとなる分子を吸着させて臭いを防いだり、空気中の水分子を吸着して湿気を抑えたりしているのだ。

水分子や気体分子の吸着は、分子と物質の表面とが互いに引き合う相互作用のために起こる。2つの表面に分子が挟まれれば、相互作用は強くなる。4つの表面なら、さらに強くなる。だから無数に孔の空いた構造を持つ多孔性材料は、高い吸着機能を持つのだ。

ゼオライト以外に、私たちにとって最も身近な多孔性材料が炭(活性炭)だ。炭に消臭効果があることはよく知られている。それは、炭がゼオライトと同じように無数の孔が空いた構造をしていて、臭いのモトとなる気体分子を吸着するからなのだ。

そもそも、人類の多孔性材料利用の歴史は炭から始まった。約3600年前の古代エジプトでは、傷の腐敗臭などを除去するために炭を使っていた。その後、色素が吸着するため液体の脱色に有効であることが発見され、砂糖の脱色、防毒マスクなどさまざまな用途へと利用され、現在に至っている。

ゼオライトの歴史は炭よりも新しい。18世紀に天然のゼオライトがスウェーデンの鉱物学者によって初めて発見されて以降、孔の大きさや性質の異なるゼオライトが次々に見つかり、いろいろ形で利用されてきた。そして、1940年、人工的にゼオライトを合成

する製造法が発見されると、機能や構造に関する研究が飛躍的に進む。

孔に入る分子の種類は、双方のサイズによって決まる。分子のサイズが孔のサイズにフィットしているほど、吸着力が高まるからだ。この性質を利用して、孔のサイズを均一にそろえ、狙った分子だけを吸着させる技術が進んだ。さらに、吸着した分子とゼオライトの表面との間で起こる化学反応にも着目。こうした機能を組み合わせることで、水や土壌から有害物質を除去したり、メタノールからガソリンを合成させたりと、利用の幅が広がっていった。

そして近年、活性炭やゼオライト以上に大きな可能性を秘めた画期的な多孔性材料が開発され、注目を集めている。生みの親は、京都大学の北川進教授だ。

### 有機物を含む金属錯体は 壊れやすいという常識

北川教授は、もともとゼオライトなどの多孔性材料を研究テーマとしていたわけではない。専門は金属錯体(\*\*)を主役とした錯体化学だ。

#### \*\*金属錯体

金属イオンを中心とし、周囲に非金属原子(配位子)が結合した構造を持つ化合物。触媒などとして広く用いられる。金属や配位子の種類を変えたり、配位子の数や構造を変えることで、さまざまな性質を持った金属錯体を生み出せる。

北川教授は、特に金属錯体の立体構造に興味を持って研究を進めてきた。金属原子を中心に、何個の配位子を、どのように結合すると特徴的な性質が得られるのか。基

本単位となる構造の研究を進め、さまざまな金属錯体材料を開発していくうちに、基本単位となる構造だけでなく、それらがつながった全体の構造に注目するようになった。

「以前は、全体の構造を確かめる手段がありませんでしたが、X線構造解析の技術が進んだことで可能になったのです。すると、有機分子を配位子(有機配位子)とするある金属錯体が、きれいなハニカム構造をしていることがわかりました。無限につながった構造の美しさに感動しましたね」

こうした構造には、ゼオライトのような無数の孔がある。ならば、ゼオライトと同様の機能を持った、新しい多孔性材料として使えるのではないか——そうした可能性が指摘されたが、大きなハードルがあった。構造を維持するのが難しかったのだ。

「金属錯体の合成は、溶媒の中で行われます。有機配位子を持つ金属錯体は、できたときは、きらきら光る宝石のような結晶面を持ち、無数に孔の空いた構造をしています。しかし、その孔には合成に用いた溶媒

の分子が詰まっている。その分子が孔から抜けると、途端に金属錯体がポロポロと崩れてしまうのです。これでは使い物にならない——そんな理解が一般的でしたし、私自身もそう考えていました」

### 常識を破る発見に 世界が戸惑い、やがて賞賛した

ブレイクスルーのきっかけとなったのが、大阪ガス(株)との共同研究だった。新しく合成した金属錯体の機能をテストし続けていた担当者から、ある金属錯体が気体を吸うという報告が寄せられた。

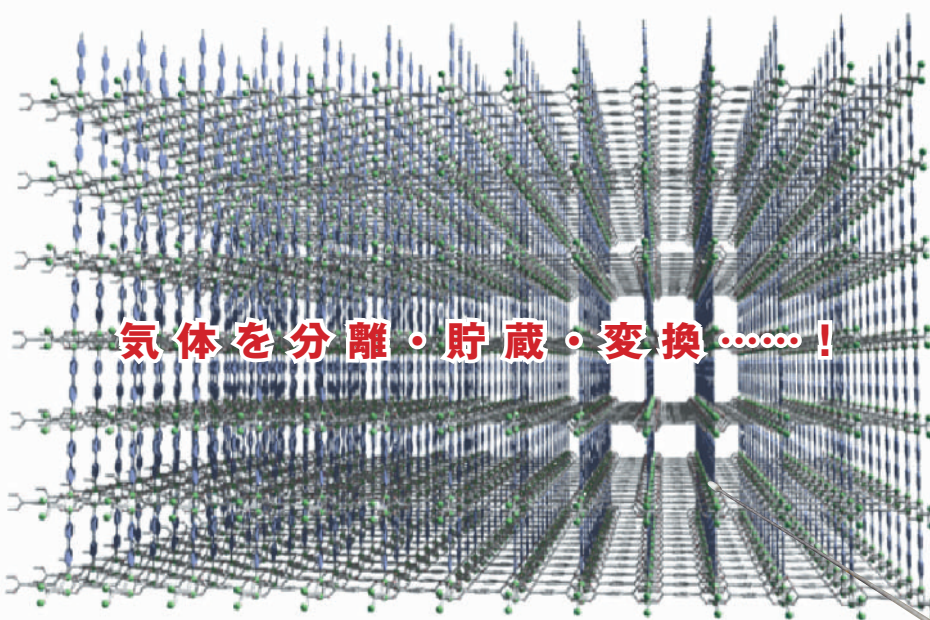
「半信半疑で確かめると、たしかに気体を吸うのです。理由は構造にありました。この金属錯体は板と板がしっかりと噛み合い、その隙間に孔が空いている構造をしていたため、合成用の溶媒を除いても構造が崩れずに孔が残され、気体が吸着されたのです」

研究の結果、この金属錯体は、室温でもメタン、酸素、窒素などの気体を吸着する機能を持つことが確かめられた。従来の有機

配位子を持つ金属錯体では実現できなかった、画期的な機能だ。勇んで論文にまとめ、1997年に世に発表したが、反応は芳しいものではなかった。

「有機物を含む金属錯体が安定した構造を持つはずがないと決めつけられ、研究内容を信じてもらえないのです。ある国際会議では、発表が終わった瞬間、信頼性を疑う意見を次々と浴びせられました。翌日の朝食の席でも、『お前はうそつきだ』としつこくからまれ、閉口しましたね(笑)」

しばらくは苦難の日々が続いたが、やがて他の研究者から同様の金属錯体を発見したとの報告が相次ぐと、画期的な多孔性材料として世界各国の研究者が争うように研究を始めた。それとともに、先駆者である北川教授の研究への評価も急速に高まっていく。ノーベル賞予測で有名なアメリカの文献情報会社トムソン・ロイターが、化学賞の有力候補に北川教授の名を挙げたことから、世界に与えたインパクトの大きさがうかがえる。



**気体を分離・貯蔵・変換……!**

北川教授が合成した、気体を吸う金属イオンと有機化合物のフレーム構造。無数にある孔に分子が吸着するのはゼオライトや活性炭など、従来の多孔性材料と同じだが、有機物を含みながらこうした構造を維持することに意味がある。

空間には新しい  
サイエンスが  
あるのです!



#### 研究総括

#### 北川 進 きたがわ・すすむ

1979年京都大学大学院工学研究科石油化学専攻博士課程修了。近畿大学理工学部助教授、東京都立大学理学部化学教室無機化学第一講座教授などを経て、京都大学大学院工学研究科合成・生物化学専攻教授(現在も兼職)、2007年10月より京都大学物質-細胞統合システム拠点副拠点長。1997年、新しい多孔性材料(多孔性配位高分子)の細孔中に気体を大量に取り込めることを世界で初めて立証。07年よりERATO「北川統合細孔プロジェクト」研究総括。

空間には新しいサイエンスがある!

多様な機能を発現する多孔性材料のデザインと合成

# “気体の錬金術”を可能にする多孔性配位高分子

## あたかも錬金術のように 空気や水から気体を取り出せる!?

世界が認める成果を挙げた北川教授は、自らが発見した金属錯体を多孔性配位高分子(PCP)(\*\*\*))と名づけ、さまざまな角度から研究を進めていった。

### \*\*\* 多孔性配位高分子

(PCP: Porous Coordination Polymer)  
有機配位子と金属イオンからなり、分子レベルの無数の孔を持つ多孔性金属錯体。金属イオンや有機配位子の種類を変えて、孔のサイズを変えたり、さまざまな機能を持たせたりできることから、従来の活性炭やゼオライトに代わる新たな多孔性材料として期待されている。金属-有機骨格体(MOF: Metal Organic Framework)ともよばれる。

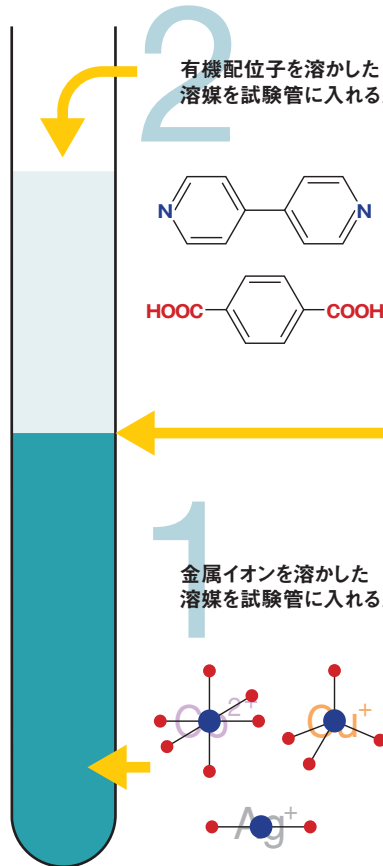
やがてははっきりと見えてきたのは、PCPの持つ大きな可能性だった。

「ゼオライトでも、孔のサイズを変えたり、さまざまな機能を加えたりする試みは行われてきました。しかし、ケイ素とアルミニウムと酸素という基本の骨格は変えられませんから限界があります。その点、PCPはさまざまな金属イオンや有機物への置き換えができるため、可能性が飛躍的に広がります。また、従来の金属錯体の研究の積み重ねを生かして、さまざまな機能を加えることもできます。任意の気体を自在に分離、貯蔵、変換する“気体の錬金術”も夢ではありません」

酸素、二酸化炭素、窒素、メタン、水素といった気体は、エネルギー、環境、資源、生命、宇宙など、あらゆる分野に関わる重要な物質だ。しかし、常温で気体であるために扱いにくく、高圧や極低温といった特殊な条件でなければ制御できない。たとえば、次世代エネルギーとして期待される水素も、効果的に取り出し、貯蔵する方法の開発が、実用化に向けた課題となっている。

PCPの研究が進み、低エネルギーで気体を自在に操作する技術が確立すれば、あたかも錬金術のように空気や水から必要な気体だけを取り出し、貯蔵することも夢ではない。実現すれば、日本のように資源に乏

## 多孔性配位高分子の合成



しい国にとっては、とりわけ重要な意味を持つ。

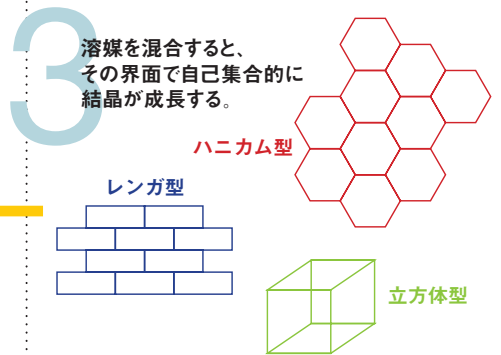
「現在の日本は、石油、天然ガスなどの資源のほとんどを外国から輸入しなくてはなりません。しかし、たとえば空気中の二酸化炭素を自在に操作し、炭素資源として利用できるようになれば、輸入しなくてもすみます。海の底深く眠っているメタンハイドレードから、メタンを自在に取り出すこともできます。もちろん、影響は日本に限ったことではありません。PCPは、石油や天然ガスなどの資源の枯渇という地球規模の問題を解決する可能性を秘めているのです」

### 光を当てることで 気体の吸着をコントロール

現在、北川教授のPCP研究の中心とな

っているのが、2007年に始まったERATO「北川統合細孔プロジェクト」だ。そこでは、PCPの持つ“柔軟性”という特色をキーに、さまざまなPCPを合成し(下図参照)、研究が進められている。

「有機物を配位子とするPCPは、多孔性材料に欠かせない規則的な構造を保ちながら、無機物にはない柔軟性も備えています。さらに、金属錯体の研究の成果を加え



試験管の下方の青系の色の部分には金属イオン、上方の透明な部分には有機配位子が溶けており、その界面に多孔性金属錯体が合成される。

ることで、PCPにより柔軟な機能を与えられるのです」

そうした試みの1つとして、プロジェクト内の多機能細孔グループで取り組んでい

るのが、応答型細孔(\*\*\*\*)に関する研究だ。

#### \*\*\*\*応答型細孔

周囲の環境や外的刺激に応答して、構造や性質が変化する細孔。これを利用して、意図的に環境を変化させて、任意の分子の吸着や脱着などを制御する研究が進められている。

プロジェクトではすでに、グループリーダーを務める京都大学の松田亮太郎 特任准教授らによって、光応答性多孔性配位高分子の合成に成功している。

「気体の分離は、一般に分子サイズと沸点の違いを利用して行われます。しかし、たとえば酸素とアルゴンはサイズも沸点も似ているため、分離は非常に難しいとされています。私たちの研究では、ナイトレンとよばれる物質をPCPの細孔表面に導入し、紫外光を照射することで、酸素だけを吸着させることができました(右図参照)」

細孔の表面を設計し、光によって酸素の吸着を制御するとは、まさしく“気体の錬金術”という表現がふさわしい。プロジェクトでは、光以外にも電場や磁場がスイッチの役割を果たす応答型細孔や、気体分子に応答して構造が変化するゲスト相互作用型細孔など、さまざまな機能を持ったPCPを開発しているほか、異なった機能を1つの結晶や粒子に統合させた「融合細孔」の研究などにも取り組んでいる。

#### 「無用之用」を胸に刻みサイエンスの発展への貢献を

光応答性多孔性配位高分子の合成は、酸素の分離の成功がもたらす産業的な重要性ばかりではなく、光による吸着現象の制御に成功したという点で、学問的にも大きな価値がある。このようなサイエンスの発展こそが、PCP研究で北川教授が最も重きを置いている点である。

「PCPの発見によって、従来の多孔性材料の研究と金属錯体の研究とが結びつき、さまざまな成果が生まれています。一方で、なぜPCPは有機物を含みながら規則的な構造を保つことができるのかなど、これから解明していくべき基本的な課題も残されています。空間には新しいサイエンスがあるんですよ」

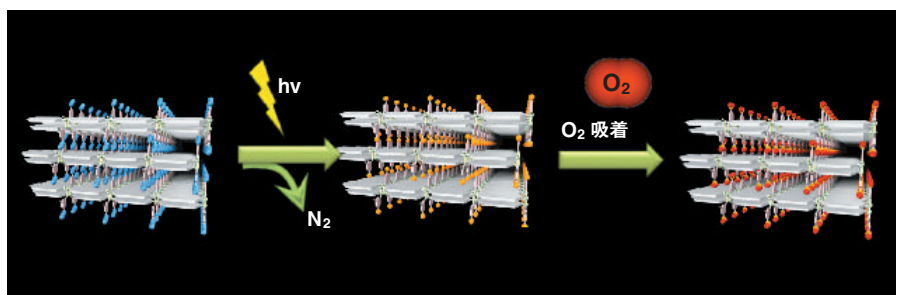
こうしたサイエンスに重きをおく方向は、PCP研究の世界的な傾向とは異なってい



多能性細孔グループ  
グループリーダー  
松田亮太郎  
まつだ・りょうたろう

### 光応答性多孔性配位高分子の合成

極めて反応性が高いナイトレンを、アジド( $N_3$ )分子でキャップし、冬眠状態にしてPCP表面に導入。その後、紫外光を照射してキャップの $N_3$ を窒素分子( $N_2$ )として取り除くことで、高活性な化学種であるナイトレンを持ったPCP(中央)の作製に成功した。また、活性化したPCPが酸素を吸着することも確かめた。これにより、望みのタイミングで高い吸着能力を発揮するPCPができたのだ。



る。他国ではむしろ、すでに開発に成功しているメタン吸蔵などに特化して、PCPの実用化を目指す動きが主流となっているのだ。北川教授は、実用化の重要性を認めつつも、今はサイエンスにもこだわるべきだと考えている。

「たとえば、室温で水素を吸蔵できるPCPを開発できれば、電気自動車の発展や普及につながり、大きなイノベーションを起こせるでしょう。しかし、メタン吸蔵の実用化だけに取り組んでいては、そちらへの道は開かれませんが、PCPによって開かれた空間のサイエンスを追求し、しっかりと固めていくことで、水素吸蔵をはじめ、“気体の錬金術”のさまざまな可能性が開けてきます。幸いにも日本には、先輩たちが築き上げてきた、

サイエンスを大切にする風土があります。私もそれを受け継いでいきたいですね」

紀元前4世紀の中国の偉大な思想家・荘子の残した、「無用之用」という言葉がある。「人は皆、有用の用を知るも、無用の用を知る事なきなり」。明らかに役立つことばかりを優先する姿勢を戒め、ムダに思えることの中に潜在価値にこそ目を向けるべきだという教えは、北川教授の学生の頃からの座右の銘だ。

「空間」は原子、分子の隙間として「何もない無用のものとして軽視されてきた」という北川教授。今、空間という機能をしっかりと見つめ、目先の利益よりも地球の遠い未来を見すえて進む頼しい姿を、荘子も雲の上から見守っていることだろう。■