

《 解 説 》

多孔性金属錯体の現状

田中大輔, 北川 進

京都大学大学院工学研究科 合成・生物化学専攻 機能化学研究室

金属イオンと架橋配位子が形成する結晶性固体のフレームワーク中に細孔が存在する「多孔性金属錯体」は、ゼオライトや活性炭などの古くからよく知られている多孔性物質とは異なった特性を有しており、錯体化学者のみならず幅広い分野の研究者から近年高い注目を集めている。特に、多孔性金属錯体特有の三つの特性（高い規則性と空隙率、細孔表面の修飾性、構造柔軟性）は、この物質群を際だって特徴付けるものである。本解説はこの三つの特徴を軸に多孔性金属錯体の研究の現状を紹介する。

1. はじめに

金属イオンと有機配位子の複合体である金属錯体は、無機化合物の元素の多様性と有機化合物の優れた分子性、設計性が相乗的に組み合わせられたユニークな特性を持つために、非常に古くから興味を持たれ、研究されている物質群である。特に近年は、有機配位子と無機イオンの幾何学的、電子的な特性を利用して集合構造を制御する超分子化学的手法の発達に伴って、ナノレベルで設計された金属錯体の空間的、電子的機能に由来する新材料の研究が主流となりつつある。その中でも、金属イオンと架橋配位子が形成する結晶性固体のフレームワーク中に細孔が存在する「多孔性金属錯体」は、ゼオライトや活性炭などの古くからよく知られている多孔性物質とは異なった特性を有しており、錯体化学者のみならず幅広い分野の研究者から近年高い注目を集めている（図1）¹⁾。

他の多孔性物質には見られない多孔性金属錯体独自の特徴は以下の三つにまとめることができる。

高い結晶性と空隙率を併せ持つ

細孔表面の特性を自由に設計することができる
分子の吸脱着に伴ってその結晶構造を大きく変化させることができる

これらの性質は、多孔性金属錯体を他の多孔性物質と比較したときに際立って特徴付けるものであり、多孔性物質としての多孔性金属錯体の研究はこれらの特性を利用する形で進められている。本解説ではこれら三つの特徴を通して、多孔性金属錯体とはどのような物質なのか、またどのような機能が明らかとされているのかを、我々の研究成果を中心に俯瞰する。

2. 多孔性金属錯体の高い結晶性と空隙率

多孔性金属錯体のフレームワークは、金属イオンと有機配位子の配位結合によって形成される。これは共有結合やイオン結合などに比べると弱い相互作用で、共有結合の解離生成などとは異なり可逆に進行するものが多い。そのため、金属イオンの配位形態と架橋配位子の幾何学的な構造が決まれば、自己集合的に均一なマイクロ孔を有する結晶構造が形成される。また、その構造は有機物一分子が壁となって細孔を仕切っているため無駄が無く、重量あたりの細孔表面積が既存の多孔体に比べて飛躍的に大きくなる可能性がある。現時点で細孔表面積が最も大きい多孔性金属錯体は2005年にFéreyグループが報告したMIL-101と呼ばれる物質で、その面積は5900 m² g⁻¹と代表的な多孔性物質である活性炭のそれを

受理日：2006年12月25日

〒615-8530 京都市西京区京都大学桂
京都大学大学院工学研究科 合成・生物化学専攻 機能化学研究室

e-mail: tanaka@sbchem.kyoto-u.ac.jp

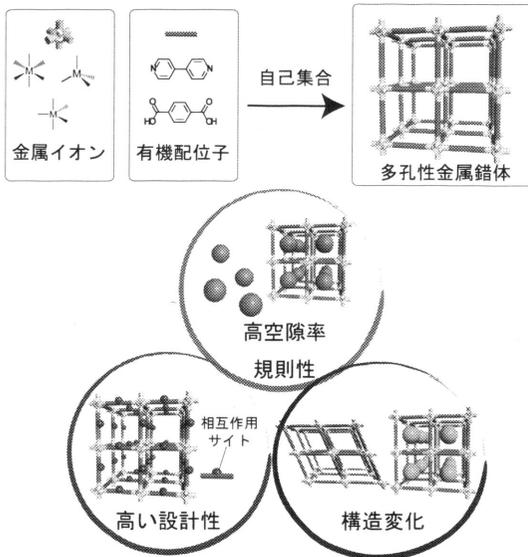


図1 多孔性金属錯体の特徴

大きく凌ぐものであった²⁾。

これらの特徴は、ガス分子を大量かつ安定に貯蔵する吸着材として利用する際に有用となってくる。1997年、筆者らは世界ではじめて細孔内にゲストが存在しない状態でも安定に構造を維持し、かつ窒素、酸素、メタンを可逆的に吸脱着する多孔性金属錯体を合成、構造決定した³⁾。当時、天然ガスの貯蔵、運搬技術がエネルギー問題解決のキーテクノロジーの一つとして脚光を浴びており、我々の研究を皮切りに世界中で多孔性金属錯体のガス吸着能に関する研究がおこなわれることとなった。我々はその後の研究から、2000年にCu(II)イオンと4,4'-ピピリジン (bpy) で構成される2次元シートがSiF₆⁻で連結されたジャングルジム型構造を持つ多孔性金属錯体 [CuSiF₆(bpy)]_n を報告し (図2)、この錯体の細孔サイズがメタンを充填する上で非常に適したものであり、高いメタン吸蔵能が発現することを明らかとし、多孔性金属錯体の貯蔵材への応用に関する研究に大きなインパクトを与えた⁴⁾。

実際、我々の一連のメタン吸蔵に関する報告以降、多孔性金属錯体のガス貯蔵材への応用は急速に現実味を帯び、現在ではよりクリーンなエネルギーである燃料電池の水素貯蔵材への実用化を目指し、世界中で盛んに基礎研究が行われている⁵⁾。ここでも多孔性金属錯体の高い均一性と空隙率に由来する優れ

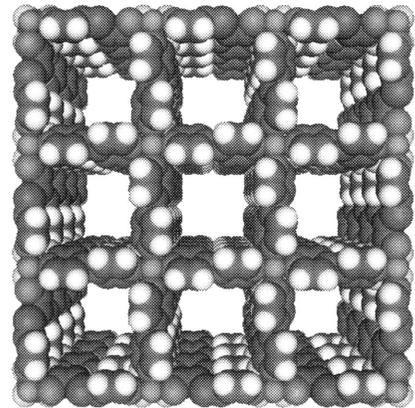


図2 多孔性金属錯体 [CuSiF₆(bpy)]_n の結晶構造

た水素吸蔵特性が、特に低温領域において報告されている。ドイツ最大の化学会社BASFは電気化学的手法で多孔性金属錯体の大量合成にも成功しており⁶⁾、貯蔵材として多孔性金属錯体が実用化されるのはそれ程遠い将来の話では無いかもしれない。

3. 細孔表面の高い自由度と設計性

多孔性金属錯体のフレームワークは金属イオンと架橋有機配位子から形成される。構成要素であるこれらの分子を適切に細孔表面に存在させることで、配位不飽和な金属イオンサイトや有機物の各種置換基に由来する酸・塩基点を高密度かつ規則的に導入することができる。このように表面修飾された多孔性金属錯体は、分子の選択的な取り込みや触媒活性などの機能を持つことも報告されており、分離材や不均一触媒などへの応用も検討されている。

例えば、Cd(II)と2-スルフォニルテレフタル酸 (2-stp)、トリエチレンジアミン (ted) からなる多孔性金属錯体 [Cd₂Na₂(2-stp)₂(ted)]_n は、合成時にNa⁺を加えることで、2-stpのスルフォニル基がNa⁺を補足して、細孔表面に非常に高密度にナトリウムイオンを導入することができる (図3)。このNa⁺サイトは酸点として働き、アセトンを探プローブとしたNMRの測定からこの錯体がHXゼオライトと同程度の酸性度を有していることが示された⁷⁾。

また、一般に各種多孔性物質に酸点を導入する際には金属イオンが用いられ、有機物は酸点構築に不向きとされてきた。しかしながら近年の理論化学や分子認識化学の研究から、電子吸引性基のついた一

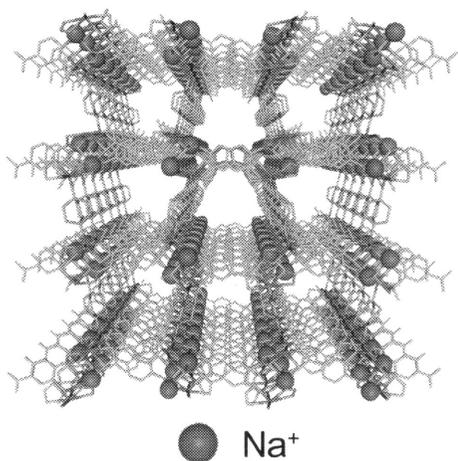


図3 Na+イオンが露出した[Cd₂Na₂(2-stp)₂(ted)]_nの細孔表面

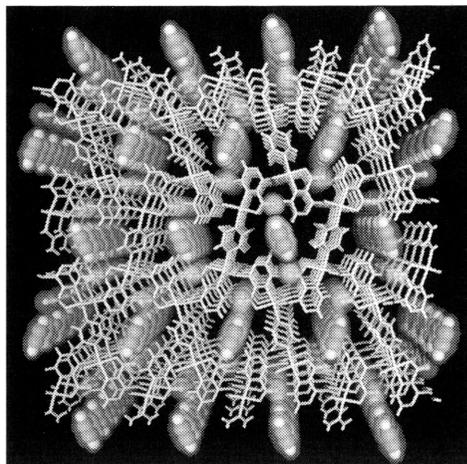


図5 CPL-1に取り込まれたアセチレンガスの構造

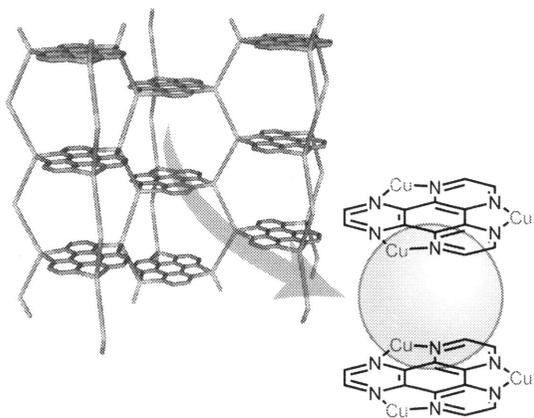


図4 [Cu(I)₃(CN)₃{HAT(CN)₃(OEt)₃}]_nの細孔構造

部の有機π電子系が有用な酸点として働くことが提唱され始めている。筆者らは電子欠乏型のπ系であるヘキサアザトリフェニレン（HAT）誘導体と、Cu(I)の反応から、細孔表面にHATのπ平面が露出した[Cu(I)₃(CN)₃{HAT(CN)₃(OEt)₃}]_nを合成した(図4)。この多孔性金属錯体はHATのπ平面由来の酸点を有しており、細孔サイズに適合しなおかつ塩基点を持つゲスト分子のみを選択的に吸着した⁸⁾。このように有機物を酸点として用いることは、有機配位子が細孔表面の大半を占める多孔性金属錯体に酸点を導入するうえで有効なアプローチであるといえる。また、この多孔性金属錯体は結晶化の際に特異なモルホロジーを形成することも見出し、

結晶の形と多孔性金属錯体の機能の相関という、この分野では未開拓のアプローチに関しても提案している⁹⁾。

一方で、細孔表面に塩基点を持つ多孔性金属錯体もユニークな吸着特性が期待される。特に、筆者らがCPL (Coordination Pillared Layer structure) シリーズと呼んでいる一連の化合物は [Cu₂(pzdc)₂L]_n (pzdc = ピラジン-2,3-ジカルボン酸 L = 架橋配位子) の組成を持ち、細孔表面にpzdcのカルボニル基由来の塩基点が規則的かつ高密度に導入されている。その中でもL = ピラジンのCPL-1は4×6 Å²の1次元細孔を有し、室温で二酸化炭素及びアセチレンガスの吸着実験をそれぞれ行くと、アセチレンに対して高い選択的吸着挙動を示す。アセチレンと二酸化炭素はサイズ、沸点ともに同程度であるが、アセチレンは酸性のプロトンを有している。このことからCPL-1のアセチレンに対する強い親和性は、このプロトンとCPL-1の塩基点に由来するものであることが予想された。これを結晶構造から明らかとするために、放射光を用いた高輝度X線回折データを基にMEM/Rietveld法によるCPL-1のアセチレン吸着状態における構造解析を行った。この解析より得られた結晶構造から、アセチレン分子はそのプロトンがCPL-1の塩基性酸素原子に強く補足され、非常に高密度に細孔中に吸着していることが明らかとなった(図5)。アセチレンは室温で2気圧以上に加圧すると分解爆発を起こすことが知られているが、細孔中の塩基点に強くトラップされたアセチレンは、爆

発限界の実に200倍もの濃度で濃縮されても安定に存在していた¹⁰⁾。このように高密度に吸着質を補足し安定化できるのは、規則的かつ高密度に相互作用点を導入できる多孔性金属錯体特有の機能であるといえる。

これら酸・塩基点を導入した多孔性金属錯体に関しては、選択的吸着に由来する分離材としての研究がされる一方で、その触媒活性についても盛んに研究が行われている。たとえば、CPLの架橋配位に4,4'-ピピリジンを用いたCPL-2ではその塩基点が活性点となり、細孔中でアセチレン誘導体の重合反応が進行する¹¹⁾。また、構成要素にキラルな配位子を用いることでゼオライトなどに比べて比較的容易にキラル細孔を合成できるため、エナンチオ選択的な触媒反応に関する研究も盛んに行われている¹²⁾。その他にも、通常は触媒活性を示さないアミド基を多孔性金属錯体の細孔中に導入することで、塩基性触媒により進行するクネーペナーゲル反応が高効率で進行するなど¹³⁾、多孔性金属錯体のナノ空間中での触媒反応は均一系の触媒とは異なった活性を示すことも明らかになってきており、今後の発展が期待される。

4. 構造柔軟性に由来する特殊な機能

多孔性金属錯体の合成は水や有機溶媒などの各種溶媒中で行われる。そのため合成直後の多孔性金属錯体の細孔内には、ゲスト分子として合成溶媒が充填された形で安定構造が形成されている。細孔を活用するには、このゲスト分子を取り除かなければならないのだが、多孔性金属錯体を構成している相互作用は比較的弱い配位結合や有機分子間に働く弱い相互作用のために、ゲストを取り除く操作（減圧、加熱など）で構造が崩壊してしまうことが多々ある。筆者らはこの操作で構造が崩壊する多孔性金属錯体を第一世代型、安定な空間構造を保ち、それが利用できる物質を第二世代型と分類した¹⁴⁾。初期の多孔性金属錯体の研究では、いかにして安定な第二世代型の物質を合成するかが大きな問題であったが、ピラードレイヤー形の3次元フレームワークを用いる設計指針や、ノードとなる金属イオン部分に単核の金属イオンではなく金属クラスターを用いるなどといった手法が一般的になるにしたがって、比較的容易に第二世代型の多孔性金属錯体が合成できるように

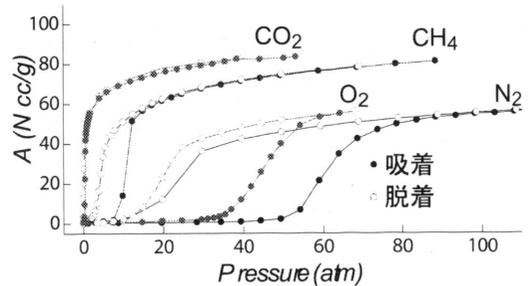
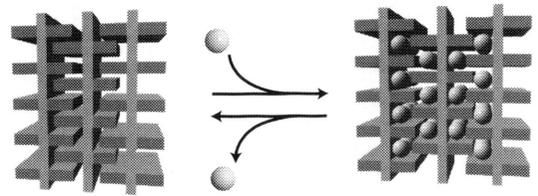


図6 $[\text{Cu}(\text{dhdc})(\text{bpy})]_n$ の構造変化の模式図(上図)と吸着等温線(下図)

なって来ており、中には500℃以上まで安定な化合物も報告されている¹⁵⁾。

一方で、多孔性金属錯体の中には、ゲストの吸着でその結晶構造が可逆的に変化するものが存在することが明らかとなってきている。これは、多孔性金属錯体の構造の不安定さを逆手に取った特性であり、このような動的な構造を持つ吸着材は、ゼオライトのようにかたい構造を持つ吸着材とは質的に異なる吸着挙動を示すことが期待される。筆者らはこれら構造柔軟性を示す多孔性金属錯体を第三世代型と分類し¹⁴⁾、さらにこの錯体骨格をくみ上げる方法についても提案した^{11,16)}。現在この第三世代型の多孔性金属錯体は、無機物や有機物では実現できない金属錯体ならではの新機能物質として注目を集め研究が展開されつつある。

その一つの例として、筆者らはCu(II)と2,5-ジヒドロキシ安息香酸(Hdhbc)、bpyから合成される多孔性金属錯体 $[\text{Cu}(\text{dhdc})(\text{bpy})]_n$ を報告している¹⁷⁾。この金属錯体は各コンポーネントが形成する2次元レイヤーからdhbcの芳香環が突き出した構造を構成要素とし、隣り合うレイヤー間が芳香環の π スタックによって連結された構造を有している。この構造体は弱い分子間相互作用の一種である π スタックで構成されているため、ゲストの吸脱着に伴って柔軟にその細孔構造を変化させ、ゲストを取り除いた状態

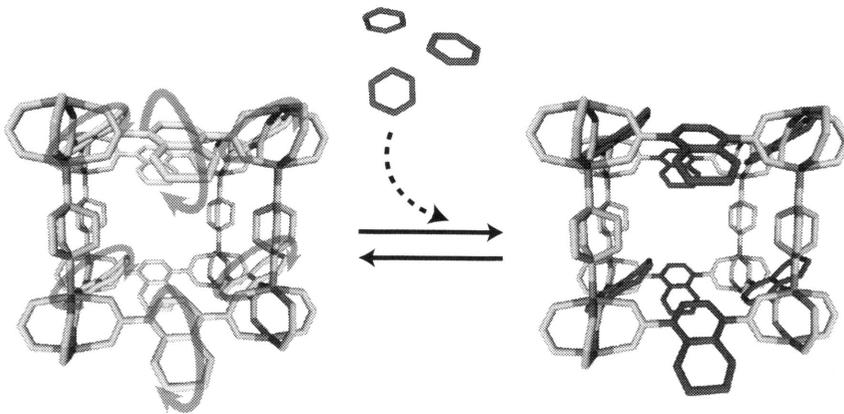


図7 ベンゼンの吸脱着に伴うナフタレン環の回転運動の変化の様子

では細孔が存在しない構造体を形成する。その結果、ガスの種類に応じて異なる吸着開始圧、オープンゲートプレッシャーを持つ吸着挙動が観測された(図6)。この吸着特性は、ガス吸着の圧力を調整することで選択的に気体分子を吸着させるなど、分離材としての応用が期待できる。

また、ゲストの吸脱着によって多孔性金属錯体を持つ各種物性(磁性、誘電特性、光物性など)をコントロールすることも、第三世代型の多孔性金属錯体では可能となる。Zn(II)と1,4-ナフタレンジカルボン酸(ndc)およびtedからなるジャングルジム型の多孔性金属錯体 $[Zn_2(ndc)_2(ted)]_n$ はゲスト分子が存在しない状態ではndcのナフタレン部位が非常に高速で回転している。しかしながら、ベンゼンが吸着することでその回転運動が完全に停止していることが固体重水素NMRの測定から明らかとなった(図7)¹⁸⁾。この現象はゲストの吸脱着に伴って可逆的に観測され、ベンゼン蒸気によって回転運動を制御することができることが可能であった。このような非対称な構造を持つ芳香環の運動は、誘電特性などの電子物性に大きな影響を与えられているとされており、ゲストの吸脱着による運動性のスイッチングは、多孔性金属錯体の各種デバイスへの応用の可能性を示す研究結果である。

5. まとめ

本解説では多孔性金属錯体特有の三つの特性(高い規則性と空隙率、細孔表面の修飾性、構造柔軟性)を軸に、現在までに展開されている研究の一部を紹介

介した。これら三つの特徴の紡ぎだす多孔性金属錯体の新機能に関する研究は揺籃期にあり、従来の多孔性材料にはない新現象が続々と見つかることを期待している。

文 献

- 1) S. Kitagawa, R. Kitaura, and S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2334 (2004).
- 2) G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, and I. Margiolaki, *Science*, **309**, 2040 (2005).
- 3) M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, and S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **36**, 1725 (1997).
- 4) S. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo, and K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 2082 (2000).
- 5) J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 4670 (2004).
- 6) U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Armdt, and J. Pastre, *J. Mater. Chem.*, **16**, 626 (2006).
- 7) S. Horike, R. Matsuda, D. Tanaka, M. Mizuno, K. Endo, and S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 4222 (2006).
- 8) D. Tanaka, D. Masaoka, D. Horike, S. Furukawa, M. Mizuno, K. Endo, and S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed. Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 4628 (2006).
- 9) S. Masaoka, D. Tanaka, H. Kitahata, S. Aaki, R. Matsuda, K. Yoshikawa, K. Kato, M. Takata, and S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 15799 (2006).
- 10) R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, and Y. Mita, *Nature*,

- 436, 238 (2005).
- 11) T. Uemura, R. Kitaura, Y. Ohta, M. Nagaoka, and S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 4112., (2006).
- 12) C. Wu, A. Hu, L. Zhang, and W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8940 (2005).
- 13) S. Hasegawa, S. Horike, R. Matsuda, S. Furukawa, K. Mochizuki, Y. Kinoshita, and S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, in press.
- 14) S. Kitagawa and M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 1739 (1998).
- 15) T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, and G. Férey, *Chem. Eur. J.*, **10**, 1373 (2004).
- 16) S. Kitagawa and K. Uemura, *Chem. Soc. Rev.*, **34**, 109 (2005).
- 17) R. Kitaura, K. Seki, G. Akiyama, and S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 428 (2003).
- 18) S. Horike, R. Matsuda, D. Tanaka, S. Matsubara, M. Mizuno, K. Endo, and S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 7226 (2006).

Recent Developments in Porous Coordination Polymers

Susumu Kitagawa and Daisuke Tanaka

Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry,
Graduate School of Engineering, Kyoto University

Porous coordination polymers constructed from transition metal ions and bridging organic ligands afford unique porous materials because of their high regularity and surface area, ability to exhibit a variety of pore surface, and flexible frameworks. In this account, we introduce the properties and functions of porous coordination polymers originated in those three characteristics.

Keywords: Coordination Compounds, Crystalline Materials, Pore Surface Modifications, Flexible Solid