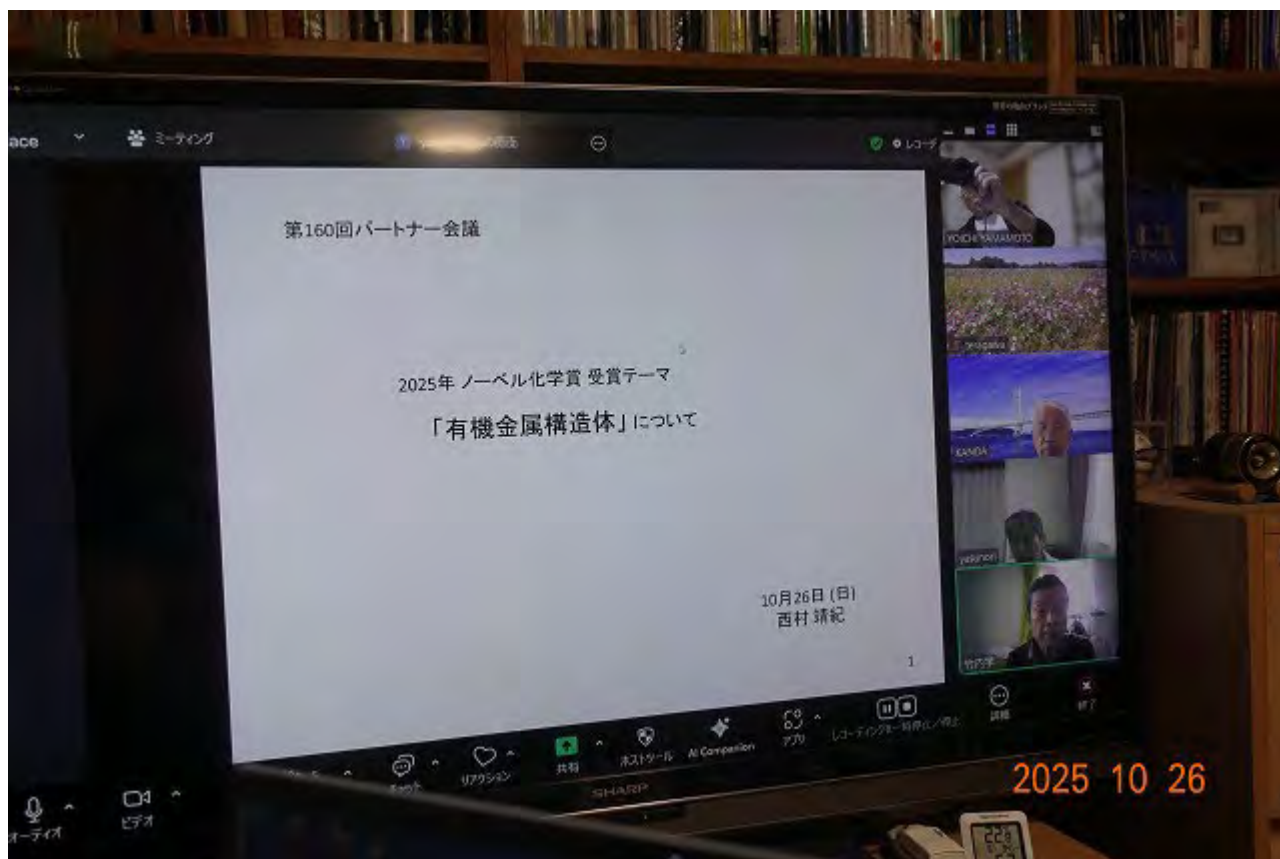


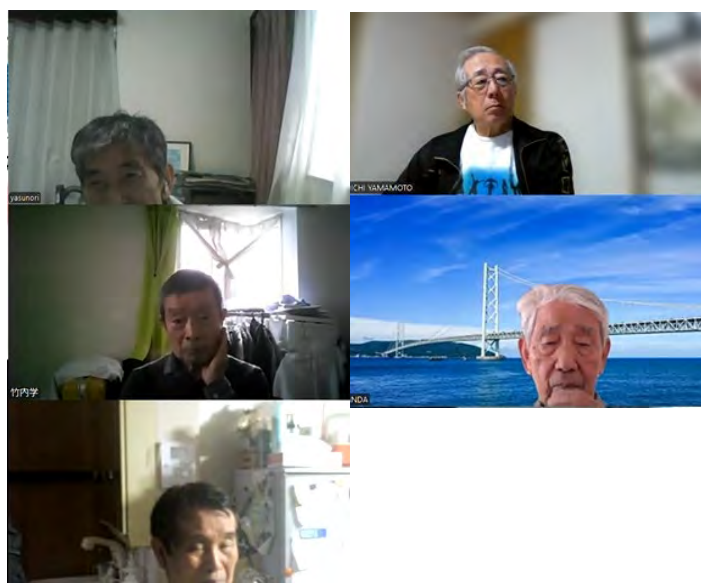
第 160 回 CIS パートナー会議事録(一般様用)

開催日時 2025 年 10 月 26 日(日) 13 時～15 時
講 師 西村 靖紀 様
テーマ 有機金属構造体について(2025 年のノーベル化学賞)



会議風景

1) 2025 年 ノーベル化学賞 受賞テーマ
「有機金属構造体」について



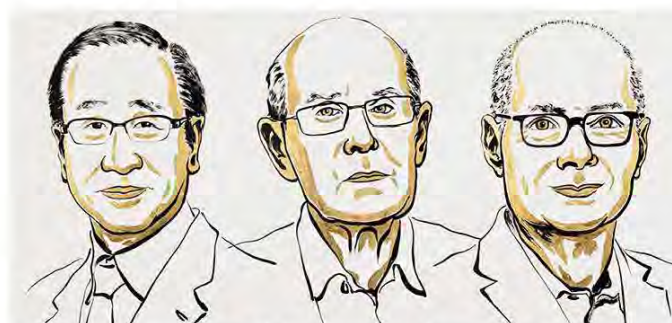
第160回パートナー会議

2025年 ノーベル化学賞 受賞テーマ

「有機金属構造体」について

10月26日(日)
西村 靖紀

1



北川進氏

リチャード・ロブソン氏

オマー・ヤギー氏

3人は夫々独立した研究

有機金属構造体(MOF) (Metal-Organic framework)

金属イオンと有機配位子が結合して形成する配位高分子型の多孔性結晶であり、その内部には分子が自由に出入りできる“空間(孔)”が存在する。従来の固体が「原子やイオンが密に詰まった構造」をもつのに対し、MOFは「結晶内に空間がある人工構造体」という新しい概念を提示した。この内部空間を利用することで、ガスの分離・吸着・貯蔵、触媒反応の場、環境汚染物質の除去など、さまざまな応用が可能となる。

今回の受賞は、MOFが材料科学・エネルギー化学・環境科学といった幅広い分野に及ぼす影響の大きさを反映したものであり、まさに「化学の新しい建築学」と呼ぶにふさわしい成果です。

3次元構造体の合成 : リチャード・ロブソン

気体の吸着の実証 : 北川進

構造体設計の新概念の提唱 : オマー・ヤギー

2

3次元構造体の合成: リチャード・ロブソン氏

ロブソン氏は、
「複数の金属結合部位をもつ比較的剛直な有機配位子で金属を連結し、人工的に三次元構造体を構築する」という新しい概念を提示

1989年 銅(I)イオン(Cu^+)とテトラニトリル化合物を組み合わせ、大きな空間を持つ、ダイヤモンド型の三次元ネットワーク構造をもつ結晶を合成することに成功した。

長い有機配位子によって生じた固体内部の空間には、分子やイオンが出入りできると考え、実際にイオン交換ができることを実証した。

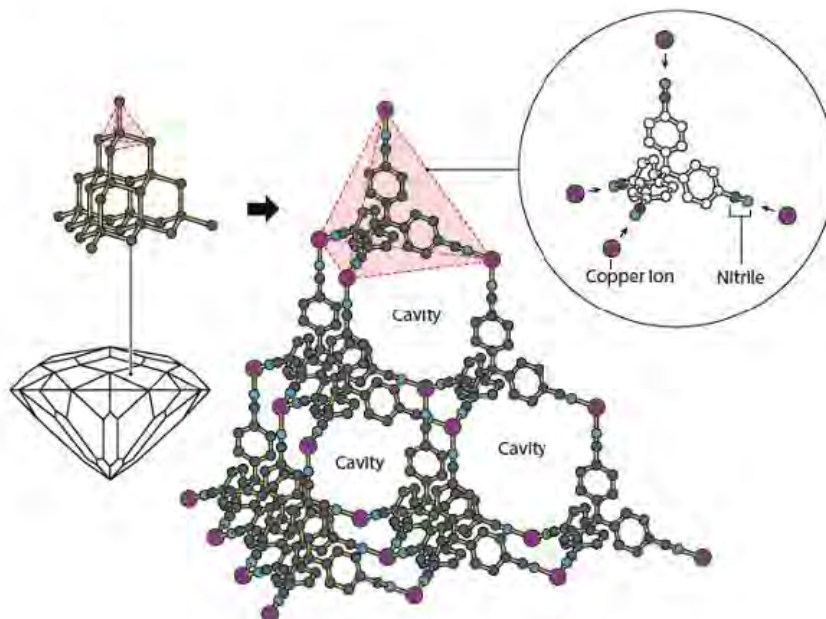
この化合物はさながら「分子を組み合わせてできた分子」と言える。

ロブソン博士が合成した構造体材料には、内部に溶媒分子が含まれていた。彼は、「加熱して真空引きを行い、溶媒分子を除去した後でも、その三次元構造を保持できる固体が実現できる」と予測していたが、初期に得られた構造体は比較的脆弱で、内部の溶媒分子を取り除くと構造が崩壊した。自然界の原理として「真空は嫌われる」——つまり、空間があるとそこに何かが入り込もうとする——ため、空洞を保ったまま安定な固体を得ることは当時きわめて難しかった。

3

三次元構造体

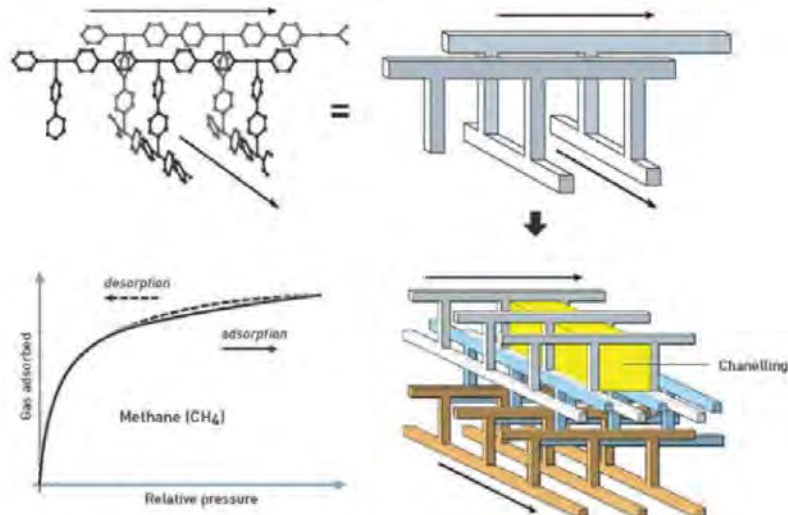
T=42:25



4

気体の吸着の実証: 北川進氏

ロブソン氏が合成した構造体は脆弱で空洞を保ったまま安定な固体を得ることはきわめて難しかった。この限界を打破するために北川進氏(京都大学)は新しい構造体を開発した。北川氏は、金属イオンと有機配位子が噛み合う構造を設計し、ゲスト分子を除去した後も構造が維持され、さらに内部空間に窒素ガスや二酸化炭素ガスが侵入して吸着されることを実験的に実証した。ガスを吸着・放出できる「ソフト多孔性結晶」の概念を実証した(1997年)。

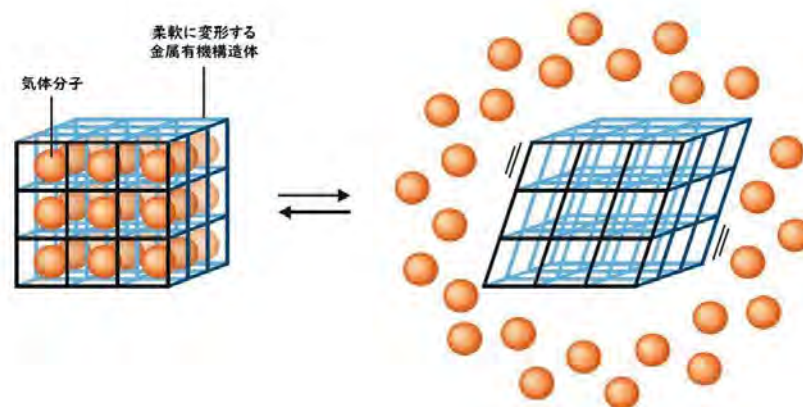


5

1998年、北川氏は有機金属構造体が柔軟に変形する可能性を提案した。

T=47:00

構造体の内部に溶媒や気体が満たされているときは内部空間が開いているが、それらを取り除くと構造体の骨格の原子のつながりを保ったまま孔が閉じるというタイプの有機金属構造体。この成果は、MOFが「多孔性機能材料」として注目されるきっかけとなり、分離、貯蔵、触媒など多岐にわたる応用の基盤を築いた。



6

構造体設計の新概念の提唱:オマー・ヤギー氏

北川氏によって、三次元構造体が気体を吸着できることが示されが、それでもなお、溶媒除去後にも安定に構造を保つ材料は限られていた。これまでの構造体では、金属イオン1個を節点(ノード)として用いており、その配位数や配向によってネットワークの幾何学が制約されていた。

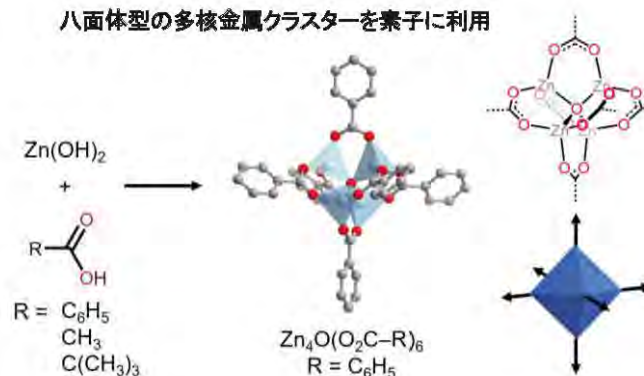
そこでオマー・ヤギー氏は、1999年に、節点として単一の金属イオンではなく、複数の金属原子からなるクラスターを利用するという、新しい設計思想を打ち立てた。

ヤギー氏は、こうした多核金属クラスターを用いることで、単一金属イオンを用いた場合よりも構造的に強固で、かつ多様な連結模式をもつネットワークが構築できると考えた。

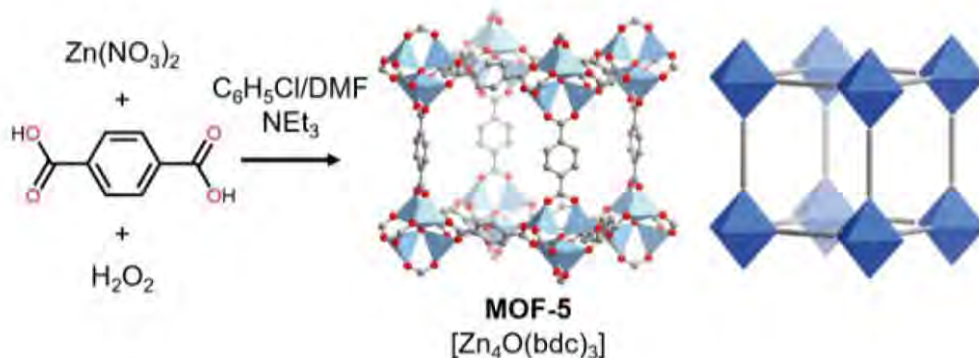
特に、クラスターを用いることで、ネットワークの成長方向が単一金属の配位幾何(四面体・八面体など)に限定されず、クラスター特有の連結パターンをもつ新しいトポロジーが実現可能になると予想した。

具体的には、4つの亜鉛原子(Zn)からなるクラスターを八面体構造に見立てて「構造のつなぎ目(ノード)」とし、この八面体をp-ベンゼンジカルボン酸を用いて連続的に連結することで、立方体様の三次元構造体が形成されると設計した。そして実際に、その構造を持つ結晶性多孔体の合成に成功した。MOF5

八面体型の多核金属クラスターを素子に利用



7



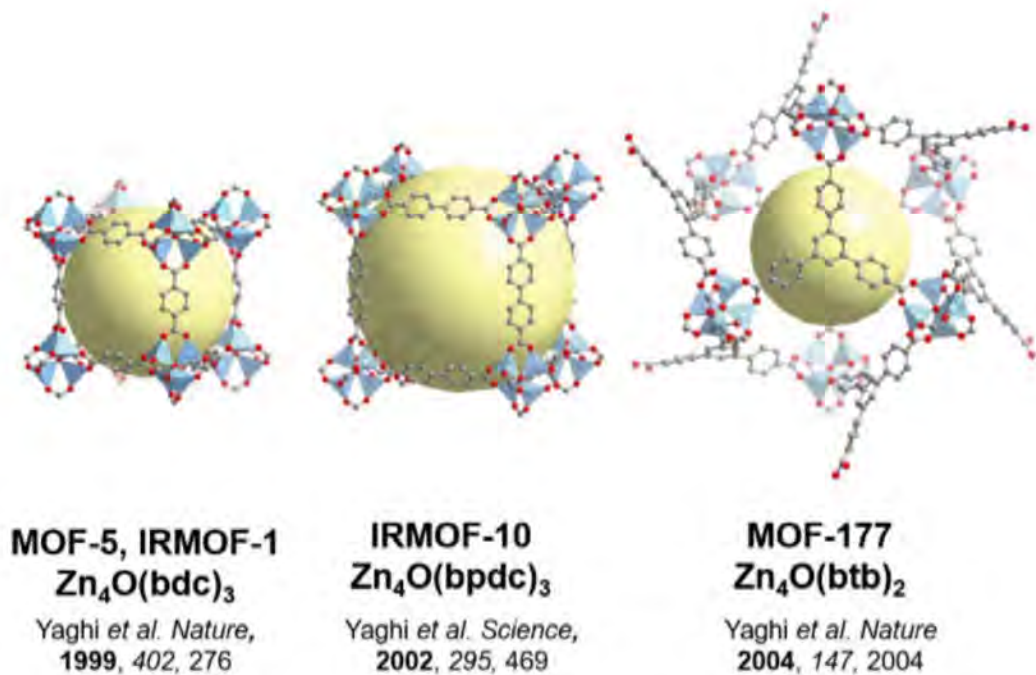
1999年にヤギー氏は、立方体状の空間を持ち、とても安定した化合物である「MOF-5」の合成に成功した。これはわずか数グラムで、サッカーコートほどの広さの表面積を持つ。

ヤギー氏は構造体の節目に使う金属クラスターを二次構造素子(SBU)と名づけ、SBUを有機配位子で連結して剛直な三次元構造体を構築するという新しい設計概念を提唱した。

SBU の概念は、剛直な多孔性構造体の合理的な設計を可能にし、それ以降たくさんの MOF が合成された。配位子の長さを変えることで、孔の大きさを変えたり、SBU を変えたり配位子が SBU を繋ぐ方向を変えることで様々な孔の大きさを持つ、様々な構造を持った MOF が合成された。

彼はこの一連の化合物群に対して、金属-有機構造体 metal-organic framework の頭文字をとって MOF という名称をつけた。

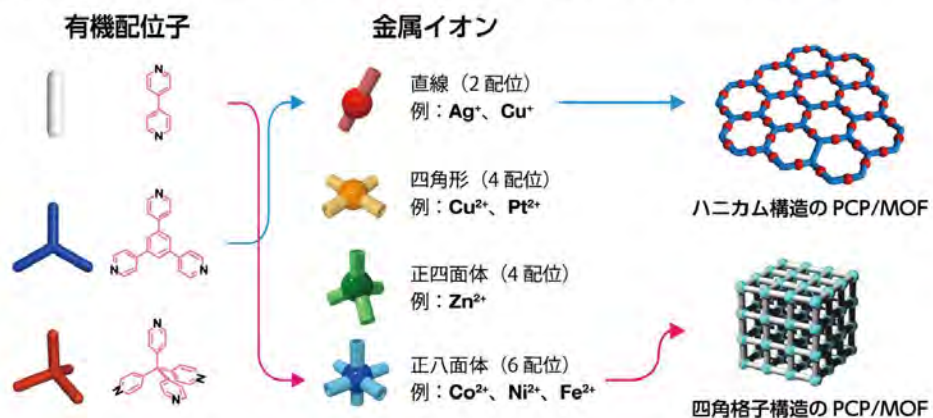
8



9

MOFは、さまざまな機能をデザインできる

金属イオンは種類によって接続できる方向が異なる。2方向、4方向のものなどさまざま。これらの金属が有機配位子の両端に結合し、さまざまな構造をつくることができる。

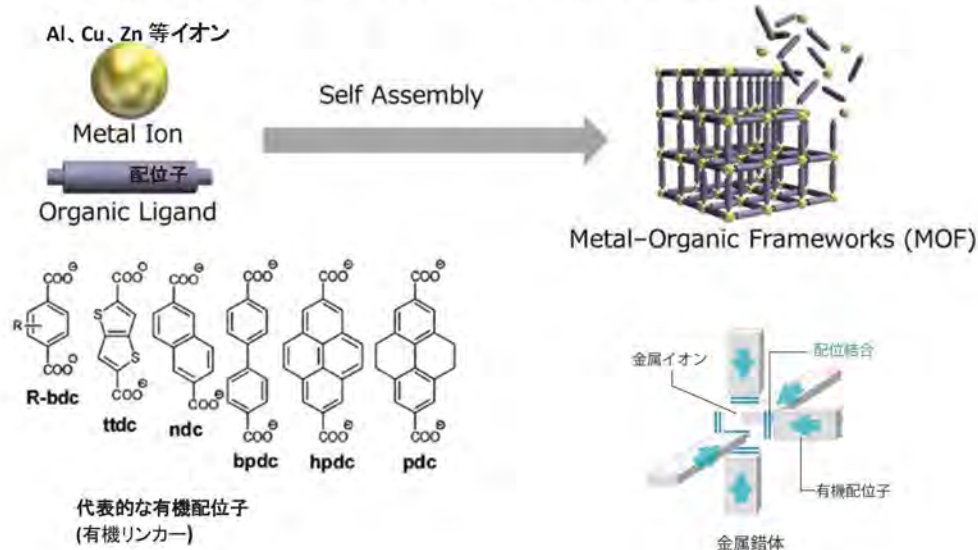


例えば、サイズの大きなガス分子と小さなガス分子をMOFフィルターに通し、一方だけを通すという設計が容易にできる。さらに、孔が空いている構造を利用し、様々な機能を発揮するという多様性がある。その基本的な機能が「分離」。いくつかの分子が混在する物質から、孔のサイズを調整したり、目的のものを優先的に吸着させたりすることによって、その分子のみを分離する。孔の大きさが均一とはいえない活性炭、ゼオライトとは違い、同じ大きさの孔を作れるMOFは分離性能が非常に高くなる。

10

MOFの製法1

MOFは、金属イオンと有機配位子を溶液中で自己集積させることにより簡便に合成できる。MOFは金属イオンと有機配位子によって形成される規則性の高い格子構造を有している。この格子間の間隔(細孔のサイズ)はnmのオーダーなので、MOFは無数のナノ空間を有する材料であることが分かる。金属イオンおよび有機配位子は自由に選択できるので、多種多様なMOFの合成が可能。代表的な金属イオンとしてAl、Cu、Zn等のイオン



11

MOFの製法2

- 溶液法** 常温・常圧下で金属イオンと架橋配位子の溶液を混合する方法。混合する速度を調節することで生成する結晶サイズをコントロールできるので、目的に応じて以下に述べる拡散法や攪拌法を選らぶ。
- 水熱法** テフロン容器に溶媒と原料試薬を入れ、耐圧のステンレスジャケットで密封し、溶媒の沸点以上に加熱して反応を進行させる。反応速度が低すぎて反応が進行しない金属イオン-配位子の組み合わせの場合、水熱法は有効な選択肢。
- マイクロ波法** 原料となる試薬と溶媒を反応容器に入れを照射する。マイクロ波は反応容器中の分子を振動させ、その摩擦により熱を発生させ、反応させる。
- 超音波法** 超音波で発生するキャビテーションを用いてナノサイズの結晶が合成にされる。
- 固相合成法** 原料となる試薬を溶媒を用いずに機械的に混合することで合成する手法、混合にはボールミルが用いられる。溶媒の無い条件下で合成のため溶媒に溶けにくい金属塩や架橋配位子を用いることが出来る。



MOFは粉状の物質のため、持ち運びも簡単。さらに加工してもその機能は損なわれないため、固めてペレットにすることも、繊維を練り込んでフィルターに加工することもできる。粉のままでは使い道に限られるMOFを加工して、実用的な装置開発も行われている。

12

MOFの性質 特徴

1. MOFはナノサイズの空間が無数に存在する物質

固体内部に分子が出入りできる空間(細孔)を有する

細孔の表面積が大きい

表面積が大きいほど、大量の分子の吸着や反応が起こりやすくなる。つまり、表面積の大きいものほど性能が高い。

MOF-5のBET表面積は約3,500 m²/g (サッカー場1面の広さに相当する)

活性炭の表面積もとても大きいですが、MOFには及ばない。

2. MOFの基本的な機能は「吸蔵と分離」。

ナノ空間に適合したサイズを持ち、金属イオンや有機配位子との親和性が高い分子は吸蔵される。いくつかの分子が混在する物質から、孔のサイズを調整したり、目的のものだけを、優先的に吸着させたりすることによって、その分子のみを分離する。

さらにナノ空間を反応場として利用し、変換(触媒)を行うことも可能

3. MOFはその構造を自由に設計することができる。

有機物と金属イオンを組み合わせることによって、様々な形や孔の大きさが違うMOFや機能を柔軟に設計し、作ることができる。

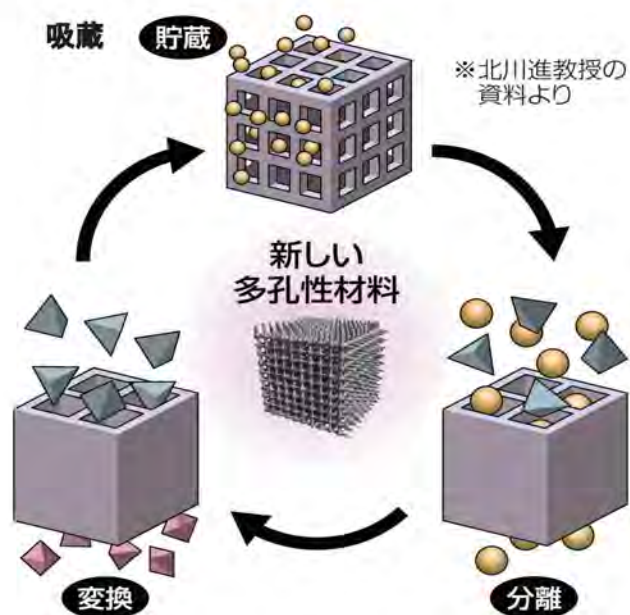
例えば、サイズの大きなガス分子と小さなガス分子をMOFフィルターに通し、一方だけを通すという設計が容易にできる。

さらに、孔が空いている構造を利用し、様々な機能を発揮するという多様性がある。

13

吸蔵と分離 変換

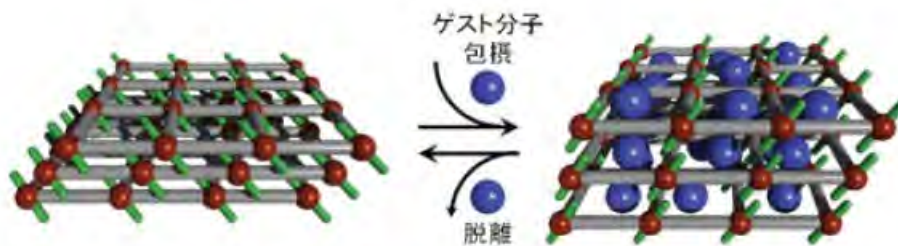
ナノ空間に適合したサイズを持ち、金属イオンや有機配位子との親和性が高い分子は吸蔵されやすい傾向にある。これに対して、ナノ空間よりも小さくて格子になじまない分子は、吸蔵されずに排出されることになる。さらにナノ空間を反応場として利用し、変換を行うことも可能



14

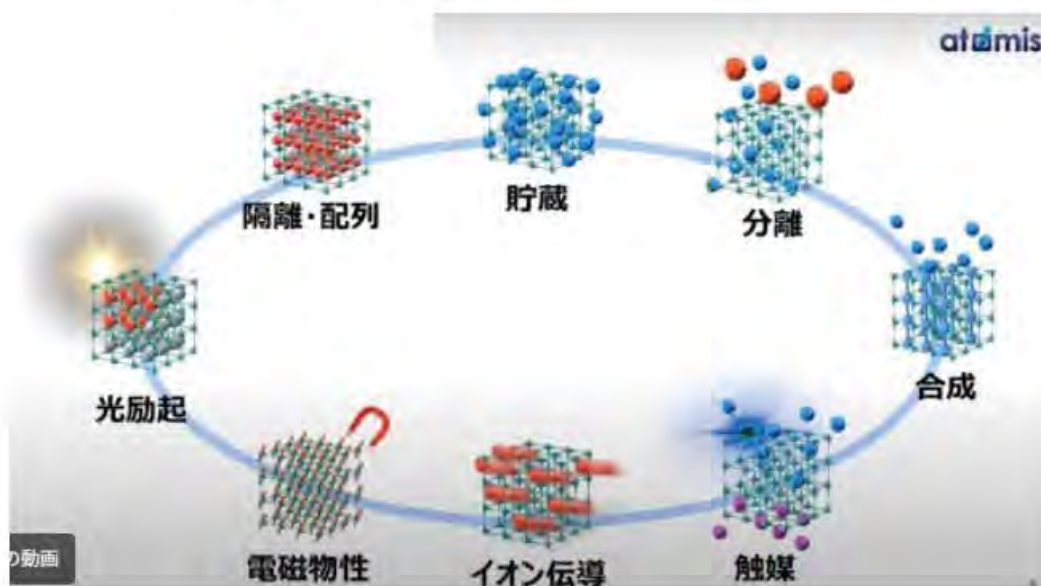
ガス分離に応用

この柔軟な構造を持つMOFをガス分離に応用する。
 柔らかいMOFにCO₂などのガスを接触させると、ある気圧を境として、結晶の体積を膨らませ、あたかも「ゲートを開いたかのように、急激にガスを取り込むことが知られている。
 このゲート吸着現象を上手く利用した場合、僅かな圧力変化で、多量のガスの吸着・脱離を繰り返せるため、従来の吸着材よりも省エネルギーなガス分離が行える。



15

MOFの機能のポテンシャル



16

MOFの応用のポテンシャル



17

エネルギー事業：高圧ガス容器の再発明

atomis

従来の高圧ガス容器

次世代高圧ガス容器CubiTan®



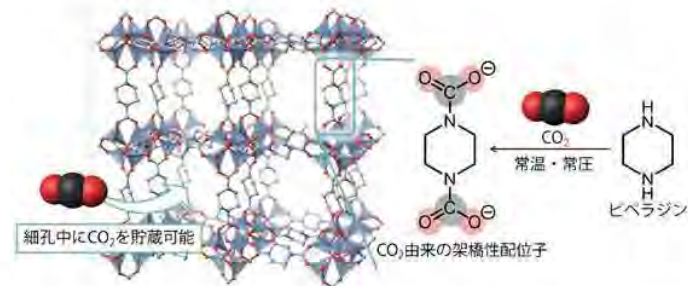
18

CO₂を優先的に回収するMOF

MOFは、簡単に構造を変えることができるため「CO₂を優先的に回収するMOF」を作ることができ、さらに、MOFは分離・吸着したガスを取り出すことも容易。

拡散しやすく混ざりやすい、扱いづかった「気体」の欠点がMOFを使えば解消される。石油に代わる、気体資源を活用した新エネルギー時代に欠かせない素材となる。

有機配位子中にCO₂を取り込んだMOF



昨年12月に京都大学らが有機配位子中にCO₂に取り込んだMOF、すなわちCO₂を骨格中に含むMOFの製法を発表した¹⁾。

このMOF自体がCO₂を吸蔵することも可能。

ピペラジンという塩基と二分子のCO₂が反応することで有機配位子を形成し、これと亜鉛イオン(Zn²⁺)とによりMOFが形成される。空気中に存在する低濃度(0.04%)のCO₂であっても、直接MOFに変換することが可能

19

ご精聴ありがとうございました。

(会議の内容は省略)

** 今後の日程

第 161 回 11 月 30 日 (日) 13 時 ～ 竹内 学 様

第 162 回 12 月 21 日 (日) 13 時 ～ 久米 健次 様

第 163 回 1 月 18 日 (日) 13 時 ～ 寺川 雅嗣 様

HP <http://www.cis-laboratories.co.jp/index.html>

以上

2025-10-30 文責 山本洋一