

物性化学 第14回

有機・無機ハイブリッド, MOF

今回と次回の2回では、最先端の物質開発に関連する講義を行う。
ここで扱う物質群は、新しい発想や新しい設計指針に基づく物質であり、古典的な有機物等とはまた違った特徴をもった材料となる。

今回はまず、有機物と無機物を組み合わせることで、一段と優れた特徴を発揮する材料である「有機・無機ハイブリッド材料」や、金属錯体を用いた多孔質材料である金属有機構造体（**MOF**：Metal Organic Framework）とその関連物質を見ていこう。

※MOFは多孔性配位高分子（Porous Coordination Polymer）とも言う

1. 有機・無機ハイブリッド

有機・無機ハイブリッド材料とは、その名の通り有機物と無機物が一つの固体中で、しかもナノレベル（1 μm以下のサイズ）において混合されているような材料である。

有機物は、柔軟性や分子設計性の高さ、溶融・溶解しての加工性の高さなどにより、様々な材料として利用されている。その一方で、光学特性、磁気特性、耐熱性やガスバリア性（どれだけガスを通さないフィルムを作れるか）などでは無機物の方が優れた特性を示す事も多い。

「有機物と無機物を組み合わせ、両者の長所を併せもった複合材料を作ろう」というのが有機・無機ハイブリッド材料のスタート地点となる。

1-1 古典的な有機物と無機物の混合材料 (コンポジット = マクロな複合化)

有機物（プラスチック等）のマトリクスの中に優れた特性を持つ無機物を分散させたり，有機物の表面を無機物等でコーティングしたもの。

例：CFRPやGFRP：引張強度の高い炭素繊維やガラス繊維を樹脂で固めた高強度構造材。

金属ウィスカー（針状結晶）や炭素繊維の混合樹脂：
高い熱・電気伝導性をもつ樹脂材料

金属や金属酸化物の粒子を練り込んだプラスチック：
抗菌性のプラスチック，等

DLCコーティングフィルム：アモルファス炭素薄膜で表面をコーティングした樹脂薄膜

これら古典的な複合材料では、マイクロメートルサイズの無機物（等）が有機物の樹脂に包埋されたものであり、それぞれの性質が独立に発揮されている。

例えばCFRPなどの繊維強化プラスチックの場合、強度の高い繊維が力学的な負荷を支える一方、マトリックスとなっている樹脂が個々の繊維がバラバラになるのを防ぎ、全体としての形状を維持している。

しかしながら有機部分と無機部分の結合は弱く、応力が特定箇所に集中しやすく破断しやすいなど問題もある。

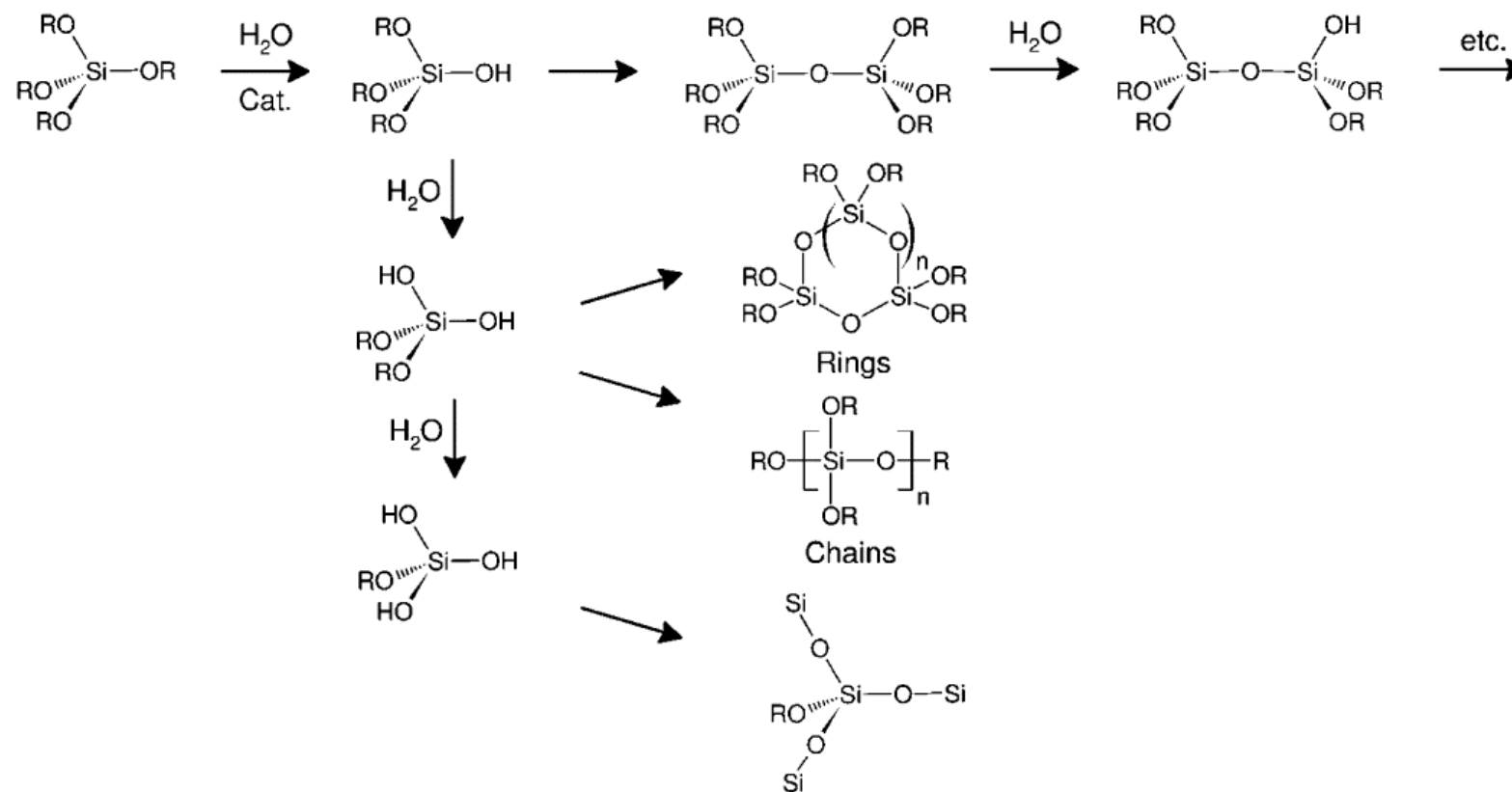
1-2 有機無機ハイブリッド（ナノや分子サイズでの混合）

古典的な複合材料（コンポジット）の進化形として近年開発が進んでいるのが、無機材料と有機材料を同一分子内、またはナノ領域で複合化した「有機無機ハイブリッド」材料である。

例えばシロキサン（ Si(OR)_4 など）とモノマーの混合物を加水分解しながら重合させると、樹脂中にナノサイズのガラスを含んだような複合材料を作る事が出来る。

こうして得られる有機無機ハイブリッドは、単に両者のもつ特性の和を示すだけではなく、組み合わせることで生まれる新たな特性を発揮する事もある。

・ アルコキシシランのゾル-ゲル反応の利用

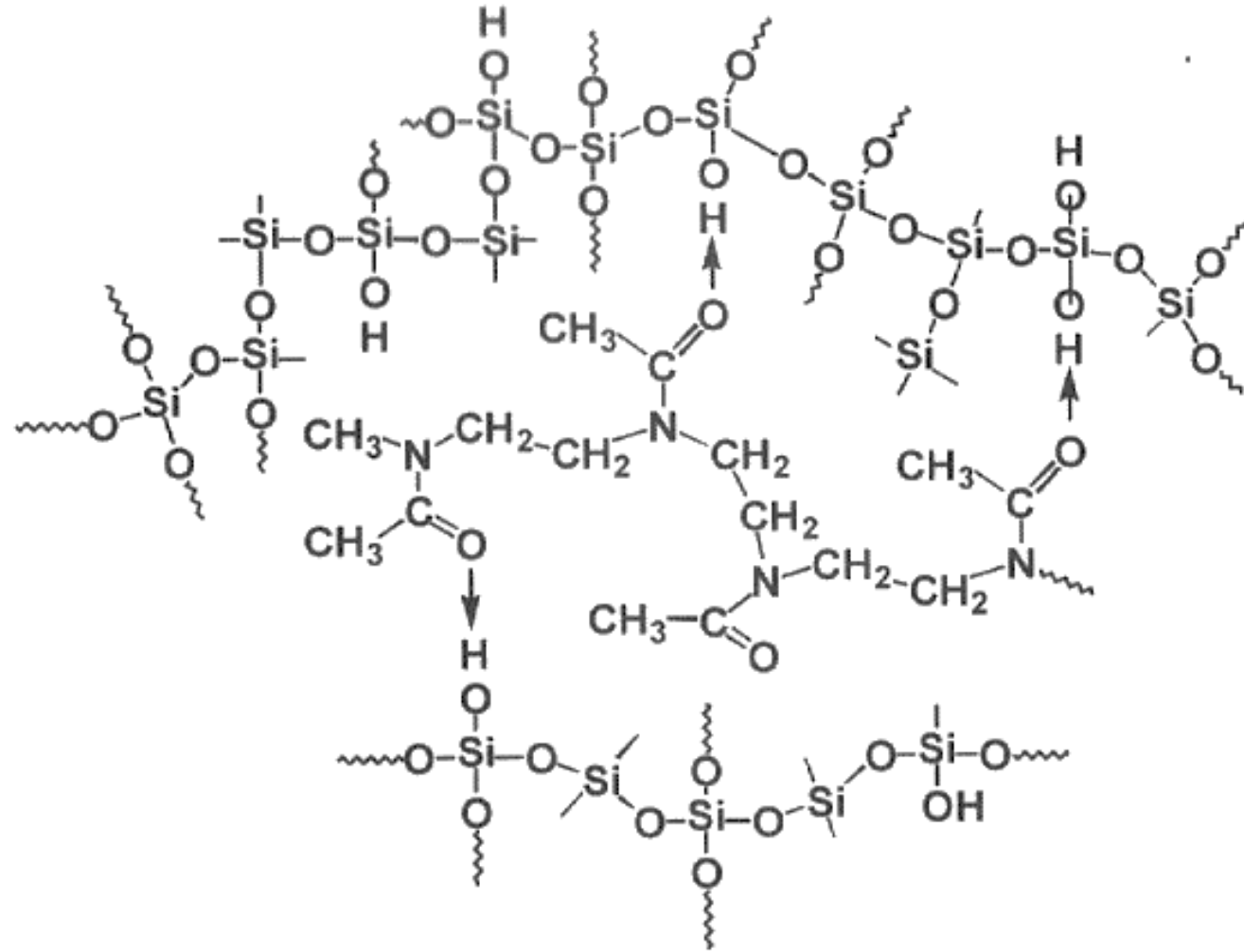


何を原料に使うか，どの程度加水分解するかによって，ガラス質部分のサイズなどが変わってくる。

実際のハイブリッド材料では，この反応を行いつつ，さらに水素結合を作る事の出来る有機ポリマー原料も混ぜ，同時に重合させる。

例：ポリアミドとの複合化

(水素結合により，ガラス質部分とポリアミド樹脂が強固に結合)



有機ケイ素化合物（R-Si結合をもつ化合物）の利用により，ガラス質部分から直接ポリマーが伸びている化合物の作製も可能

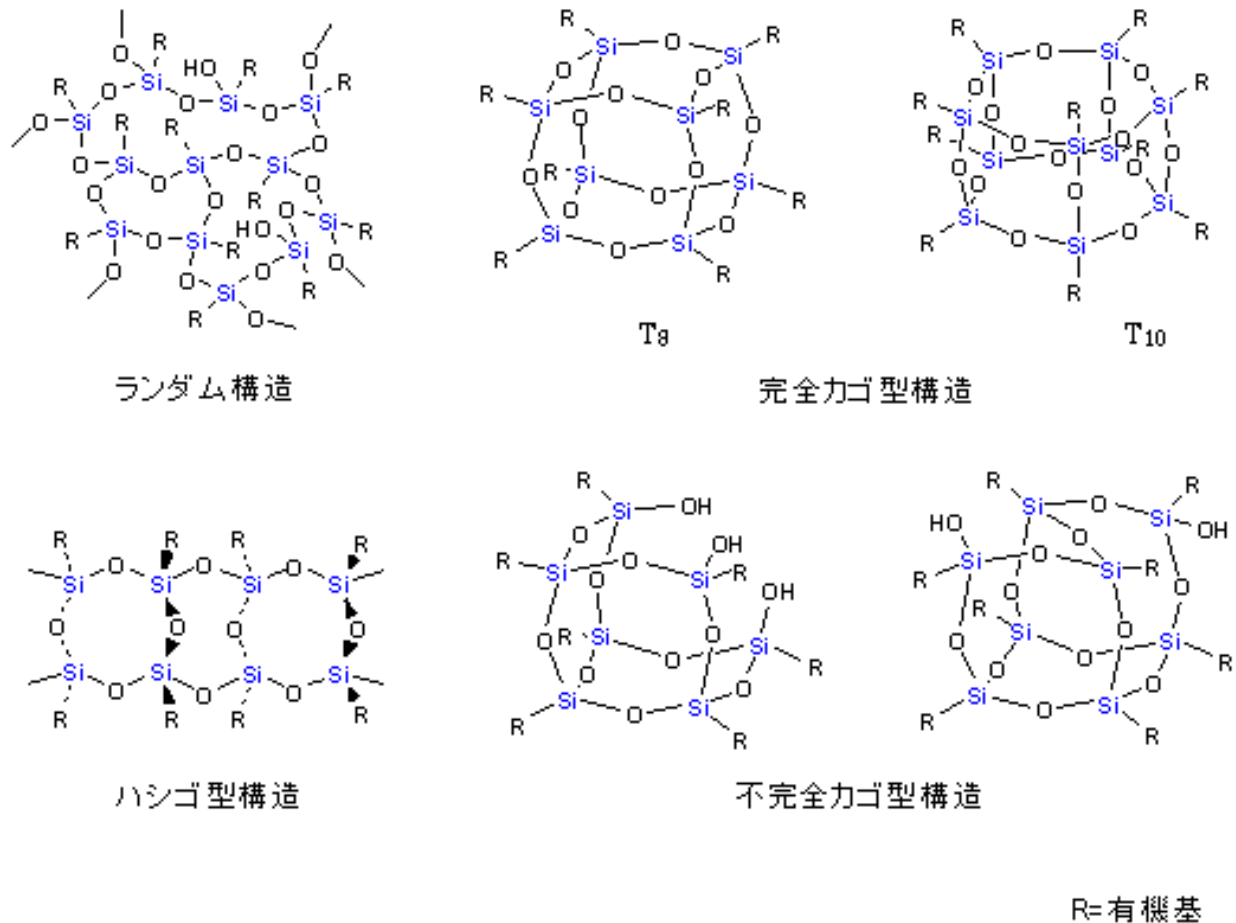


図1 シルセスキオキサン $(R\text{SiO}_{1.5})_n$ の代表的な構造例

東亜合成化学のwebページより

http://www.toagosei.co.jp/products/functional/novel_material/sq_series.html

ガラス質部分を含む有機無機ハイブリッド材料の特徴

ナノサイズのガラス部分が、ポリマーの結晶化を阻害
結晶質部分が可視光の波長より十分小さい（散乱しない）
→ 透明度が高いポリマーが得られる
優れた光学材料としての利用

無機部分による酸素等の侵入阻害
→ 耐候性・耐光性の向上

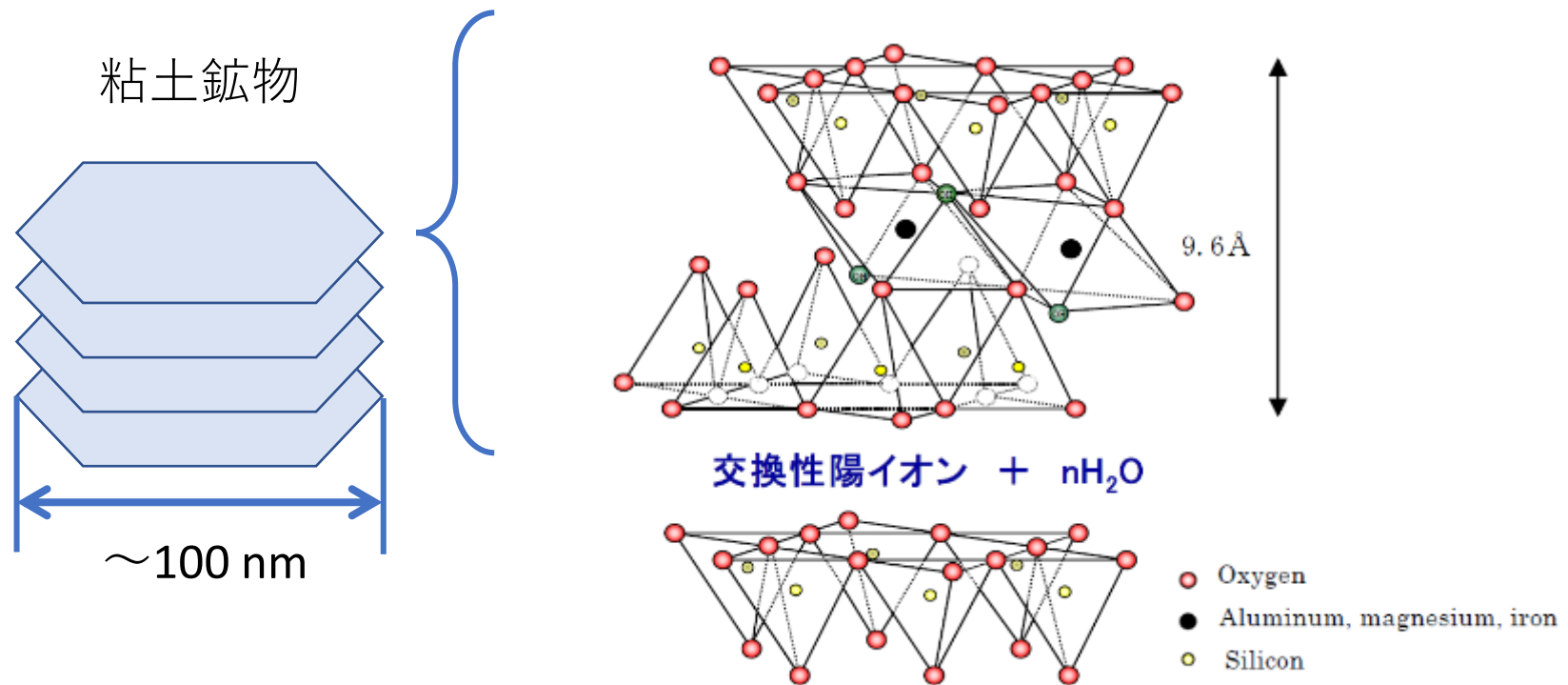
ガラス部分が、ポリマーの運動を阻害
温度が上がっても、ポリマーの運動が起こりにくい
→ 高い融点，軟化しにくく高耐熱性
分子鎖同士が強く結びつけられる
→ 優れた力学特性（強度アップ）

ガラス等の無機材料にも，有機材料にも良く馴染む
有機・無機の両方との接合性が高い（下地，接続部位）

・ 層状無機化合物とポリマーとのハイブリッド

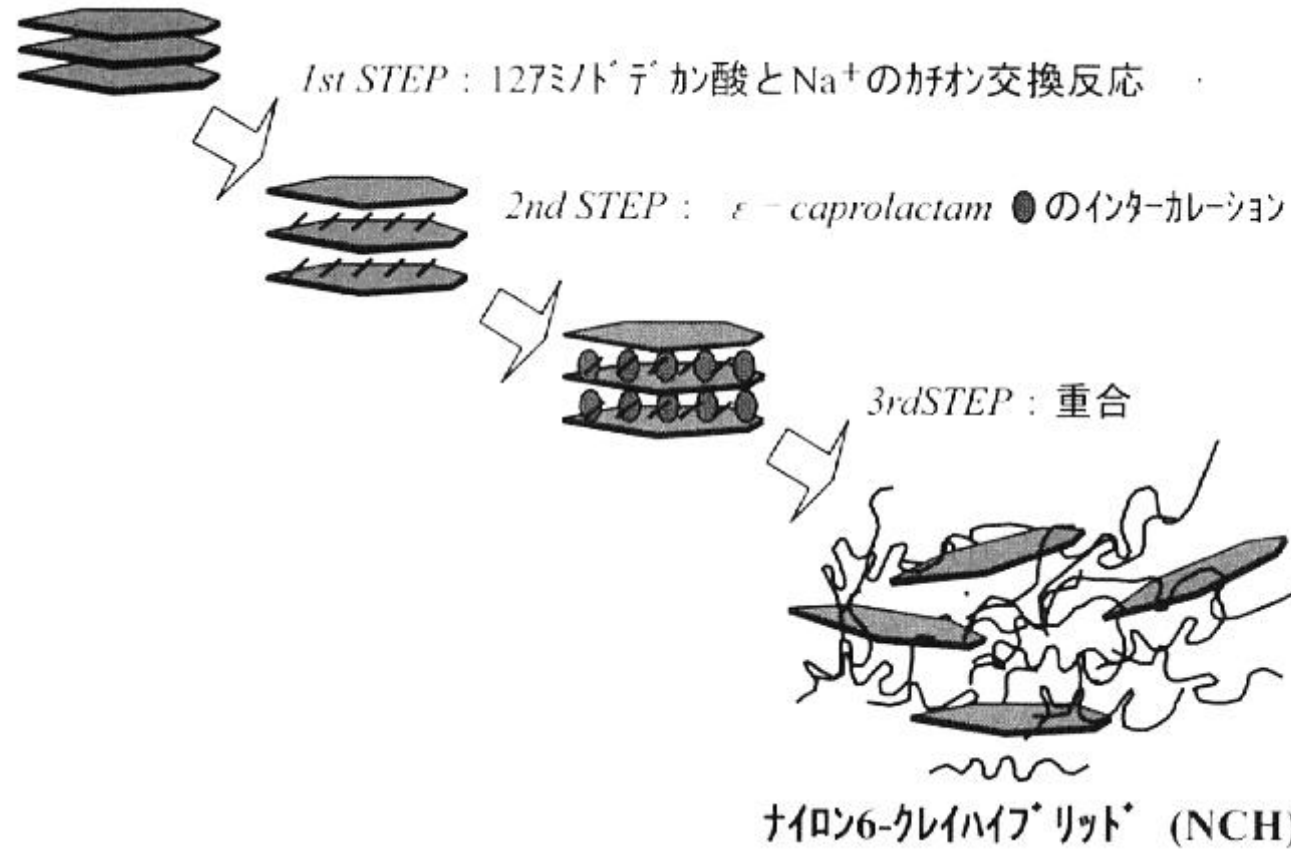
粘土の一種であるモンモリロナイトなどは、原子サイズの層状物質が積層した構造をとっている。これら層状化合物は、イオン交換や界面活性剤の添加等により、単層に剥離させる事が可能である。

こうして生成したナノシートを有機物と組み合わせて、有機無機ハイブリッド材料を構築する事が出来る。



ポリマー・クレイ（粘土） ナノコンポジットの作成法(1)

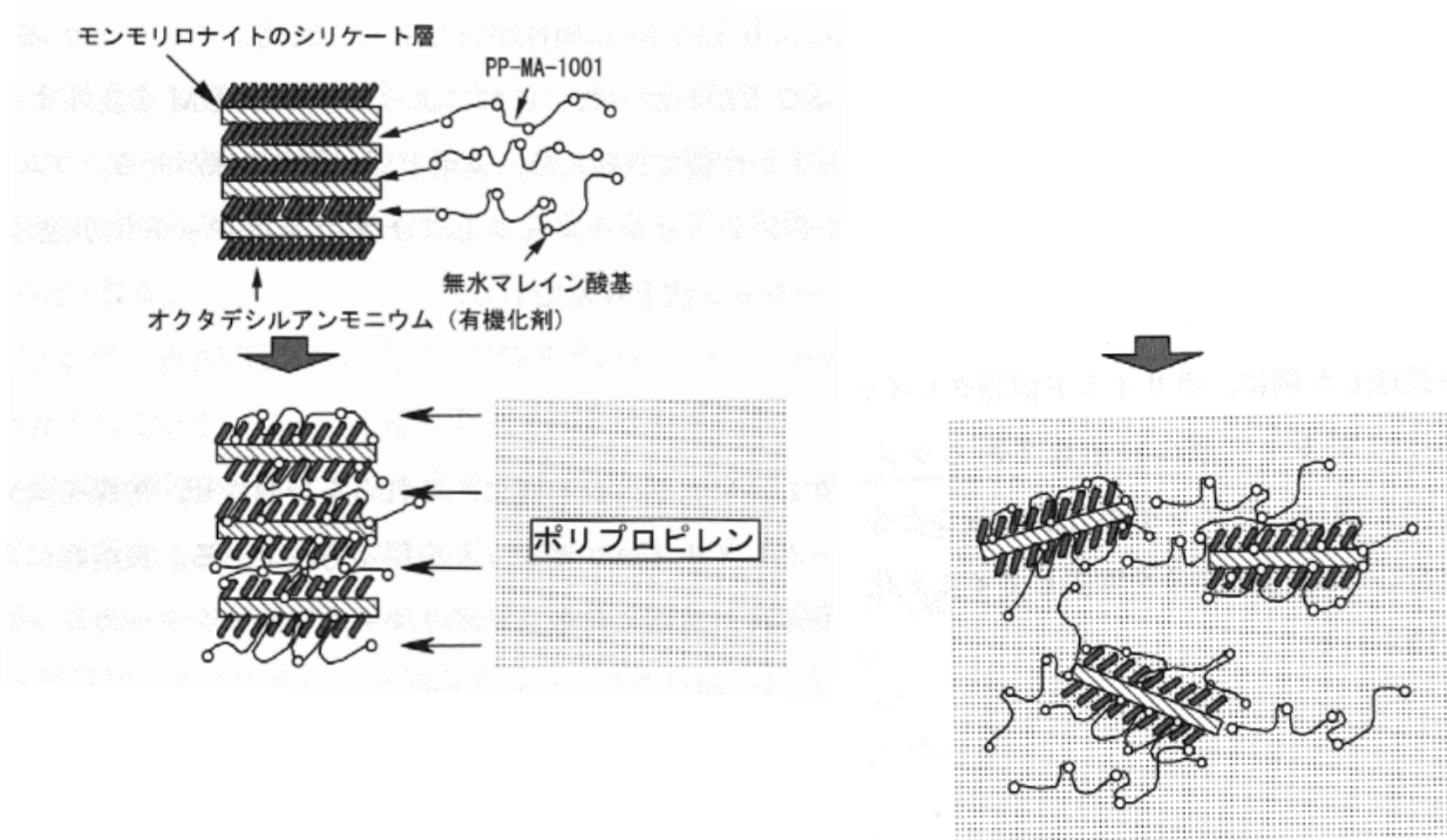
- ・ 層間にモノマーを入れ，そこで重合（豊田中研，1995）



「有機-無機ナノハイブリッド材料の新展開」（CMC出版，中條善樹 監修）より

ポリマー・クレイナノコンポジットの作成法(2)

- ・界面活性剤などで剥がしておき，ポリマーと混合



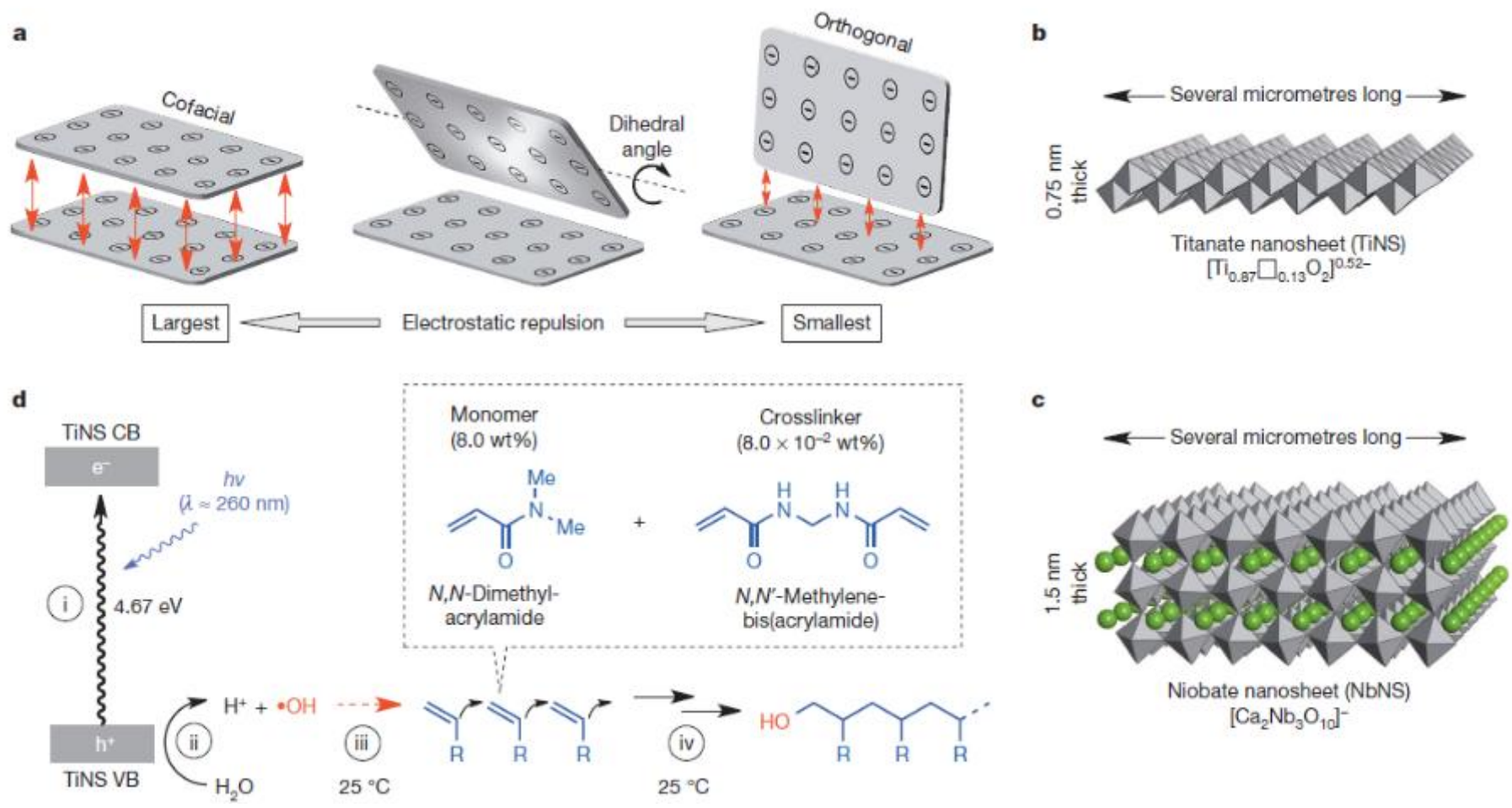
「有機-無機ナノハイブリッド材料の新展開」 (CMC出版, 中條善樹 監修) より

ポリマー・クレイハイブリッド材料の特徴

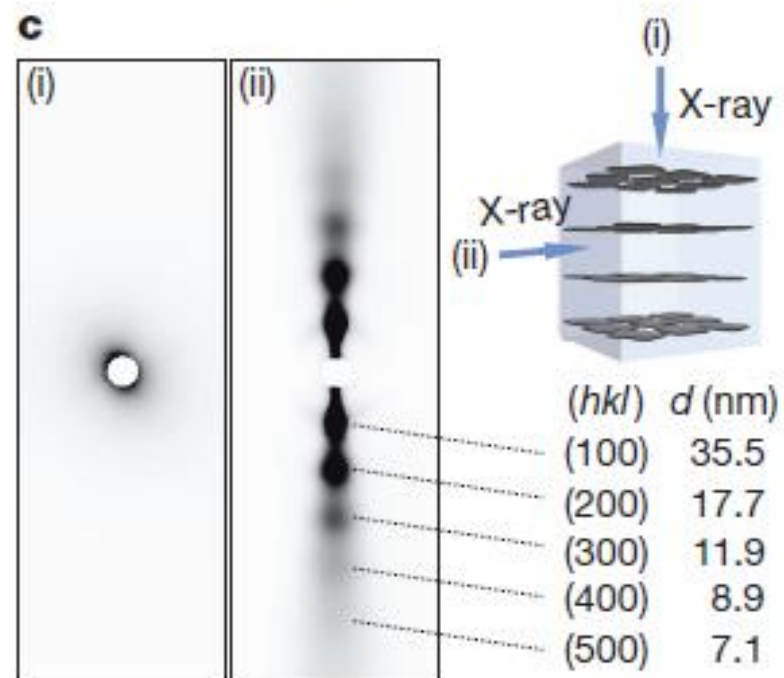
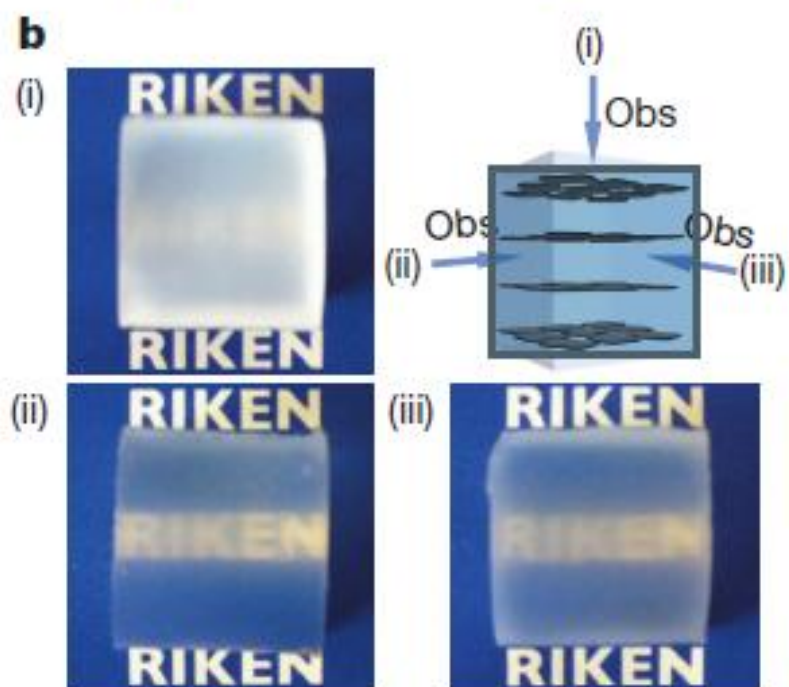
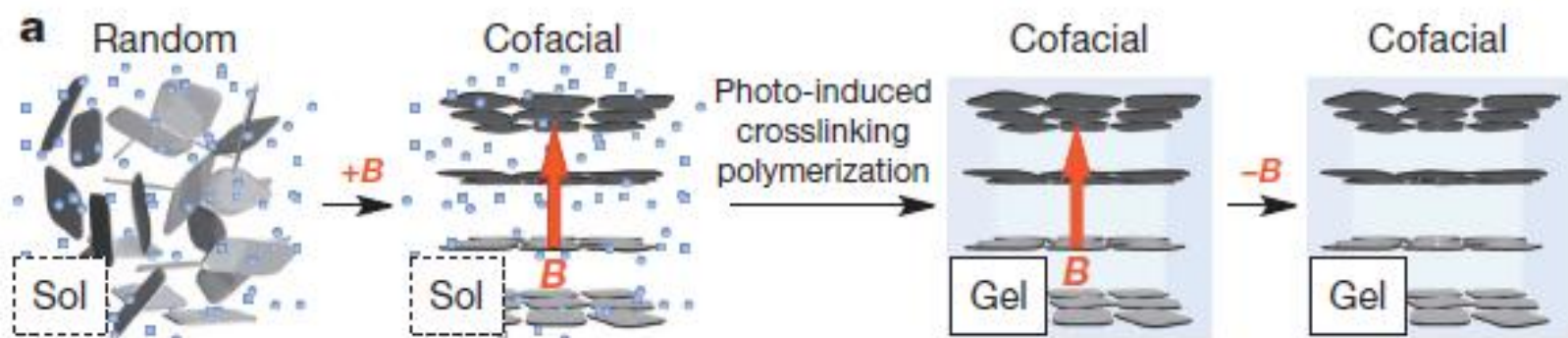
- ・ 強固な粘土部分により，強度が上昇
ナイロン6-クレイコンポジットでは強度や弾性率が1.5～2倍に。
熱耐性も向上（熱変形温度が70 °C → 150 °C）
- ・ ガスバリア特性が大幅に向上
粘土部分がガスを通さない（ガスが通り抜けるには，長い迂回路を通り抜ける必要があり，実質的に分厚い樹脂と同等になる）
- ・ 難燃性の向上
粘土周りで炭化物の層が出来やすく，延焼を防ぐ効果
- ・ 絶縁性が向上
粘土部分の絶縁性が高いため，絶縁破壊も迂回路を通り，厚い絶縁材料と同等の働きをする。

クレイハイブリッドの開発や、グラフェンの簡便な量産手法の開発以降、原子サイズの厚みの層状物質を使った有機無機ハイブリッド材料の開発が進んでいる。

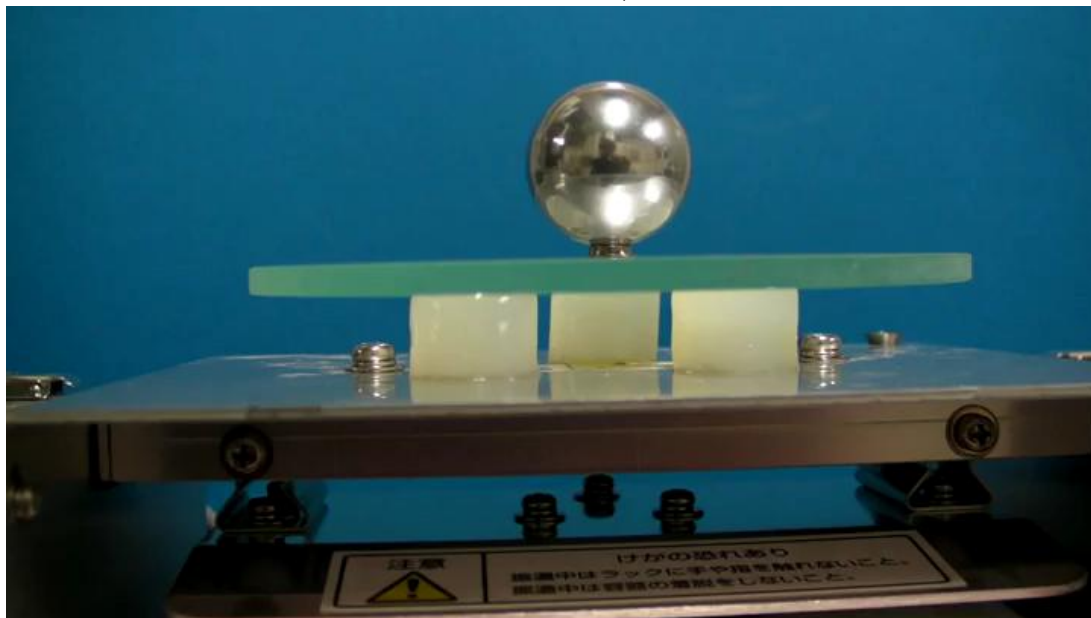
例えば最近開発された例では、酸化チタンや酸化ニオブのナノシート（負電荷を持ち、互いに反発する）を磁場により特定の向きに整列させ、それをゲルで固めると「特定の方向にのみ変形するゲル」ができる。



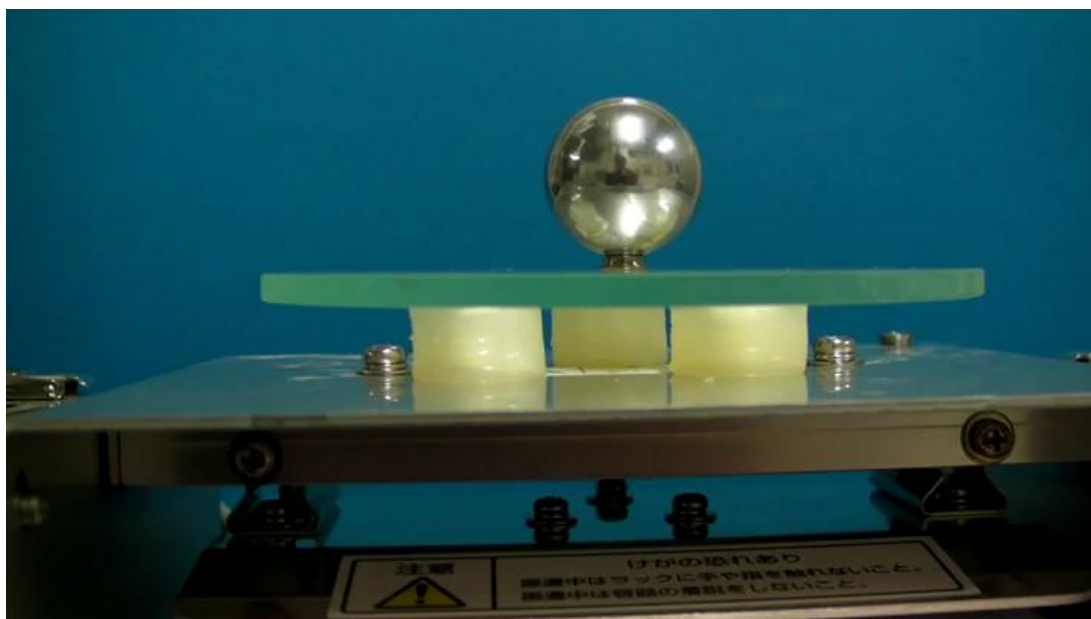
M. Liu, Y. Ishida, Y. Ebina, T. Sasaki, T. Hikima, M. Takata and T. Aida, *Nature*, **517**, 68-72 (2015).



ナノシートが水平に配向したゲル（左右だけに揺れる事が出来る）



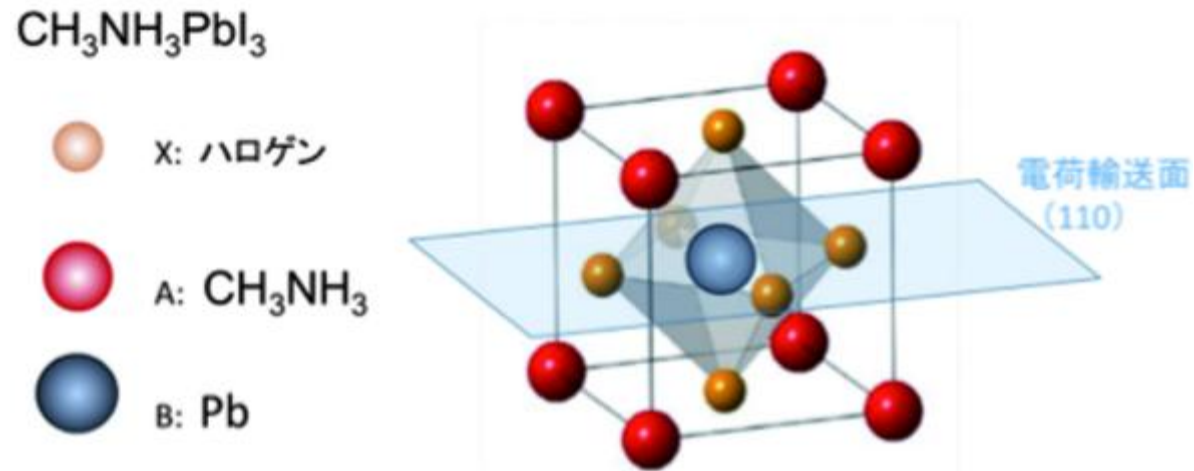
ナノシートがランダムに配向したゲル（普通のゲルで、全方向に変形する）



・有機無機ハイブリッドペロブスカイト化合物

有機物と無機物を融合させた材料の中でも特に注目されているのが、有機無機ハイブリッドペロブスカイトと呼ばれる物質である。

これは鉛のハロゲン化物（等）の負電荷をもつ無機物に、対イオンとして有機カチオンが組み合わさった物質であり、太陽電池として利用したときにSi系の太陽電池に迫る**20%以上**の変換効率が実現できている。



日本化学会のwebページより

<http://www.chemistry.or.jp/division-topics/2014/04/post-6.html>

有機ペロブスカイトを用いた太陽電池は、

- ・ 高い変換効率
実用化が可能と考えられる
- ・ 安い材料で作成可能 & 塗布（印刷）で簡便に作製できる
安価に量産が可能で、大量使用が可能に
- ・ 比較的低温での作成が可能（高温処理が不要）
さまざまな基板上などで使用可能

といった優れた特徴をもっており、2009年の太陽電池としての報告以降、高い注目を集めている。

なぜこの材料が高い変換効率をもつのかなどに関しては未だわかっていない事も多く、そのメカニズムの解明やより高い効率を実現する組成や原料の探索や耐久性の向上など、多くの研究が行われている。

今回は紹介できなかったが、

- ・ 金属ナノ粒子表面を有機物で修飾し，ポリマーに練り込んだもの
（優れた光学特性や抗菌特性，触媒特性など）
- ・ ナノワイヤーをポリマー等に混ぜ込んだもの
- ・ ナノチューブなどの表面を抗体などで修飾した系

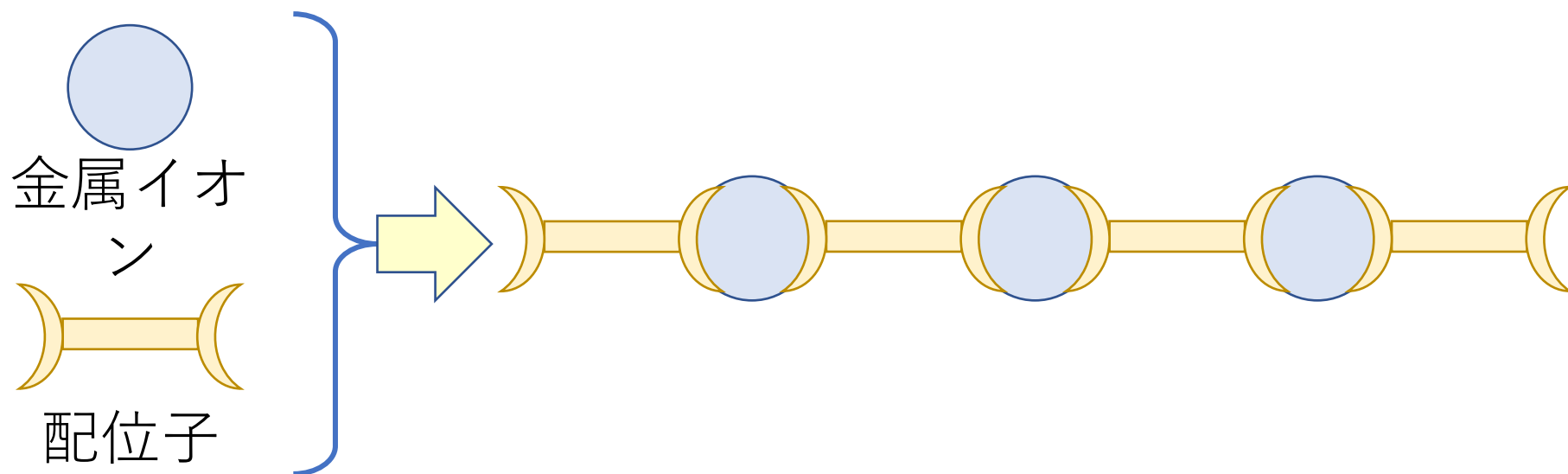
などの「無機ナノ材料と有機物を組み合わせた各種の系」も，近年開発が盛んに行われており，各種材料，医療，化学工業分野などでの利用が期待されている。

2. MOFとその関連物質

ここからは少し話を変え，金属錯体によって出来ている新しい材料である『金属有機構造体』（MOF，多孔性配位高分子：PCPとも呼ばれる）と，その関連物質を見ていこう．

2-1. 配位高分子とMOF

金属イオンに有機物（等）が配位結合したものが「錯体」である。さて、この配位子に「配位結合出来る部分」が2箇所以上あり、金属イオンも2つ以上の配位子を受け入れられる場合を考えてみよう。
この場合、配位子と金属イオンが無限に繋がった「錯体で出来た高分子」を作れる事がわかるだろう。



このような物質を「配位高分子」（Coordination Polymer）と呼ぶ。

配位高分子は100年以上前から知られ、1次元（鎖状）、2次元（シート状）、3次元（立体）のさまざまな構造のものが存在していた。

そんななか、1990年代後半、アメリカのO. M. Yaghiおよび日本の北川進先生の研究により、比較的大きな隙間をもった3次元的な配位高分子において

- ・ 内部の溶媒を抜いても安定な構造を持つ
（＝配位高分子でできた多孔質物体ができる）
- ・ その際生じた空隙に、各種のガスを吸着できる
（＝無機多孔質物体と同様、気体の吸蔵・分離が可能）

というものの存在が報告され、大きな注目を集めることとなる。
これ以降、配位高分子を用いた多孔質物体（MOF、またはPCP）に関連した研究が急増、さまざまな応用にまで進みつつある。

2-2. そもそもMOFってどんなもの？

以下の2つ（以上）の原料を丁度良い濃度・速度で混ぜ合わせていくと、きれいな空孔をもった固体（MOF）が生じる。

1. ある程度決まった方向に、決まった数の配位結合を作る金属イオン（主に遷移金属イオン）

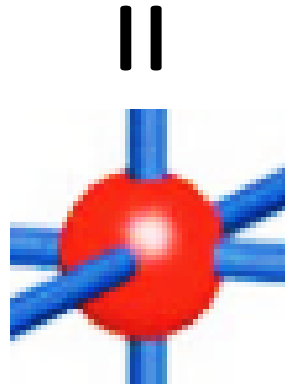
例えば Cu^{2+} 、 Ni^{2+} や Pd^{2+} などは比較的平面4配位を作りやすいし、 Fe^{3+} や Cr^{3+} などは正八面体型の6配位錯体を作りやすい。 Ag^{+} などは直線状の2配位が多い。

2. 複数箇所配位可能な配位子。

例えば窒素や酸素を含む分子（アミン、エーテル等）やカルボキシル基（ $-\text{COO}^-$ ）をもつ分子など。分子の形状により、枝分かれも導入できる。

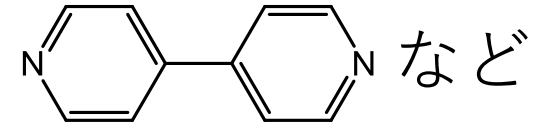
例えば，非常に単純なモデルで説明すると.....

八面体（6配位）を
作りやすい金属イオン

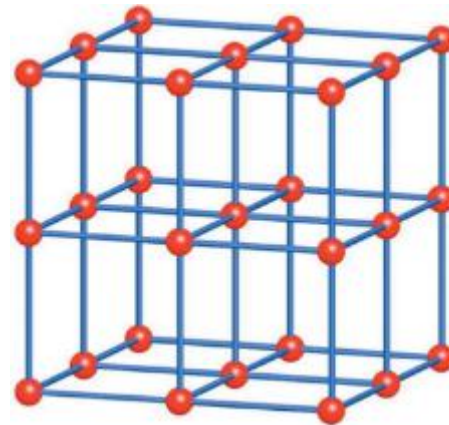
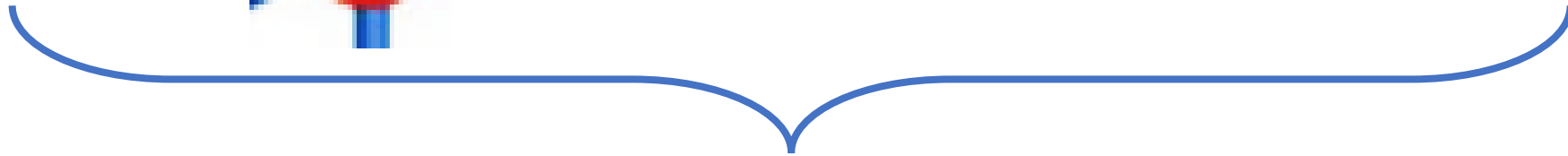
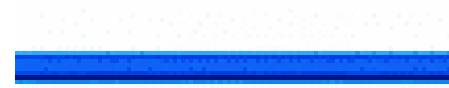


+

2方向で結合しやすい配位子



||



混ぜるとジャングルジムの
のような構造が生成

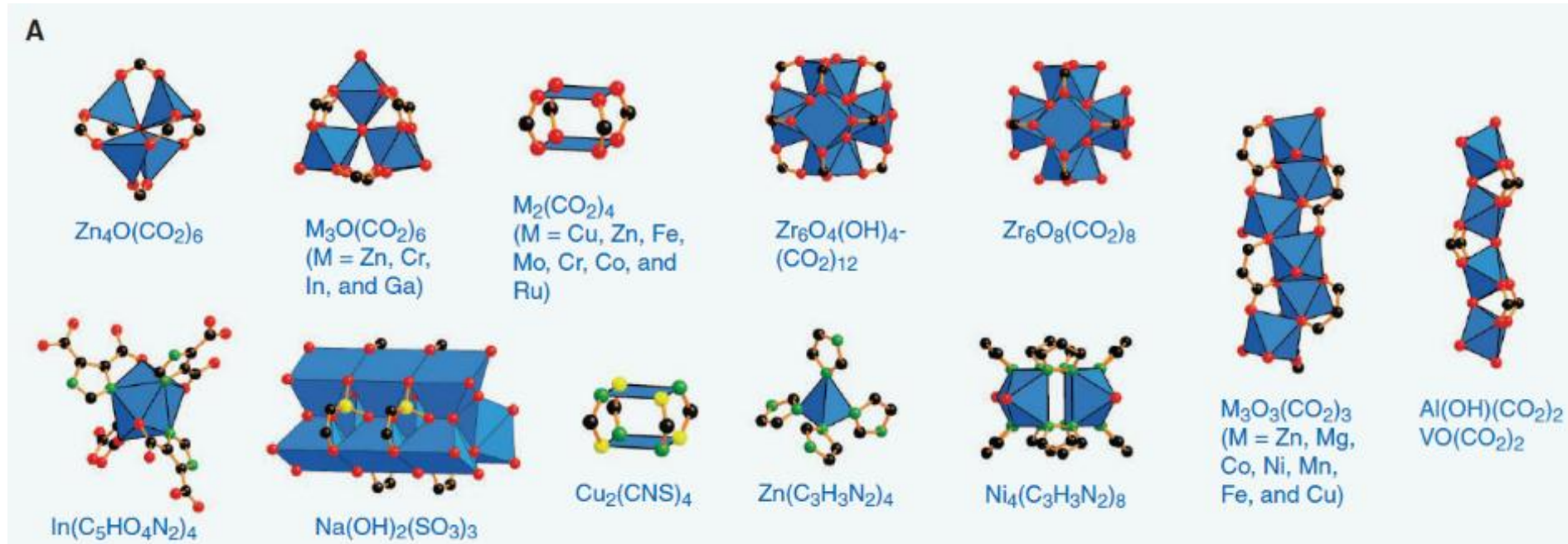
現在ではMOFの作成法はもう少し洗練されており、

- ・いくつかの金属イオンと配位部位からなる、丈夫な構造（パーツ）
- ・それらパーツを繋ぐ有機分子部位

を組み合わせ、望んだ大きさの空孔をもつMOFを作成できるようになってきている(※).

※ただし実際にきれいなMOFを作るためには、濃度や攪拌速度、溶媒など、さまざまなパラメータを振りながら最適な条件を見つける必要がある。

基本的なパーツの例

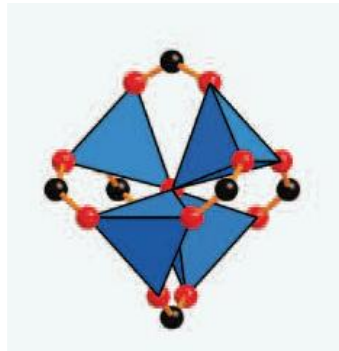


H. Furukawa *et al.*, *Science*, **341**, 1230444 (2013).

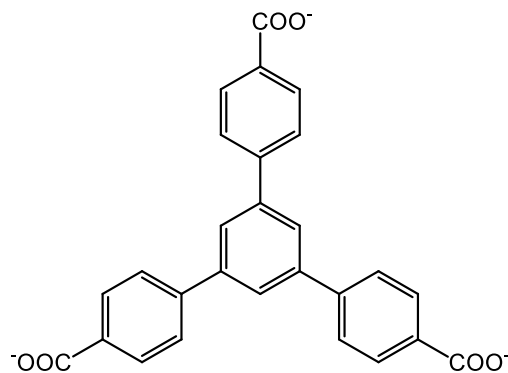
例えば図中の「 CO_2 」となっている部分は、カルボキシ基 ($R-COO^-$) に対応する。直線状の分子の両端にカルボキシ基をもつ分子を使えば、棒の両端にこのユニットが繋がったようなMOFが得られる。

このユニットを使って作ったMOFの例

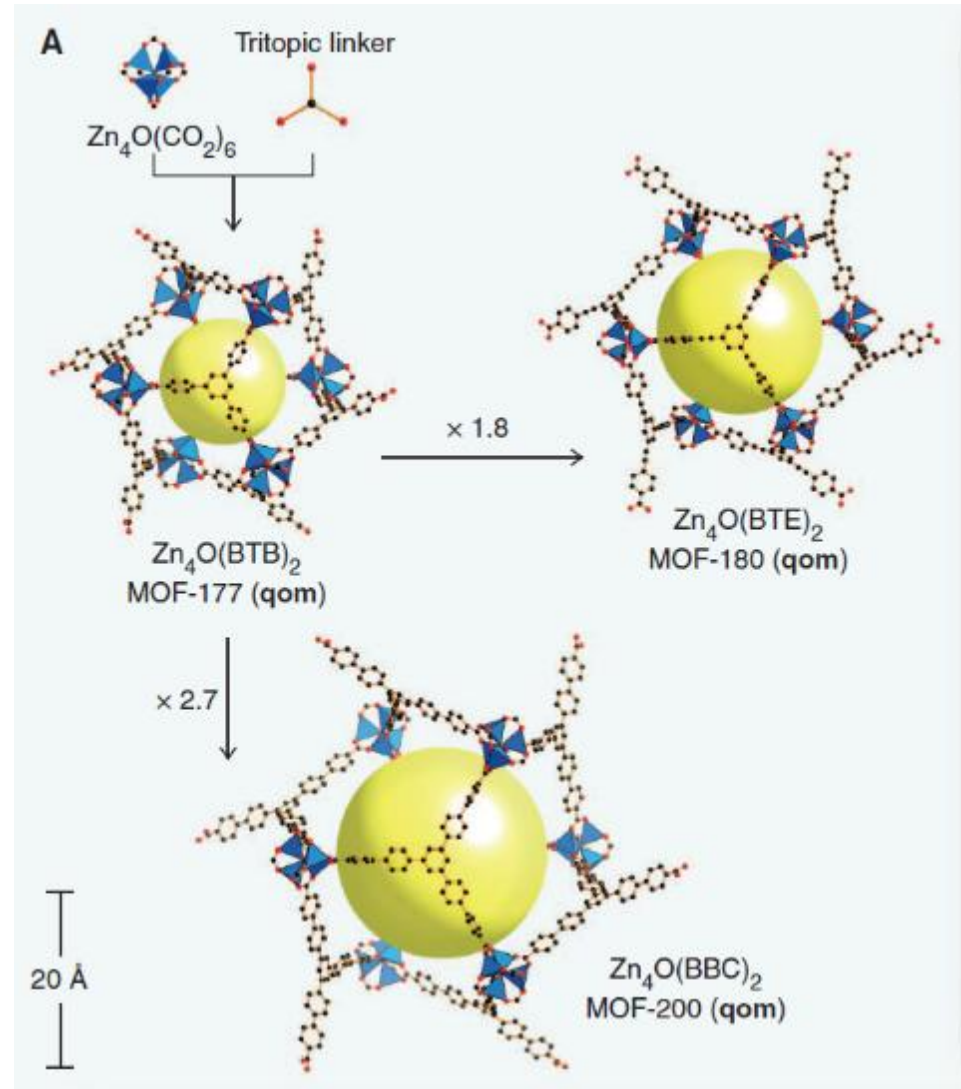
例えば Zn^{2+} （下図のユニットを作りやすい）と、



3方向に伸びる配位子を組み
合わせると.....

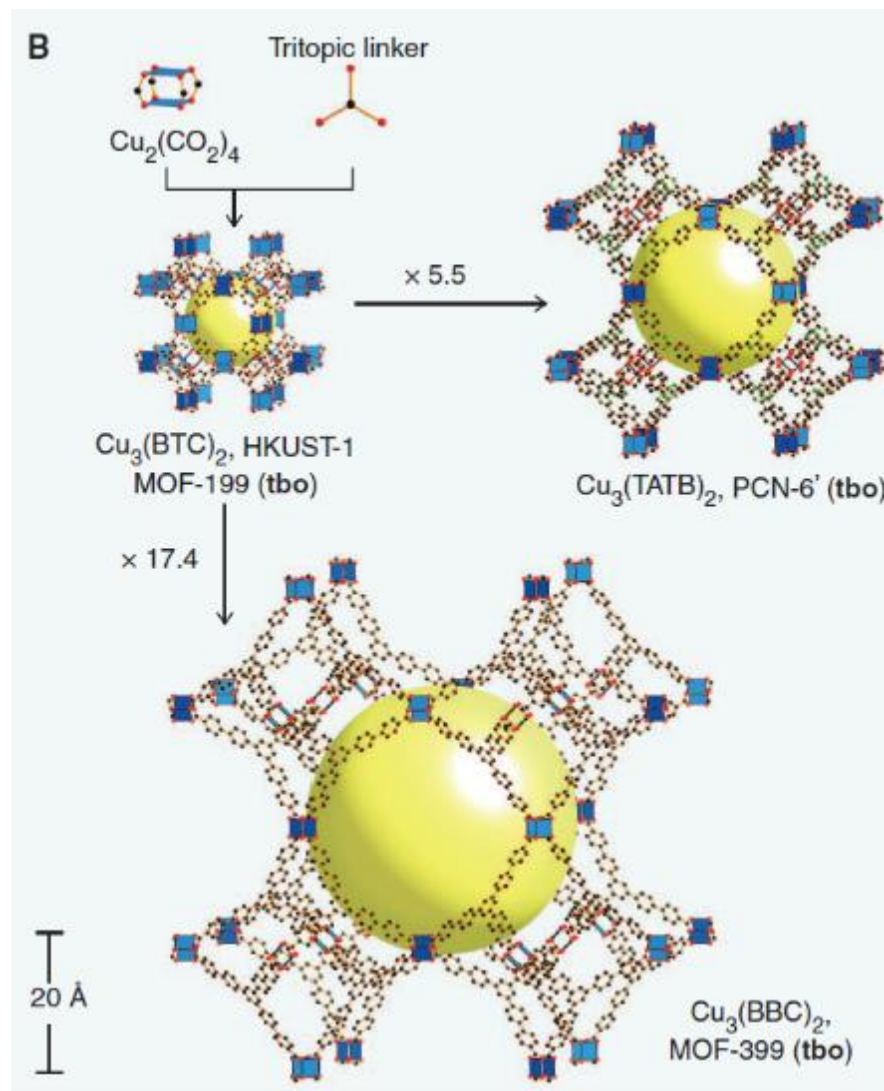
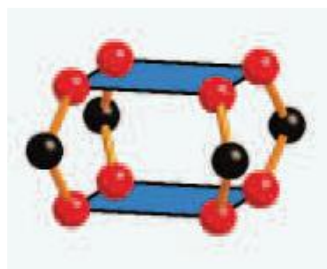


等

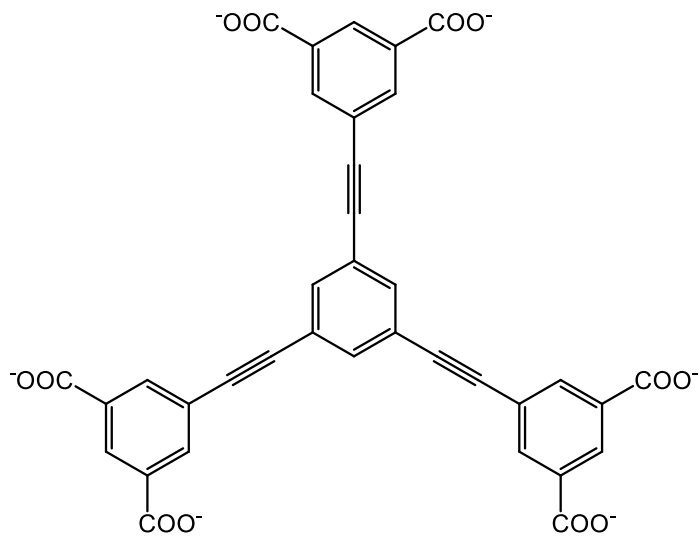
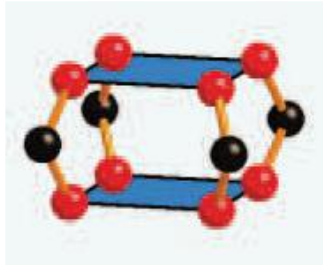


※黄色の球はおおよその空孔のサイズを示す。
この構造が無数に繋がって結晶を作っている。

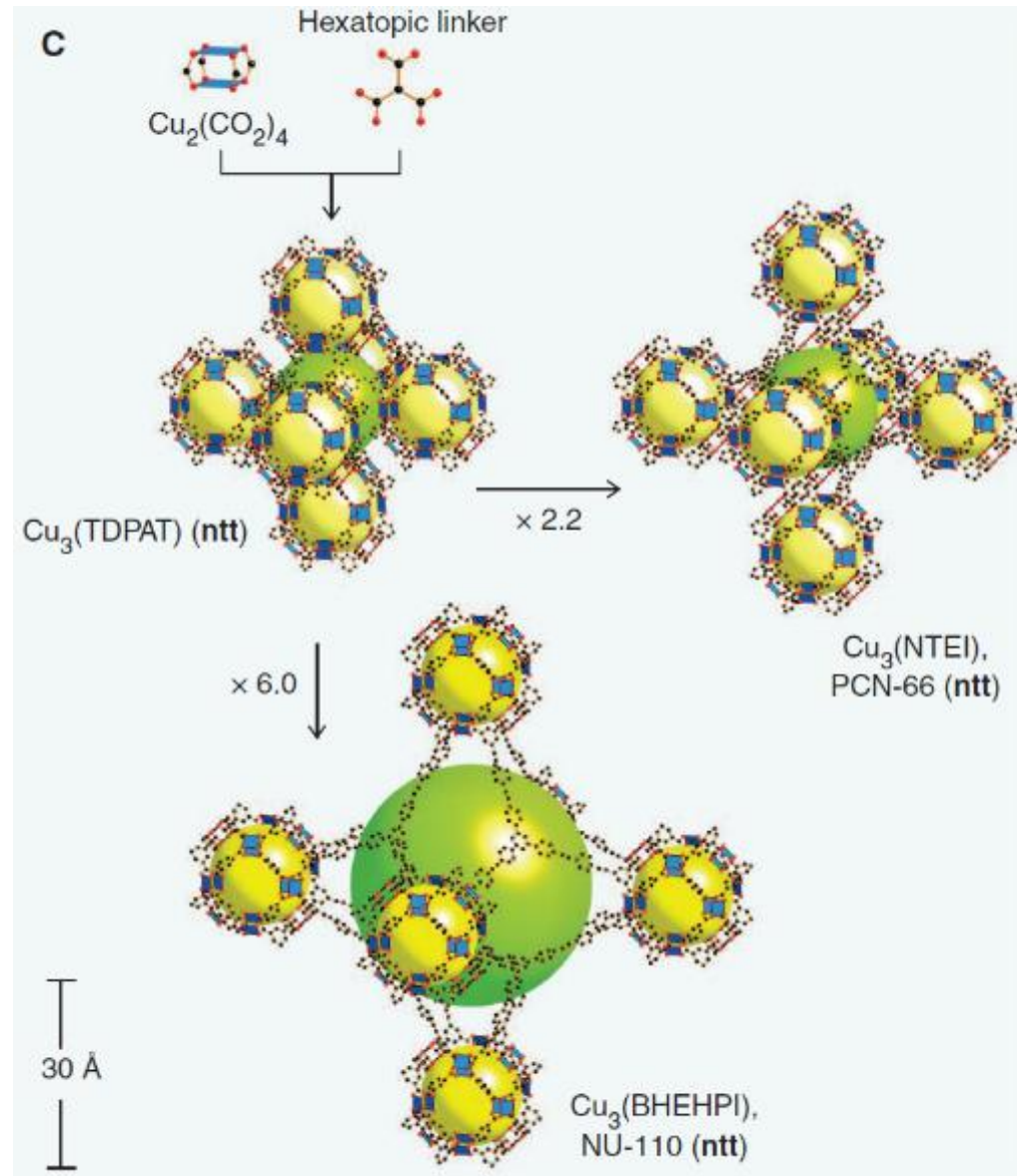
同様に， Cu^{2+} （下図のユニットを作りやすい）と，3方向に伸びる配位子を組み合わせると.....



同じ Cu^{2+} （下図のユニットを作りやすい）であっても，6方向に伸びる配位子を組み合わせると.....



等



このように、原子レベルできっちりと大きさの決まった空孔をもつ多孔質固体を作れるという点が、**MOF**の大きな特徴である。

(これまでの多くの多孔性物質は、「だいたいこのサイズ」というようにはらつきのある細孔サイズとなっている)

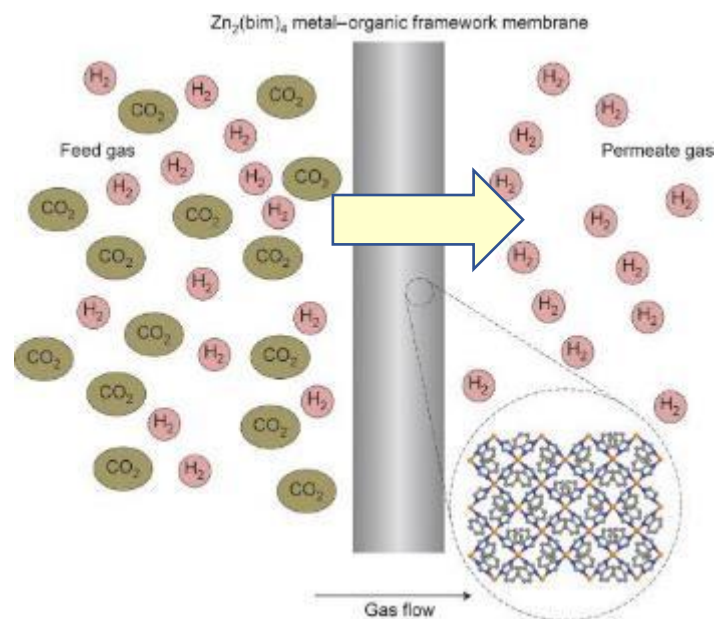
2-3. MOFで何ができるのか？

- ・ ガス分離・ ガス貯蔵, 大型分子の分離

分子サイズの小さな細孔

→ 吸着分子の種類により, 相互作用がかなり変わる
(そのようなMOFを作る事が出来る)

特定の分子のみを吸着する材料や, 特定の分子のみを透過させるようなフィルターを作る事が出来る.



- ・ 排ガスからの有用ガスの分離
- ・ 排気からの二酸化炭素の回収
- ・ 各種ガスの高密度貯蔵
(ガスボンベよりも高密度に吸蔵可能)
- ・ 特定ガスの濃縮 etc.

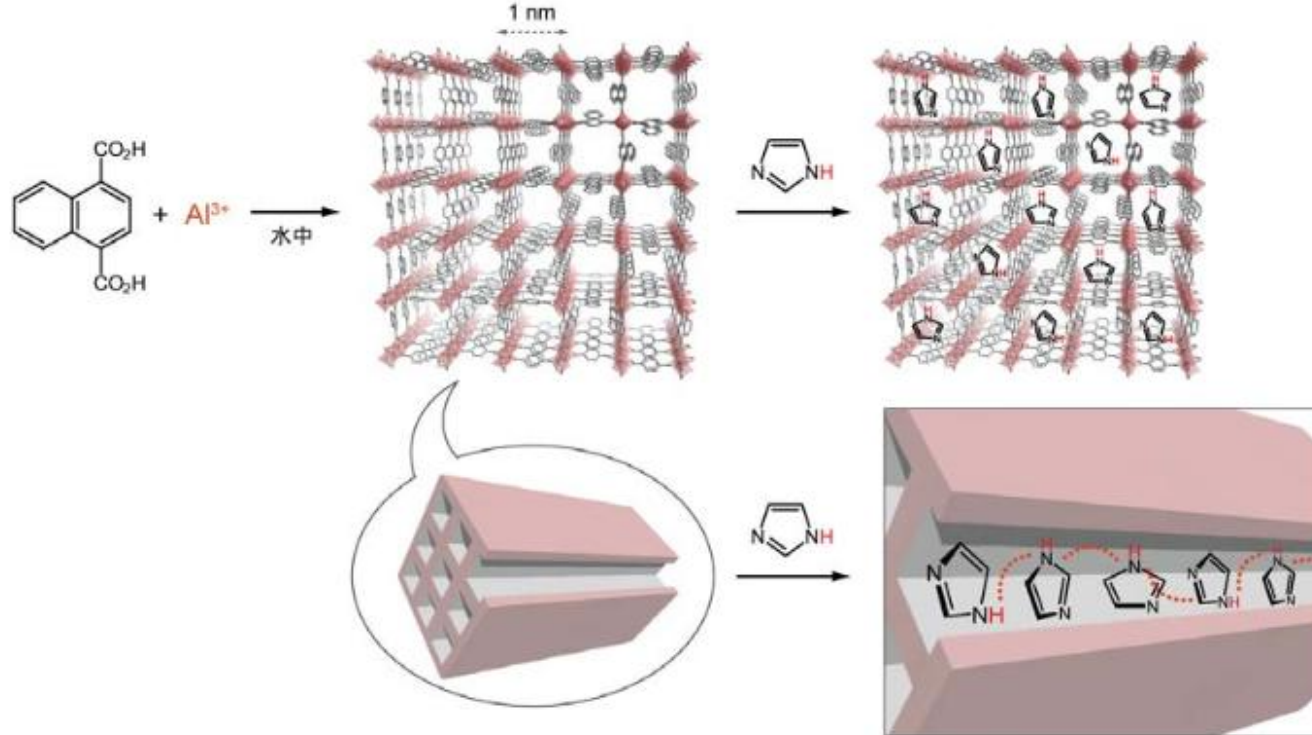
T. M. Nenoff, *Nature Chem.*, **7**, 377-378 (2015),
Y. Peng *et al.*, *Science*, **346**, 1356-1359 (2014).

・イオン伝導

細孔内をイオンが通れるチャンネルとして利用

例：リチウムイオン電池や燃料電池の固体電解質

- ・ 特定のイオンのみ通すような電解質
- ・ 外部刺激によりイオン伝導のon-offが可能な系

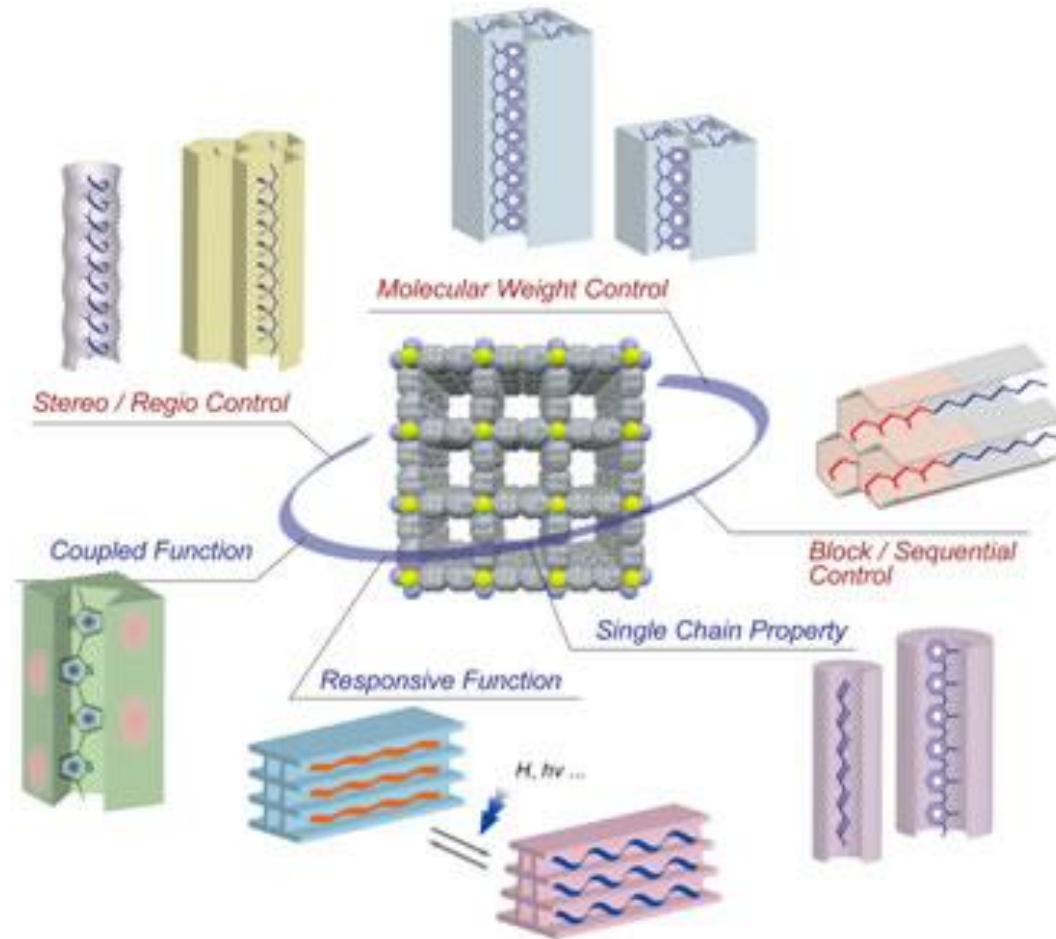


北川研等による研究のプレスリリース

http://www.icems.kyoto-u.ac.jp/common/doc/pr/090907_NR.pdf

- ・ 鑄型

形状とサイズが厳密に決まった細孔内で重合反応
→ 特定の形状やサイズの高分子のみが生成



北川研のwebページより

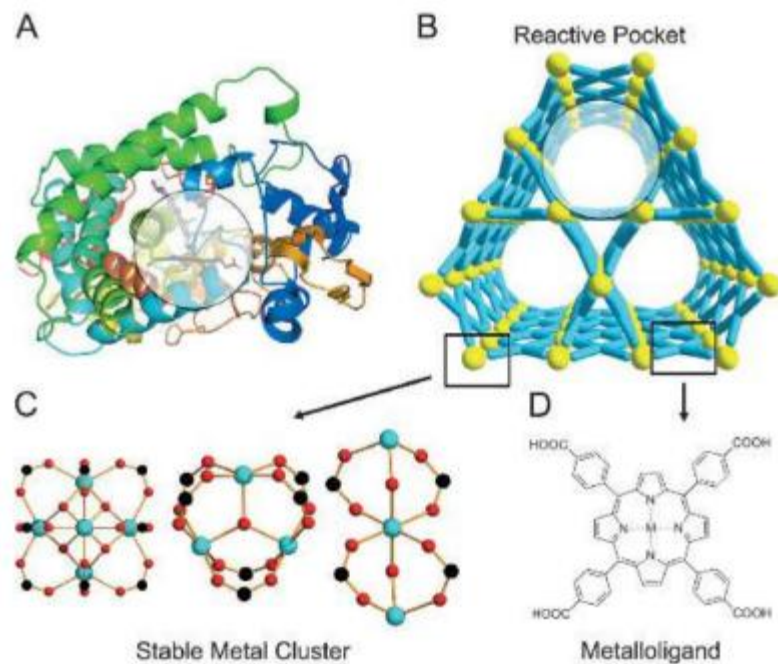
<http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/kitagawa-lab/research.html>

- 触媒や触媒担体

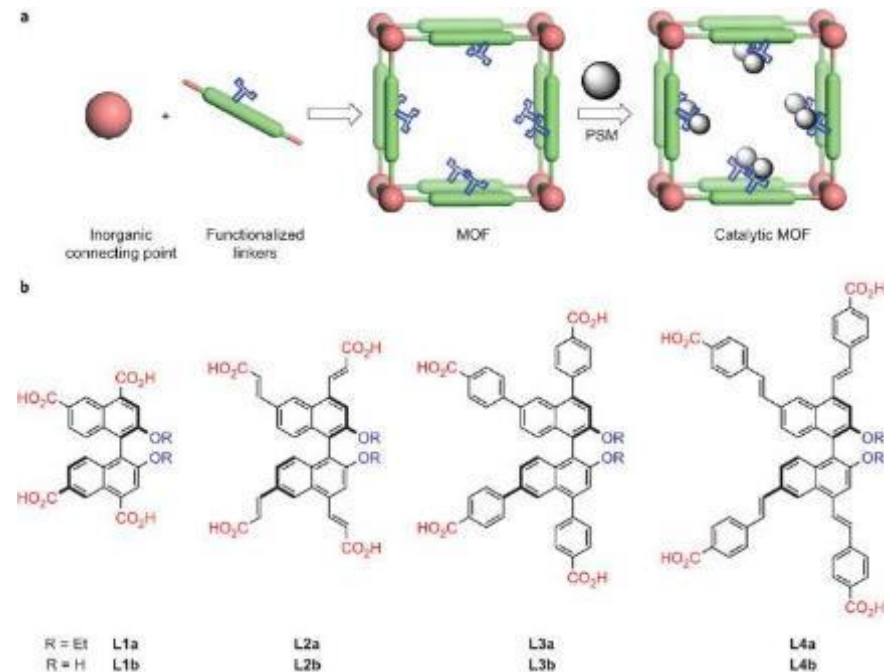
形状とサイズが厳密に決まった細孔内での反応

→ 特定の形状やサイズの分子のみ反応（高選択制）

- MOF内の金属イオンの未配位部分を触媒として利用したり，リンカー部分に触媒を担持する事で，触媒として働くMOFが作製できる。



Z.-Y. Gu et al.,
ChemCatChem, **6**, 67-75 (2014)



L. Ma et al.,
Nature Chem., **2**, 838-846 (2010)

実用化が進むMOF



NuMat社 ION-X®
半導体用有毒ガス貯蔵剤



SyncMOF (&ダイセキ)
ガス吸着システム
(NH₃, CO₂等の回収・利用)

左図： <https://cen.acs.org/articles/95/i32/Semiconductor-industry-begin-using-MOFs.html>

右図： <https://www.nikkan.co.jp/articles/view/00696656>

・ MOFを用いた画期的な構造解析法（結晶スポンジ法）

化学や物性分野において分子の構造は非常に重要だが、分子構造をきっちり決めるのは意外に難しい。

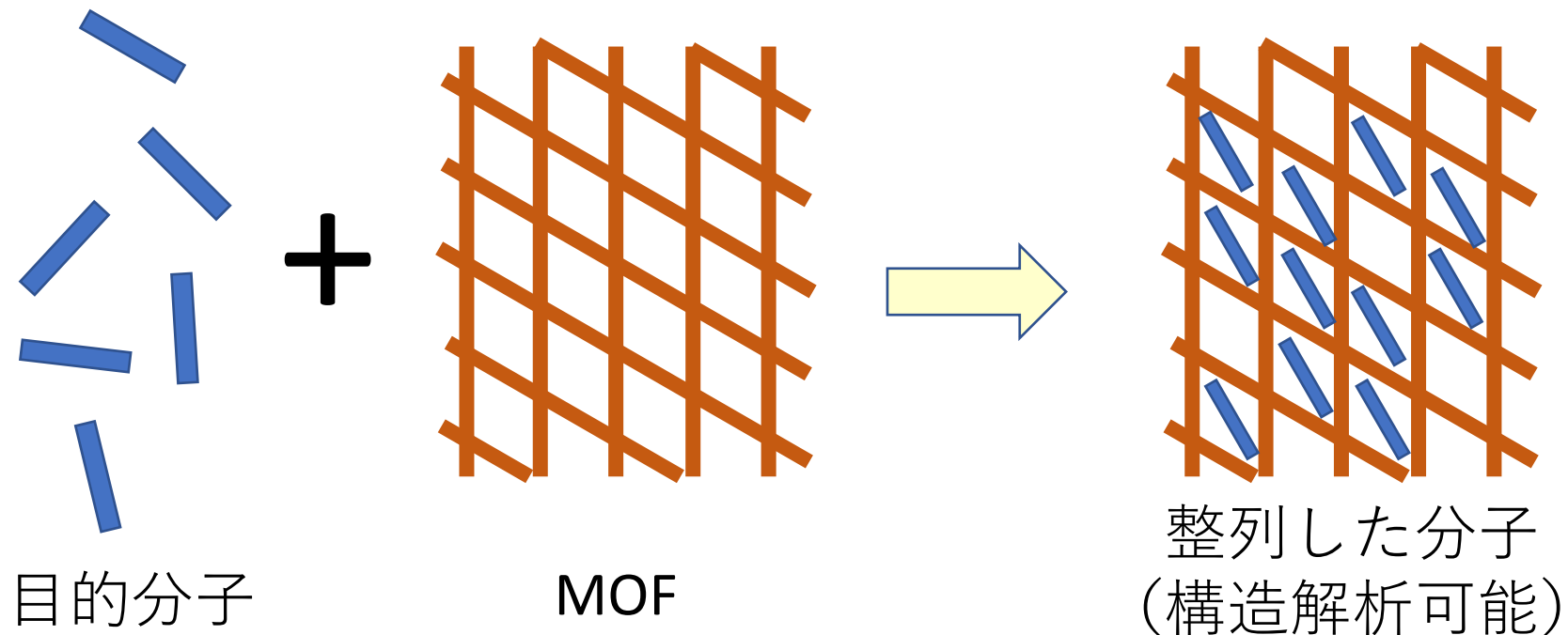
多くの場合、分子の構造を決定するには結晶を使ったX線構造解析が用いられているが、この場合「結晶」（分子が規則的に並んだ周期構造）を作る必要があり、これが意外に難しい。

（特に、生体分子や長鎖アルキルをもつような「やわらかな」分子の場合、結晶化は非常に難しく、そのため分子の構造を決める事が困難になる）

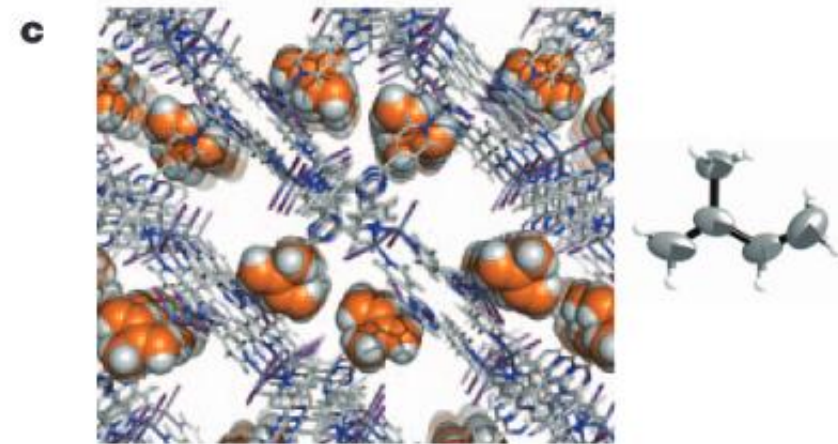
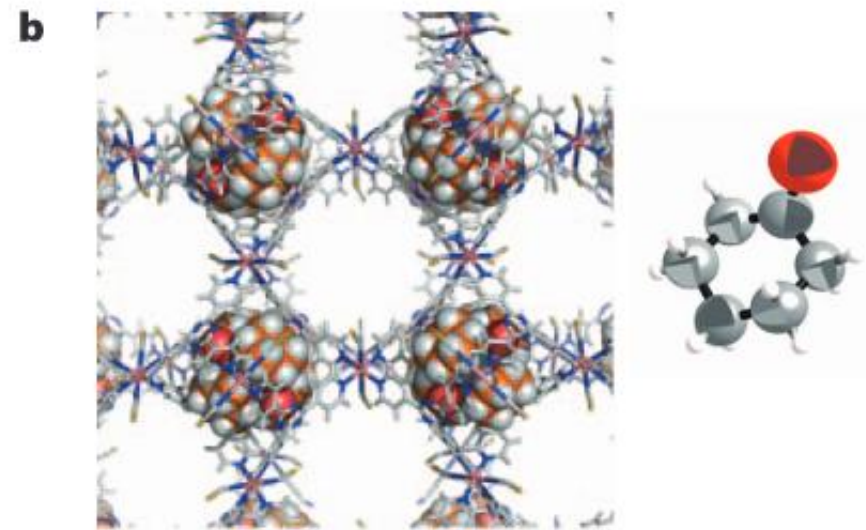
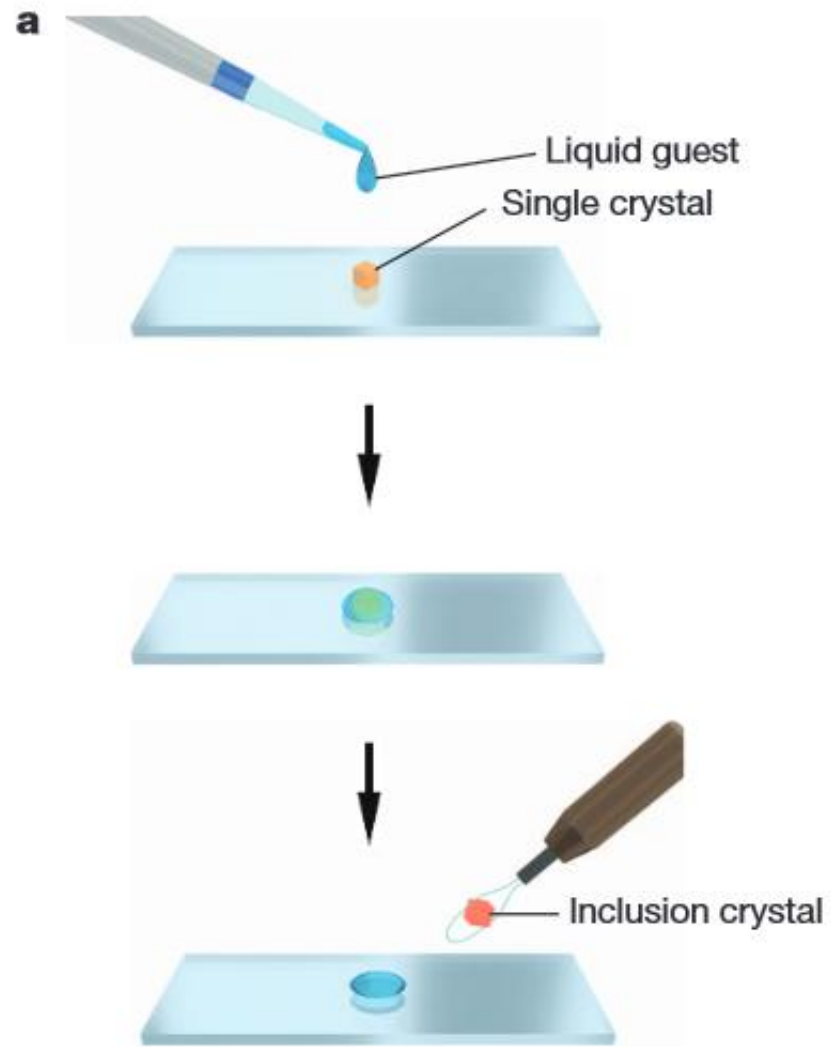
また、結晶化にはそれなりの量の試料が必要であるが（条件検討なども含めれば少なくとも数十 mgは欲しい）、生理活性のある分子など生体分子ではそれほど多量のサンプルを手に入れる事が難しいのが大部分である。

そんななか、2013年に東大藤田研の猪熊らが発表した画期的な手法が「結晶スポンジ法」である。

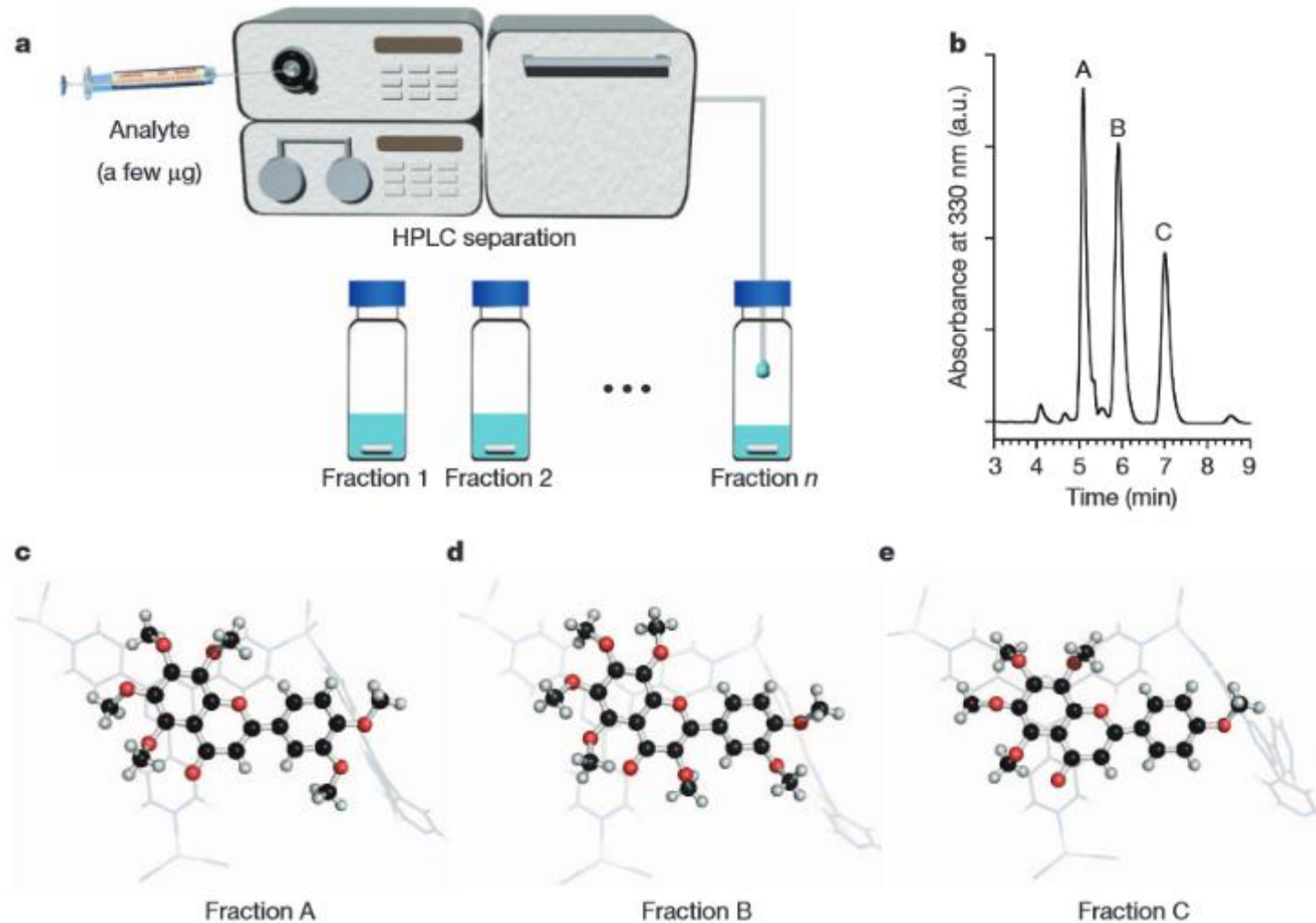
通常のX線構造解析では、「分子が自発的に整列して結晶になる」のを待つ。結晶スポンジ法ではかわりに、「最初から周期的構造をもつMOFを入れ物にし、個々のスペースの中で分子が一番向きやすい方向を向いて入れば、その段階でもう整列している」という点がポイントとなる。



手法の実演：既知化合物の結晶スポンジ法による構造解析



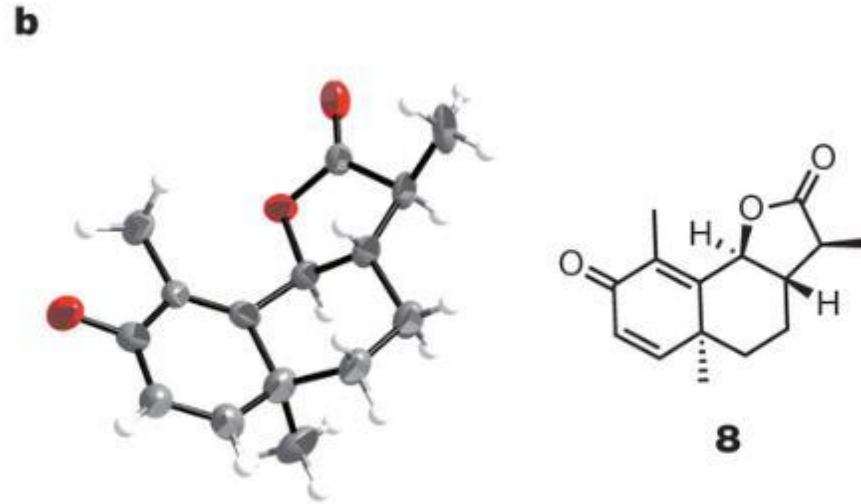
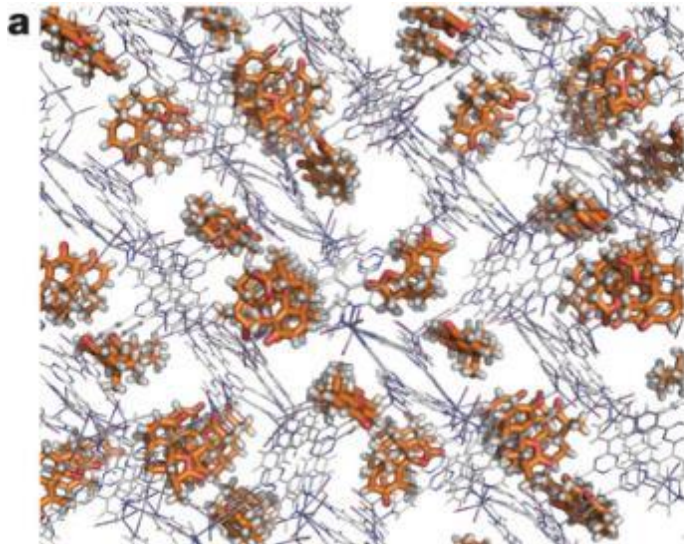
手法の実演2：微量（数 μg ）の温州みかん抽出物をHPLCで分離し、よく似た3種の化合物をそれぞれ構造決定



絶対立体配置の決定

(X線での絶対立体配置 = 鏡像異性体の「向き」の決定には重原子を用いた手法が用いられるが、MOFの場合は既に重原子を含んでいるため、この手法が適用しやすい)

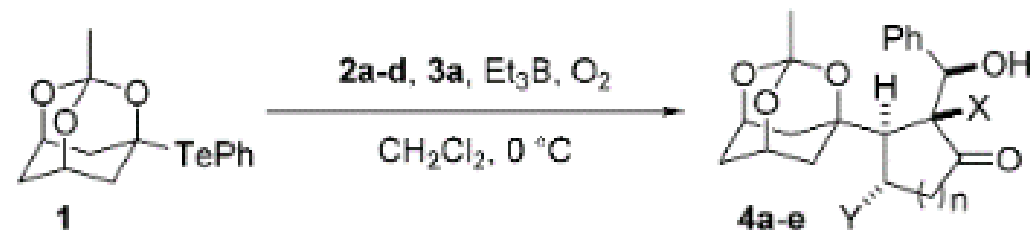
santoninの重原子法による絶対立体配置の決定



Y. Inokuma et al., *Nature*, **495**, 461-846 (2010)

この手法は、すでに他の研究室でも利用が始まっている。

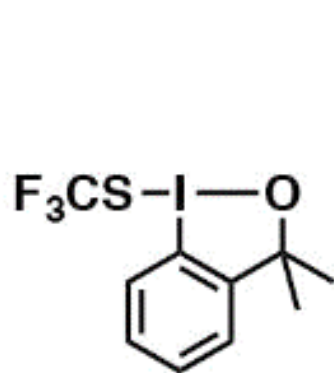
ラジカルカップリングによる生成物の絶対立体配置の決定



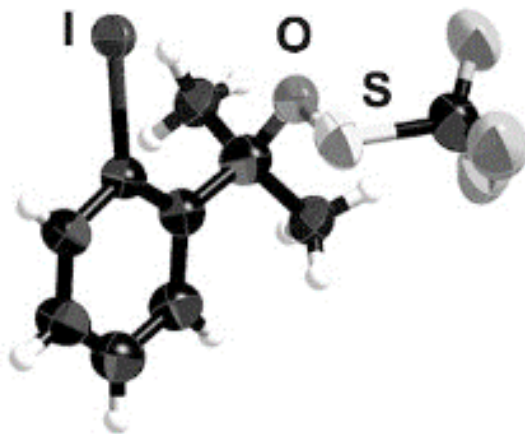
entry	radical acceptor	electrophile	product	yield
1	 2a: X = Y = H	 3a	 4a: X = Y = H	89% (9:1) ^b

D. Kamimura *et al.*, *Org. Lett.*, **15**, 5122-5125 (2013).

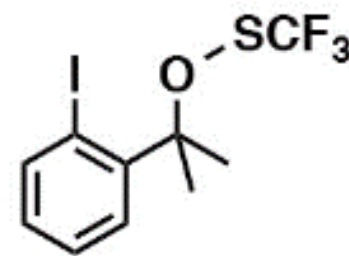
超原子価ヨウ素化合物（といわれていた化合物）の構造を、 結晶スポンジ法により再評価



Shenらが提唱していた
CF₃S化剤の構造



Buchwaldらが結晶スポンジを用いて
決定した構造



E. V. Vinogradova *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 3125-3128 (2014).

図は、第25回記念 万有仙台シンポジウム「結晶スポンジ法による非結晶性・微量化合物のX線結晶構造解析」（藤田誠・猪熊泰英）より。

(http://www.banyu-zaidan.or.jp/banyu/wp-content/uploads/2014/04/2014_sendai_05.pdf)

このように、MOFはさまざまな分野での利用が期待され、急速に研究が進んでいるホットな材料である。

今後どのような実用化が可能なのか（それとも結局はそれほど使われずに終わってしまうのか）はまだまだ未知ではあるが、かなりの可能性を秘めていると考えられている。