

導電性二次元金属有機構造体の高度機能化



技術解説

鈴木 充朗*

Advanced Functionalization of Electrically Conductive
Two-Dimensional Metal–Organic Frameworks

Key Words: Metal–organic frameworks, Electrical conductivity, Porous materials, Sensing

はじめに

自然界には、空孔が規則正しく配列した構造が数多く存在する。例えば、珪藻の殻には直径数十～数百ナノメートルの細孔が整然と並び、外界との物質交換を制御している。また、このような周期的多孔構造は機械的強度や光学的特性にも寄与し、生命活動を支える重要な要素となっている¹。こうした「多孔構造に基づく機能」を人工材料に取り入れる試みは、古くから行われてきた。材料創出の観点からは、単なる自然の模倣を超えて、原子・分子レベルで精密に構造制御された多孔体を構築することが技術的課題となる。人工ゼオライトはその代表例であり、細孔サイズをナノレベルで制御できる特長を活かし、石油精製やガス分離、固体酸触媒などに応用されている²。

近年では、有機分子をモノマーとする金属有機構造体 (metal–organic framework、MOF) や共有結合有機構造体 (covalent organic framework、COF) が登場し、多孔材料の開発は新しい局面を迎えている (図1)。これらの構造体では、長年蓄積されてきた有機合成化学の知見と技術を駆使することにより、従来の多孔化合物よりも高い自由度で構造と機能を設計できる。MOF や COF をはじめとする有機系多孔化合物の合成検討と物性探索は、我々の研究チームを含め国内外の多くのグループで盛んに行われており、最近では特定分子の吸着特性や触媒能

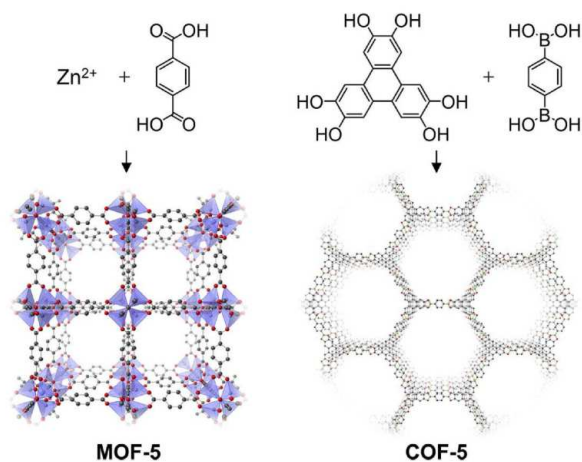


図1 MOF および COF の代表例。

だけでなく、電気的・磁気的な機能にも研究の幅が広がってきた^{3,4}。

特に、導電性をもつ構造体では、精密にデザインされたナノ空孔と電気伝導機能を組み合わせた応用が期待される。例えば、空孔内に取り込んだゲスト分子の種類や量を電気抵抗の変化で認識する化学抵抗型センサー、電極から注入された電荷キャリアと空孔内の反応場が協奏的に機能する電解触媒、イオンの高速移動と電子輸送を両立する二次電池電極などが挙げられる。しかし、このような「多孔性 × 導電性」に基づく機能を高いレベルで実現するための設計・合成方法論は、まだ確立の途上にある。以下では、導電性構造体の中で最も一般的な「導電性二次元 MOF (2D c-MOF)」について、その開発の進展と現状を概観する。

導電性二次元 MOF の概要

2D c-MOF は 2012 年に初めて報告された⁵。その基本構造は、金属イオンと平面 π 共役系を中心骨格とする有機配位子とが二次元的に連結したシート状の配位ネットワークである。合成後は、このよう



* Mitsuharu SUZUKI

1978年2月生まれ
 カルフォルニア大学ロサンゼルス校化学・
 生化学科 (2011年)
 現在、大阪大学大学院 工学研究科 応用
 化学専攻 准教授 Ph.D.
 TEL : 06-6879-4734
 FAX : 06-6879-7370
 E-mail: msuzuki@chem.eng.osaka-u.ac.jp

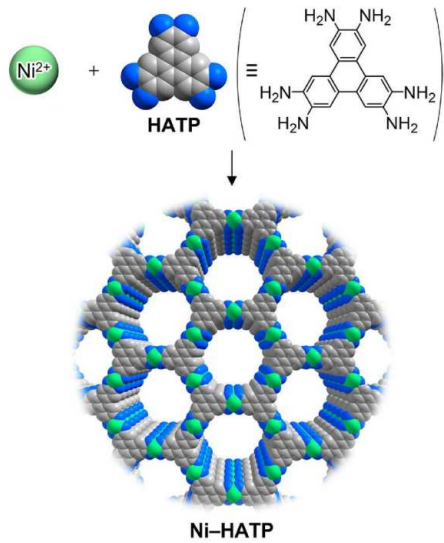


図2 Ni-HATPの模式図。

なシート状配位高分子が積層した構造をもつ結晶性微粉末として単離されることが多い(代表的な2D c-MOFであるNi-HATPの構造を、図2に模式的に示した)。結晶子中では、シート面内に金属イオンのd軌道と配位子のp軌道の共役、シート面外に面間の $\pi-\pi$ 相互作用が存在し、これらが電荷キャリアの輸送に寄与する。

この構造的特徴により、2D c-MOFは従来のMOFには見られなかった高い導電性を示し、これまでに 100 S cm^{-1} を超える導電率、および $100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超えるキャリア移動度が観測された例が報告されている^{6,7}。なお、主たる電子輸送経路がシート面内か面外かは、用いる金属イオンの種類や配位子の構造によって異なる。また、細孔はシート面に垂直な一次元チャネルとして形成される。そのため、多くの2D c-MOFでは個々の結晶子中で物質拡散と電子輸送の双方に強い異方性があることも特徴である。

これまでに2D c-MOFの構築に用いられた、代表的な有機配位子を図3に示す。良好な結晶性をもつ生成物を得るためには、配位子と金属イオンの組み合わせごとに合成条件を注意深く最適化する必要があることを考えると、初報からわずか十数年という短期間で合成された構造体の多様性は驚くべきものである。一方で、有機配位子の設計自由度が事実上無限であることを考えれば、探索はまだ緒に就いたばかりとも言える。実際のところ、その設計と合成に関する方法論は、いまだ十分に成熟していない。

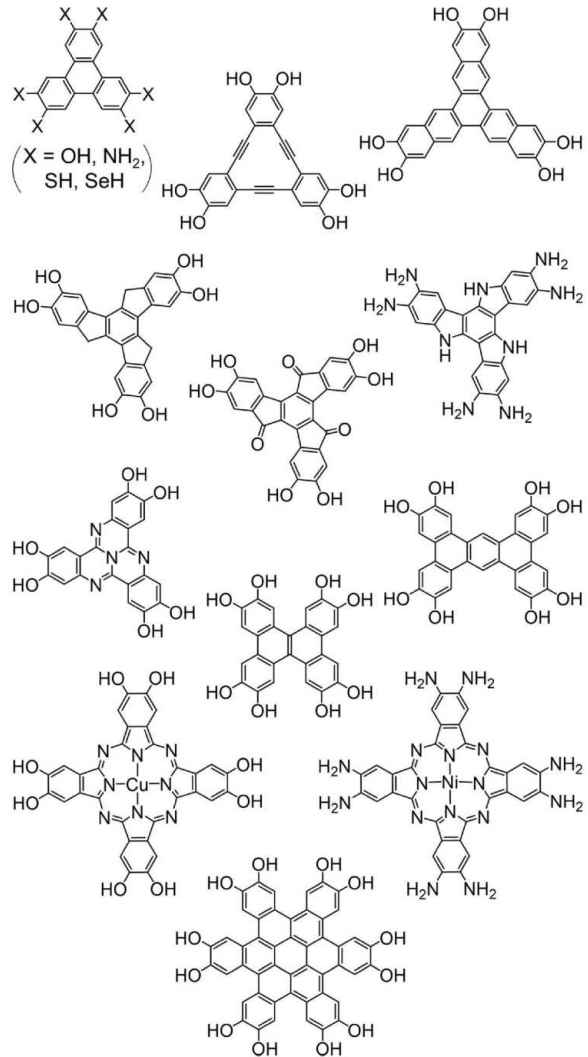


図3 これまでに2D c-MOFに用いられた配位子の例。

例えば、2D c-MOFの最も重要な機能要素である多孔性と導電性を両立させることは、依然として困難な課題である。

導電性二次元MOFにおける多孔性と導電性の両立

2D c-MOFの多孔性を向上させる、すなわち大きな空孔径と比表面積を得るためには、有機配位子を大型化すれば良い。一見単純な指針に思えるが、実際には分子間相互作用や構造体の成長速度など、正確な予測が難しい要因が構造体の「質」に強く影響するため、期待通りの結果が得られることは稀である。以下では、この課題に挑戦した最近の研究例を紹介する。

大きな空孔径を実現した代表例として、HAOTPと呼ばれる有機配位子と Ni^{2+} イオンから成る構造

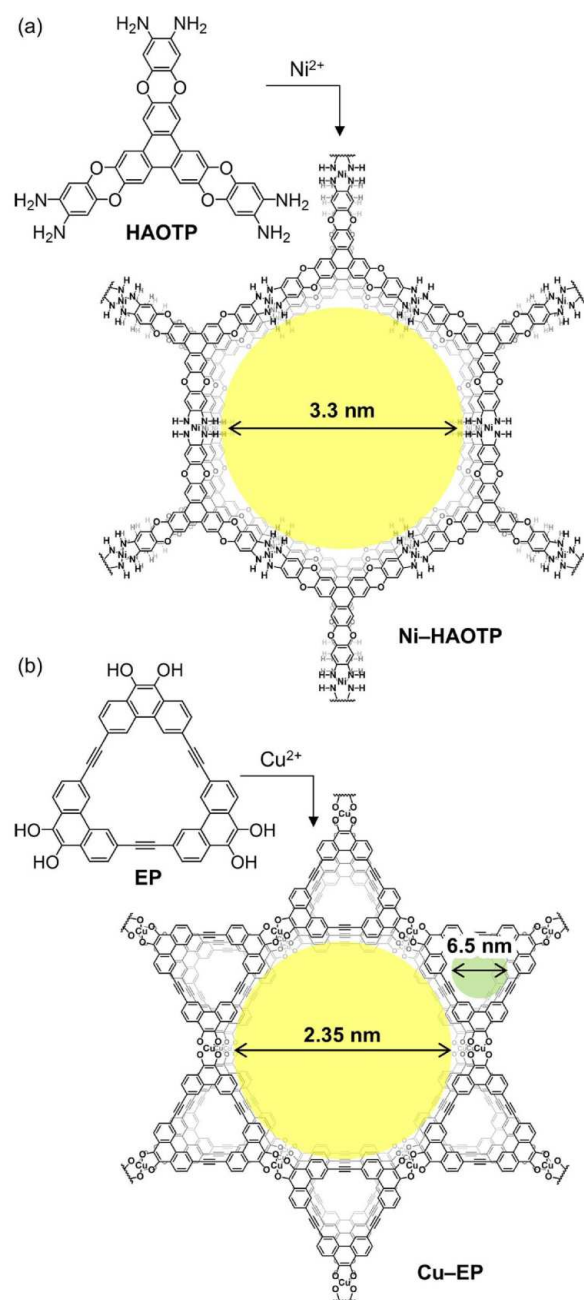


図4 Ni-HAOTP (a) および Cu-EP (b) の模式図。配位子の結合状態は未確定のため仮表記。吸脱着等温線から推定された空孔径をあわせて記した。

体 Ni-HAOTP が挙げられる (図 4a) ⁸。2D c-MOF の「標準化合物」としてしばしば比較対象に用いられる Ni-HATP (図 2) の空孔径が 1.5 nm であるのに対し、Ni-HAOTP では 3.3 nm と 2 倍以上に達する。また、Brunauer-Emmett-Teller (BET) 理論に基づき推定した比表面積は約 $1300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であり、これは Ni-HATP の約 $900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ に比べ 1.5 倍ほど

大きい。現時点でも、この空孔径と比表面積は 2D c-MOF でトップレベルにある。しかし、圧縮成型したペレット試料を用いて評価した導電率はわずか $4.1 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ であり、絶縁体に近い水準であった。これは、有機配位子に含まれるパラジオキシ骨格で π 共役が途切れることが主要因と考えられ、構造設計段階で予測可能な結果であったと推測される。すなわちこの構造は、優れた多孔性を実現するために導電性を犠牲にせざるを得なかったことを示唆しており、2D c-MOF で両者を同時に高めることの難しさを端的に表す事例と言える。

別のアプローチとして、マクロサイクル型の配位子を用いることが提案されている ⁹。EP と呼ばれる配位子と Cu^{2+} イオンとの反応から得られた MOF (図 4b) では、設計通り 2.35 nm の空孔径が実現された。また、ペレット試料における導電率も $1.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であり、2D c-MOF として標準的な値を維持している。さらに、BET 比表面積は $1502 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ と、前述の Ni-HAOTP の値より大きい。一方で、構造モデルから予想される比表面積 ($2039 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) に比べると有意に低く、構造の完全性という点では改善の余地がある。このように、高品質な 2D c-MOF を得ることは一般に難しく、大きな配位子を用いる場合はその難易度がさらに高い。なお、この Cu-EP MOF では、配位子中心の空孔 (内径 6.5 nm) に Cs^+ イオンを選択的に導入できることが報告されている。合成後の MOF に対するこのような構造修飾は、吸脱着特性や電子物性などの改変に極めて有効である。これは、MOF の多様化および高度機能化を実現する上で、マクロサイクル型の配位子を用いる戦略の重要な利点である。

これらの先行事例に対し、我々は π 共役マクロサイクルとして古くから研究されているデヒドロベンゾアヌレン (DBA) の誘導体を、MOF の配位子として検討している。DBA は合成検討や物性評価について豊富な報告例があり、骨格構造に応じてさまざまな電子的・磁気的物性を実現できる点で魅力的である ¹⁰⁻¹²。直近の検討では、デヒドロベンゾアヌレン誘導体 HA18 を Ni^{2+} イオンで連結した、Ni-HA18 の合成に成功した (図 5a) ¹³。この MOF の BET 比表面積は $1520 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ に達し、これはモデル構造に基づく予測値 $1490 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ と同等であることから、ほぼ理想的な構造が形成されたと考えられ

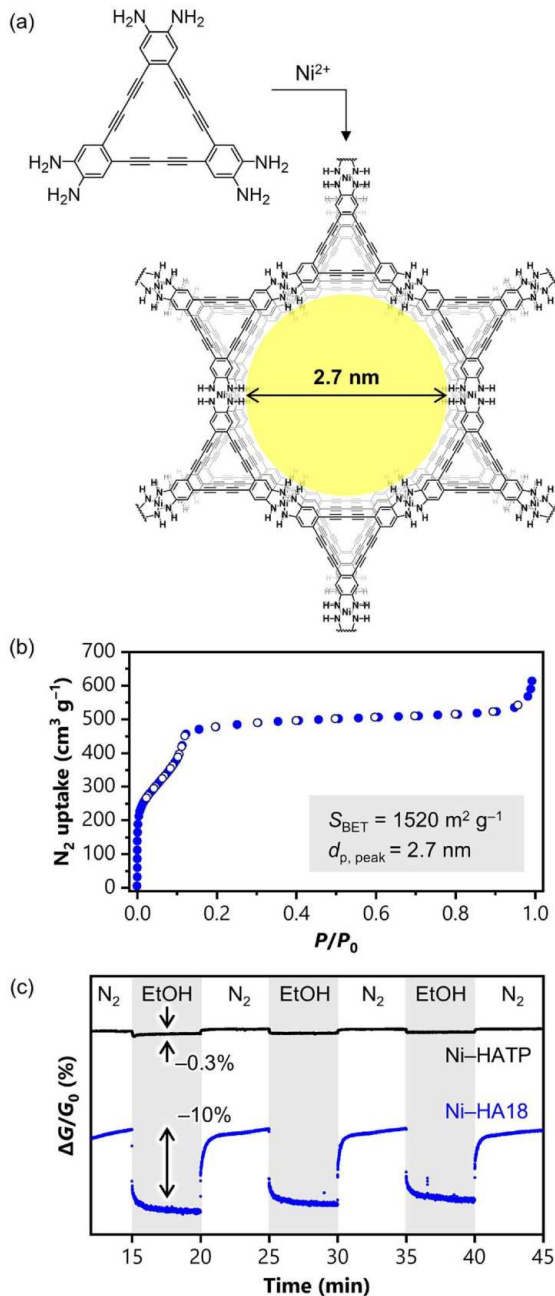


図5 Ni-HA18の模式図(a)、窒素吸脱着等温線(b)、およびNi-HA18を感応材料とする化学抵抗型センサーのエタノール蒸気に対する応答(c)。配位子の結合状態は未確定のため、(a)では仮表記。(b)には吸脱着等温線から推定された孔径をあわせて記した。(c)では比較のためNi-HATPのデータも併記。参考文献13から一部改変して掲載。

る(図5b)。また、吸脱着等温線から推定された孔径(2.7 nm)もモデル値と一致した。加えて、推定された孔径に近いサイズをもつビタミンB12の吸着挙動から、ゲスト分子の空孔内へのスムーズなアクセスが実験的に裏付けられている。導電率に

ついては、薄膜サンプルで $0.93 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ という値が得られ、上述したCu-EPと同様に2D c-MOFとして標準的な性能を示した。すなわち、Ni-HA18では優れた多孔性と良好な導電性が、高品質な構造のもと両立されている。

さらに、Ni-HA18を感応層とする化学抵抗型センサーを作製し、エタノール蒸気への応答を評価したところ、導電率が低下する挙動が確認された(図5c)。類似の応答は既に知られているものの、特筆すべきはその感度がNi-HATPを用いた素子の約30倍に達することである。この向上は、多孔性の改善に加え、配位子に含まれる三重結合の寄与による可能性が考えられる。また、Ni-HA18では、Ni-HATPに比べて有機配位子に由来するスピン濃度が顕著に高いことが分かった。2D c-MOFはスピントロニクスへの応用も期待されており、この結果は、適切な配位子設計によって導電性を維持しつつスピン濃度を大きく改変できる点で興味深い。

以上のように、Ni-HA18では多孔性と導電性が高水準で両立されているとともに、高いセンシング感度やスピン濃度も得られた。この成果は、複合的な機能を高いレベルで実現する「高度機能材料」として2D c-MOFの開発を進める上で、有効な構造設計指針の一つを示すものである。

おわりに

本稿では、2D c-MOFの開発動向について、代表的な事例を挙げながらその概要を説明した。設計や合成に関する方法論の確立をはじめ、いまだ基礎的な取り組みが求められる段階にあるものの、近年の進展により、2D c-MOFの二大特性である多孔性と導電性を高水準で両立することが次第に可能となってきた。また、配位子設計の工夫や反応条件の精密なチューニングによって、高品質な結晶サンプルの作製も実現しつつある。今後は、2D c-MOFの本質的な物性理解が進むとともに、その知見に基づいた新たな機能開拓の段階へと研究が移行していくと予想される。今後の開発の進展には、合成化学、物性物理、情報科学などを含む学際的なアプローチが、ますます重要になるであろう。我々も、多様な分野の研究者と協働しながら、2D c-MOFのさらなる高度機能化を推し進め、社会的に有用な材料としての実装へつなげたいと考えている。

参考文献

- (1) Zhao, R.; Amstad, E. *Small* **2025**, *21*, 2401052.
- (2) Pérez-Botella, E.; Valencia, S.; Rey, F. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 17647–17695.
- (3) Suzuki, M.; Miura, M.; Ohkubo, E.; Karimata, H.; Aizawa, N.; Yamada, H.; Nakayama, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 3008–3015.
- (4) Freund, R.; Canossa, S.; Cohen, S. M.; Yan, W.; Deng, H.; Guillerm, V.; Eddaoudi, M.; Madden, D. G.; Fairen-Jimenez, D.; Lyu, H.; Macreadie, L. K.; Ji, Z.; Zhang, Y.; Wang, B.; Haase, F.; Wöll, C.; Zaremba, O.; Andreo, J.; Wuttke, S.; Diercks, C. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 23946–23974.
- (5) Hmadeh, M.; Lu, Z.; Liu, Z.; Gándara, F.; Furukawa, H.; Wan, S.; Augustyn, V.; Chang, R.; Liao, L.; Zhou, F.; Perre, E.; Ozolins, V.; Suenaga, K.; Duan, X.; Dunn, B.; Yamamoto, Y.; Terasaki, O.; Yaghi, O. M. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3511–3513.
- (6) Day, R. W.; Bediako, D. K.; Rezaee, M.; Parent, L. R.; Skorupskii, G.; Arguilla, M. Q.; Hendon, C. H.; Stassen, I.; Gianneschi, N. C.; Kim, P.; Dincă, M. *ACS Cent. Sci.* **2019**, *5*, 1959–1964.
- (7) Dong, R.; Han, P.; Arora, H.; Ballabio, M.; Karakus, M.; Zhang, Z.; Shekhar, C.; Adler, P.; Petkov, P. S.; Erbe, A.; Mannsfeld, S. C. B.; Felser, C.; Heine, T.; Bonn, M.; Feng, X.; Cánovas, E. *Nat. Mater.* **2018**, *17*, 1027–1032.
- (8) Chen, P.; Su, X.; Wang, C.; Zhang, G.; Zhang, T.; Xu, G.; Chen, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202306224.
- (9) Pham, H. T. B.; Choi, J. Y.; Fang, X.; Claman, A.; Huang, S.; Coates, S.; Wayment, L.; Zhang, W.; Park, J. *Chem* **2024**, *10*, 199–210.
- (10) Li, Y.; He, J.; Shen, H. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 12310–12321.
- (11) Hisaki, I.; Sonoda, M.; Tobe, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 833–847.
- (12) Marsden, J. A.; Palmer, G. J.; Haley, M. M. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 2355–2369.
- (13) Ohkubo, E.; Suzuki, M.; Aizawa, N.; Ikeda, O.; Kitajima, S.; Koganezawa, T.; Ohta, K.; Oka, K.; Tohnai, N.; Tominaga, K.; Nakayama, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, *147*, 31940–31951.

