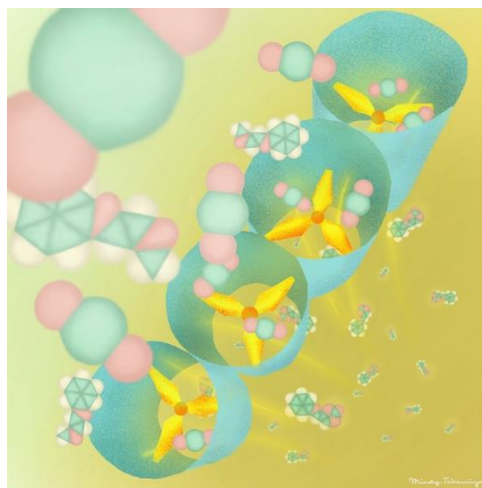


プロペラ様の構造をもつ多孔性材料を開発 —二酸化炭素を捉えて有機分子へ—

ポイント

- 選択的に二酸化炭素を吸収する多孔性材料¹を開発
- 短時間・高効率・副産物なしで二酸化炭素を有用な有機分子に変換することに成功

京都大学アイセムス（物質—細胞統合システム拠点）の北川進（きたがわ・すすむ）拠点長・特別教授、大竹研一（おおたけ・けんいち）特定助教、細野暢彦（ほその・のぶひこ）客員講師（兼 東京大学大学院 新領域創成科学研究科 講師）らの研究グループは、中国江蘇師範大学の研究グループと共同で、選択的に二酸化炭素を捉えて有用な有機分子に変換できる新しい多孔性材料の開発に成功しました。



二酸化炭素は燃焼や生物の呼吸、発酵など、我々の生活の様々な場面で生成し、地球上に広く存在する化合物ですが、同時に温室効果をもつガスとしても知られています。近年、化石燃料（石炭、石油、天然ガスなど）の使用の増加により大量の二酸化炭素が地球上に排出されることによる地球温暖化の懸念が高まっています。こうした背景から、二酸化炭素の排出量を削減する技術や排出された二酸化炭素を有効活用する技術に高い注目が集まっています。

本研究で開発した多孔性材料は、有機分子と金属イオンからなるジャングルジム状のネットワーク構造でできており、内部にナノサイズの小さな穴（細孔）を無数に持っています。この細孔は二酸化炭素に高い親和性を持っており選択的に二酸化炭素を細孔中に取り込むことができます。さらに、細孔に触媒能を持つ金属イオン部位が規則的に配置されており、取り込んだ二酸化炭素分子を原料として細孔内で高効率な触媒反応を起こすことが期待されます。実際に、この材料を利用して二酸化炭素をエポキシドに付加させる変換反応を試みたところ、カーボネートが高収率、高効率で生成することがわかりました。反応の性能の指標となる二酸化炭素の変換におけるターンオーバー数²は 39,000 に達し、すでに報告されている多孔性材料の中でも最高の性能を示しました。

今回開発した多孔性材料は、二酸化炭素を取り込むだけでなく、二酸化炭素の反応性を高め有用な有機分子に変換させることができる材料です。また、この反応は付加反応であるため副生成物を生じず、有機溶媒も用いないことから環境に優しい反応です。今回の成果は、地球温暖化の主因ともされる二酸化炭素を安価に資源として活用する技術への応用が期待されます。

本成果は英国の学術誌 Nature Communications 電子版に 9 月 25 日(米国東部標準時間)に掲載されました。

1. 背景

近年、地球温暖化に対する懸念や、新しいエネルギー資源の活用の観点から、二酸化炭素ガスを資源化する技術の開発が大きな注目を集めています。

我々のグループはこれまでに、多孔性材料の一種である、多孔性配位高分子³(Porous Coordination Polymer:PCP または Metal-Organic Framework: MOF)について研究してきました。PCP は有機分子と金属イオンをパーツとした繰り返し構造をもつ結晶性の物質で、中には無数の小さい穴が規則正しく整然と並んでいます。PCP は一般的な多孔性材料と異なり、細孔の構造を設計することができ、有用な機能性を持たせることが可能です。

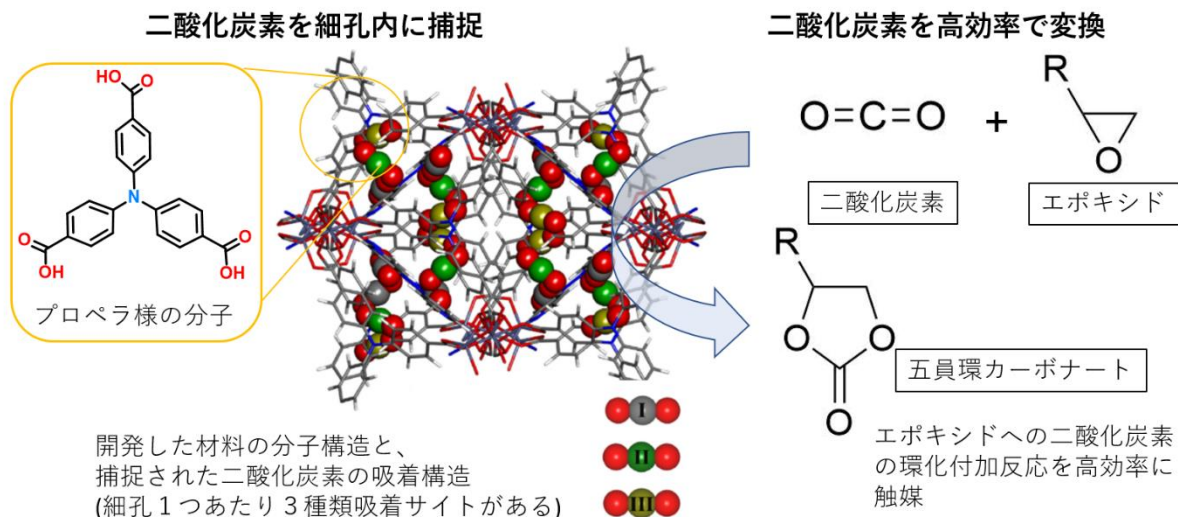
そこで、研究チームは二酸化炭素を細孔内に選択的に捕捉し、捕捉した二酸化炭素を活用できるように新しい PCP の開発を目指しました。

2. 研究内容と成果

研究チームは、トリフェニルアミンから作成したプロペラの様な形をもつ配位子と亜鉛イオンから新たな PCP を開発しました。PCP 中のプロペラ部分がゲートの役割を果たしており、この部分が回転することで、二酸化炭素ガスを選択的に穴の中に通過させ捕捉することができます。

X線結晶構造解析⁴や吸着熱測定などの実験と理論計算の検討から、この材料の細孔が二酸化炭素に対して高い親和性を有することが確認することができました。

実際に、この材料をエポキシドへの二酸化炭素の環化付加反応⁵へと用いたところ、ターンオーバー数が 39,000 を超える非常に高効率な触媒として機能することがわかりました。また、反応させるエポキシドの種類を変えることで、10 種類の有機分子を生成することに成功しました。



3. 今後の展開

今回の成果により地球温暖化の主因ともされる二酸化炭素ガスを副産物なしに、日常生活に欠かせないプラスチックの一種であるポリウレタンの原料など、有用な炭素資源へと変換できる技術の実現へ一歩近づきました。

4. 用語解説

- ※1 多孔性材料
細孔が非常に多く空いている材料のことで、我々の身近なところで吸着、分離、貯蔵といった様々な目的で利用されており、その代表例が活性炭やゼオライトです。
- ※2 ターンオーバー数
触媒反応の活性点が何回機能したかを表す指標であり、TONと標記されます。例えば活性点が10個あり生成物が1000個得られた場合であれば、ターンオーバー数は100となります。
- ※3 多孔性配位高分子
有機物と金属イオンが相互に結合し、三次元的な格子構造を形成した結晶性の多孔性の化合物。数Åから数nmの無数の細孔を有し、その細孔に様々な小分子を取り込むことができます。この機能を利用し、ガスの分離や貯蔵、細孔内部でのイオンの輸送などといった応用研究が盛んに行われています。
- ※4 X線結晶構造解析
試料結晶にX線を照射したときに回折されたX線の方向と強度を観測することで、その結晶を構成する原子や分子がどのように配置されているのかを計算して求めることができます。
- ※5 二酸化炭素の環化付加反応
エポキシドへの二酸化炭素の環化付加反応は、エポキシドの三員環が開環して二酸化炭素と反応して五員環を形成する反応です。この反応では何ら副生成物を伴わないことから二酸化炭素の固定化反応として注目を集めています。

5. 研究プロジェクトについて

本成果に関わる研究は科学研究費補助金によるサポートで行われました。

6. 論文タイトル・著者

“Carbon dioxide capture and efficient fixation in a dynamic porous coordination polymer”

(参考訳：二酸化炭素を捕捉し高効率に固定化する柔軟な多孔性配位高分子)

著者：Pengyan Wu, Yang Li, Jia-Jia Zheng, Nobuhiko Hosono, Ken-ichi Otake, Jian Wang,
Yanhong Liu, Lingling Xia, Min Jiang, Shiqeyoshi Sakaki & Susumu Kitagawa

Nature Communication | DOI:10.1038/s41467-019-12414-z