

強者の戦略

2025 年ノーベル化学賞 MOF と大学入試の関連および展望

1. ノーベル化学賞と大学入試の深い関係

2025 年のノーベル化学賞は、「金属有機構造体の開発」を受賞理由として 3 人の化学者に与えられました。金属有機構造体は、英語で **Metal-Organic Framework** といいますので、頭文字をとって **MOF** と呼ばれます。3 人の受賞者の中に、京都大学の北川進先生が含まれていたことを、ニュースなどでご覧になった方も多いと思います。

これまで大学入試では、日本人化学者がノーベル化学賞を受賞すると、その関連内容が出題されることが多くありました。2000 年に「導電性高分子の発見と開発」により白川英樹先生が受賞されてしばらくの間は、ポリアセチレンなどの導電性高分子に関する出題が増えました。2019 年に「リチウムイオン二次電池の開発」で吉野彰先生の受賞以降、リチウムイオン電池は鉛蓄電池や燃料電池に並ぶ、電池における頻出テーマになりました。

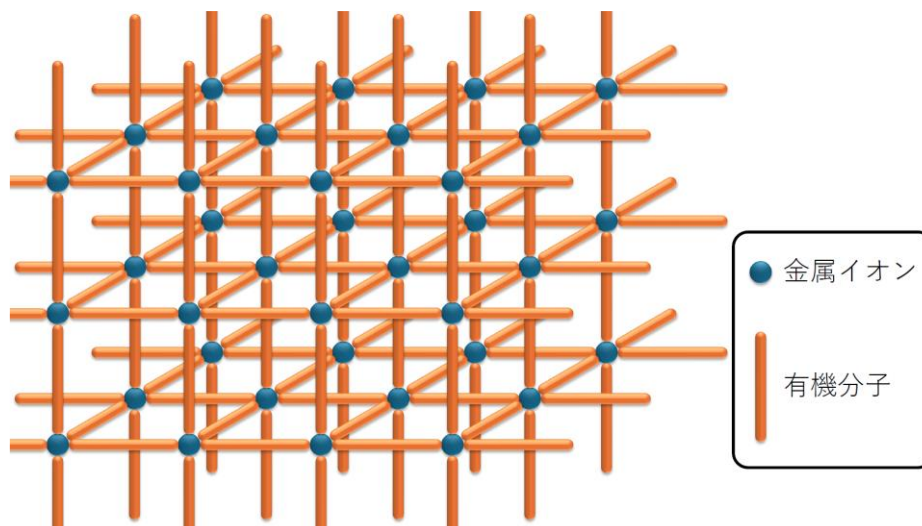
ただし、日本人がノーベル化学賞をとると必ず入試に頻出の題材になっていたかというと、そうではありません。高校化学で指導される内容から大きくかけ離れていると、あまり出題されません。2011 年には「有機合成におけるパラジウム触媒クロスカップリング」で根岸英一先生と鈴木章先生のお二人が日本人としてノーベル化学賞を受賞されたのちには、無理やり関連付けた入試問題が散発的に出題されていましたが、そこまで多くは目にしませんでした。2008 年には下村脩先生が「緑色蛍光タンパク質(GFP)の発見と開発」で受賞されています。緑色蛍光タンパク質は遺伝子組み換え実験などに用いられるため、生物での出題が目立ちます。しかし、化学ではあまり出題されていません。

2. MOF とはどのような物質か

過去の例より、MOF が関連する出題が今後あるかどうかを占うには、MOF と高校化学の親和性を見定める必要があります。ところで、MOF とはどのような物質でしょうか。

MOF は、金属イオン（または小さな金属クラスター）と、両端で金属イオンと配位結合できる有機分子から構成されます。これらが規則的に結合して三次元の結晶を形成し、その構造は「分子でつくるレゴブロック」とも呼ばれます。

強者の戦略



さて、MOF は用いる金属イオンや有機分子の種類を変えることで、結晶構造や孔(あな)の大きさを自由に設計できます。その孔の中には、ちょうど形や大きさの合う分子だけを選択的に取り込むことができます。すなわち、MOF は「分子を選ぶ穴」を自在にデザインできる結晶なのです。

では、このような構造体が高校化学のどの分野とつながるのでしょうか。配位結合、有機分子、そして結晶構造 —— これらは、MOF と大学入試の化学をつなぐ架け橋になりえます。近年の入試でどのようなことが出題されているか、一つ一つ具体例を挙げていきます。

3. 配位結合：錯イオン問題と MOF の設計

まず、金属イオンに対する配位結合です。次は、2025 年の秋田大学の第 2 問の間 2 です。本文を一部抜粋し、設問(2)のみを示します。

遷移元素の代表的な元素として、鉄、銅、亜鉛、銀などがある。a 遷移元素の特徴の 1 つとして、それらのイオンが錯イオンをつくりやすいことがあげられる。b 水溶液中の錯イオンの形や色は、中心イオンや配位子の種類によって様々である。

強者の戦略

(2) 下線部 b に関して、表 1 に Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} および Ag^{+} の水溶液中における錯イオンの特徴を示す。次の (i)～(iii) の問題に答えなさい。

(i) ア ～ ウ に入る錯イオンの化学式を記しなさい。

(ii) エ、オ に入る錯イオンの形を、次の①～④の中から 1 つ選び、番号を記しなさい。

① 直線形 ② 正方形 ③ 正四面体 ④ 正八面体

(iii) カ に入る色を、次の①～⑤の中から 1 つ選び、番号を記しなさい。

① 深青色 ② 赤褐色 ③ 黒色 ④ 黄色 ⑤ 淡緑色

表 1 金属元素の錯イオンの特徴

金属イオン	配位子	化学式	形	色
Fe^{3+}	CN^-	ア	エ	黄色
Cu^{2+}	NH_3	イ	正方形	カ
Zn^{2+}	NH_3	ウ	オ	無色
Ag^{+}	NH_3	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	直線形	無色

このような、金属イオンがどのような錯イオンを作るかについての出題は、珍しいものではありません。無機化学における「暗記不可避なことがら」の一つとして、忌避している高校生も少なからずいるのではないかと思います。しかし、金属イオンがどのような形状の錯イオンをつくるのかは、MOF をデザインする上でも重要になります。したがって、MOF をテーマとし、錯イオンの理解の程度をはかる出題を絡めることは十分に考えられます。

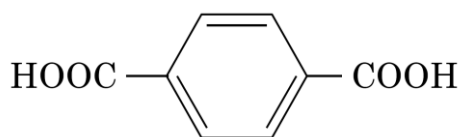
なお、先の秋田大学の問題の解答は以下の通りです。

(i) ア $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ イ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ウ $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
(ii) エ ④ オ ③
(iii) ①

強者の戦略

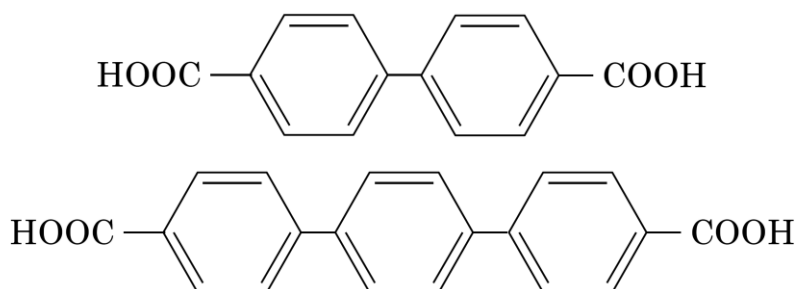
4. 有機分子：テレフタル酸とその類縁体

このような、金属イオンどうしを結び付けるのが有機分子です。MOF で用いられる有機分子の一つに、高校生にも馴染み深いテレフタル酸があります。教科書には、テレフタル酸とエチレングリコールを縮合重合させることでポリエチレンテレフタレートが出来ることなどが記載されています。ポリエチレンテレフタレートはペットボトルに使われることで知られる物質です。



テレフタル酸

先に述べた通り、用いる有機分子を変えることでさまざまな MOF が作れます。その中には、テレフタル酸に類似した構造の次のような分子があります。これらを用いると、より孔の大きな MOF が作れます。



MOF を題材として取り上げたうえで、これらの物質を用いることで MOF の構造がどのように変化するかを問うようなストレートな出題も考えられます。有機分子の構造についての理解度を問う、例えばベンゼン環上の水素原子のいくつかを塩素原子に置換した化合物が何種類か解答させる問題が出されることも可能性として考えられます。

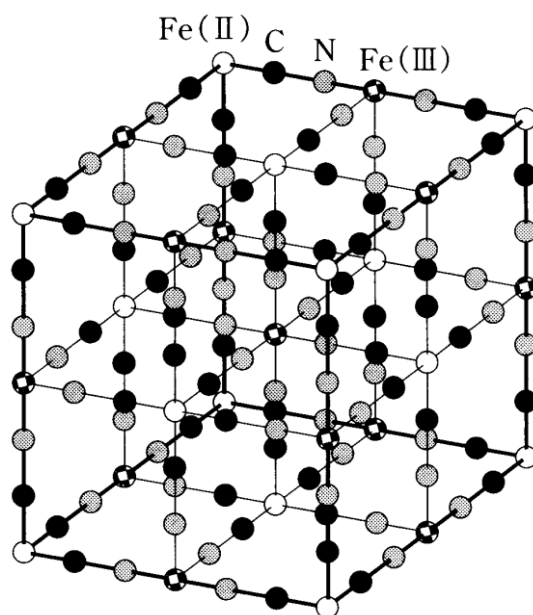
5. 結晶構造：プルシアンブルーから考える MOF

結晶構造に関する出題は大学入試において頻出です。そのため、今後 MOF をテーマとする出題も大いに考えられます。例えば、結晶中で繰り返される構造である単位格子に関する計算問題や、取り込まれる分子の量からどれだけの空隙が満たされたかを求める計算問題などが可能性として考えられます。

強者の戦略

MOF の特徴の一つに孔の大きさを変えられることがあります。過去の入試問題で、MOF ではないものの、孔の大きさを問う出題がありました。次の問題は 2017 年の大阪医科大学 一般後期日程の第 1 問です（研伸館では「高 2 化学特別選抜 S」クラスで取り扱っている問題です）。問 4 が孔の大きさについての問題です。

プルシアンブルーは通常組成式 $\text{Fe}_m[\text{Fe}(\text{CN})_6]_n$ で表される不溶性の沈殿である。これはこの分子が全体として中性のため、分子間力によって互いに凝集するためである。一方、プルシアンブルーの中には組成式 $\text{MFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ で表される結晶となっているものがあり、これは水の中で安定に分散されコロイド溶液となることができる。この結晶の中では図のように $\text{Fe}(\text{II})$ と $\text{Fe}(\text{III})$ が 1 : 1 で存在し、互いに CN^- によって橋渡しされている。なお、図は全体で結晶の単位格子 1 つを示したものであり、 M はイオンとしてこの格子の中に取りこまれているが、図では省略している。また、図の原子の大きさは実際のものよりも小さく描いている。



問 1 m と n の値を答えよ。

問 2 $\text{Fe}(\text{II})$ について以下のどの構造になるか。また $\text{Fe}(\text{III})$ についてはどうか。記号で答えよ。

- a. 面心立方格子 b. 体心立方格子 c. 六方最密充填

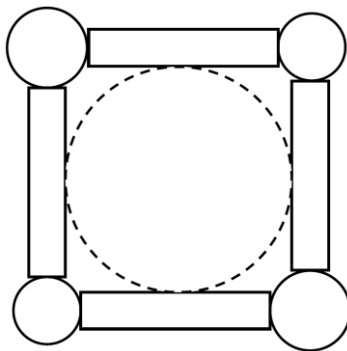
問 3 M は単位格子中に何個存在するか。

強者の戦略

問 4 Fe(II) と Fe(III) の中心間の距離は 500pm である。このため、プルシアンブルーの結晶は M のイオンとしてセシウムイオンのような大きなイオンを取りこむことができ、放射性セシウムの除染に用いられることが期待されている。プルシアンブルーの結晶が取りこむことができるイオンのイオン半径の最大値はいくらか。なお、 Fe(II) と Fe(III) のイオン半径はそれぞれ 76pm , 64pm であり、 CN^- は半径 70pm の円柱とみなすこと。必要があれば $\sqrt{2}$ を 1.41 として計算せよ。

問 5 CN^- では -1 の電荷のうち 40% が炭素原子、 60% が窒素原子に分布している。また、 CN^- を通じた電子の移動が起こることが知られている。組成式 $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ をもつプルシアンブルーとターンブルブルーが同一のものである理由を説明せよ。

問 4 について考えます。 M は、 2 個の Fe^{2+} と 2 個の Fe^{3+} を頂点とする正方形を通り抜けられないことにはプルシアンブルーに取り込まれません。この正方形は下図のようなものです。やや大きい球が Fe^{2+} 、小さい球が Fe^{3+} です。



このすき間を通り抜けることができるイオン(破線で示した球)の半径の最大値は、

$$(500\text{ pm} - 70\text{ pm} \times 2) \div 2 = 180\text{ pm}$$

と求められます。なお、セシウムイオンのイオン半径は条件によって異なりますが、例えば 8 配位するとき 174 pm です。このため、プルシアンブルーに取り込まれることが分かります。

放射性セシウムの半径とプルシアンブルーのすき間が近い大きさであるため、プルシアンブルーを用いた除染が可能となるわけです。しかし、大きさのかけ離れた他の物質を、プルシアンブルーは取り込めません。一方、**MOF**は孔の大きさを変えられます。そのため、目的に応じたものをつくる事が出来るわけです。

強者の戦略

他の設問の解答は次の通りです。

問 1 $m=4$ $n=3$

問 2 $\text{Fe(II)} \cdots a$ $\text{Fe(III)} \cdots a$

問 3 4 個

問 5 Fe(II) と Fe(III) の間の CN^- を通じて Fe(II) から Fe(III) に電子が移動することができるので、 Fe(II) と Fe(III) が入れ替わる。このため、ターンブルブルーとプルシアンブルーは同一のものとなる。

6. 今後の展望：MOFは“モフモフ”出題される？

MOFは、以上からもわかる通り、高校化学との親和性が非常に高く、入試化学の題材としても十分に登場し得る内容です。

すなわち、これからの入試ではMOFが“モフモフ”出題される、……などという冗談はさておき、その根底では常に基礎事項の理解が問われることになります。結晶、無機化学、有機化学などの基礎をしっかりと理解し、「なぜそうなるのか」を常に意識して学ぶ姿勢こそが、こうした新しい題材にも対応できる力につながります。

《この記事における解答は大学が公表したものではありません》