

2013 年 1 月 11 日

News Release

京都大学 物質－細胞統合システム拠点 (iCeMS)

独立行政法人 科学技術振興機構 (JST)

分子の吸着状態を「記憶」し「消去」するナノ細孔物質を発見 ーメゾ領域で多孔性構造体の柔剛を制御ー



京都大学（総長：松本紘）の北川進物質－細胞統合システム拠点（iCeMS＝アイセムス）拠点長・教授、古川修平 iCeMS 准教授、神戸大学（学長：福田秀樹）の酒田陽子助教（当時 iCeMS 研究員）らの研究グループは、多孔性構造体^{*1}の結晶サイズをメソスコピック領域^{*2}まで小さくすることで、分子を取り込んだ状態の構造を「記憶」し、加熱により「消去」可能な、形状記憶^{*3}ナノ細孔の合成に成功しました。物質のサイズによって細孔機能が変化することを、多孔性材料において示したのは世界で初めてです。

無機化合物はサイズによって全く別の機能が現れることが知られています。例えば、金は我々が目にする状態では金色に輝いていますが、そのサイズを数ナノメートル（金ナノ粒子）まで小さくすると赤色に変化します。この金赤は昔からステンドグラスなどの着色剤として用いられています。この「サイズ効果^{*4}」は電子の動きに由来するものです。一方で、分子の動きに由来する現象においてサイズ効果は全く知られていませんでした。

今回の研究では、有機物と無機物からなる「多孔性金属錯体（PCP もしくは MOF、以下「PCP」という）^{*5}」というナノ細孔をもつ結晶性の多孔性材料を用いて、分子の動きに由来するサイズ効果を世界で初めて発見しました。PCP の中でも、分子を取り込む際にナノ細孔の構造を変化させるフレキシブル PCP に注目しました。この化合物は、分子を吸着する前はナノ細孔が閉じた構造であるのに対し、分子を吸着するとナノ細孔が開いた構造に変化し、分子を取り除くとまた閉じた構造に戻ります。このフレキシブル PCP の結晶サイズを数マイクロメートルから数十ナノメートル（メソスコピック領域）まで小さくすると、分子を吸着したナノ細孔が開いた構造から分子を取り除いても閉じた構造に戻らず、開いた構造を「記憶」していることがわかりました。また開いた構造を

加熱により閉じた構造へ戻すことにも成功し、分子の吸着情報をナノ細孔の構造により「記憶」し「消去」できる形状記憶ナノ細孔を合成することが可能となりました。この研究により、多孔性材料に加えてタンパク質結晶、有機ポリマー結晶など有機結晶中での分子の動きに関する研究の発展と分離技術の開発に寄与することが期待されます。

今回の研究は、JST 戦略的創造研究推進事業 ERATO 型研究「北川統合細孔プロジェクト」（研究総括：北川進）の一環として行われました。本成果は 2013 年 1 月 11 日付けの米科学誌「*Science*（サイエンス）」に掲載されました。

1. 背景

物質はそのサイズによって機能を変化させることが知られています。例えば、金は我々が目にする状態では金色に輝っていますが、そのサイズを数ナノメートル（金ナノ粒子）まで小さくすると赤色に変化します。また、半導体を数ナノメートルまで小さくすると（半導体ナノ粒子）、量子ドットになることが知られています。これらのサイズ効果は全て固体の無機物中での電子の動きに基づく現象です。しかしながら、固体中の分子の動きに由来するサイズ効果というものは知られていませんでした。

一方で、多孔性金属錯体（PCP）とよばれる金属イオンと有機物からなる、極めて均一なナノサイズの細孔を持つ多孔性物質が近年注目を集めています。この結晶性化合物は、細孔のサイズや特性を変えることができるため、目的に応じて設計することが可能であり、様々な分子（ガス分子、有機分子、金属イオンなど）をその細孔中に効率的に取り込むことができます。この PCP には大きく分けて 2 種類のものが存在します（図 1）。一つは、「頑丈な」ナノ細孔を持つ PCP であり、ゼオライトや活性炭のように、常に存在するナノ細孔に分子を取り込むことができます。もう一つは「柔らかい」ナノ細孔を持つ PCP（フレキシブル PCP）であり、最初は細孔がひしゃげて潰れていますが（閉じた状態）、分子を取り込むと同時に構造が変化し開いた状態になり、分子を抜くとまた閉じた状態に戻ります。このような構造の柔らかさを利用することで、分離材料などへの応用が期待されています。このフレキシブル PCP においては、ナノ細孔中への分子の取り込み・抜き取りを行うことで、固体中での分子を動かすことができます。そこで本研究グループは、このフレキシブル PCP を利用することで、「分子の動きに由来するサイズ効果とは何か？」という問題に取り組みました。

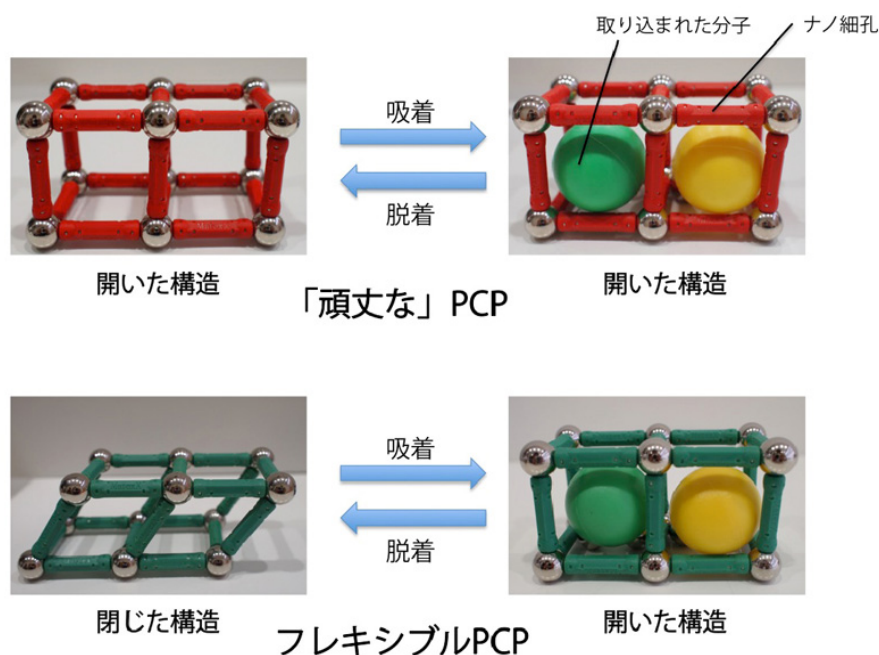


図1. 「頑丈な」PCP とフレキシブル PCP の模式的な構造。頑丈な PCP は分子をそのまま細孔中に取り込む。フレキシブル PCP は閉じた構造から開いた構造へと構造変化をしながら分子を細孔中に取り込む。

2. 研究内容と成果

本研究では、フレキシブル PCP の結晶サイズをマイクロメートルから数十マイクロメートルの間で制御することに成功し、メゾスコピック領域（数百ナノメートル以下）において、全く新しい形状記憶能が発現することを発見しました。

形状記憶材料（合金や繊維）は、我々の日常生活において様々な場所で役に立っています。この形状記憶材料は、①元の形に、圧力や温度を加えることで様々な形に加工する、②その圧力や温度を元に戻しても加工した形は元に戻らない、③加工した形に高温処理すると元の形に戻る、という性質を利用しています。この形状記憶能を発現するためには、ある柔らかい材料を少し堅くして、加工した形を保持することが重要です。また、これら形状記憶材料は全て、我々が手にとって扱えるサイズでの材料加工に使われてきました。

フレキシブル PCP も上述したように柔らかい構造を持っています（図1）。すなわち、元の（閉じた）構造に分子を吸着させると開いた構造に変わります。しかしながら、これまでのフレキシブル PCP では開いた構造から分子を抜くと元の閉じた構造に戻ります。本研究で発見した形状記憶 PCP では上記の形状記憶材料と同様に、①元の構造に分子を吸着させると開いた構造に変わりますが（ここまではフレキシブル PCP と同じ）、さらに②細孔から分子を抜いても元の閉じた構造に戻らず、開いた構造を維持し、③加熱すると元の閉じた構造に戻ることがわかりました（図2）。これは形状記憶能をナノ細孔で実現した画期的な成果と言えます。

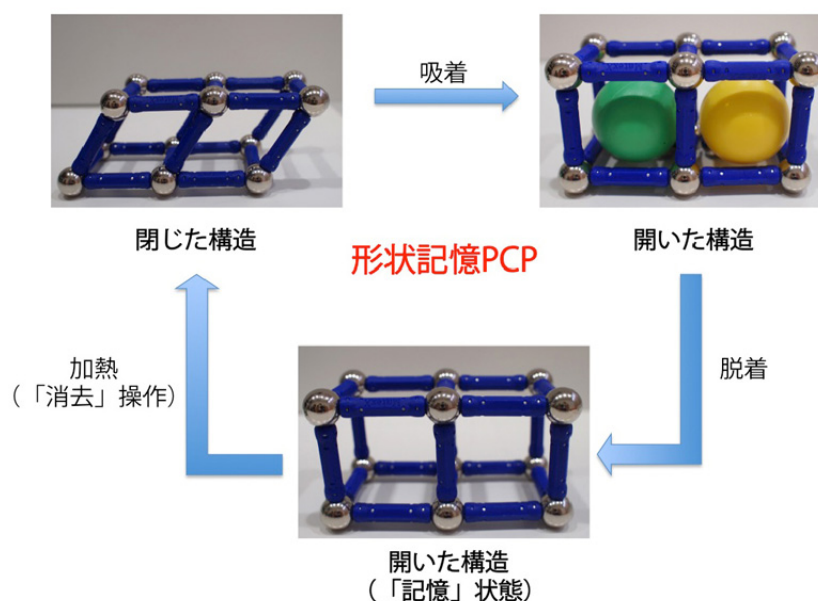
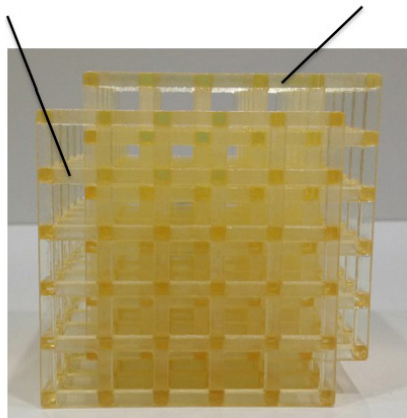


図2. 形状記憶 PCP の模式的な構造。細孔中に分子を取り込むことで閉じた構造から開いた構造へと変化すると
ころまではフレキシブル PCP と同じ。分子を取り除く際に、閉じた構造へは戻らず開いた構造を維持する（「記
憶」状態）。その後、加熱することで閉じた構造に戻ることができる（「消去」操作）。

本研究では、フレキシブル PCP の一種である「ちえのわ」型構造（図3）をもつ PCP に注目しまし
た。この構造では「ちえのわ」型は一つのジャングルジム型 PCP の細孔中に、もう一つのジャングル
ジムがあるような構造で、「ちえのわ」のように完全に絡みあって二つを分けることができない構造
をしています。銅イオン、テレフタル酸、ピピリジンからなる「ちえのわ」型構造を合成し、約百マ
イクロメートルの結晶を用いた単結晶 X 線回折測定によって、細孔中に分子を取り込んだ状態と、細
孔中から分子を抜いた状態の構造を決定することに成功しました。すると、細孔中に分子がある時は
綺麗なジャングルジム型構造をとっているのに対し、細孔中から分子を取り除くとジャングルジム型
構造が大きく歪んでいることがわかりました（図4）。

ジャングルジム型PCP (A) ジャングルジム型PCP (B)



「ちえのわ」型構造体

図3. 「ちえのわ」型構造体の模型。ジャングルジム A の中にジャングルジム B が入っているような構造。

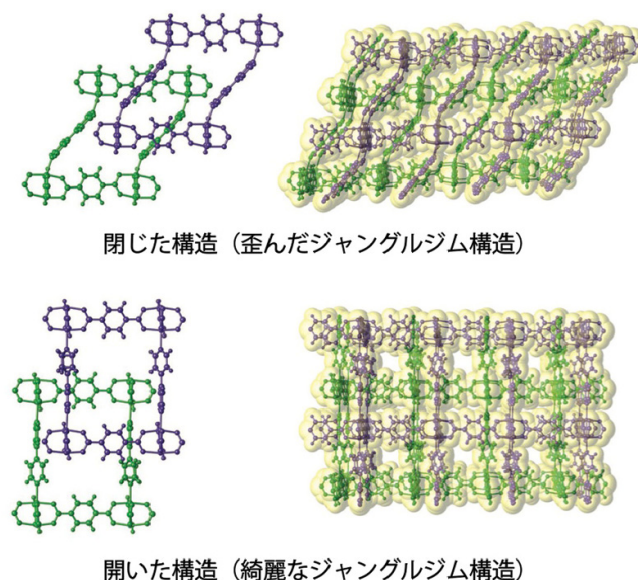


図4. 「ちえのわ」型構造体の単結晶 X 線回折測定による分子構造。ジャングルジム A（緑）の中にジャングルジム B（紫）が入っているような構造。分子が細孔中にあると開いた構造になるが（吸着分子は便宜上消去）、分子を細孔中から取り除くと閉じた構造へと変化する。

次に結晶サイズを徐々に小さくしていきました。数マイクロメートル、300 ナノメートル、160 ナノメートル、110 ナノメートル、60 ナノメートル、50 ナノメートルの結晶を合成しました（図5）。粉末 X 線回折測定によってこれら全ての結晶の構造を決定したところ、数マイクロメートルから 300 ナノメートルの結晶においては、分子を抜くと閉じた構造に戻りましたが、60、50 ナノメートルの非常に小さい結晶では分子を抜いても開いた構造を維持していました。160、110 ナノメートルの結晶では開いた構造と閉じた構造が混ざった状態でした。この 50 ナノメートルの結晶を加熱すると、温度を上昇するにつれ開いた構造から閉じた構造へと変し、200℃では完全に閉じた状態へと変化しました。これにより、結晶サイズを小さくしていくことにより、フレキシブル PCP から形状記憶 PCP へと変化していくことを発見しました。

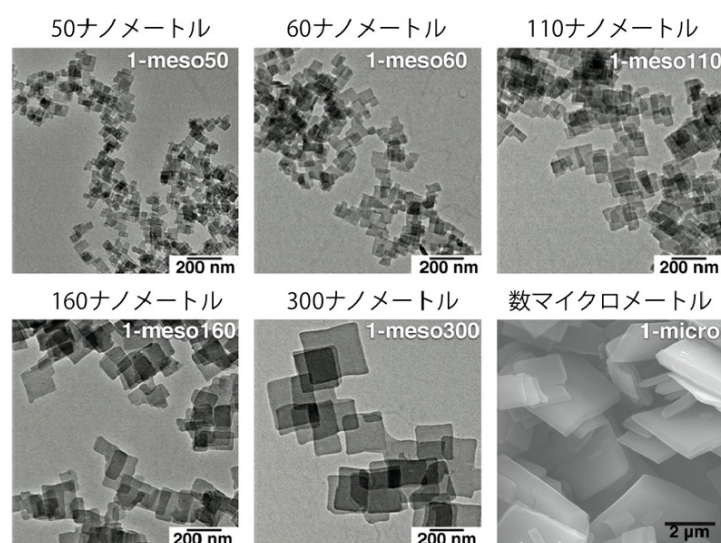


図5. 合成した結晶の電子顕微鏡写真。50 ナノメートルから数マイクロメートルまでサイズ制御されている。

次に全てのサイズの結晶に対し、メタノール吸着測定を行いました（図6）。フレキシブル PCP においては、閉じた構造から開いた構造に変化させるために、ある一定の蒸気圧が必要になります。そのため、ある圧力で閉じた構造から開いた構造に変化し、吸着が急激に始まります（ゲートオープン圧）。形状記憶 PCP でも閉じた構造にした後に吸着測定を行ったところ、結晶サイズが小さくなるにつれて、ゲートオープン圧が高圧へ徐々に移動していくことがわかりました。すなわち、結晶サイズが小さくなると、柔らかさが少しずつ失われ、堅くなっていることがわかりました。これは、この PCP の形状記憶能は柔らかい構造が少し堅くなることで発現することを示しています。

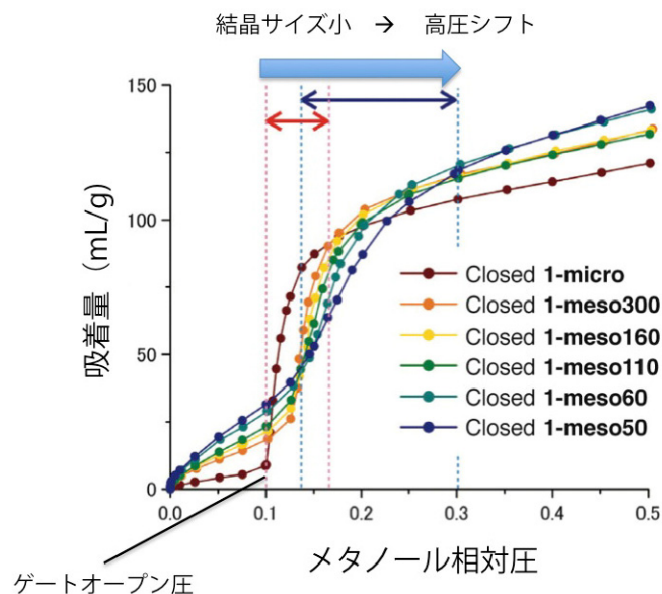
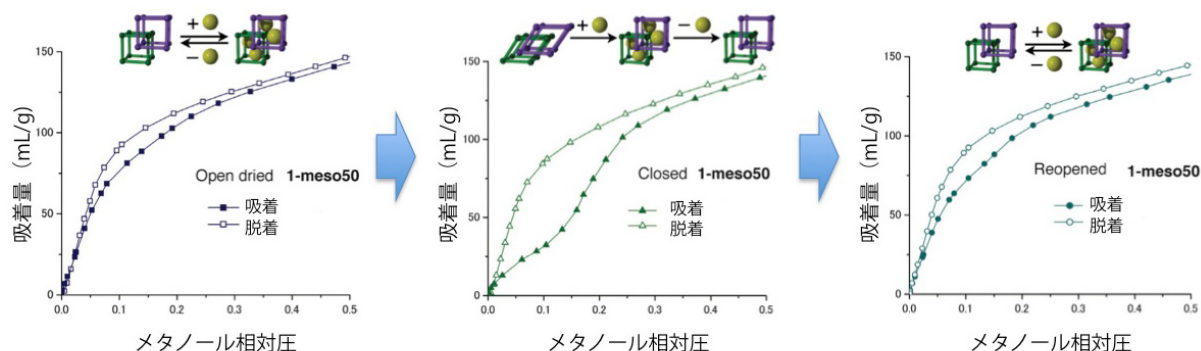


図6. サイズ制御された結晶を用いたメタノール吸着測定。結晶のサイズを小さくするにつれて、ゲートオープン圧が徐々に高圧側へ移動する。これにより、結晶サイズを小さくすると、構造が堅くなるということがわかる。

これまでの全ての PCP と形状記憶 PCP の違いは、細孔中に分子が存在しない構造を二種類の状態（閉じた構造と開いた構造）で、取り出すことができる点にあります。そこで、50ナノメートルという結晶サイズに合成した PCP を用いて、メタノール吸着測定を行いました。まず開いた構造に対してメタノールを吸着させると、低圧側での強い吸着を示しました。この現象は開いた構造に特徴的なものです。また、ここでは構造変化がないためゲートオープン圧は存在しません。次にこの構造を加熱し閉じた状態にした後で吸着測定を行ったところ、閉じた構造から開いた構造へと変化するため、ゲートオープン圧を示しました。ここでメタノールが脱着する時には、形状記憶能のため閉じた構造には戻らず、開いた状態を維持しています。そのため、もう一度吸着測定を行うと、最初の開いた状態と同じ吸着を示しました。この実験により二種類の吸着現象をスイッチ可能であることを示しました（図7）。



二種類の状態（閉じた構造と開いた構造）による吸着スイッチング

図7. 50 ナノメートルの結晶を用いたメタノール吸着スイッチング。（左）まず開いた構造の状態ではメタノールを吸着させると、低圧領域で一気分子を取り込んだ。（中）続いて、加熱することで開いた状態から閉じた状態へ変化させ吸着測定を行った。ゲートオープン圧を示しながら閉開構造変化を示した。脱着すると形状記憶効果により、開いた構造が記憶される。（右）さらにもう一度吸着をとると、（左）の吸着測定と同様の曲線を示し、開いた状態を維持していることがわかる。

このように、結晶サイズを小さくすることで、柔らかい構造が少しずつ堅い構造へと変化するという、分子の動きに由来するサイズ効果を世界で初めて発見しました。さらに、この形状記憶 PCP を用いると二つの吸着現象をスイッチ可能であることを示しました（図8）。

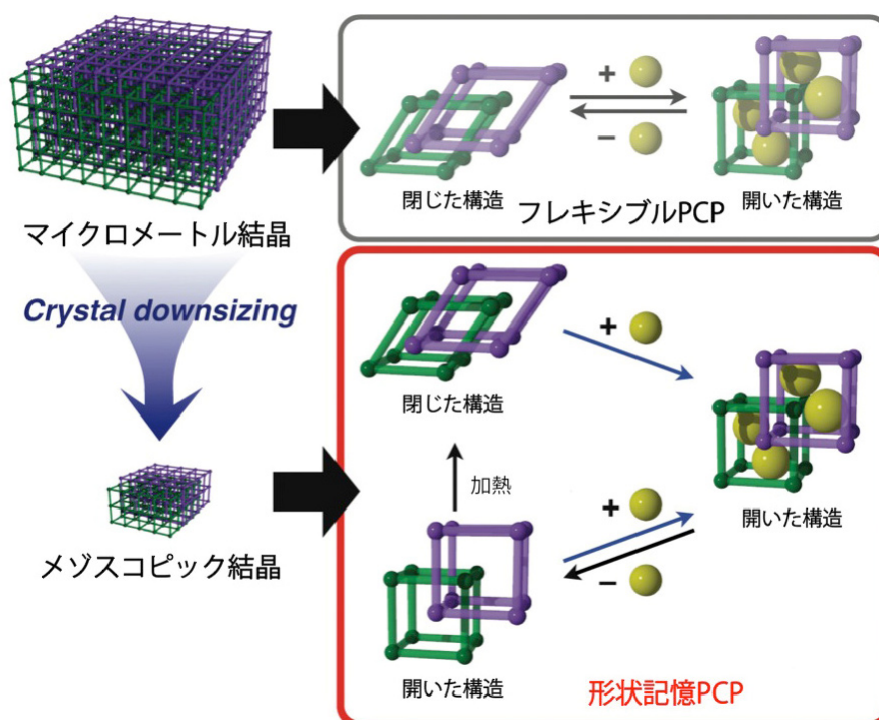


図8. まとめの図。結晶サイズを小さくするとフレキシブル PCP から形状記憶 PCP へと変化する。これは結晶サイズを小さくすることに伴い、構造の柔らかさが徐々に堅くなり、分子を取り除いても開いた構造を維持するためである。

3. 今後の期待

PCP は内包する非常に小さな細孔（約 1 ナノメートル）を用いた研究が盛んに行われています。その中でも、フレキシブル PCP のゲートオープン圧を利用した分離材料の開発は特に注目されており、世界中で競争が行われています。今回の研究成果である、結晶サイズ効果による形状記憶能の発現は、学術的に大きな発見であるのみならず、産業応用を視野に入れた分離技術の開発に向けた大きな成果であると考えられます。現在は開いた構造から閉じた構造への変化は温度で行っていますが、これを光などで自由に構造変換することができれば、必要な時に分子を取り込んだり、取り出したりすることが可能な「スマート（賢い）マテリアル」へと発展させることも可能になります。

用語解説・注釈

- ※ 1 **多孔性構造体**：多数の微細な孔を持つ物質。吸着材、分離材や触媒などに利用される。
- ※ 2 **メゾスコピック領域**：ナノとマクロの間（主に数ナノメートルから数百ナノメートル）の領域。分子は大きくても数ナノメートルであり、一方、細胞などの機能はマクロ領域で発現する。その中間に存在するメゾスコピック領域は、生命現象の理解や結晶中における分子の「協同的な」動きといった様々な分野の研究に重要とされる。メゾ科学は、幹細胞（ES/iPS 細胞など）研究と並び、iCeMS のキーコンセプトとなる。2011 年以降、米国エネルギー省（DOE）がメゾ科学の可能性を探るため^A、DOE 諮問委員会での議論^Bと報告書^Cの公表、専用ポータルサイトの立ち上げ、複数の国際会議での発表などを実施し^D、これまで以上の注目が集まっている^E。
- ※ 3 **形状記憶**：元の形にある操作（圧力、温度など）をして形を変形し、その操作後も変形した形を維持する。さらに、別の操作（温度、光など）をすると、元の形に戻る現象。
- ※ 4 **サイズ効果**：物質のサイズにより機能が変わる現象。金、半導体などがサイズ効果を示すことで知られている。
- ※ 5 **多孔性金属錯体（PCP もしくは MOF）**：金属イオンと有機物がジャングルジム状に組み上がった金属錯体結晶。本質的に内包するナノサイズの細孔を利用した、ガス貯蔵・ガス分離・触媒・センサーなどの幅広い分野での応用が期待されている化合物群。

^A http://science.energy.gov/~media/bes/besac/pdf/Charge_2011.pdf

^B <http://science.energy.gov/bes/besac/meetings/>

^C http://science.energy.gov/~media/bes/pdf/reports/files/OFMS_rpt.pdf

^D http://www.meso2012.com/town_halls/

^E http://www.meso2012.com/in_the_news.html

論文タイトルと著者

“Shape Memory Nanopores Induced in Coordination Frameworks by Crystal Downsizing”

Yoko SAKATA, Shuhei FURUKAWA*, Mio KONDO, Kenji HIRAI, Nao HORIKE, Yohei TAKASHIMA, Hiromitsu UEHARA, Nicolas LOUVAIN, Mikhail MELIKHOV, Takaaki TSURUOKA, Seiji ISODA, Wataru KOSAKA, Osami SAKATA, Susumu KITAGAWA*

Science | Published 11 January 2013 | DOI: 10.1126/Science.1231451

問い合わせ先

<研究内容について>

古川 修平（フルカワ シュウヘイ）

京都大学 物質－細胞統合システム拠点（iCeMS）准教授

JST 戦略的創造研究推進事業 ERATO 型研究「北川統合細孔プロジェクト」グループリーダー

Tel: 075-753-9868 | shuhei.furukawa<at>icems.kyoto-u.ac.jp

北川 進（キタガワ ススム）

京都大学 物質－細胞統合システム拠点（iCeMS）拠点長・教授

京都大学大学院 工学研究科 教授

JST 戦略的創造研究推進事業 ERATO 型研究「北川統合細孔プロジェクト」研究総括

Tel: 075-753-9740 / 075-383-2733 | kitagawa<at>icems.kyoto-u.ac.jp

<報道担当>

飯島 由多加（イイジマ ユタカ）、相山朋加（アイヤマ トモカ）

京都大学 物質－細胞統合システム拠点（iCeMS）国際広報セクション

Tel: 075-753-9755 | pr<at>icems.kyoto-u.ac.jp

<JSTの事業に関すること>

金子 博之（カネコ ヒロユキ）

科学技術振興機構 研究プロジェクト推進部

Tel: 03-3512-3528 | hkaneko<at>jst.go.jp