

「知恵の輪」構造で固い素材を柔らかく

CO₂ 吸着量を光で制御する新材料

京都大学 高等研究院 物質－細胞統合システム拠点（iCeMS＝アイセムス）の北川進（きたがわ・すすむ）拠点長（兼 高等研究院 副院長）と東京大学 工学系研究科化学生命工学専攻の佐藤弘志（さとう・ひろし）講師らの研究グループは、二酸化炭素（CO₂）の吸着を光によって制御することができる多孔性材料の開発に成功しました。

多孔性材料とは、小さな穴が無数に空いた構造を持つ材料です。特に近年、多孔性金属錯体（PCP、注1）というジャングルジムのような構造の多孔性材料の穴にガス分子を吸着させる技術は、CO₂などの分離・貯蔵に有用であるとして、開発が進められてきました。しかし、多孔性材料の結晶は柔軟性がなく、ガス吸着量を変化させることが困難でした。

今回研究チームは、光刺激によって PCP の穴の大きさを調整し、CO₂ 吸着量を調整できる多孔性材料を新たに開発しました。

「ジアリールエテン（注2）」という有機分子は、紫外光の照射で閉環反応（閉じてリングを構成するような動き）を、可視光の照射で開環反応（リングを開くような動き）を示すことで知られています。研究チームはこのジアリールエテンを PCP のナノ細孔の表面に導入することで、照射する光の種類によって穴の形と大きさが可逆的に変化する構造を作ること考えました。

しかし、分子が密に詰まった PCP の固い結晶中では、ジアリールエテンが反応を示すために必要な空間的ゆとりがありません。実際、従来の可動性のない PCP では、ジアリールエテンの光反応は固体の表面で進行するのみで、細孔の構造を効率よく変化させることができませんでした。

そこで研究チームは、ジアリールエテン誘導体（DAE：ジアリールエテンとほぼ同じ構造で同じような光反応を示す）を導入した PCP を、知恵の輪の要領で組み合わせることで、フレームワーク同士の相対的な位置が変化できるようにしました。このことにより、PCP に構造的な柔らかさが生まれ、DAE が光反応を示すための構造的余裕が生まれました。

この PCP 結晶では、ほんの数分間の紫外光照射でほぼ全て（95%以上）の DAE 部位が閉環反応を示しました。構造的な柔らかさのない PCP では、何時間光照射を続けても 10～20%の光反応率であったことと比べると、劇的な上昇です。このことにより、細孔容量が変化し、CO₂の取り込み量も 30%以上減少しました。また、可視光の照射で、紫外光照射前と同じ構造に戻り、CO₂を取り込む能力も回復しました。このような高効率な光反応に基づく吸着現象の可逆的制御は、過去に例がなく、今回の PCP が非常に特別なものであることを示しています。

従来の多孔性材料では温度や圧力を変えることで吸着現象を制御していましたが、本研究で開発した多孔性材料は、光によって可逆的に吸着現象を制御できるという画期的な成果です。これにより、これ

までより簡単に、任意のタイミングで CO₂ の分離・回収を行い、さらに取り出すことによる再利用も可能になります。また、光エネルギーを効率良く化学反応へと変換するための結晶性プラットフォームとしての可能性も示す成果です。

本成果は英国時間 2017 年 7 月 24 日午前 10 時（日本時間 24 日午後 6 時）に英国科学誌「Nature Communications」にて公開されました。

1. 背景

環境への負荷を可能な限り低減させる技術の開発は近年、その重要性を増すばかりです。特に、二酸化炭素 (CO₂) や酸素、一酸化炭素、窒素酸化物 (NO_x) や硫黄酸化物 (SO_x) などのガス分子を効率よく分離・除去する技術は、産業的な側面や環境問題において重要な課題です。

ガス分子をはじめとする小さな分子を効率よく分離するために、従来用いられてきた材料として、ナノメートルサイズの微小な穴（ナノ細孔）を有した「多孔性材料」があります。例えば、ゼオライトや活性炭といった多孔性材料は、普段私たちの身の回りでも使われているなじみ深い材料です。しかし、古くから用いられてきたこれらの材料は構造が単純で、分子レベルでの高機能化が困難でした。

一方、最近になって、金属イオンと有機配位子（注 3）との複合化によって作られる「多孔性金属錯体 (PCP または MOF)」と呼ばれる新しい物質が開発されました。PCP は、分子レベルで細孔の大きさや形状、化学的性質を精密に設計することができるため、非常に大きな注目を集めています。

2. 研究内容と成果

本研究では、光照射によってナノ細孔の形と大きさを変化させることで、CO₂ の取り込み量を可逆的に制御できる PCP の開発に成功しました。

光照射によってナノ細孔の形と大きさを変化させるため、PCP の構成成分としてジアリールエテンという有機分子をナノ細孔の表面に導入しました（図 1a）。このジアリールエテンは、紫外光と可視光を交互に照射するとそれぞれ閉環反応、開環反応を起こし可逆的にその構造を変化させることのできる分子です。分子の構造が自由に変わることが許される溶液中では、このジアリールエテンは高効率な光反応を示すことが知られていました。しかしながら、固体、特に分子が密に詰まった結晶中では一般に低い反応効率しか示さず、多孔性材料中においても効率良く光エネルギーを化学反応（光反応）へと変換させながら、ナノ細孔の構造を変化させるためには特別な仕掛けが必要であることが予想されました。実際、研究初期に開発に成功した PCP は、ジアリールエテン部位の光反応が進行したことを示す色変化（無色→青色）が観測されたものの、実際には固体表面で反応が進行するのみでナノ細孔の構造を効率良く変化させることはできませんでした。この PCP の結晶構造をよく見てみると、ジアリールエテン部位同士が所狭しと整列しており、効果的な光反応の進行に必要な空間的ゆとりが十分には存在していないことがわかりました（図 1b）。そこで我々が注目したのは「知恵の輪」のような構造を持つ PCP です。2つのジャングルジムが絡み合ったような構造では、それぞれの枠組みが相対的な位置関係を変化させるような構造変化が許容されます（図 1c）。

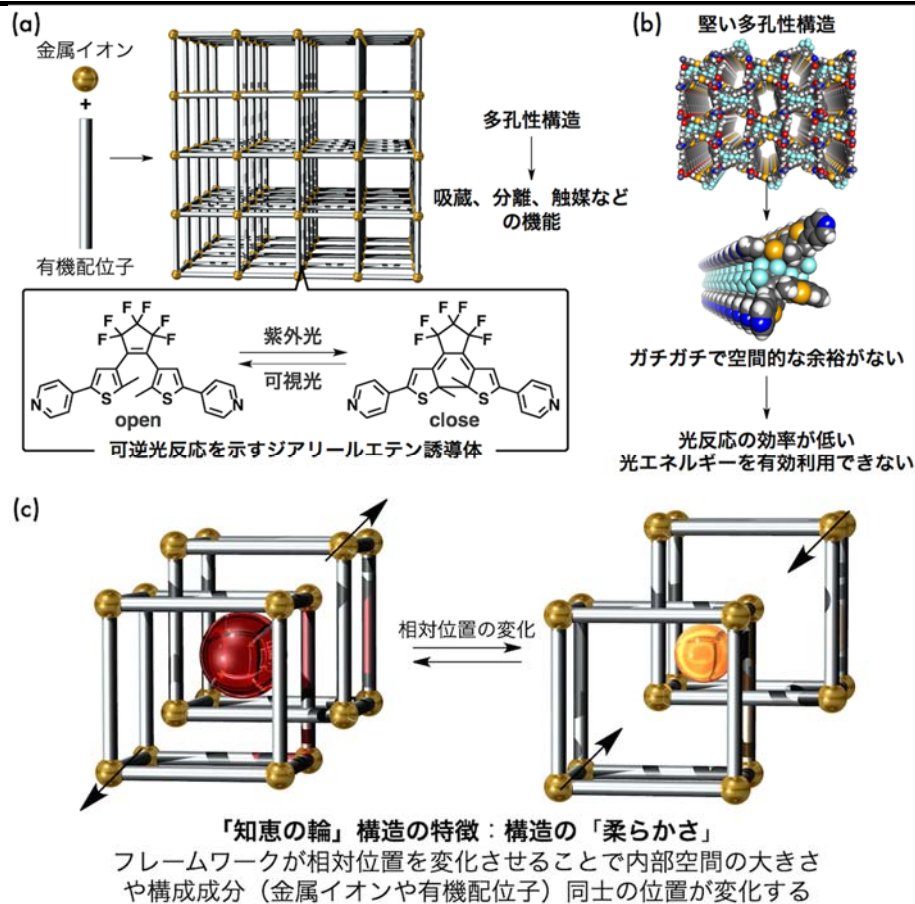
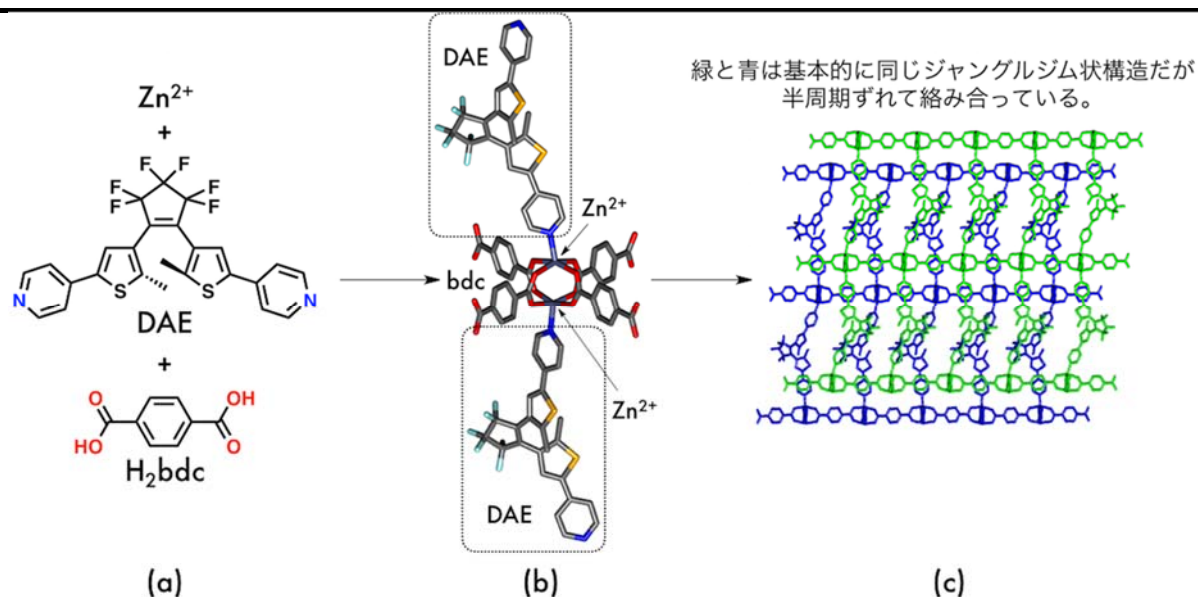


図 1. 「知恵の輪」構造の導入によって多孔性材料に構造柔軟性を持たせる概念図

もともと固い結晶材料である PCP にこのような柔らかさ（空間的自由度）を積極的に取り入れることで光エネルギーを効率良く光反応へと変換できると考えました。具体的には、亜鉛イオン (Zn^{2+}) と、2 種類の有機配位子（ジアリールエテン誘導体 (DAE) および 1,4-ベンゼンジカルボン酸 (H_2bdc)）とを反応させ、目的の PCP を合成しました（図 2）。単結晶 X 線構造解析（注 4）からこの PCP は目論見通り、金属イオンと有機配位子からなるジャングルジム状の構造が 2 つ（図 2c: 緑色と青色のフレームワーク）絡み合った構造であること、ナノ細孔については 3 次元の網目状にひろがった構造であることを確認できました（図 3a）。このナノ細孔へのガス分子の取り込まれやすさを調べる目的で CO_2 の吸着等温線測定（注 5）を行いました。すると、絡み合ったジャングルジム構造でよく観測される、2 段階での CO_2 取り込み現象が確認されました（図 4a）。これは、今回の PCP が期待した構造的な柔らかさを有していることを示しています。



(a) 金属イオンと2種類の有機配位子 (DAE および H_2bdc) (b) 亜鉛イオン (Zn^{2+} ; 紫色) と DAE (図中点線で囲った部分) および bdc が形成する基本構造 (c) (b)の基本構造が互いに連結してできたジャングルジム状の構造。2つの同じ構造が絡み合った知恵の輪構造を形成している。

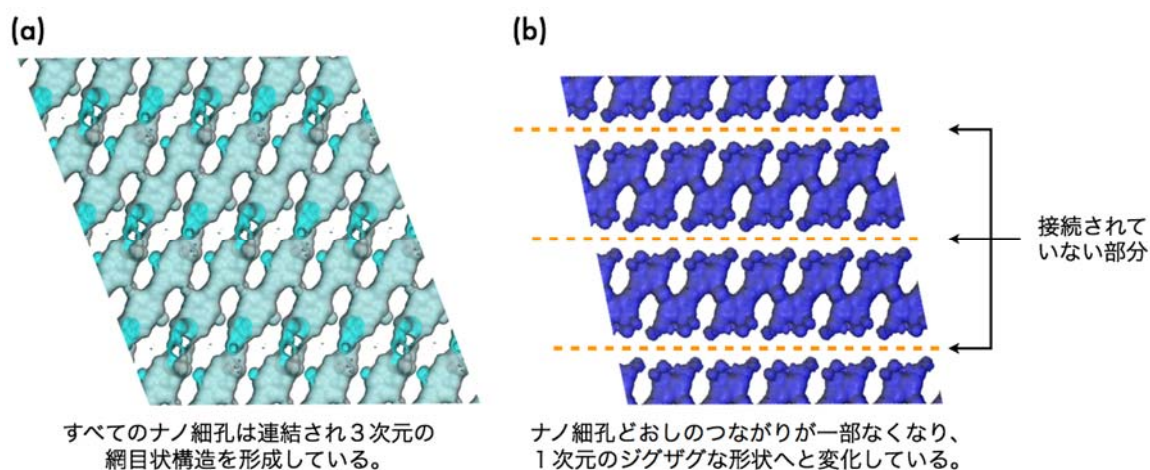


図3. PCP が与えるナノ細孔の構造 (単結晶 X 線構造解析画像より解析)

(a) 紫外光照射前のナノ細孔 (b)紫外光照射後のナノ細孔。それぞれ色が付いている部分がナノ細孔を示している。

続いて、光によってナノ細孔の構造がどのように変化し、CO₂ 取り込み挙動にどのような影響を与えるかを調べるため、PCP 結晶に紫外光（波長 300 nm 程度）を照射しました。ほんの数分間、光をあてるだけで結晶は色変化（無色→青色）を示すとともに、ほぼすべて（95%以上）の DAE 部位が光閉環反応を示すことが明らかとなりました。構造的な柔らかさを持たない多孔性材料では、何時間光照射を続けてもせいぜい 10~20%程度の光反応率しか示さなかったことと比べると劇的な変化でした。単結晶 X 線構造解析を行ったところ、DAE 部位が閉環構造へと変換されており、ナノ細孔は 1 次元のジグザグな形状へと変化していることがわかりました（図 3b）。また、興味深いことに、ナノ細孔の形だけでなく細孔容積も大きく変化（30%以上減少）することが明らかとなりました。実際、CO₂ の吸着等温線測定を行ったところ、CO₂ の取り込み量が顕著に減少することを確認しました。さらに、可視光（波長 500 nm 程度）を照射すると PCP は紫外光照射前と同じ構造に戻り、CO₂ を取り込む

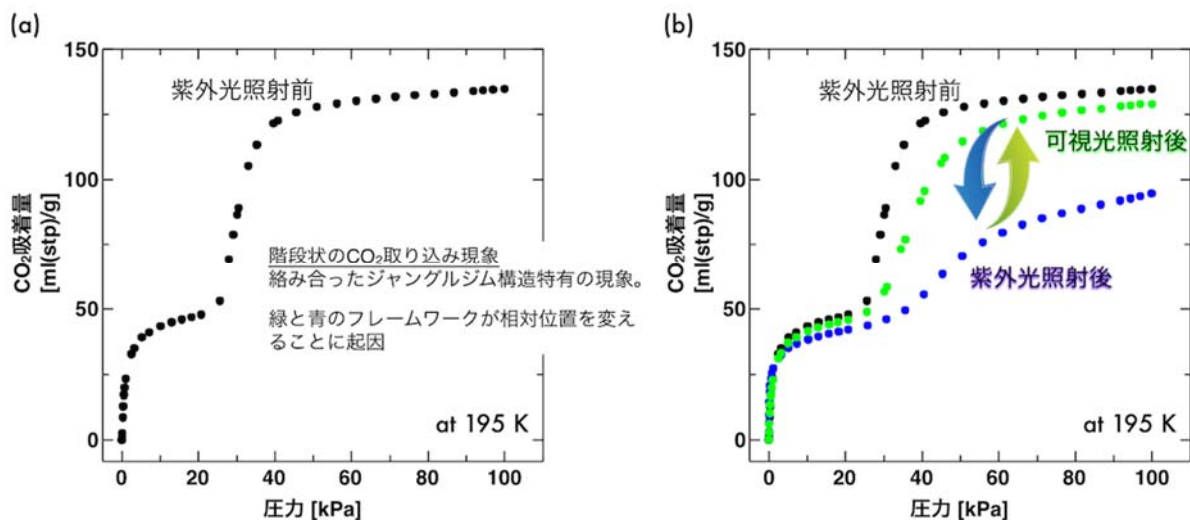


図 4. CO₂ 吸着等温線測定の結果

(a) 紫外光照射前 (b) 光照射による CO₂ 取り込み挙動の変化

能力も回復することがわかりました（図 4b）。このような高効率な光反応に基づく吸着現象の可逆的制御は、過去に例がなく、今回の PCP が非常に特別なものであることを示しています。

3. 今後の期待

今回開発した材料は、従来実現が困難であった光反応を始めとする様々な化学反応を結晶材料中で行うことを可能にするプラットフォームを与えるものと期待しています。また、多孔性材料として実用化することで混合ガスからの CO₂ の効率的分離による資源化などを通じて社会に大きなインパクトを与えることが期待されます。

4. 用語解説・注釈

注 1 **多孔性金属錯体（PCP もしくは MOF）**：金属イオンと有機配位子がジャングルジム状に組み上がった金属錯体結晶。ナノサイズの細孔を利用した、ガス貯蔵・ガス分離・触媒・センサーなど幅広い分野での応用が期待されている物質群。

- 注2 **ジアリールエテン**：特定の波長の光を照射することで分子内閉環・開環反応を示す。光反応に伴い、鮮やかな色変化を示すものが多く、光反応の可逆性・熱安定性の高さから機能性材料開発において注目を集めている。1988年に九州大学の入江正浩教授らによってはじめて合成・報告された。
- 注3 **有機配位子**：有機配位子とは、金属イオンと配位結合を形成する有機化合物のことで、カルボキシル基、アミノ基やチオール基などを含む数多くの化合物が知られています。
- 注4 **単結晶 X 線構造解析**：X 線を結晶試料に照射すると回折現象が起こり、結晶構造を反映した回折パターンが生じる。このパターンを解析することで、結晶固体中の原子や分子の配列様式を明らかにすることができる。
- 注5 **吸着等温線測定**：特定温度においてナノ細孔物質中にガス分子がどのくらい取り込まれるかを調べるための測定手法です。

5. 研究プロジェクトについて

本研究は日本学術振興会（JSPS）科学研究費助成事業（特別推進研究「階層的配位空間の化学」）によって推進され、科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業（ACCEL「PCP ナノ空間による分子制御科学と応用展開」）、京都大学、東京大学により共同で行われたものです。

6. 論文タイトルと著者

“Flexible interlocked porous frameworks allow quantitative photoisomerization in a crystalline solid”

Yongtai Zheng, Hiroshi Sato,* Pengyan Wu, Hyung Joon Jeon, Ryotaro Matsuda, Susumu Kitagawa*

Nature Communications | DOI: 10.1038/s41467-017-00122-5