

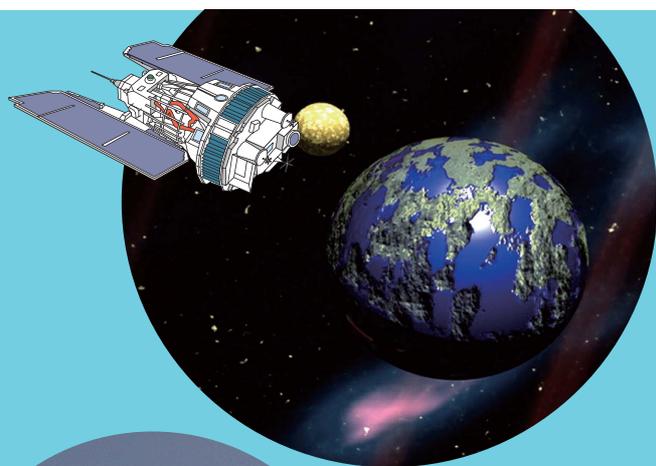
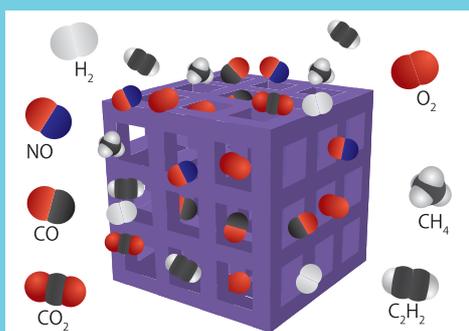
# SPring-8 NEWS

# 58

2011.9

## 2 研究成果・トピックス

特定の気体を自在に捕捉・分解する新材料  
～孔に秘められた驚異の可能性～



## 5 行事報告

第11回SPring-8夏の学校  
サイエンスキャンプ2011

## 6 SPring-8 Flash

2011年春の紫綬褒章

## 6 お知らせ

豊島 近 先生 インタビュー動画を公開！



SPring-8 News アドレス

<http://www.spring8.or.jp/ja/sp8news>

SPring-8 独立行政法人 理化学研究所 (RIKEN)  
登録施設利用促進機関  
財団法人 高輝度光科学研究センター (JASRI)

# 研 究 成 果 ・ ト ピ ッ ク ス

## 特定の気体を自在に捕捉・分解する新材料 — 孔に秘められた驚異の可能性 —

### 多孔性材料って？

私たちの身の回りには、「多孔性材料」と呼ばれる材料が頻繁に利用されています。これは名前の通り、たくさんの微細な孔<sup>あな</sup>があいた材料のことで、代表的なものには、活性炭やゼオライト\*<sup>1</sup>があります(図1)。例えば、活性炭は冷蔵庫や車の消臭剤としてよく使われていますが、これは活性炭の表面にある微細な孔が、おおいの元となるガス分子を吸着するからです。その他にも多孔性材料は、石油を精製する際の分離材料や、水の浄化用材料などに広く使われています。

ただし、これらの材料の孔の大きさや性質は、それぞれの材料に特有のもので、応用範囲が限られています。もし、この孔を自在にあやつることができたら、その応用性ははかり知れません。例えば、環境中の汚染物質を取り除いて地球環境を改善したり、あるいは大気中から特定の分子を分離して、資源に変えることだってできるかもしれません。

### 柔らかい有機物で 骨格を作る

そんな夢のような話を実現させる道を切り拓いたのが、京都

大学の北川進教授です。1992年、東京都立大学の教授になったばかりのころ、北川教授は金属イオンと有機分子が交互につながってできる「配位高分子」の合成に取り組んでいました。あるとき、転機となるできごとが起きました。新たに合成した配位高分子を学会で発表したところ、大阪ガスの研究員から、「つながっている分子の間に、小さな孔があいているんじゃないですか？」と質問されました。「この孔にガス分子を吸着できれば、新たな多孔性材料として使えるはず。ぜひ一緒に研究させてください」と言われ、これを

きっかけに今の研究がスタートしました。

「このとき発表した配位高分子は、孔の中に入っている溶媒(合成に使った液体)を抜くと、くしゃっとつぶれてしまうので、このままでは使えません。2年くらい試行錯誤して、溶媒を抜いても壊れないものができたときは面白くて興奮しました」と振り返る北川教授。「でも、最初はなかなか信じてもらえませんでした。有機物は柔らかいので、多孔性材料の骨格には使えないというのが、当時の常識だったのです。1997年に論文を出して、やっと証明することができ

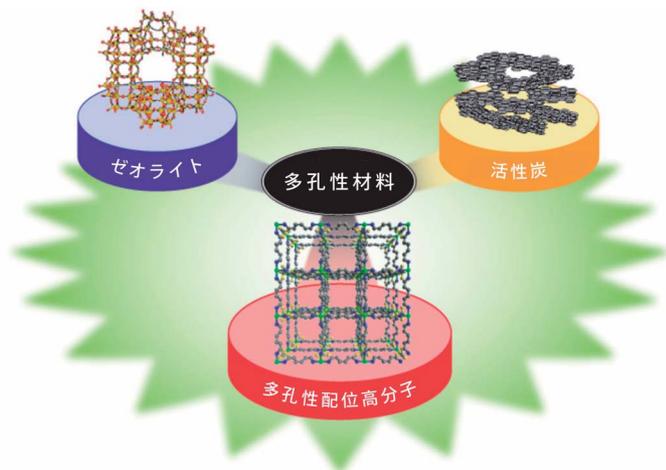


図1. 活性炭は、孔の大きさは不均一だが、水の浄化や消臭などに有効。ゼオライトは、孔の大きさが均一で、特定の分子などの“ふるい分け”が可能だが、無機物でできているため、孔のバリエーションは限られる。多孔性配位高分子は、用途や使用法が限定されるこれまでの多孔性材料とはまったく異なった機能が発揮できる。活性炭は約3600年、ゼオライトは約250年も前から使われているが、多孔性配位高分子は研究が始まってまだ14~5年であり、今後の応用が期待される。

この記事は、京都大学 物質-細胞統合システム拠点 副拠点長 北川進教授にインタビューして構成しました。

ました」

北川教授が初めて合成に成功したこの物質は、「多孔性配位高分子 (図2)」と呼ばれ、今では世界中から年間2000件以上の論文が発表されるほど、競争の激しい研究分野になっています。

## 多孔性配位高分子が すごいわけ

多孔性配位高分子の優れた点の1つは、簡単に合成できることです。子供のころに遊んだブロックゲームやレゴを思い出してください。1つ1つのブロックをつなぎ合わせて何かを作ろうとすると、相当な時間がかかってしまいます。しかし、多孔性配位高分子は、金属イオンの入った溶液と、有機分子の入った溶液を混ぜるだけで、数分で自動的に秩序立った構造体が組み上がります。しかも熱や圧力などの特別なエネルギーは必要ありません。さらに、有機分子には、金属イオンのこの部分に結合しなさいという情報を与えておくことができるので、さまざまな構造の多孔性配位高分子を設計することができます。

活性炭やゼオライトにはない「柔らかさ」を備えていることも、多孔性配位高分子の大きな特徴です。活性炭やゼオライトは無

機物なので硬く、構造が変化しにくいものです。しかし、多孔性配位高分子はダイナミックにその構造全体を変化させます。例えば、特定のガス分子が来ると、これを認識して孔が開くような機能をもったものも見つかっています。「これは、今までにはないまったく新しい機能です。従来材料では、分子のサイズや沸点の違いなどで分子を分離しますが、これで分離できないものは山ほどあります。私たちが作っている材料は、まるで手でものをつかむかのような高い選択性を備えているので、これまでできなかったさまざまな分離が可能になると思います」

そして、そのような機能を備えた多孔性配位高分子を設計する上で欠かせないのが、SPring-8のビームラインです。1 $\mu$ mという小さな結晶の動的な構造変化を見るには、強い放射光と同時計測できる観測システムが必要です。「普通のX線回析装置ではぼやけてしまいますが、SPring-8のビームラインでは、ストロボ写真のように時々刻々と変化する様子をクリアに見ることができます」と北川教授。「どんな構造のときにどんな分子を吸着するかといった予測は、実はまだ十分にはできません。そのため新しい材料を設計するには、SPring-8の構造解析で得られる

情報が不可欠なのです」

## 光で吸着を コントロール

2010年7月、北川教授たちは、ガス分子の吸着を光でコントロールできる多孔性配位高分子を開発しました。この多孔性配位高分子は、紫外光を当てていない状態では、さまざまなガス分子が孔を自由に入り出しますが、紫外光を当てると、酸素と一酸化炭素のみが選択的に吸着・分解されるようになります。このような機能をもった多孔性材料は、これまでに前例がありません。いったいどのような仕組みが隠されているのでしょうか。

鍵となるのは「ナイトレン」という物質です。ナイトレンとは、8電子則\*2を満たしていない窒素原子のことで、酸素や一酸化炭素から電子を奪って安定な状態になろうとします。ナイトレンを多孔性配位高分子の孔に組み込むことができれば、酸素や一酸化炭素のみを選択的に吸着することができるようになります。しかし、ナイトレンのような反応性の高い物質を多孔性配位高分子に組み込むことは容易ではありません。

そこで、北川教授たちは、ナイトレンを窒素分子で“ふた”をして、ナイトレンの反応性を封じ込めた「アジド (-N<sub>3</sub>)」という分子を合成し、これを使って多孔性配位高分子を作りました (図3)。ふたの役割をする窒素分子は、紫外光を当てれば簡単に外すことができます。つまり、紫外光を照射することにより、好きなタイミングでふたを外して、酸素や一酸化炭素を吸着し、一酸化炭素を安全な物質に分解させることができるわけです。また、ナイトレンは高

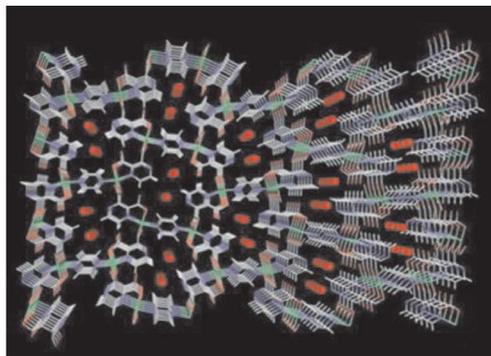


図2. 多孔性配位高分子の粉末結晶 (左) と拡大イメージ (右)。1 $\mu$ m (1 $\mu$ m : 100万分の1m) 四方の中に100億個もの孔があいていて、ガス分子 (赤い玉) はこの孔に吸い込まれるように入っていく。

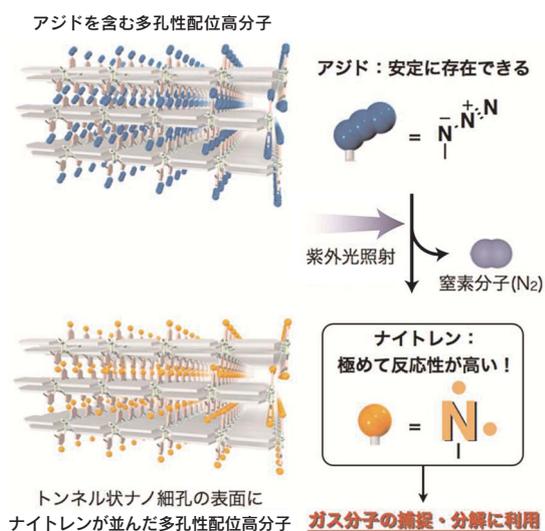


図3. アジドを使って合成した多孔性配位高分子に紫外光を当てると、窒素分子が外れてナイトレンが現れ、酸素や一酸化炭素の選択的な吸着・分解が始まる。

活性で不安定なため観察が難しいとされていましたが、SPring-8のX線を用いることによって、紫外光が照射された多孔性配位高分子の孔の表面に、ナイトレンが整然と並んでいる様子を直接観察することに成功しました。

「この多孔性配位高分子は、有毒である一酸化炭素の除去などに応用できると考えられます。また、ナイトレン以外のさまざまな化学種にも

適用できるので、波及効果は大きいと思います」と北川教授。「エネルギー問題に対応するため、これからは特別な資源を原料とせず、身の回りに存在するものを活用することが求められます。そこで私たちが目指すのは、多孔性配位高分子を使って、空気中から特定の分子を分離、貯蔵、変換して、資源を作り出す“気体の錬金術”です。この実現に向けて、今はまだスタート地点に立った段階なので、これをどうイノベーションにつなげていくか、それが今後の課題です」。エネルギー問題と資源問題の両方に貢献する北川教授たちの研究に、これからますます期待がかかります。

## 用語解説

### \*1 ゼオライト

結晶中にたくさんの孔をもつアルミノケイ酸塩という物質の総称です。天然のゼオライトは、約700万年もの年月をかけて作られる鉱物ですが、人工的に作ることもでき、脱臭、イオン交換、触媒、吸着などさまざまな用途で使われています。

### \*2 8電子則（オクテット則）

原子が化学結合をしたとき最外殻の電子が8個になると安定しやすいという経験則。ナイトレンは最外殻に6個の電子しかないので、他の原子や分子から電子を奪おうとします。そのため、化学的な反応性に富み、酸素や一酸化炭素と反応して、違う分子に変換します。

## column コラム データ解析の待ち時間に・・・

1989年、北川教授が多孔性配位高分子の研究を始める前のことです。この頃は、SPring-8のような巨大なビームラインも、データを解析するコンピュータのプログラムもなく、X線構造解析をするのは大変なことでした。「京都大学の大型計算機センターに行って、作った配位高分子のX線回折データを計算機に読み込ませるのですが、計算に時間がかかるので、結果が出るまで2、3時間くらい待たなくてはなりませんでした」と北川教授。「その間やることがないので、学生と他愛ない話をしていると、1人の学生が途中の経過を見て、“蜂の巣構造の中に孔があいてますよ”と言ったのです。そのときは、この孔を使おうとはまったく考えませんでした。思えばこれが配位高分子の孔に気付いた最初の出来事だったわけです」。待ち時間の会話の中での小さな気づきが、のちに世界中が注目する大きな研究テーマになるとは、感慨深い話です。



### 次号研究成果・トピックス予告

光合成の中核をなす複合体の構造を解明 —人工光合成への大きな一歩を踏み出した— (仮題)

取材・文：サイテック・コミュニケーションズ 秦 千里

# 行事報告

## 第11回SPring-8夏の学校

「将来の放射光利用研究者の発掘と育成」を目的としたSPring-8夏の学校が、7月10日(日)～13日(水)の3泊4日の日程で開催されました。この学校は2001年に初めて開催し、今年で11回目を数えます。対象は大学院博士課程前期(修士)と学部4年生としていますが、初回は20名

だった参加者も回を重ねるごとに増え、今回は76名となりました。

今年は、(財)高輝度光科学研究センター、(独)理化学研究所播磨研究所、(独)日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門に加え、兵庫県立大学大学院物質理学研究科・生命理学研究科、関西学院大学大学院理工学研究科、岡山大学、兵庫県立大学高度産業科学技術研究所、東京大学放射光連携研究機構の主催となりました。

この学校では、7講座の講義、SPring-8やX線自由電子レーザー施設(SACLA)の見学、16テーマの実習(参加者ごとに2テーマ選択)が行われ、参加者たちは非常に熱心に取り組んでいました。また、同世代の異なった分野の人たちとの交流を通じて、知り合いの輪を広げ、将来の研究につなげることも重要であると考え、初日と3日目に2回交流会を開催し、教官と参加者が一緒になって会話がはずんでいました。

SPring-8では、研究のみならず、こういった機会を学生に提供することも重要な使命であると考え、今後も教育にも力を入れていきたいと考えています。

(SPring-8夏の学校実行委員会)



## サイエンスキャンプ2011

毎年恒例の、高校生が体験実習や研究者との交流を通して、科学技術分野への理解を深めることを目的としたサイエンスキャンプを、8月9日(火)～11日(木)の2泊3日の日程で開催しました。今年も昨年に引き続き、(公財)ひょうご科学技術協会、理研、JASRIの三者主催の兵庫県内の高校生を対象とした「高校生のためのサイエンス・サマーキャンプ」と(独)科学技術振興機構主催による兵庫県以外の全国の高校生を対象とした「サマー・サイエンスキャンプ」との同時(合同)開催となり、兵庫県14名と兵庫県以外は、北は青森から南は宮崎まで10名の合計24名が参加しました。

1日目は兵庫県立粒子線医療センターの村上昌雄院長による「切らずに治す最先端癌治療～粒子線治療について～」のご講演に続いて、SPring-8の紹介・見学が行われました。2日目は「電磁加速器をつくってみよう」「波の世界を見よう」「タンパク質分子の形とは?」「X線マイクロアナライザーで見るミクロの世界」の4つのグループに分かれ、朝から夜遅くまで実験・実習とまとめを行い、3日目は早朝から発表練習、そして最後にグループごとの発表が行われました。



のグループに分かれ、朝から夜遅くまで実験・実習とまとめを行い、3日目は早朝から発表練習、そして最後にグループごとの発表が行われました。

実習内容は非常にレベルが高く、生徒にとっては授業で未習の部分もありましたが、全員熱心に取り組んでいました。また、交流会では生徒同士や生徒と研究者が積極的に交流を行い、生徒たちは今後の進路や研究内容をはじめとする数多くの質問を投げかけていました。限られた時間ではありましたが、生徒は研究の最先端研究の基礎を学ぶことができ、いい刺激を受けられたのではないのでしょうか。このキャンプが将来の進路選択に役立ってくれればと思います。(広報室)

## 掲載記事誤りのお詫びと訂正

前号(No.57)の行事報告における「2011年度(第19回)SPring-8施設公開」の記事に誤りがありましたので訂正してお詫び申し上げます。

〈誤〉4,997名の方にご来場いただき

〈正〉4,497名の方にご来場いただき

# S P r i n g - 8 F l a s h

## SPring-8を使った研究の受賞情報！

### 2011年春の紫綬褒章

2011年春の褒章において、SPring-8のユーザーである京都大学 北川進教授（独立行政法人理化学研究所 播磨研究所 放射光科学総合研究センター 空間秩序研究チーム チームリーダー兼務）が紫綬褒章を受章されました。

受章者：京都大学 物質-細胞統合システム拠点 副拠点長 北川 進 教授  
研究業績：金属元素と有機物を利用して、設計どおりの大きさや形に分子を形作る新しい分野を開拓

北川教授は多孔性配位高分子の開発（詳細は本号記事を参照）を行いました。このような材料の細孔中に気体を大量に取り込むことができることを、1997年に世界で初めて立証し、これを契機として、種々の多孔性配位高分子による水素や天然ガスの大量吸蔵を行う研究が世界中で盛んに行われるようになりました。既存の多孔性材料（ゼオライト、活性炭など）を凌駕する性質や機能を開拓したことから、多孔性配位高分子の学術的・産業的価値を大きく広げ、「配位空間の化学」という先駆的な分野を創成しました。この業績は無機・錯体化学はもとより、今日の諸問題（エネルギー、環境、生命）に対し、化学が解決するために取り組む新領域の開拓を先導し、国際的に高く評価されています。同教授は多孔性配位高分子のナノ空間内での酸素の凝集状態を世界で初めて直接観測することに成功（2002年Science誌に論文発表）するなど、大型放射光施設SPring-8を利用した研究で多数の特筆すべき成果を上げています。（広報室）



## お知らせ

### 豊島 近 先生 インタビュー動画を公開！



東京大学 豊島近先生

詳しくは

光のひろば 研究者インタビュー

光のひろばコンテンツ<研究者インタビュー>最新版は、豊島 近 先生（東京大学分子細胞生物学研究所）にお話を伺っています。

SPring-8で頻繁に行われる実験の一つでもある『タンパク質の結晶構造解析』。先生は、その最先端で研究を進めていらっしゃる方です。

インタビューでは、タンパク質の構造を解くことから判ってきた生命現象の本質や、構造が見えてきたときに感じる『研究の醍醐味』ともいえる瞬間のことについても伺うことができました。

研究者インタビューでは、SPring-8を利用して最先端の成果をおさめている研究者の素顔を伝えます。研究者自らが語る、その研究内容と研究に対する思い。是非ご覧ください。

### SPring-8Newsの感想をお聞かせください！

SPring-8Newsでは「読者アンケート」を実施しています。  
SPring-8Newsで今後取り上げてほしい内容や、感想など皆様のご意見を  
お待ちしております。

スプリング8NEWS アンケート

### 施設見学の申し込み方法

見学のお申し込みについては、電話で広報室までお問い合わせください。また、以下ホームページからお申し込みいただけます。

(財)高輝度光科学研究センター 広報室

電話番号:0791-58-2785

ファックス番号:0791-58-2786

URL:[http://www.spring8.or.jp/ja/support/contact/site\\_tour/](http://www.spring8.or.jp/ja/support/contact/site_tour/)



SPring-8 News  
No.58 2011.9発行

SPring-8 Newsはホームページにも掲載されています。

<http://www.spring8.or.jp/>

編集 SPring-8 News 編集委員会

発行 財団法人 高輝度光科学研究センター

Japan Synchrotron Radiation Research Institute  
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1丁目1番1号

TEL (0791)58-2785 FAX (0791)58-2786 E-mail:kouhou@spring8.or.jp