

平成 27 年 5 月 20 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620056

研究課題名(和文)MOFモーターの開発と応用

研究課題名(英文)Creation and Development of MOF Motors

研究代表者

植村 卓史(Uemura, Takashi)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50346079

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：ジフェニルアラニン(DPA)が導入された多孔性金属錯体HKUST-1において、水面上に設置するだけで、モーター挙動を示し、ゲスト放出後にDPAを再担持することで、少なくとも5回は再利用できることが明らかになった。本モーターを利用することで、電磁誘導を利用した発電機能も達成できたこの材料を利用することで、電磁誘導のメカニズムを利用した発電挙動も確認され、非平衡状態を電気エネルギーに変換することも可能にした。

研究成果の概要(英文)：A newly developed DPA peptide-MOF swimmer with the HKUST-1 as a MOF motor, which can release the DPA peptides without the destruction of the framework via water exchange in pores for the creation of high surface tension gradient robustly. Due to this new DPA releasing scheme, the MOF can be recycled by refilling DPAs after one cycle of power generation is completed. Because of this improvement, the DPA-HKUST-1 swimming system can self-power the rotation of the macroscopic rotor for the generation of electric power.

研究分野：錯体化学 生物化学

キーワード：多孔性金属錯体 ペプチド モーター

1. 研究開始当初の背景

我々の身の回りでは化学反応を利用して運動を生み出すことが頻繁に行われている。例えば、自動車などの熱機関では、ガソリンと空気の混合気体を燃焼・膨張させて、そのときの圧力変化でピストンを動かす。しかし、この手法では、化学反応を一旦熱エネルギーに変換して、更に機械的エネルギーに変換をしているため、燃焼時のエネルギーの2割から3割しか仕事を取り出せず、効率の良いモーターとは言いがたい。これに対して、生物の運動では化学エネルギーを直接、機械的エネルギーに変換するために、その効率は極めて高いものとなっている。例えば、ミトコンドリアの表面を覆う膜の中にはコマのように回転する生体分子が存在する。これはある意味、世界最小のモーターであり(大きさは10nm程度) アデノシン3リン酸(ATP)の反応を介して、モーターの向きを制御している。また、バクテリアでは、細胞内外のカリウムイオンの濃度差とpHの勾配から生じる電気化学的なエネルギーを直接機械的エネルギーに変換して、べん毛を回転運動させている。細胞膜にある化学センサーがその化学的な勾配を敏感に感じることで、べん毛の回転方向は切り替えられ、その結果バクテリアは栄養や温度が最適な環境に集まることが出来る。このように生体におけるモーター運動においては、化学的な勾配(非平衡状態)をうまく利用することで高い運動効率を生み出しており、人工系でもこのようなメカニズムを模倣することで、熱エネルギーへの変換を伴うことなく、効率よく機械的エネルギーを得ることが可能になるはずである。

自然現象を科学として取り扱う際に、カオス、フラクタル、非線形・非平衡という分野が、動的な現象を理解する上で重要になる。例えば、雲や砂漠の風紋は時々刻々とその形を変えながら、ときには規則的にそのパターンや模様を生み出している。また、熱いコーヒーに一滴のミルクを注いだ際、スプーンでかき混ぜることなく放っておくと、まるで生き物のように模様を変えながら、混じっていく。これはミルクという流体の拡散が非平衡状態にあり、流体の流れに沿って起こるため、完全に混じり合う平衡状態に達するまで動的にその拡散が続く。実際、このような非均一系で起こる現象から力をとりだすことが可能であり、前述の生体分子モーターのように、化学的な勾配を作ることで人工系でも効率よく運動エネルギーに変換することができる。

2. 研究の目的

金属イオンと有機配位子との自己集積により形成され、無数のナノサイズの細孔を骨格中に有する多孔性金属錯体(Metal-organic framework: MOF)を使用した。従来の多孔性物質(ゼオライトや活性炭など)とは異なり、MOFはその構成ユニットの組み合わせを適

宜変えることができるので、その細孔のサイズや形状などを厳密に制御することが可能である。MOFが有する細孔のサイズは分子直径に近いため、細孔内に侵入した分子は壁の存在を強く感じるようになる。つまり、相対する細孔壁の影響が強く現れるようになり、ファンデルワールス力のような弱い相互作用であっても、細孔壁のポテンシャルが重なり合い、熱エネルギーに対して無視できない大きさとなってくる。分子はこの強いポテンシャルを感じながら、制限された空間にできるだけ安定に詰まろうとする。また、通常の固体では、構成している原子がほとんど内部に存在し、表面に露出している割合はごくわずかであるが、このような多孔性の固体は、構成している原子の多くが表面に露出している。そのため、非常に大きな表面積を持ち、細孔内に大量の分子を貯蔵することができる。

ここでは、このようなMOFの特徴を利用することで、化学モーターとしての可能性を検討した。すなわち、MOFのナノ細孔に疎水性の分子を導入し、水面でその分子を徐々に放出させる実験を行った。特に、MOFやゲスト分子の設計を行うことで、今までのモーター研究では取り上げられることもなかった分子による議論を化学的な側面から切り込むことを目的とする。これにより、従来の人工材料よりも高いエネルギー効率(高速、長時間駆動)を示しつつ、高度に制御された機械的運動の達成を目指す。

本研究ではMOF材料の全く新しい応用展開として、ゲスト分子放出による化学モーターへの利用を試みる。予備的な研究から、MOFからのジフェニルアラニン(DPA)の放出により、表面張力に不均一な状態を形成し、連続的に非平衡状態を作り出すことで、MOFが長時間水上を運動する現象を発見している。このように液体表面の表面張力に勾配ができることで、流体の流れが駆動される現象はマランゴニ対流と呼ばれ、この効果を用いたモーターの開発は過去にも多く研究されている。しかし、報告されている運動性能はあまり高くなく、その改善が必要であった。モーターとして初めてMOFを用いることで、従来の系よりも運動の効率や設計性が大きく向上することが期待される。

3. 研究の方法

MOFの空間に種々のゲスト分子を導入し、ゲストを放出することを駆動力としたモーター挙動の詳細を検討する。特にMOFの構造や結晶サイズが運動挙動に与える影響を吟味することで、基礎的なメカニズムの解明と最も効率よく運動するホスト-ゲストの組み合わせを模索する。また、運動途中にMOFが壊れない系の開発や、外場に応答して運動が制御できるインテリジェントなモーターの開発を進める。現在の系では、MOFの表面分解による、ゲスト放出が運動のトリ

ガートとなっているので、最終的には MOF の構造が壊れてしまうということが応用への懸念点となっている。したがって、MOF の構造を壊さなくとも、水とのゲスト交換によって、運動が誘起される系の開発を行う。ある程度親水性の細孔を持つ MOF を使用することで、細孔内に水分子が入ってきても安定に骨格を保ち、ゲストの放出をスムーズに起こす系の探索を行う。これにより、モーターとして繰り返し使用が可能な材料の創出を行う。

4. 研究成果

[Cu₂(1,4-benzenedicarboxylate)₂(triethylenediamine)]_n を用い、ゲスト分子としてはジフェニルアラニン(DPA)を用いた。DPA を導入した MOF を EDTA の水溶液に投入すると、EDTA のキレート作用により MOF 表面の分解が起こる。その結果、細孔内から徐々に DPA が放出し、表面張力の低い DPA 集積構造が形成されることで、MOF が水上を運動するということが分かった。今回の研究では、モーターとして初めて MOF 材料を用いることで、従来の有機ゲル材料を用いた系に比べ、単位体積あたりで 30 倍以上の速度、運動エネルギーは 2 倍以上の効率で運動をすることが分かった。

しかし、この系においては、MOF を分解することで、ゲスト放出を促すため、MOF の再利用を行うことは不可能である。この問題を解決するために、水との空間内分子とのゲスト交換を駆動力とした第二世代型の MOF モーターの開発に取り組んだ。ここでは HKUST-1 [Cu₃(BTC)₂] (BTC = 1,3,5-benzene tricarboxylate) と呼ばれる MOF に着目し、この錯体が有する配位不飽和サイトに水が吸着しやすいという特徴を活かして、同様の実験を行った。その結果、DPA が導入された HKUST-1 において、水上に設置するだけで、モーター挙動を示し、ゲスト放出後に DPA を再担持することで、少なくとも 5 回は再利用できることが明らかになった。本モーターを利用することで、電磁誘導を利用した発電機能も達成できたこの材料を利用することで、電磁誘導のメカニズムを利用した発電挙動も確認され、非平衡状態を電気エネルギーに変換することも可能にした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

新化学モーターの開発; 植村卓史、北川進、パリティ, 2014 年 2 月号 p.40-43.

Peptide Assembly-Driven Metal-Organic Framework (MOF) Motors for Micro

Electric Generator

Yasuhiro Ikezoe, Justin Fang, Tomaz L. Wasik, Takashi Uemura, Yongtai Zheng, Susumu Kitagawa, Hiroshi Matsui
Adv. Mater. **2015**, *27*, 288-291.

〔学会発表〕(計 3 件)

コロイドおよび界面化学討論会 シンポジウム - あたかも生物のように振る舞う自己駆動素子の構築 -

植村卓史

「多孔性金属錯体を用いた化学モーターの開発」 2013 年 9 月 18~20 日 (名古屋工業大学)

International Union of Materials Research Societies - International Conference in Asia 2014 (IUMRS-ICA2014)

Takashi Uemura

“Functional Nanocomposite Materials Based on Organic and Coordination Polymers” 2014 年 8 月 24~30 日 (Fukuoka University)

日本化学会第 95 回春季年会 特別企画 - バイオ超分子が開く驚異の物質科学

植村卓史

「MOF モーターの開発」 2015 年 3 月 26 ~ 29 日 (日大船橋キャンパス)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/kitagawa-a-lab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

植村卓史（京都大学大学院工学研究科）

研究者番号：50346079

(2)研究分担者
()

研究者番号：

(3)連携研究者
()

研究者番号：