

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 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：25620187

研究課題名(和文)革新的室温ガス吸着物質を指向したナノ空間中のパーフルオロアルカン疑似液相の実現

研究課題名(英文)Creation of pseudo liquid phase of perfluoroalkane in the nanospace realizing an innovative gas adsorption at room temperature.

研究代表者

松田 亮太郎(Matsuda, Ryotaro)

京都大学・物質-細胞統合システム拠点・准教授

研究者番号：00402959

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：金属イオンと有機配位子で構築される多孔性配位高分子は新しいナノ空間材料として、ガス吸着、ガス分離、触媒反応等様々な分野で注目を集めている。本研究課題ではパーフルオロアルキル基を有する配位子を用いた新しい多孔性配位高分子の合成に成功し、特異な吸着現象を見出した。本研究で得られた物質は2次元層状の骨格を有し、その層間にはパーフルオロ基が充填され、疑似的なフルオラス相が形成されている物質であった。この物質は内部の空隙を殆ど有さないにもかかわらず、酸素や二酸化炭素に対して選択的吸着性能を示した。これは層間に充填された疑似的フルオラス相が吸着機能を示すという新しい概念を示す成果であった。

研究成果の概要(英文)：Porous coordination polymers (PCPs) or metal-organic frameworks (MOFs) assembled from various organic ligands and metal ions/clusters have been fascinating to materials scientists due to their potential applications in gas storage, separation, catalysis, conductivity etc. In this work, we have succeeded in the synthesis of new PCPs having fluorinated nanospace. We found that the fluorinated nanospace showed unusual guest uptake phenomena which provide a new guideline for the design of nanoporous materials showing selective gas adsorption.

研究分野：錯体化学

キーワード：多孔性配位高分子 金属錯体 細孔 ナノ空間 吸着 MOF

1. 研究開始当初の背景

常温・常圧で気体であるような小分子は、環境、エネルギー、物質循環、生命現象に至る、様々なところで重要な役割を果たしている。そのため、気体を自在に分離、貯蔵、変換するためのサイエンス、すなわち気体の自在制御のサイエンスは昔から求められているが、持続可能な社会の実現等、現代の社会的要請から、益々その重要性を増している。ナノメートルオーダーの細孔を物質内に大量に有する多孔性固体は、小分子をその細孔内に取り込めることから、気体の自在制御のサイエンスで中心的な役割を果たす物質である。特に水素、メタン、酸素などエネルギー関連気体を常温・常圧領域で大量かつ低エネルギーコストで吸脱着可能な物質が合成されれば、脱石油が望まれる中、社会的、産業的に大きなインパクトを与えるものである。しかしながら、その要請に完全に答える物質は合成されていない。一方、金属イオンと有機分子で構築される多孔性配位高分子 (PCP) は多様な構造体を構築できることから、世界中で活発な研究が行われている。その結果、超高選択ガス分子吸着(Nature 2005, 436, 238-241)や非線形ゲート型吸着(Nature Chem. 2010 2, 633-637)など特異な吸着特性を示す PCP は発見されているが、他の多孔体と同様に常温・常圧で大量かつ低エネルギーコストの気体吸脱着に関しては、いまだに未踏のターゲットであり、従来の概念を覆す吸着メカニズムに基づく革新的な物質設計が必要と考えられていた。

2. 研究の目的

身の回りの様々なところで重要な役割を果たしている気体を大量に吸着可能な多孔性固体は近代的な活動を送る上で、必要不可欠な材料となっている。特に近年の社会的要請から、環境やエネルギー関連気体を選択的に吸着、貯蔵する物質の開発が求められているが、これまでにその要請に十分答える物質は開発されていない。本研究課題では、従来の多孔性固体への吸着の概念である「細孔表面が作る規定されたエネルギーポテンシャルへの気体分子捕捉」ではなく、「疑似液相が作る柔軟なエネルギーポテンシャルへの気体分子の溶解」という新概念に基づく物質設計を行い、高選択的な気体吸着物質の創製を試みる。具体的には、気体親和性の高いパーフルオロカーボンの疑似液相 (フルオラス相) をナノ空間中に実現し、その疑似液相に大量に気体を溶解可能な新しい多孔性配位高分子の合成を目指すものである。本研究課題は新概念に基づく吸着の科学の新領域を拓くのみならず、常温・常圧での気体吸着物質によるイノベーション創出に向けた研究成果を挙げるのが目的である。

3. 研究の方法

(1) 多孔性配位高分子はさまざまな有機配

位子と金属イオンから構築され、吸着、分離、触媒等の応用利用が期待できる物質として非常に大きな注目を集めている。PCP の構造や細孔表面の性質は PCP の吸着等の性能に直接的な影響を及ぼすことから、構造の精密な構築や細孔表面の活性化は非常に重要である。また、パーフルオロカーボン類の一部は非常に低誘電率であり、水相とも有機相とも異なる第3の相を形成するなど非常に特殊な性質を有している。さらに、もっとも注目すべき点として、分子間相互作用が非常に弱いため、液体のパーフルオロカーボン類は酸素や二酸化炭素などの溶解度が他の分子と比較して非常に大きく、多くのガス分子を取り込むことが可能である事があげられる。このような観点から、フッ素原子で細孔表面を官能基化することは新しい PCP を構築する上で1つの重要なアプローチである。

(2)そこで、まずパーフルオロアルキル (PFC) 基を導入した配位子を設計し、有機合成の手法を用いて PFC を有する配位子を合成する。続いてその有機配位子を用いて、金属イオンと合成条件 (溶媒や温度や濃度等) を様々に変化させ、新規 PCP 合成を行う。合成は溶液拡散法を用いて、大きな単結晶を得る方法と、300 mg程度の多くの粉末結晶を得る、溶液攪拌法の2つの手法で合成条件を検討する。単結晶は単結晶 X 線回折測定に用い、粉末結晶は吸着実験に用いる。X 線構造解析によって、詳細な構造を明らかにし、ナノ空間に PFC 基が充填され疑似的なフルオラス相が形成されている PCP を選別する。粉末 X 線回折測定を実施し、その回折パターンと単結晶 X 線解析結果から得られる粉末 X 線回折パターンシミュレーションとを比較することにより、粉末結晶の合成を確認する。また、脱溶媒による構造の変化等も粉末 X 線回折測定によって追跡する。熱重量分析装置等で基礎的な安定性試験を行った上で、ガス吸着性能をクライオスタットを用いた定容法での吸着実験で詳細なデータ収集を行い、吸着選択性や吸着量などの吸着性能を明らかにする。

4. 研究成果

(1)まず初めに PFC 基を分子内に有する配位子 2,5-bis(perfluorobutyl)terephthalic acid, および dipyrityl (H2bpbt) 2,5-bis(perfluorobutyl)-1,4-bis(4-pyridyl)benzene (L) の合成を行った。H2bpbt はヨードパーフルオロアルキル基とハロゲン化フェニルとのカップリングで直接導入した。配位子 L は同様に PFC 基を導入したのち、鈴木-宮浦カップリングによって配位サイトである 4-ピリジル基を導入した。続いて、これらの配位子及び2価の銅イオンのジメチルホルムアミド (DMF) 溶液をそれぞれ、内径 7 mm程度のガラスチューブの中に相分離した状態で導入し、10°Cの一定温度で8日間以上かけて非常にゆっくりした速度で、それぞれの溶液を拡散混合させ反応させた (図. 1)。

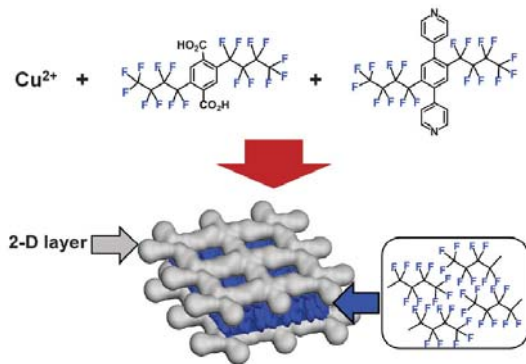


図1. PCP-1 の合成(上)と構造(下)の模式図。フッ素原子を青色で示している。

その結果、濃い青色の単結晶として、多孔性配位孔高分子(PCP-1: $\{[\text{Cu}(\text{bpbtP})(\text{L})(\text{DMF})](\text{DMF})\}_n$)を得ることに成功した。得られた単結晶の単結晶X線回折測定と構造解析を行い結晶構造を得た(図2)。通常、長鎖アルキル基など自由度の高い分子は結晶構造中でディスオーダーしやすく、構造決定は困難である場合が多いが、今回、PCP-1の構造中のPFC基のすべての原子位置を高精度に決定でき、PFCの状態を詳細に明らかにできたことは大きな成果の1つである。骨格中の銅イオンに対し、2つのbpbtP配位子と2つの配位子Lがエカトリアル位から配位しており、また1つのDMF分子がアキシアル位から配位しているため、四角錐型の配位構造を有していた。また、この錯体ユニットが面内で無限に広がり2次元構造を形成し、さらにこの2次元構造体が積層することにより3次元の超構造を形成していた。非常に興味深い事に、PFC基は相間に高密度に充填されており、そのため、PLATONプログラムの計算によって得られたPCP-1の内部の空隙空間は0.8%しかなく、この値からは通常は分子吸着は期待できない構造であった。しかしながら、2次シートの間には、いわゆる疑似的なフルオラス相を形成しており、層間は弱いCF-CF間相互作用やCF-CH相互作用で維持されていることから、外部からのガス圧を上昇させれば、弱い相互作用がガス分子によって切断され、層間が柔軟に拡張するし、層内にガス分子が取り込まれる事が期待される。もしこのようにPFC基の作る疑似的なフルオラス相に気体分子が取り込まれるとすれば、高密度なPFC分子間に気体分子が侵入することになり、PCP-1は上述した選択的な気体吸着機能を示す事が期待された。

(2)そこで、様々なガスを用いてPCP-1の吸着性能を明らかにすることを試みた。まず構造中の溶媒分子を取り除く必要があり、その際、高温で真空処理する必要がある。そのためPCP-1の熱安定性の測定を行った。その結果、250℃を超える熱安定性を有し、実用材料としても十分に使用できることが分かった。また、銅イオンに配位していたDMF分子

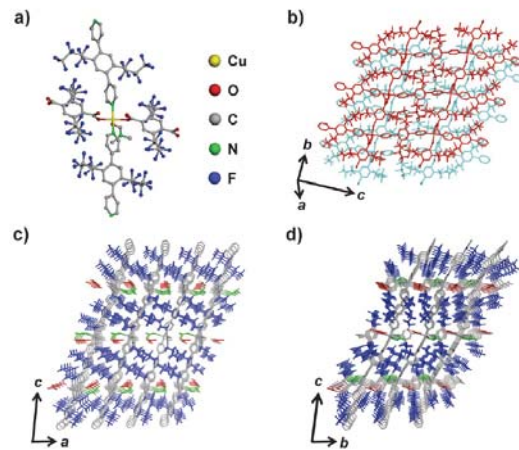


図2. PCP-1の結晶構造図。a)銅イオンの配位環境の図、b)2次元層状構造が積層している図。赤色及び水色の骨格は独立した2次元シートを表している、c)およびd)ナノ空間の様子。紺色がフッ素原子を示しており、空間中に密に充填されている。

も100℃程度で簡単に除去された。DMFの沸点が152℃であるので、その温度より大幅に低い温度で除去されたことは、DMFと銅イオンとの配位力が弱いだけでなく、DMFとそれを取り囲んでいるPFC基とDMFとの相互作用が非常に弱い事を示している。粉末結晶を実際に100℃で真空処理することによって内部のDMF分子を取り除いた。非常に興味深い事に、その除去過程で、層間が大きく収縮することがわかった。

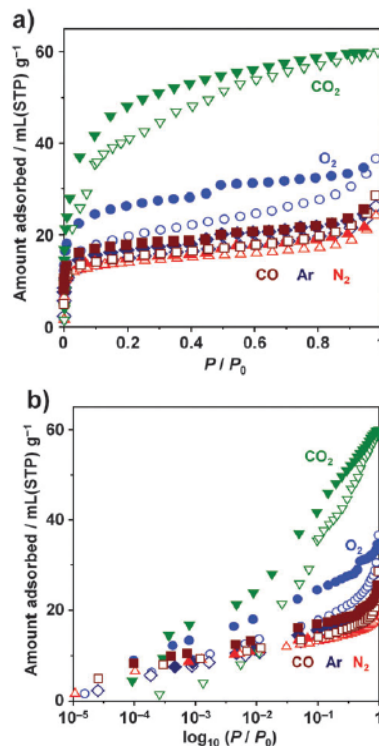


図3. PCP-1の吸着等温線。CO₂、O₂、CO、Ar、N₂はそれぞれの沸点すなわち195K、90K、82K、87K、77Kで測定を行った。

すなわち、PCP-1 は非常に大きな構造柔軟性を有している事が明らかとなった。続いて、この脱溶媒したPCP-1を用いてガス吸着実験を行ったところ、二酸化炭素と酸素の吸着量が他のガスと比較して大きいという非常に興味深い結果が得られた(図. 3)。すべてのガスに対し、低圧領域で急激な吸着を示したが、酸素と二酸化炭素は圧力を増大するにしたがって、吸着量も徐々に増加する傾向が見られた。この過程は、疑似的なフルオラス相にガス分子が徐々に取り込まれているものと推定され、パーフルオロカーボン類が酸素と二酸化炭素に対して大きな溶解性を有する性質と一致する結果であった。

(3)本研究課題では実際に PCP のナノ空間中にパーフルオロカーボン相を構築することに成功するだけでなく、この新しいPCPが酸素や二酸化炭素に対して吸着選択性を示し、多くのガスを吸着できる物質である事を明らかにした。今後、パーフルオロカーボン相をナノ空間に充填し、吸着選択性を発現させるという概念を利用すれば、高選択的なガス吸着材料の開発が期待できるという重要な成果を得ることができた。

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 9 件)

- ① Jeon, Hyung Joon、松田 亮太郎、Kano, Prakash、上代 洋、Li, Liangchun、佐藤 弘志、Zheng, Yongtai、北川 進、The Densely Fluorinated Nanospace Of a Porous Coordination Polymer Composed of Perfluorobutyl-functionalized Ligands、Chemical Communications 誌、査読有、Vol50、2014、10861-10863
DOI: 10.1039/C4CC04505J
- ② 佐藤 弘志、高坂 亘、松田 亮太郎、堀彰宏、土方 優、Belosludov, Rodion V.、榊 茂好、高田 昌樹、北川 進、Self-Accelerating CO Sorption in a Soft Nanoporous Crystal、Science 誌、査読有 Vol343、2014、167-170
DOI: 10.1126/science.1246423
- ③ Kano, Prakash、松田 亮太郎、佐藤 弘志、Li, Liangchun、Jeon, Hyung Joon、北川 進、In Situ Generation of Functionality in a Reactive Haloalkane-Based Ligand for the Design of New Porous Coordination Polymers、Inorganic Chemistry 誌、査読有、Vol52、2014、10735-10737
DOI: 10.1021/ic401924d

[学会発表] (計 5 件)

- ① 松田 亮太郎、Crystalline Porous Coordination Polymers Having Selective Guest Sorption Functions、Light and Particle Beams in Materials Science 2013 (LPBMS2013)、Tsukuba International Congress Center、茨城県つくば市、平成 25 年 8 月 29 日
- ② 松田 亮太郎、佐藤 弘志、北川 進、Highly Selective Adsorption and Separation of Energy-Related Gases on Soft Metal-Organic Frameworks、248th ACS National Meeting & Exposition、Moscone Center、San Francisco, CA, USA、平成 26 年 8 月 11 日
- ③ 松田 亮太郎、多孔性配位高分子のナノ空間におけるダイナミックなホスト-ゲスト相互作用、錯体化学会第 64 回討論会、中央大学後楽園キャンパス、東京都文京区、平成 26 年 9 月 18 日
- ④ 松田 亮太郎、多孔性配位高分子ナノ空間の設計と分子吸着機能、高分子・ハイブリッド材料研究センター 2014 若手フォーラム、東北大学多元物質科学研究所、宮城県仙台市、平成 26 年 12 月 12 日
- ⑤ 松田 亮太郎、金属錯体ナノ空間の特異的分子認識・捕捉・変換機能、日本化学会第 95 春季年会/シンポジウム「分子空間化学に基づいた精密有機合成と機能性材料の創製」、日本大学理工学部船橋キャンパス、千葉県船橋市、平成 27 年 3 月 29 日

[産業財産権]

○取得状況 (計 1 件)

名称：多孔性高分子金属錯体、ガス吸着材、これを用いたガス分離装置およびガス貯蔵装置

発明者：北川 進、松田 亮太郎、佐藤 弘志、上代 洋、能勢 幸一

権利者：国立大学法人京都大学、新日鐵住金株式会社

種類：特許

番号：特許第 5646789

出願年月日：平成 26 年 2 月 28 日

取得年月日：平成 26 年 11 月 14 日

国内外の別：国際

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松田 亮太郎 (MATSUDA, Ryotaro)

京都大学・物質-細胞統合システム拠点・
特定准教授

研究者番号：00402959