

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年3月29日現在

機関番号：32663

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21350012

研究課題名（和文） 配位高分子錯体においてゲスト分子集団が示す協同現象の解明と機能性材料への展開

研究課題名（英文） Cooperative phenomenon of molecular assembly confined in coordination polymer and application to the innovative functional materials

研究代表者

上田 貴洋（UEDA TAKAHIRO）

東洋大学・理工学部・教授

研究者番号：70294155

研究成果の概要（和文）：結晶性高分子亜鉛錯体 $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3]_n$ （IRMOF-1）は、極めて均一なジャングルジム型マイクロ孔を提供し、多くのゲスト分子を吸着することが知られている。本研究グループでは、これらマイクロ孔に閉じ込められた凝縮相（分子集合体）が、熱異常を伴う状態変化を示すことを世界ではじめて見出した。本研究課題では、この協同現象を熱測定、NMR、電気伝導率およびX線回折等を用いて、熱力学および分光学的見地から総合的に攻究し、その発現機構の微視的理解を目指した。さらに、この現象を利用した新しい機能性材料への展開についても検討を行った。

研究成果の概要（英文）：Zinc-based crystalline coordination polymer $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3]_n$ (IRMOF-1) has extremely homogeneous jangle-gym type micropore, and can then accommodate a lot of kinds of guest molecules. In this system, we first found that the molecular assembly confined in the micropore of IRMOF-1 exhibits thermal anomaly. In the present research project, we conducted the heat capacity, NMR, XRD, and electric conductivity measurements in order to reveal the mechanism of thermal anomalies. Furthermore, we also examined the possibility of the development of IRMOF-1 to the innovative functional materials such as solid-state ionics, temperature-responsible battery and so on.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	5,200,000	1,560,000	6,760,000
2010年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
2011年度	3,300,000	990,000	4,290,000
年度			
年度			
総計	12,500,000	3,750,000	16,250,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：表面・界面、固体物性

1. 研究開始当初の背景

- (1) ナノ空間に閉じ込められた凝縮相は、空間を形成する細孔壁との相互作用によって、バルクとは異なる特異な物性を示す。凝固点降下や融点上昇はその代表的な例であり、これまで数多くの研究が行われている。また、蛋白質分子が作る疎水性空間に存在する水分子集団の物性は、蛋白質分子の立体構造や生理活性に大きな影響を及ぼすことが知られている。さらに、ナノ空間における電解質溶液の研究は、次世代クリーンエネルギーデバイスとして注目される電気二重層キャパシタの動作原理に深く関わる電気二重層構造の理解にもつながる。このように、ナノ空間に閉じ込められた凝縮相（分子集合体）における分子間相互作用の定量的評価は、生命科学や材料化学のみならず、エネルギー工学や環境工学における諸問題にも密接に関係しており、「界面と空間」が関わる様々な系の根源的理解に必要不可欠である。
- (2) ナノ空間を提供するホスト化合物については、次世代クリーンエネルギーとして期待される水素やメタンを高密度で貯蓄できる気体吸蔵材料として、有機分子を架橋配位子にもつ配位高分子錯体が注目され、毎年、数多くの新規物質が報告されている。中でも、1999年 Yaghi らによって報告されたテレフタル酸を架橋配位子にもつ高分子亜鉛錯体は、Isorecticular Metal-Organic Frameworks (IRMOF) と呼ばれ、そのプロトタイプである IRMOF-1 は、極めて結晶性が高く、均一で周期的なジャングルジム型のマイクロ孔を提供する。一方、数多くの新規配位高分子錯体が報告されているにもかかわらず、細孔内におけるゲスト分子の動的挙動や構造に関する実験研究は非常に少ない。
- (3) このような現状において、共同研究者である川路らは、これまで IRMOF-1 と類似のジカルボン酸類を架橋配位子とする銅および亜鉛の高分子錯体において、ゲスト分子の吸蔵により相転移が誘起されることを見出した。また研究代表者の上田は、重水素化したシクロヘキサンをゲスト分子に持つ IRMOF-1 について固体 ^2H NMR 測定を行い、相転移点においてシクロヘキサン分子の等方回転と並進拡散の励起が同時に起こることを突き止め、この転移がゲスト分子の融解であることを明らかにした。さらに、他のゲスト分子も同様に融解現象を示し、その融点はバルクに比べて低下することを明らかにした。このようなジャングルジムの

型のマイクロ孔に閉じ込められた分子集団については、最近の GCMC 法による分子シミュレーションによって、融解現象や固相-固相転移の存在が指摘された。一方、従来のアルミノケイ酸塩を骨格にもつゼオライト類では、ジャングルジム型マイクロ孔でありながら、これまでゲスト分子に由来する相転移現象は観測されていない。したがって、本研究グループが見出した融解や相転移は、ジャングルジム型マイクロ孔においてゲスト分子集団が示す協同現象を捉えた初めての例であり、配位高分子錯体をベースとするジャングルジム型マイクロ孔の特異性を示唆しているといえる。

2. 研究の目的

結晶性が高く、極めて均一なマイクロ孔を提供する IRMOF-1 において、ゲスト分子に働く分子間相互作用の定量的な評価を行うことによって、マイクロ孔に閉じ込められた凝縮相（分子集合体）が示す融解や相転移といった協同現象の発現メカニズムの解明を目指した。分子間相互作用の評価法としては、熱測定、NMR、誘電率および X 線回折等を組み合わせ、巨視的ならびに微視的側面から総合的に攻めた。

3. 研究の方法

- (1) 断熱型熱量計による精密な熱容量測定を行い、熱異常の検出とその熱力学的解明を行った。
- (2) プロトン (^1H) や重水素 (^2H) 核をプローブとした固体 NMR 測定および極性分子をプローブとした誘電率測定を行い、ゲスト分子のダイナミクスと局所構造を明らかにした。以上の結果をもとに、ゲスト分子集団の協同現象発現メカニズムについて分子論的立場から解明を目指した。
- (3) 分子動力学 (MD) 計算により、細孔内におけるゲスト分子の動的挙動の詳細な検証を行った。
- (4) ゲストとしてイオン液体分子や電解質溶液を用い、これまで気体吸蔵能に重点が置かれてきた配位高分子錯体に、イオン伝導性などの新しい機能を付加した新規機能性材料としての可能性についても検討を行った。

4. 研究成果

- (1) IRMOF-1 のマイクロ孔におけるゲスト分子の協同現象の発現機構の解明には、吸着構造、ゲスト分子の形状、およびダイナミクスなど、多方面からの理解が必要で

ある。ゲスト分子としてベンゼンと *n*-デカンを取り上げ、¹H スピン-格子緩和時間 (T_1) 測定により、分子形状による動的構造の違いが相転移現象に及ぼす影響を検討した。ゲスト分子としてベンゼンと *n*-デカンを吸着した IRMOF-1 試料の ¹H スピン-格子緩和時間 (T_1) の温度依存性を Fig. 1 に示す。いずれの試料においても、融点より高温では単一の T_1 で緩和するが、低温では2つの成分が存在することがわかる。この結果は、大きさの異なる2つのマイクロ孔にゲスト分子が局在化していることを示唆している。磁化の大きさから見積もった各成分比から、 T_1 が短い成分が大きな細孔径を持つ cavity I に、長い成分が cavity II に対応すると考えられる。また、観測された T_1 の極小値から、cavity I では単一の運動モードが緩和を支配するのに対し、cavity II では異方的な運動モードが逐次励起されることがわかった。また、ベンゼン吸蔵試料では、固相-固相転移において、cavity II の T_1 (長い成分) において不連続なギャップが観測されたことから、2種類マイクロ孔のうち cavity II のベンゼン分子だけが固相-固相転移に関与していることが明らかとなった。

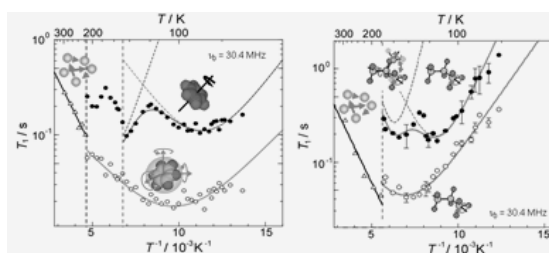


Fig. 1 Temperature dependence of ¹H spin-lattice relaxation time (T_1) in IRMOF-1/ C_6H_6 (89%) (left), and IRMOF-1/*n*- $C_{10}H_{22}$ (100%) (right). Open and filled circles represent the short and long components of T_1 , respectively, in the two-component region. Triangles present T_1 values in the single component region.

- (2) IRMOF-1 のマイクロ孔内におけるゲスト分子のダイナミクスが相転移挙動に密接に関係していることが明らかとなった。そこで、細孔内におけるゲスト分子の動的挙動を詳細に検証するために、当初の研究計画では予定していなかった分子動力学計算によるアプローチを試みた。分子動力学プログラム Tinker を用い、X線構造解析の結果を基に作成した IRMOF-1 の単位格子に 13–96 分子のベンゼンを入れ、周期境界条件を考慮してシミュレーションを行った。細孔内に

吸着したベンゼン分子の並進運動の軌跡を Fig. 2 に示す。すべてのベンゼン分子は室温付近で細孔にわたって均一に分布しているが、160 K より低温では、cavity I と II に局在し、さらに、120 K ではベンゼン分子が各 cavity の決まった位置に局在化することがわかった。これは、温度上昇によって、各細孔に局在化したベンゼン分子が結晶全体にわたって均一に拡散する様子を再現しており、NMR の ¹H スピン-格子緩和時間の温度依存性から得られた分子運動とも一致している。これから、IRMOF-1 に吸着されたベンゼン分子が示す相転移現象は、吸着分子の cavity 内に局在化した構造から、cavity 間で拡散運動を行う擬液体相への転移であることが明らかとなった。

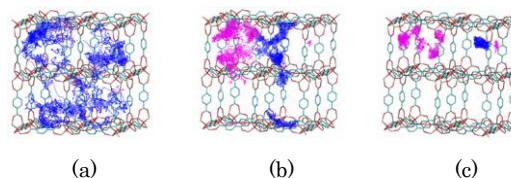


Fig.2 Temperature dependence of the trajectories of benzene molecules in IRMOF-1 ($56C_6H_6$ /unit cell); 280 K (a), 160 K (b) 120 K (c). At 160 K and 120 K, the trajectories in cavity I and II are distinguishable each other, whereas at 280 K benzene molecules merge between both cavities.

- (3) IRMOF-1 に有機分子を吸着させた試料の断熱型熱量計による吸着分子が示す熱異常を検出するための準備を進め、本研究課題で購入した小型白金抵抗温度計 (Minco 社製) を用いて、新たに熱容量測定用セルを開発、作製した。この熱容量測定用セルを用いて、断熱法による IRMOF-1 試料のベンゼン吸蔵体の熱容量測定を行った。IRMOF-1 試料 1 mol あたり 7.67 mol のベンゼンを吸蔵すること

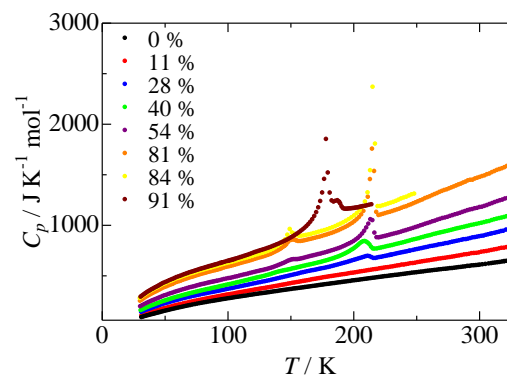


Fig. 3 $Zn_4O(OOCC_6H_4COO)_3 \cdot (x/100) \cdot 7.67 C_6H_6$ 1mol あたりの熱容量の温度依存性

をベンゼン等温吸着線測定により確認し、飽和吸蔵量に対して、それぞれ 0, 11, 28, 40, 54, 81, 84, 91 %量のベンゼンを吸蔵した試料についての熱容量測定を断熱型熱量計を用いて 30~330 K の温度範囲で測定を行った。その結果を Fig. 3 に示す。この図は化学式 $Zn_4O(OOCC_6H_4COO)_3 \cdot (x/100) \cdot 7.67 C_6H_6$ 1mol あたりの熱容量であり、吸蔵前の試料には熱異常が観測されないが、吸蔵量を増加させていくと、熱容量の絶対値は増加し、さらに相転移と考えられる熱異常が観測されるようになった。バルクベンゼンは 277K で融解するが、この図に示すようにベンゼンの融点で熱異常が見られない。このことはベンゼンが完全に細孔に吸着しており、細孔外に残っていないことを示している。ベンゼン吸蔵量の増加とともに熱異常も大きくなっており、この熱異常が細孔内のベンゼンに由来する相転移であると考えられる。これらの熱容量から空の IRMOF-1 の熱容

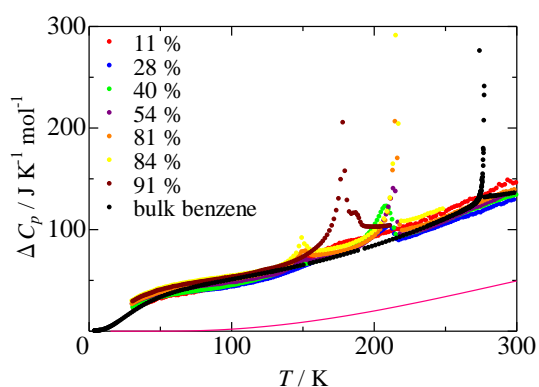


Fig. 4 吸蔵ベンゼン 1 mol あたりの熱容量に換算したもの

量を差し引いて得られる ΔC_p をベンゼン吸蔵量で割って、吸蔵ベンゼン 1 mol あたりの熱容量としたものをバルクのベンゼンの熱容量とともに Fig. 4 に示す。相転移領域を除くと吸蔵されたベンゼンとバルクのベンゼンの熱容量がほぼ一致した。ベンゼンの分子内振動の寄与（実線部分）を差し引く、ベンゼンの格子振動の寄与は 100K ではすでに古典値 ($50 J K^{-1} mol^{-1}$) に到達しており、格子振動は完全に励起していることを示している。一方、50K 付近では、吸蔵されたベンゼンの熱容量はバルクベンゼンよりも大きくなっており、吸蔵ベンゼンはベンゼン結晶中のベンゼンよりもゆるく結合し、振動しやすくなっていることを示している。さらに、吸蔵ベンゼン 1

mol あたりの転移エントロピーを算出すると、吸蔵量の増加とともに転移エントロピーも増加するが、91%ベンゼンを吸蔵させた場合でも転移エントロピーは $5.6 J K^{-1} mol^{-1}$ となり、バルクベンゼンの融解エントロピーの 1/6 以下と非常に小さい値となっていることが明らかになった。さらに、ベンゼン以外の種々の分子吸蔵体の相転移機構についても検討を行なった。ベンゼン類似体の IRMOF-1 試料 1 mol あたりの飽和吸蔵量はベンゼン 7.67 mol に対し、トルエン 5.24 mol、シクロヘキサン 4.15 mol と嵩高い分子ほど小さくなることが明らかとなった。一方、クロロメタン類でも同様に、ジクロロメタン 10.62 mol、クロロホルム 6.18 mol、四塩化炭素 3.66 mol と、塩素基の数の増加、すなわち嵩高くなるにつれて分子吸蔵量が減少し、少なくとも非極性分子では飽和分子吸蔵量は単純に分子サイズに依存することが分かった。次に種々の吸蔵量の試料について DSC 測定を行い、各々の試料の相転移挙動を調べた。その結果、6 員環を有するベンゼンとシクロヘキサンでは基本的に 2 つの相転移が観測され、高温側の相転移は吸蔵量の増加とともに相転移温度が下がる傾向が見られた。吸蔵量が少ない領域では吸蔵された分子はホスト格子と強く相互作用していると考えられ、このため分子が動きにくく相転移温度も高くなっているのではないかと考えられる。一方、吸蔵量が増加するにつれてホスト格子との相互作用が弱く動きやすい分子が増え、相転移温度が下がったと考えられた。トルエンはこの傾向とは異なり、中間温度に 1 つの異常が観測された。トルエンのバルクの融解温度は他のものよりも非常に低く 180 K であるため、細孔内でもバルクの物性を反映して他の化合物よりも低温で転移が起こっているかもしれない。また低温側の相転移温度はあまり吸蔵量依存性を示さないことから、分子吸蔵をすることでホスト格子自体が何らかの変化を起こしている可能性も考えられる。

- (4) 高分子亜鉛錯体 IRMOF-1 の最適な合成条件の探索を行ない、結晶性の高い試料を安定して合成できる条件を見出した。また、塩化リチウムのアセトン溶液に IRMOF-1 を浸漬することにより IRMOF-1 細孔中にイオン対の導入を試み、この操作によって IRMOF-1 の構造を変化させることなく僅かに格子定数が減少していることを確認し、イオン対導入の傍証を得た (Fig. 5)。このイオン対導入につ

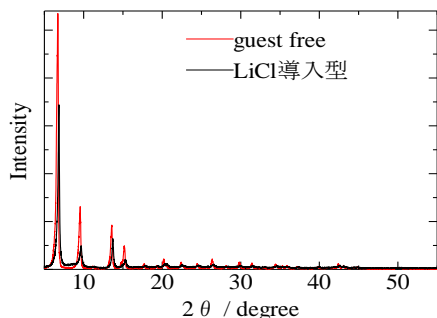


Fig. 5 LiCl 導入操作による IRMOF1 の粉末 X 線回折パターンの変化

いてより詳細に調査するため、LiCl, Li_2CO_3 , LiNO_3 の各アセトン溶液中にゲストフリーの IRMOF-1 を浸漬し、浸漬後 IRMOF-1 の粉末 X 線回折および窒素吸着等温線を測定したところ、LiCl では結晶構造を保ったまま、窒素吸着量が処理前で標準状態 (273 K, 1.01×10^5 Pa) に換算して約 $550 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ であったものがほぼ無孔性となっていたことから、LiCl が細孔中に取り込まれたことが示唆された (Fig. 6). 一方で Li_2CO_3 では IRMOF の

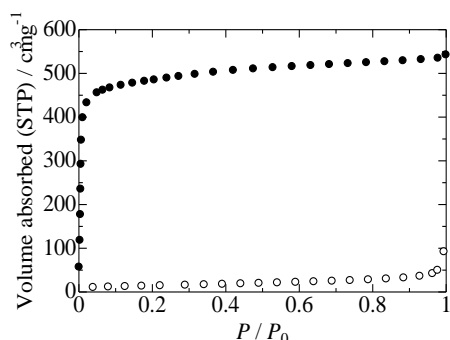


Fig. 6 LiCl 導入操作による IRMOF1 の窒素ガス吸着等温線の変化 (●は guest free, ○は LiCl 導入操作後)

構造にも窒素ガス吸着量にも変化が見られずイオン対の導入は起こらなかったものと考えられる。また、 LiNO_3 では X 線回折パターンが変化してしまっており、細孔構造が保たれていなかった。ペレット成形した LiCl 導入 IRMOF-1 粉末の複素インピーダンス測定を行なった結果、ゲストフリーの IRMOF-1 とは若干異なる挙動が観測されたが、装置の信頼できる測定限界を超えるインピーダンスを示しており、伝導率の見積りには至らなかった。また、IRMOF1 は水の存在に弱く、測定中に試料が劣化していくという問題点があることが明らかとなった。今後、水分に強い配位錯体高分子である

Al(OH)(OOC $_6$ H $_4$ COO) (以降 MIL-53) などについて同様の検討を行うことで、電解質吸着によりイオン伝導性の発現を検討する必要がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 7 件)

- ① T. Ueda, K. Kurokawa, Y. Kawamura, K. Miyakubo, and T. Eguchi, ^1H NMR Study of Molecular Motion of Benzene and n-Decane Confined in the Nanocavities of Metal-Organic Frameworks, *J. Phys. Chem. C* (査読有), 116, 1012-1019 (2012).
- ② T. Ueda, H. Omichi, Y. Chen, H. Kobayashi, O. Kubota, K. Miyakubo, T. Eguchi, Two-dimensional melting and phase change of binary mixtures of CCl_4 and CHCl_3 confined in ACF nanospace studied using solid-state ^1H NMR, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (査読有), 83(11), 1323-1332 (2010).
- ③ T. Ueda, H. Omichi, Y. Chen, H. Kobayashi, O. Kubota, K. Miyakubo, and T. Eguchi, ^2H NMR study of 2D melting and dynamic behaviour of CDCl_3 confined in ACF nanospace, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (査読有), 12(32), 9222 - 9229 (2010).

〔学会発表〕 (計 29 件)

- ① 上田貴洋, 高倉康平, 宮久保圭祐, 江口太郎, MARTIN Bodo, COMBA Peter, 配位高分子亜鉛錯体に吸蔵されたベンゼン分子集団の局所構造とその吸着量依存性—分子動力学法による検討—, 第 25 回日本吸着学会研究発表会, 2011/11/11, 沖縄産業支援センター (沖縄県那覇市)
- ② 上田貴洋, 高倉康平, 宮久保圭祐, 江口太郎, MARTIN, Bodo, COMBA, Peter, 分子動力学法による配位高分子亜鉛錯体 IRMOF-1 に吸着されたベンゼン分子集団の相転移挙動と局所構造, 第 5 回分子科学討論会, 2011/9/21, 札幌コンベンションセンター (北海道札幌市)
- ③ 高倉康平, 上田貴洋, 宮久保圭祐, 江口太郎, MARTIN Bodo, COMBA Peter, 分子動力学法による亜鉛配位高分子錯体に吸着されたベンゼン分子集団の相転移挙動とダイナミクスに関する研究, 日本化学会第 5 回関東支部大会, 2011/8/30, (東京農工大)
- ④ H. Kawaji, A. Tajimi, D. Hirano, T. Atake, Thermal Studies of Some Molecular-Absorbed Microporous Compound

$Zn_4O(OOCC_6H_4COO)_3$, Calorimetry conference, 2011/6/14, ハワイ・米国

- ⑤ T. Ueda, K. Kurokawa, Y. Kawamura, K. Miyakubo, and T. Eguchi, Solid-state NMR study of Dynamic behavior for Guest molecules Confined in the Nanocavity of Metal-Organic Frameworks IRMOF-1, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM2010), 2010/12/18, Honolulu, Hawaii, USA.
- ⑥ 平野 大輝, 川路 均, 阿竹 徹, 上田 貴洋, テレフタル酸亜鉛錯体における相転移機構の熱力学的研究, 第46回熱測定討論会, 2010/9/27, 三重大学
- ⑦ T. Saito, A. Iijima, S. Ishimaru, K. Saito, NMR Studies of Hydrogen-Transfer in Li-Kenyaite, K-Kenyaite and Li-Octasilicate, 21st IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics (ICCT2010), 2010/8/2, Tsukuba, Japan.
- ⑧ K. Sato, S. Ishimaru, DSC Studies of Phase Transition in Various Clay-Poly-(N-isopropylacrylamide) Nanocomposites, 21st IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics (ICCT2010), 2010/8/1, Tsukuba, Japan.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上田 貴洋 (UEDA TAKAHIRO)
東洋大学・理工学部・教授
研究者番号：70294155

(2) 研究分担者

川路 均 (KAWAJI HITOSHI)
東京工業大学・応用セラミックス研究所・教授
研究者番号：10214644

石丸 臣一 (ISHIMARU SHIN' ICHI)
東京電機大学・工学部・教授
研究者番号：10251034

宮久保 圭祐 (MIYAKUBO KEISUKE)
(H22～)大阪大学・総合学術博物館・准教授
研究者番号：70263340

(3) 連携研究者

宮久保 圭祐 (MIYAKUBO KEISUKE)
大阪大学・総合学術博物館・准教授
研究者番号：70263340