

平成 29 年 12 月 18 日現在

機関番号：16101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17902

研究課題名(和文)多孔性配位高分子の空隙を利用したガス分子超高感度NMR

研究課題名(英文)Hyperpolarization NMR of gas molecules in porous coordination polymers

研究代表者

犬飼 宗弘 (Inukai, Munehiro)

徳島大学・大学院理工学研究部・講師

研究者番号：60537124

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目標は、酸素、水素、一酸化炭素、二酸化炭素などのガス分子の核磁気共鳴(NMR)の検出感度を劇的に上昇させることである。NMRの検出感度の向上させる方法として、核スピン超偏極法を選択し、金属イオンと有機配位子が自己集合で組み上がる多孔性配位高分子の細孔を核スピン超偏極の場として注目した。(1)多孔性配位高分子の空隙に取り込んだガス分子のダイナミクス、及び(2)多孔性配位高分子の空隙を利用した核スピン超偏極に取り組んだ。空隙内の二酸化炭素の特異的な運動状態を発見し、多孔性配位高分子の骨格の水素から二酸化炭素の炭素に磁化を移すことに成功した。

研究成果の概要(英文)：NMR analyses for gas molecules in energy materials and devices have been important from the viewpoints of global climate and clean energy. In this work, we showed (1) NMR analyses of dynamics and local structure of gas molecules in the pores of porous coordination polymers and (2) hyperpolarization NMR of guest molecules in the pores. We found a concept to immobilize CO₂ in the pores utilizing rotational organic ligands and magnetization transfer from proton of the porous coordination polymer to carbon of CO₂.

研究分野：核磁気共鳴

キーワード：核磁気共鳴 多孔性配位高分子

1. 研究開始当初の背景

燃料電池の電極やガス分離貯蔵材料などの環境・エネルギー材料開発において、材料内部におけるエネルギー変換・輸送に関わる相界面現象を分子レベルで解明する計測は極めて重要である。しかし、それらの材料は複数の物質から組み上がる複合体である場合が多く、加えて異なる相の基質・生成物・副生成物などが混在するため、非常に複雑な材料であり、分子レベルの分光学的分析は困難である。中でも、材料内部を拡散するガス分子の拡散挙動は、反応効率に大きく影響してくるため、分光学的分析が強く望まれているが、これまでに有力な測定方法はない。

2. 研究の目的

本研究では、環境・エネルギー材料において重要な酸素、水素、一酸化炭素、二酸化炭素などのガス分子の核磁気共鳴(NMR)の検出感度を劇的に上昇させることを研究の目的とした。

3. 研究の方法

NMR の信号強度は核スピンの揃い方(偏極率)に依存する。しかし、通常の磁場、室温では核スピンの上向きと下向きにほぼ同じ確率で向いており、発生する信号がお互い消し合っており、実際得られる信号はごく僅かである。本研究では、核スピンの方向を揃える「核スピンの超偏極」をガス分子に対して施すことで、ガス分子の NMR 検出感度を向上させることを提案した。研究開始当初、ガス分子(キセノンとヘリウムを除く)の核スピンの超偏極は、方法論が発見されておらず、報告例が皆無である。

本研究では、金属イオンと有機配位子が自己集合で組み上がる多孔性配位高分子の細孔に着目する。多孔性配位高分子が持つ無数の規則正しい細孔は、低いエンタルピーでガス分子の吸脱着が可能であるため、水素ガスなどの新しいガス貯蔵材料として世界中から注目を浴びている機能性材料である。空隙内で超偏極をガス分子に転写するためには、ガス分子の運動性や局所構造の制御が極めて重要となってくる。しかしながら、空隙に取り込んだガス分子のそれら基礎物性に関する研究も限られている。

目的を達成するために、多孔性配位高分子の超偏極実験と同時に、空隙内部のガス分子の運動性や局所構造に関する研究に取り組んだ。以下に項目を示す。

(1) 多孔性配位高分子の空隙に取り込んだガス分子のダイナミクス

(2) 多孔性配位高分子の空隙を利用した核スピンの超偏極

4. 研究成果

(1) 多孔性配位高分子の空隙に取り込んだガス分子のダイナミクス

一般的に NMR 試料管を磁場中で高速回転させることで、高分解能 NMR スペクトルを得ることができる。しかしながら、市販品を用いて、ロータ内部にファンデルワールス半径が小さい水素分子(2.75 Å)などを封入させ、強磁場中で高速回転させることは困難である。そのため、これまでに水素ガスの高分解能 NMR を実践した報告例はない。本研究では、特殊インナーキャップを製作し、水素ガスの封入を試みた。インナーキャップには O-ring を 2 つ取り付けることが可能となっている。使用する O-ring は内径 4.2 mm × 線径 0.5 mm のシリコンゴムを用いた。一般的に O-ring の密封性能はつぶし率(O-ring 線径に対する圧縮させた量の割合)に依存する。円筒面において、O-ring が破断せずに使用できる最大のおつぶし率である 25%を実現する特殊インナーキャップを作成した。O-ring のつぶれ率等を緻密に最適化することで、長時間水素が漏れず封じ込め、かつ試料を強磁場中で高速回転(6 kHz)させることに成功した。そして水素の代わりに重水素ガスを用いる事で、微小な NMR 信号がバックグラウンドピーク(1H 固体 NMR において現れる巨大かつブロードなノイズピーク)に埋もれる問題を解決し、世界初の重水素ガスの高分解能 NMR 信号検出に成功した。

CO₂ の吸着材料として、亜鉛イオン、4,4-bipyridine (bpy)、5-methylisophthalic acid (CH₃-ip) から組み上がる一次元シート構造を持つ PCP に注目した。Zinc nitrate hexahydrate と 5-methylisophthalic acid を DMF に溶かした溶液 1 と bpyridine を MeOH に溶かした溶液 2 を混合し、70 °C で一晩攪拌加熱し、[Zn(CH₃-ip)(bpy)]_n (以下 CID-Me と呼ぶ) を得た。CID-Me は、c 軸方向に左右を bpy に挟まれた細孔入口 (1.9 × 4.5 Å²) があり、細孔内部に CO₂ をトラップすることが可能な、6.2 × 6.8 × 4.5 Å³ の CH₃-ip に挟まれた空隙を有している。296 K の等温吸着測定により、100 kPa 下で 8wt%、1 細孔あたり 1.4 個の CO₂ 吸着を示した。

一方、H₂ の吸着材料として、カルシウムイオン、squaric acid から組み上がる [Ca(C₄O₄)(H₂O)]_n (以後、CaSq と呼ぶ) に注目した。CaSq は c 軸方向に配位子の squaric acid に囲まれた正方形の 1 次元細孔 (3.4 × 3.4 Å²) を有する。3,4-dihydroxy-3-cyclobutene-1,2-dione と NaOH を水に溶かした溶液 1 と CaCl₂ と C₂H₃NaO₂、CH₃COOH を水に溶かした溶液 2 を混合し、室温で攪拌させて CaSq を得た。

¹³C MAS-NMR、²H MAS-NMR 測定は Bruker 製 AVANCE III 400 を用い、7mm ロータで行った。磁場強度 9.4 T、回転速度 6 kHz で測定した。CID-Me に吸着させる CO₂ は ¹³C を 99% ¹³C ラベ

ルした CO₂ を用いた。一方、H₂ は吸着等温線より吸着量が極めて少なく (5μg 程度)、O-ring やステーターに起因するバックグラウンドに埋もれてしまう。そこで ¹H NMR とケミカルシフトの差がほぼない ²H NMR に着目した。99% ²H ラベルした D₂ ガスを吸着させ、²H NMR 測定を行った。¹³C CO₂ もしくは D₂ 雰囲気下に、予め PCP を詰めたロータを置き、ガスを吸着させた。CID-Me の 1 細孔あたり 1.1 個の CO₂、CaSq の 1 細孔あたり 0.03 個の D₂ を吸着させた状態で、インナーキャップを装着した。

CO₂ を吸着させた CID-Me のスペクトルにおいて、CO₂ に起因する 122.2 ppm のピークを確認した。室温での物理吸着にも関わらず、PCP 骨格の ¹H から CO₂ の ¹³C への磁化移動を示しており、CO₂ の固体ライクな遅い運動が予想できる。室温、大気圧下の CO₂ のケミカルシフト (125.4 ppm) と比較すると、-3.2 ppm 高磁場にシフトしている。分子結晶内でベンゼン環 3 つに閉じ込められた CO₂ のケミカルシフトが -2.1 ppm シフトしている先行研究と比較しても、大きな高磁場シフトである。CO₂ は細孔表面の CH₃-ip のベンゼン環付近に吸着していると考えられる。

CO₂ の運動性をより詳細に調べるために、296-313 K の温度域で ¹³C T₁ 測定を行った。得られた緩和時間は強衝突領域に確認でき、 $\tau_0: 1.58 \times 10^{-10}$ s, $E_a: 12.67$ kJ/mol と見積もった。他の PCP に化学吸着した CO₂ の τ_0 が 5.0×10^{-12} s であることを考慮しても、得られた τ_0 は特異的に長い。CO₂ の遅い運動状態は、細孔入口に位置する bpy の運動が寄与していると考えられる。bpy 内のピリジン環は回転運動 (k ~ 200 kHz) することが報告されており、その回転により、CID-Me の細孔入口の大きさが $1.9 \times 4.5 \text{ \AA}^2$ から $5.8 \times 4.5 \text{ \AA}^2$ へと変わることが予想できる。結果、CO₂ ($3.3 \times 4.5 \text{ \AA}^2$) が空隙内に拡散することが可能になると考えられる。そして一度取り込まれた CO₂ 分子は、CO₂ より遅い運動性を有する bpy が立体障害となり、これが CO₂ の遅い運動状態を引き起こしていると予想している。特記すべき点は、多孔性配位高分子の結晶骨格の ¹H から CO₂ の ¹³C へ磁化移動が可能である点である。PCP の骨格を核スピン超偏極することにより、CO₂ の超高感度 NMR が可能であることを示唆している。

²H NMR スペクトルにおいて、5.2 ppm 付近に CaSq 内に吸着させた D₂ 分子に起因するピークが確認できた。加えて興味深いことに 100 ppm 付近にスピニングサイドバンドを確認した。このことから、5.2 ppm に帰属できる速い運動状態、及びに四極子相互作用等によりブロード化した遅い状態の D₂ が CaSq の細孔に共存していると予想される。これまでに、細孔表面の H₂O が H₂ の吸着サイトとなり、高い H₂ 貯蔵能を実現した報告例がある。このことから、CaSq 細孔内に存在する H₂O が D₂ を強くトラップしていると予想できる。これまでに室温下において D₂ の遅い運動を観測

した報告例は無く、PCP 細孔内の H₂O を利用した新たな吸着機構を示唆している。また超偏極の移動も期待できる。

(2) 多孔性配位高分子の空隙を利用した核スピン超偏極

La³⁺ と 1,3,5-benzenetrisbenzoate (BTB) から組み上がる多孔性配位高分子 (LaBTB) にペンタセン (超偏極源) を含ませた試料に合成し、超偏極実験を行った。LaBTB に 0.05 mM - 0.15 M のモル濃度でペンタセンを内包することに成功した。また、ペンタセンを良く分散させるために、ナフタレンに予めペンタセンを添加し、その複合体を LaBTB に導入することも試みた。結果、LaBTB に対し、約 1 wt% のペンタセン内包にも成功した。UV-vis 測定により、ペンタセン由来の吸収スペクトルを確認した。得られた試料の超偏極実験を行った。レーザの周波数、強度等の条件を変えながら実験を行ったが、超偏極スペクトルを得ることはできなかった。他にも、亜鉛イオンと 2,5-dioxidoterephthalate から組み上がる多孔性配位高分子 (MOF-74) にペンタセンを内包させ、超偏極実験を行ったがうまくいかなかった。空隙内部に存在する微量な酸素が、緩和時間を短くしており、効率よく系内で超偏極が拡散していないことが予想される。

そこで異なる方法として、ペンタセンをドープした安息香酸を予め超偏極をさせ、その安息香酸を空隙に導入する試みを行った。

ペンタセンをドープした安息香酸 (以後 PB と呼ぶ) 5.5 mg と LaBTB 14.5 mg を乳鉢で混ぜ合わせた。得られた粉末試料に対して、超偏極 NMR 実験を試みたところ、巨大な NMR ピークを示し、PB の超偏極を確認した。次に、超偏極させた PB を溶解させ多孔性配位高分子の空隙へ導入可能か検討した。融解させてから 2s 後の ¹H NMR スペクトルにおいて、-500 ppm ~ 500 ppm 辺りに広幅なピークが確認できた。これは、固体の PB が超偏極されていることを示している。そして測定開始 15s 後、幅広なピークに加えて、0 ppm 付近に先鋭なピークが確認された。先鋭のピークは超偏極した液体状態の PB に起因する。この結果は、空隙内部に超偏極させた安息香酸が導入できたことを示唆している。測定開始 15 s 以降、超偏極が緩和してしまい、幅広なピーク、及びに先鋭なピーク強度が減少し消滅した。

研究目標に挙げていた気体分子の超偏極に至らなかったが、多孔性配位高分子の空隙内部に超偏極分子を導入することに成功した。今後は、その超偏極を気体分子に移す事で、目標を達成できると考えている。

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1件)

(1). Encapsulating mobile proton carriers into structural defects in co-ordination polymer crystals: high anhydrous proton conduction and fuel cell application

Munehiro Inukai, Satoshi Horike, Tomoya Itakura, Ryota Shinozaki, Naoki Ogiwara, Daiki Umeyama, Sanjog Nagarkar, Yusuke Nishiyama, Michal Malon, Akari Hayashi, Takashi Ohara, Ryoji Kiyonagi, Susumu Kitagawa

(査読有り)

J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 8505-8511.

[学会発表](計7件)

(1). 第1回有機・バイオイオニクス研究会・第67回固体イオニクス研究会

2017/3/22, 摂南大学 寝屋川学舎

“配位高分子のダイナミクスとプロトン伝導能”

(依頼講演)

犬飼宗弘

(2). 環境調和セラミック材料研究会 名工大-FS 調査共同研究支援事業 共同研究講演会「気体-材料系におけるNMR分析の現状と未来」

2017/1/27, 名古屋工業大学 52号館1階 5215教室

“固体NMRによる多孔性配位高分子のダイナミクス解析と機能発現”

(招待講演)

犬飼宗弘

(3). 16-2 NMR 研究会 最新の多核NMR
2016/12/2, 積水化学工業(株) 京都研究所講堂

“多孔性配位高分子の多核NMR”

(招待講演)

犬飼宗弘

(4). 第55回 NMR 討論回

2016/11/16-18, 広島国際会議場

“多孔性配位高分子の空隙に物理吸着させた気体分子のダイナミクス”

(査読無し)

田村優実、犬飼宗弘、中村浩一

(5). 第60回 固体NMR・材料フォーラム
2016/10/20-21, 金沢商工会議所会館

“多孔性配位高分子内部の架橋配位子と二酸化炭素のダイナミクス”

(査読無し)

犬飼宗弘、田村優実、中村浩一

(6). 第14回ホスト・ゲスト化学シンポ

ジウム HGCS2016

2016/6/3-4, 高知城ホール

“配位高分子内部に閉じ込められたゲスト分子の特異的な挙動”

(査読無し)

犬飼宗弘・田村優実・中村浩一

(7). 第59回 固体NMR・材料フォーラム
2016/5/19, 旭化成(株) 富士支社

“規則性ナノ空間に閉じ込められた二酸化炭素の特異的なダイナミクス”

(査読無し)

犬飼宗弘、田村優実、中村浩一

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

[その他]

なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

犬飼 宗弘 (INUKAI, Munehiro)

徳島大学大学院社会産業理工学研究部・講師

研究者番号: 60537124