

令和 2 年 6 月 12 日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03043

研究課題名(和文) 気体のダイナミクスを自在に制御するナノ空間の構築と機能発現

研究課題名(英文) Control of dynamics of gas molecules and functions in porous solids

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(理工学域)・講師

研究者番号：60537124

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,400,000円

研究成果の概要(和文)：気体のダイナミクス制御の場として多孔性配位高分子の空隙に着眼し、気体分子の拡散制御を試みた。気体分子の静的・動的構造解析方法として高分解NMR法に注目し、新規装置開発及び解析を行った。結果、1. 3.5MPaまでの高圧ガス雰囲気下の気体高分解能NMRの装置開発、2. 配位高分子内の二酸化炭素の異常に遅い運動の発見、3. 分子回転を利用した水素・メタンガス貯蔵に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

配位高分子は、水素、メタンや二酸化炭素等の分離・貯蔵材や超イオン伝導体等への応用が期待されており、環境・エネルギー問題を解決する次世代の材料として世界中で注目を浴びている。しかしながら、従来の吸着機構(物理吸着・化学吸着)では、穏和の環境(常温常圧)での大量気体貯蔵は困難である。本研究によって、配位高分子内部の分子回転を回転ドアに見立て、ドアの回転オン・オフを制御することで、吸着させた二酸化炭素やメタンを細孔内に閉じ込めることに成功した。従来の吸着機構とは全く異なる吸着・貯蔵方法であり、新たな吸着材料の分子設計指針として期待されている。

研究成果の概要(英文)：We focused on porosities of porous coordination polymers as a platform for controlling dynamics of gas molecules. We developed high-resolution NMR to monitor static/dynamic structures of gas molecules. We attained "1. development of a sample tube for high pressure high-resolution NMR measurements", "2. finding unusually slow dynamics of carbon dioxide in pores", and "3. storage of carbon dioxide and methane controlled by molecular rotation".

研究分野：配位高分子

キーワード：配位高分子 固体NMR 分子ロータ

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

水素、二酸化炭素、メタン、アンモニアなどの気体の分離・貯蔵を可能とする機能性ポーラス材料は、エネルギー・環境に関する諸問題を解決する鍵物質として注目されている。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(Porous coordination polymer: PCP)は、無数のナノ空間を持つ結晶性の高分子である。従来のポーラス材料であるゼオライトや活性炭にはない、多様性、高い均一性、柔軟な結晶骨格、巨大な比表面積を活かしたガス分子の貯蔵、分離、触媒、イオン輸送等の世界中で研究が行われている。しかしながら、実用化には至っておらず、実用温度の室温付近、かつ低エネルギーで気体分子を貯蔵・放出を自在にできる新たなポテンシャル場の構築はポーラス材料全般において推進すべき重要な課題の一つである。

### 2. 研究の目的

本研究では、PCP が持つナノ空間に注目して、1. 気体分子のダイナミクスを自在に制御するナノ空間の構築、2. ダイナミクス制御に基づく気体分子の新たな貯蔵法開発を研究目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究では、配位子に対する立体障害を精密に制御することで、配位子の回転速度を緻密に制御できること、また配位子の立体制御が気体分子のダイナミクスに影響することに注目し、PCPの回転運動を活用した気体分子のダイナミクス制御と貯蔵を試みた。

また、上記の研究を達成する上で、空隙内の気体分子の位置やダイナミクスを明らかにする詳細な分析が必要不可欠である。これまでに、低温下のPCPに対するX線や中性子回折により、水素や二酸化炭素等の位置を解明した研究例はあるが、あくまで平均構造であり、局所構造やダイナミクスに関する情報は乏しい。実際に吸着材料として運用する温度である室温では、気体分子が高速で運動するため、X線・中性子回折で構造決定することは困難である。現時点で、室温における気体分子の局所構造やダイナミクスの詳細を解明できる測定方法は極めて限られている。そこで、本研究では、固体中の分子の静的・動的構造解析を得意とする高分解能 NMR 法に着眼し、広幅化した気体分子の NMR スペクトルを先鋭化させる気体高分解能 NMR 装置の開発、及び開発した装置を用いた空隙内の気体分子や PCP 結晶骨格の局所構造・ダイナミクス解明にも取り組んだ。

### 4. 研究成果

#### (1) 分子回転の制御を利用した二酸化炭素・メタン貯蔵

現在、低エネルギーで CO<sub>2</sub> の分離・貯蔵を可能とする材料として多孔性配位高分子(PCP)が期待されている。これまでに、CO<sub>2</sub> を貯蔵するには、PCP が持つ金属イオンの配位不飽和サイトを利用した化学吸着が一般的である。一方、それらの深いポテンシャル場に捕捉された CO<sub>2</sub> は、PCP から回収する際、高いエネルギーが必要となる。そのため、CO<sub>2</sub> を細孔内に固定化し、かつ低エネルギーで取り出せる分子設計の開発が強く望まれている。架橋配位子のダイナミクスを活用した新たな CO<sub>2</sub> 固定方法を提案する。

我々は亜鉛イオン、4,4'-ピピリジン(bpy)、5-メチルイソフタル酸(isp)から組み上がる [Zn(isp)(bpy)]<sub>n</sub> を合成した(図1)。2つのbpyとispから構成される細孔入口は、2.5 × 1.6 Å<sup>2</sup> であり、CO<sub>2</sub> (3.3 × 3.2 × 5.4 Å<sup>3</sup>) の大きさよりも小さい。195 K と 296 K の温度で吸着測定を行った結果、195 K では全く吸着挙動を示さないのに対し、296 K では一つの空隙につき1.4個のCO<sub>2</sub> 吸着を示した。細孔入口を構成している配位子が運動性を有しており、動的に入口の大きさが変化していると予想される。

PCP を構成している架橋配位子 bpy (図1bのPY1とPY2) の運動性を調べた。重水素化した bpy を用いて合成した PCP の <sup>2</sup>H 四極子エコー測定を行った。195 K では bpy が殆ど運動していない(< 1 kHz) のに対して、296 K では PY2 が約 600 kHz のフリップ運動をしていることが明らかとなった。この配位子の運動により、細孔入口が広がり、CO<sub>2</sub> が細孔内で拡散可能になると考えられる。

次に、<sup>13</sup>C CP-MAS NMR 及び MAS NMR により、空隙内の CO<sub>2</sub> の運動性を調べた。99%<sup>13</sup>C 標識した CO<sub>2</sub> (<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>) を吸着させた。CP-MAS NMR スペクトルにおいて、isp の芳香環間にファンデルワールス力により吸着している CO<sub>2</sub> のピークを 122 ppm に確認した。この結果は、PCP 骨格の 1H から CO<sub>2</sub> の <sup>13</sup>C への磁化移動が起きていることを意味する。すなわち、室温におけるファンデルワールス吸着(物理吸着)にも関わらず、CO<sub>2</sub> が細孔内で非常に遅い運動(固体ライクな状態)を有していることが期待できる。<sup>13</sup>C T1 測定を 300 - 430 K の温度域において行った。得られた緩和時間は強衝突領域に確認でき、304 K における相関時間を  $\tau: 2.4 \times 10^{-8}$  s と見積もった。PCP の配位

不飽和サイトに CO<sub>2</sub> を化学吸着させた先行研究と比較しても、得られた CO<sub>2</sub> は極めて遅い運動である。296 K における CO<sub>2</sub> と bpy の運動を比較すると、明らかに bpy の運動性が低い。このことから、遅い bpy の運動が CO<sub>2</sub> の運動を制限する立体障害となり、CO<sub>2</sub> の特異的に遅い運動を誘起したと考えられる。配位子の運動を利用することで、CO<sub>2</sub> の拡散を制御できることを示唆している。

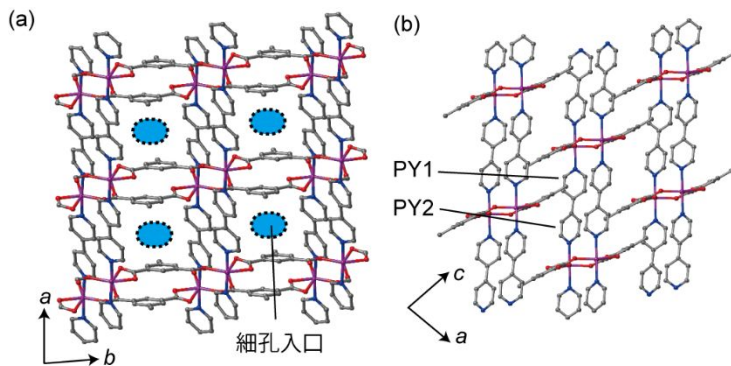


図 1. 合成した PCP の結晶構造

配位子の運動制御により、CO<sub>2</sub> の運動を制御できるかデモンストレーションを行った。室温で CO<sub>2</sub> を PCP の空隙に吸着させ、その後、195 K の温度で試料を冷やし、配位子の回転を止めた。195 K、16 h の条件で真空引きを行ったあと、試料を室温に戻し、<sup>13</sup>C MAS NMR 測定を行った。ピーク強度に変化がないことから、空隙内に CO<sub>2</sub> が保持できている(図 2)。配位子の運動を止めることにより、配位子の立体障害が、CO<sub>2</sub> の拡散を妨げたと考えている。同様の実験をメタンに対しても成功した。

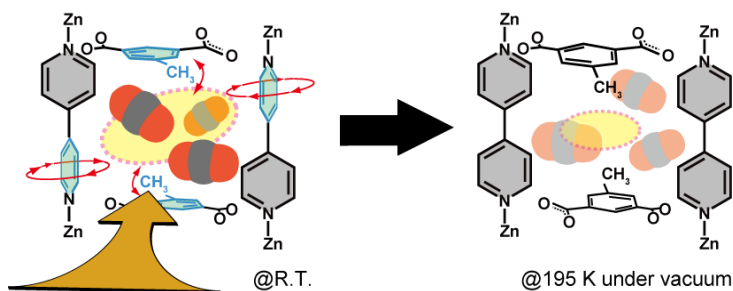


図 2. 配位子の運動と立体障害を活かした CO<sub>2</sub> の固定

現在、穏和な環境(常温常圧)でガス分子を大量気体貯蔵は困難である。本研究によって、配位高分子内部の分子回転を回転ドアに見立て、ドアの回転オン・オフを制御することで、吸着させた二酸化炭素やメタンを細孔内に閉じ込めることに成功した。従来の吸着機構とは全く異なる吸着・貯蔵方法であり、新たな吸着材料の分子設計指針としてなり得る。そして、低エネルギーで貯蔵・運搬が困難な水素やメタンへの応用展開が期待できる。

## (2) 高圧 MAS NMR の開発と PCP の解析

本研究課題の最終目標は、穏和な環境(常温常圧)でのガス分子大量貯蔵である。そのためには、低温、もしくは高圧で大量に吸着させた後、配位子の回転を OFF にすることで、細孔内に固定することも考えられる。しかしながら、従来の MAS NMR 試料管に高圧ガスを封入することは困難であり、かつ高価な MAS NMR 装置にダメージを与える危険性もあるため、高圧ガス下での PCP の MAS NMR 解析例はこれまでになかった。

本研究では、ネジ機構と O-リングを 3 つ使用することにより、高圧(3.5 MPa)に耐え、磁場強度 7 T、10 kHz で回転可能な NMR 回転試料管を開発した(図 3)。開発した高圧ガス in-situ MAS NMR 装置を用いて、高圧 CO<sub>2</sub> (1 MPa) の MOF-74(Zn<sup>2+</sup> と 2,5-dioxidoterephthalate(DOTP) から組み上がる八ニカム構造の MOF) の局所構造の変化と CO<sub>2</sub> の運動を明らかにした。吸着した CO<sub>2</sub> は結晶内で約 10<sup>-8</sup> s、結晶間(粒子間)では約 10<sup>-1</sup> s の速さで局所運動していることを明らかにした。また、細孔表面に残留していた溶媒の一部が吸着した CO<sub>2</sub> と反応して、カルバメートを形成していることを示した。

実際の水素やメタンなどの吸着貯蔵は、ある程度の高圧下(3.5 MPa 以上)で検討されていることから、1 MPa を越える高圧ガスを導入した PCP の MAS NMR 解析が、新たな吸着機構を探求する上で、今後重要となってくる。本研究課題で開発した装置は、ガス貯蔵材全般に応用展開が期待できる。

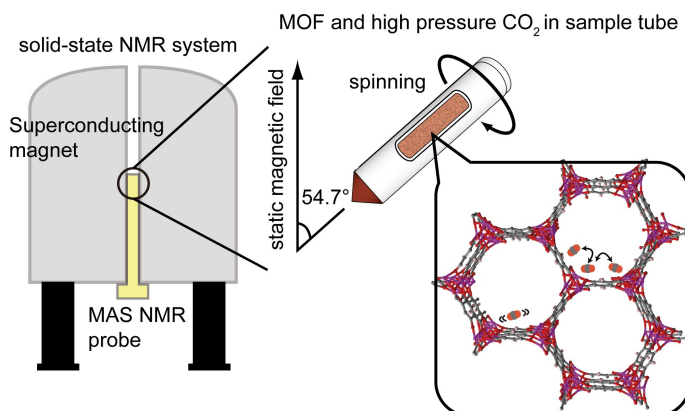


図 3. 高圧ガス雰囲気下の MAS NMR

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Munehiro Inukai, Masanori Tamura, Satoshi Horike, Masakazu Higuchi, Susumu Kitagawa, Koichi Nakamura	4. 巻 57
2. 論文標題 Storage of CO <sub>2</sub> into Porous Coordination Polymer Controlled by Molecular Rotor Dynamics	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 8687 ~ 8690
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) /10.1002/anie.201805111	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Duong Nghia Tuan, Kuprov Ilya, Nishiyama Yusuke	4. 巻 291
2. 論文標題 Indirect detection of $^{10}\text{B}$ ( $I=3$ ) overtone NMR at very fast magic angle spinning	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Magnetic Resonance	6. 最初と最後の頁 27 ~ 31
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jmr.2018.04.004	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Munehiro Inukai, Yusuke Nishiyama, Kayako Honjo, Chinmoy Das, Susumu Kitagawa and Satoshi Horike	4. 巻 55
2. 論文標題 Glass-phase coordination polymer displaying proton conductivity and guest-accessible porosity	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 8528 ~ 8531
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CC02744K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Munehiro Inukai, Takuya Kurihara, Yasuto Noda, Weiming Jiang, Kiyonori Takegoshi, Naoki Ogiwara, Hiroshi Kitagawa, and Koichi Nakamura	4. 巻 -
2. 論文標題 Probing dynamics of carbon dioxides in a metal-organic framework under high pressure by high-resolution solid-state NMR Phys. Chem. Chem. Phys.	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CP01216E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 犬飼宗弘	4. 巻 10
2. 論文標題 多孔性配位高分子の化学	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 BULLETIN OF THE NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SOCIETY OF JAPAN	6. 最初と最後の頁 108 ~ 112
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Munehiro Inukai
2. 発表標題 Storage and dynamics of gas molecules into porous coordination polymer
3. 学会等名 1st India-Japan NMR workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 犬飼宗弘、栗原拓也、野田泰斗、吉川輝、中村浩一
2. 発表標題 高压ガス雰囲気下のその場高分解能固体NMR
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 犬飼宗弘、堀毛悟史、西山裕介
2. 発表標題 プロトン伝導経路とゲスト分子吸着サイトを両立する配位高分子
3. 学会等名 第44回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 犬飼宗弘、堀毛悟史、西山裕介
2. 発表標題 プロトン伝導経路とゲスト分子吸着サイトを両立する配位高分子の合成と構造解析
3. 学会等名 第57回NMR討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 犬飼宗弘
2. 発表標題 多孔性配位高分子に吸着させた気体分子の固体NMR解析
3. 学会等名 NIMS 微細構造解析プラットフォーム 2017年度 地域セミナー（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 犬飼宗弘
2. 発表標題 配位高分子の固体 NMR
3. 学会等名 第62回固体NMR・材料フォーラム（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 犬飼宗弘、田村優実、堀毛悟史、樋口雅一、北川進、中村浩一
2. 発表標題 Storage and dynamics of CO <sub>2</sub> into porous coordination polymer controlled by ligand dynamics
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 犬飼宗弘
2. 発表標題 ゲスト分子吸着能を示すガラス状プロトン伝導性配位高分子
3. 学会等名 金沢固体NMRセミナー2019 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 犬飼宗弘
2. 発表標題 ガラス状プロトン伝導性配位高分子の合成と NMR 解析
3. 学会等名 第66回 固体NMR・材料フォーラム (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 犬飼宗弘
2. 発表標題 錯体結晶の固体NMR
3. 学会等名 第58回 NMR討論会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Munehiro Inukai, Yusuke Nishiyama, Susumu Kitagawa, Satoshi Horike
2. 発表標題 Glass-phase coordination polymer displaying proton conductivity and guest-accessible porosity
3. 学会等名 1st International symposium Hydrogenomics (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Munehiro Inukai, Takuya Kurihara, Yasuto Noda, Koichi Nakamura
2. 発表標題 Dynamics of carbon dioxides in a metal-organic framework under high pressure
3. 学会等名 EUROISMAR 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	野田 泰斗 (NODA Yasuto) (00631384)	京都大学・理学研究科・助教  (14301)	
研究分担者	西山 裕介 (NISHIYAMA Yusuke) (20373342)	国立研究開発法人理化学研究所・科技ハブ産連本部・ユニットリーダー  (82401)	
研究分担者	堀毛 悟史 (HORIKE Satoshi) (70552652)	京都大学・高等研究院・准教授  (14301)	