

平成 22 年 6 月 10 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2009

課題番号：19550075

研究課題名（和文） 固体NMRを用いたナノ空間における分子のダイナミクスの研究

研究課題名（英文） Solid-state NMR study of dynamics of molecules in a nanospace

研究代表者

林 繁信（HAYASHI SHIGENOBU）

独立行政法人産業技術総合研究所・計測フロンティア研究部門・主任研究員

研究者番号：00344185

研究成果の概要（和文）： ナノメートルサイズの空間を内部に持つ多孔質材料は吸着、分離、触媒などの機能を持つ。本研究では、ナノ空間の内表面の性質を調べるために、プローブとなる分子をナノ空間に導入し、ナノ空間の内表面と相互作用したプローブ分子の固体NMRスペクトルの観測を行った。プローブ分子として選択したトリメチルホスフィンオキシドは塩基性分子であり、ナノ空間の内表面の酸性質を反映したNMRスペクトルを得ることができた。

研究成果の概要（英文）： Porous materials with nanometer-sized pores inside have functions such as adsorption, separation and catalysis. The properties of the inner surface of the nanospace are closely correlated with those functions. In the present study, we have measured solid-state NMR spectra of probe molecules interacting with the inner surface after introducing the molecules into the nanospace in order to reveal the inner-surface properties of the nanospace. We selected trimethylphosphine oxide as a probe molecule. We obtained NMR spectra reflecting the acid properties of the inner surface because the selected molecule has a basic property.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：固体NMR、ナノ空間、ダイナミクス、酸塩基性質、固体触媒

1. 研究開始当初の背景

ナノもしくはサブナノメートルのサイズの空間（ナノ空間）において、分子はバルクとは異なった挙動を示す。分子単独では、通常、固体、液体、気体の状態を示し、明確な

相転移点を示す。ところが、ナノ空間において分子は、固体、液体、気体のどの状態とも帰属できない特異的な挙動を示す。ホストとゲスト間の相互作用に起因すると考えられるが、分子レベルでの理解が十分にされてい

るとは言えない。ナノ空間における分子の挙動は、吸着、分離、触媒などの機能性材料の機能とも密接に関連している。また、無機-有機ナノハイブリッド材料の創製においても、ナノ空間における分子の挙動を理解することは重要と考えられる。

我々は、ナノ空間における分子の挙動を分子レベルで解明し、ホスト-ゲスト相互作用、ゲスト-ゲスト相互作用を微視的な視点から明らかにすることを目指して研究を進めてきた。研究手法としては、固体核磁気共鳴（固体NMR）法を中心に用いてきた。固体NMR法は、試料を非破壊で測定できること、サブナノメートルレベルの情報が得られること、材料の内部まで観測が可能であること、原理的にシグナル強度に定量性のあることなど、他の方法に比べ優れた特徴がある。従来からナノ空間における分子の挙動については国内外において研究がなされてきたが、ゲスト分子の運動モード及びその速さまで決定できたのは我々が初めてとよいと考えている。

一方、持続可能性社会の実現のために「グリーンケミストリー」が提唱され、環境負荷の少ない反応プロセスの開発が望まれている。そのためには、環境負荷の少ない触媒の開発が必要不可欠である。アルミノケイ酸塩系触媒に代表されるような固体酸・塩基触媒は、その組成から環境負荷の少ない触媒となりうる。高性能の固体酸・塩基触媒を開発するためには、酸・塩基強度および酸・塩基量の計測・評価技術が必要不可欠であり、さらに、その酸・塩基性質の発現機構を微視的に明らかにして、さらなる開発につなげる必要がある。

従来から、酸強度および酸量の計測・評価にはいくつかの方法が提案されている。たとえば、アンモニアガスなどを用いた昇温脱離法で全酸量の定量が行われている。この方法で得られるのはマクロな情報でありそれだけでは酸強度の分布や酸性質の発現機構をつきとめることができない。また、赤外分光法を用いた測定も行われているが、酸量の定量性には注意を要する。

我々は、酸・塩基性質を調べる手法として固体NMR法を適用するための予備的な検討を行った。まず、プロトン（ ^1H ）の固体高分解能NMR測定により、固体酸触媒のブレンステッド酸点の測定を試みた。試料のマジック角回転（MAS）によりスペクトルの高分解能化をはかり、10 kHz以上の高速回転により高分解能NMRスペクトルを得ることができた。得られた ^1H 化学シフトの値から、プロトンの酸性度を推定することができた。

酸点として働くかどうかは、反応分子に換わるプローブ分子を作用させて調べる必要がある。そこで、塩基性分子、酸性分子をプ

ローブとして固体NMR測定を試みた。重水素化アセトニトリル（塩基性）をプローブ分子として用い、水酸基が酸点として働くかどうかをプロトンの固体高分解能NMR測定によって調べたところ、アセトニトリルとの相互作用によりシグナル位置の変化が観測され、酸点として作用することが確認できた。次に、ピロール（酸性）をプローブ分子として用い、固体塩基触媒の塩基性を調べたところ、塩基性の強さによってNH基のプロトン化学シフトが大きくシフトすることを見いだした。ただし、いずれの場合も、酸・塩基強度や酸・塩基量の定量性については今後の課題として残った。

2. 研究の目的

本研究では、分子をプローブとしてナノ空間に導入し、その分子の挙動（吸着サイト及びダイナミクス）を固体NMR法によって詳細に観測して、ナノ空間の内表面の性質を調べることを目的とする。図1にナノ空間の模式図を示した。分子とナノ空間の壁との相互作用を調べるために、プローブ分子としては塩基性もしくは酸性分子を用いる。塩基性分子を用いることにより壁の酸性質を、酸性分子を用いることにより壁の塩基性質を調べることができると考えられる。

プローブ分子のナノ空間における挙動を明らかにすることにより、ナノ空間の持つ特異な性質を浮き彫りにするとともに、プローブ分子の塩基性・酸性を反映した挙動からナノ空間内表面の性質を明らかにすることができる。

固体酸・塩基触媒において、その酸・塩基強度はモデル反応を行うことにより議論されている。ここでいう「酸・塩基強度」には、触媒活性点固有の酸・塩基強度だけでなく、触媒活性点への反応分子のアクセスのし易さも暗に含まれている。プローブ分子の挙動を固体NMR法によって分子レベルで観測

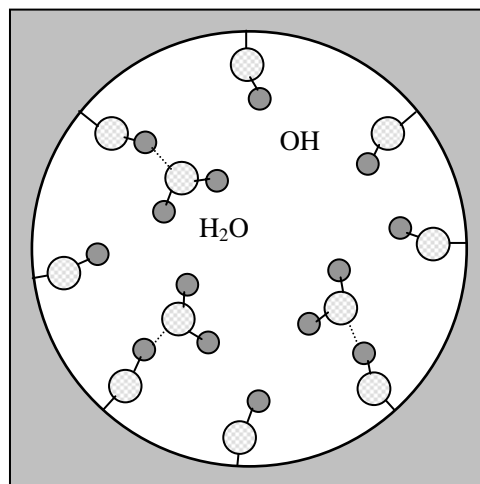


図1. ナノ空間の模式図

することにより、ナノ空間の壁固有の酸・塩基強度だけでなく、反応分子のアクセスのし易さも評価できる。

固体NMR法は、原理的には、非破壊・非接触で測定できる手法であり、in situ 測定に適している。酸・塩基強度および酸・塩基量測定の有力な手法と考える所以である。ところが、NMR用試料の調製法、NMR測定の仕方、得られたスペクトルの解析などほとんど確立していない。その場その場で適宜対応しているのが現状であり、本研究では、計測・解析技術の確立もめざしている。

3. 研究の方法

(1) 酸・塩基性質を示すナノ空間の内表面は空気中の水分に敏感なため、NMR測定用試料は空気中の水分を完全に遮断した状態で調製しなければならない。ある種の「in situ」測定技術が要求される。本研究では、NMR測定用試料の調製用器具の整備を行い、試料の調製手順を含めた、NMR測定手順を確立する。具体的には、以下の項目について検討を行う。

- (a) NMR測定用試料の調製
- (b) ローターへの充填の方法
- (c) ローターの気密性の向上
- (d) プローブ分子の選択
- (e) プローブ分子の導入方法とNMR用試料の調製法
- (f) NMR測定の条件設定

以上の(a)~(f)の検討により、NMR測定手順を確立する。

具体的には、プローブ分子としてリン(P)を含む塩基性有機化合物を取り上げる。プローブ分子は、容易に手に入り取り扱いの容易な化合物であること、NMRの検出感度が高いこと、固体酸・塩基触媒の酸・塩基強度に対応したシグナル位置(化学シフト)を与えることなどの必要条件を満たさなければならない。 ^{31}P は天然存在比100%であり、NMRにおいて比較的感度の高い核種である。また、化学シフト範囲も広い。ナノ空間を持つ物質としては、ゼオライトやその類縁化合物、メソポーラス物質を取り上げる。

(2) プローブ分子の挙動の吸着量依存性を調べる。ナノ空間に導入された塩基性プローブ分子は、ナノ空間の壁の酸点と相互作用を行う。通常酸点の酸強度は均一ではなく、酸強度の強い点からプローブ分子が吸着すると考えられる。また、酸点より過剰量のプローブ分子が導入されると酸点と相互作用できないプローブ分子が出てくると考えられる。酸強度の異なる点に吸着した分子を区別して観測することにより、酸強度の分布を知ることができる。酸点と相互作用している分子としていない分子を区別して観測するこ

とにより、酸点の全体量を知ることができる。具体的な検討項目としては、

- (a) プローブ分子の導入量の精密な制御方法
- (b) プローブ分子の ^{31}P 化学シフトと酸強度の相関
- (c) NMRスペクトルの強度からプローブ分子の定量の可能性
- (d) プローブ分子との相互作用によるホスト側の変化の観察による、酸性質を発現する機構の検討などである。

(3) ナノ空間におけるプローブ分子のダイナミクスを調べるために、プローブ分子の挙動の温度依存性を調べる。プローブ分子が吸着サイトに固定されているのか、もしくは、いくつかの吸着サイトを跳びまわっているのかについて、スペクトルの温度依存性を測定することにより、プローブ分子の運動性を調べる。ナノ空間の内表面の性質はプローブ分子のダイナミクスに反映される一方、逆に、プローブ分子のダイナミクスからナノ空間の内表面の性質を探ることができる。

以上により、固体NMRを用いてナノ空間におけるプローブ分子の挙動をミクロ的に明らかにするとともに、プローブ分子を用いたナノ空間のキャラクタリゼーションの方法を提案する。

4. 研究成果

(1) ナノ空間の内表面は空気中の水分に敏感なため、NMR測定は空気中の水分を完全に遮断した状態で行う必要がある。ある種の「in situ」測定技術が必須である。本研究では、NMR測定用試料の調製用器具の整備を行い、試料の調製手順を含めた、「in situ」NMR測定手順を確立した。

(a) NMR測定用試料の調製： 空気中の水分の影響によるプロトンシグナルをなくすために、試料からの水分の除去および雰囲気制御した空間で試料を調製できるように、器具や手順を整備した。

(b) ローターへの試料の充填方法： 不活性ガス雰囲気下で試料をローター(高速回転させるための特殊な試料管)に充填するために、治具を設計・試作して、細かい作業を行うことを可能にした。

(c) ローターの気密性の確認： 測定中に試料が吸湿することがないかを確認するために、ローターの気密性をテストする方法の考案と実施を行い、用いたローターの気密性に問題がないことを確認した。

(d) プローブ分子の選択： 酸・塩基点として働くかどうかを調べるためのプローブ分子として、リンを含む化合物、トリメチルホスフィンオキシドを選択し、純品のNMR測

定を行い、基礎データを得た。

(e) プローブ分子の導入方法とNMR用試料の調製法： プローブ分子を空気中の水分が混入しない状態で、かつ導入量を精密に制御する調製法を考案した。

(f) NMR測定条件設定： シグナルを飽和させないでシグナルを積算するための測定条件を決めた。

以上により、完全に雰囲気制御した状態でNMR測定が行えるようになった。

(2) 空気中の湿気に対するローターの気密性を(1)において確認したが、さらに、ガス状物質に対するローターの気密性をテストする方法を考案して実施し、ガス状物質に対してもある程度の気密性を持つことを確認した。

(3) ナノ空間の内表面の性質を調べるプローブ分子として選択したトリメチルホスフィンオキシドは塩基性分子であり、ナノ空間の壁の酸点と相互作用を行う。このプローブ分子を空気中の水分が混入しない状態で、かつ量を制御して試料への導入を行った。この試料について、 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{31}P NMR測定を行った。プローブ分子を溶媒に溶かして導入したが、溶媒分子も同時に吸着してしまい、容易には除去できないことがわかった。また、溶媒を除去する過程においてプローブ分子の一部が除去されてしまうこともわかった。従来の報告では全くふれられていなかったことである。

(4) プローブ分子のトリメチルホスフィンオキシドを導入する際、溶媒分子の影響を除去するために、溶媒を用いない気相吸着法を提案し、実際にプローブ分子を気相からゼオライトの一種であるモルデナイトに導入して固

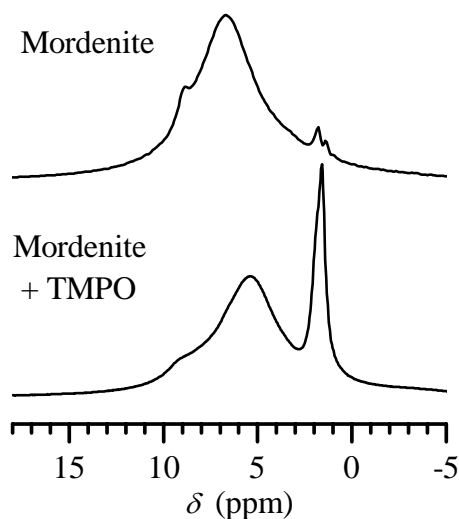


図2. ^1H MAS NMR スペクトル

体NMRスペクトルの観測を行った。図2にプローブ分子のトリメチルホスフィンオキシド(TMPO)を導入する前と後の ^1H NMRスペクトルを示した。1.9 ppmに吸着したTMPOのシグナルが観測された。溶媒分子に起因するシグナルは観測されない。

図3に、 ^{31}P MAS NMR スペクトルを示した。ナノ空間に導入されたトリメチルホスフィンオキシドの ^{31}P NMRシグナルは50-80 ppmにわたって観測され、ナノ空間の壁の酸強度を反映したスペクトルを示した。46 ppmに観測された鋭いシグナルは物理吸着したTMPOに帰属される。

モルデナイトでは、Si/Al比が高くなるにつれてプローブ分子の化学シフトが増加する傾向が見られ、酸強度が高くなることが示された。温度変化測定をしたところ、温度の上昇によりスペクトルの形の変化が観測された。温度上昇に伴い、吸着したプローブ分子が動いたことが示された。今回用いた気相吸着法では、プローブ分子の吸着量が非常に少なかった。酸量に見合ったプローブ分子を導入できる条件についての検討が必要である。

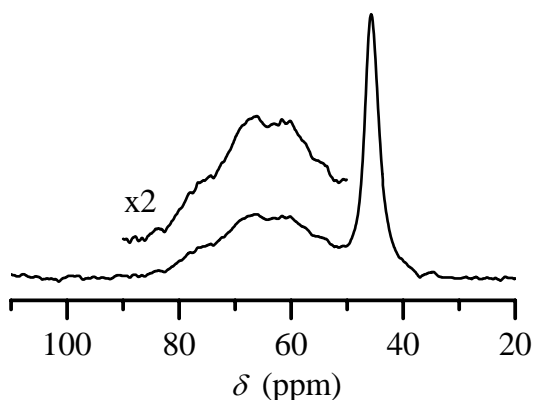


図3. モルデナイトに吸着したTMPO分子の ^{31}P MAS NMR スペクトル

(5) 従来、プローブ分子であるトリメチルホスフィンオキシドは有機溶媒に溶かしてナノ空間へ導入されてきた。プローブ分子導入後、溶媒分子は真空排気により容易に取り除くことができると信じられてきた。しかし、(3)で明らかになったように、実際には脱離しないでナノ空間に残る溶媒分子が観測された。種々のゼオライトについて脱離しないで残る溶媒分子の吸着状態および吸着量を固体NMRによって調べ、酸強度、酸量、骨格構造など、様々な因子との関係について検討を行った。その中で、ナノ空間のサイズがもっとも効いていることがわかった。

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4件)

林繁信、小島奈津子、Acid properties of H-type mordenite studied by solid-state NMR, Micropor. Mesopor. Mater., 査読有、2009、印刷中

林繁信、Adsorption of trimethylphosphine oxide molecules from the gas phase to probe surface acidity by solid-state NMR, Chem. Lett., 査読有、Vol.38、No.10、2009、pp.960-961

林繁信、Sealing effect of magic-angle-spinning rotors in solid-state NMR, Anal. Sci., 査読有、Vol.25、No.1、2009、133-136.

林繁信、固体NMRによる多孔質材料のナノ空間における分子の運動の解析、ゼオライト、査読有、Vol.25、No.3、2008、pp.102-108

[学会発表](計13件)

林繁信、小島奈津子、固体NMRによるゼオライトに吸着したジクロロメタンの量と骨格構造との関連、日本化学会第90春季年会、2010年3月26日、東大阪

林繁信、固体NMR測定における雰囲気制御、第13回固体NMR技術交流会、2010年3月17日、千葉

小島奈津子、林繁信、固体NMRによるジクロロメタンのゼオライトへの吸着及び動的挙動、第25回ゼオライト研究発表会、2009年11月26日、北九州

小島奈津子、林繁信、ゼオライトに吸着したジクロロメタンの観測、2009年11月10日、福岡

小島奈津子、林繁信、Adsorption of dichloromethane on zeolites observed by solid-state NMR, The 3rd Asia-Pacific NMR Symposium、2009年10月26日、韓国濟州島

林繁信、Acidic properties of mordenites studied by solid-state NMR using trimethylphosphine oxide as a probe molecule、International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals 2009、2009年8月4日、東京

林繁信、千葉亮、Proton dynamics of CsHSO₄ confined in mesoporous silica FSM-16 as studied by ¹H solid-state NMR、The IUMRS International Conference in Asia 2008、2008年12月12日、名古屋

林繁信、モルデナイトに吸着したトリメチルホスフィンオキシドの固体NMR測定、第24回ゼオライト研究発表会、2008年11月26日、東京

林繁信、MAS用ローターの気密性テスト方法、第47回NMR討論会、2008年11月

12日、つくば

林繁信、固体NMRによる多孔質材料のキャラクタリゼーション、第16回ゼオライト夏の学校、2008年9月5日、御殿場

林繁信、固体NMRによる多孔質材料のナノ空間における分子の運動の解析、第23回ゼオライト研究発表会、2007年11月7日、秋田

林繁信、固体NMRによる多孔質材料のキャラクタリゼーション、第15回ゼオライト夏の学校、2007年9月6日、大崎

林繁信、多孔質材料のナノ空間における分子の運動、第41/6回固体NMR・材料フォーラム、2007年5月8日、東京

[図書](計1件)

林繁信、サイエンス&テクノロジー、多孔体の精密制御と機能・物性評価、2008、pp.337-343

6. 研究組織

(1) 研究代表者

林 繁信 (HAYASHI SHIGENOBU)
独立行政法人産業技術総合研究所・計測フロンティア研究部門・主任研究員
研究者番号：00344185

(2) 研究分担者

(なし)

(3) 連携研究者

(なし)

(4) 研究協力者

小島 奈津子 (KOJIMA NATSUKO)
独立行政法人産業技術総合研究所・計測フロンティア研究部門・テクニカルスタッフ
研究者番号：(なし)
千葉 亮 (CHIBA RYO)
独立行政法人産業技術総合研究所・計測フロンティア研究部門・特別研究員
研究者番号：(なし)