

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 27 日現在

機関番号：22701

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23350028

研究課題名(和文)多孔性金属錯体結晶の動的ガス包接特性の解明と時空間的分子輸送機能の創出

研究課題名(英文)Dynamic gas inclusion and spatiotemporal gas-transport function of the porous crystals of metal complexes

研究代表者

高見澤 聡 (Takamizawa, Satoshi)

横浜市立大学・生命ナノシステム科学研究科・教授

研究者番号：90336587

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,700,000円、(間接経費) 4,710,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高い秩序性と構造柔軟性を併せ持ち、多彩な動的特性を発現しうる分子性金属錯体結晶を用いて、構造柔軟性をもつホスト固体に内在している時空間的なゲスト輸送能の開拓を目的に研究を行った。研究で用いた安息香酸銅(II)ピラジン付加物およびその誘導体の単結晶ガス透過測定から、いずれも高い水素ガス透過性が明らかになった。ガス分子が結晶内部の細孔を拡張させながら拡散する新機構の導入により定量的にガス拡散挙動を説明できた。また、テレフタルアミド単結晶の超弾性が明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：In this research, we studied on the gas permeation through the porous transition-metal complexes bearing flexible pores, which were expected to present the dynamic property in guest diffusion related to the structural flexibility in molecular crystal. By the single-crystal membrane technique, we found the certain gas permeability for H₂ gas in the single crystals of copper(II) benzoate-pyrazine and its derivatives. The experimental gas permeability was well explained by a modified Knudsen model introduced of the novel mechanism, in which gas particles expand the channel by their collision on the elastic walls of the channel formed by the surrounding of organic ligands. According to the modified Knudsen equation, the impact for channel expansion should be dependent on the smallness in size of gases. In addition, superelasticity was confirmed in single crystals of terephthalamide.

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：金属錯体化学

1. 研究開始当初の背景

近年新しいガス吸着可能な多孔質固体として、金属イオンが架橋配位子で架橋された配位高分子錯体が多数報告されている。これまでに研究代表者は、分子性結晶の構造不安定性を制御し、ファンデルワールス結晶およびイオン性結晶を基本とする可逆的かつ物理的に多様なガスを吸着可能な単結晶ホスト群を独自に獲得していた。また、様々な形状・特性のガスを結晶内に可逆的に取り込ませ、これまで不明瞭であったガス包接状態を、単結晶 X 線構造解析によって厳密に観測する手法の確立に成功していた。そこで明らかとなってきたのは、分子性結晶は結晶の高い秩序性と構造柔軟性を併せ持ち、多彩な動的特性を発現しうる極めて希な固体特性であった。これは、固体表面とガスの科学であるガス吸着現象をホスト-ゲストの科学として捉える新しい物質観に繋がるものである。熱力学的観点およびに構造化学的観点からガス吸着挙動理解を進めてきた結果、ホストの協同的な構造変化と包接構造の秩序性に支配される新しいガス分離特性の可能性を示すのに成功していたが、構造柔軟性に基づくガス分離特性の本質的理解と材料応用化には遠い状況にあった。

2. 研究の目的

(1) 金属錯体結晶ホストにはマクロ的にもミクロ的にも潜在的に高い構造柔軟性があり、ホスト分子構造変化を伴うゲスト-ゲストおよびゲスト-ホスト相関の広い固体内伝搬の可能性を示唆しているはずである。そこで、“固体は固い”という観点ではなく、“固体は緩い”という観点から研究を進め、未知の固体機能を探索する。“緩い”固体では内部に取り込まれた(包接された)ゲストによってナノメートル~サブナノメートルオーダーのミクロ構造変化が誘起される。さらに固体構造の相関によって近隣に構造情報が伝達されることで、ゲストサイズに比べてきわめて大きなマクロ構造変化ないしはバルク相変態の出現が期待できる。また十分に大きな体積を持つ結晶ホストのゲスト包接過程では、固体内部にゲスト濃度分布が生じ、それに付随する固体構造の空間分布が許容されるはずである。

(2) そこで本研究では、研究代表者がこれまでに得ている理想性の高い単結晶ホスト群を用い、ゲスト包接過程(ガス吸着)における結晶構造および結晶状態の変遷過程をその場観察し、固体ホストに潜在する動的特性の本質に迫ろうとするものである。結晶構造・包接状態の変遷は、様々な固体特性(物性)の変調を伴うはずである。本研究では、最も基礎的な固体物性である固体の力学的特性とゲスト包接特性との相関を注視しつつ実験を展開する。実験的に結晶内でのゲスト拡散特性の理解を進め、構造柔軟性をもつ

ホスト固体に内在している時空間的なゲスト輸送能の開拓に必要な知見の獲得を目的に研究を行った。

3. 研究の方法

新規単結晶ホストの合成研究を展開しつつ、構造柔軟性もつ固体ホストでみられる固体状態分布と固体ホスト内での包接ゲスト(吸着ガス)分布との強い相関を実験的に明らかにしていく。ガス雰囲気制御の下、様々なガス(蒸気)および単結晶ホストの組み合わせによって多種の包接結晶を生成させ、単結晶 X 線構造解析・光学顕微鏡観察・顕微 IR 測定等・蒸気吸着測定の実用により、ミクロからマクロの広いスケール範囲における構造変化をつぶさに観測し、これまでに明らかになっていない固体状態分布とゲスト濃度分布の変遷過程を解明する。また、機械的力場下において同様のその場観察を遂行し、遷移過程を能動的に制御する手法に繋がる特性の探索も行う。

3. 研究成果

(1) これまでに研究代表者が得ていた単結晶ホストである安息香酸銅(II) $[\text{Cu}_2(\text{bza})_4(\text{pyz})]_n$ (**1a**)の誘導体を合成探索し、複数の新規単結晶ホストの合成に成功した。 $[\text{Cu}_2(4\text{-F-bza})_4(2\text{-mpyz})]_n$ (**1b**), $[\text{Cu}_2(4\text{-CN-bza})_4(2\text{-mpyz})]_n$ (**1c**), $[\text{Cu}_2(9\text{-AC})_4(\text{pyz})]_n$ (**1d**), $[\text{Cu}_2(3\text{-mbza})_4(\text{pyz})]_n$ (**1e**) [4-F-bza(4-フルオロ安息香酸), 4-CN-bza(4-シアノ安息香酸), 9-AC(9-アントラセンカルボン酸), 3-mbza(3-メチル安息香酸)]単結晶 X 線構造解析およびガス吸着測定により、各単結晶ホストにおける種々ガス包接構造の決定に成功した。

(2) 全ての単結晶ホストにおけるガス拡散過程を調べるために、単結晶膜ガス透過挙動を調べた。全ての結晶ホストは結晶内にチャンネル構造を有するが、**1b**では、径の小さいネック部分(直径約 2.6 Å)をもつ二次元網目状チャンネル構造を持つ点で特異であった。ガス透過係数は高い結晶方位依存性を示すが、これはチャンネル幾何を考慮すると規格化できるのが明らかとなり、ガス拡散はチャンネル内部でのみ生じているのを確定した。(図1)

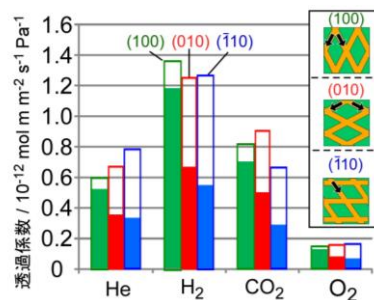


図1. $[\text{Cu}_2(4\text{-F-bza})_4(2\text{-mpyz})]_n$ (**1b**)のガス透過係数の結晶方位依存性。

また、ガス分子の衝突によってチャンネルが弾性的に拡張するモデルを導入して式を立てた拡張クヌーセン拡散式によって、ガス透過係数の実験値を定量的に説明できるのを示した。これは、ガス分子が結晶内部の細孔を拡張させながら拡散する新しい機構提案となる。(図2)本機構では、細孔拡張効果が最も強いガスはH₂であり、水素ガスの精製材料設計に新たな指針を与えるものである。

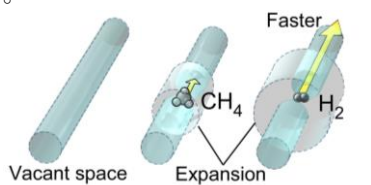


図2. [Cu₂(4-F-bza)₄(2-mpyz)]_n (1b)で観測される細孔拡張によるガス拡散機構。

(3) 単結晶X線構造解析から、1dはほぼ理想的な円筒形の一次元チャンネル構造を持つのが分かった。(図3)

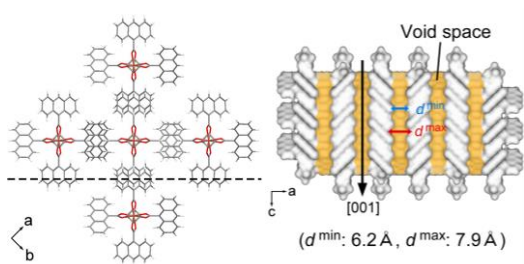


図3. [Cu₂(9-AC)₄(pyz)]_n(1d)の結晶構造(左)と細孔構造(右)。

チャンネル方向へのガス透過挙動を調べたところ、He、H₂に対して極めて高い選択的ガス透過特性が見られた。H₂の透過係数はO₂、Ar、CO、CH₄、N₂、CO₂の透過係数に比べて約10-100倍の値であり、実測値(青)が単純なクヌーセン拡散式から予想される期待値(白)から大きく逸脱したH₂透過特性を有する。(図4)1dが示す理想分離係数(二つのガス種の透過係数比)は、H₂/CO(79.0)、H₂/CH₄(134)、H₂/N₂(112)となり、現在実用化されている汎用のガス分離膜(高分子膜、多結晶分散膜など)と比較して極めて高い値を示す。これは、水蒸気改質ガス中に混在する一酸化炭素、メタンを除き、水素ガスを精製できる特性であり、1dのH₂ガス透過・分離による精製への有用性が示された。

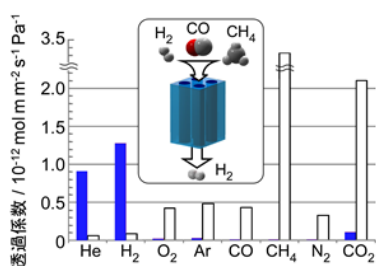


図4. [Cu₂(9-AC)₄(pyz)]_n(1d)のガス透過係数。(青: 実測値、白: 単純クヌーセン拡散モデル式による計算値)

(4) 結晶の応力測定装置を構築する過程で有機物の超弾性(有機超弾性)を発見した。テレフタラミド結晶に剪断力をかけると、異なる結晶相への相転移が生じて結晶が可逆的に繰り返し変態する。超弾性材料はこれまで合金に限定されていたが、有機超弾性体は合金と異なり軽量かつ金属元素を含有しない特性がある。従って自動車部品などの材料の軽量化が求められる復元性を持つ構造材料、接合材、機械部品、微弱な振動吸収材などへの応用や、インプラント(体内埋め込み型材料)などの生体適合性の高い医療材料等への広い応用が期待できる。

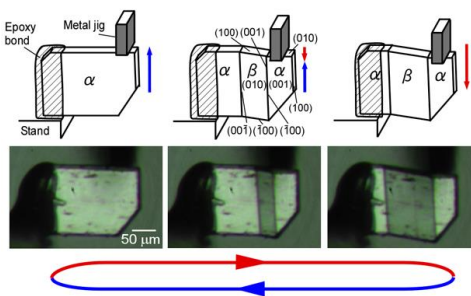


図5. テレフタラミド単結晶の超弾性的変態挙動。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計8件)

1. S. Takamizawa, Y. Miyamoto, Superelastic organic crystals, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **126**(27), 7090–7093 (2014). [DOI: 10.1002/ange.201311014]
2. Y. Takasaki, S. Takamizawa, Gas permeation in a molecular crystal and space expansion, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**(19), 6806–6809 (2014). (Communication) [DOI: 10.1021/ja501045u]
3. Y. Takasaki, S. Takamizawa, “A preferable molecular crystal membrane for H₂ gas separation,” *Chem. Commun.*, **50**, 5662–5564 (2014). [DOI: 10.1039/c4cc01494d]
4. L. Juknaite, Y. Sugamata, K. Tokiwa, Y. Ishikawa, S. Takamizawa, A. Eng, R. Sakai, D. S. Pickering, K. Frydenvang, G. T. Swanson, J. S. Kastrup, M. Oikawa, Studies on an (S)-2-amino-3-(3-hydroxy-5-methyl-4-isoxazolyl)propionic acid (AMPA) receptor antagonist IKM-159: asymmetric synthesis, neuroactivity, and structural characterization, *J. Med. Chem.*, **56**(6), 2283–2293 (2013). [DOI: 10.1021/jm301590z]
5. V. V. Novikov, A. V. Matovnikov, D. V. Avdashchenko, N. V. Mitroshenkov, E. Dikarev, S. Takamizawa, M. A., Kirsanova, A. V. Shevelkov, Andrei, Low-temperature

structure and lattice dynamics of the thermoelectric clathrate $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19}$, *J. Alloys and Compounds*, 520, 174-179 (2012). [DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.12.171]]

6. M.-S. Chen, M. Chen, S. Takamizawa, T.-a. Okamura, J. Fan, W.-Y. Sun, Single-crystal-to-single-crystal transformations and selective adsorption of porous copper(II) frameworks, *Chem. Commun.*, 47(13), 3787-3789 (2011). [DOI: 10.1039/C0CC04689B]
7. 4) S. S. Chen, M. Chen, S. Takamizawa, P. Wang, G.-Chao Lv, W.-Y. Sun, Porous cobalt(II)-imidazolate supramolecular isomeric frameworks with selective gas sorption property, *Chem. Commun.*, 47(17), 4902-4904 (2011). [DOI: 10.1039/C1CC10899A]
8. K. Pal, S. Takamizawa, K. Mashima, Synthesis, structure and DFT calculation of a hexanuclear mixed-valence copper cluster supported by 2,3-disulfidobenzoate and 3-carboxybenzene-1,2-bis(thiolate), *Inorg. Chim. Acta*, 373(1), 68-72 (2011). [DOI: 10.1016/j.ica.2011.03.055]

[学会発表] (計 3 件)

1. 高崎祐一、高見澤聡「新規単結晶ホスト $[\text{Cu}(\text{II})_2(4\text{-F-bza})_4(2\text{-mpyz})]_n$ のガス透過特性」講演番号 2Fb-01、第 63 回錯体化学討論会 (琉球大 2013. 11. 2~4)
2. 相原勇介、高見澤聡「結晶ホスト $[\text{Cu}(\text{II})_2(3\text{-mbza})_4(\text{pyz})]_n$ のゲスト包接構造」講演番号 2Fb-02、第 63 回錯体化学討論会 (琉球大 2013. 11. 2~4)
3. 宮本泰宏、高見澤聡 (ポスター発表)「単結晶ホスト $[\text{Cu}(\text{II})_2(3\text{-mbza})_4(\text{pyz})]_n$ の直鎖状炭化水素包接構造」ポスター番号 2PF-046、第 63 回錯体化学討論会 (琉球大 2013. 11. 2~4)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 超弾性材料
発明者: 高見澤聡
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 特許願 2013-229341
出願年月日: 2013. 11. 5
国内外の別: 国内

○取得状況 (計 6 件)

名称: 有機カルボン酸金属錯体の単結晶及びその製造方法
発明者: 高見澤聡
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 特許第 4951728 号
取得年月日: 2013.3.23
国内外の別: 国内

名称: 単結晶状有機カルボン酸金属錯体、その製造方法及びその用途
発明者: 高見澤聡
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 欧州 patent No.1914263
取得年月日: 2012.12.05
国内外の別: 国外 (英・独・仏)

名称: 新規カルボン酸金属錯体及びそれから成るガス吸蔵剤
発明者: 高見澤聡
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 特許第 5099614 号
取得年月日: 2012.10.05
国内外の別: 国内

名称: 揮発性有機化合物吸着剤及び水素吸蔵剤
発明者: 高見澤聡
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 特許第 5099615 号
取得年月日: 2012.10.05
国内外の別: 国内

名称: 有機化合物分離膜および有機化合物分離方法
発明者: 高見澤聡・神哲郎
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 特許第 4899122 号
取得年月日: 2012.01.13
国内外の別: 国内

名称: 単結晶状有機カルボン酸金属錯体、その製造方法及びその用途
発明者: 高見澤聡
権利者: 同上
種類: 特許
番号: US8,034,165 B2
取得年月日: 2011.10.11
国内外の別: 国外 (米国)

[その他]

ニュース・新聞記事等

1. Nature Research Highlights, “Bent crystal gets back into shape,” Nature 509, 536 (29 May 2014) [doi:10.1038/509536b] <http://www.nature.com/nature/journal/v509/n7502/full/509536b.html>
2. Press Release, “Beyond Elastic: Organic crystal demonstrates superelasticity,” from Angew. Chem. Int. Ed. (May 7, 2014) [http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/\(ISSN\)1521-3773/homepage/press/201417press.html](http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/(ISSN)1521-3773/homepage/press/201417press.html)
3. 「横浜市立大、有機物で初めて超弾性現象を発見」日刊工業新聞（2014年05月23日）
4. プレスリリース、「有機物による超弾性現象（有機超弾性）を発見」横浜市立大学（平成26年5月19日）
http://www.yokohama-cu.ac.jp/univ/pr/press/140519_research.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高見澤 聡 (TAKAMIZAWA, Satoshi)

横浜市立大学・大学院生命ナノシステム科学研究科・教授

研究者番号：90336587