

研究報告書

「分子性固体内微小空間の動的制御と機能化」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：高見澤 聡

1. 研究のねらい

分子性固体に潜在している動的な構造自由度に着目し、新しいガス分離プロセスを実現可能とする新規固体機能の開拓を目指している。本研究では、分子サイズの動的な微小空間を有する単結晶材料を用い、ガス吸着現象と固体構造柔軟性が強くカップルして発現する現象を探索した。本研究の目的は、分子レベルおよびバルクレベルの協同現象として統一的な理解を進め、同時にガス包接結晶の動的構造・状態遷移の制御手法の探索を進めることにより、ガス捕捉・拡散・放出特性の一連のプロセスを一元的に制御しうる新しいガス分離機構原理の開拓にある。

2. 研究成果

単結晶ホストの拡張と吸着特性の解明

本研究では単結晶X線構造解析の適用によるマイクロ構造の厳密解析が不可欠なため、一見相反する特性である構造柔軟性と高い秩序性を同時に持つ単結晶ホストを研究対象としている。このような特性をもつ結晶群として、一次元鎖状錯体 ($[M^II_2(O_2CC_6H_5)_4(R-pyz)]_n$ ($M=Cu, Rh$; $pyz=$ pyrazine (1,4- $C_4N_2H_4$))) を基本骨格とする分子性結晶群と、イオン性錯体結晶群 ($[M^III(en)_3]^{3+}$ ($M=Cr, Co, Rh, Ir$; $en=$ ethylenediamine ($H_2NC_2H_4NH_2$))) を見出した。(図1参照) これらはいずれも結晶構造を変化させて様々な形状・大きさのガス状ゲスト(水素からベンゼンなど)を取り込み、安定なガス包接結晶(共結晶状態)を生成する特性を有している。その機構はいずれも本質的には同じであるが、分子性結晶では高いゲスト配列構造の制御性を保ちながら臨界吸着量をトリガーとする鋭い構造変化が広い温度・ガス圧力範囲で生じ、一方でその構造変化特性を置換基によって制御できるといった優れた特徴が明らかとなった。

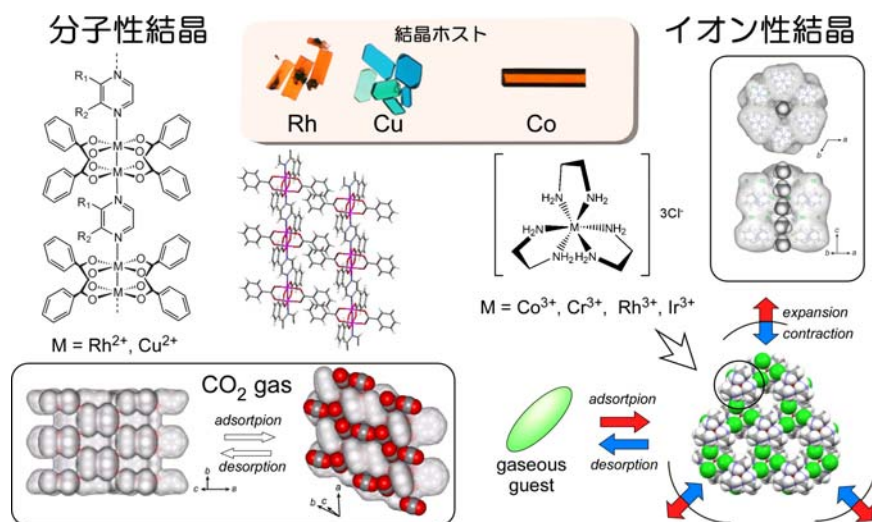


図1. 構造柔軟性と高い秩序性を同時に持つ単結晶ホスト群

結晶構造柔軟性による新しいガス分離特性の顕在化

固体構造柔軟性を有する単結晶ホストを用いて、熱力学的観点および構造化学的観点

からガス分離の研究を行った。一般に多孔質固体によるガス分離は、ガス収着（選択吸着）、分配（カラム分離）、透過（単結晶膜分離）の本質的に異なる3つの手法があり、これらが実際的な分離プロセス原理を代表するものと考えられる。それぞれの手法について実験を行ったところ、固体構造柔軟性に由来する新しいガス分離機構を見出した。具体的には、よく似た物理的性質を持つ混合蒸気をガス混合比の変化によって狭い圧力範囲でガス収着選択性が切り替わるスイッチ特性、高いエントロピー依存型の吸着特性による幅広い無機ガス・有機蒸気を温和な条件下で鋭く分離できる特性、チャンネル方向に沿った異方的かつ高いガス透過特性などである。（図 2）これらは、多孔質固体を利用する新しいガス分離機構原理となりうるものである。

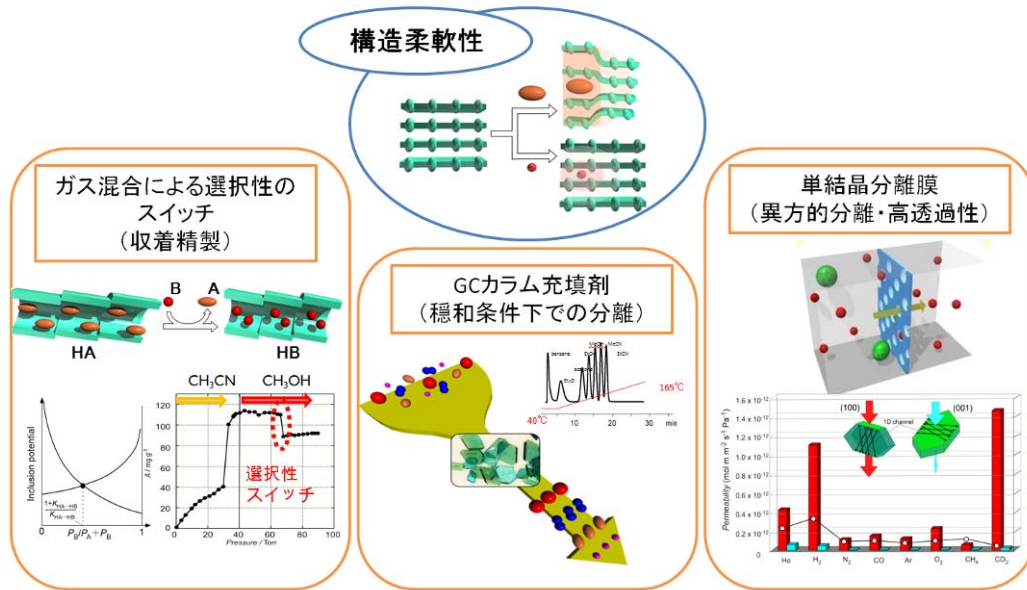


図 2. 新しい分離特性（左から、ガス収着（選択吸着）・分配（カラム分離）・透過（単結晶膜分離））

新しい動的機能の開拓

構造柔軟性と高い秩序性を同時に持つ固体ホストでは、従来の多孔質固体にはない高次の機能が期待できる。本研究の単結晶ホストを用いて機能探索を行ったところ、ガス吸着と相関する動的特性として、ガス状ゲスト包接による可逆的かつ異方的なチャンネル方向変換（図 3）を見出した。

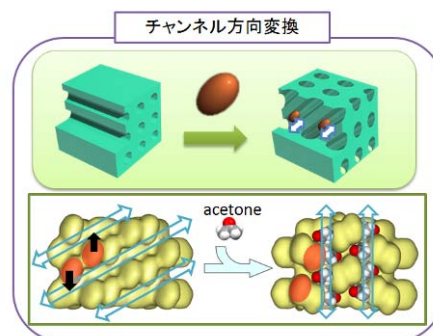


図 3. 新しい動的特性の例（ゲスト構造認識による結晶内部の空間幾何変換）

3. 今後の展開

現在の研究のさらなる展開として、1) 多孔質単結晶材料を用いるガス分離特性の観測手法の拡張と解析による一般性の高い原理の獲得、2) 本研究で確立した実験手法拡張による時空間的ガス分離特性の解析と新分離機構の探索、3) 動的内部空間を有する単結晶ホストの探索など先駆的な研究を継続して行っていきたい。

4. 自己評価

ガス吸着(包接)と結晶構造変化(ミクロおよびマクロ)が強く相関して発現する新しいガス分離機構と、これまでに見出されていなかった固体機能が明らかになった。これまでに本分子性結晶群の微小空間中に取り込まれた常磁性ガスの配列構造が外部磁場で変化する吸着状態の外場制御性も明らかになっている。特に、本質的に異なる3つの基礎的なガス分離手法であるカラム分離、収着分離、透過分離実験に単結晶を用いて厳密な測定および解析に成功したのは基礎応用の双方の観点から重要な成果と考えている。構造柔軟性を持つ固体ホストには新しい分離材料・機能材料としての高い潜在性を明らかになり、本研究成果は本材料だけでなく他の広範な材料に適用可能な波及性の高い新しい分離設計の基礎原理として、今後の革新的なガス分離技術や付加価値の高い機能性分離材料創出に結びつくものと考えている。

5. 研究総括の見解

分子性結晶が有する微小空間に様々な気体分子が吸着し、それに伴って結晶構造が変化することを見出したのを手がかりに、結晶構造解析等による吸着機構の解明を通じて、オリジナリティーの高い分野を開拓してきたことは高く評価できる。今後、この現象がセンシングや物質分離などの新しい機能材料の開発に繋がることを期待する。

6. 主要な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. <u>S. Takamizawa</u> , E. Nataka, T. Akatsuka, R. Miyake, H. Takeuchi, G. Maruta, S. Takeda, CO ₂ adsorption on a metal benzoate-pyrazine (M ^{II} = Rh, Cu): structure determination, crystal transformation, and NMR study of the host molecular motions, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 132 (11), 3783–3792 (2010)
2. <u>S. Takamizawa</u> , Y. Takasaki, R. Miyake, Single Crystal Membrane for H ₂ and CO ₂ Gas Permeation, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 132 (9), 2862-2863 (2010).
3. <u>S. Takamizawa</u> , M. Kohbara, R. Miyake, Large entropic effect in flexible crystalline media for gas separation. <i>Chem. Asian J.</i> , 4 , 530–539 (2009).
4. <u>S. Takamizawa</u> , E. Nakata, T. Akatsuka, C. Kachi-Terajima, R. Miyake, Structural and magnetic study of O ₂ molecules arranged along a channel in a flexible single-crystal host family, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 130 (52), 17882-17892 (2008).
5. <u>S. Takamizawa</u> , T. Akatsuka, T. Ueda, Gas-conforming transformability of an ionic single-crystal host consisting of discrete charged components, <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> , 47 (9), 1689-1692 (2008).

(2)特許出願

研究期間累積件数: 1 件

発 明 者: 高見澤 聡

発明の名称: ガスクロマトグラフィー充填材及びそれを用いたガスクロマトグラフィー方法

出 願 人: 公立大学法人横浜市立大学

出 願 日: 2009/1/29

(3)学会発表

【国内】

- 1) 高見澤聡・中田栄一・三宅亮介、[Cu₂(benzoate)₄(pyrazine)]_nの単結晶ホストのメタン分子吸着特性、第58回錯体討論会(2008年9月21日・金沢大学角間キャンパス)
- 2) 高見澤聡・赤塚隆正・神原正彰・三宅亮介、トリスエチレンジアミン金属錯体のイオン性単結晶が示す幅広いガス・有機分子吸着特性、第58回錯体討論会(2008年9月21日・金沢大学角間キャンパス)

- 3) 高崎祐一、三宅亮介、高見澤聡、単結晶ホスト $[\text{Cu}_2(\text{bza})_4(\text{pyz})]_n$ の動的 CO_2 ガス吸着挙動の圧力・温度依存性、日本化学会第 89 春季年会 (2009 年 3 月 27~30 日・日大船橋キャンパス)
- 4) 高崎祐一、三宅亮介、高見澤聡、単結晶ホスト $[\text{Cu}_2(\text{bza})_4(\text{R-pyz})]_n$ ($\text{R}=\text{H}, \text{Me}, \text{Me}_2$)の動的 CO_2 ガス吸着挙動の圧力・温度依存性、第 59 回錯体化学討論会(2009 年 9 月 25~27 日・長崎大学文教キャンパス)
- 5) 高見澤聡、神原正彰、三宅亮介、動的単結晶ホストが発現するエントロピー依存型ガス分離挙動、第 59 回錯体化学討論会(2009 年 9 月 25~27 日・長崎大学文教キャンパス)
- 6) 高見澤聡、三宅亮介、動的単結晶ホストの混合蒸気吸着挙動と選択的ゲスト交替現象、第 59 回錯体化学討論会(2009 年 9 月 25~27 日・長崎大学文教キャンパス)
- 7) 高見澤聡、動的単結晶ホストのGCカラム充填材利用と分離特性、ポリマー材料フォーラム(2009 年 11 月 26~27 日・東京) 発表
- 8) 高崎祐一、三宅亮介、高見澤聡、 $[\text{Cu}_2(\text{bza})_4(\text{pyz})]_n$ 単結晶膜の異方的ガス透過特性の観測、日本化学会第 90 春季年会(2009 年 3 月 27~30 日・近畿大学)
- 9) 高崎祐一、三宅亮介、高見澤聡、マイクロ細孔を持つ鎖状高分子錯体単結晶膜 $[\text{Cu}_2(\text{bza})_4(\text{pyz})]_n$ の異方的ガス透過特性の観測、第 59 回高分子学会年次年会(2010 年 5 月 26~28 日・パシフィコ横浜)

【国際】

- 1) S. Takamizawa, Transformable Single-Crystal Host Consisting of Low Dimensional Components, ISCCS 2007(Third International Symposium on Chemistry of Coordination Space: 第三回「配位空間の化学」国際会議)(Awaji island, Dec. 9-12, 2007)
- 2) S. Takamizawa, Exploitation of Strict Observation Technique for Molecular Aggregate Structures by Use of Porous Single Crystals, ISCCS 2007(Third International Symposium on Chemistry of Coordination Space: 第三回「配位空間の化学」国際会議)(Awaji island, Dec. 9-12, 2007)
- 3) S. Takamizawa, C. Kachi-Terashima, M. Kohbara, T. Akatsuka, T. Jin, Alcohol vapor inclusion in transformable crystal hosts and application to separation membrane, IUCr2008 (国際結晶学会), Osaka in Japan (Aug. 23-31, 2008)
- 4) R. Miyake, M. Kohbara, T. Akatsuka, S. Takamizawa, Gas-conforming ability of $[\text{M}^{\text{III}}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ as transformable ionic-single crystal hosts, IUCr2008 (国際結晶学会), Osaka in Japan (Aug. 23-31, 2008)
- 5) S. Takamizawa, C. Kachi-Terajima, M. Kohbara, T. Akatsuka, Alcohol Vapor Inclusion in Single-Crystal Adsorbents $[\text{MII}_2(\text{bza})_4(\text{pyz})]_n$, Yamada conference 2008 (山田コンファレンス), Awaji in Japan (Sep. 1-4, 2008)
- 6) S. Takamizawa, M. Kohbara, T. Akatsuka, R. Miyake, Gas-Adsorbing Ability of tris-Ethylenediamine Metal Complexes ($\text{M} = \text{Co}(\text{III}), \text{Cr}(\text{III}), \text{Rh}(\text{III}), \text{Ir}(\text{III})$) as Transformable Ionic-Single Crystal Hosts, Yamada conference 2008 (山田コンファレンス), Awaji in Japan (Sep. 1-4, 2008)
- 7) S. Takamizawa, Flexible Crystalline Media for Gas Separation, 2nd ACCC (第二回アジア錯体化学会議), 南京大学(Nov. 1-5, 2009)
- 8) Y. Takasaki, R. Miyake, S. Takamizawa, Anisotropic gas permeation through a microporous single-crystal membrane of 1D polymer complex $[\text{Cu}_2(\text{bza})_4(\text{pyz})]_n$, PACIFICHEM 2010, ホノルル(2010 年 12 月 16 日)

(4)招待講演

- 1) 「金属錯体による動的結晶ホストの研究」(平成20年度錯体化学会研究奨励賞受賞講

- 演)、第58回錯体討論会(2008年9月21日・金沢大学角間キャンパス)
- 2) “Gas Inclusion in a flexible single-crystal host family,” ISIC-12 (XII International Seminar of Inclusion Compounds) (Stellenbosch, South Africa, Apr. 4-9, 2009)
 - 3) 「動的単結晶ホストでみられる新しいガス分離特性」、第3回東北大 G-COE 研究会—金属錯体の固体物性科学最前線—錯体化学と固体物性物理と生物物性の連携新領域創成をめざして—、(2009年11月18-20・東北大学)
 - 4) “Dynamic Gas Separation on a Flexible Single-Crystal Host,” 26th European Crystallographic Meeting(2010年8月29~9月2日・独・ダルムシュタット)
- (5) 展示会等
- 1) イノベーションジャパン 2007 出展(平成19年9月12日~14日)
 - 2) イノベーションジャパン 2009 出展(平成21年9月16日~18日)
- (6) 受賞
- 1) 平成20年度錯体化学会研究奨励賞(平成20年9月)
 - 2) 平成22年度科学技術分野における文部科学大臣表彰若手科学者賞(平成21年4月)