

《 解 説 》

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

林 繁信

産業技術総合研究所 計測フロンティア研究部門

ナノ空間における分子の挙動はバルクの状態とは大きく異なる。本稿では、多孔質材料のナノ空間における分子の運動に着目して、我々が固体NMRで得た研究成果を紹介した。固体NMRは原子・分子レベルのミクロな測定手法であり、局所構造およびダイナミクスを調べる有力な手法である。ダイナミクスにおいては、サブナノ秒から秒におよぶ広い時間領域の運動について調べることができ、他の分析手法では得られない情報を与えてくれる。液体をメソ多孔体中に導入するとバルクの融点以下でも凍らない。この現象を利用してFSM-16のメソ孔内に導入した水、ベンゼンの不凍部分のNMRシグナルを観測することにより、細孔径分布や内表面の性質を知ることができた。サイズの異なる細孔を持つZSM-5、 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 、FSM-16における*p*-ニトロアニリンのダイナミクスを調べ、その運動モードと運動の速さを決定した。細孔のサイズや内表面の性質、カチオンや共存分子がゲスト分子の運動に影響を与えていた。塩基性分子であるアセトニトリルの $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 中での運動モードと運動の速さを決定し、内表面の吸着点の存在を示唆した。

キーワード：固体NMR，ダイナミクス，多孔質材料，ナノ空間，ゲスト分子

1. はじめに

ゼオライト，メソ多孔体，層状物質などの多孔質材料は，サブナノメートルからナノメートルのサイズのナノ空間を内部に持っている。これらのナノ空間に分子が存在するとき，分子はバルクの時とは異なった挙動を示す。多孔質材料を吸着剤，分離剤，触媒などとして利用するとき，ナノ空間における分子の挙動が重要な因子となると考えられる。

核磁気共鳴法（NMR）は，核スピンを通してその原子の置かれている環境を観測する，原子・分子レベルのミクロな測定手法であり，局所構造およびダイナミクスを調べる有力な手法である。局所構造では，化学シフトから化学結合に関する情報を，双

極子相互作用から原子間距離に関する情報を得ることができる。一方，ダイナミクスにおいては，サブナノ秒から秒におよぶ広い時間領域の運動について調べることができる。

本稿においては，多孔質材料のナノ空間における分子の挙動について，固体NMRを用いて我々が行ってきた研究を中心に紹介する。局所構造およびダイナミクスのうち，本稿ではダイナミクスの方に焦点をおく。

2. メソ多孔体中の水，ベンゼン

メソ多孔体としてFSM-16を取り上げた。FSM-16は直径が約3 nmの一次元チャンネルを持つメソポーラスシリカである¹⁾。²⁹Si MAS NMRスペクトル測定の結果から，水酸基の濃度は $3 \times 10^{21} \text{ g}^{-1}$ ，表面積当たりにして 3 nm^{-2} であった²⁾。

バルクの水は0℃で氷る。一方，ナノ空間内の水は0℃以下になっても氷らない。ナノ空間の大きさ，すなわち，細孔径が小さいほど低温まで氷らない。

受理日：2008年6月17日

〒305-8565 つくば市東1-1-1 つくば中央第5
産業技術総合研究所計測フロンティア研究部門
e-mail: hayashi.s@aist.go.jp

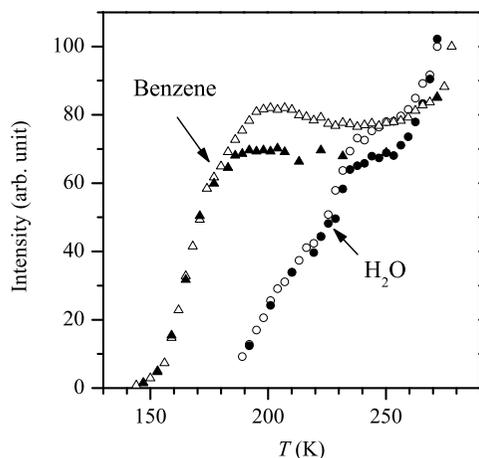


図1 FSM-16に飽和吸着した水(○, ●)およびベンゼン(△, ▲)の ^1H NMRシグナル強度の温度依存性(測定周波数: 200.13 MHz)。液体部分のみを観測。○, △: 降温過程, ●, ▲: 昇温過程

この現象を利用して細孔径を見積もることができる。融点の低下(ΔT_m)は次に示すGibbs-Thompsonの式に従う³⁾。

$$\Delta T_m = K_f / R_p \quad (1)$$

ここで、 K_f は液体固有の値、 R_p は細孔半径である。 ^1H NMRでは、液体の水(運動している水分子)と氷(運動が凍結されている水分子)とをそのシグナル線幅から容易に区別できる。図1に、FSM-16に吸着した水の液体部分のNMRシグナル強度を温度に対してプロットした²⁾。180 K付近ではほぼ全部の水が氷った。図1はシグナル強度と温度の関係を示し、式(1)は温度と細孔半径の関係を表している。式(1)を用いて図1に示した曲線を解析し、図2に示したような細孔分布曲線を得た²⁾。この試料では、細孔半径が1.47 nm(直径が2.94 nm)と見積もられ、窒素吸着法から求めた値2.75 nmとほぼ一致した。

ベンゼンを用いて同様の測定を行った結果を図1に示した²⁾。150 K付近まで液体状態のベンゼンが観測された。この曲線から得られた細孔分布曲線を図2に示した。細孔半径が0.56 nmとなり、細孔径が見かけ上小さくなった。これは、メソ孔表面がベンゼンと強い相互作用をして厚い不凍層を形成するためと考えられる。すなわち、FSM-16の内表面は水酸基の密度が小さく疎水的と考えられる。

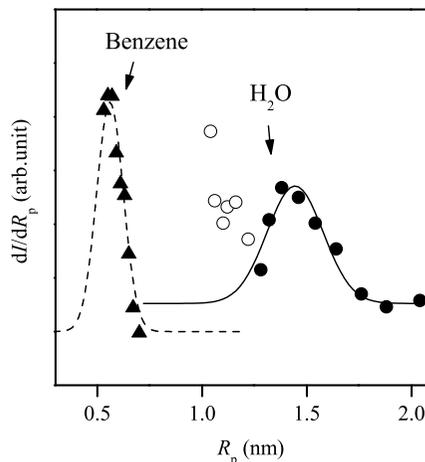


図2 水(○, ●)およびベンゼン(▲)が飽和吸着したFSM-16試料の細孔径分布曲線。実線および破線は●および▲をフィットした曲線である。○は表面層の不凍水に相当する

3. *p*-ニトロアニリンのダイナミクス

p-ニトロアニリン(pNA)は、ベンゼン環のパラ位にアミノ基(NH_2)とニトロ基(NO_2)を有する有機色素分子である。バルク結晶では、分子間水素結合を形成し、分子運動が抑制されている。ゼオライトなどの規則的な細孔に*p*-ニトロアニリンを導入すると、一次元状に配列して二次的非線形光学特性を示すことが知られている^{4,5)}。

固体NMRを用いてZSM-5, $\text{AlPO}_4\text{-5}$, FSM-16内の*p*-ニトロアニリンの挙動を調べた。ここでは主に ^2H NMRを用いた。 ^2H はスピン量子数 $I = 1$ の四極核であり、200 kHz程度の核四極結合定数を示す。このため、100 kHzオーダーの速さの運動に対し特徴的なスペクトル線形変化を示す。この特徴を生かし、有機分子に重水素化物を用いることにより、ナノ空間における有機分子のダイナミクスを調べることができる。

3.1 ZSM-5

ZSM-5は一次元チャンネルとジグザグ状チャンネルが交差した細孔構造を持っている。細孔径は約0.54 nmであり、*p*-ニトロアニリン分子のベンゼン環部分のサイズとほぼ同じである。ベンゼン環のHを重水素化した*p*-ニトロアニリン- d_4 (pNA- d_4)を含んだ高シリカ型ZSM-5の ^2H NMRスペクトルを

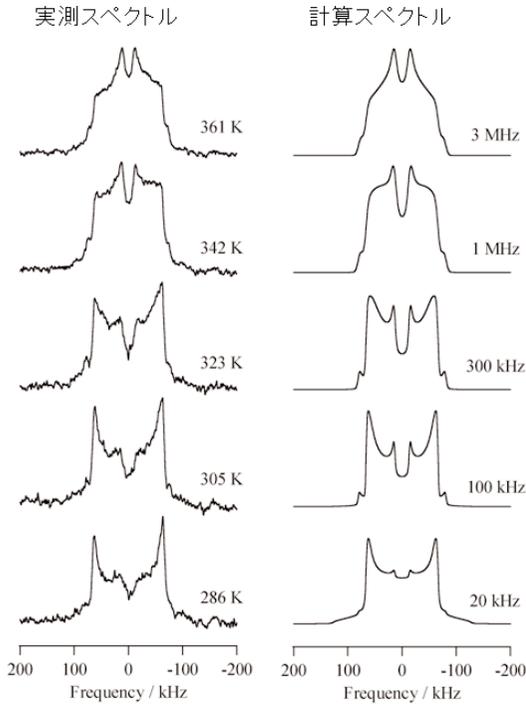


図3 *p*-ニトロアニリン-*d*₄/ZSM-5の²H NMRスペクトル (測定周波数：61.42 MHz)。単位格子当たり4分子導入した。実測スペクトル (左) には温度，計算スペクトル (右) には分子の運動の速さを表示した

図3左に示した⁶⁾。含有量は単位格子あたり4分子である。線形の温度変化からpNA-*d*分子がC₂軸まわりで180°反転運動していることが示された。図3右にはC₂軸まわりで180°反転運動している場合の計算スペクトルも示した。このシミュレーション結果から、運動の速さが室温付近で約50 kHz、活性化エネルギーが57 kJ mol⁻¹と求められた。

図4に¹³C CP/MAS NMRスペクトルを示した⁷⁾。*p*-NAでは6個の炭素に帰属できるシャープなピークが観測された。一方、ZSM-5細孔内の*p*-NA分子では2, 6位と3, 5位のC-Hがブロードなシグナルとなった。運動の速さが室温付近で約50 kHzとなり、C-H間の双極子相互作用を消すための¹Hデカップリングパルスと干渉した結果と解釈される。

一方、単位格子あたり6分子と含有量が多くなると、180°反転運動が抑制された。図5に示したように、ゲスト分子間の相互作用により、運動が抑制されたと考えられる。

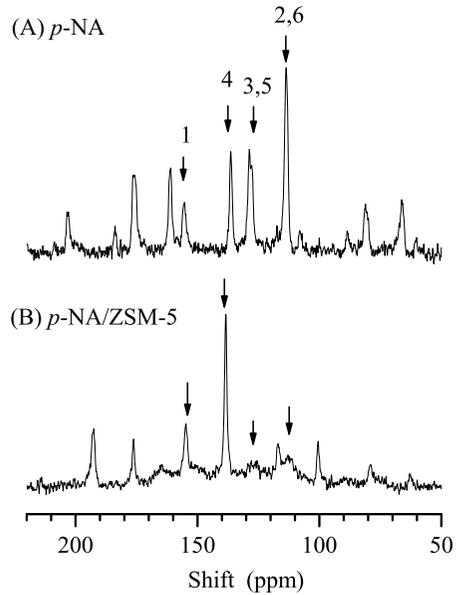


図4 *p*-ニトロアニリン (A) および*p*-ニトロアニリン/ZSM-5 (B, 単位格子当たり3分子)の¹³C CP/MAS NMRスペクトル (測定周波数：100.61 MHz, 室温)。図中の数字はシグナルの帰属を示す。1が¹³C-NH₂，4が¹³C-NO₂に帰属される。矢印で示したピーク以外はスピニングサイドバンドである

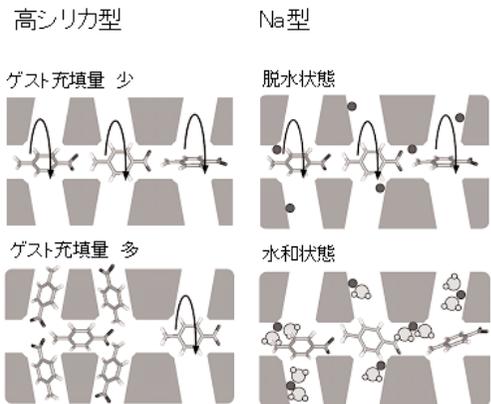


図5 ZSM-5細孔内における*p*-ニトロアニリン分子の運動。(左) 高シリカ型ZSM-5、(右) Na型ZSM-5。●はNaイオンを表す

高シリカ型ZSM-5はカチオンをほとんど含まないが、アルミニウム含量が増えると細孔内にカチオンが増え、*p*NA-*d*分子の運動はカチオンの影響を受け

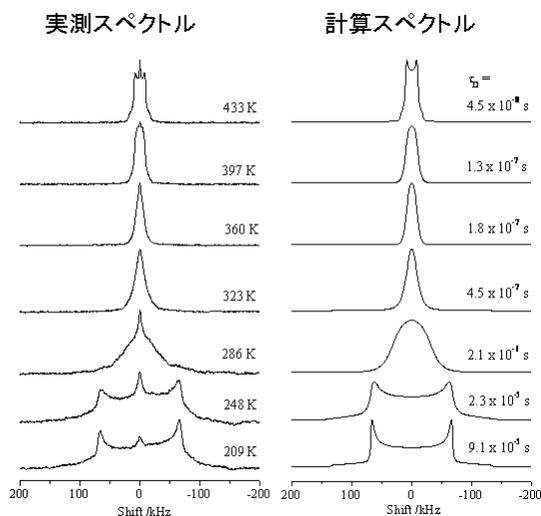


図6 *p*-ニトロアニリン-*d*₄/AlPO₄-5の²H NMR スペクトル (測定周波数: 61.42 MHz)。ゲストの導入量: 10.1 mass%。実測スペクトル (左) には温度, 計算スペクトル (右) には運動の相関時間 (分子の運動の逆数に相当) を表示した

る⁸⁾。カチオンがあると吸湿性を示すようになり、大気中におくと細孔内に水分子が入る。単位格子あたり4分子のpNA-*d*分子がある場合、脱水状態では細孔内のpNA-*d*は180°反転運動を行っており、カチオンの影響はなかった。一方、水和状態ではpNA-*d*の運動が抑制された。カチオンに水が配位してバルキーになったことで、図5に示したようにpNA-*d*が反転できなくなったと考えられる。

3.2 AlPO₄-5

AlPO₄-5は、直径0.73 nmの一次元チャンネルを持っている。このチャンネルサイズは、ZSM-5より少し大きい。また、骨格は中性であり、骨格外にイオンを持たない。この一次元チャンネルにpNA-*d*を導入し、固体NMRを用いてその挙動を調べた⁹⁾。

³¹P MAS NMR スペクトルにはpNA-*d*を含有する部分と含有していない部分のシグナルが共存しており、pNA-*d*が一次元チャンネル内に不均一に分散していることが示された。²⁷Al MAS NMR スペクトルは4配位のAlのみが観測され、pNA-*d*が水分子のように強くAlに配位していないことを示した。¹³C MAS NMR スペクトルは、pNA-*d*の導入量増

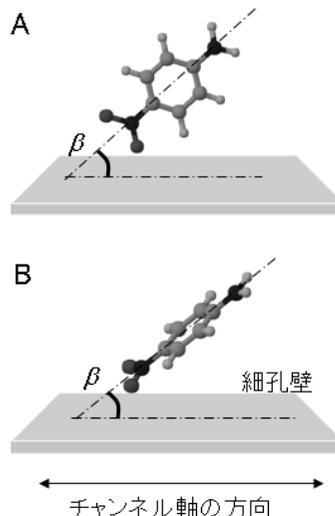


図7 AlPO₄-5の細孔壁に対する*p*-ニトロアニリン分子の配向。細孔壁は平面で近似的に表している。(A) 分子面が細孔壁に対して垂直。(B) 分子面がチャンネル軸に対して傾いている

加によるシフトが見られ、pNA-*d*が増えると分子間で水素結合ができることを示した。

²H NMR スペクトルは、温度上昇に伴い、図6に示すように複雑な線形変化を示した。この線形の変化は、図7Aに示すような位置に分子があると考えたと説明ができた。図7Aでは、pNA-*d*分子の軸がチャンネル軸に対して傾き、かつ、分子面がチャンネルの内壁に対して垂直であるような位置にある。チャンネルは軸方向に6回対称であり、一つの吸着点につき分子は二つの向きをとりうる。トータルとして12サイト、もしくは12の向きの間をとりまわることになる。

AlPO₄-5はZSM-5より細孔径が大きいので、チャンネル軸に対し分子が傾くことができる。しかし、分子軸が反転するだけのスペースはない。AlPO₄-5のAlにH₂Oが強く吸着することが知られており¹⁰⁻¹²⁾、pNA-*d*分子もAlが吸着点になっていると考えられる。図7Bではなく図7Aのように配向するのは、pNAのニトロ基の片方の酸素原子がAlに吸着するためと考えられる。しかし、H₂Oが吸着すると本来4配位のAlが6配位のAlとしてNMRで観測され、H₂OはAlに吸着したままである¹⁰⁻¹²⁾。一方、pNA-*d*分子は室温付近において10⁻⁶ s程度しか一つのサイトにとど

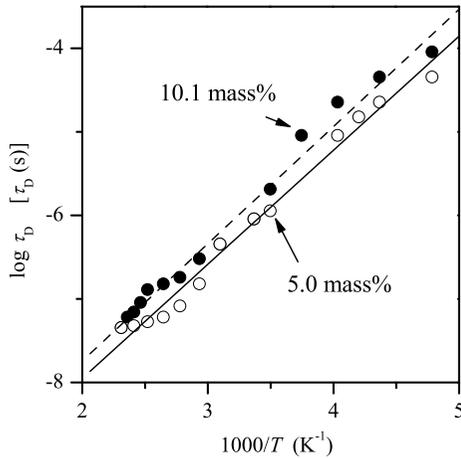


図8 *p*-ニトロアニリン-*d*₄/AlPO₄-5における運動の相関時間の温度依存性。図中の数字はゲストの導入量を表す

まっておらず (図6), 4配位のAlしか観測されない。すなわち, *pNA-d*分子は非常に弱く吸着していると考えられる。

*pNA-d*の導入量を10.1 mass%から5.0 mass%に減らすと運動が少し遅くなった。図8に平均滞在時間の温度依存性を示した。平均滞在時間は, 分子があるサイトに滞在している平均時間であり, 運動の速さの逆数に相当する。平均滞在時間がアレニウス式に従うとすると, 5.0 mass%の試料では $\tau_0 = 2.1 \times 10^{-11}$ s, $E_a = 26.2 \pm 0.9$ kJ mol⁻¹, 10.1 mass%の試料では $\tau_0 = 2.8 \times 10^{-11}$ s and $E_a = 26.9 \pm 1.0$ kJ mol⁻¹という値が得られた。 τ_0 は温度無限大における平均滞在時間, E_a は活性化エネルギーである。5.0 mass%の試料と比較して10.1 mass%の試料ではゲスト分子間の相互作用が働いて分子の運動を少し抑制したと考えられる。

3.3 メソ多孔体FSM-16

FSM-16は約3 nmの直径を持つ一次元チャンネルを持っている。*pNA*分子のサイズに比べ, 十分大きなスペースである。空孔率から見積ると, 全質量の最大28 mass%まで*pNA*を細孔に導入することができる。

図9(a)に, *pNA-d*の導入量が10 mass%の場合の²H NMRスペクトルを示した¹³⁾。10 mass%はすべての*pNA*分子が細孔内壁面に吸着できる量である。

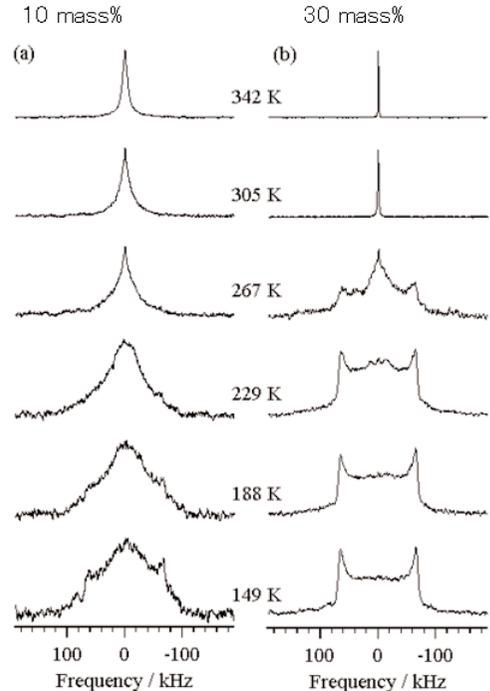


図9 *p*-ニトロアニリン-*d*₄/FSM-16の²H NMRスペクトル (測定周波数: 61.42 MHz)。ゲストの導入量: (a) 10 mass%, (b) 30 mass%

低温領域ではPake doubletの線形が不明瞭であり, 分子が揺動運動をしている。その活性化エネルギーは²Hのスピン-格子緩和時間 T_1 の測定から20 kJ mol⁻¹と見積もられた。温度の上昇とともに鋭い信号へと変化しており, *pNA*分子の等方的な速い運動が起きている。

図9(b)には, *pNA-d*の導入量を30 mass%とした試料の²H NMRスペクトルを示した^{13,14)}。149 Kにおいてベンゼン環が固定されていることを示すPake doubletパターンが明瞭に見られた。また, 229 Kにおいては28 kHzの狭い分裂幅をもつ信号が観測された。*pNA-d*分子の一部がC₂軸回りで100 kHz程度の速さで180°反転運動をしていると考えられる。温度の上昇とともにdoubletは消失し, 中央にシャープな線形をもつ成分が出現した。10 mass%の場合と比較して線幅は狭く, *pNA-d*分子はより等方的な運動をより速くしていると考えられる。30 mass%試料では細孔中央部分まで*pNA-d*分子が充填されており, 壁と相互作用していない分子が等方的

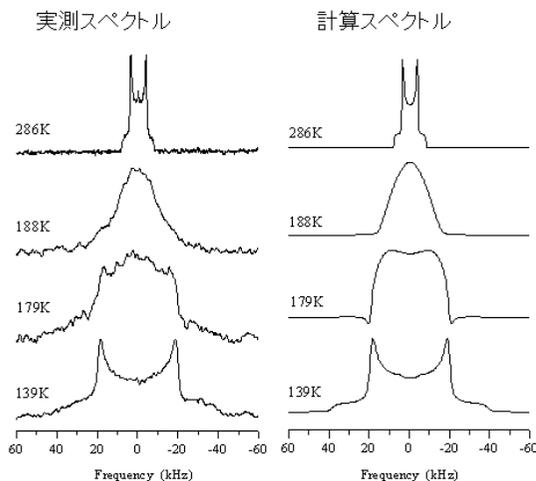


図10 アセトニトリル- d_3 /AIPO₄-5の²H NMR スペクトル。
(左) 実測スペクトル (測定周波数: 61.42 MHz),
(右) 計算スペクトル

な運動を促進していると考えられる。pNAバルク結晶の融点は421 Kであり、室温付近ではほとんど分子運動が起きていない。一方、メソ孔内のpNAは室温で液体状態のような運動をしている。

さらに、シリル化剤 (トリメチルエトキシシラン等) を用いて細孔表面を有機修飾し、細孔壁の有機修飾がpNA分子の挙動に与える影響について調べた^{13,14}。pNA- d を10 mass% 導入したところ、これらの有機修飾FSM-16におけるpNA- d の挙動は、pNA- d (30 mass%)/FSM-16の結果と類似していた。細孔表面の有機修飾により、pNA- d 分子とFSM-16のシリカ表面との直接的な相互作用ができなくなった結果と考えられる。

4. AIPO₄-5中のアセトニトリル

アセトニトリルCH₃CNは塩基性の分子であり、多孔質材料の酸性質を調べるプローブ分子としてよく用いられている。AIPO₄-5の一次元チャンネル内のアセトニトリル- d_3 の²H NMR スペクトルを図10左に示した¹⁵。スペクトルの温度依存性は、一次元チャンネルの壁面内側で六つのサイトに吸着している分子と中央部分の空間で等方回転運動をしている分子がお互いに交換している運動モデル (図11) により図10右のようにシミュレーションすることができた。この運動の活性化エネルギーは20.5 kJ

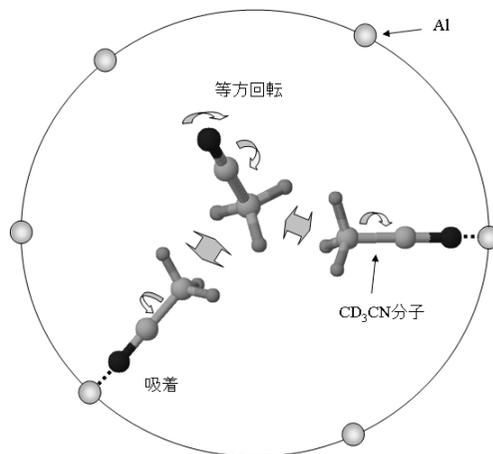


図11 AIPO₄-5の一次元チャンネル内でのアセトニトリル分子の運動モデル

mol⁻¹と見積られた。AIPO₄-5のAlにH₂O分子が強く吸着することから、アセトニトリル分子に対してAlが吸着点になっていると考えられる。

5. おわりに

本稿では、多孔質材料のナノ空間における分子の運動に着目して、固体NMRで得られた研究成果を紹介した。大半が重水素化した有機分子の²H NMR スペクトルの測定とシミュレーションにより得られた結果である。従来は、²H NMR スペクトルから運動モードに関する定性的な情報を得て、スピナー格子緩和時間から運動の活性化エネルギーを得ることが通例であった。しかし、その場合、スペクトルが100 kHz オーダーの運動を見ているのに対し、スピナー格子緩和時間が100 MHz オーダーの運動を見ているということに十分留意して結論を導き出す必要がある。²H NMR スペクトルをシミュレーションして実測スペクトルを再現するのは多分に試行錯誤的な面が強いが、スペクトルをシミュレーションすることにより運動のモードと速さを同時に決めることができる。

冒頭に述べたように、固体NMRでは手法を選ぶことによりサブナノ秒から秒におよぶ広い時間領域の運動について調べることができる。もちろん、原子・分子レベルの情報であり、他の分析手法では得られないものである。固体NMRはルーチン的な測定にはほど遠い手法の一つと思うが、よく考えて適

用すればそれに見合った情報を与えてくれる。知りたいことを明確にして、それに合ったアプローチを選択することが重要である。

謝 辞

本稿で紹介した研究成果は、Xiulan Xie 博士、小森佳彦博士の協力のもと得られたものである。この場を借りて感謝の意を表したい。

文 献

- 1) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990).
- 2) X. Xie, M. Satozawa, K. Kunimori, and S. Hayashi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **39**, 25 (2000).
- 3) C. L. Jackson and G. B. McKenna, *J. Chem. Phys.*, **93**, 9002 (1990).
- 4) S. D. Cox, T. E. Gier, G. D. Stucky, and J. Bierlein, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2986 (1988).
- 5) J. Caro, G. Finger, J. Kornatowski, J. Richter-Mendau, L. Werner, and B. Zibrowius, *Adv. Mater.*, **4**, 273 (1992).
- 6) Y. Komori and S. Hayashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 3777 (2003).
- 7) S. Hayashi and Y. Komori, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **135**, 340 (2001).
- 8) Y. Komori and S. Hayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 673 (2004).
- 9) Y. Komori and S. Hayashi, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 90 (2006).
- 10) R. H. Meinhold and N. J. Tapp, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 219 (1990).
- 11) D. Goldfarb, H.-X. Li, and M. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3690 (1992).
- 12) C. A. Fyfe, K. C. Wong-Moon, and Y. Huang, *Zeolites*, **16**, 50 (1996).
- 13) Y. Komori and S. Hayashi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **68**, 111 (2004).
- 14) Y. Komori and S. Hayashi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **91**, 92 (2006).
- 15) S. Hayashi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **66**, 253 (2003).

Solid-State NMR Study of Dynamics of Molecules Confined in a Nanospace of Porous Materials

Shigenobu Hayashi

Research Institute of Instrumentation Frontier,

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

Behavior of molecules confined in a nanospace is much different from that of the bulk state, and affects the function of porous materials. This article presents our solid-state NMR research results on dynamics of molecules confined in a nanospace of porous materials. Solid-state NMR is a microscopic technique at atomic and molecular levels, and is very useful to study local structures and dynamics. It can cover a wide dynamic range from subnanoseconds to seconds, and can give us information unavailable by other techniques. The melting point lowers when liquid is introduced in mesopores. By utilizing this phenomenon, NMR observation of the unfrozen water and benzene in FSM-16 gave us pore size distribution and properties of the inner surface. We studied dynamics of *p*-nitroaniline molecules confined in ZSM-5, AlPO₄-5 and FSM-16, which have different pore sizes with each other, and determined the motional mode and rate. The motions of the guest molecules are affected by the pore size, the properties of the inner surface, extra-framework cations and coexisting molecules. We studied dynamics of basic molecules such as acetonitrile in AlPO₄-5, and determined the motional mode and rate. This study suggested the presence of the adsorbed sites for acetonitrile molecules on the inner-surface of AlPO₄-5. In summary, detailed information on dynamics of molecules confined in a nanospace of porous materials have been obtained by applying solid-state NMR techniques.

Keywords: Solid-state NMR, Dynamics, Porous materials, Nanospace, Guest molecule