

ナノバイオテクノロジー

多孔性『液体』

今回取り扱う論文の一覧.

"Liquids with permanent porosity"

N. Giri et al., *Nature*, **527**, 216-220 (2015)

"Coordination cages as permanently porous ionic liquids"

L. Ma et al., *Nature Chem.*, **12**, 270-275 (2020)

分子サイズに近いような小さい「穴」をたくさんもつ物質は，分子の吸着や分離を行うことが可能であり，身近なところやさまざまな産業において利用されている。

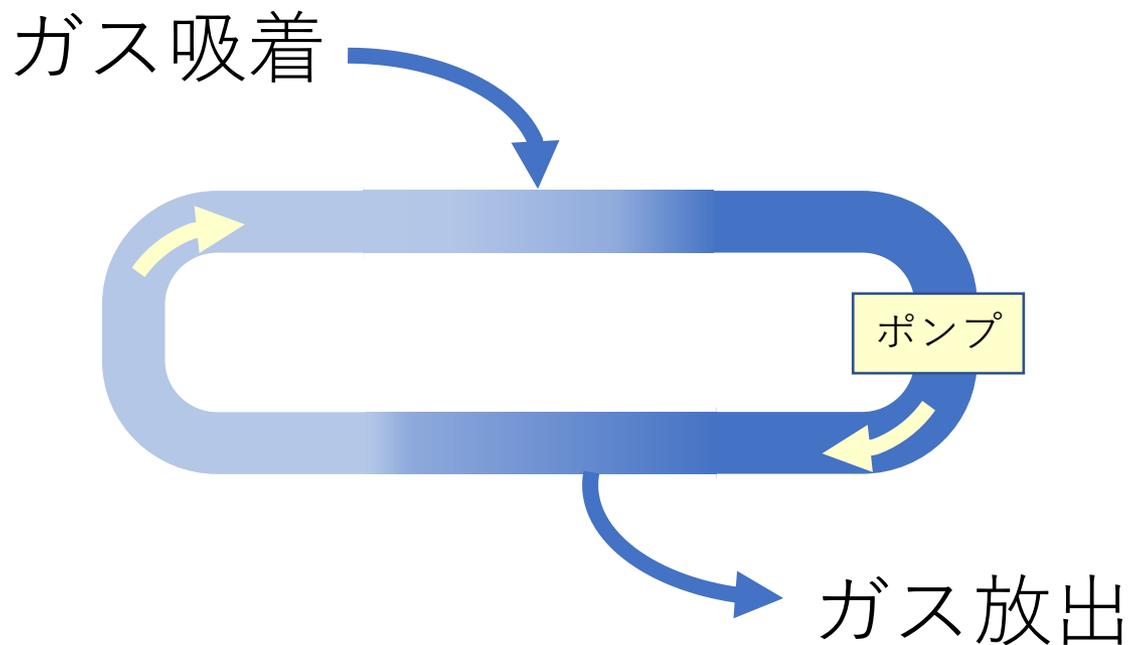
このような物質は多孔質材料などと呼ばれ，気体や液体中からの特定の分子の吸着（ちょうどよいサイズの分子が優先的に吸着される）や，それを利用した物質の分離などに用いられている。

しかし，（当たり前前の話ではあるが）これら多孔質材料は全て固体であり，液体の多孔質材料というものは存在していなかった。

どうやって作るのかは置いておいて，液体なのに
多孔質，というものが作れると，産業的には便利

液体 = ポンプなどで簡単に移送できる

→ 連続的な処理に最適



ある部分でガスを吸着させ，別な部分で回収

液体で多孔質なものは作れるのだろうか？

液体：分子がバラバラに動ける

→ 瞬間的に穴があっても，動いて塞いでしまう

→ 多孔質の液体はできない？

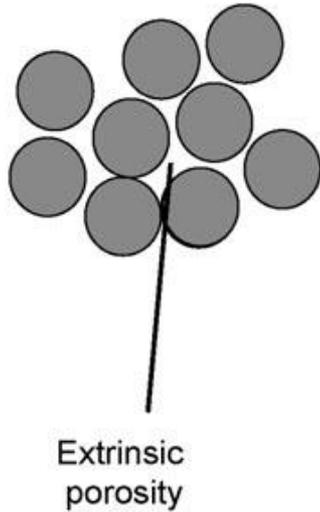
N. O'Reilly, N. Giri, S. L. Jamesによる提案

「多孔性液体を作れる3つの構造」

Chem. Eur. J., **13**, 3020 – 3025 (2007)

普通の液体

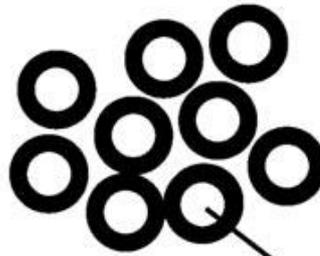
Conventional liquid



多孔性液体

Microporous liquids

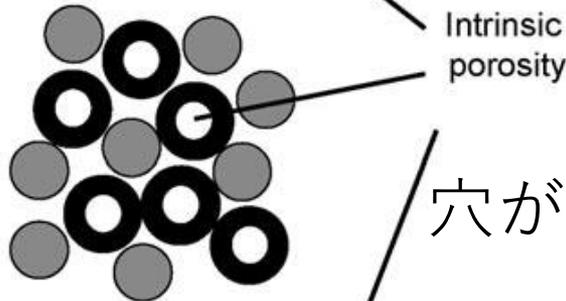
Type 1



【Type-I】

穴がある微粒子や分子に流動性をもたせる

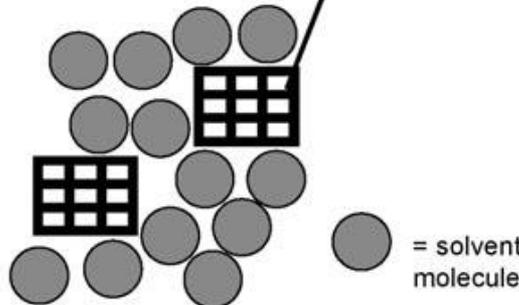
Type 2



【Type-II】

穴がある微粒子や分子と液体の混合

Type 3



【Type-III】

多孔質結晶と液体の混合

※Type-IIやIIIでは溶媒分子が穴より大きいことが必要

N. Giriらによる多孔性液体の合成とその性質

"Liquids with permanent porosity"

N. Giri et al., *Nature*, **527**, 216-220 (2015)

※籠状分子を溶媒に溶かした， Type-II型

液体で多孔質の物質を作るための基本方針

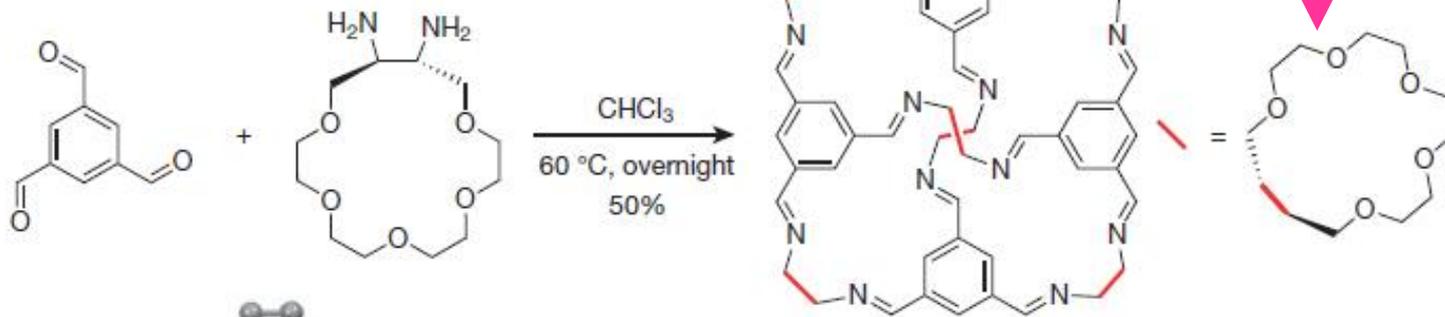
- ・ 籠状などの，内部に空間をもつ分子を使う。
- ・ 溶けやすいように（＝液体になるように）『柔軟な置換基』を周囲につける。
- ・ ただし，『柔軟な置換基』が内部の空間にはまり込んではいけない
 - 鎖状の置換基は望ましくない

N. Giriらの分子設計：

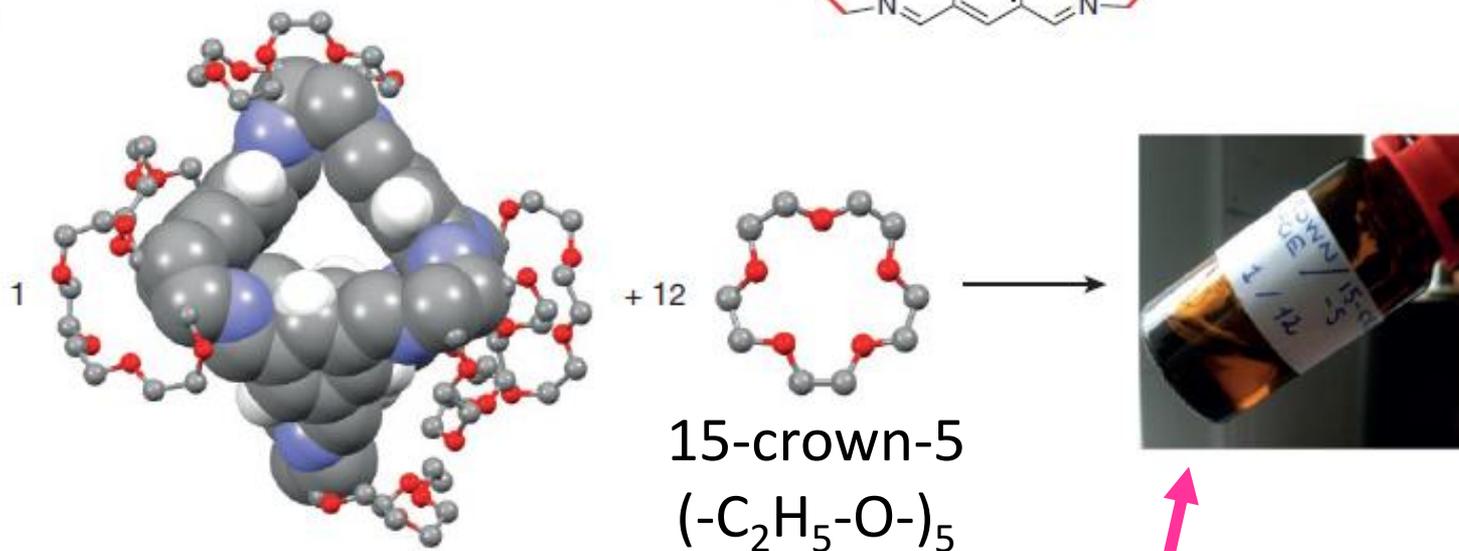
八面体状の籠状分子（そのうち4面が空き）にクラウンエーテルをぶら下げ溶解度を上げる

実際にはこの赤い線の部分すべてがこの分子

a

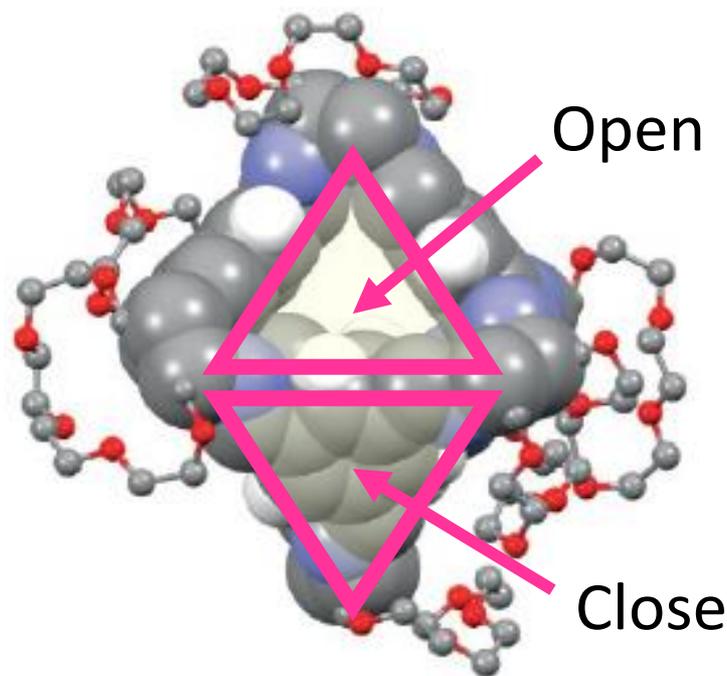


b



液状の15-crown-5と混ぜると，液体に
(籠状分子1つにつき15-crown-5が12分子)

八面体型の8つの面のうち、4つは大きく開いている
(残り4つはベンゼン環が塞いでいる)

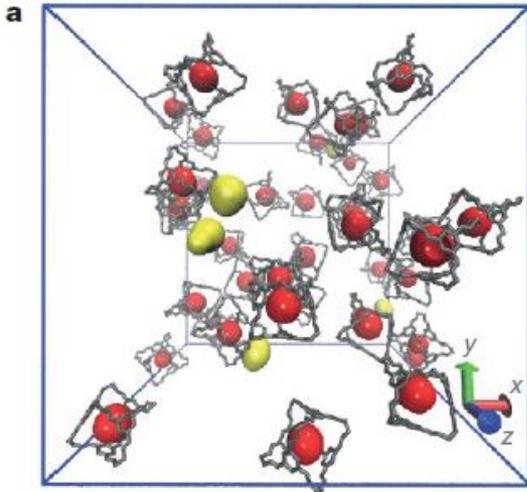


開いた面を通して、物質が内部に侵入可能
ただし、15-crown-5は大きいので内部には入れない。
→ 「穴をもつ液体」として働くことが可能

本当に液体中でも穴は維持されるのか？

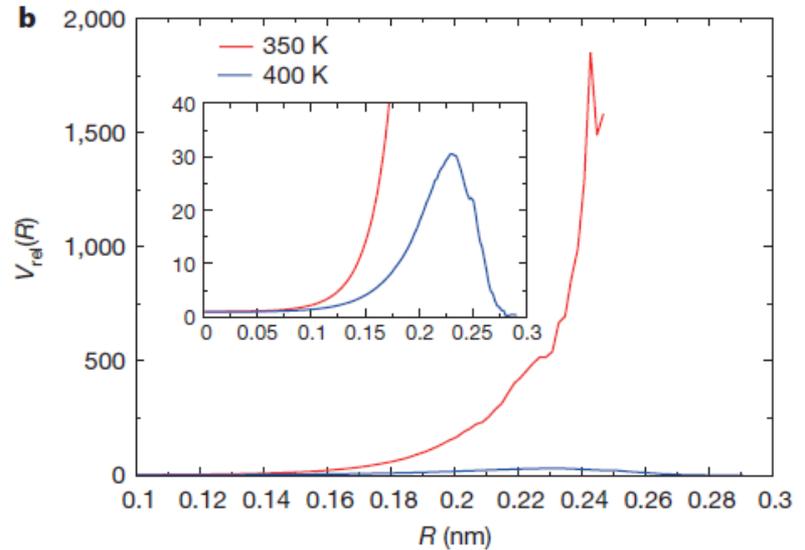
→ まずは分子動力学計算でチェック

※分子動力学計算：原子を単純な「結合で結ばれた反発力をもつ球」として扱い，その動きをシミュレートする．
化学反応をしないような系（単にぶつかり合うだけの系）の運動はそこそこ良く合う．



赤：分子内の空きスペース
（ちゃんと維持される）

黄：分子間の隙間（少し）



計算された
穴のサイズ分布

液体中に「穴」が開いていることは、実験でも確認。

『陽電子消滅分光』

(Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy, PALS)

陽電子（電子の反物質で正の電荷をもっている。加速器や放射性元素を使って発生させられる）を物質に打ち込むと、電子との引力で物質中にトラップされる。

その後、ランダムに電子と衝突し、対消滅を起こして γ 線を発生する。 γ 線を観測することで、衝突までの平均時間がわかる。

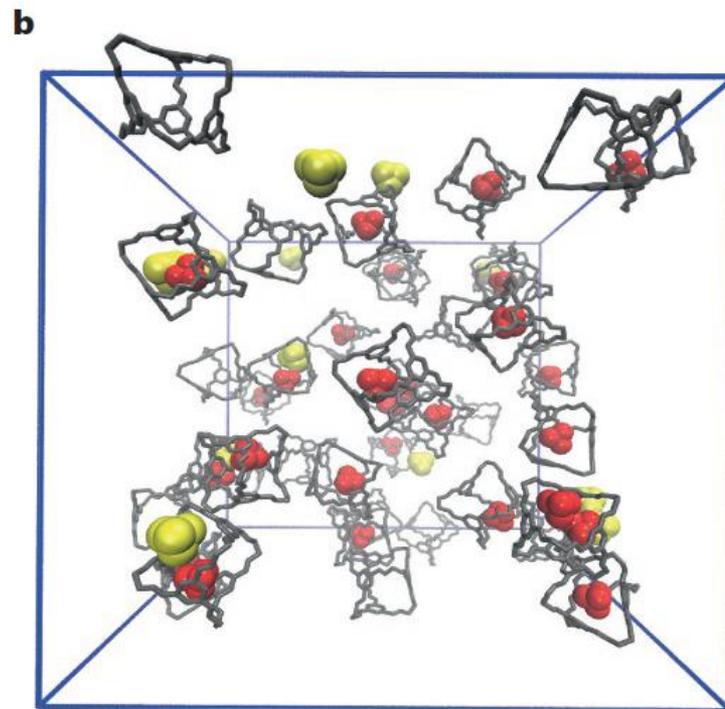
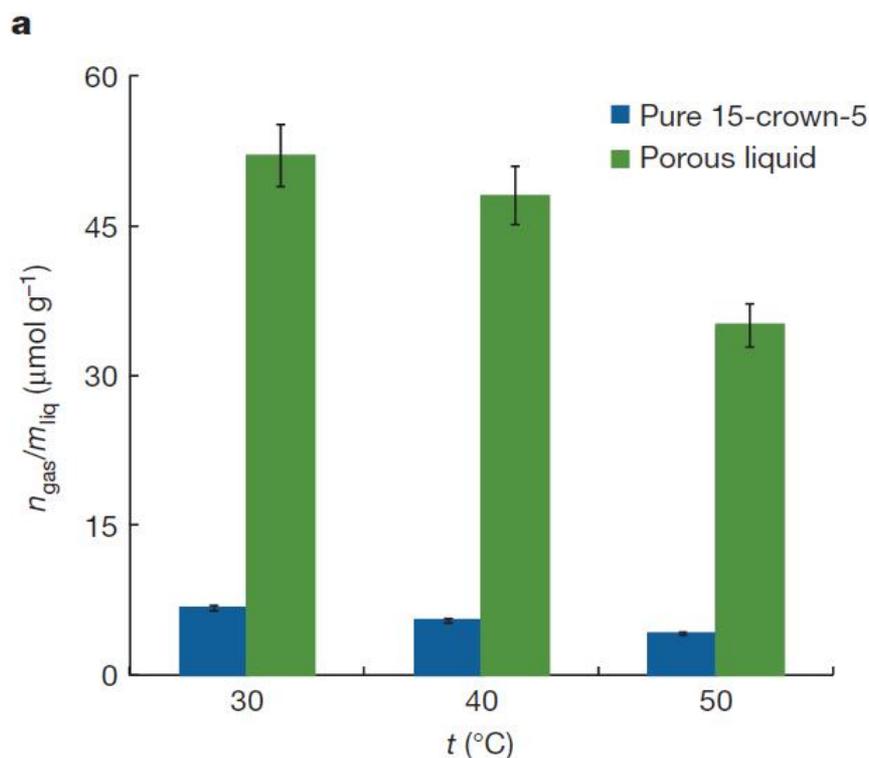
物体中に原子を含まない空隙があると、そこにトラップされた陽電子は衝突相手がいないので寿命が長い。よって陽電子の寿命の測定から、穴のサイズ分布を見積もれる。

（ただし、解析は面倒くさい）

→ 結果は籠状分子単体とほぼ同程度の穴のサイズを示唆

本当に多孔性の物質としての性質を示すのか？

→ メタンの吸着量を実験的に調べる



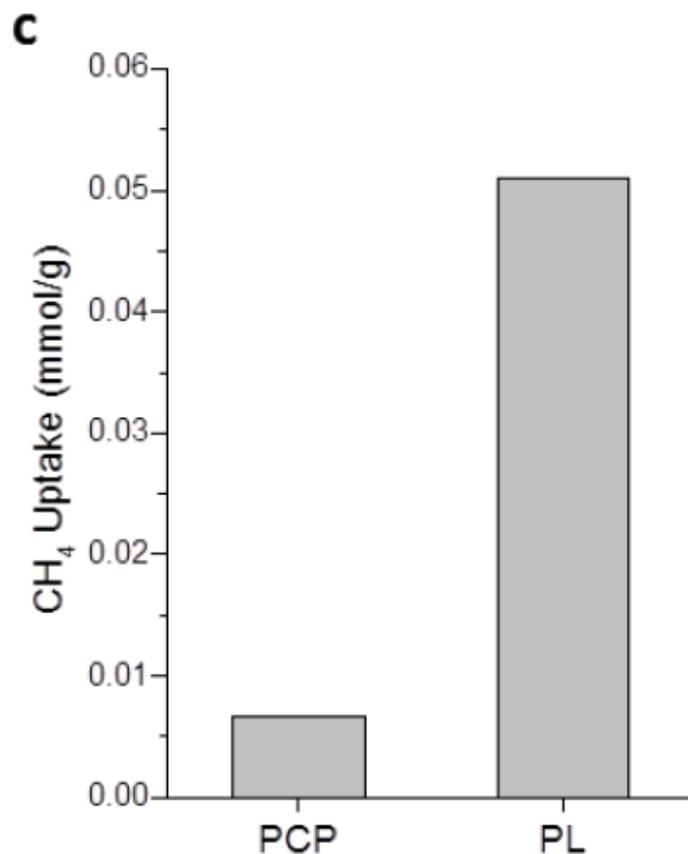
左：ガスの吸着量. **15-crown-5**だけ（青）に比べ，籠状分子を混ぜ込んだ液体は**8倍程度**のメタンが溶け込む.

右：分子動力学計算によるメタン吸蔵シミュレーション. ちゃんと籠状分子内に取り込まれている.

籠状分子を混ぜることで、「液体なのに、ガスを吸着させられる穴をたくさん持つ」というものを実現できた。
しかし、これを工業的に利用しようとすると、合成が大変でコストも高い（クラウンエーテル系は作るの大変）。

そこで著者らは、もっと安い原料から、簡単に大量に合成できる分子へと研究をさらに進めた。

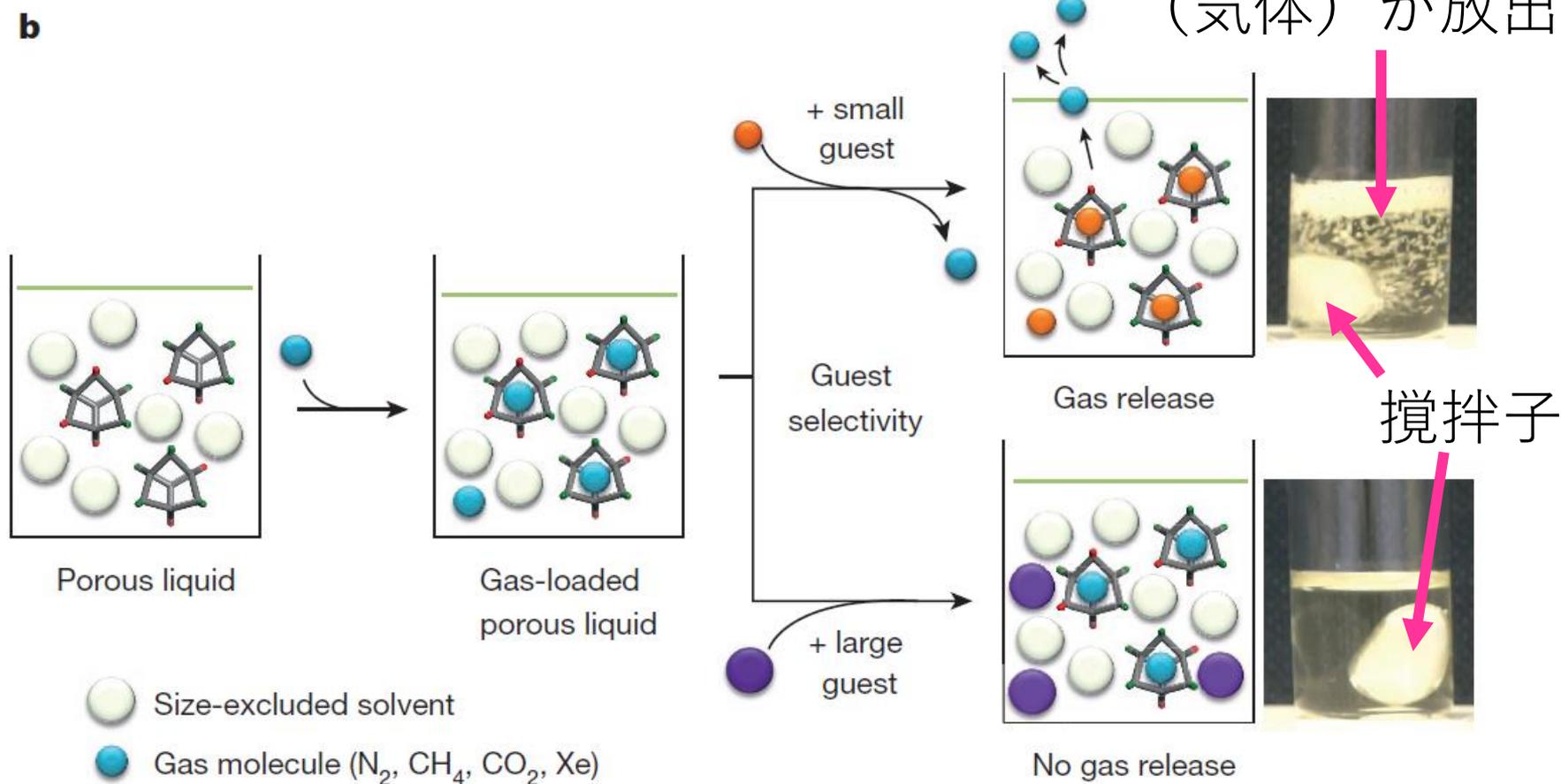
この「安く作れる籠状分子（を溶かした溶媒）」もガスをよく吸着する。



メタンの吸着量. 左：溶媒のみ，右：穴あき分子入り

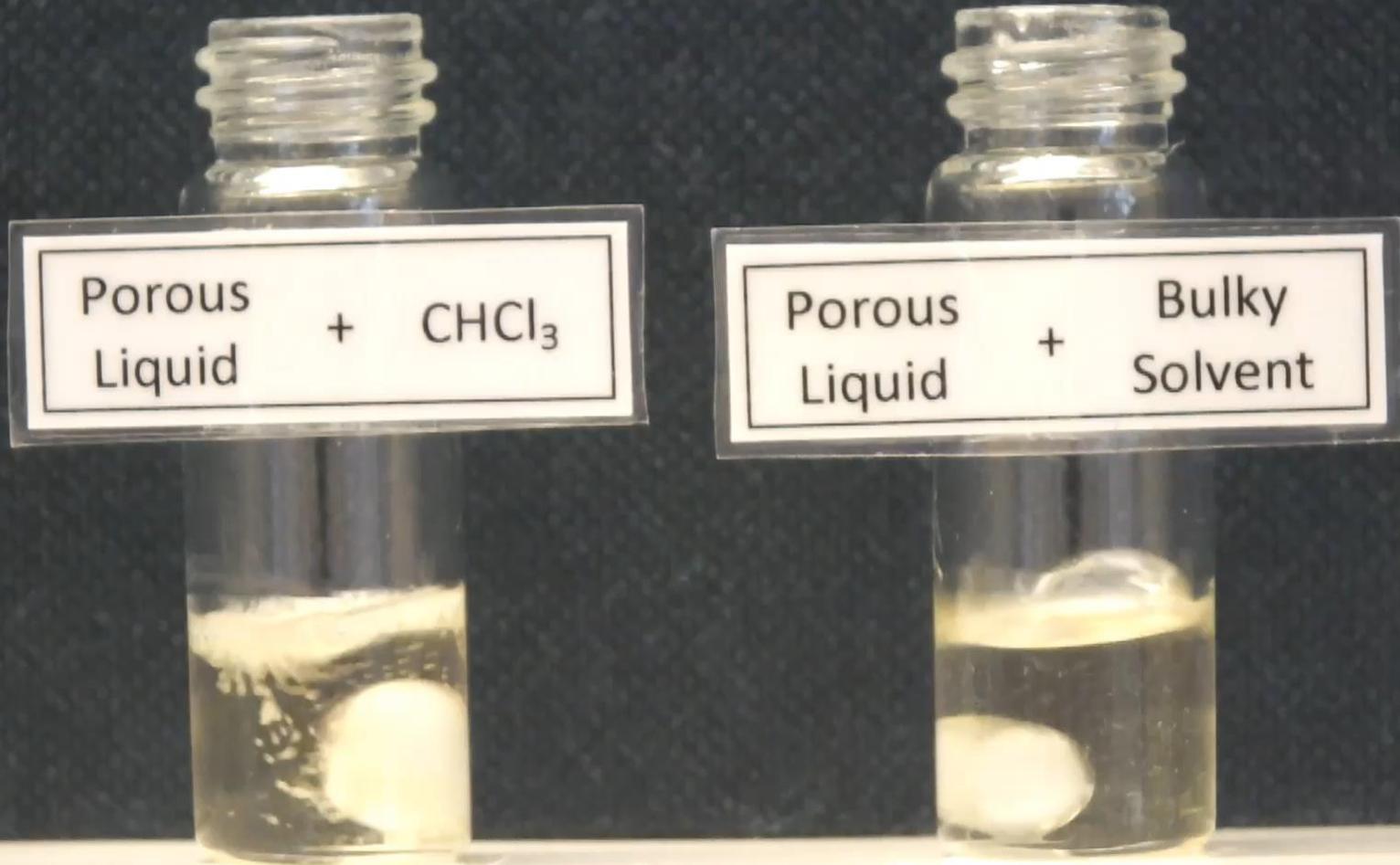
ガスを吸着させておいた多孔性液体に、小さい溶媒分子のクロロホルム (CHCl_3 , 有機物との親和性が高い) を少量加えると、ガスを追い出しながらクロロホルムが籠の中に取り込まれ、大量の気体が発生する。

液体から泡
(気体) が放出



大きい溶媒だと溶けたまま

ガスを吸着させた多孔性溶媒に，小さな溶媒であるクロロホルムを加えると吸着，追い出されたガスが放出される。



このような多孔性液体は，産業における各種の分子やガスなどの吸着・分離などに応用できる可能性を秘めている。

L. Maらによる単一成分の多孔性液体の開発

"Coordination cages as permanently porous ionic liquids"

L. Ma et al., *Nature Chem.*, **12**, 270-275 (2020)

※籠状分子のみで液体な, Type-I型

先ほど紹介した例は、「穴の開いた分子」を少量の溶媒に溶かし液体としたものだった。

次に紹介するのは、穴の開いた分子自体が液体となっている、単一成分で多孔性液体を実現した、という物質である。

(単一、とはいっても塩なので、対イオンは存在するが)

最初にちょっとだけ，イオン液体について紹介．

イオンからできている物質（例えばNaCl）も，温度を上げてやれば，融点以上の温度になって液体になる．特に融点が室温よりも低く，通常の温度（室温～100 °C以下程度）で液体になっているイオンだけからなる物質を，イオン液体と呼ぶ．

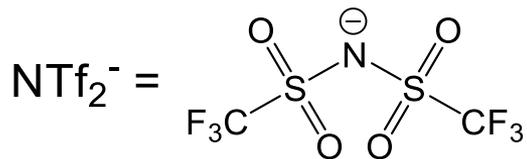
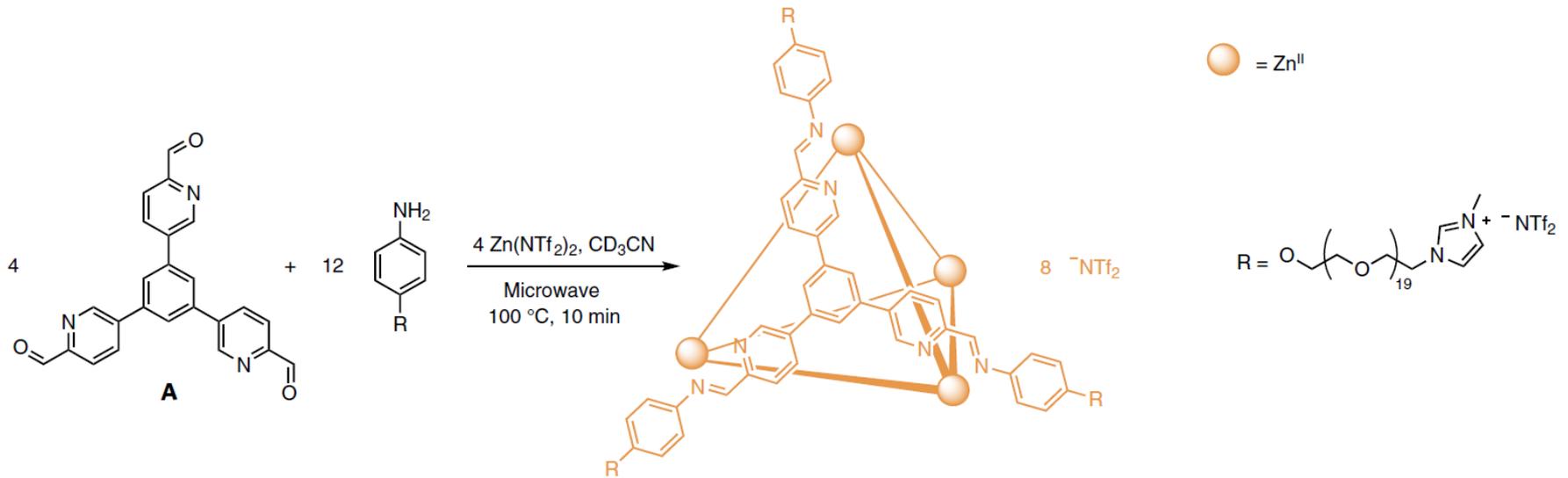
イオン液体は，食塩などと似て蒸気圧が極めて低い（ほとんど蒸発しない）．また，燃えない（燃えにくい）ものが多い．

イオン液体を作るには，低融点を実現するため

- ・ イオン間の引力を弱めるため，イオンになる部位の周囲に大きな置換基を入れ，対イオンを遠ざける．
- ・ フレキシブルな（＝柔軟に形を変えられる）置換基を入れ，結晶化しにくくする．

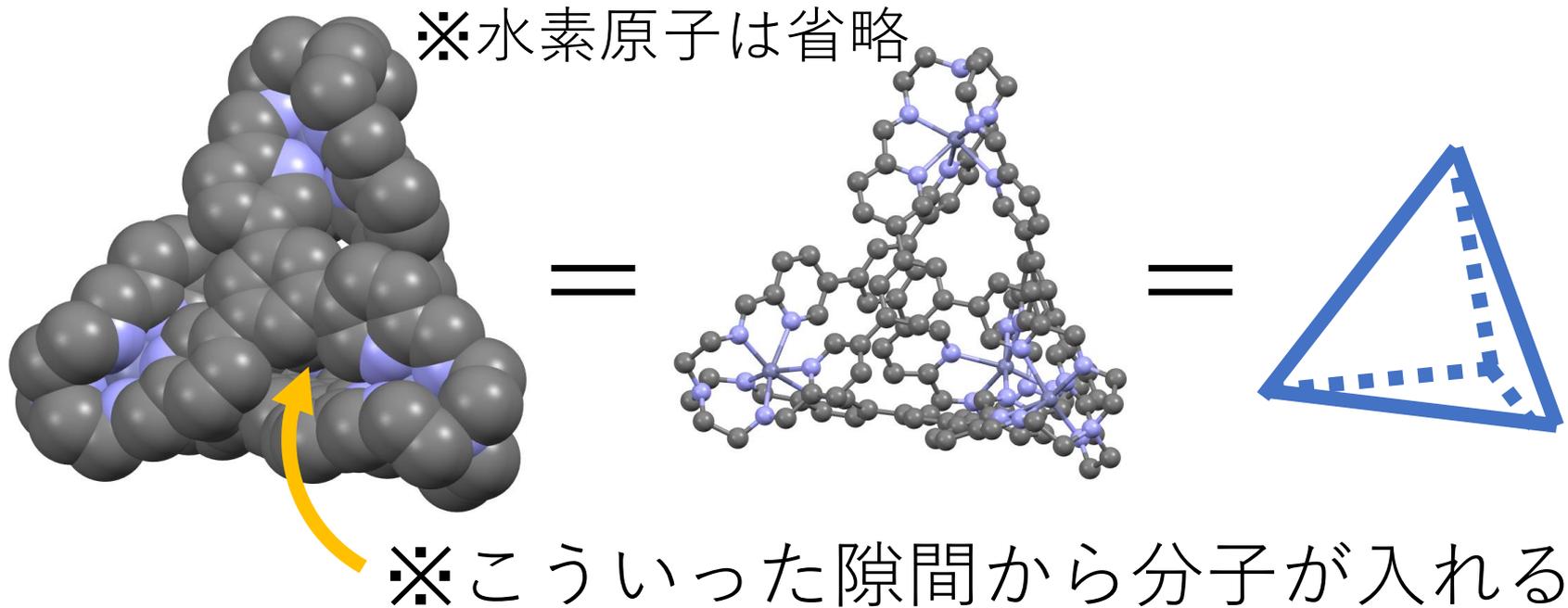
といった物質設計が有効．

著者らは、籠状分子の末端にイオン液体としてよく利用される構造を導入，イオン液体でありながら内部に分子レベルの「穴」をもつ物質を開発した。



※サイズが大きく穴に入らないアニオン

合成したイオン液体がちゃんと多孔質か，先ほどの論文と同様に陽電子消滅分光で確認．その結果， $6.29 \pm 0.08 \text{ \AA}$ と，分子の構造から推定される程度の大きさの空間が確認された．



正四面体で近似すると，内側の体積はだいたい直径が 7 \AA 程度の球と同等．原子の大きさも考えると，PALSから求めた値とほぼ一致．

開発した多孔性イオン液体に，各種アルコールを少量加え，**NMR**を測定。

籠の中に分子が入ると，入った分子は

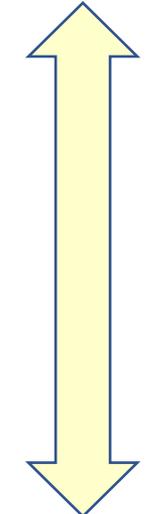
籠状分子で囲まれる → 電子が磁場を遮蔽

となり，**NMR**のピークが低磁場側にシフトする。
(そこから，どの程度の量の分子が籠の内部に入り込んだのかがわかる)

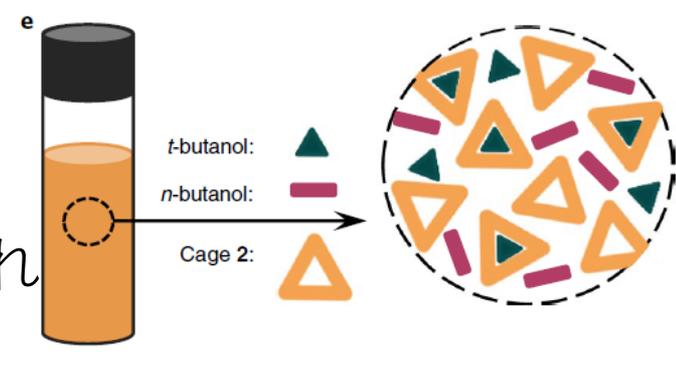
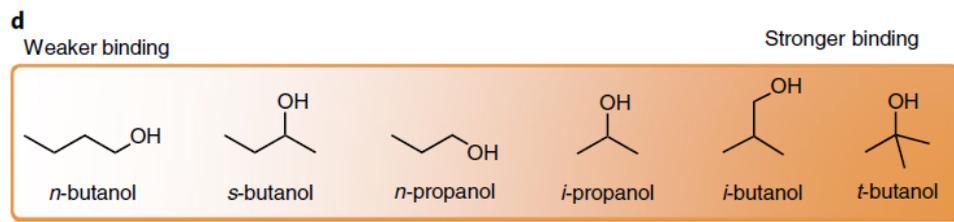
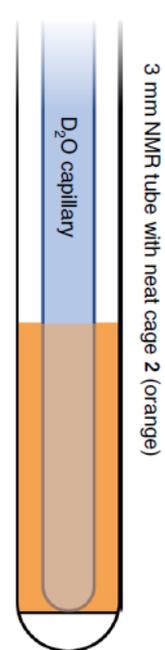
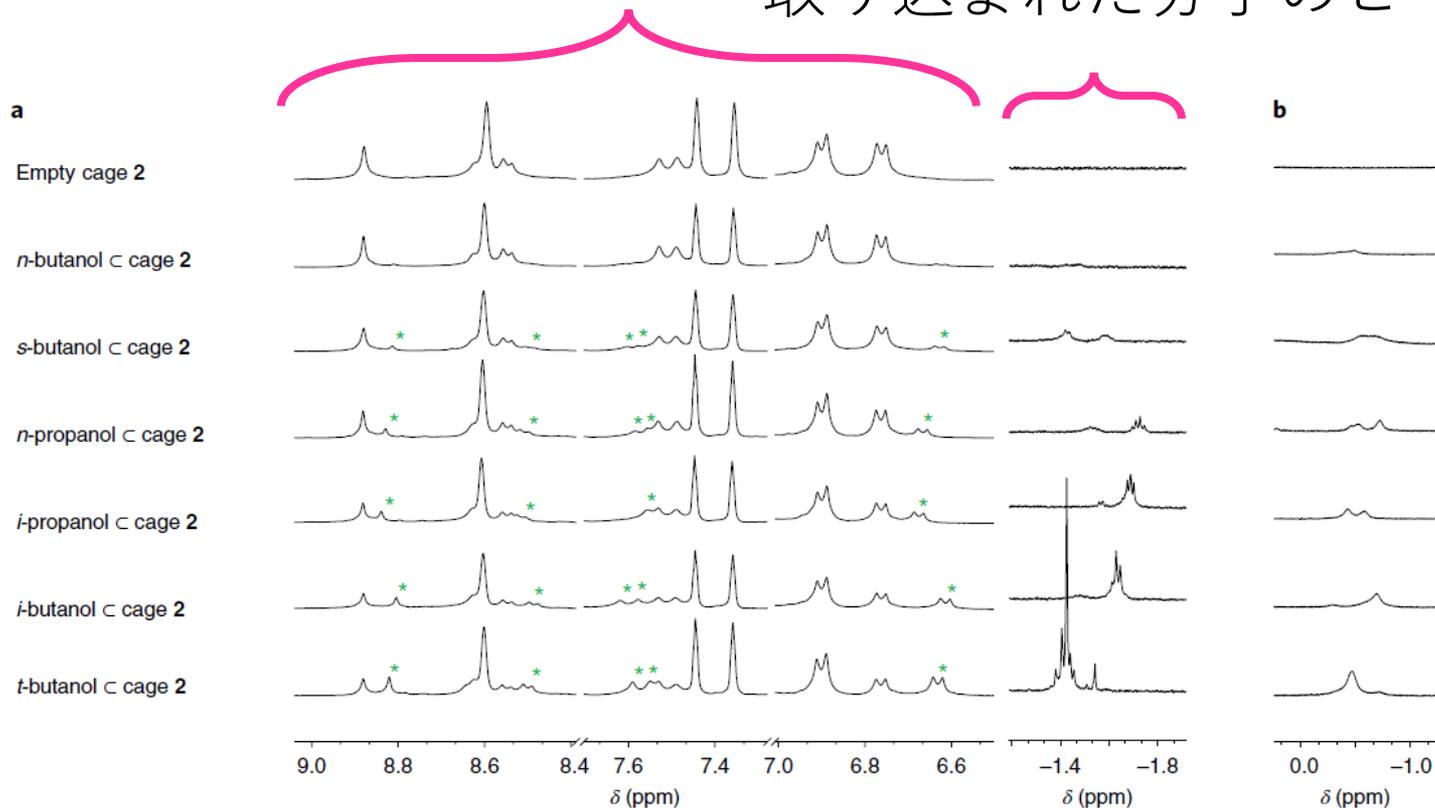
※分子を取り込むと籠部分のピークも少しシフト

取り込まれた分子のピーク

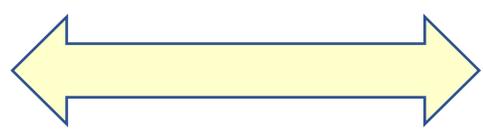
取り込まれにくい



取り込まれやすい

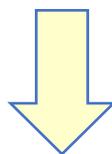


取り込まれにくい



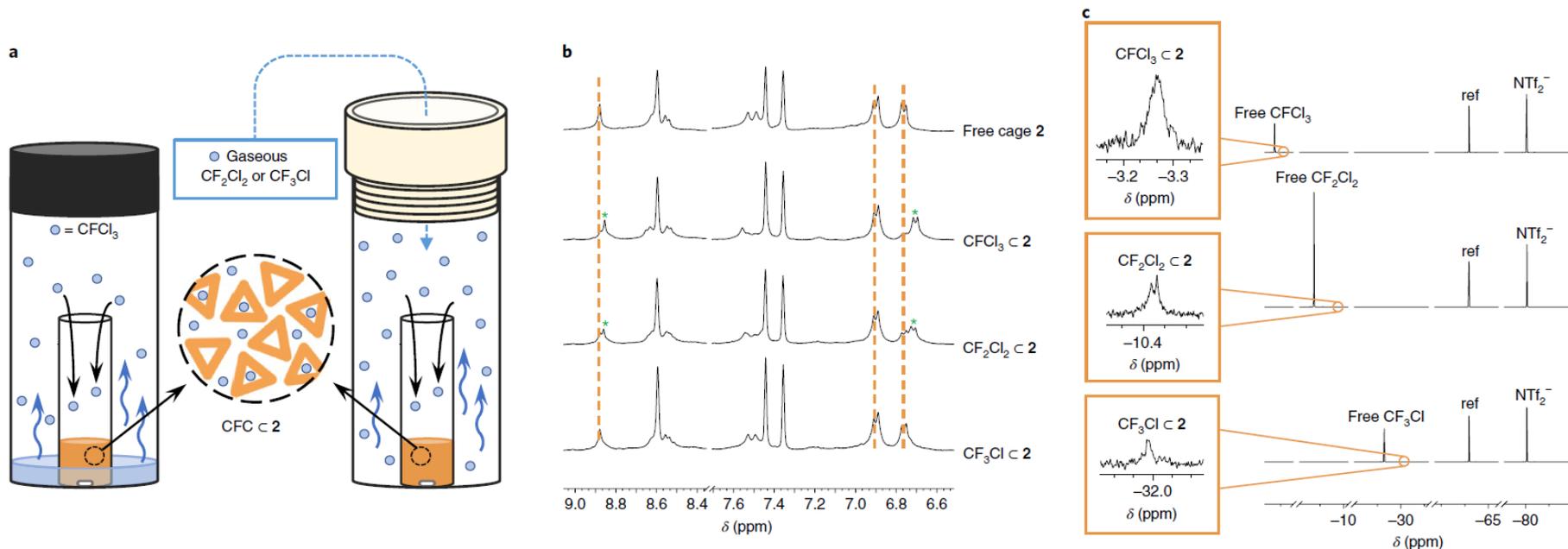
取り込まれやすい

籠の中の形状が正四面体型



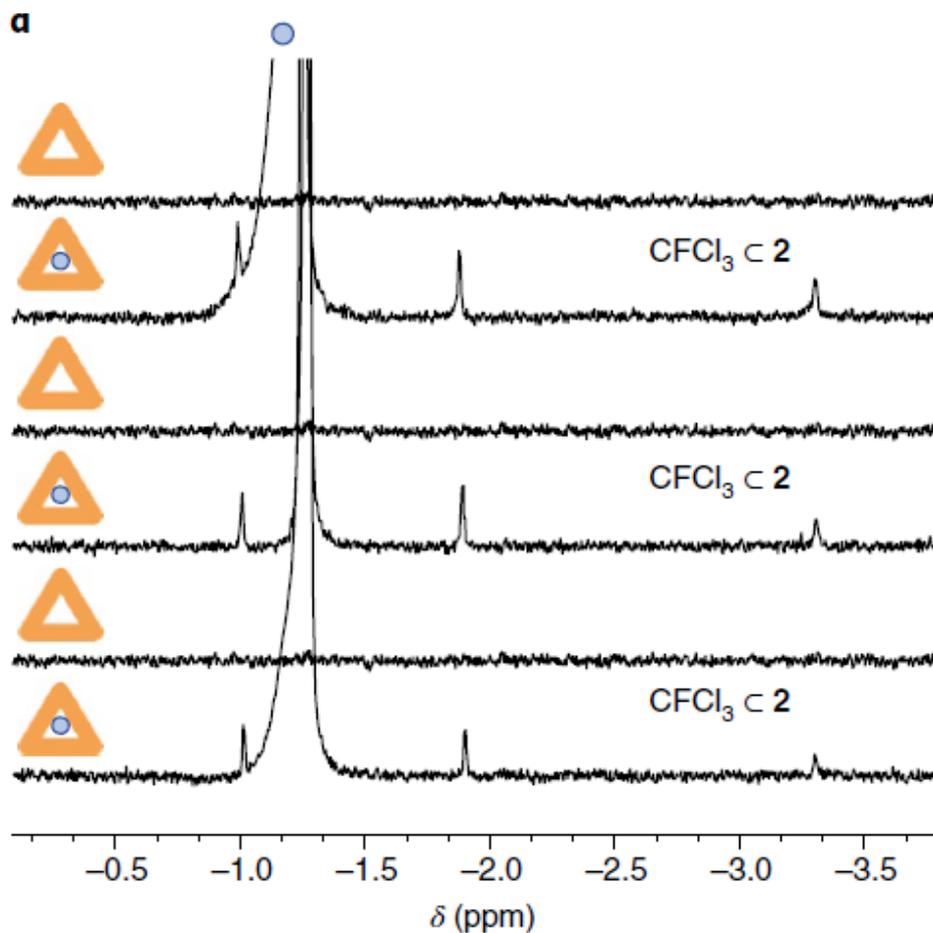
四面体に近い形状の分子 (*t*-BuOHや*i*-PrOH)
のほうが取り込まれやすい

当然，気体の分子も吸着可能



やはり，四面体に近い方が吸着しやすい。
($\text{CFCl}_3 > \text{CF}_2\text{Cl}_2 > \text{CF}_3\text{Cl}$)

- 真空引きすると，吸着した分子のみを放出
(溶液自体はイオン液体なのでほぼ揮発せず)
- 吸着 → 放出 を繰り返すことが可能



まとめ

このように，

- ・ 分子自体が籠状で内部に空間をもつ
- ・ 比較的柔軟な置換基を付け，結晶化を阻害
- ・ その置換基は，内部に入り込むほど小さくない

という設計で分子を作ると，「液体なのに内部に分子サイズの穴が無数にあり，気体や小さな有機分子を吸着することができる」という，多孔性の液体を作ることが可能。

もしかしたら，将来的にはそういった材料が工業的に利用されるようになるかもしれない。