

学位論文題名

Synthesis and evaluation of CO₂ adsorption properties of porous copper complexes with inorganic anion ligands(無機アニオン配位子を含む多孔性銅金属錯体の合成とCO₂吸着特性評価)

学位論文内容の要旨

科学技術の進歩とともに環境問題が大きくとりざたされている。特に温室効果ガスである二酸化炭素 (CO₂) の削減へ向けた取り組みは世界中で精力的に行われており、同時にCO₂をC1炭素資源として再利用する試みも進んでいる。これらの課題を解決するためには高効率（高選択的かつ低エネルギー消費型）なCO₂分離技術の開発が必要とされる。既存のCO₂分離法としてアミン溶液を用いた吸収法や多孔性材料を用いた吸着法が知られているが、これら分離法は高選択的なCO₂分離を可能とする一方で再活性化に多くのエネルギーを要する。本研究では、分離材料として多孔性金属錯体に着目した。多孔性金属錯体は金属イオンと有機架橋配位子から構成される高分子状の金属錯体であり、多様な細孔構造を自由に設計・合成できる。また、既存の多孔性材料に無い構造柔軟性を利用することによって、高選択的分離かつ低エネルギー再活性化が期待できる。

多孔性金属錯体に構造柔軟性とCO₂吸着サイトを付与するため、無機アニオン分子、中でも低い原子分極率と小さなファンデルワールス半径を有するフッ素原子を含んだ無機アニオン分子を用いた。具体的には、無機アニオン分子としてCF₃SO₃⁻アニオン及びPF₆⁻アニオンを、金属イオンとして無機アニオン分子に対する親和性の高いCu(II)イオンを含んだ金属錯体を作製し、その構造と吸着特性について検討した。

有機架橋配位子1,3-bis(4-pyridyl)propane (bpp) で連結された多孔性銅金属錯体[Cu(CF₃SO₃)₂(bpp)₂]_nの多形結晶**1**, **2**を合成した。**1**は1次元鎖構造、**2**は2次元シート構造を形成していた。CF₃SO₃⁻アニオンは銅イオンのアキシャル位に弱く配位していた。**1**はアセトン分子を取り込んだ前駆体**1**→**2**acetoneを脱溶媒処理することによって得られるが、脱溶媒前後で構造が変化することが判明した。**2**も同様に結晶溶媒H₂O分子を含んだ前駆体**2**→H₂Oの脱溶媒処理により得られるが、脱溶媒前後で集積構造の変化は見られなかった。**1**と**2**は異なる構造ダイナミクスを示すことから、それらのガス吸着特性は大きく異なることが予想される。195 KにおけるCO₂吸脱着等温線を測定した結果、いずれも構造

柔軟性に由来したゲートオープン型吸着を示したがその吸着機構は異なっていた。1 は非多孔体→多孔体構造転移を伴ったゲートオープン型吸着を示し、比表面積値 $1,004 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ はゼオライトの最高値を上回った。2 では、比較的強いシート間相互作用による一時的な構造転移を経由した吸着が起きていると考えられる。1, 2は N_2 , O_2 , Ar に対して CO_2 を選択的に吸着したが、選択性の発現要因はそれぞれの構造転移様式に強く依存した。以上の結果から、 CF_3SO_3^- アニオンによる表面修飾により1次元鎖間及びシート間相互作用を弱められること、相互作用の強さは高分子構造の形状で制御できることが明らかとなった。

金属錯体の構造柔軟性の無機アニオンに対する依存性について調べるために、 CF_3SO_3^- アニオンと PF_6^- アニオンが配位した銅金属錯体を合成し、それらの結晶構造と吸着特性を比較した。構造と吸着特性の関連性を調べるため、再結晶化による結晶溶媒を含まない単結晶の作製が可能なウェルナー型単核銅金属錯体 $[\text{Cu}(\text{A})_2(4\text{-methylpyridine})_4]$ ($\text{A} = \text{PF}_6^-$ (4), CF_3SO_3^- (5)) を研究対象とした。単結晶構造解析から、4, 5ともに銅イオンのアキシナル位に弱く配位した無機アニオン配位子をもち、それらの結晶中にはガス分子を取り込むことができる空間がないことが分かった。195 Kにおける CO_2 吸脱着等温線を測定したところ、5 はほとんど CO_2 を吸着しないのに対し4 はゲートオープン型吸着を示した。金属錯体間相互作用を詳しく調べた結果、5 において CF_3SO_3^- アニオンのO原子と4-methylpyridine 配位子との間に弱い水素結合相互作用が形成されており、これが構造転移を伴ったゲートオープン型吸着を抑制する原因となることが示唆された。フッ素原子のみで覆われた PF_6^- アニオンを用いることにより分子間相互作用が弱められ、結果としてゲートオープン型吸着が発現したと結論づけた。

無機アニオン配位子と CO_2 との相互作用について検討するため、結晶溶媒除去後の構造解析が可能な無機アニオン架橋型多孔性銅金属錯体 $\{[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{bpp})_2]\cdot\text{PF}_6\}_n$ (7)を合成した。7 は合成時に結晶溶媒としてアセトン分子を取り込むが、真空加熱処理によるアセトン分子除去後も除去前とほぼ同様の集積構造をとることが単結晶構造解析から明らかとなった。 CO_2 の吸着エンタルピーは $38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ と見積もられ、アミン溶液における吸収エンタルピー ($\sim 100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) やゼオライトにおける吸着エンタルピー ($\sim 50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) よりも低く、既存材料に比べ低エネルギー再活性化が期待できる。結晶構造及び CO_2 吸脱着等温線から得られた結果をもとに考察したところ、無機アニオン分子が CO_2 の吸着サイトとして働いている可能性が示唆された。

以上、高効率 CO_2 吸着分離材料の開発を目指し、無機アニオン配位子で表面修飾された多孔性銅金属錯体を作製し、 CO_2 吸着特性評価を行った。その結果、フッ素原子を有する無機アニオン分子導入により、(1) ゲートオープン型吸着を発現させることができる、(2) CO_2 に対する中程度の強さの吸着サイトとして機能する、という新たな基礎的知見が得られた。今回掲示された研究結果を根幹として、革新的多孔性材料の構築に向けたさらなる発展が期待できる。

学位論文審査の要旨

主査	教授	中村 貴義
副査	教授	小西 克明
副査	准教授	野呂 真一郎
副査	准教授	神谷 裕一

学位論文題名

Synthesis and evaluation of CO₂ adsorption properties of porous copper complexes with inorganic anion ligands

(無機アニオン配位子を含む多孔性銅金属錯体の合成とCO₂吸着特性評価)

科学技術の進歩とともに環境問題が大きくとりざたされている。特に温室効果ガスである二酸化炭素 (CO₂) の削減へ向けた取り組みは世界中で精力的に行われており、同時にCO₂をCI炭素資源として再利用する試みも進んでいる。これらの課題を解決するためには高効率 (高選択的かつ低エネルギー消費型) なCO₂分離技術の開発が必要とされる。既存のCO₂分離法としてアミン溶液を用いた吸収法や多孔性材料を用いた吸着法が知られているが、これら分離法は高選択的なCO₂分離を可能とする一方で再活性化に多くのエネルギーを要する。本研究では、分離材料として多孔性金属錯体に着目した。多孔性金属錯体は金属イオンと有機架橋配位子から構成される高分子状の金属錯体であり、多様な細孔構造を自由に設計・合成できる。また、既存の多孔性材料に無い構造柔軟性を利用することによって、高選択的分離かつ低エネルギー再活性化が期待できる。

多孔性金属錯体に構造柔軟性とCO₂吸着サイトを付与するため、無機アニオン分子、中でも低い原子分極率と小さなファンデルワールス半径を有するフッ素原子を含んだ無機アニオン分子を用いた。具体的には、無機アニオン分子としてCF₃SO₃⁻アニオン及びPF₆⁻アニオンを、金属イオンとして無機アニオン分子に対する親和性の高いCu(II)イオンを含んだ金属錯体を作製し、その構造と吸着特性について検討した。

有機架橋配位子 1,3-bis(4-pyridyl)propane (bpp) で連結された多孔性銅金属錯体 [Cu(CF₃SO₃)₂(bpp)₂]_n の多形結晶 **1**, **2** を合成した。**1** は1次元鎖構造、**2** は2次元シート構造を形成し、CF₃SO₃⁻アニオンは銅イオンのアキシャル位に弱く配位していた。195 KにおけるCO₂吸脱着等温線を測定した結果、いずれも構造柔軟性に由来したゲートオープン型吸着を示したがその吸着機構は異なっていた。**1** は非多孔体-多孔体構造転移を伴ったゲートオープン型吸着を示し、比表面積値 1,004 m²·g⁻¹ はゼオライトの最高値を上回った。**2** では、比較的強いシート間相互作用による一時的な構造転移を経由した吸着が起きていると考えられる。**1**, **2** はN₂, O₂ に対してCO₂ を選択的に吸着したが、選択性の発現要因はそれぞれの構造転移様

式に強く依存した。以上の結果から、 CF_3SO_3^- アニオンによる表面修飾により1次元鎖間及びシート間相互作用を弱められること、相互作用の強さは高分子構造の形状で制御できることが明らかとなった。

金属錯体の構造柔軟性の無機アニオンに対する依存性について調べるために、 CF_3SO_3^- アニオンと PF_6^- アニオンが配位した銅金属錯体を合成し、それらの結晶構造と吸着特性を比較した。構造と吸着特性の関連性を調べるため、再結晶化による結晶溶媒を含まない単結晶の作製が可能なウェルナー型単核銅金属錯体 $[\text{Cu}(\text{A})_2(4\text{-methylpyridine})_4]$ ($\text{A} = \text{PF}_6^-$ (4), CF_3SO_3^- (5)) を研究対象とした。単結晶構造解析から、4, 5ともにアキシャル位に弱く配位した無機アニオン配位子をもち、それらの結晶中にはガス分子を取り込むことができる空間がないことが分かった。195 Kにおける CO_2 吸脱着等温線を測定したところ、5はほとんど CO_2 を吸着しないのに対し4はゲートオープン型吸着を示した。金属錯体間相互作用を詳しく調べた結果、5において CF_3SO_3^- アニオンのO原子と4-methylpyridine配位子との間に弱い水素結合相互作用が形成されており、これが構造転移を伴ったゲートオープン型吸着を抑制する原因となることが示唆された。フッ素原子のみで覆われた PF_6^- アニオンを用いることにより分子間相互作用が弱められ、結果としてゲートオープン型吸着が発現したと結論づけた。

無機アニオン配位子と CO_2 との相互作用について検討するため、結晶溶媒除去後の構造解析が可能な無機アニオン架橋型多孔性銅金属錯体 $\{[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{bpp})_2]\cdot\text{PF}_6\}_n$ (7)を合成した。7は合成時に結晶溶媒としてアセトン分子を取り込むが、真空加熱処理によるアセトン分子除去後も除去前とほぼ同様の集積構造をとることが単結晶構造解析から明らかとなった。 CO_2 の吸着エンタルピーは $38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ と見積もられ、アミン溶液における吸収エンタルピー ($\sim 100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) やゼオライトにおける吸着エンタルピー ($40\sim 50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) よりも低く、既存材料に比べ低エネルギー再活性化が期待できる。結晶構造及び CO_2 吸脱着等温線から得られた結果をもとに考察したところ、無機アニオン分子が CO_2 の吸着サイトとして働いている可能性が示唆された。

以上、高効率 CO_2 吸着分離材料の開発を目指し、無機アニオン配位子で表面修飾された多孔性銅金属錯体を作製し、 CO_2 吸着特性評価を行った。その結果、フッ素原子を有する無機アニオン分子導入により、(1)ゲートオープン型吸着を発現させることができる、(2) CO_2 に対する中程度の強さの吸着サイトとして機能する、という新たな基礎的知見が得られた。今回掲示された研究結果を根幹として、革新的多孔性材料の構築に向けたさらなる発展が期待できる。

審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士(環境科学)の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。