

主論文の要約

論文題目 **Studies on Gas Adsorption Functions of Nanoporous Metal Complexes with Coordinatively Active Metal Sites**
(配位活性な金属サイトを有するナノポーラス金属錯体によるガス吸着機能に関する研究)

氏名 森田 将司

論文内容の要約

自然界において、分子認識は重要な役割を果たしており、有名な例として血液中のヘモグロビンの配位不飽和鉄サイトにおける可逆的な酸素の吸脱着現象がある。分子認識の発現において、配位活性な金属サイトと吸着分子間の相互作用を制御することは重要である。近年、ナノポーラス金属錯体の中でも金属イオンと有機配位子が自己集合することによって形成される金属有機構造体(Metal-Organic Framework: MOF)はその構造多様性と細孔特性から注目を集めている。従来の多孔性材料と異なる特徴の一つとして、相互作用を制御するための鍵となる配位活性な金属サイトをその骨格内に設計できることが挙げられる。これまでに MOF によるガス吸着・分離の研究は数多く報告されているが、大量の単一成分ガスの貯蔵・分離に焦点が当てられており、分子認識現象の更なる理解が不可欠である。

本研究では、配位活性な金属サイトを有する MOF に着目して、ゲスト分子としてメタンチオール(MT)やジメチルスルフィド(DMS)、二酸化炭素(CO₂)を対象に、効率的なガス分離の実現を目指した。MT や DMS 等の有機硫黄分子は、都市ガスに 3 ppm 程度含まれており、次世代の省エネルギーシステムとして期待される燃料電池に対して触媒毒となることから、これらの希薄な有機硫黄成分を効率的に除去する材料や技術の開発は、燃料電池の社会利用を推進する上で、極めて重要な課題である。更に、CO₂ は地球温暖化に影響を及ぼす温室効果ガスの一種で、世界中でその削減が喫緊の重要な課題となっており、CO₂ を選択的に吸着する材料の開発が強く望まれている。本研究の目的は、分離困難成分を除去

可能な MOF を設計して合成し、吸着現象を解明するための技術、評価手法を開発し、分離メカニズムを明らかにすることで、一般に分離困難な成分を分離可能にする材料の開発を行うことである。本論文は 5 章より構成され、各章の概要は以下の通りである。

第 1 章では、MOF の特徴と機能を説明するとともに、配位不飽和な金属サイト(Open Metal Site: OMS)やゲスト導入を可能とする金属サイト(Accessible Metal ion Site: AMS)等の配位活性な金属サイトを有する MOF に関して概説し、それぞれのガス吸着機能について、CO₂ 分子を中心に説明した。次いで硫黄系ガス吸着に関する従来の研究を概観し、現状の課題を整理することで、本研究の目的と位置付けを明確にし、導入とした。

第 2 章では、Cu-OMS を有する MOF による炭化水素ガスからの極微量 MT (100 vol.ppm) の吸着除去について述べた。硫黄原子と相互作用でき、ゲスト分子を取り込むための十分な大きさの細孔を有する MOF として、Cu²⁺と 1,3,5-benzenetricarboxylate (btc)からなり、Cu-OMS を有する HKUST-1 ([Cu₃(btc)₂])に着目した。希薄硫黄分子の吸着現象を評価するための吸着評価系を開発し、従来の吸着材である銀イオン交換 Y 型ゼオライト(Ag-Y zeolite)と比較して、HKUST-1 が 2.8 倍もの吸着量を示すことを明らかにした。吸着破過後、MT の二量体であるジメチルジスルフィド(DMDS)のみが検出され、X 線光電子分光法(XPS)やラマン分光測定により、MT の吸着メカニズムを検証した。その結果、Cu-OMS が吸着量に重量な役割を果たし、HKUST-1 骨格中の Cu²⁺から Cu⁺への還元を伴う DMDS への酸化的二量化型の吸着メカニズムを解明した。

第 3 章では、難吸着性成分である DMS に対して、MOF の OMS 有無の効果を検証し、DMS 吸着状態をその場観察した結果について述べた。OMS を有する MOF として HKUST-1、OMS を持たない MOF として Cu-JAST-1 ([Cu₂(bdc)₂(dabco)], bdc: 1,4-benzenedicarboxylate, dabco: 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane) を用いて、DMS の吸着特性評価を行った。その結果、Cu-JAST-1 や Ag-Y zeolite と比較して、HKUST-1 がそれぞれ 7.7 倍及び 2.4 倍もの高い硫黄吸着量を示し、Cu-OMS が DMS 吸着においても効果的であることが分かった。加熱脱離後においても、HKUST-1 は炭化水素ガスから DMS (1.0 vol.%)を吸着除去可能であり、サイクル特性に問題がないことを明らかにした。吸着メカニズム解明のため、吸着下での単結晶 X 線構造解析とラマン分光測定を駆使することで、DMS 吸着状態の可視化に成功し、Cu-OMS に DMS が選択的に吸着されていることを明らかにした。更に、都市ガスでごく僅かに含まれる水分共存下でも、模擬実ガスから DMS を選択的に吸着除去できることをラマン分光測定での経時測定により明らかにし、実用ガス条件においても Cu-OMS が有効であることを実証した。

第 4 章では、遷移金属錯体への CO₂ 挿入反応の付与によって、MOF の CO₂ 分子認識能が向上した結果について述べた。Cu ポルフィリン錯体(Cu-TCPP, Cu(II) tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin) を骨格に有する PCN-222(Cu) ([Zr₆O₈(H₂O)₈(Cu-TCPP)₂])に対して、ポストシンセシス処理としてイソニコチン酸(INA)を反応させることで、PCN-222(Cu)-INA を合成した。本反応では、Cu-TCPP の Cu-OMS

に INA が配位することで、Cu-AMS が形成され、CO₂ 挿入反応を伴う分子認識サイトとして機能することを期待した。MOF の多くはマイクロ孔領域の細孔を有しており、空間自由度の観点で AMS の構造設計が制限されるため、メソ孔を有する PCN-222(Cu) を前駆体とした(細孔径 3.7 nm)。粉末 X 線回折測定や窒素吸着測定、元素分析(CHN)の結果から、Cu-OMS への INA の配位によって Cu-AMS が形成されたことを示した。298 K における各種のガス吸着特性を評価した結果、窒素や酸素に対して、いずれも同程度の吸着量を示したのに対して、PCN-222(Cu)-INA は PCN-222(Cu) の 1.5 倍もの CO₂ 吸着量を示し、効率的に CO₂ を吸着可能であることを明らかにした。更に、PCN-222(Cu)-INA の CO₂ 吸着メカニズムを解明するため、吸着下での赤外分光測定(IR)及び DFT 計算を行った。194.7 K にて CO₂ 雰囲気下での IR 測定を行った結果(17–1200 Pa)、CO₂ の逆対称振動振動由来のピーク位置や形状から、細孔内において 2 種類の吸着状態が存在することが分かり、真空脱気後 CO₂ 由来のピークは消失し、CO₂ の可逆的固定化を示した。より詳細な CO₂ 吸着状態を検証するため、Cu ポルフィリンに INA が配位した初期状態 A に対し、i) Cu ポルフィリンのアキシャル位 (状態 B)、ii) Cu-INA 間の Cu–N 結合 (状態 C)、iii) Cu ポルフィリンのアキシャル位 (2 分子、状態 D) にそれぞれ CO₂ を配置し、安定化構造及びエネルギーを決定した。その結果、CO₂ 挿入構造が安定であることが分かり、Cu-AMS が挿入反応サイトとして機能することを見出した。実測の IR スペクトルと各状態 B–D に対して振動解析計算によって得られた IR スペクトルを比較すると、157 Pa (Cu²⁺あたり CO₂ 1 分子吸着)における CO₂ 由来のピーク(2337 cm⁻¹)は状態 B に対応し、次いで 555 Pa 以上における CO₂ 由来のピーク(2338, 2333 cm⁻¹)はブロードであり、これは Cu ポルフィリンのアキシャル位への CO₂ 2 分子配位に起因し、状態 D の形成を示した。これらの結果から、Cu–N 結合への CO₂ 挿入反応を伴う吸着メカニズムにより、CO₂ 分子認識能が向上したことを明らかにした。

第 5 章は結論であり、本研究により明らかとなった事実を総括した。本研究では、Cu-OMS を有する MOF が炭化水素ガスからの希薄有機硫黄分子の選択的吸着に有効であることを実証した。極微量濃度の硫黄成分の吸着現象を評価するための吸着評価系や技術手法を確立し、MT や DMS の吸着メカニズムを解明し、硫黄種によってその吸着メカニズムが異なることを突き止めた。更に、ポストシンセシス処理によって形成した Cu-AMS が可逆的な CO₂ 挿入反応サイトとして機能し、MOF の分子認識能を向上させることに成功した。以上の成果は、有機硫黄分子や CO₂ に対する配位活性な金属サイトを有する MOF の有効性を示すだけでなく、フレームワークとゲスト分子間の相互作用を制御するための設計に対しても学術的に重要な知見を与えており、また、将来の実用化を想定する上でも工業・環境の面で有用な知見となり、基盤となるものである。