

# 研究報告書

## 「フェイク分子」法による多孔性金属錯体空間の超精密ポテンシャル制御とオンデマンド二酸化炭素分離機能発現」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成23年10月～平成27年3月

研究者: 野呂 真一郎

### 1. 研究のねらい

二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)は最も影響度が大きな地球温暖化ガスであり、また骨格中に未利用炭素を含んでいるため、高効率 CO<sub>2</sub> 分離回収技術の開発は環境・資源問題の観点から早急に取り組むべき課題である。我々は、様々な条件下において既存吸着分離材料であるゼオライトと比較して低エネルギーコスト・高選択的かつ大量に CO<sub>2</sub> を分離することができる“オンデマンドな完全 CO<sub>2</sub> 吸着分離”を実現するため、極めて高い構造設計性・柔軟性を有する多孔性金属錯体による吸着分離材料の創製を行った。先行研究では、分極・柔軟性構造をもつ多孔性金属錯体の作成と CO<sub>2</sub> 吸着特性制御に成功している。本研究では、分子表面固溶に基づく「フェイク分子」法により、従来の分子合成技術では構築不可能な“仮想分子”を構築し、CO<sub>2</sub> 吸着ポテンシャル場を“超精密”に創出することで、排ガス中からの CO<sub>2</sub> 分離・バイオガス精製・水蒸気改質由来水素の精製などオンデマンド CO<sub>2</sub> 分離機能発現を目指した。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

高速 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分離を目指したアニオン表面固溶型多孔性金属錯体 [Cu(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2-x</sub>(4,4'-bpy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (Cu-x (x = 2, 1.5, 1, 0.5, 0), 4,4'-bpy = 4,4'-bipyridine) の合成を行った。二種類のアニオンを含む Cu-x はアニオンが表面固溶した二次元構造を形成した。吸着時間 1 分における CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分離特性を評価したところ、すべての Cu-x の中で Cu-1.5 が最も高い CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 選択率 120 を示し、「フェイク分子」法による CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合ガスの高速分離が可能な多孔性金属錯体の創製に成功した。

また、表面固溶による実用的な分離材料開発へ向けた新規多孔性金属錯体の合成にとりくんだ。ユビキタス・低毒性金属である軽金属(マグネシウム、カルシウム)を含む多孔性軽金属錯体の新規合成法として電荷分離構造を有する中性配位子 4,4'-bipyridine-*N,N'*-dioxide (bpdo) の利用を提案し、これまでほとんど例のない中性配位子で架橋された多孔性軽金属錯体 [Mg<sub>2</sub>(1,4-bdc)<sub>2</sub>(bpdo)]<sub>n</sub> および [Ca(1,4-bdc)(bpdo)]<sub>n</sub> (1,4-bdc = 1,4-benzenedicarboxylate) を合理的に合成することに成功するとともに、実用的な CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分離特性を示すことを実証した。本手法を用いることにより、表面固溶可能な多孔性軽金属錯体の開発研究が加速されることが予想される。別の物質系として、中性分子のピリジンおよびその誘導体が表面固溶可能な二次元多孔性亜鉛錯体 [Zn<sub>3</sub>(dicarboxylate)<sub>3</sub>(pyridine derivative)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> を合成し、その結晶構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにした。得られた六種類の多孔性亜鉛錯体はすべて同型のピリジン誘導体配位子が単座配位した二次元構造を形成していた。中性分子表面固溶は中性分子の混合に加えて中性分子の部分的脱離も

可能となることから、アニオン分子表面固溶よりもさらに多様なフェイク分子の創製が期待できる。

## (2) 詳細

### 研究テーマ A「アニオン表面固溶型多孔性金属錯体の合成と高速 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分離」

アニオン分子が表面固溶状態をとる新規二次元多孔性銅錯体 [Cu(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2-x</sub>(4,4'-bpy)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (Cu-x (x = 2, 1.5, 1, 0.5, 0)) を合成した。単結晶構造解析から、Cu-2 は銅イオンが 4,4'-bpy 配位子によって連結された二次元シート構造をとり、CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> アニオンは銅のアキシャル位に単座配位していることが分かった(図1)。二種類のアニオンを含む Cu-0.5, Cu-1, Cu-1.5 についても、各種測定からアニオンが表面固溶した同様の二次元構造をとっていることを確認した。低温における N<sub>2</sub> および CO<sub>2</sub> 吸着測定を行ったところ、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> アニオン量の増加に伴い細孔サイズの拡張および構造柔軟性の増加が見られ、二次元骨格表面に形成されたフェイクアニオン分子による細孔特性の制御に成功した。次に、室温における CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分離特性を調べ、CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>=40:60 混合ガスの吸着平衡状態においてすべての銅錯体が高い CO<sub>2</sub> 選択性を示すことを確認した。さらに、吸着時間1分における CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分離特性を評価したところ、Cu-1.5 が最も高い CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 選択率 120 を示した(図2)。この値は吸着平衡状態において高い CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 選択率を示すゼオライト NaY の値 1 を大幅に上回り、「フェイク分子」法による CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合ガスの高速分離が可能な多孔性金属錯体の創製に成功した(研究成果リスト(3)-2 参照)。

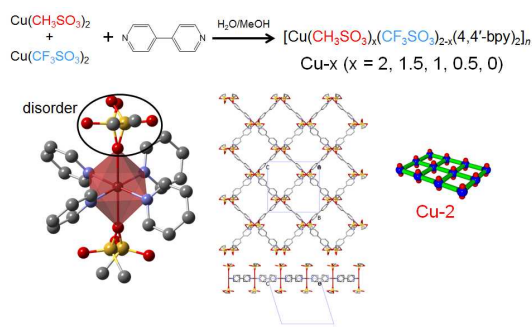


図 1. アニオン表面固溶型多孔性銅錯体の合成と Cu-2 の結晶構造。

	Cu-2	Cu-1.5	Cu-1	Cu-0.5	Cu-0	活性炭	NaY
CO <sub>2</sub> 吸着量 (平衡状態) (cm <sup>3</sup> (STP) g <sup>-1</sup> )	32	30	43	53	54	110	157
CH <sub>4</sub> 吸着量 (平衡状態) (cm <sup>3</sup> (STP) g <sup>-1</sup> )	0.90	1.8	3.0	0.81	3.3	45	~0
CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> 選択率 (平衡状態)	55	26	23	105	26	4	∞
CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> 選択率 (ガス導入後1分)	27	120	8	17	9		1 <sup>a</sup>
CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> 選択率 (ガス導入後10分)	12	14	17	21	19		
CO <sub>2</sub> 充填率 (ガス導入後1分)	70	93	75	76	80		23 <sup>a</sup>
CO <sub>2</sub> 充填率 (ガス導入後10分)	76	96	94	90	98		<sup>a</sup> ガス導入後2分

図 2. アニオン表面固溶型多孔性銅錯体の 283K、CO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>=40:60、導入圧力 1,000kPa における分離特性。

### 研究テーマ B「表面固溶による実用的な分離材料開発へ向けた新規多孔性金属錯体の合成」

上記の銅錯体は、世界で3番目に多く消費される金属である銅を、また腐食性の強いフッ化水素が発生する可能性のある含フッ素アニオンを含んでいる。そこで表面固溶による実用的な分離材料創製へ向けた新規多孔性金属錯体の開発を行った。

銅に代わってユビキタス・低毒性金属である軽金属(マグネシウム、カルシウム)を含む多孔性軽金属錯体の新規合成法を開発した(研究成果リスト(1)-1, (3)-1 参照)。電荷分離構造を有する中性配位子 bpdo を用いることにより、これまでほとんど例のない中性配位子で架橋された多孔性軽金属錯体 [Mg<sub>2</sub>(1,4-bdc)<sub>2</sub>(bpdo)]<sub>n</sub> および [Ca(1,4-bdc)(bpdo)]<sub>n</sub> を合理的に合成することに成功した(図3)。得られた多孔性軽金属錯体の一次元細孔はゲスト分子を完

全に取り除いた後も安定に維持され、実用的な CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分離特性を示すことが明らかとなった。本手法を用いることにより、表面固溶可能な多孔性軽金属錯体の開発研究が加速されることが予想される。

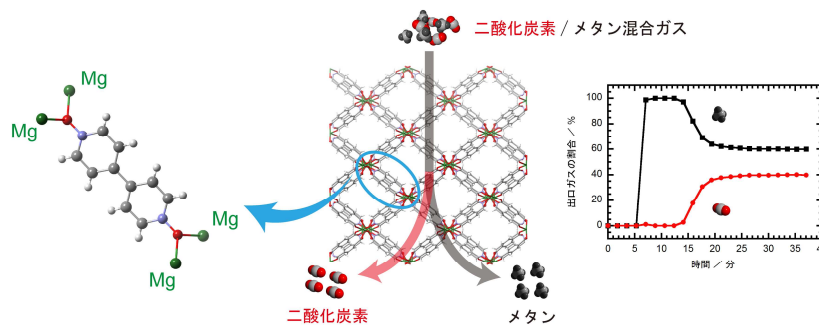


図3. 多孔性軽金属錯体  $[Mg_2(1,4-bdc)_2(bpdo)]_n$  の細孔構造とガス分離特性。

中性分子のピリジンおよびその誘導体が表面固溶可能な二次元多孔性亜鉛錯体  $[Zn_3(dicarboxylate)_3(pyridine\ derivative)_2]_n$  (dicarboxylate = 1,4-bdc or 1,4-cyclohexanedicarboxylate; pyridine derivative = pyridine, 4-methylpyridine, 4-phenylpyridine, or 3-phenylpyridine) を合成し、その結晶構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにした。得られた六種類の多孔性亜鉛錯体はすべて同型構造をとり、亜鉛三核クラスター間が dicarboxylate 配位子により架橋された二次元シートの間からピリジン誘導体配位子が単座配位していた。上記のアニオン分子表面固溶と比べて、中性分子表面固溶は中性分子の混合に加えて中性分子の部分的脱離も可能となることから、アニオン分子表面固溶よりもさらに多様なフェイク分子の創製が期待できる。

### 3. 今後の展開

分子表面固溶に基づく「フェイク分子」法により、従来の分子合成技術では構築不可能な“仮想分子”を簡便に作り出すことによって、高性能二酸化炭素分離材料を創成することができた。今後はより多様な分子表面固溶による分離性能の改良を行うとともに、「フェイク分子」法の他の材料系やガス分離への適用を試み、5年後をめどに現在の分離プロセスに代わる省エネ型ガス精製プロセスの実現を目指したい。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

(研究者)

本研究の目的は、分子表面固溶に基づく「フェイク分子」法により多孔性金属錯体の吸着ポテンシャルを超高精度に制御しオンデマンド二酸化炭素分離機能を発現させることであった。3年半の研究期間内に、(1)分子表面固溶による超高速二酸化炭素分離材料の創成、(2)表面固溶による実用的な分離材料開発へ向けた新規多孔性金属錯体の合成、(3)高選択的アルカン吸着材料の開発、に成功した。(1)により当初の目的をおおよそ達成でき、(2)(3)により他の材料・混合ガス系への展開も進めることができた。吸着分離メカニズムについてもう少し詳細な検討が必要であったが、それは今後の課題とする。残りの期間で、得られた成果の

アウトプットをできるだけ早急に行いたい。研究実施体制及び研究費執行状況についても特に問題はなかったと思われる。本研究で提案した分子表面固溶に基づく「フェイク分子」法により、簡便に吸着特性を自在制御できることから、今後現在の非省エネ型分離プロセス、蒸留に代わる省エネ型分離プロセスへの適用を目指したい。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

Metal Open Framework を利用して、様々な条件下で既存吸着分離材料であるゼオライトと比較して、低エネルギーコスト・高選択的かつ大量に CO<sub>2</sub> を分離することができる“オンデマンドな完全 CO<sub>2</sub> 吸着分離の実現を目指した研究。そのために、高い構造設計性・柔軟性を有する多孔性金属錯体による吸着分離材料の創製を行った。本研究では、分子表面固溶に基づく「フェイク分子」法により、従来の分子合成技術では構築不可能な“仮想分子”を構築し、CO<sub>2</sub> 吸着ポテンシャル場を“超精密”に創出することで、排ガス中からの CO<sub>2</sub> 分離・バイオガス精製・水蒸気改質由来水素の精製などオンデマンド CO<sub>2</sub> 分離機能発現を目指し、ほぼその目的を達成したと評価される。今後、研究者の方針である、現在の非省エネ型分離プロセス、蒸留に代わる省エネ型分離プロセスへの適用を目指して、思い切った挑戦に期待したい。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. Shin-ichiro Noro, Junya Mizutani, Yuh Hijikata, Ryotaro Matsuda, Hiroshi Sato, Susumu Kitagawa, Kunihisa Sugimoto, Yasutaka Inubushi, Kazuya Kubo, and Takayoshi Nakamura, “Porous coordination polymers with ubiquitous and biocompatible metals and a neutral bridging ligand” *Nature Commun.* 2015, 6, 5851.
2. Shin-ichiro Noro, Katsuo Fukuhara, Kunihisa Sugimoto, Yuh Hijikata, Kazuya Kubo, and Takayoshi Nakamura, “Anion-dependent host-guest properties of porous assemblies of co-ordination complexes (PACs), [Cu(A)<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>] (A = PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>; py = pyridine), based on Werner-type copper(II) compound in the solid state” *Dalton Trans.* 2013, 42, 11100–11110.
3. Shin-ichiro Noro, “Host Materials Based on Metal Complexes with New Combination of Building Blocks” *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.* 2013, 61, 38–45.
4. Shin-ichiro Noro, Katsuo Fukuhara, Yuh Hijikata, Kazuya Kubo, and Takayoshi Nakamura, “Rational Synthesis of a Porous Cu(II) Coordination Polymer Bridged by Weak Lewis-base Inorganic Monoanions Using an Anion-mixing Method” *Inorg. Chem.* 2013, 52, 5630–5632.
5. Shin-ichiro Noro, Yuh Hijikata, Munehiro Inukai, Tomohiro Fukushima, Satoshi Horike, Masakazu Higuchi, Susumu Kitagawa, Tomoyuki Akutagawa, and Takayoshi Nakamura, “Highly Selective CO<sub>2</sub> Adsorption Accompanied with Low-Energy Regeneration in a Two-Dimensional Cu(II) Porous Coordination Polymer with Inorganic Fluorinated PF<sub>6</sub><sup>-</sup>

Anions”, Inorg. Chem. 2013, 52, 280–295.

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 2015年1月、JST及び北海道大学からプレスリリース「安価で生物に優しい軽金属イオンと新しい“相棒”を組み合わせる多孔性軽金属錯体合成法を発見」

2. 2012年9月、錯体化学会 平成24年度錯体化学研究奨励賞、“構築部品の新たな組合せから生まれた金属錯体ホスト材料の開発”

3. 2012年7月、iCeMS-ERATO Symposium: New Dimensions of Functional Coordination Frameworks、“Synthesis and characterization of porous copper(II) coordination compounds with inorganic fluorinated anions”