

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 26 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550068

研究課題名(和文)電荷分離型中性配位子を利用した多孔性軽金属錯体の構造多様化

研究課題名(英文)Structural diversification of porous light metal complexes using charge-separated neutral ligands

研究代表者

野呂 真一郎(Noro, Shin-ichiro)

北海道大学・電子科学研究所・准教授

研究者番号：70373347

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,400,000円

研究成果の概要(和文)：これまで不活性な電子・磁気・光学特性および合成の困難さから報告例が少ない高クラーク数軽金属イオン(Mg(II), Al(III), Ca(II))を含んだ多孔性軽金属錯体の精密設計・合成に関する基礎研究を行った。その結果、ピリジン-N-オキシド部位をもつ配位子が多孔性軽金属錯体の構造多様化に有効であることを見だし、得られた多孔性マグネシウムおよびカルシウム金属錯体が室温付近において二酸化炭素/メタン混合ガスから二酸化炭素を高選択的に分離できることを実証した。

研究成果の概要(英文)：We performed the basic study on the design and synthesis of porous light metal complexes. It was revealed that the ligands with pyridine-N-oxide moieties are effective for the structural diversification of porous light metal complexes.

研究分野：錯体化学

キーワード：多孔性材料 金属錯体 軽金属イオン ガス分離 二酸化炭素

1. 研究開始当初の背景

活性炭・ゼオライトに続く第三の多孔性材料として、金属イオンと有機架橋配位子から構築される多孔性金属錯体 (PCP, MOF) が注目を浴びている。金属錯体は、構造設計性および多様性・軽量性・柔軟性に富んでいるため、従来多孔性材料の高機能化ならびに新機能化が期待できる (図1)。これまで、金属イオンとして希少・有害な重金属イオンが主に用いられてきたが、希少資源・有害元素の代替という極めて高い社会ニーズと軽量化による多孔性機能向上を考慮した場合、重金属イオンに代わって夥多・無害な軽金属イオンを金属ソースとして積極的に利用することが望まれる。しかしながら、多孔性軽金属錯体の合成例は多孔性重金属錯体に比べて圧倒的に少ない。重金属イオンは HSAB 則から中間の酸に分類され、硬い塩基であるカルボキシレート配位子や軟らかい塩基であるピリジン配位子など多くの種類の配位子と錯体を形成することができる。一方、軽金属イオンは硬い酸に分類されるため、硬い塩基性配位子カルボキシレートアニオンしか利用されてこなかった。このような有機配位子の制限が多孔性軽金属錯体の構造多様化を妨げる要因の一つであった。

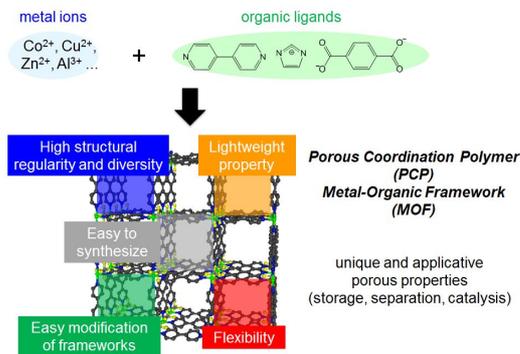


図1. 多孔性金属錯体。

2. 研究の目的

これまでその不活性な電子・磁気・光学特性および合成の困難さから報告例が少ない高クラーク数軽金属イオン (Mg(II), Al(III), Ca(II)) を含んだ多孔性軽金属錯体の精密設計・合成に関する基礎研究を行う。

3. 研究の方法

硬い酸である軽金属イオンと相性のよい配位子として中性の電荷分離型配位子ピリジン-N-オキシド及びその誘導体を用いた。これら配位子は負に帯電した酸素部位をもつことから硬い塩基として作用し、軽金属イオン間を架橋することが予想された。錯体の合成は、拡散法、水熱合成法、solvothermal法により行い、単結晶 X 線回折測定により構造決定を行った。熱重量分析および温度可変粉末 X 線回折測定により錯体の安定性について評価し、各種ガス吸着測定から多孔性機能の検討を行った。

4. 研究成果

図2の4,4'-ピリジン-N,N'-ジオキシド (bpdo) と Mg(II) または Ca(II) イオンを補助配位子 1,4-benzenedicarboxylic acid (bdc) 存在下、DMF 溶媒中で反応させることにより、二種類の多孔性軽金属錯体 $\{[Mg_2(bdc)_2(bpdo)] \cdot 2DMF\}_n$ (1 \rightarrow 2DMF) と $\{[Ca(bdc)(bpdo)] \cdot 0.5DMF\}_n$ (2 \rightarrow 0.5DMF) を得た。単結晶 X 線回折測定から、両錯体は一次元細孔を有する三次元構造を形成していた (図3)。また我々の期待通り中性の電荷分離型配位子 bpdo は軽金属イオン間を架橋していた。これまで中性配位子を有する多孔性軽金属錯体の合成例はほとんどなく、本手法が多孔性軽金属錯体の構造多様化に有効であることが示された。

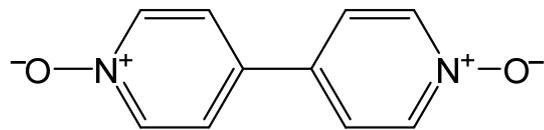


図2. bpdo 配位子の構造。

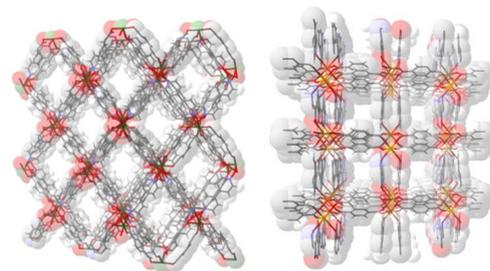


図3. 1 \rightarrow 2DMF (左) と 2 \rightarrow 0.5DMF (右) の多孔性構造。

次に細孔中に取り込まれている DMF 分子を除去し、得られた乾燥体 1 と 2 のガス吸着測定を行った。77K における N₂ 吸着等温線は一型の形状を示し、これら錯体がマイクロ孔を有していることが分かった。つぎに、298K における CO₂、CH₄、C₂H₄、C₂H₆ の吸着測定を行った (図4)。両錯体ともに室温付近においてもこれらガスを吸着し、その選択性は CO₂ \approx C₂H₄ > C₂H₆ > CH₄ であった。サイズが小さく錯体骨格と強く相互作用することができるガスの選択性が高いことがわかった。本結果から、これら錯体は CO₂ と CH₄ の混合ガスから CO₂ を高選択的に分離できる可能性があることが示唆された。

そこで、CO₂/CH₄=4:6 の混合ガスを用いたガス分離実験を行った。図5には両錯体の 298K、全圧 0.8MPa における破過曲線を示すが、初めに吸着選択性の低い CH₄ がカラムから流出し、その数分後に吸着選択性の高い CO₂ が流出した。以上の結果は、両錯体が CO₂/CH₄ 混合ガスの分離材料として高いポテンシャルを持つことを示している。

以上、本研究では軽金属イオンの新しい配位子として中性の電荷分離型配位子を用い

た新規合成法を開発した。負に帯電した酸素部位をもつピリジン-*N*-オキソドを配位子に組み込むことにより、中性配位子により架橋された多孔性軽金属錯体を合成することに成功した。得られた錯体の細孔構造は溶媒除去後も安定であり、実条件に近い室温、混合ガス下において高いガス分離特性を示すことを実証した。今後は、本合成法をさらに拡張し、ピリジン-*N*-オキソド部位を有する誘導体配位子を用いた多孔性軽金属錯体のライブラリ構築を行うとともに、これまで合成例のほとんどない“柔らかい”多孔性軽金属錯体の合成も試みる。

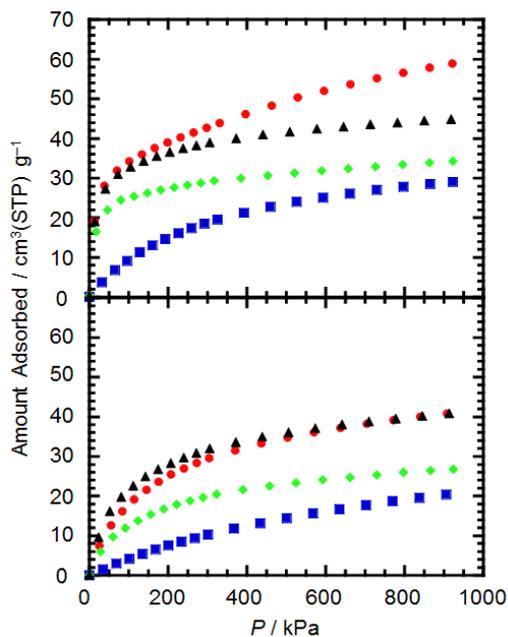


図4 . 1(上)と2(下)の298Kにおけるガス吸着等温線 (CO₂、CH₄、C₂H₄、C₂H₆)。

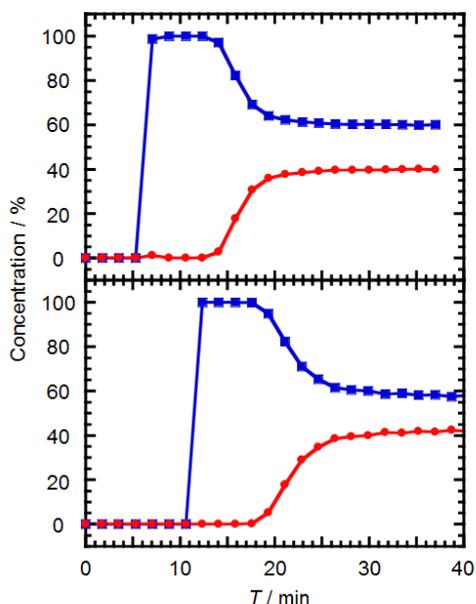


図5 . 1(上)と2(下)の298Kにおける破過曲線 (CO₂、CH₄)。

<引用文献>

Susumu Kitagawa, Ryo Kitaura, Shin-ichiro Noro, Functional Porous Coordination Polymers, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334-2375.

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計12件)

Shin-ichiro Noro, Junya Mizutani, Yuh Hijikata, Ryotaro Matsuda, Hiroshi Sato, Susumu Kitagawa, Kunihisa Sugimoto, Yasutaka Inubushi, Kazuya Kubo, Takayoshi Nakamura, Porous coordination polymers with ubiquitous and biocompatible metals and a neutral bridging ligand, *Nature Commun.* **2015**, *6*, 581, 査読有.

Shin-ichiro Noro, Kei Hasegawa, Kazuya Kubo, Takayoshi Nakamura, Finite Winding (H₂O)₁₂ Chain Stabilized by One-Dimensional Coordination Polymer, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2014**, *87*, 623-625, 査読有.

〔学会発表〕(計13件)

越智里香、野呂真一郎、久保和也、中村貴義、電荷分極したピリジン-*N*-オキソド構造を有する配位子を用いた高分子状軽金属錯体の合成と構造、錯体化学会第64回討論会、2014年9月18~20日、中央大学(東京都・文京区)

Shin-ichiro Noro, Junya Mizutani, Yuh Hijikata, Kazuya Kubo, Takayoshi Nakamura, Porous Light Metal Coordination Polymers with Charge-Polarized Neutral Ligand, 4th International Conference on Metal-Organic Frameworks & Open Framework Compounds, 2014年9月28~10月1日、神戸コンベンションセンター(兵庫県・神戸市)

Shin-ichiro Noro, Takayoshi Nakamura, New Synthetic Strategy for Construction of Light Metal Porous Coordination Polymer, 41th International Conference on Coordination Chemistry, 2014年7月21~22日、サンテックシティー(シンガポール)

野呂真一郎、水谷純也、土方優、久保和也、中村貴義、電荷分極型中性配位子を用いた多孔性軽金属錯体の合成と吸着・分離特性、日本化学会第94春季年会、2014年3月27~30日、名古屋大学(愛知県・名古屋市)

水谷純也、野呂真一郎、久保和也、中村貴義、電荷分極型中性配位子を有する多孔性軽金属錯体の合成と構造、錯体化学会第62回討論会、2012年9月21~23日、富山大学(富山県・富山市)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計0件)

取得状況（計0件）

6．研究組織

(1)研究代表者

野呂 真一郎（NORO, Shin-ichiro）

北海道大学・電子科学研究所・准教授

研究者番号：70373347