

分極した無機アニオン分子混合による 1 次元銅金属錯体の吸着挙動制御

(北大院環境科学¹・北大電子研²) ○福原克郎¹・野呂真一郎^{1,2}・久保和也^{1,2}・中村貴義^{1,2}

【諸言】

これまでゼオライトや活性炭などの様々な多孔性材料が生み出されてきたが、構造設計性に乏しいため精密に吸着挙動を制御する材料として不向きであった。近年、高い構造設計性・多様性を持ち作製が容易であるという理由から、多孔性金属錯体がそれらに代わる新しい多孔性材料として注目を集めている。これまで多くの多孔性金属錯体が合成され、そのガス・蒸気吸着特性について精力的に研究されてきたが、選択性や吸着量、吸着開始圧等のパラメーターを精密に制御した例は限られている。我々はこれまで金属カチオン、無機アニオン、及び中性有機架橋配位子の 3 つのパーツから構成される金属錯体に着目し、無機アニオンが吸着ガスと金属錯体との相互作用を強める重要な役割を担っている事を明らかにしてきた^[1,2]。また我々は最近 PF₆⁻アニオンを含む 1 次元銅金属錯体 [Cu(PF₆)₂(bpp)₂]_n (**1**, bpp = 1,3-bis(4-pyridyl)propane) がフッ素原子由来の負のポテンシャル(図 1)により CO₂ ガスに対する高い吸着選択性を示し、また低い吸着開始圧 ($P/P_0 = 2 \times 10^{-3}$) を有していることを明らかにしたが、その CO₂ 吸着量は低かった (Langmuir surface area : 379 m²·g⁻¹)。一方で CF₃SO₃⁻アニオンを含む 1 次元銅金属錯体 [Cu(CF₃SO₃)₂(bpp)₂]_n (**2**) は錯体 **1** と同様に CO₂ に対する高い吸着選択性を持ち、高 CO₂ 吸着量 (Langmuir surface area : 1,004 m²·g⁻¹) を示したが、高い吸着開始圧 ($P/P_0 = 0.6$) を有していた。そこで本研究では高吸着量と低吸着開始圧を示す CO₂ 分離材料を開発する事を目的に、2 種類の異なる無機アニオンを同時に含む銅金属錯体を作製し、ガス吸着特性に対する混合アニオン効果について検討した。

【実験方法】

錯体は以下の方法で作製した。bpp 配位子を acetone に溶かし、さらに Cu(CF₃SO₃)₂ 塩と Cu(PF₆)₂ 塩を混合した H₂O + MeOH 溶液を滴下することにより、様々なアニオン比を持つ銅金属錯体 [Cu(PF₆)_x(CF₃SO₃)_{2-x}(bpp)₂]_n (**3** (x = 0~2)) を得た。構造の確認は粉末 X 線回折測定により行い、錯体内におけるアニオンの含有比は ICP 発光分析法により決定した。CO₂ の吸着測定は 195 K、N₂ の吸着測定は 195 K 及び 77 K で行った。

【結果と考察】

1 と **2** は前駆体 **1**·2acetone と **2**·2acetone からアセトン分子を除くことにより得られる。**1**·2acetone と **2**·2acetone は単結晶 X 線構造解析の結果からどちらも銅のエクアトリアル位から bpp 配位子が銅イオン間を架橋した非常によく似た 1 次元構造を有していた。また **1**·2acetone の銅イオンのア

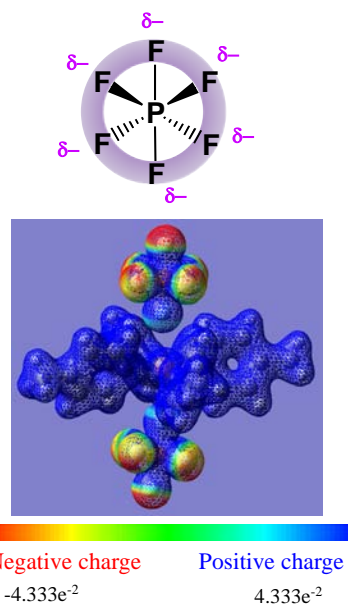


図 1. 金属錯体 **1** の銅イオン周りの静電ポテンシャルマッピング

キシャル位にはアセトン 2 分子が存在し (Cu-O = 2.932(6) Å)、2·2acetone の銅イオンのアキシャル位にはアセトン分子 (Cu-O = 3.478(2) Å) と CF₃SO₃⁻アニオン分子 (Cu-O = 2.393(2) Å) が存在した。これら各前駆体のアセトン分子を取り除くと、銅イオンのアキシャル位にそれぞれ PF₆⁻アニオンと CF₃SO₃⁻アニオンが弱く配位することを IR スペクトルにより明らかにした。

今回作製した **3** の IR スペクトル及び粉末 X 線回折測定の結果から、**3** は **1** と **2** の単純混合物ではなく、また両アニオン分子を含んでいる事が示唆された。ICP 発光分析によって錯体内に含まれるアニオン比を調べたところ、ほぼ仕込比と一致していることが判明した。得られた **3** を用いて 195 K における CO₂ 吸着等温線測定を行ったところ、**3** において **1** + **2** の単純混合物の吸着等温線 (図 2(a): 実線) では観測されない特異な吸着挙動が見られ、アニオン比に応じてその挙動も変化していった。特に CF₃SO₃⁻ のアニオンを多く含む **3** (x = 0.20) は相対圧 $P/P_0 = 0.5$ 付近で **2** に似た構造転移を伴う急激な吸着量増加が観測された。**3** (x = 0.20) の吸着開始圧は CF₃SO₃⁻アニオンのみを含む錯体 **2** で観測された吸着開始圧 ($P/P_0 = 0.6$) よりも約 0.1 程度低くなった (図 2(a))。以上の結果から、アニオンが混在した **3** の作製により吸着挙動の制御が可能であることが判明した。また、195 K における N₂ 吸着等温線測定を行ったところ、**1**、**2**、**3** (x = 0.20) いずれも N₂ をほとんど吸着しなかった。この結果は無機アニオン分子混合により、CO₂ 吸着選択性を保持したまま CO₂ 吸着量や吸着開始圧を制御できる事を示している。

次に N₂ の吸着挙動における混合アニオン効果について詳細に検討するため、77 K における N₂ の吸着等温線測定を行った (図 2(b))。その結果、**3** において CO₂ の時と同様に **1** + **2** の単純混合物 (図 2(b): 実線) では再現できない挙動が観測され、中でも **3** (x = 0.71) において相対圧 $P/P_0 = 0.03$ 付近から急激な吸着量の上昇が確認された。従って、本研究で用いた手法は CO₂ ガス以外の他のガス分子に対する吸着挙動の制御にも有効であるという事が判明した。当日は他のアニオン比の錯体についても吸着特性評価を行い、詳細な吸着メカニズムについて報告する。

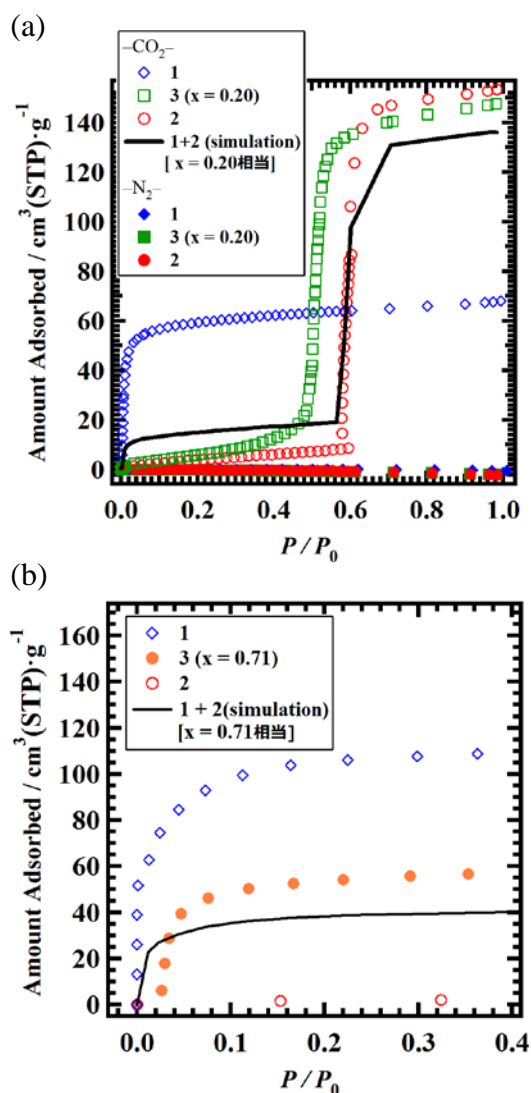


図 2. **1, 2** 及び **3** の (a) 195 K における CO₂, N₂ 吸着等温線及び (b) 77 K における N₂ 吸着等温線

[1] S. Noro, D. Tanaka, H. Sakamoto, S. Shimomura, S. Kitagawa, S. Takeda, K. Uemura, H. Kita, T. Akutagawa, T. Nakamura, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3346.

[2] S. Noro, T. Ohba, K. Fukuhara, Y. Takahashi, T. Akutagawa, T. Nakamura, *Dalton. Trans.* **2011**, *49*, 2268.