

研究 成 果 報 告 書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文)	低濃度二酸化炭素を高効率に分離する柔らかい多孔性材料の開発		
研究テーマ (英文)	Development of soft porous materials for highly efficient separation of low-concentration carbon dioxide		
研究期間	2020年～2023年		研究機関名 国立大学法人 北海道大学
研究代表者	氏名	(漢字)	野呂 真一郎
		(カタカナ)	ノロ シンイチロウ
		(英文)	Noro Shin-ichiro
	所属機関・職名		国立大学法人 北海道大学 大学院地球環境科学研究院・教授
共同研究者 (1名をこえる場合は、別紙追加用紙へ)	氏名	(漢字)	高橋 仁徳
		(カタカナ)	タカハシ キヨノリ
		(英文)	Takahashi Kiyonori
	所属機関・職名		国立大学法人 北海道大学 電子科学研究所・助教

概要 (600字～800字程度にまとめてください。)

本研究では、二酸化炭素を高効率で分離可能な構造相転移と吸着が同期した柔らかい金属錯体の開発を行った。

初めに、5員複素環であるチオフェンを有する錯体[Cu₂(2-thiophenecarboxylate)₄(pyrazine)] (1)の室温付近における二酸化炭素分離特性を評価した。吸脱着等温線及び混合ガス下における誘電率の温度依存性測定結果から、錯体 1 は室温付近で二酸化炭素-窒素混合ガス下でも二酸化炭素を選択的に吸着することが分かった。また、類似錯体よりも低圧条件で構造相転移を伴う二酸化炭素吸着が起こった原因として、チオフェン環-二酸化炭素相互作用による構造相転移開始圧の低圧化が考えられた。

次に、pyrazine 配位子に置換基を導入した誘導体錯体、[Cu₂(2-thiophenecarboxylate)₄(2,3-dimethylpyrazine)] (2)、[Cu₂(2-thiophenecarboxylate)₄(2,5-dimethylpyrazine)]・0.5AcOEt (3・0.5AcOEt)、[Cu₂(2-thiophenecarboxylate)₄(2-ethylpyrazine)]・0.5acetone (4・0.5acetone)、を合成し、二酸化炭素吸着特性に対する置換基効果について検討を行った。単結晶 X 線構造解析から、錯体 2、3・0.5AcOEt、4・0.5acetone は錯体 1 と類似のパドルホイールダイマーが pyrazine 誘導体配位子によって連結された一次元鎖構造を形成していることが分かった。また、二酸化炭素吸脱着等温線測定から、錯体 2 は構造相転移と同期した二酸化炭素吸着を示さなかったのに対し、脱溶媒後の錯体 3、4 は構造相転移を伴う二酸化炭素吸着を示すことが明らかとなった。これらの結果から、pyrazine 配位子の置換基の形状、位置を適切にコントロールすることにより、二酸化炭素分離能を向上できる可能性があることが見出された。

近年、類似の一次元構造を有する柔らかい金属錯体が室温、大気圧以下の圧力で構造相転移と同期した二酸化炭素吸着を示すことが報告されており、柔らかい一次元錯体群は将来高効率二酸化炭素分離材料の有力な候補となりえると考えられる。

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）						
雑誌	論文課題	Selective gas sensing under mixed gas flow by one-dimensional copper coordination polymer				
	著者名	K. Takahashi, T. Takeda, S. Noro, T. Akutagawa, T. Nakamura	雑誌名	投稿中		
	ページ	～	発行年		巻号	
雑誌	論文課題					
	著者名		雑誌名			
	ページ	～	発行年		巻号	
雑誌	論文課題					
	著者名		雑誌名			
	ページ	～	発行年		巻号	
図書	書名					
	著者名					
	出版社		発行年		総ページ	
図書	書名					
	著者名					
	出版社		発行年		総ページ	

英文抄録（100語～200語程度にまとめてください。）

Soft metal complexes with five-membered heterocyclic thiophene rings were synthesized and characterized to develop highly efficient CO₂ separation materials under the low-concentration CO₂ condition. [Cu₂(2-thiophenecarboxylate)₄(pyrazine)] (**1**) showed selective CO₂ adsorption under the CO₂-N₂ mixed gas condition. The interactions between the sulfur atoms of thiophene rings and the carbon atoms of CO₂ molecules cause selective CO₂ adsorption at relatively low pressure. Metal complex derivatives with substituents on the pyrazine ligand, [Cu₂(2-thiophenecarboxylate)₄(2,3-dimethylpyrazine)] (**2**), [Cu₂(2-thiophenecarboxylate)₄(2,5-dimethylpyrazine)]·0.5AcOEt (**3**·0.5AcOEt), [Cu₂(2-thiophenecarboxylate)₄(2-ethylpyrazine)]·0.5acetone (**4**·0.5acetone), were also synthesized to clarify the substituent effects on the CO₂ adsorption properties. These metal complexes showed similar one-dimensional chain structure, in which the paddle-wheel dimers are bridged by the pyrazine derivative ligands. The CO₂ adsorption/desorption isotherms suggested that the CO₂ separation capacity could be improved by appropriately controlling the shape and position of the substituent of the pyrazine ligand. Recently, it has been reported that the soft metal complex with similar one-dimensional structure exhibit CO₂ adsorption with structural phase transition at room temperature and pressures below atmospheric pressure, suggesting that soft one-dimensional complex group could be a promising candidate for highly efficient CO₂ separation materials in the future.