

実施課題番号：2006A0185

実施課題名：多孔性金属錯体によるガス吸着選択性のメカニズム解明

実験責任者所属機関及び氏名：京都大学大学院工学研究科 合成・生物化学専攻 北川進

使用ビームライン：BL02B2

背景と研究目的： 燃焼ガスタービンや燃料電池など次世代のクリーンなエネルギー源には高濃度酸素が必要不可欠である。酸素は空气中に大量に存在する分子であり、空气中の窒素との効率的な分離が酸素を供給する最も簡便な方法であるといえる。本研究では従来の酸素分離に用いられてきたゼオライト系の吸着材に変わり多孔性錯体と呼ばれる物質の酸素吸着能に着目した。多孔性錯体は金属イオンと有機配位子の構築するフレームワーク中に細孔が存在する物質の総称であり、分子性材料特有の構造柔軟性を有した物質である。現在までに、われわれは構造の変化がアセチレン分子の吸着に大きな影響を与え、二酸化炭素の吸着と決定的な差異を与えることを明らかとしている。本研究では構造柔軟性を持つ錯体が窒素と酸素に対して親和性にどのような差を持つかを明らかにすることを目的とした研究を行った。

本申請課題では特に吸着時に構造変化が必要となるインターデジテイト構造を持つ[Cd(bpndc)(bpy)]_nを用いた。具体的にはこの錯体の酸素吸着状態と窒素吸着状態の X 線回折測定を通して吸着メカニズムと構造変化の相関を見出すことを目指した実験を行った。

実験： BL02B2 において吸着実験用のサンプルホルダーにガスハンドリングシステムを接続し、吸着その場観測を行なった。O₂ ガス雰囲気中もしくは N₂ ガス雰囲気中でホスト試料を低温に冷却することにより、ガス吸着を行い、回折実験を行った。検出器としては常設の大型デバイシェラカメラを用いた。冷却には液体窒素および冷却装置を用いた。

結果および考察： [Cd(bpndc)(bpy)]_n の O₂ 分子吸着前後の粉末回折パターンを Fig. 1 に示す。この試料では N₂ 吸着と O₂ 吸着で 3 倍近い吸着量の違いが観測されている。O₂ 吸着では、回折パターンの大きな変化が観測され、構造転移により空隙率の大きな構造への変化が起きていることが示唆される。N₂ 吸着の場合はこのような変化

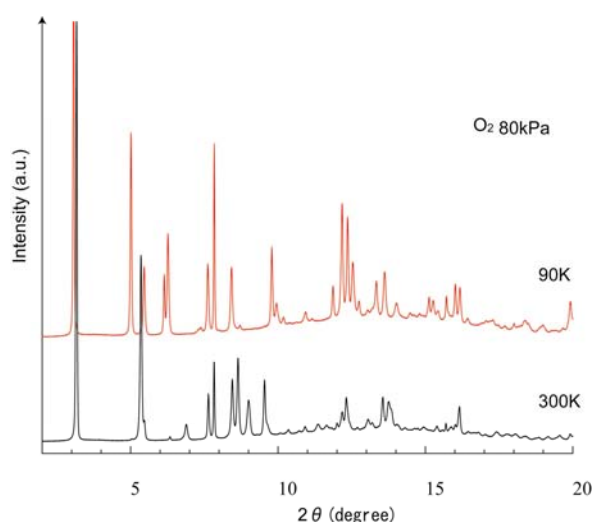


Fig1. 酸素吸着前後における [Cd(bpndc)(bpy)]_n の回折パターン変化

は観測されない。今回の測定から、この大きな構造変化が酸素と窒素の吸着に大きな影響を与えていることを明らかにした。これらの回折パターンは現在解析中であり、吸着 O₂ 分子や N₂ 分子の配列決定により、吸着機構の違いと構造転移機構の解明が期待される。これらの成果は多孔性錯体を分離材として利用する上で、新たなメカニズムを提供してくれる結果であることが期待できる。

参考文献

- 1) R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, Y. Mita, *Nature* **436** (2005) 238-241.
- 2) Y. Kubota, M. Takata, R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, T. C. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 4932-4936.