

京都大学	博士 (工学)	氏名	岸田 圭輔
論文題目	Studies on Synthesis of Flexible Microporous Coordination Polymers and Ethylene Separation from Gas Mixtures (マイクロ柔軟細孔を有する配位高分子の合成および混合ガスからのエチレン分離)		
(論文内容の要旨)			
<p>本博士論文では、マイクロな細孔を有する構造柔軟な配位高分子の合成およびそれら配位高分子を用いた二酸化炭素又はエタンからのエチレン分離について記述している。多孔性材料の一つである多孔性配位高分子は、その材料設計の自由度の高さから、ガス分離材としての基礎および応用研究が近年盛んになされている物質群である。従来の研究では、ゼオライト等の既存多孔体の材料設計を踏まえ、選択的吸着させたい分子により強く相互作用する機能部位を多孔性配位高分子内に導入することにより、ガス分離性能を発現させるという材料設計が一般的であった。一方、多孔性配位高分子の特徴の一つである構造柔軟性を活かしたガス分離については、二酸化炭素/メタン分離など、従来の多孔性材料でも分離可能な系については盛んに研究がなされているものの、材料設計指針が確立されているとは言いがたい。また、二酸化炭素/エチレン、エチレン/エタン分離といった従来の多孔性材料では分離困難な系については、その工業的重要性に反し、報告例は非常に少ない。今回、様々な構造柔軟な多孔性配位高分子を用い、錯体の構造や構成配位子が、これら分離困難なガスの吸着および分離性能に与える影響について検討した。本研究で得られた知見は、エチレンや二酸化炭素分離に限らず、他の分離困難なガスへの展開が期待できる。本博士論文は、本論6章から構成されている。</p> <p>第一章の序論では、ガス分離剤としての多孔性配位高分子の背景及び特徴について述べるとともに、分離ターゲットである二酸化炭素/エチレンおよびエチレン/エタン分離の技術的背景及び課題について述べている。そして、それら背景を踏まえた、分離材開発のアプローチについて述べている。</p> <p>第二章では、ジピリジル配位子として、dpe (=1,2-di(4-pyridyl)ethylene) を用いた相互貫入擬ダイヤモンド型配位高分子の合成およびCO₂、メタン、エチレン、エタンの吸着分離特性について記述している。本研究では、エチレンからの二酸化炭素分離を目的に、空隙率の小さな高密度錯体に着目し、[Zn(NO₂ip)(dpe)]を合成、その分離特性を検討した。単成分ガスを用いた吸着特性評価により、CO₂をごく低圧から吸着する一方、エチレンは特定の圧力まで吸着せず、高いCO₂/エチレン分離能が期待される結果を得た。さらに、CO₂:エチレン=30:70の混合ガスを用いた分離ガス検討の結果、CO₂/エチレン分離度=30と、従来材料よりもきわめて高いCO₂選択性を示し、低空隙率の構造柔軟性配位高分子の優位性を示した。</p> <p>第三章では、ジピリジル配位子として、dpa (=1,2-di(4-pyridyl)ethane) を用いた相互嵌合型配位高分子の合成およびCO₂、メタン、エチレン、エタンの吸着特性について記述している。本研究では、一章と類似の配位子を用い、相互嵌合型の多孔性配位高分子群を合成することに成功し、類似の錯体との比較により、合成溶媒であるDMFがテンプレートとして錯体形成に寄与していることを明らかにしている。また、各種</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	岸田 圭輔
<p>ガスの吸着特性評価から、イソフタル酸置換基が構造柔軟性に大きく影響していることを示した。</p> <p>第四章では、アズレンを骨格内に有する配位高分子の合成および構造異性体との物性の差異について記述している。構造異性体配位子 (naphthalene-2,7-dicarboxylic acid/azulene-1,6-dicarboxylic acid) を用いて、同じ構造を有する多孔性配位高分子を合成し、相互作用部位の極性が極性分子の吸着挙動に与える影響を明らかにした。</p> <p>第五章では、エチレン/エタン分離に向けた構造柔軟多孔性配位高分子の構造最適化について記述している。本研究では、系統的な合成が可能な二重相互貫入ピラードレイヤー型配位高分子を利用し、4種類の錯体$[Zn_2(tp)_2(bpy)]_n$、$[Zn_2(fm)_2(dpe)]_n$、$[Zn_2(fm)_2(dpa)]_n$、$[Zn_2(fm)_2(bpy)]_n$ ($tp = \text{terephthalate}$, $fm = \text{fumarate}$) を合成し、エチレン/エタン分離に適した錯体の設計戦略を提示するとともに、従来の多孔性材料に対する構造柔軟型多孔性配位高分子の優位性を実験で示している。エチレン-エタン等量混合ガスを用いた分離ガス検討により、最適化された細孔をもつ配位高分子がエタンに対してエチレンを4.6倍吸着することを確認した。また、エチレンガスを連続的に吸脱着させ、再生容易性を評価した結果、室温条件下ではゼオライトが半分程度しか再生しないのに対し、本章で開発した錯体はほぼ完全に再生することを確認した。</p> <p>第六章では、一次元細孔を有する構造柔軟な銅錯体を用いたエチレン/エタン分離に関する実験および計算科学的評価について記述している。本研究では、高い分子認識能を有する CPL-1: $[Cu_2(pzdc)_2(pyzo)]_n$ ($pzdc = 2,3\text{-pyrazinedicarboxylate}$, $pyzo = \text{pyrazine}$) に着目し、エチレン-エタン等量混合ガスを用いた分離実験により、そのエチレン選択的な吸着挙動を確認している。さらに、エチレン、エタン存在下での IR 測定を実施し、ガス吸着に伴う錯体骨格の変化を確認するとともに、吸着に伴うエチレン分子の C-H 変角振動のレッドシフトを確認している。これら実験結果に対し、モデル錯体を用いたエチレン、エタン分離の吸着状態の計算化学的評価を行い、エチレン選択性が骨格内カルボン酸部位との水素結合に起因することを確認し、構造柔軟性錯体を用いたエチレン/エタン分離における水素結合の重要性を提示した。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

多孔性材料を用いたガス分離は、その工業上の重要性から、多孔性配位高分子を含む様々な多孔性材料を用いて精力的に研究が行われている。本論文は、分離剤を用いた省エネルギー型のガス分離プロセス実現のため、多孔性配位高分子の設計、合成およびガス分離能を検討した成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

(1) 二酸化炭素またはエタンを含む混合ガス中からエチレンを選択的に分離しうる構造柔軟性を特徴とする多孔性配位高分子を開発した。これまで明確な分離材設計指針のなかった構造柔軟な多孔性配位高分子について、その構造柔軟性と構造多様性を組み合わせることで、物理的性質の似た分子の違いを認識しうる細孔を設計しうることを、複数の錯体系において示した。また、計算科学を含む分析により、エチレン分離におけるホストゲスト間の水素結合の重要性を明らかにした。上記エチレン分離は、従来の多孔性材料では分離困難な系であり、本研究の結果は、既存材料に対する多孔性配位高分子の優位性を示す結果でもある。

(2) 構造柔軟な多孔性配位高分子が有する高い再生能について評価を行い、ガス分離性能と再生能が両立しうることを明らかにした。工業的な実用化の観点から、ガス分離能だけでなく、これまでの分離材研究においてあまり言及されることのなかった再生能についても検討し、エチレンガスを用いた連続吸脱着評価により、室温条件下でも容易に吸着した分子を放出することを示した。

以上本論文は、ミクロな細孔を有する構造柔軟性多孔性配位高分子の合成及びエチレン分離について論じており、その成果は今後のガス分離材設計に関し基礎的な知見を得たもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成26年6月24日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。