

京都大学	博 士 (理 学)	氏名	DI TUO
論文題目	Study on the Regulation of Gas Selectivity and Ionic Conductivity by Chemical Modifications of Isorecticular Zn-based Metal-organic Frameworks (亜鉛系等網目状金属-有機構造体の化学修飾によるガス選択性ならびにイオン伝導性制御に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
金属イオンおよび金属イオンクラスターと有機配位子から構築される金属-有機構造体 (Metal-organic framework, MOF) は、高い空隙率を持つ固体物質である。それらの特性や機能を制御するために、特に有機配位子の置換基や極性を制御する試みがなされてきた。その中で、最も電気陰性度が高く、原子半径が小さいフッ素は、MOFの化学的構造修飾において関心を集めている。フッ素化に伴うMOFの化学的・物理的特性の変化に興味を持たれるが、その系統的な実験検討は未だない。配位子のフッ素化は多くの場合、構造自体の変化を与えるため、フッ素化の効果を分離して調べるのが難しいためである。 本論文ではMOFのフッ素化による基礎特性変化の理解という学術的課題とともに、ガス分離能およびプロトン伝導能といった特性にどのように影響を与えるのかを明らかにすることを目標として行った。フッ素原子の数が異なる配位子からなる一連のZn系マイクロポーラスMOF、$\text{Zn}_2(x\text{FBDC})(\text{tmBDC})(\text{DABCO})$ (以下、$\text{DMOF-}x\text{Fs}$, $x = 0, 1, 2$) を扱う対象として選択した (tmBDC²⁻: テトラメチルテレフタレート、DABCO: 1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン)。単結晶X線回折 (SCXRD) 測定を元にした結晶構造解析の結果、すべてのDMOF-$x\text{F}$が同型の結晶構造を示し、フッ素原子がチャンネル内に突出していることがわかった。つまりテレフタル酸ベースの配位子 (xFBDC²⁻またはtmBDC²⁻) がab面でZn²⁺二量体を橋渡しし二次元レイヤー構造を形成し、DABCOユニットがc軸に沿ってレイヤー同士を架橋している。DMOF-$x\text{Fs}$は母体骨格が同一であるため、フッ素化の影響を調べる上で、結晶構造の違いによる余分なパラメーターを排除でき、より厳密な議論を可能とすることが期待された。さらにすべてのDMOF-$x\text{F}$は1 nm前後の均一なマイクロ孔を有しており、束縛空間におけるフッ素の影響を調べるのに最適である。以下、それぞれの章における成果をまとめる。 1. フッ素化MOFはガス分離・認識特性において興味を持たれる。特にCO₂/N₂ガス選択性の向上におけるフッ素化の利点を探るために、上記で示した三種類のDMOF-$x\text{F}$ ($x = 0, 1, 2$)をそれぞれ利用し検討を行った。77 KにおけるN₂吸脱着等温線から、すべてのDMOF-$x\text{F}$が高いBET比表面積 (DMOF-0F: 949 m² g⁻¹、DMOF-1F: 1123 m² g⁻¹、DMOF-2F: 1225 m² g⁻¹) を示し、この高い空隙率は室温において高いCO₂吸着能 (DMOF-0F: 20.0 wt%、DMOF-1F: 20.8 wt%、DMOF-2F: 21.1 wt%) を与えることが明らかになった。理想吸着溶液理論 (IASTモデル) に基づいて見積もられたCO₂/N₂選択性は、フッ素含有量とともに増加し、これはCO₂選択的吸着におけるフッ素化の高			

い効果を示唆している。吸着等温線に基づくグランドカノニカルモンテカルロシミュレーションにより、フッ素含有量の増加は、主にフッ素原子と吸着CO₂分子間のF---C(CO₂)相互作用によって、低CO₂濃度条件下におけるCO₂/N₂選択性の顕著な増加をもたらすことが示された。

2. 本章では、フッ素化の度合いに応じて、固体におけるイオン伝導性がどのように変化するのか、その実験検討を行った。それぞれ三種類のDMOF-*x*F (*x* = 0, 1, 2)の細孔に導入されたイオン液体 (IL) のイオン伝導特性の評価を様々な測定から検討した。1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス (トリフルオロメタンスルホン) アミド (EMI)(TFSA)は、最も広く使用されているILの一つであり、MOFへの導入に適用した。MOF結晶粉末とILを所定量混合したのち、真空条件下でアニールすることにより、複合体IL@DMOF-*x*Fsを合成した。赤外分光法と窒素吸脱着測定により、ILの細孔内への導入が成功したことが示された。粉末XRD測定により、IL@DMOF-*x*Fsの母体となる結晶構造が保持されていることが確認された。電気化学インピーダンスの測定から、IL@DMOF-2Fが最も高いイオン伝導性を示し、他の2つの複合体よりも一桁高いことが明らかになった。振動測定とグランドカノニカルモンテカルロ (GCMC) から、フッ素を持たない構造における(EMI)(TFSA)の移動度は、多点C-H---F (アニオン由来) の相互作用のために著しく制限されるのに対し、配位子上にフッ素原子を導入することにより、C-H---F (アニオン由来) 相互作用が抑制され、より自由に動けることが示された。この異なる内部相互作用の結果、明確なイオン伝導特性の違いを生むことがわかった。

(論文審査の結果の要旨)

申請者は、亜鉛からなる多孔性金属-有機構造体 (MOF) を対象に、配位子の化学修飾による細孔空間の親水性/疎水性制御を推進し、細孔のガス吸着能ならびに細孔内でのイオン輸送の制御、向上に取り組んだ。前者については配位子のフッ素置換によるCO₂/N₂ガス吸着選択性の向上、後者については細孔内に導入したフッ素系イオン液体のイオン伝導性向上に成功した。

申請者は、パドルホイール型Zn₂ユニットが二座テレフタル酸系 (BDC²⁻) 陰イオンで架橋され、この2Dシートがピラー配位子1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタンで架橋された三次元骨格のMOFにおいて、BDC²⁻配位子部位を段階的にフッ素置換することに成功した。単結晶構造解析やガス吸脱着特性から、得られた三種類のいずれのMOFも1 nm程度のミクロ孔を有しており、フッ素置換後も母体となる三次元骨格構造は保持されていることを確認した。

上記三種類のMOFを用いて、申請者は複数の温度においてN₂ならびにCO₂ガス吸脱着等温線を測定し、初期勾配 (initial slope) や理想吸着溶液理論 (IAST) からガス選択性を評価した。配位子のフッ素数が増えるにつれて、CO₂/N₂選択性が二倍近く向上することを見出した。GCMC計算から、配位子のフッ素数が増えるとホスト-ゲスト間F...C(CO₂)相互作用が向上することが示唆された。本成果は母体となる骨格構造を保持したまま、フッ素化により顕著なCO₂/N₂選択性向上の観測に成功した最初の例である。

申請者は、この三種類のMOFの細孔内にフッ素含有イオン液体を導入した複合体 (以下、IL@MOF) を作成し、イオン伝導におけるフッ素化の影響を調べた。細孔内のイオン液体は低温まで液体状態を保つ。電気化学的測定より、MOF骨格構造を保持したまま配位子のフッ素置換を行うことにより、イオン液体のイオン伝導度を一桁以上向上できることを示した。GCMC計算から、配位子のフッ素置換によるホスト-ゲスト間結合エネルギーの減少が予測された。疎水場では水素結合の低減が期待されるが、本系においてもこのホスト-ゲスト間水素結合の低減がイオン伝導度の向上の主たる要因と考えられる。IL@MOFは新規超イオン伝導固体を与え得る物質群として近年注目されているが、本研究ではフッ素化による疎水場を利用したイオン伝導性の制御を初めて実現しており、化学修飾によるIL@MOFの諸物性制御に関する新たな設計指針を提唱するものである。

以上により、申請者は亜鉛系ミクロ孔 MOF を研究舞台として、配位子の化学修飾により細孔内壁の親水性/疎水性を調整し、ガス吸着選択性の向上、ならびに細孔内に導入したイオン液体のイオン輸送の向上を実現した。これらの成果は、MOF を用いた物質化学の分野において、機能応用展開の新たな可能性を見出しただけでなく、分子設計を基軸に置いた化学・物理特性制御に関して新しい局面を開くものである。よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として価値あるものと認めた。また、令和 6 年 8 月 1 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。

要旨公表可能日： 年 月 日以降