

Development of a Mechanochemical Synthesis Method for
Metal–Organic Frameworks Featuring Hexafluorosilicate Anions as Structural Nodes

1. 緒言

炭素循環社会の実現に向けて、高選択的なCO₂吸着能を有する材料の開発が求められている。金属有機構造体 (Metal-Organic Frameworks: MOFs) は、金属イオンと有機配位子から構成される多孔性結晶であり、その細孔設計の自由度の高さから、CO₂貯蔵・分離技術 (Direct Air Capture: DAC, Carbon dioxide Capture and Storage: CCS) への応用が期待されている。SIFSIX-3-M (M = Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺) は、ヘキサフルオロケイ酸アニオンとピラジンと2価の金属イオンから形成されるウルトラマイクロ孔を有するMOFの一種である。ウルトラマイクロ孔に起因する吸着相互作用の強さから、低濃度のCO₂を含む混合ガスからの選択的なCO₂吸着が報告されている¹⁾。そのため、CO₂回収・分離技術の実現に向けた有用な吸着材料として有望である。ラボスケールでのMOFの合成は有機溶媒を用いた液相合成法が一般的である。しかし、実用的なスケールアップでは有機溶媒の大量使用に伴うコストや時間、安全性などが課題となる。そのため、近年、有機溶媒を極力用いない固相合成法の開発が強く望まれている。液相合成法と比較してMOFの固相合成の報告例は少なく、SIFSIXに関する固相合成の報告もSIFSIX-3-Niのみである²⁾。以上のような背景から、本研究では、メカノケミカル法と呼ばれる固相合成法に着目し、SIFSIX-3-Cu ([Cu(SiF₆)(Pyz)₂]_n)を中心とした実用化に向けたSIFSIX系MOFのメカノケミカル合成法の開発を目指した。

2. 結果と考察

まず、溶媒を加えずに原料のみでのSIFSIX-3-Cuのメカノケミカル合成を試みた。しかし、原料比や反応温度、反応時間などを検討したが目的のSIFSIX-3-Cuは得られなかった。そこで、少量の溶媒を加えるメカノケミカル合成法 (LAG: Liquid-Assisted Grinding) を用いた合成を試みた。粉末X線回折 (PXRD) 測定の結果、生成物の回折パターンは既報のSIFSIX-3-CuのPXRD回折パターンと一致した。このことから、少量の溶媒添加によりSIFSIX-3-Cuの固相合成が可能であることが明らかとなった。一方、添加溶媒を用いない乾式法では過剰なピラジンの存在によりSIFSIX-3-CuよりもCu²⁺中心に対してピラジンが多く配位したSIFSIX-2D-Cu ([Cu(SiF₆)(Pyz)₃]_n)³⁾の結晶生成が優位となった。このことから添加溶媒を用いたLAG法では、溶媒の存在により配位中心へのピラジンの配位数が抑制されSIFSIX-3-Cuの合成に成功したと考えられる。さらにLAG法で得られた生成物のCO₂吸脱着測定の結果、添加溶媒にMeOHを用いた生成物のCO₂最大吸着量は2.35 mmol/gであり、液相合成で生成したSIFSIX-3-Cuと同等の値を示した。また本手法は、4,4'-bipyridineを配位子に用いたSIFSIX-1-Cuの合成にも適用できることがわかった。一連の結果は、SIFSIX系MOFの固相合成の研究に有用な知見を与えるものと考えられる。

文献

- 1) K. A. Forrest, et al., *Cryst. Growth Des.*, **2019**, *19*, 3732–3743.
- 2) O. Shekhah, et al., *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 13595–13598.
- 3) K. Uemura, et al., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, *16*, 2329–2337.