

Title	ジカルボン酸遷移金属(Mo, Ru)錯体を用いた細孔の構築とその特異な機能に関する研究
Author(s)	高見沢, 聡
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/40850
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	高見沢 聡 <small>たかみざわ さとし</small>
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 13636 号
学位授与年月日	平成10年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科無機及び物理化学専攻
学位論文名	ジカルボン酸遷移金属 (Mo, Ru) 錯体を用いた細孔の構築とその特異な機能に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 山口 兆 (副査) 神奈川大学教授 森 和亮 教授 徂徠 道夫 教授 海崎 純男 教授 蒲池 幹治 教授 中村 晃

論文内容の要旨

マイクロ細孔を有するジカルボン酸モリブデン(II)およびルテニウム (II、III) 錯体 (フマル酸、テレフタル酸、*trans-trans*-ムコン酸、ピリジン-2,5-ジカルボン酸、*trans*-1,4-シクロヘキサンジカルボン酸) の合成を行った。いずれも酢酸銅(II)と同様の二核構造を形成し、ジカルボン酸で架橋された配位高分子である。これらのジカルボン酸錯体は 4-8 Å 程度の均一な細孔を形成し、N₂、Ar、O₂などの気体を大量に吸蔵することを明らかにした。吸蔵量は金属の種類には関係なく、配位子の違いによってほぼ決まった値を取ることがわかった。テレフタル酸錯体が最も多く気体を吸蔵し、金属原子 1 モルあたり、2 モル程度、他の錯体では 1 モル程度の吸蔵が見られた。

¹³C-CP/MAS NMRからモリブデン(II)錯体では、気体分子の吸着サイトはジカルボン酸配位子の中央部であることを明らかにした。これらの結果はすべて、ジカルボン酸モリブデン(II)錯体が、二次元格子の積層により配位子によって四方を取り囲まれた均一な一次元細孔を形成していることで説明できる。

カルボン酸ルテニウム (II、III) 錯体の磁気的挙動を検討し、酢酸 Ru (O₂CCH₃)₄Brの磁気的挙動が鎖間に弱い反強磁性的相互作用を持つ反強磁性的 Heisenberg 型 S = 3/2 一次元鎖として解釈できることを明らかにした。しかし、Ru₂ (O₂CCH₃)₄Clはこのモデルでの解釈が困難である事がわかった。

また、ジカルボン酸ルテニウム (II、III) 錯体は Ru₂ (O₂CCH₃)₄Clと同じ磁気的挙動を示すことがわかった。

モリブデン(II)およびルテニウム (II、III) 錯体の細孔中に常磁性分子である O₂を物理吸着させ、磁気的挙動を調べたところ、固体状態やグラファイト上の O₂の挙動とは全く異なる挙動を観測した。細孔内の O₂は低次元のクラスターを形成しているものと思われる。

また、一次元鎖状高分子を細孔中に取り込んだジカルボン酸モリブデン(II)錯体の合成に成功した。これによって、ジカルボン酸モリブデン(II)錯体の細孔は一次元細孔であることを直接確認できた。これは、有機鎖状高分子と遷移金属錯体との新しい超分子といえる。また、鎖状高分子の平均分子量および側鎖の有無に依存した超分子を形成することから、鎖長並びに体積を認識する分子フルイ機能を有し、細孔を鎖状高分子が完全に埋めた、完全な超分子錯体が PEG、PPG とともに平均分子量が3000付近で形成されることが明らかとなった。

本研究は金属錯体の配位数や対称性を利用することによって、機能性細孔を有する金属鎖体の物理的な性質を制御できる可能性を示している。金属錯体の構造の幅広さ、酸化還元的反応性、電子物性などを考慮すると、様々な多重機能を有する化合物の創成が可能である。さらに、無機、有機を問わず様々なゲスト分子と金属錯体との共有結合を

必要としないナノスケールでの複合体を形成させれば、ゲスト分子と金属錯体の機能を合わせ持つような機能性材料や、共同効果を発現する新しい物質の創成が期待できる。

論文審査の結果の要旨

高見澤君の論文は、新しいマイクロポア物質である遷移金属錯体、ジカルボン酸モリブデン(II)およびルテニウム(II、III)の合成と気体吸蔵をはじめとする諸物性の研究、新しい超分子の合成を行っている。本研究は細孔の構築とその機能について先駆的であり、その成果にはこれまでに未到達であった新しい基礎的知見を多く含んでいる。同君の研究は、錯体化学、表面化学、超分子化学など広く基礎科学に貢献する発見がなされており、博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。