

Title	Design of microporous metal complexes and studies of their gas-adsorption characteristics
Author(s)	関, 建司
Citation	大阪大学, 2002, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/43112
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	関 健 司
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 6 6 8 9 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 1 4 年 3 月 1 3 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 名	Design of microporous metal complexes and studies of their gas-adsorption characteristics (マイクロポーラス金属錯体の設計とそのガス吸着特性の研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 中 村 巨 男
	(副査) 教 授 森 和 亮 教 授 海 崎 純 男 教 授 松 尾 隆 祐 教 授 山 口 兆

論 文 内 容 の 要 旨

マイクロポーラスな金属錯体（配位高分子錯体）は、従来の吸着材である活性炭とは異なり、ゼオライトのような分子内に細孔を有する。原料である配位子および金属種を選択することにより細孔の形状、サイズおよび細孔内の化学的環境を自由に分子レベルにて制御することができるため、その設計と合成が注目されてきた。本研究では、ジカルボン酸を配位子として二核構造を格子の要とする二次元ジカルボン酸銅(II)錯体およびその錯体を二座配位可能なトリエチレンジアミン（TED）などで架橋した Cubic 構造を有する三次元ジカルボン酸銅錯体を合成し、その構造およびこれまでに十分検討されていなかったガス吸着性能について検討を行った。また、本新規な吸着材の応用として、21世紀を担うクリーンなエネルギーとして注目されている天然ガスの新しい貯蔵法として期待されている吸着貯蔵法のキーテクノロジーであるメタン（天然ガスの主成分）吸着材の可能性についても検討を行った。

第1章では、金属塩と種々のジカルボン酸（フマル酸、テレフタル酸、ピフェニルジカルボン酸等）により二次元ジカルボン酸銅(II)錯体を合成し、その構造および吸着材としての評価を行った。本研究により、銅(II)塩とジカルボン酸の反応より合成される二次元金属配位高分子錯体は均一なマイクロ細孔、高いポロシティおよびガス吸着性能を有していることが明らかとなった。また、これらの錯体の特性は原料のジカルボン酸および軸配位子の種類に依存し、これらの原料を変えることにより自由に細孔構造を制御することができるため、これらの錯体は新しいタイプの吸着材としての利用が期待できることを見出した。

第2章では、さらにこれらの錯体のメタン吸着材として使用する際の問題点である空隙率および吸着性能を改善するために、TED等の二座配位可能な配位子を反応させることにより三次元化の検討を行った。その結果、細孔構造は二次元錯体同様、配位子により制御が可能であり、空隙率および吸着性能とも二次元錯体に比べて大幅に改善された。特にメタン吸着に最適なサイズを有している錯体は、活性炭の理論限界値を凌駕することが判明した。

第3、4章では、三次元錯体の合成において更に大きな配位子を用いた場合の生成物の構造および吸着特性の評価を行った。構造は、より小さな配位子とは異なり三次元骨格が二重にインターペネトレートした構造を有しており、細孔径および空隙率とも低下することが判明した。また、インターペネトレートにより生成した非常に小さな細孔を有している錯体は、吸着により相変化を起し、細孔が広がることに起因する非常に興味深い吸着挙動を示すことが明らかとなった。

第5章では、これらの均一な細孔構造を有する錯体をモデル化合物として、比表面積の評価法として有名な BET

法の検証および本錯体のような四角形の細孔を有する多孔体の比表面積の評価法として改良型 BET 法を提唱し、その有効性を示した。

論文審査の結果の要旨

本研究は、吸着能力が非常に高いマイクロ細孔性の金属の配位高分子錯体の開発を試み、フマル酸、テレフタル酸、ビフェニルジカルボン酸などを配位子とする二次元ジカルボン酸銅(II)錯体、およびこれらの二次元層構造を基本とし、トリエチレンジアミン、ピピリジンなどを層間の架橋配位子とする三次元銅(II)錯体の合成にはじめて成功した。これらの新しいマイクロ細孔性物質は、均一なマイクロ細孔を有し、多孔度および吸着能が非常に高く、優れた吸着材であることを見出した。また、これらのマイクロ細孔物質の吸着特性を解析するための新しい理論的取り扱い方法を確立し、今回合成した物質に適用して成功を取めた。よって、博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。