

E. 機能性細孔の構築と地球環境改善への応用

理学部化学科 森 和亮
 総合理学研究科 高見澤 聡

1. 序

活性炭、ゼオライト、多孔質ガラスなど細孔を持っている物質はいまや産業界で不可欠の存在であり、細孔特有の物理的、化学的物質を利用した応用は、分子ふるい、触媒、イオン交換など多岐にわたっている。中でもゼオライトは化学的にも構造的にも均一度が高く、最も価値ある機能性材料として多くの工業的利用法の研究がなされている。また、ゼオライトは表面物性などの基礎科学の点からも重要な物質であり、バルクの状態では見られない珍しい物性の発現を期待して、細孔中での物性の研究に関心が高まっている。

本研究では銅などの遷移金属イオンを骨格の要とする機能性細孔を金属錯体の積層により創成する。細孔を用いた新しい物性の発現などの基礎化学的研究への利用はもとより、ゼオライト、活性炭に変わる機能性細孔材料として広く産業への利用が可能である。たとえば、天然ガス自動車のガスボンベ充填材への応用や Nox および SOx などの有害ガスの除去などへの展開が考えられ、CO₂ガスの削減や大気汚染問題の改善が期待できる。

本研究での戦略は、酢酸銅(II)一水和物型の二核構造のカルボン酸遷移金属錯体を基本ブロックとし、それを共有結合、配位結合、分子間結合で積層させて細孔を構築する。この方法は他に例をみない独創的なものである。(Figure 1)

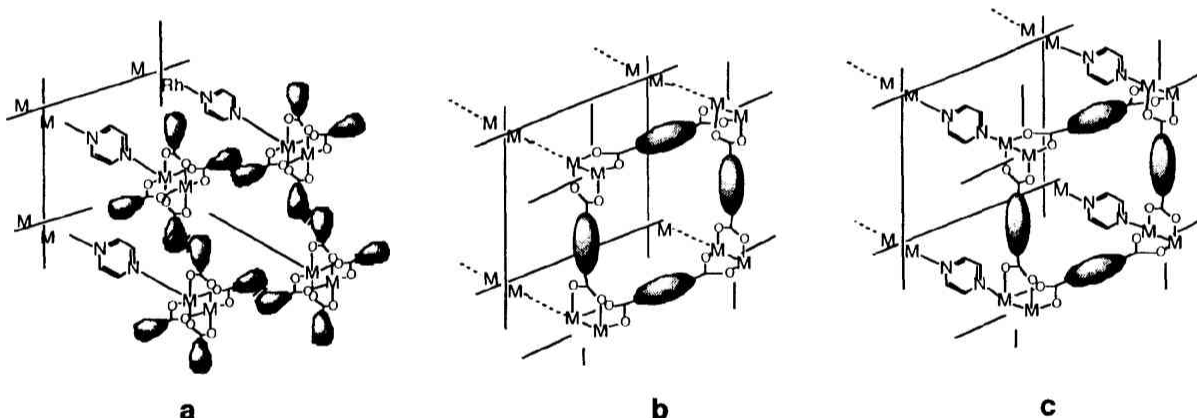


Figure 1. 積層による細孔構造 ((a) 一次元ブロック, (b) 二次元ブロック, (c) 三次元ブロック)

2. 研究と成果

一次元ブロックの積層による細孔の構築 (Fig. 1a)

ピラジン架橋された一次元鎖状のカルボン酸ロジウム(II)錯体が集積することによって安定な細孔を形成し、多量の気体を吸蔵することを見いだした。これはロジウム二核を軸方向に結んだ一次元ブロックの積層による細孔構築である。

Scheme

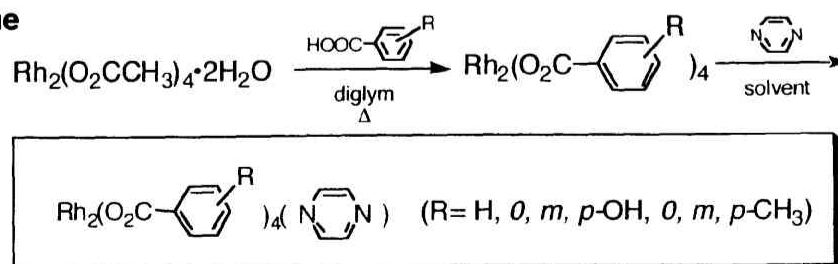



Table 1. カルボン酸ロジウム(II)ピラジン付加物の色・形状、収率、元素分析値、室温の有効磁気モーメントおよび窒素ガスの飽和吸蔵量

Rh ₂ (O ₂ C-  ₄ (N ₂ N))	色・形状	収率(%)	分析値(計算値)			有効磁気モーメント (BM/Rh at rt)	飽和吸蔵量 (N ₂ /Rh(mol/mol))	
			C(%)	H(%)	N(%)			
R= {	H (1)	黄褐色粉末	91	50.11 (49.89)	3.11 (3.14)	3.64 (3.64)	0.38	1.8
	<i>o</i> -OH (2)	黄褐色粉末	70	45.41 (46.07)	2.64 (2.90)	3.06 (3.36)	0.27	1.1
	<i>m</i> -OH (3)	黄褐色粉末	80	45.53 (46.07)	3.17 (2.90)	3.78 (3.36)	0.21	0.8
	<i>p</i> -OH (4)	黄褐色粉末	77	44.10 (46.07)	2.94 (2.90)	3.80 (3.36)	0.30	0.6
	<i>o</i> -CH ₃ (5)	茶色粉末	75	52.96 (52.32)	3.60 (3.90)	3.25 (3.39)	0.25	0.2
	<i>m</i> -CH ₃ (6)	茶色粉末	85	53.06 (52.32)	3.66 (3.90)	3.30 (3.39)	0.33	0.5
	<i>p</i> -CH ₃ (7)	茶色粉末	93	53.24 (52.32)	3.26 (3.90)	3.28 (3.39)	0.19	0.6

3. 結語

上述の様に、ロジウム錯体において一次元錯体の集積によって、安定な細孔構造が形成できることが明らかになった。いずれも N₂ などの気体を吸蔵できる機能性細孔を有する。また熱測定からいずれも 300℃ 付近まで安定であることがわかり、非常に安定な細孔構造を形成していることが分かった。構造と安定性および気体吸蔵について引き続き系統的に研究を行う。

<論文>

- 1) Synthesis and Gas Occlusion of New Micropore Substance Rhodium(II) Carboxylates Bridged by Pyridine. W. Mori, H. Hoshino, Y. Nishimoto, and S. Takamizawa, *Chem. Lett.*, 331 (1999).
- 2) Mixroporous Structure of a Chain Compound of Copper(II) Benzoate Bridged by Pyridine. R. Nukada, w. Mori, S. Takamizawa, M. Mikuriya, M. Handa, and H. Naono, *Chem. Lett.*, 367 (1999).
- 3) Synthesis and Gas Occlusion of Rhodium(II) Benzoate Bridged by Nitrogen Donor Ligands. W. Mori, H. Hoshino, K. Horikawa, Y. Nishimoto, and S. Takamizawa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, in press.
- 4) Synthesis and Gas-Occlusion Properties of Dicarboxylate Ruthenium(II,III) Bridged by Halogen Atoms. S. Takamizawa, T. Ohmura, K. Yamaguchi, and W. Mori, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, in press.
- 5) MM, MC and MD Calculation of Gas Adsorption in the Cavity of Microporous Complexes. S. Takamizawa, W. Mori, Y. Yokomichi, Y. Kitagawa, T. Maruta, T. Kawakami, Y. Yoshioka, and K. Yamaguchi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, in press.
- 6) Theoretical Studies on Radical Spin Arrangements in the Cavity of Microporous Complexes. T. Kawakami, S. Takamizawa, Y. Kitagawa, W. Mori, K. Yamaguchi and K. Katsumata, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, in press.
- 7) Microporous Materials of Metal Carboxylates. W. Mori and S. Takamizawa, *J. Solid. State. Chem.*, in press.