

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 13636 号
------	---------------

氏 名 森田 将司

### 論 文 題 目

Studies on Gas Adsorption Functions of Nanoporous Metal  
Complexes with Coordinatively Active Metal Sites  
(配位活性な金属サイトを有するナノポーラス金属錯体によるガス  
吸着機能に関する研究)

### 論文審査担当者

主査	名古屋大学	教授	松田 亮太郎
委員	名古屋大学	教授	薩摩 篤
委員	名古屋大学	教授	長田 実
委員	名古屋大学	教授	唯 美津木

## 論文審査の結果の要旨

森田将司君提出の論文「Studies on Gas Adsorption Functions of Nanoporous Metal Complexes with Coordinatively Active Metal Sites (配位活性な金属サイトを有するナノポーラス金属錯体によるガス吸着機能に関する研究)」は、金属イオンからなる配位活性部位を有するナノポーラス金属錯体について、ジメチルスルフィドや二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)等の吸着機能に関する研究を行った成果をまとめたものであり、各章の概要は以下の通りである。

第1章では、ナノポーラス金属錯体の中でも無限骨格を有する、金属有機構造体(Metal-Organic Framework: MOF)の一般的な特徴について説明するとともに、配位不飽和な金属サイト(Open Metal Site: OMS)やゲスト到達可能金属サイト(Accessible Metal Site: AMS)について概説している。また、含硫黄成分の吸着を中心に研究の背景についてまとめ、本研究の目的と意義について述べている。

第2章では、Cu(II)のOMSを有するMOFであるHKUST-1([Cu<sub>3</sub>(1,3,5-benzenetricarboxylate)<sub>2</sub>)によるメタンチオール(MT)の吸着除去について述べている。はじめに、硫黄成分吸着評価系の開発を行ったことを示し、その評価系を用いて、HKUST-1の吸着除去性能を調べている。その結果、従来材料の銀イオン交換Y型ゼオライト(Ag-Y zeolite)と比較して、HKUST-1が2.8倍もの吸着量を示すことを明らかにしている。吸着のメカニズムをX線光電子分光測定やラマン分光測定等により、MTの吸着メカニズムを検証した結果、HKUST-1骨格中のCu(II)がCu(I)へ還元され、これによりMTがジメチルジスルフィド(DMDS)へと酸化されることを明らかにしている。これはHKUST-1がMTを酸化して除去可能な事を示す重要な知見である。

第3章では、ジメチルジスルフィド(DMS)の吸着において、MOF骨格中のOMSの効果を検証し、その結果について述べている。Cu(II)のOMSを有するMOFとしてHKUST-1、OMSを有さないMOFとしてCu-JAST-1([Cu<sub>2</sub>(bdc)<sub>2</sub>(dabco)], bdc: 1,4-benzenedicarboxylate, dabco: 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane)を用いて、DMSの吸着特性評価を行った。その結果、Cu-JAST-1やAg-Y zeoliteと比較して、HKUST-1がそれぞれ7.7倍及び2.4倍もの吸着量を示し、Cu(II)のOMSがDMS吸着においても効果的であることを明らかにした。吸着下での単結晶X線回折測定とラマン分光測定によって、DMSの吸着状態の可視化に成功し、OMSにDMSが特異的に吸着されることを明らかにした。また、HKUST-1はDMSを可逆的に吸脱着可能であるとともに、水分共存下でもDMSを選択的に吸着除去できることも明らかにした。これらは、実用的な条件において、Cu(II)のOMSを有するMOFが都市ガスからDMSを除去できることを示す重要な知見である。

第4章では、Cu(II)ポルフィリン錯体(Cu-TCPP: Cu(II)tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin)をMOF骨格に有するPCN-222(Cu) ([Zr<sub>6</sub>O<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>(Cu-TCPP)<sub>2</sub>] )に対して、イソニコチン酸(INA)を反応させて、PCN-222(Cu)-INAを合成し、そのCO<sub>2</sub>吸着特性について述べている。粉末X線回折測定等の結果から、ポルフィリン中心のCu(II)サイトへINAが配位しAMSが形成されていることを明らかにした。298 Kにおいて、PCN-222(Cu)-INAはPCN-222(Cu)の1.5倍ものCO<sub>2</sub>吸着量を示し、効率的にCO<sub>2</sub>を吸着可能であることを明らかにした。吸着下での赤外分光測定およびDFT計算により、2種類の吸着状態が存在し、その1つはCO<sub>2</sub>がCu(II)のAMSとINAの間に挿入した状態である事を明らかにした。以上の結果は、AMSに配位したINAの間にCO<sub>2</sub>が特異的に挿入することで、MOFのCO<sub>2</sub>吸着機能が向上することを示す有用な知見である。

第5章では、本研究を総括し、結論を与えている。

以上のように本論文では、OMSやAMSといった金属イオンからなる配位活性部位を有するナノポーラス金属錯体についての含硫黄成分ガスやCO<sub>2</sub>の吸着について実験的に研究を行ったものであり、その吸着性能の向上のために、OMSやAMSが有効であることを明らかにしている。得られた結果は、都市ガスからの硫黄成分除去や、環境からのCO<sub>2</sub>除去が可能な材料開発における重要な知見を与えており、工学の発展に寄与するところが大きいと判断できる。よって、本論文の提出者である森田将司君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。