

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 内田 さやか

本論文は、「ポリオキソメタレート化合物の吸収特性とその制御に関する研究」と題し、全 6 章より構成されている。

第 1 章は序論である。まず、分子レベルで組織化された物質であるマイクロ構造体の吸着・吸収特性の概要、既存のマイクロ構造体では小分子(< C3)や極性・官能基に応じた分離が困難であることを記している。次に、分子性酸化物クラスターであるポリオキソメタレートの構造、既存のポリオキソメタレート化合物の吸収・触媒特性、及び新規なマイクロ構造体の構成要素としてのポリオキソメタレートの可能性について記している。さらに、本研究の目的が、有機分子の吸収特性が制御されたポリオキソメタレートマイクロ構造体の構築であることを記している。

第 2 章では、プロトン型ポリオキソメタレート化合物($H_3PW_{12}O_{40}$)に吸収された有機極性分子の状態について固体多核 NMR を用いて検討している。その結果、吸収分子は量や炭素数によらずプロトンと強く相互作用することを明らかにしている。プロトンと有機極性分子との間に働く強いイオン-双極子相互作用を駆動力として、 $H_3PW_{12}O_{40}$ 固体内に分子が吸収されるため、炭素数によらない吸収特性が現れることを明らかにしている。

第 3 章では、マクロカチオン-ポリオキソメタレートマイクロ構造体の構築を試みている。第 2 章で得られた知見を生かし、イオン電位が低く(サイズが大きく電荷は小さい)、さらに分子内に対称軸を有するマクロカチオン $[Cr_3O(OOCH)_6(H_2O)_3]^+$ を対カチオンとしてマイクロ構造体の合成を行い、IR、UV-vis スペクトル、TG、ICP、CHN 分析、単結晶 X 線構造解析よりその組成及び結晶構造を決定している。その結果、 $K_3[Cr_3O(OOCH)_6(H_2O)_3]SiW_{12}O_{40} \cdot 16H_2O$ (K-Cr-SiW)の組成を有するマイクロ構造体を得られ、この構造体がマクロカチオンの対称性に応じてアニオン-カチオンが配列してナノサイズの微空間を有することを明らかにしている。

第 4 章では、新規なマイクロ構造体である K-Cr-SiW の吸収特性について検討している。K-Cr-SiW は、吸収分子に応じて固体内のアニオン-カチオン配列が動的に変化し、C2 以下の有機極性分子を吸収することを明らかにしている。吸収分子がダイナミックな構造変化を誘起することにより、選択的な吸収特性が実現されると推察されている。K-Cr-SiW は選択的な吸

収特性を示すのみならず C1-C3 アルコール混合物から C1 アルコール(メタノール)を分離・吸収し、分離特性は酸化反応活性にも反映されることを示している。

第5章では、ポリオキシメタレートのアニオン電荷を変化させたマイクロ構造体を構築することにより、吸収特性を系統的に制御する試みについて記している。まず、アニオン電荷に応じて微空間の体積が変化してマイクロ構造を制御できること、次に、アニオン電荷の小さいマイクロ構造体ほど炭素数の多い有機極性分子を吸収することを示している。このような吸収特性の変化は、マイクロ構造体のアニオン電荷の大小に応じて結晶格子のクーロンエネルギーと構成イオンの溶媒和エネルギーのバランスが変化することによるものと推定している。

第6章は、全体の総括である。

本論文では、アニオン電荷を変化させた一連のマクロカチオン-ポリオキシメタレートマイクロ構造体を構築し、C3 以下の小さな有機極性分子の選択的吸収特性を初めて見出している。これらの結果は、無機化学、触媒化学的に重要な知見である。よって、本論文は、博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。