

審査の結果の要旨

氏名 河本 亮介

本論文は、「イオン性固体の合成と分子収着特性制御」と題し、全五章で構成されている。ポリオキシメタレート、マクロカチオン、一価カチオン等の構成ブロックを選択し、精密に設計したイオン性固体により、これまで困難であった低級炭化水素類の識別が実現できたことを報告している。

第一章では、既存の結晶性多孔体である無機ゼオライトや有機ゼオライトについて説明し、細孔構造や機能制御の重要性について記した。結晶性多孔体であるイオン性固体での細孔構造の構築において、イオン結合に加え水素結合や π 電子相互作用を利用することで、精密にイオン配列が制御できる可能性を示した。また、イオン配列の制御された細孔構造の構築により、その収着特性の制御が可能であることを示した。

第二章では、親水チャンネルを有するイオン性固体の構造及び収着特性の制御を行った。まず、種々の負電荷の異なるケギン型ポリオキシメタレート $[\alpha\text{-XW}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ ($n = 3-6$)とマクロカチオン $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ を構成ブロックとするイオン性固体の合成に成功した。ポリオキシメタレートの負電荷の変化に伴って、イオン性固体の単位格子体積が系統的に変化し、炭素鎖長が異なるC5以下のアルコール類、ニトリル類及びエステル類の混合物をメチレン鎖一つの違いで識別・分離できることを世界で初めて明らかにした。さらに、イオン性固体の細孔径の精密制御を目的としてマクロカチオンと同じ対称性を有するドーソン型ポリオキシメタレート $[\alpha\text{-X}_2\text{V}_x\text{W}_{18-x}\text{O}_{62}]^{(6+x)-}$ を構成ブロックとしてイオン性固体を合成した。得られたイオン性固体のイオン配列が、ポリオキシメタレートの負電荷の違いによらずハニカム構造をとり、負電荷の増加に伴って細孔径が縮小することを明らかにした。

第三章では、親水的なイオン性固体への疎水的な空間の導入について行った。イオン性固体の構成ブロックであるマクロカチオンを $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ から $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OCC}_2\text{H}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ へと配位子の炭素鎖を伸長することで、親水チャンネルと疎水チャンネルを併せ持つイオン性固体が得られることを明らかにした。さらに、得られたイオン性固体が、構造を反映した両親媒的な収着特性を有することを示した。次に、水及びエタノール分子をプローブとして、収着の速度論及び収着状態を分光学的に検討することで、水は親性チャンネルのみに、エタノールは親水チャンネルと疎水チャンネルの両方に収着されることを明らかにした。

第四章では、イオン性固体の結晶格子内への炭化水素分子(オレフィン)収着サイトの構築を行った。第三章で取り上げたイオン性固体にアルカリ金属イオン(K^+)の代わりに d^{10} 金属イオン(Ag^+)を導入し、 π 錯形成を介してオレフィンを収着可能なイオン性固体の構築を行った。得られたイオン性固体は、C4以下の直鎖オレフィンを収着するが、パラフィンの収着量は表面吸着量程度であることを明らかにした。このまたイオン性固体は、1気圧においてエチレンをエタンの19倍収着し、高いエチレン選択性を示すことを明らかにした。

第五章で本研究を総括した。

以上要約したように、本論文ではイオン性固体の構成ブロック（ポリオキシメタレート、マクロカチオンと一価カチオン）の選択により、親水的収着特性の系統的制御、細孔の親水性・疎水性の制御、基質選択性の高い収着サイトの構築に成功した。本論文で得られた収着特性は従来の系では実現困難であったC5以下の小分子の識別を可能にした。特に石油化学工業に代表される低級炭化水素分子の分離プロセスは低温高压下での多段蒸留が主流であり大量のエネルギーを消費するが、本論文で得られた知見をもとに環境負荷の少ない省エネルギープロセスへの転換の可能性が示唆された。また、収着特性の系統的制御の方法論を提供する点で、無機化学的、材料化学的にも重要な知見である。

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。