

審査の結果の要旨

氏名 アルデス レスバニ

本論文は「ポリオキソメタレートー有機金属錯体イオン性結晶の合成とその収着特性」と題し、全5章より構成されている。

第1章は序論であり、サブナノ空間を有する結晶性固体の概要とそれらの特徴を説明している。次に、新規な固体としてイオン性結晶を挙げ、構成ブロックとしてマクロイオン(ポリオキソメタレート(アニオン)と有機金属錯体(カチオン))を用いることの有用性と、イオン性結晶 $\text{K}_3[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ が親水性分子を形状選択的に収着すること、マクロカチオンの架橋配位子をギ酸イオンからプロピオン酸イオンへと変えると親水性・疎水性チャンネルを併せ持つイオン性結晶 $\text{K}_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ が生成することがこれまでに明らかになっていることを説明している。そして本研究の目的が、これらの知見を拡張し、適切な構成ブロックを組み合わせることにより、イオン性結晶の構造、分子収着・触媒特性を系統的に制御することであることを述べている。

第2章では、一価カチオンーマクロカチオンーポリオキソメタレート ($\text{A}_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$, $\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4, \text{Cs}, \text{TMA}$) の組み合わせにより構成されるイオン性結晶の構造と分子収着特性制御が可能であることを明らかにしている。イオン性結晶の親水性・疎水性チャンネルの孔径及び体積は、一価カチオンのサイズにより系統的に制御される。さらに、分光学及び速度論的検討により、水(親水性分子)、プロパノール(両親媒性分子)、ジクロロメタン(疎水性分子)は、それぞれ、親水性チャンネル、親水性及び疎水性チャンネル、疎水性チャンネルに収着されることを明らかにしている。また、疎水性チャンネルの孔径が最も大きい $\text{Cs}_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ は、水/ジクロロメタン混合蒸気分離回収能を有することも明らかにしている。

第3章では、芳香族配位子を有するマクロカチオン $[\text{M}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}$) を構成ブロックとして用いると、芳香環の π - π スタックにより形成されるマクロカチオン八員環の内部にポリオキソメタレートが取り込まれたイオン性結晶が生成し、このイオン性結晶がピナコール転位反応の不均一系触媒として機能することを明らかにしている。マクロカチオンの金属イオンを

Cr(III)から Fe(III)に変えると反応速度が大きくなる, より分子サイズの大きなベンゾピナコールは反応しない, ことから, 本反応はマクロカチオンが活性点として機能し, 固体内部で反応が進行するものと推定している.

第4章では, 多価のマクロカチオン $[\text{Ni}(\text{tacn})_2]^{2+}$ ($\text{tacn} = 1,4,7\text{-triazacyclononane}$) を構成ブロックとして用いると, 結晶性ナノ粒子が生成することを明らかにしている. ナノ粒子の生成は, 多価かつ疎水性の高いマクロカチオンを用いることにより核生成が促進され, その結果粒子成長が抑制されるためと推定している. さらに, ポリオキソメタレート $[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^4$ から $[\gamma\text{-H}_2\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^4$ に変えると, 得られたナノ粒子がアルケンのエポキシ化反応の不均一系触媒として機能することを明らかにしている.

第5章は全体の総括である.

以上, 本論文では, 適切な構成ブロックの組み合わせにより, イオン性結晶の構造・分子収着特性を系統的に制御できることを明らかにしている. これらの結果は, 無機合成化学, 物理化学, 触媒化学において重要な知見である. 従って, 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.