

審査の結果の要旨

氏名 チャイキッティスィン ワッチャロップ

原子、イオン、分子やクラスターと多孔性材料の内・外表面との相互作用の理解と制御は学術的にも実用的にも重要である。多孔性材料は、これまでによく知られているイオン交換剤、吸着剤及び触媒に加え、低誘電率膜、分子認識分離膜、化学センサー、光学材料など新たな分野での応用が期待されている。ゼオライトは代表的な多孔性材料であるが、その合成手法は **trial-and-error** の繰り返しによって進歩してきており、一連のシステムの中で得られる生成物を予測することは依然として困難である。さらに、結晶化メカニズムに関する知見は少なく、ゼオライト細孔の自在なデザインは現状では不可能である。

本博士論文では、戦略的に設計した分子ユニットをビルディングブロックとして用いることで、想定された骨格を持つ材料の合成を可能にする新しい合成ルートを開発することを目的としている。特に、ゼオライト骨格内に存在する2次構造ユニットに着目し、かご型シロキサン系分子 (**D4R ケージ**) を出発前駆体モノマーとして選択している。各頂点の一箇所または八箇所に対し、多様な相互作用を持つ有機官能基を導入し、シロキサン系無機-有機ハイブリッド材料の合成の検討を行っている。

Chapter 1 では、多孔性材料及びクラスターから組み上げられる材料について説明し、本研究の背景を述べている。目的とする材料に様々な機能を持たせるために、ビルディングブロックを戦略的に設計しボトムアップ手法により無機-有機ハイブリッド材料を合成する指針を示すとともに、本研究の意義について述べている。

Chapter 2 では、白金触媒を用いたヒドロシリル化とクロスメタセシス反応による、**D4R ケージ**の設計と合成について述べている。分子間相互作用は、最終的に得られるハイブリッド材料を形作る最も重要な因子であり、 π - π 相互作用や水素結合などの比較的弱い分子間相互作用を形成する有機基（芳香環や尿素結合など）やより強い配位結合を形成する有機基（カルボキシル基等）、そして強い共有結合を形成する有機基（ハロゲン化アリアル等）の **D4R ケージ**の各頂点末端への導入を検討している。

Chapter 3 では、**Chapter 2** で得られた芳香環による一置換 **D4R ケージ**について、

π - π 結合を用いた分子結晶の結晶化を行なっている。得られた結晶は X 線回折と計算による構造最適化の結果、ラメラ構造をしていると考えられる。さらにその後、未修飾末端をイリジウム触媒による加水分解酸化またはアルコール分解によって変化させ、固相縮重合によって D4R ユニットからシロキサン結合を有するハイブリッド材料を合成している。

Chapter 4 では、Chapter 2 で得られたブロモフェニル基末端の八置換 D4R ケージとエチニル化合物を用い、菌頭クロスカップリング反応による多孔性ポリオルガノシロキサンの合成について述べている。得られたポリマー材料の特性は、モノマーの構造に依存しており、その細孔特性は有機リンカー部の長さ（フェニル、ビフェニル基）と結合性（ジ、トリ - エチニル）を変化させることで調整することができる。さらにこれまでに報告された他の多孔性材料に比べ、本研究で得られたポリオルガノシロキサンは高い表面積と熱安定性を有している。さらに水素分子に対する高い吸着熱が得られたことから、水素貯蔵材料として有用であることも示唆されている。

Chapter 5 では、ニッケルを介したホモカップリング反応（山本ポリマー化反応）による多孔性ポリオルガノシロキサン合成について述べている。ブロモフェニル基末端の八置換 D4R ケージのみを用いマイクロ多孔性無機-有機ハイブリッド材料を合成している。得られたハイブリッド材料は狭い細孔径分布を有し、ポリマーネットワークの相互拡散や混ざり込みは、リンカー長の減少により抑制されていることを示唆している。大部分の D4R ケージはネットワーク中に残存し、さらなる後処理や修飾が可能である。また、ベンジルクロライド末端の八置換 D4R ケージを用い、フリーデル-クラフツアルキル化反応によりマイクロ-メソ多孔性無機-有機ハイブリッド材料の合成を検討している。得られたハイブリッド材料はこれまで報告されているシロキサン系多孔性材料の中では最も高い表面積と細孔容積を有している。

Chapter 6 では本研究で得られた結果を総括している。

以上、本論文では多様な相互作用を利用することで、新たな無機-有機ハイブリッド材料の合成法を提案しており、これらの成果は、化学システム工学及び材料科学の発展に寄与するところが大きい。

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。