

Keggin型ポリ酸を用いた多孔性イオン結晶の創製と機能設計

その他のタイトル	Systematic Design and Synthesis of Functional Porous Ionic Crystals Based on Keggin-type Polyoxometalates
著者	川原 良介
学位授与年月日	2017-03-23
URL	http://doi.org/10.15083/00075540

審査の結果の要旨

氏名 川原 良介

本論文は「Keggin 型ポリ酸を用いた多孔性イオン結晶の創製と機能設計 (Systematic Design and Synthesis of Functional Porous Ionic Crystals Based on Keggin-type Polyoxometalates)」と題し、全7章より構成されている。

第1章は序論である。まず、ゼオライト、メソポーラスシリカや Metal-Organic Frameworks 等の既存の多孔体について、構造と機能の概要を説明している。次に、新規な多孔体として多孔性イオン結晶を挙げ、その構成ブロックとしてポリオキソメタレート（ポリ酸、アニオン）とカルボキシレート架橋金属三核錯体（カチオン）を用いることの有用性を説明している。最後に、既存の多孔体とは異なる多孔性イオン結晶の特徴として、細孔内の静電場、触媒活性点（オープンメタルサイト）の構築、等方的なイオン結合による構造柔軟性、酸化還元能の付与、を挙げ、本論文の目的が、これらの特徴を活かした多孔体の創製と機能設計であることを述べている。

第2章では、フッ素を含む多孔性イオン結晶による二酸化炭素と不飽和炭化水素の高選択的吸着について述べている。得られた結晶は、フッ素の働きにより層表面が正に帯電した二次元層構造を有し、その結果、層間には、二酸化炭素やアセチレンのように分極した分子が強く吸着されることを明らかにしている。

第3章では、三次元細孔を有する多孔性イオン結晶におけるカチオンとアニオンの機能分担について述べている。得られた結晶は、アクリル酸配位子の働きにより安定な三次元細孔構造を有し、細孔内には二酸化炭素やアセチレンは吸着されるが、分子サイズのより大きなメタンや窒素は吸着されず、細孔径に応じた形状選択的な吸着特性を示すことを明らかにしている。

第4章では、ポリ酸を用いたメソポーラスイオン結晶の合成と機能について述べている。得られた結晶は、直径 $2\text{ nm} \times 3\text{ nm}$ の大きな一次元細孔を有し、分子性カチオンのシアノ基が、細孔内に存在する水クラスターの安定化に寄与することを明らかにしている。大きな細孔はイオンや分子の拡散に有利であるため、高いプロトン伝導性や酸触媒活性を示すことを明らかにしている。

第5章では、Salphen 錯体とポリ酸のシナジー効果による酸触媒反応の促進に

ついて述べている。第2～4及び6章で用いたカルボキシレート架橋金属三核錯体を **Salphen** 錯体に替えることにより、アニオンとカチオンの双方に触媒機能を付与し、これらのシナジー効果による反応促進を目的としている。その結果、アニオン及びカチオン原料、これらの混合物を触媒とすると反応はほとんど進行しないが、これらの複合体であるイオン結晶を触媒とすると収率が 90%程度と反応が大幅に促進されることを明らかにしている。

第6章では、多孔性イオン結晶の酸化還元による金属イオンの可逆的脱挿入について述べている。第2～5章とは異なり、酸化還元活性なモリブデンを含むポリオキソメタレート構成ブロックとして、イオン結晶を合成している。その結果、結晶の酸化還元に応じて、細孔内に分子の吸着点となるアルカリ金属イオンが可逆的に脱挿入され、吸着点の種類と個数に応じて吸着特性が変化することを明らかにしている。

第7章は今後の展望を含む全体の総括である。

以上、本論文に記された一連の研究において、適切な構成ブロックの組み合わせによる多孔性イオン結晶の構造と機能の系統的設計、その設計指針に従った新規物質の開発合成およびそれら新規物質の特性・機能の検証を行い、既存の多孔体とは一線を画す結果を得た。これらの成果は、無機化学、錯体化学そして材料化学等の分野に新たな知見をもたらし、これらの分野の今後の展開にも影響を与えるものであり、高い学術的内容と意義を持っていると認められる。なお、本論文第2章は小笠原義之博士（工学系研究科）、第4章は新家和真氏（修士1年）・野村淳子准教授（東工大）・日比野光宏博士（工学系研究科）、第5章は大須賀遼太氏（東工大修士2年）・野村淳子准教授との共同研究であり、また、一部の実験結果について、水野哲孝研究室（工学系研究科）の装置あるいはソフトウェアライセンスを使用しているが、論文提出者が主体となって実験、測定及び検証を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

従って、本審査委員会は博士（学術）の学位を授与するにふさわしいものと認定する。