

審査の結果の要旨

氏 名 吉 田 暁 弘

本論文は、「二原子欠損型タングストケイ酸の縮合制御と機能」と題し、全五章で構成されている。有機溶媒中における二原子欠損型タングストケイ酸の縮合制御により、いずれも新規な構造体であるS字型と閉環型の二量体を得られることを報告している。また、これらの二量体の機能についても検討しており、S字型二量体は過酸化水素を酸化剤としたBaeyer-Villiger酸化に著しく高い活性を示すこと、閉環型二量体は選択的なカチオン捕捉能を示すことを報告している。

第一章は序論であり、ポリオキシメタレートの構造制御と機能及び C-C 結合への酸素挿入反応である Baeyer-Villiger 酸化について記述している。ポリオキシメタレート合成はそのほとんどが水溶液中で行われているが、水溶液中では複雑な平衡の関与により選択的な構造制御が達成困難であることを指摘している。選択的な構造制御により多様なポリオキシメタレートの合成が可能となれば、新たな機能の発現や物性の制御が可能となり、機能性無機材料としての有用性が広がることを述べている。選択的な構造制御を達成する上では、脱水やプロトン化などの平衡に関与しない有機溶媒の使用が有効であることを述べている。

第二章では、二原子欠損型タングストケイ酸の有機溶媒中での二量化について検討しており、プロトン存在下では S 字型、プロトン非存在下では閉環型という新規な構造の二量体を得ることに成功している。S 字型二量体はクラスター末端に置換活性なアクア配位子を有しており、閉環型二量体は欠損部位を持たない構造体であることを単結晶構造解析により明らかとしている。クラスター中心のヘテロ原子をケイ素からゲルマニウムに置換したタングストゲルマニウム酸も、S 字型及び閉環型の二量体を生成することを明らかとしている。

第三章では、二量体を触媒とした酸塩基及び酸化反応について検討している。S 字型二量体は置換活性なアクア配位子を持つことから、アクア配位子と有機基質の配位子交換もしくはアクア配位子からのプロトンの解離にともなう酸触媒能を発現し、カルボニル化合物を基質とした種々の酸触媒反応に活性を示すことを明らかとしている。中でも過酸化水素水を酸化剤とした環状ケトンの Baeyer-Villiger 酸化に対する活性は高く、従来の触媒よりも一桁程度大きなターンオーバー数と高い過酸化水素有効利用率を達成しうる環境調和型の触媒反応系の構築に成功している。一方の閉環型二量体は、酸触媒反応にはほとんど活性を示さないのに対し、活性メチレン化合物からのプロトン引き抜きにより進行する Knoevenagel 反応に活性を示したことから、S 字型二量体とは逆に塩基触媒として機能することを明らかとしている。量子化学計算による検討の結果、閉環型二量体のクラスター中央の空隙が塩基点として機能するものと推測している。

第四章では、閉環型二量体のカチオン捕捉能について述べている。量子化学計算により算出された分子表面の電位と HOMO の分布から、閉環型二量体のクラスター中央の空隙がカチオン捕捉サイトとして機能するものと推測しており、実際に、空隙内に K^+ , Ag^+ , Sr^{2+} , Pb^{2+} を捕捉した閉環型二量体の単離と構造決定に成功している。さらに、有機カチオン捕捉剤との競争的カチオン捕捉反応により、閉環型二量体のカチオン捕捉

におけるサイズ選択性、カチオン捕捉能、可逆性について検討しており、イオン半径の大きな Cs^+ , Ba^{2+} を捕捉しないこと、 Sr^{2+} を極めて強力なカチオン捕捉剤であるクリプタンド 2.2.1 よりも強く捕捉すること、 Pb^{2+} の捕捉と解離が可逆的に起こることを示している。

第五章では、上記の内容を総括している。

以上のように、本論文では、有機溶媒の使用によりポリオキソメタレートの選択的二量化を達成し、新規構造体を合成するとともに、単量体にはない触媒反応特性やカチオン捕捉能といった新規機能の開発にも成功している。本論文は、ポリオキソメタレートの選択的な構造制御手法を提案するだけでなく、新規な機能性無機分子の設計指針を提供する点でも学術的な波及効果は大きいと考えられる。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。