

審査の結果の要旨

氏名 菊川雄司

本論文は「二欠損型シリコタングステートと金属イオンとの反応による新規ポリオキシメタレートの合成と触媒特性に関する研究」と題し、全 4 章で構成されている。

第 1 章は緒言であり、これまでに報告されている二欠損型 γ -Keggin ポリオキシメタレートの触媒特性、二欠損型 γ -Keggin ポリオキシメタレートを分子鋳型とした金属置換ポリオキシメタレートの合成とその触媒特性についてまとめている。これまでに報告されている多核金属構造を有する γ -Keggin ポリオキシメタレートは置換金属種の特異的な幾何構造を利用した高機能触媒として作用するが、その合成法は金属ごとに異なり、金属原料、pH、温度、化学量論など合成条件を厳密に制御する必要がある、系統的な合成法が確立されていないことを明示している。二欠損型 γ -Keggin ポリオキシメタレートと 3d 金属カチオンを反応させると、 γ -Keggin 骨格構造が異性化してしまう、あるいは、単核で置換されてしまうため、多核 3d 金属構造を有するポリオキシメタレートを合成するために、新しい合成手法を着想する必要があることを明示している。

第 2 章では、水溶液中での新規ポリオキシメタレートの合成と触媒特性について検討している。pH を厳密に制御することでアルミニウムポリオキシメタレートを合成し、電位差滴定、ピリジンとの反応により酸性質を明らかにしている。また、(+)-シトロネラルの分子内環化反応において、アルミニウムポリオキシメタレートが Lewis 酸触媒として、(-)-イソプレゴールを 90% という高いジアステレオ選択性で得られることを明らかにしている。この値は既報と比較しても最高レベルであることを明らかにしている。また、ジルコニウム、ハフニウムポリオキシメタレートにおいて、合成時の化学量論を制御することで二核、四核ジルコニウム、ハフニウム構造を有するポリオキシメタレートを作り分けられることを明らかにしている。

第 3 章では、有機溶媒中での新規ポリオキシメタレートの合成と触媒特性について検討している。水溶液中での合成が困難であった多核 3d 金属構造を有す

るポリオキシメタレートに対し、有機溶媒中で二欠損型ポリオキシメタレートと金属イオンとの脱水縮合反応を精密に制御することで合成するというこれまでにない手法を着想した。アセトン中で二欠損型ポリオキシメタレートと亜鉛アセチルアセトナートを反応させることで速やかに四核亜鉛構造を有するポリオキシメタレートを合成し、単結晶 X 線構造解析により構造を明らかにしている。亜鉛ポリオキシメタレートは二価の多核 3d 金属構造を有する初めての報告例である。亜鉛ポリオキシメタレートは過酸化水素を酸化剤とした二級アルコールの酸化反応に高い触媒活性を示すことを明らかにしている。アリル型アルコールの酸化反応では、エポキシアルコールが生成するタングステン触媒とは異なり、エノンのみが選択的に生成することを明らかにしている。さらに、この合成法は Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Fe^{2+} 、 $\text{Co}^{2+/3+}$ 、 Ni^{2+} 、 Ag^{+} などの金属種にも適応可能であり、一般性の高い合成法であることを明らかにしている。

第 4 章は全体の総括である。以上のように、本論文では、水溶液中、有機溶媒中で新規ポリオキシメタレート合成法を確立し、その触媒特性を明らかにしている。本論文により、これまで困難であった多核金属構造を有する γ -Keggin ポリオキシメタレート合成が容易になるため、金属カチオン同士の相互作用や、ポリオキシメタレートと多核金属構造の相互作用による特異的な、強磁性、反強磁性や、多電子移動、混合原子価錯体生成を検討することができる。また、生体内酵素にはその活性中心に多核の金属構造を有するものがあり、多核金属構造を有する γ -Keggin ポリオキシメタレートが人工酵素として高い触媒活性を示す可能性が示唆されている。これらの物性を金属の種類、数、幾何構造を変えて系統的に検討でき、新規な機能性材料の設計指針となる点で学術的にも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。