

審査の結果の要旨

氏名 平野 智久

本論文は「複核金属中心を有する新規ポリオキソメタレートの合成と協奏的触媒機能に関する研究」と題し、全5章で構成されている。

第1章は序論であり、協奏機能触媒を用いた反応系開発の有用性、ポリオキソメタレートを基盤とした化合物群の特性についてまとめている。ポリオキソメタレートが構造に由来した特異的な触媒活性を発現し、協奏機能触媒として作用することを指摘している。さらに、同時に異なる二つの基質を活性化可能な複核金属中心を有するポリオキソメタレート合成のための触媒設計指針を提案している。

第2章では新規パラジウム二置換シリコデカタングステートを合成し、ニトリルの水和反応に対する触媒特性について検討している。新規パラジウム二置換シリコデカタングステートが、交換可能な二つのアセタト配位子によって架橋されたパラジウム二核構造を有していることを明らかにしている。新規パラジウム二置換シリコデカタングステートが芳香族ニトリル、ヘテロ芳香族ニトリル、脂肪族ニトリルといった様々なニトリルの水和反応に高い触媒活性を示すことを明らかにしている。パラジウム二核部位が水和反応に有効に作用し、水とニトリルがそれぞれパラジウム上で活性化されることにより、対応するアミドが高収率・高選択的に得られることを明らかにしている。

第3章では新規パラジウム二置換シリコデカタングステートを前駆体として、アセタト配位子の交換反応を利用した有機-ポリオキソメタレート複合体の合成について検討している。新規パラジウム二置換シリコデカタングステートとジカルボン酸を反応させることにより、二つのパラジウム二置換シリコデカタングステートが二つのジカルボキシラト配位子によって連結された有機-ポリオキソメタレート複合体が得られることを明らかにしている。ピメリン酸と反応させることで得られる有機-ポリオキソメタレート複合体が、1,2-ジクロロエタンの吸脱着に付随した可逆的な構造変化を示すことを明らかとしている。柔軟な固体構造と結晶構造中における1,2-ジクロロエタンとポリアニオン間の相互作用

に由来して、有機-ポリオキソメタレート複合体の可逆的な構造変化が生じることを解明している。

第4章ではセレンを中心元素に有する二核ペルオキソタングステートを合成し、過酸化水素を酸化剤とした酸化反応に対する触媒特性について検討している。リンや硫黄などの様々な中心元素を有する二核ペルオキソタングステートの酸化反応活性に対する中心元素の効果について検討を行い、セレンを中心元素とした場合にタングステンの Lewis 酸性が向上し、最も高い触媒活性を示すことを解明している。セレンを中心元素に有する二核ペルオキソタングステートが過酸化水素を酸化剤としたスルフィドの酸化反応、アリルアルコールのエポキシ化反応、ホモアリルアルコールのエポキシ化反応に高い触媒活性を示すことを明らかにしている。さらに、タングステン二核部位における過酸化水素の活性化と触媒と基質との水素結合形成による基質活性化の協奏的機能によって、ホモアリルアルコールのエポキシ化反応に高い触媒活性を示すことを解明している。

第5章は全体の総括である。

以上のように、本論文では複核金属中心を有する新規ポリオキソメタレートの合成、およびそれを前駆体とした有機-ポリオキソメタレート複合体の合成を行い、同時に二つの異なる分子を協奏的に活性化することによる高効率な触媒反応系の開発に成功しており、ポリオキソメタレートを基盤とした触媒設計、協奏機能触媒の開発に対して重要な知見を与えるものである。

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。