

ポリオキシメタレートの酸受容能を利用した分子変換反応に関する研究

著者	板垣 真太郎
学位授与年月日	2014-03-24
URL	http://doi.org/10.15083/00006789

審査の結果の要旨

氏名 板垣 真太郎

本論文は「ポリオキソメタレートの酸受容能を利用した分子変換反応に関する研究」と題し、全5章で構成されている。

第一章は序論であり、ポリオキソメタレートの特長およびその特長を利用したポリオキソメタレートの機能についてまとめている。ポリオキソメタレートの特長、特に、酸受容能を利用することでポリオキソメタレートが様々な分子変換反応に適用可能な材料や触媒として機能することを指摘している。さらに、ポリオキソメタレートの物性(酸化還元や酸・塩基特性)や活性点構造の制御による材料設計指針を提案している。

第二章ではヘテロポリ酸の高いプロトン伝導性とポリ原子の酸化還元特性に着目し、ヘテロポリ酸と貴金属ナノ粒子からなる複合体の水素吸蔵・放出特性を検討している。ヘテロポリ酸と白金ナノ粒子との複合体が温和な条件で水素を吸蔵可能なことを明らかにしている。水素の吸蔵量はヘテロポリ酸の酸化還元電位の序列と一致し、特に、酸化還元電位が0 V [vs. NHE] 付近にあるケイタングステン酸と白金ナノ粒子との複合体が35°Cにおいて可逆的な水素吸蔵・放出特性を示すことを明らかにしている。水素はすべてケイタングステン酸のバルク内にプロトンと電子として吸蔵され、吸蔵されたプロトンと電子はすべて水素分子として放出可能なことを明らかにしている。

第三章ではポリオキソメタレートのケイ素求電子種受容能に着目し、単核タングステートと酢酸ロジウムを触媒とした種々の基質のシリル化とヒドロシリル化反応を検討している。単核タングステートと酢酸ロジウムを触媒とすることでヒドロシランによるインドール誘導体のN-シリル化反応が効率的に進行することを明らかにしている。反応機構の検討により、単核タングステートによるヒドロシランとインドールの同時活性化により反応が促進されることを解明している。単核タングステート/酢酸ロジウム触媒系がN-シリル化反応だけではなく、ケトンやアルデヒド、ニトリル、フラン、二酸化炭素などの様々な基質のヒドロシリル化反応にも適用可能なことを明らかにしている。また、単核タ

ングステート/酢酸ロジウム触媒系が有するシリル化とヒドロシリル化能を利用することで第一級アミドの脱酸素反応による第一級アミンのワンポット合成が可能なことを明らかにしている。

第四章では同一分子内にルイス酸点とルイス塩基点とも併せもつ欠損型ポリオキシメタレートに着目し、これを不均一系触媒とした第一級アミドの脱水反応を検討している。一欠損 α -Keggin 型シリコンタングステートのテトラブチルアンモニウム塩を触媒とすることで様々な第一級アミドの脱水反応が効率的に進行することを明らかにしている。一欠損シリコンタングステートは不均一系触媒として機能し、その活性を維持したまま最低でも 3 回の再使用が可能であることを明らかにしている。また、第一級アミドが一欠損シリコンタングステートのルイス酸・塩基点に配位することにより活性化されていることを解明している。

第五章は全体の総括である。

以上のように、本論文ではポリオキシメタレートの物性と活性点構造の制御により、新しいコンセプトの機能性材料および高機能な触媒反応系の開発に成功し、さらに反応機構と活性点構造に対する考察を行っており、ポリオキシメタレートを基盤とした触媒および材料設計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。