

## 審査の結果の要旨

氏名 菅原 紘 成

本論文は「ポリオキシメタレートの構造制御に立脚した塩基触媒設計と触媒反応開発に関する研究」と題し、全5章で構成されている。

第1章は序論であり、塩基触媒の特性、ポリオキシメタレートの特長とその触媒作用についてまとめている。ポリオキシメタレートは構造やプロトン化状態に由来する特異的な触媒活性を発現し、従来用いられてきた酸・酸化触媒としてだけでなく塩基触媒としても機能する可能性を指摘している。さらに、高度に活性点が制御されたポリオキシメタレート塩基触媒の設計指針を提案している。

第2章では欠損型ポリオキシメタレートの酸・塩基的性質を明らかにし塩基触媒への適用を行うための基礎的知見として、二欠損シリコタングステートにおける詳細なプロトン化状態を検討している。NMRや電位差滴定により可逆的なプロトン化・脱プロトン化挙動を明らかにしている。また、プロトン化状態を制御することでアニオン電荷が $-6$ 価に増大したシリコタングステートの単離に成功し、構造解析より欠損部酸素原子はプロトン化されず、2つの架橋酸素原子が1プロトン化され $\mu$ -OH基を形成していることを明らかにしている。

第3章ではヘテロ原子をケイ素からゲルマニウムに変更することで塩基性が向上した $-6$ 価のゲルマノタングステートを合成し、活性メチレン化合物とカルボニル化合物とのKnoevenagel縮合反応への適用を検討している。ゲルマノタングステートのアニオン電荷が $-4$ 価から $-6$ 価に増大することで、塩基触媒活性が向上することを明らかにしている。 $-6$ 価のゲルマノタングステートはポリオキシメタレート塩基触媒として初めてKnoevenagel縮合反応に高い触媒活性を示し、反応性の低いフェニルアセトニトリルやケトンを含む種々の基質に適用可能であることを明らかにしている。

第4章では非水条件へと合成法を改良することで、さらなる高負電荷化により塩基性が向上した $-7$ 価のゲルマノタングステートを合成し、第一級アルコールの官能基選択的アシル化反応への適用を検討している。ゲルマノタングステートのアニオン電荷が $-6$ 価から $-7$ 価に増大することで塩基触媒活性が大幅に向

上することを見出している。-7 価のゲルマノタングステートは第一級アルコールのアシル化反応に対し非常に高い触媒活性を示し、量論反応条件下においても、アセトニド等酸に弱い官能基を有するアルコールを含む種々のアルコールに適用可能であることを明らかにしている。また、第二級アルコール存在下、第一級アルコールが高選択的にアシル化されることを見出している。反応機構の検討により、ゲルマノタングステートの架橋酸素原子との水素結合により活性化された第一級アルコールが、エノールエステルに求核攻撃することで反応が進行している可能性を示している。

第5章は全体の総括である。

以上のように、本論文ではポリオキシメタレートのプロトン化状態を精密に制御することで、ポリオキシメタレート塩基触媒の開発に成功した。また、脱プロトン化によりアニオン電荷増大による塩基性の向上と均質な塩基点の構築が可能となり、高度に制御された活性点に由来する選択性も達成している。分子性無機酸化物クラスターにおけるプロトン化状態の精密制御による塩基性向上と塩基点構築は、ポリオキシメタレートを基盤とした触媒設計だけでなく金属酸化物材料の設計基盤に対する重要な知見であり、学術的にも波及効果が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。