

審査の結果の要旨

氏名 中川 善直

本論文は、「 γ ケギン型遷移金属二置換ポリオキソタングステートを触媒としたエポキシ化反応」と題し、全5章で構成されている。

第1章は序論である。まず、エポキシ化反応の重要性と、既存の方法について述べ、過酸化水素または分子状酸素を用いた高効率・高選択的なエポキシ化反応系の開発が望まれていることを述べている。そして、遷移金属複核の活性点が過酸化水素または分子状酸素の活性化に有望であることと、遷移金属置換ポリオキソタングステートが金属複核の活性点を設計する際に適した化合物群であることを述べ、特に γ ケギン型構造の遷移金属二置換ポリオキソタングステートのエポキシ化反応触媒への適用可能性について述べている。

第2章では過酸化物の活性化に有効な金属種であるバナジウムに着目し、 γ ケギン型バナジウム二置換ポリオキソタングステートの反応性について詳細に検討している。まず、このポリオキソメタレート単結晶構造解析によって構造を決定し、有機錯体では報告例のない、2個のヒドロキソ基によって2個の5価のバナジウムが架橋された $V-(OH)_2-V$ サイトを持つことを示している。続いて、アルコールおよびカルボン酸をプローブ分子として $V-(OH)_2-V$ サイトの反応性を検討し、メタノールと反応して大きな生成定数でエステル体 $V-(OH)(OR)-V$ が生成すること、ギ酸と反応して単原子架橋 formate 錯体 $V-(OH)(OOCH)-V$ が生成することを明らかにしている。さらに、 $V-(OH)_2-V$ サイトの反応はポリオキソタングステート骨格から大きな立体効果を受けることを示している。

第3章では第2章の結果を踏まえ、アルコールやカルボン酸と同じヒドロキソ化合物である過酸化水素を酸化剤に用いて γ ケギン型バナジウム二置換ポリオキソタングステートをエポキシ化反応の触媒に適用している。その結果、基質と過酸化水素を等量用いる条件で反応性の低い末端オレフィンのエポキシ化において90%以上の収率を達成している。また、本反応系が位置選択的エポキシ化やジアステロ選択的エポキシ化といった立体選択的反応において極めて大きな立体効果を示すことを見いだしている。さらに、本反応系について速度論やNMR等を用いて反応機構を解析し、触媒の $V-(OH)_2-V$ サイトが過酸化水素と反応してヒドロペルオキシ種 $V-(OH)(OOH)-V$ が生成し、次いでこのヒドロペルオキシ種を前駆体として活性種が生成しエポキシ化反応が進行する機構を提案している。また、本反応系が示す立体効果は触媒上で活性化

された酸素を囲むポリオキソタングステート骨格に起因すると推定している。

第4章では、分子状酸素の活性化に有効な金属種である鉄に着目し、γ-ケギン型鉄二置換ポリオキソタングステートを分子状酸素を酸化剤としたエポキシ化反応の触媒に適用している。その結果、高選択的かつ既報の反応系に比べターンオーバー数が100倍以上大きい反応系の開発に成功している。

第5章は全体の総括である。

以上、本論文は工業的および有機合成的に重要なエポキシ化反応にポリオキソタングステート骨格を置換したバナジウム2核、鉄2核の活性点が有効であることを示し、さらにポリオキソタングステート骨格の立体障害により立体選択的反応が進行することを示している。これらの結果は、無機化学的、触媒化学的に重要な知見である。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。