

審査の結果の要旨

氏 名 品 地 敏

本論文は、「遷移金属置換ポリオキシメタレート触媒とした炭化水素類の選択的酸化反応系の構築」と題し、全五章で構成されている。これまで環境負荷の大きいプロセスであった種々の炭化水素類の選択的酸化反応が、遷移金属置換ポリオキシメタレート触媒として用いることにより、温和な反応条件下、分子状酸素や硝酸などの安価な酸化剤を用いて効率よく進行することを報告している。

第一章では、現化学工業プロセスにおける炭化水素類の選択的酸化反応の実例を挙げてその重要性を示すとともに、有害な酸化剤や基質の使用、副生成物の発生、収率や選択率の低下等の解決すべき問題を明らかにした。また、グリーンケミストリーの観点から、そのプロセスを環境・経済面で有利な方向へ導く触媒開発の必要性を示した。本研究で触媒材料として用いた遷移金属置換ポリオキシメタレートは、耐熱性、耐酸化性、遷移金属置換による酸化力の向上や活性点構造の制御等の特長を有しており、これらの特長を生かした種々の選択的酸化反応系の報告例とその問題点を挙げ、本研究の目指すべき方向を明確にした。

第二章では、硝酸によるアルカン類のニトロ化反応系の開発を行った。硝酸によるアルカン類のニトロ化反応の工業的重要性を示すとともに、厳しい反応条件、生成物の選択率の低下等の現行プロセスの問題点を挙げ、本研究において改善すべき点を明確にした。本研究では、バナジウム置換リンモリブデン酸を触媒に用いることで、温和な条件下での硝酸による種々のアルカン類の効率的なニトロ化反応系の開発に成功した。また、触媒の電子状態について考察し、本反応では触媒を介した基質から硝酸への1電子移行反応が進行することを明らかにした。さらに、本反応は還元された触媒が硝酸と反応して二酸化窒素が発生し、続いて種々の窒素酸化物が関与する連鎖反応により進行することを明らかにした。

第三章では、分子状酸素によるアダマンタン酸化反応系の開発を行った。バナジウム置換リンモリブデン酸を触媒とすると、温和な条件下、分子状酸素によるアダマンタン酸化反応が効率よく進行することを明らかにした。本反応は触媒による基質からの1電子引き抜きにより生成したラジカル種と分子状酸素が反応し、ラジカル自動酸化を経て進行することを明らかにした。

第四章では、アジド架橋銅置換ポリオキシメタレートを触媒とした分子状酸素によるアルキン類の酸化的カップリング反応系の開発を行った。本触媒を用いると、塩基を添加せずに分子状酸素を用いてアルキン類の酸化的カップリング反応を効率よく進行することを明らかにし、塩基を使用とする他の有機合成反応への応用の可能性を示した。更に、本反応における活性点はポリオキシメタレート骨格中に構築された銅二核構造であることを明らかにした。

第五章では、本研究を総括した。以上要約したように、本論文では、ポリオキシメタレート化合物が有する特長を巧みに利用した種々の酸化反応系の構築に成功した。本論文で開発した反応系は従来の酸化反応系と比較して、(i) 高活性、(ii) 高選択的、(iii) クリーン、(iv) 経済的、である。特に、医薬品や農薬などに代表されるファインケミカルズ合成の現行プロセスでは、副生廃棄物の量が圧倒的に大きい、本

論文で得られた知見をもとにこれらを新しい環境にやさしいプロセスに転換できる可能性が示唆された。また、新規な触媒設計の方法論を提供す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。