

論文の内容の要旨

論文題目 : Study on Selective Oxygen Transfer Reactions with Hydrogen Peroxide by
Polyoxometalate Catalysts

ポリオキソメタレート触媒による過酸化水素を酸化剤とした選択的酸素移行反応に
関する研究

氏 名: 鎌田 慶吾

【論文の概要】

本研究では、過酸化水素を酸化剤とした選択酸化反応において、従来にはない高い選択率・過酸化水素有効利用率を示す新規なポリオキソメタレート触媒を開発し、オレフィン・スルフィド・アリル型アルコールなど様々な有機基質の選択的酸素添加反応へと応用した。第 1 章では、過酸化水素や分子状酸素などのクリーンな酸化剤を用いたグリーン酸化触媒を中心に有機合成化学・有機工業化学プロセスにおける選択酸化反応の重要性について述べた後、ポリオキソメタレートを用いた均一系・不均一系選択酸化触媒の設計指針を示し、本研究の目的について述べた。第 2 章では、チタンの酸化剤活性化能に注目し、単核及び複核の活性点構造をポリオキソメタレート内に構築しその反応性を検討した。Ti-(OH)₂-Ti サイトを持ち二量体構造を有する、新規チタン二置換シリコタングステートのみが過酸化水素を用いたオレフィンやスルフィドの酸化反応に活性であり、チタン多核サイトが過酸化水素を活性化する有用な活性点であることを示した。第 3 章では、チタン二置換シリコタングステートよりも高活性であり、温和な条件下で反応性の低いプロピレンを含む C3-C12 の広範なオレフィン類のエポキシ化反応を効率良く促進する新規二原子欠損型シリコタングステートを開発し、従来触媒にはない 99%以上という高いエポキシド選択率・過酸化水素有効利

用率を実現した。ポリオキソメタレート骨格内に求電子的な酸化活性種が生成することを示し、非共役ジエン類のエポキシ化反応において単核錯体や量論試剤では発現しない特異的選択性を実現した。また、高活性ヒドロペルオキシ種の生成を提案し、効率的酸素添加におけるO-O結合分極化の必要性を示した。第4章では、有機溶媒を全く使用しない、水溶性二核タングステンペルオキソ錯体触媒による水溶媒中でのアリル型アルコールの高効率エポキシ化反応系を開発した。基質に対して等量の過酸化水素のみを酸化剤とし、官能基・位置・ジアステレオ選択的及び立体特異的なアリル型アルコールのエポキシ化反応を実現した。最後に、本研究を総括した。本研究で得られた知見は、有機工業プロセス触媒としての工業的応用が期待される共に、無機化学・触媒化学・錯体化学などの基礎研究分野においても重要であり、立体・形状選択性などの高次な選択性を発現する新規均一系・不均一系触媒の開発・設計に役立つものと期待される。