

審査の結果の要旨

氏名 米原和宏

本論文は、「 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触媒とした酸化反応に関する研究」と題し、全6章で構成されている。

第1章は序論であり、酸化反応の現行プロセスとその問題について述べた後、 H_2O_2 を酸化剤とした反応系の優位性を過去の報告例と詳細に比較しながらまとめた。さらに、バナジウムと H_2O_2 から酸化酵素の活性点として知られるバナジウムペルオキシ錯体が合成されることを述べた。種々のバナジウムペルオキシ錯体のうち、酸化活性はバナジウム二核ペルオキシ錯体が単核ペルオキシ錯体に比べて高く、酸化反応に有用であることを述べた。しかしながら、バナジウム二核ペルオキシ錯体は溶媒中で容易に分解するため、堅固な錯体が必要であることを指摘した。一方、ポリオキシメタレートは無機酸化物クラスターであり、有機金属錯体や酵素にはない安定性や堅固さを有し、構成元素を変えることで反応性を制御できることを述べた。バナジウム二核構造を構築したバナジウム二置換シリコタングステート (\mathbf{I}_{Si})が合成されており、 H_2O_2 とバナジウム二核ペルオキシドと推定される構造を形成し、アルケンのエポキシ化反応に高い活性を示すことが報告されている。 \mathbf{I}_{Si} の中心元素を適切な元素 (Ge、P)に変えた触媒の合成により、触媒活性のさらなる向上の可能性を指摘した。

第2章では、GeやPを中心元素とするバナジウム二置換ポリオキソタングステート (\mathbf{I}_{Ge} 、 \mathbf{I}_{P})の合成法を示した。

第3章では、中心元素の異なるバナジウム二置換ポリオキソタングステートを触媒として、 H_2O_2 を酸化剤としたアルケンのエポキシ化反応を行った。 \mathbf{I}_{Ge} と \mathbf{I}_{P} は共に高い活性、選択性を示すこと、またこれらの活性は \mathbf{I}_{Si} に比べ高いことを見出した。特に \mathbf{I}_{P} は、 \mathbf{I}_{Ge} 、 \mathbf{I}_{Si} やこれまでに報告されている触媒と比較してもはるかに高い活性を示すことが明らかとなった。ESI-MS、 ^1H NMR、 ^{51}V NMR、速度論的検討、エポキシ化反応に対する立体特異性や位置選択性から、 \mathbf{I}_{Ge} や \mathbf{I}_{P} は \mathbf{I}_{Si} と同様の反応機構で進行していることが示唆された。 \mathbf{I}_{Ge} や \mathbf{I}_{P} の活性向上は、速度論的検討から \mathbf{I}_{Ge} では活性種の生成量増大、 \mathbf{I}_{P} では活性種の生成速度増

大によることを明らかにした。**I_p**は、種々のアルケンのエポキシ化反応に対して高い活性、選択性を示し、対応するエポキシドが高収率で得られた。**I_p**を用いた非共役ジエンのエポキシ化反応では、末端二重結合のエポキシ化反応が位置選択的に進行した。さらに**I_p**は電子不足アルケンのエポキシ化反応に対しても高い活性、選択性を示し、特にビニルニトリル類のエポキシ化反応では、エポキシアミドを生成せず、対応するエポキシニトリルのみが選択的に得られることが明らかとなった。

第4章では、**I_p**を触媒としたアルカンの水酸化反応を行った。**I_p**は種々のアルカンの水酸化に対し、高い活性を示し対応するアルコールが高収率で得られた。**I_p**を用いた本反応系におけるターンオーバー頻度、 H_2O_2 有効利用率、アルコールへの選択性は、これまで報告されている H_2O_2 を用いた触媒反応系と比べてもはるかに高いことが明らかとなった。また、3級C-H結合と2級C-H結合を有するアルカンを基質とした場合、活性種の有する高い立体効果により高選択的に2級アルコールが得られることが明らかとなった。

第5章では、**I_p**を触媒とした不飽和炭化水素類の酸化的臭素化反応を行った。**I_p**は種々の不飽和炭化水素類の酸化的臭素化に対し、高い活性を示し高収率、高選択的に対応する臭素化物が得られた。末端アルケンの酸化的臭素化反応では、これまでに報告されている触媒と比較してもはるかに高いターンオーバー頻度、ターンオーバー数を示した。アルキンの酸化的臭素化反応では(*E*)-ジブromoアルケンのみが選択的に得られることが明らかとなった。芳香族では酸化的塩素化反応も進行することが明らかとなった。

第6章は全体の総括である。

以上のように、本論文は特異的な選択性を有する高活性な触媒の設計に対し、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。