

ポリオキシメタレートの高機能化と過酸化水素を酸化剤とした選択酸化反応

著者	石本 綾
学位授与年月日	2014-03-24
URL	http://doi.org/10.15083/00006788

審査の結果の要旨

氏名 石本 綾

本論文は「ポリオキシメタレートの高機能化と過酸化水素を酸化剤とした選択酸化反応」と題し、全4章で構成されている。

第1章は序論であり、酸化反応の有用性、酸化反応触媒の特性、ポリオキシメタレートを基盤とした化合物群の特性についてまとめている。ポリオキシメタレートが特異的な触媒活性を発現し、選択酸化反応触媒として作用することを指摘している。さらに全てのタングステンが活性点として機能するポリオキシメタレートの高活性化によるタングステンの有効利用を提案している。

第2章では二欠損型シリコタングステートを用いたシランからシラノールへの選択酸化反応を検討している。二欠損型シリコタングステートがシランからシラノールへの選択酸化反応に触媒活性を示し、酸によるシラノールの縮合反応はほとんど進行しないことを明らかにしている。1当量の過酸化水素を酸化剤として二欠損型ポリオキシメタレートがアリール、ヘテロアリール、アルキル、アルキニル、アルケニル、アルコキシシランといった様々なシランを高収率かつ高選択率で対応するシラノールへ酸化できることを明らかにしている。タングステンペルオキシから Si-H 結合への酸素挿入により反応が進行することを示している。

第3章では過酸化水素を用いた酸化反応に高活性な新規四核ペルオキシタングステートの合成と触媒活性、反応機構を検討している。二核ペルオキシタングステートに過塩素酸を加える事でその触媒活性が飛躍的に向上した新規四核ペルオキシタングステートが生成することを見出している。新規四核ペルオキシタングステートが内部にプロトンを捕捉していることを示している。種々のペルオキシタングステートの中で新規四核ペルオキシタングステートが過酸化水素を酸化剤としたシクロオクテンのエポキシ化反応に対して最高活性を示すことを明らかにしている。新規四核ペルオキシタングステートがアルケンのエポキシ化反応、スルフィドの酸化反応、アミンの酸化反応、シランの酸化反応に高い触媒活性を示すことを明らかにしている。溶存状態において活性種と不活性種の平衡反応があり、水がその平衡反応に関与していることを解明してい

る。新規四核ペルオキシタングステート内部に存在するプロトンがタングステンペルオキシの活性化に寄与していることを解明している。

第4章は全体の総括である。

以上のように、本論文では過酸化水素を酸化剤として、ポリオキシメタレートを触媒とした新規反応の開拓、高活性なポリオキシメタレート触媒の開発とその活性化機構の解明に成功しており、過酸化水素を酸化剤とする高効率酸化反応触媒の開発に対して有用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。