

審査の結果の要旨

氏名 野島 晋

本論文は「タングステート触媒による過酸化水素を酸化剤とした不均一系エポキシ化反応の開発」と題し、全5章で構成されている。

第1章は序論であり、エポキシ化反応の現行プロセスとその問題点、過酸化水素を酸化剤としたエポキシ化触媒の特徴についてまとめている。また、ポリオキシメタレートが過酸化水素を酸化剤とした触媒構成ユニットとして有用であることを指摘し、ポリオキシメタレートをベースとした化合物の固体化あるいは固定化による高機能不均一エポキシ化触媒の設計指針を提案している。

第2章では、欠損型ポリオキシタングステートをアルキルアンモニウムとの複合化により固体化した触媒の設計を行い、過酸化水素を酸化剤とした不均一系エポキシ化反応に対する触媒活性について検討している。本触媒は、再利用可能であり、より小さい基質が選択的に酸化される特異的な形状選択性を示すことも明らかとしている。種々の分光学的手法により、酢酸エチル存在下、基質及び過酸化水素のバルク内部への取り込みが形状選択性の要因であることを明らかとしている。

第3章では、まずポリオキシタングステートの固定化に有効なアニオン交換担体（亜鉛修飾酸化スズ）を設計し、それらを用いて多核ポリオキシタングステート固定化触媒の調製を行い、過酸化水素を酸化剤としたアルケンのエポキシ化反応について検討している。本触媒が、様々なアルケンのエポキシ化反応に適用可能であり、再利用可能な不均一系触媒であることを明らかにしている。特に、担持触媒としてプロピレンのエポキシ化反応に対し再利用可能な世界初の例となることを報告している。また、本触媒が、アルケンのみならずアミン、シラン、スルフィドの選択酸化反応に対しても高活性を示すことを明らかとしている。過酸化水素の活性化に有効なジオキシ構造を有する多核タングステート種の選択的な構築が高い触媒活性の要因であることを明らかとしている。

第4章では、第3章で開発したアニオン交換担体上へのペルオキシタングステートの固定化により、ペルオキシタングステート固定化触媒の調製を行い、過酸化水素を酸化剤としたアルケンのエポキシ化反応について検討している。

本触媒が様々なアルケンのエポキシ化反応に適用可能であり、再利用可能な不均一系触媒であることを明らかにしている。検討した全ての基質において、第3章で開発した触媒を上回る高い触媒活性を示すことも明らかとしている。また、本触媒は、これまでに報告されている過酸化水素を酸化剤とした不均一系タングステン触媒を凌駕する活性を有することを明らかにしている。

第5章は全体の総括である。

以上のように、本論文ではポリオキソタングステートの特性を生かした高機能分子性固体触媒を設計し、それらを用いた種々の基質に適用可能な高効率酸化反応系の開発に成功しており、ポリオキソメタレートを経盤とした触媒設計に対して学術的に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。