

論文の内容の要旨

論文題目 γ ケギン型遷移金属二置換ポリオキソタングステートを触媒としたエポキシ化反応

氏 名 中川 善直

緒言

エポキシ化反応は、界面活性剤・樹脂・医薬品等の原料となるエポキシドを合成する、工業的にも有機合成的にも重要な反応である。すでに分子状酸素によるエポキシ化が工業化されているエチレンを除き、工業的なエポキシ化反応は高価で環境負荷の大きい過酸や有機過酸化物を酸化剤に用いて行われている。これらの酸化剤に比べより安価で環境負荷の小さい過酸化水素や分子状酸素を用いた反応系の開発が望まれている。また、分子性酸化物クラスターであるポリオキソメタレートは、熱や酸化剤に対する安定性に優れ、酸化反応触媒として有望な化合物である。特に、構成元素の一部を酸化反応に有効な金属に置換することで、酸化酵素の活性点で多くみられる複核の金属から成る活性点を構築することができる点は興味深い。

本研究では、過酸化物を酸化剤とした多くの酸化反応に活性なバナジウムと、酸化酵素の活性中心に多くみられ分子状酸素の活性化に有効な鉄に着目し、これらの金属を隣接して2個含むポリオキソメタレートを触媒に用いたエポキシ化反応を検討した。

1. バナジウム二置換ポリオキソタングステートのキャラクタリゼーションと反応性

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 $[\gamma\text{-H}_2\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{4+}$ (以下、**1**)は、既報に基づき二欠損型ポリオキソタングステート $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ の酸性水溶液にバナジン酸イオンを加えることで合成した。**1** のテトラメチルアンモニウム(TMA)塩の単結晶を合成し、構造解析を行った。Figure 1 に示すように、**1** は γ ケギン構造をしており、2 個のバナジウムが2 個の酸素原子(O1, O2)で架橋されている。Bond Valence Sum 計算と ^1H NMR より、O1, O2 にはプロトンが結合していることを確認した。**1** が持つ $\text{V}^{\text{V}}\text{-}(\mu\text{-OH})_2\text{-V}^{\text{V}}$ 構造は +4 価のバナジウム錯体では報告例があるが、+5 価のバナジウムでキャラクタリゼーションされたの

は初めてである。

1 の V-(μ-OH)₂-V サイトの反応性をアルコールをプローブ分子に用いて検討した。**1** のアセトニトリル溶液にメタノールを加えると、速やかに反応してメチルエステル体 (**2**) を生じた。**2** の単結晶はクラウンエーテルカリウム錯体を対カチオンに用いて合成し、単結晶構造解析により分子構造を決定した。Figure 2 に示すように、2 個のバナジウム間を 1 個のメキシ基が架橋していることが明らかとなった。Bond Valence Sum 計算と ¹H NMR から、炭素原子が結合していないバナジウム架橋酸素(O2)はプロトンが結合しており、**2** は [γ-SiV₂W₁₀O₃₈(μ-OH)(μ-OCH₃)]⁴⁻ で表されることを確認した。エステル体 **2** の構造は ⁵¹V NMR と ¹⁸³W NMR でも確認した。さらに、¹⁸O でラベルしたメタノールを用いて CSI-MS を測定し、架橋メキシ基の酸素(O1)はアルコール由来であることを確認した。

以上から、**1** の V-(μ-OH)₂-V サイトはメタノールと反応してモノエステル V-(μ-OH)(μ-OCH₃)-V を生成することがわかった。



式(1)の反応は可逆であり、**2** は水の存在で加水分解が進行した。298 K、アセトニトリル中での式(1)の平衡定数 $K (= \{[2][\text{H}_2\text{O}]\}/\{[1][\text{CH}_3\text{OH}]\})$ は、⁵¹V NMR より 75 ± 5 と求められた。この値は、これまで報告されている種々のバナジウム酸エステルの生成定数や、酢酸エステル・リン酸エステルの生成定数に比べ 1 桁以上大きく、**1** の V-(μ-OH)₂-V サイトの高い反応性が示された。

1 はメタノール以外のアルコールとも反応して対応するエステル体を生じた。1 級アルコールでは炭素数 3 までは炭素数の増加につれてエステル体の生成定数 K は減少した。(メタノール, 75 ± 5 ; エタノール, 20 ± 2 ; 1-プロパノール, 9.5 ± 0.5 ; 1-ブタノール, 9.7 ± 0.9)。2 級アルコールはほとんどエステルを生成せず ($K < 0.01$)、3 級アルコールは全くエステルを生成しなかった。 K の値の序列がアルコールの pKa の序列と一致しない点と、メチルエステル体 **2** の分子構造に基づいて構築したイソプロピルエステル体のモデル構造について検討した結果から、2 級および 3 級アルコールにおけるエステル体生成の阻害は、アルキル基とポリオキソメタレート骨格との立体反発によるものと推定した。

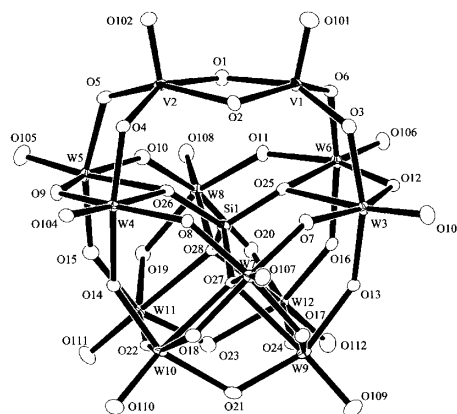


Figure 1. ORTEP view of **1**.

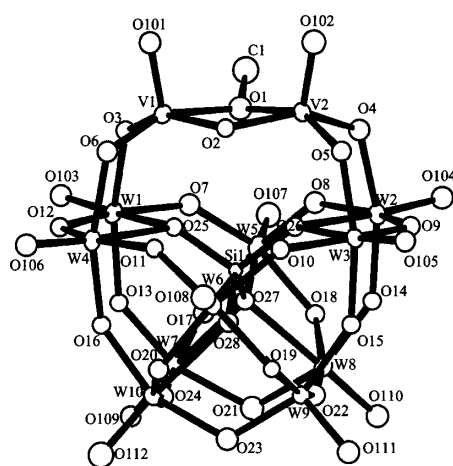


Figure 2. ORTEP view of **2**.











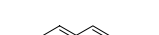











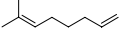
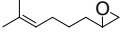
以上より、**1** の持つ V-(μ-OH)₂-V サイトの架橋ヒドロキシ基は高い反応性を有し、かつその反応性は周囲のポリオキシメタレート骨格から大きな立体効果を受けることがわかった。

2. バナジウム二置換ポリオキシタングステート触媒としたエポキシ化反応

1 を含む種々のバナジウム置換ポリオキシタングステートを触媒に用いて過酸化水素を酸化剤とした 1-オクテンのエポキシ化反応を行ったところ、**1** を触媒に用いた場合のみ良好にエポキシ化が進行し、基質と過酸化水素の量論比が 1:1 の条件においても収率 93%、選択率 99% に達した。単離収率も 86% に達した (50 倍スケールアップ)。これまでの報告では、基質基準収率と過酸化水素基準収率の両方が 70% を超える末端オレフィンのエポキシ化の系はない。触媒に用いた **1** は溶媒の蒸発除去と洗浄によって容易に回収できた。回収した **1** は IR, UV/vis, ⁵¹V NMR, ¹⁸³W NMR から元の構造を保っていることが確認された。回収した **1** を再度エポキシ化反応の触媒に用いたところ、3 回の回収と再使用を繰り返しても活性の低下は見られなかった。さらに、これまでの報告で過酸化水素を酸化剤としたエポキシ化に有効とされているタングステンを活性金属とする触媒は、この条件ではほとんど反応しなかった。以上から、**1** は触媒反応中も構造を保っており、バナジウムを活性点としてエポキシ化が進行していると考えられる。

1 を触媒に用い、種々のアルケンのエポキシ化を行った結果を Table 1 に示す。反応性の低い末端オレフィン、副反応が起きやすいスチレンやシクロヘキセンのエポキシ化が良好に進行した。ジエン類のエポキシ化では、両端にアルキル置換基を有する内部二重結合よりも電子密度が低く一般には反応しにくいとされる末端二重結合部位が優先的にエポキシ化された (位置選択率, >93%)。また、*cis*-2-オクテンと *trans*-2-オクテンの競争エポキシ化では、立体の影響の小さい *cis* 体が *trans* 体の 50 倍以上の速度でエポキシ化された。さらに、3 位を置換したシクロヘキセンを基質に用いると、3 位の置換基に対し *anti* 位置のエポキシ化が優先的に進行した (ジアステレオ選択率, >88%)。これらの位置選択率、*cis/trans* 速度比、ジアステレオ選択率は、いずれもこれまで報告されている値よりもはるかに大きい。

Table 1. Epoxidation of various olefins with H₂O₂ catalyzed by **1**^a

Entry	Substrate	Product	Yield /% (Select. /%)	H ₂ O ₂ Efficiency /%
1 ^b			87 (99)	87
2 ^c			91 (99)	91
3			92 (99)	92
4			93 (99)	93
5			88 (98)	90
6			93 (99)	93
7			88 (99)	88
8			90 (99)	92
9			93 (99)	93
10			91 (99)	91
11			89 (95)	91
12			77 (93)	87

^a Conditions: MeCN (1.5 mL), tBuOH (1.5 mL), olefin (100 μmol), TBA-1 (5 μmol), H₂O₂, 100 μmol, 293 K, 24 h. ^b Propylene, 6 atm. ^c 1-Butene, 3 atm.

さらに、速度論、 ^{51}V NMR、CSI-MS の測定から、本反応は **1** と過酸化水素が反応して架橋ヒドロペルオキシ種 $[\gamma\text{-SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-OOH})]^{4-}$ が生成し、さらにこれが脱水して $[\gamma\text{-SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\mu\text{-O}_2)]^{4-}$ で表される活性種が生成し、そしてこの活性種がオレフィンと反応してエポキシ化が進行すると推測した。



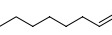
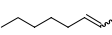


以上から、**1** は過酸化水素を用いたオレフィンのエポキシ化に有効な触媒であり、かつきわめて大きな立体効果を持つことが明らかとなった。

3. 鉄二置換ポリオキソタングステートを触媒とした分子状酸素によるエポキシ化反応

バナジウム二置換ポリオキソタングステートと同様に、二欠損型ポリオキソタングステート $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ の酸性水溶液に硝酸鉄を加えて合成したポリオキソタングステート(**3**)を触媒に用い、分子状酸素を酸化剤に用いたオレフィンのエポキシ化を検討した。

Table 2 に示すように、種々のオレフィンについてエポキシ化が進行し、ターンオーバー数(TON)はシクロオクテンを基質とした場合には 10000 に達した。この TON はこれまで報告されている分子状酸素のみを酸化剤としたシクロオクテンのエポキシ化反応系での値に比べ 2 桁以上大きかった。これより、鉄二置換ポリオキソタングステートが分子状酸素を用いたオレフィンのエポキシ化に有効な触媒であることが明らかとなった。

Table 2. Oxygenation of various olefins with molecular oxygen catalyzed by **3**^a

Entry	Substrate	TON	Conv. /%	Selectivity to epoxide /%
1		9600	74	64
2		10000	82	98
3		2200	17	93
4		2500	20	94
5		2900	24	91
6		1300	11	79

^a Conditions: Olefin (18.5 mmol), TBA-3 (1.5 μmol), MeCN (0.1 mL), 1,2-dichloroethane (1.5 mL), O₂ (1 atm), 356 K, 385 h.

4. まとめ

本研究では、ポリオキソタングステートをマクロリガンドとして用い、バナジウムと鉄の二核活性点を構築してその反応性とエポキシ化触媒活性を検討した。その結果、(1) バナジウム二置換ポリオキソタングステートが持つビスヒドロキソ架橋二核バナジウムサイトは、アルコールと反応して容易にエステルを形成する、(2) 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用いると、量論量の過酸化水素を用いて末端オレフィンを高収率でエポキシ化できる、(3) バナジウム二置換ポリオキソタングステートのエステル化とエポキシ化触媒作用はポリオキソメタレート骨格による大きな立体効果を受ける、(4) 鉄二置換ポリオキソタングステートは分子状酸素を酸化剤としたオレフィンのエポキシ化に対して有効な触媒である、ことを明らかにした。