

論文の内容の要旨

論文題目 遷移金属置換ポリオキソメタレートに触媒とした炭化水素類の選択的酸化反応系の構築

氏 名 品地 敏

1. 緒言

炭化水素類の選択的酸化反応は化学工業において最も重要な反応プロセスの一つである。特にアルカンは石油中に豊富に存在する安価な炭素源であるが、その高い安定性や逐次酸化などの問題のために、実用化されているアルカン酸化反応プロセスは少ない。したがって、特にアルカン類の効率的触媒酸化反応プロセスの開発が切望されている。

ポリオキソメタレートは二種類以上の酸素酸が縮合した金属酸化物クラスターである。強い酸化力を有し、構成元素を他の遷移金属で置換して分子・原子レベルでの活性点の構築が可能のため、触媒としての応用が期待されている。本研究では優れた酸化還元能を有する遷移金属であるバナジウムや銅を置換したポリオキソメタレートを触媒とし、硝酸によるアルカン類のニトロ化反応、分子状酸素によるアダマンタンの酸化反応、分子状酸素によるアルキン類の酸化的カップリング反応を行った。

2. バナジウム置換ポリオキソメタレートを用いた硝酸によるアルカン類のニトロ化反応

アルカン類のニトロ化合物は医薬品や農薬の前駆体として工業的に重要である。しかしながらこれまで、安価な硝酸を用いたアルカンの効率的なニトロ化反応系はほとんど報告されていない。本研究ではバナジウム置換ポリオキソメタレートを用いて、硝酸によるアルカン類の温和な条件下での効率的なニトロ化反応系の開発を行った。


























まず、アダマンタンを基質としてニトロ化反応を行った。

H₄PVMO₁₁O₄₀ 存在下、ニトロ化剤として硝酸を用いて、酢酸を溶媒としたところ 83 °C という温和な条件下で収率よくニトロ化生成物が得られた。Table 1 に示すように、本条件下で種々のアルカンが効率よくニトロ化された。アダマンタンのような 3 級炭素を有する基質は 3 級炭素が選択的にニトロ化された。シクロヘキサンのような 2 級炭素のみを有する基質もニトロ化され、相当するニトロ化合物が得られた。トルエンや *p*-キシレンのような芳香環を有する基質は、硫酸・硝酸を用いた反応では核ニトロ化のみが進行するのに対し、本反応系

ではアルキル鎖部位のみが選択的にニトロ化された。このような少ない触媒量、温和な条件で硝酸による種々のアルカンのニトロ化反応が進行した例は本反応系が初めてである。

本ニトロ化反応は 4 時間の誘導期の後 NO₂ の発生を伴って進行する。そこで、本反応系の反応機構を検討した。まず、硝酸を加えずに基質と触媒のみを 2 時間反応させた後に溶液の ESR 測定を行うと、[VO(H₂O)₅]H[PMO₁₂O₄₀]と一致するシグナルが観測された ($g_{xy}=1.982$, $g_z=1.935$, $A_{xy}=7.0$ mT, $A_z=18.1$ mT)。シグナル強度より触媒中のバナジウム全てが V⁴⁺ に還元されたことが明らかとなった。また、4 K での ESR 測定では V⁴⁺ のシグナルに加え、 $g=2.005$ にアルキルラジカルに起因するシグナルが観測された。したがって、基質から電子が触媒に移動し、触媒

Table 1. Nitration of various alkanes with HNO₃ as a nitrating reagent catalyzed by H₄PVMO₁₁O₄₀^a

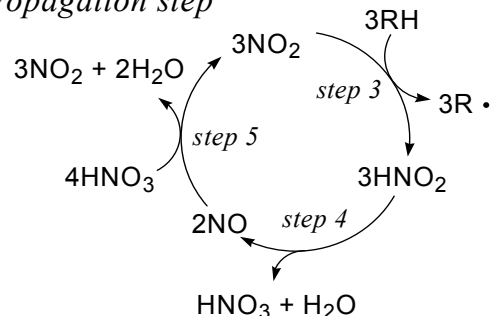
Substrate	Conditions	Products (Yield/ %)
	A	 (51)  (7)  (17)  (5)
	A	 (41)  (16)
	A	 (36)  (18)
	B	 (9)  (1)
	A	 (25)  (14)  (11)
	B	 (20)  (7)  (15)
	B	 (48)  (32)

^aReaction conditions A: Alkane (1 mmol), H₄PVMO₁₁O₄₀ (5 μmol), HNO₃ (2 mmol), AcOH (3 mL), 83 °C, under 1 atm of Ar, 24 h. Yields were based on alkanes used. Reaction conditions B: Alkane (18.5 mmol), H₄PVMO₁₁O₄₀ (5 μmol), HNO₃ (2 mmol), AcOH (3 mL), 83 °C, under 1 atm of Ar, 24 h. Yields were based on HNO₃ used.

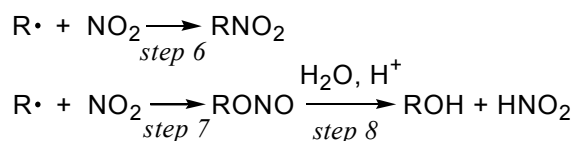
Induction period (POM = Polyoxometalate)



Propagation step



Termination step



Scheme 1. Possible paths for the alkane nitration.

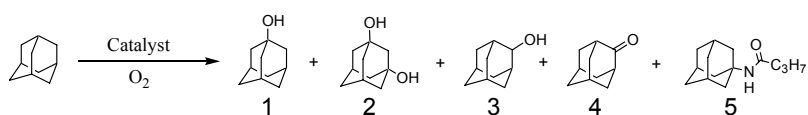
が還元されたと推定した。この試料に硝酸を添加すると、ESR シグナルの消滅と NO₂ の発生が確認されたことから、還元された触媒と硝酸が反応して NO₂ が生成すると推定した。以上より、触媒の役割は基質、硝酸から効率よくアルキルラジカルと NO₂ を生成することであり、それらの反応が引き金となりニトロ化反応が進行すると推察した。そこで、少量の NO₂ を添加して無触媒条件下で反応を行った。その結果、反応は誘導期なしに進行し、初期速度も触媒を用いた場合とほぼ同じであった。また、反応開始時に少量の NO や HNO₂ を添加した場合も無触媒条件下で同様に反応が進行した。したがって、本ニトロ化反応では NO₂、NO、HNO₂ が関与するサイクルを経て、基質と硝酸から NO₂ とアルキルラジカルが生成する成長反応が進行していると考えられる。これらの段階で生成した NO₂ とアルキルラジカルが反応して生成物を与える。NO₂ の窒素原子とアルキルラジカルが結合するとニトロ化合物が生成する。NO₂ の酸素原子とアルキルラジカルが結合すると亜硝酸アルキルが生じるが、酸性条件下で加水分解して酸化生成物が生成する。以上より、本反応系の反応機構を Scheme 1 のように推定した。

3. バナジウム置換ポリオキソメタレートを用いた分子状酸素によるアダマンタン酸化反応

アダマンタンは三次元的に対称な構造を有する安定なアルカンである。アダマンタンの酸化物は、医薬品・フォトレジスト材の前駆体として需要が高い。そこで本研究では分子状酸素を酸化剤とした効率的なアダマンタン酸化反応系の開発を行った。

まず、触媒としてバナジウム二置換リンモリブデン酸(H₃PV₂Mo₁₀O₄₀)を用いて 83 °C の温和な条件下で種々の溶媒効果を検討した。その結果、ブチロニトリルを溶媒とした場合に最も高い収率が得られた。主生成物は 3 級炭素部位が酸化された 1-アダマンタノールで、2 級炭素の酸化生成物も確認された。また、1-アダマンタノールと溶媒であるブチロニトリルの Ritter 反応が進行し、N-(1-アダマンチル)ブチルアミドが生成した。本条件下で 288 時間反応を行なうと、生成物の合計収率は 84% となった。これは、分子状酸素のみを酸化剤としたアダマンタン酸化

Table 2. Oxidation of adamantane with molecular oxygen in the presence of various catalysts^a



Catalyst	Yield ^b (%)	Selectivity (%)					C ³ -H/ C ² -H ^c
		1	2	3	4	5	
H ₃ PV ₂ Mo ₁₀ O ₄₀	46	54	7	4	16	19	13
H ₆ PV ₃ Mo ₉ O ₄₀	46	54	7	4	16	19	13
H ₄ PVMO ₁₁ O ₄₀	39	54	6	5	15	20	13
H ₄ PVW ₁₁ O ₄₀	26	62	5	6	15	12	12
H ₃ PMO ₁₂ O ₄₀	7	50	8	8	12	22	13
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	<1	—	—	—	—	—	—
VO(acac) ₂	29	78	—	—	22	—	11
Co(OAc) ₂	17	80	2	7	11	—	14
Mn(OAc) ₂	<1	—	—	—	—	—	—
none	<1	—	—	—	—	—	—

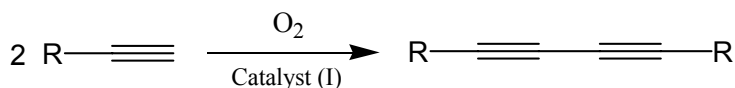
^aReaction conditions: Catalyst (2 μmol), adamantane (1 mmol), butyronitrile (3 mL), 83 °C, 96 h under 1 atm of molecular oxygen. Yields and selectivities were determined by gas chromatographic analysis using naphthalene as an internal standard.

^bYield=(1+2+3+4+5)/adamantane×100. ^cThe selectivity parameter defined by the relative reactivity of tertiary C-H bonds to secondary C-H bonds (= {(1 + 2×2 + 5)/4} / {(3 + 4)/12}).

反応の過去の報告例と同反応条件で比較すると最も高い値である。種々の触媒を用いたアダマンタン酸化反応を行うと、バナジウムを置換したポリオキソメタレートが最も高い活性を示した (Table 2)。これは $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ といった、工業的にアルカン酸化の触媒として用いられている遷移金属塩より高い活性であった。

$\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ を触媒、1,3-ジメチルアダマンタンを基質に用いてアルゴン下で反応を行い ESR スペクトルの測定を行うと、4 価のバナジウムに起因するシグナル ($g_{xy}=1.984$, $g_z=1.945$, $A_{xy}=6.4\text{mT}$, $A_z=17.1\text{mT}$) が観測された。したがって、触媒が基質から電子を引き抜き還元されたと考えられる。分子状酸素を導入すると、そのシグナルは消滅したことから、分子状酸素によって触媒が再酸化されたと考えられる。ラジカル阻害剤を添加したところ、反応はほとんど進行しなくなった。また、ラジカル開始剤を添加すると、反応は誘導期なしに進行した。したがって、本反応にはラジカル種が関与していることが示唆される。以上より、本反応はまず、触媒が基質から電子を引き抜き、ラジカル種が生成する。触媒は分子状酸素によって再酸化される。生成したラジカル種が分子状酸素と反応することにより、ラジカル自動酸化反応が進行していると考えられる。

4. アジド架橋銅二置換ポリオキソメタレートを触媒とした分子状酸素によるアルキン類のカップリング反応



Scheme 2. Oxidative alkyne-alkyne homocoupling catalyzed by I.

Figure 1 に示すアジド架橋銅二置換ケイタングステン酸 (I) を触媒とすると、分子状酸素を酸化剤とした芳香族、脂肪族を含む種々のアルキン類の酸化的カップリング反応が良好に進行することが明らかとなった (Scheme 2)。通常アルキン類のカップリング反応では触媒の他に塩基が必要であるが、本反応系では塩基は一切不要であった。本触媒の原料である塩化銅などの銅塩、アジド、ポリオキソメタレートや、銅一置換ポリオキソメタレートをを用いても反応はほとんど進行しなかった。したがって、本反応ではポリオキソメタレート骨格中に構築された銅二核サイトが活性点として機能していると考えられる。

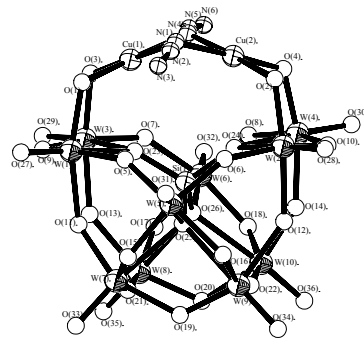


Figure 1. ORTEP view of I.

5. まとめ

本研究では、遷移金属置換ポリオキソメタレートの優れた酸化還元能を利用した炭化水素類の選択酸化反応系の構築を行った。バナジウム置換リンモリブデン酸を触媒とすると、硝酸によるアルカン類のニトロ化反応、分子状酸素によるアダマンタンの酸化反応が効率よく進行した。更に、アジド架橋銅二置換ケイタングステン酸を触媒として分子状酸素によるアルキン類のカップリング反応が良好に進行した。