

論文の内容の要旨

論文題目 二原子欠損型タングストケイ酸の縮合制御と機能

氏名 吉田 暁 弘

1. 緒言

前周期遷移金属の酸素酸アニオンが自己縮合して生成するアニオン性金属酸化物クラスターであるポリオキシメタレートは、超強酸性や酸化力、固体酸化物に匹敵する耐酸化性、耐熱性などの優れた特性を有している。クラスターの構成原子を他の遷移金属で置換することも可能で、構造が制御された多核遷移金属サイトの構築が可能である。さらにこのような特長を生かして、分子構造(=活性点構造)と機能の相関を解明することも期待される。また、ポリオキシメタレートの構造制御手法が確立されれば、新規機能性分子の創製に対する有効なアプローチになりうる。しかし、ポリオキシメタレートの選択的な構造制御は、ごく限られた一部の種類についてのみ達成されているに過ぎない。これは、多くのポリオキシメタレートが水中における複雑な平衡反応(加水分解と脱水縮合の繰り返し)を介して合成されており、単離、同定可能な種が平衡的に安定なものに限られるからである。そこで、本研究では水溶液中の平衡に依存しない新規合成手法として、有機溶媒中におけるポリオキシメタレートの縮合反応を検討し、合成した新規ポリオキシメタレートの分子構造と反応特性及び機能の相関解明を試みた。

2. 二原子欠損型タングストケイ酸の二量化

γ -Keggin型構造から2個のタングステン原子が欠落した $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ をプロトン化して得られる二原子欠損型タングストケイ酸 $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ (**1**)は、クラスター末端にアクア配位子を有する特異なポリオキシメタレートである(Figure 1)。本研究では有機溶媒に可溶化した**1**(**TBA-1**)を出発原料に用いて、有機溶媒中でアクア配位子の脱離反応に伴うクラスターの二量化が進行することを見出した(Scheme 1)。

TBA-1 にプロトンを添加することで、欠損部位の末端オキシ基のプロトン化による新規クラスターの生成が期待された。そこで、**TBA-1** を有機溶媒(ニトロメタン)に溶解して、**1** に対し2等量のプロトン酸($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$)を加えた。その結果、S字型構造を有する二量体(**2**)が高収率で得られた(Figure 1)。これは、末端オキシ基のプロトン化に続いて脱水縮合が進行したためと考えられる。単結晶構造解析の結果、**2** は**1** と同様に欠損部位を有しており、欠損部位のタングステン原子はアクア配位子で終端されていた(W-O 原子間距離: 2.19 ~ 2.20

Å)。また、元素分析、質量分析(CSI-MS)の結果も単結晶構造解析と合致するもので、**2** は $[\{\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2(\mu\text{-O})_2]^{4+}$ の構造式で表されることが明らかとなった。

一方、**TBA-1** の 1,2-ジクロロエタン溶液に、縮合促進剤として少量 (**1** に対し 0.5 等量) の酸を添加して加熱した後、貧溶媒であるベンゼンを添加することで淡黄色結晶が得られた。この淡黄色結晶にプロトン捕捉剤を作用させたところ、溶存種は ^{29}Si NMR スペクトルにおいて -85.7 ppm にシグナルを与える単一種であった。さらに ^{183}W NMR による解析の結果、-133.8, -134.7, -200.0 ppm に観測された 3 本のシグナルの積分強度比が 2:1:2 であったことより、クラスター骨格が D_{2h} 対称構造であることが明らかとなり、この単一種が **3** であることが確認された。さらに、**TBA** の代わりに $[\text{Cd}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ を対カチオンとすることで、**3** の結晶化および構造精密化に成功した。

以上のように、有機溶媒中における縮合制御により、二種類の異なる構造を有する二量体 **2, 3** を選択的に合成できることが明らかとなった。

3. 二量体の酸塩基触媒能

酸化剤として過酸化水素を用いた炭化水素類の選択酸化反応は、副生成物が水のみであることから環境調和型プロセスの基盤となる。本研究で合成した二量体の原料物質である **1** は、過酸化水素を酸化剤とした種々のオレフィン類のエポキシ化に高い活性を有することが明らかとなっている。この触媒反応においては、**1** のクラスター構造は過酸化水素共存下でも崩壊しないため、本研究で新規に合成した二量体 **2, 3** も過酸化水素存在下で安定であることが推測された。そこで、一連のクラスターを触媒として、過酸化水素による酸化反応を試みた。

2 は **1** と同様にタングステン末端にアクア配位子を有しているものの、エポキシ化に対しては低活性であった。一方、ケトンへの酸素添加反応である Baeyer-Villiger 反応に対して **2** は高い活性を示し、極めて効率的にラクトンを与えた (Figure 2)。過酸化水素を酸化剤としたシクロアルカノンの Baeyer-Villiger 反応は難易度が高く、セレン化合物、白金化合物など一部の触媒系でのみ高いラクトン収率 (>90%) が達成されている。**2** は、過酸化水素の分解やラクトンの加水

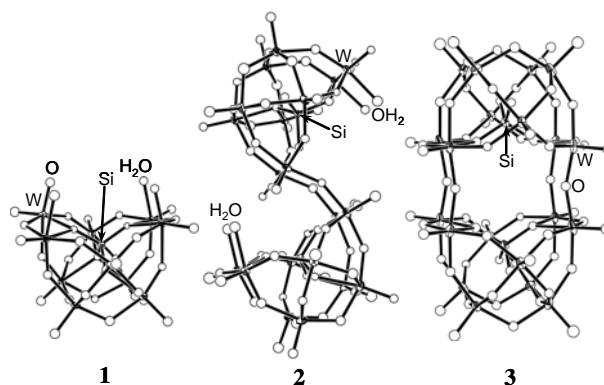
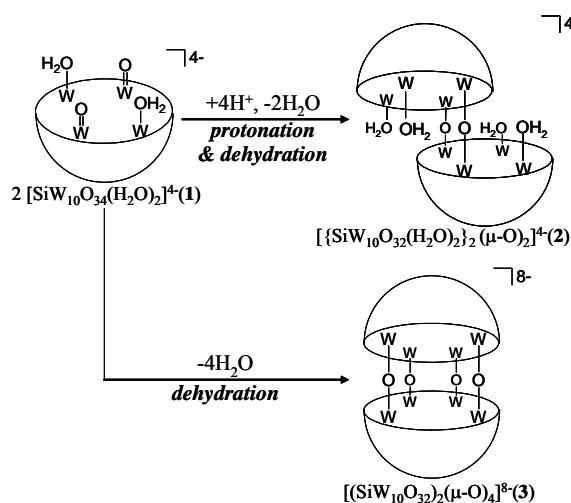


Figure 1. ORTEP views of **1-3**.



Scheme 1. Formation of the dimers **2** and **3** through dehydrative condensation of **1**.

分解をほとんど進行させず、さらに触媒性能の指標となる TON においても従来の反応系をはるかに凌ぐ(従来の報告例: TON 178 ~ 333, 本研究: TON > 1900)、優れた触媒であることが明らかとなった。本反応に対し、**1, 3** はほとんど活性を示さなかった。Baeyer-Villiger 反応は、酸触媒により促進されることから、クラスター間の反応性の差は、酸触媒特性の違いを反映したものと考えられた。

そこで、クラスター構造と酸塩基特性の相関解明を目的として、酸触媒反応である Mukaiyama aldol、Carbonyl-ene、Diels-Alder の各反応と塩基触媒反応である Knoevenagel 反応に対する一連のクラスター**1~3**の触媒活性を比較した(Figure 3)。酸触媒反応に対しては、**2**のみが著しい触媒活性を示した。**2**は末端アクア配位子の解離によるルイス酸性、もしくは末端アクア配位子からのプロトン解離によるブレンステッド酸性を発現し、優れた酸触媒特性を示したものと考えられる。一方、**1, 3**はほとんど活性を示さなかった。これは閉環型クラスター**3**が酸点になり得る末端アクア配位子を持たず、アクア配位子を有する**1**の場合にも不活性な**3**への二量化が優先して進行したためと考えられる。一方、塩基触媒反応である Knoevenagel 反応については、**1, 3**が高活性を示したのに対し**2**は全く活性を示さなかった。

4. 閉環型二量体によるサイズ選択的カチオン捕捉

上述のように、**3**は塩基触媒能を示す。そこで、分子構造と塩基特性の相関解明を目的として、量子化学計算による分子軌道の検討を行った。**3**の HOMO は、クラスター中心の空隙に向かって広がっており、この空隙が電子供与性のサイト、すなわちプロトンを初めとするカチオン種の捕捉サイトとして機能することが予見された(Figure 4)。空隙サイズが

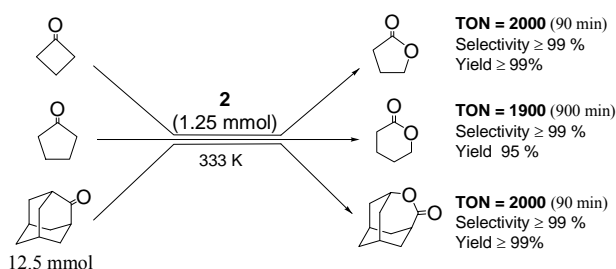


Figure 2. Baeyer-Villiger oxidation with hydrogen peroxide catalyzed by **2**.

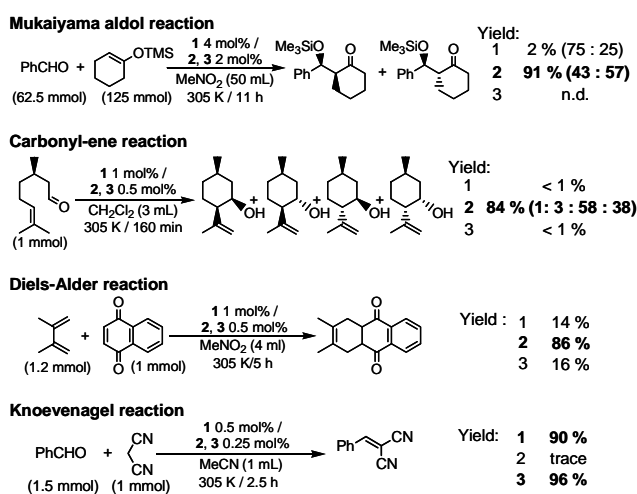


Figure 3. Catalytic properties of **1-3** toward various acid-base catalyzed reactions.

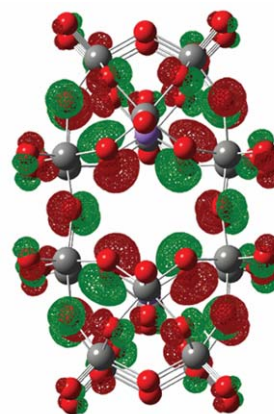


Figure 4. Composition of the HOMO of **3**.

から見積もると、およそ 1.4 Å のイオン半径を有するゲストが捕捉されるものと推測された。

実際に、1.43 Å のイオン半径を有する Pb^{2+} (イオン源: $\text{Pb}(\text{OTf})_2$) を **3** に対し 1 等量添加すると、 ^{29}Si NMR では **3** に由来する -85.7 ppm のシグナルが消失し、-79.9 ppm に新たなシグナルが観測された。 ^{207}Pb NMR では、 $\text{Pb}(\text{OTf})_2$ に由来する -3407 ppm のシグナルは観測されず、-2755 ppm に新規なシグナルが観測された。これらの結果から、 Pb^{2+} と **3** の反応による単一の新規化合物の生成が示唆された。上記 NMR サンプルに対しメタノールを積層することにより、淡黄色結晶(**Pb3**)を得た。単結晶構造解析、元素分析、質量分析の結果から、**Pb3** は **3** の空隙内に 1 個の Pb^{2+} を捕捉した構造体($[\text{Pb}(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{32})_2(\mu\text{-O})_4]^{6-}$)であることが明らかになった(Figure 5)。空隙内に捕捉された Pb^{2+} は、2 箇所の等価サイトにディスオーダーしており、 γ -Keggin 型クラスター間の架橋酸素原子 2 個($\text{Pb-O}_{\text{conj}}$: 2.60 Å)、Si-O-W 架橋部位の酸素原子 4 個($\text{Pb-O}_{\text{SiOW}}$: 2.67 ~ 2.87 Å)、W-O-W 架橋部位の酸素原子 4 個(Pb-O_{WOW} : 2.83 ~ 2.90 Å)の計 10 配位の状態で存在した。このように、**3** はクリプタンド類似のカチオン捕捉能を示す“*Inorganic cryptand*”となることが明らかとなった。

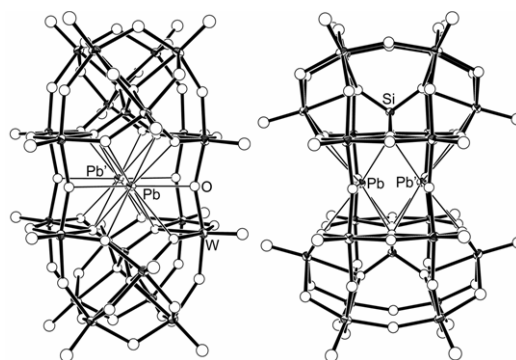


Figure 5. ORTEP views of **Pb-3** (30% probability level).

次に、有機イオン捕捉剤と **3** のイオン捕捉能を比較した。**3** のアセトニトリル溶液に各種 2 価金属イオンのクラウンエーテル錯体 $[\text{M}(\text{dicyclohexano-18-crown-6})]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}$) を添加し、閉環型二量体-金属イオン包接体 **M-3** の生成について ^{29}Si NMR により観測した。およそ 1.4 Å のイオン半径を有する Sr^{2+} , Pb^{2+} を添加した場合、-79.6, -79.9 ppm に **3** のカチオン捕捉体に帰属されるシグナルが観測されたことより、これらのイオンはクラウンエーテルから **3** の空隙内に移行し、**M3** ($\text{M}: \text{Pb}, \text{Sr}$) を生成することが明らかとなった。**M3** ($\text{M}: \text{Pb}, \text{Sr}$) に対して、最も強力な有機イオン捕捉剤として知られる Cryptand 2.2.1 を加えたところ、アミンに高い親和性を示す Pb^{2+} は Cryptand 2.2.1 に移行したものの、 Sr^{2+} では **3** の空隙内に捕捉されたままであった。つまり、**3** は Sr^{2+} に対する強力かつ選択的なイオン捕捉剤となることがわかった。一方、イオン半径の大きな Ba^{2+} (1.56 Å) の場合、-85.7 ppm にゲストフリーの **3** に由来するシグナルのみが観測された。つまり、イオン半径の大きな Ba^{2+} は **3** の空隙に移行しないことがわかる。イオン半径のより小さな Ca^{2+} (1.26 Å) では、-85.7, -78.8 ppm に 2 本のシグナルが観測されたことから、**3** と **Ca-3** が溶液中で共存しており、平衡状態になることが明らかとなった。

このように、クラスター中心に空隙を有する **3** は、カチオン捕捉能を示す“*Inorganic cryptand*”となり、特異なサイズ選択性を示すことが明らかになった。さらに Sr^{2+} に対しては強力な有機カチオン捕捉剤である Cryptand 2.2.1 よりも強いイオン捕捉能を示した。