

論文の内容の要旨

論文題目 二欠損型シリコタングステートと金属イオンとの反応による新規ポリオキソメタレートの合成と触媒特性に関する研究

氏名 菊川 雄司

1. 緒言

ポリオキソメタレート(POM)は MO_6 ユニット($\text{M} = \text{W}^{6+}, \text{Mo}^{6+}$ など)を基本骨格とするアニオン性酸化物クラスターであり、有機金属錯体ではみられない高い耐熱性、耐酸化性を有する。また、POMは高い分子性を有し、その構成金属イオンの一部を他の金属イオンで置換することで、置換金属種の数および幾何構造を原子レベルで制御することもできる。このように合成されたPOMは優れた触媒として機能する、あるいは酸化物触媒の反応活性点の良好なモデルとなりうる。これまでに、二欠損型POM $[\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ (SiW10)に Ti^{4+} 、 V^{5+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} などを置換したPOMが合成され、種々の有機合成反応(特に、酸化反応)に対して高い活性を示すことが報告されている。しかしながら、金属置換POMの合成法は、その金属種により特異的であり、系統的な合成法は未だに確立されていないのが現状である。

本研究では、新規POMの系統的な合成法の確立を目指して、(1)水溶液中でSiW10と金属イオンとの反応、(2)有機溶媒中でSiW10と金属イオンとの脱水縮合反応の精密制御、を行った。このような手法での金属置換POM合成の報告はない。その結果、(1)の手法で、これまでに合成が困難であった Al^{3+} 、 Zr^{4+} 、 Hf^{4+} を置換したPOMの合成に成功した。(2)の手法で、様々な多核構造を有する金属イオンを置換したPOM(例えば、 Zn^{2+} 、 $\text{Co}^{2+/3+}$ など)の合成に成功した。さらに、これらの方法は先述した金属種のみにとどまらず、様々な金属種にも適応可能で、一般性が高いことも明らかにした。

2. 水溶液中での新規ポリオキソメタレートの合成と触媒特性

pH3.8に調整した水溶液中で $\text{K}_8[\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]$ (K-SiW10)と二当量の $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ を反応させることでアルミニウムPOM $\text{TBA}_3\text{H}[\{\text{Al}(\text{OH}_2)\}_2(\mu\text{-OH})_2\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Al2, TBA = テトラブチルアンモニウム)を合成した(収率43%、Figure 1)。 CD_3CN と $\text{DMSO-}d_6$ の混合溶媒(2:1、v/v)中でAl2の ^{29}Si NMRを測定すると、 -83.9 ppmに単一のシグナルが観測された。 ^{183}W

NMRでは3本のシグナルが-72.1、-124.8、-132.8 ppmに強度比2:1:2で観測された。したがって**Al2**が溶液中で単一種として存在し、 C_{2v} 対称の骨格構造を保持していることが明らかとなった。

アセトニトリル中で**Al2**をピリジンと反応させ静置すると、無色結晶(**Al2py**, Figure 2)が得られた(収率52%)。IRスペクトルから、Lewis酸点に配位したピリジン分子、Brønsted酸点に配位したピリジン分子(ピリジニウムカチオン)に帰属される吸収帯が確認でき、そのモル比が2:1であることが明らかとなった。単結晶X線構造解析より、**Al2py**はアニオン一分子に対して三つのピリジン分子を有し、そのうち二つは Al^{3+} のaxial位に配位していること、その分子間距離が3.64 Åであることから π - π 相互作用により安定化していること、が明らかとなった。もう一つのピリジン分子はピリジニウムカチオンとして存在していることが明らかとなった。したがって、**Al2**分子は二つのLewis酸点(Al^{3+} のaxial位)と一つのBrønsted酸点(H^+)を有することが明らかとなった。

化合物**Al2**を触媒とした(+)-シトロネラル(**1**)の分

子内環化反応を検討した(Table 1)。この反応では四種類の環化生成物が得られる。このうち(-)-イソプレゴール(**2a**)はさらに水素化することにより工業的に重要な(-)-メントールへと変換できることから**2a**をジアステレオ選択的に合成することが重要となる。工業的には $ZnBr_2$ を用いることで92%のジアステレオ選択性を実現しているが、 $ZnBr_2$ は量論量用いられ、化学

選択性も80%と低い。そのため、高い化学選択性、ジアステレオ選択性を示す触媒反応系の開発が切望されている。化合物**Al2**を触媒として反応を行うと、環化生成物が化学選択性99%、**2a**へのジアステレオ選択性87%であった(Table 1)。この値は既報の反応系と比較しても最高レベルであった。二次損POM $TBA_4H_4[SiW_{10}O_{36}]$ (TBA-SiW10)では反応は進行せず、 $Al(NO_3)_3$ や一置換体 $TBA_4H[SiW_{11}O_{39}Al(OH_2)] \cdot 3H_2O$ (**Al1**)では**Al2**ほどの高い活性、ジアステレオ選択性を示さなかった。さらに、ピリジン、2,6-ルチジンを添加して、**Al2**による環化反応を行ったところ、ピリジンでは添加量の増加に伴い反応初

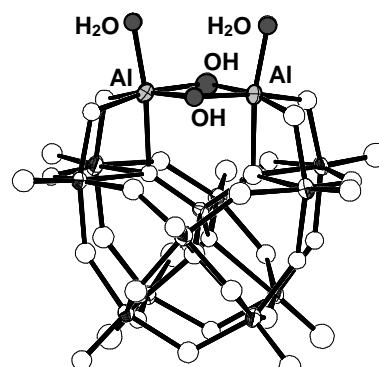


Figure 1. ORTEP representation of the anion part of **Al2**.

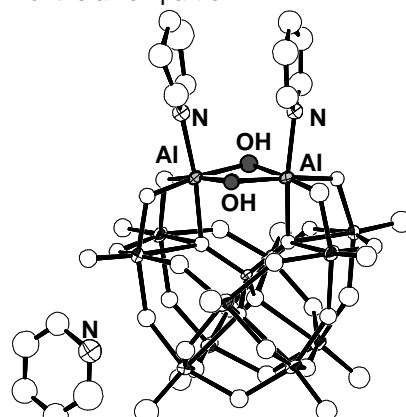


Figure 2. ORTEP representation of the anion part of **Al2py**.

Table 1. Intramolecular cyclization of (+)-citronellal.^[a]

Entry	Catalyst	Yield/% (Selectivity/%)	isomer ratio/%			
			2a	2b	2c	2d
1	Al2	93(99)	87	9	n.d.	4
2	TBA-SiW10 ^[b]	n.d.	-	-	-	-
3	$Al(NO_3)_3$	30(71)	51	42	1	5
4	Al1	13(98)	75	19	1	4

^[a] Reaction conditions: Catalyst (Al: 5 mol%), (+)-citronellal (1.0 mmol), acetonitrile (3.0 mL), 75°C, 10 h, Ar atmosphere. ^[b] Catalyst (2.5 mol%).

期速度が低下するが、2,6-ルチジンを添加した場合、反応初期速度、ジアステレオ選択性は変化しなかった(Figure 3)。ピリジンはLewis酸点、Brønsted酸点の両方に配位できるが、2,6-ルチジンは立体障害によりBrønsted酸点のみに配位できる。以上より、Al2がLewis酸触媒として作用していることが明らかとなった。また、DFT計算より、2aへの遷移状態構造が、他のジアステレオ異性体と比べて、立体的、エネルギー的に最も生成しやすいため、2aへの高いジアステレオ選択性が実現したことが明らかとなった。

また、pH3.0に調整した水溶液中でK-SiW10とMOCl₂ (M = Zr, Hf)を反応させることでジルコニウム、ハフニウムPOMをそれぞれ合成した。ジルコニウム、ハフニウムPOMは合成時の量論を制御することで二核構造を有するPOM (Zr₂, Hf₂)、四核構造を有するPOM(Zr₄, Hf₄)をそれぞれ作り分けることに成功した。

3. 有機溶媒中での新規POMの合成と触媒特性

これまで、K-SiW10とMn²⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺などの3d金属イオンとの反応は数多く試みられているが、POMのγ-Kegginの骨格構造を保持して、多核構造は構築できない。これは、従来POM合成は酸性水溶液中で行われており、(1) これらの金属イオンは酸性水溶液中で単核種として溶存している、(2) K-SiW10は水溶液中で不安定で異性化しやすい、(3) 対カチオンのK⁺が多核構造構築を阻害している、ためである。これらの金属イオンを置換するために、新たな合成法の開発が必要であった。

二欠損型POM TBA₄H₄[SiW₁₀O₃₆] (TBA-SiW10)は欠損部位に四つのH⁺を有し、これらが金属イオンと交換可能であると考えられる。また、アルカリ金属を持たず、有機溶媒中で扱えるため、余分な水を使わなくてすむので、縮合、分解などを抑えることができる。実際に、TBA-SiW10とZn(acac)₂ (acac = アセチルアセトナート)をアセトン中で反応させると、ESI-MSスペクトルで、反応直後にTBA-SiW10に帰属されるシグナル(*m/z* 3623)が消失し、*m/z* 7364.7に[TBA₉H₄Si₂Zn₄W₂₀O₇₄]⁺に帰属可能なシグナルが観測された。反応により新たに生じた

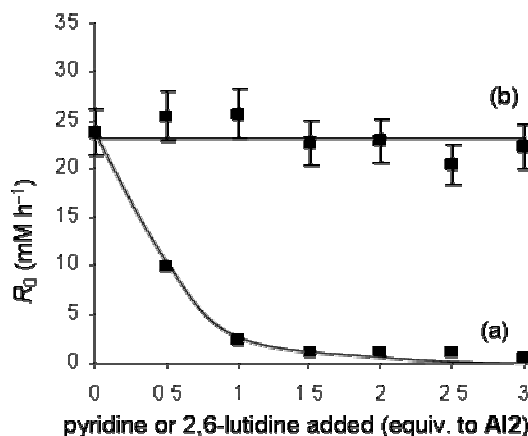


Figure 3. Rates for the cyclization of 1 as a function of the amount of bases added: (a) pyridine and (b) 2,6-lutidine.

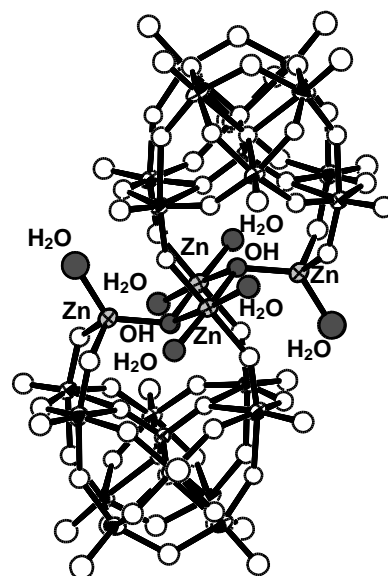


Figure 4. ORTEP representation of the anion part of Zn₄.

化合物 (**Zn4**)はジエチルエーテルを加えることで収率>90%で回収可能であった。単結晶X線構造解析より、四核構造 $[\{\text{Zn}(\text{OH}_2)(\mu_3\text{-OH})\}_2\{\text{Zn}(\text{OH}_2)_2\}_2]^{6+}$ が二つのSiW10で挟まれた構造であった (Figure 4)。元素分析より **Zn4** の組成は $\text{TBA}_8[\{\text{Zn}(\text{OH}_2)(\mu_3\text{-OH})\}_2\{\text{Zn}(\text{OH}_2)_2\}_2\{\text{HSiW}_{10}\text{O}_{36}\}_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ であった。アセトンと水の混合溶媒(10:1 v/v)中で**Zn4**の ^{29}Si NMRを測定すると、-83.9 ppmに単一のシグナルが観測され、 ^{183}W NMRでは5本のシグナルが-97.2、-112.2、-124.7、-144.8、-169.7 ppmに強度比1:1:1:1:1で観測された。したがって**Zn4**が溶液中で単一種として存在し、POMの骨格構造を保持していることが明らかとなった。

過酸化水素を酸化剤とした2-シクロヘキセン-1-オール(**3a**)の酸化反応(Table 2)では、TBA-SiW10を触媒とするとエポキシアルコール(**3c**)の選択性が高かった。**Zn(acac)₂**では反応は進行しなかった。化合物**Zn4**ではエポキシ化が完全に抑えられ、2-シクロヘキセン-1-オン(**3b**)のみが選択的に生成した。

化合物**Zn4**は種々の二級アルコール酸化反応に高い活性を示した(Table 3)。プロパルギルアルコール(**4a**)は過酸化水素、分子状酸素を酸化剤とした触媒反応が困難であったが、高い過酸化水素有効利用率で α,β -アルキニルケトン(**4b**)が得られた。シクロプロピルフェニルアルコール(**5a**)では開環生成物が得られなかったことから、フリーラジカル中間体を經由せずにアルコール酸化反応が進行したことが明らかとなった。環状、鎖状脂肪族アルコール(**6a-8a**)でも対応するケトン(**6b-8b**)が得られた。反応終了後にジエチルエーテルを加えることで触媒が回収でき、再使用が可能であった。また、TBA-SiW10と**Zn(acac)₂**を混合し、*in situ*で調製した触媒でも同様の活性を示すことが明らかとなった。

この合成法は、 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 V^{4+} 、 Mn^{2+} 、 $\text{Co}^{2+/3+}$ 、 Ag^+ でも合成が可能であり、一般性が高いことが明らかとなった。

Table 2. Oxidation of 2-cyclohexen-1-ol.^[a]

Entry	Catalyst (μmol)	Yield/% ^[b]	3b/3c ratio
1	TBA-SiW10 (4)	75	18/82
2	Zn(acac)₂ (8)	No reaction	-
3	Zn4 (2)	95	only 3b

[a] Reaction conditions: Catalyst (2–8 μmol), **3a** (0.5 mmol), 30% aq. H_2O_2 (0.25 mmol), acetone- d_6 (1.5 mL), 56°C, 40 min. The corresponding epoxy ketone was not produced in all cases. [b] Total yield based on H_2O_2 used. Determined by GC and ^1H NMR analyses.

Table 3. Oxidation of various secondary alcohols.^[a]

Entry	Substrate	Time	Product	Yield [%] ^[b]
1	3a	40 min	3b	95(91)
2	4a	1.5 h	4b	88(83)
3	5a	1 h	5b	99(99)
4	6a	18 h	6b	88(86)
5	7a	2 h	7b	97(89)
6	8a	6 h	8b	83(70)

[a] Reaction conditions: **Zn4** (2 μmol), alcohol (0.5 mmol), 30% aq. H_2O_2 (0.25 mmol), acetone or acetone- d_6 (1.5 mL), 56°C. [b] Determined by GC and/or ^1H NMR analyses and based on H_2O_2 used. The values in parentheses were product yields with the "in situ prepared catalyst" by mixing TBA-SiW10 (4 μmol) and **Zn(acac)₂** (8 μmol).