

論文の内容の要旨

論文題目 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を
触媒とした酸化反応に関する研究

氏名 米原 和宏

1. 緒言

炭化水素類の酸化反応は、化学工業において最も重要なプロセスの一つである。しかしながら未だに量論試剤や有機過酸化物を用いた環境負荷の大きい酸化法が多く用いられており、 H_2O_2 や O_2 などのクリーンな酸化剤を用いた触媒反応系が切望されている。

バナジウムペルオキシ錯体は、酸化酵素である *haloperoxidase* の活性点として知られている。これまでもバナジウムと H_2O_2 から種々のバナジウムペルオキシ錯体が合成されており、なかでもバナジウム二核ペルオキシ錯体は、単核ペルオキシ錯体に比べ酸化活性に優れていることが示唆されている。しかしながら、バナジウム二核ペルオキシ錯体は溶液中で容易に分解するため、堅固な錯体の形成が必要である。一方ポリオキソメタレートは、イオン性無機金属酸化物クラスターであり、有機金属錯体や酵素にはない安定性や堅固さを有し、構成元素を変えることで反応性を制御できる。 Si^{4+} を中心元素とするポリオキソタングステート上に、バナジウム二核構造 $\{\text{V}-(\mu\text{-OH})_2\text{-V}\}$ を構築した I_{Si} が合成されている。 I_{Si} は H_2O_2 と $\{\text{V}-(\mu\text{-OOH})(\mu\text{-OH})\text{-V}\}$ 構造を有する II_{Si} やバナジウム二核ペルオキシドと推定されている構造を有する活性種 III_{Si} を形成し、単純アルケンのエポキシ化反応において触媒活性を示すことが報告されている。 I_{Si} の構成元素を適切な元素に変えることができれば、活性種 III_{X} の安定性、もしくは反応性が向上し、触媒活性のさらなる向上が見込まれる。例えば DFT 計算より、 I_{Si} から活性種 III_{Si} への構造変化で V-V 間距離の増大が示唆されている。このため、 I_{Si} の中心元素を Si^{4+} (イオン半径: 0.40 Å) から Ge^{4+} (イオン半径: 0.53 Å) に変えることができれば、V-V 間距離の伸長がみられ、活性種の安定性が向上し、触媒活性の向上が期待できる。また中心元素を Si^{4+} から P^{5+} へ変えることができれば、ポリオキソタングステートアニオンの酸化数が増加し活性種の親電子性が向上し、触媒活性の向上が期待できる。

本研究では、触媒活性向上を目的として、 I_{Si} の中心元素を Si^{4+} から Ge^{4+} や P^{5+} に置換したバナジウム二置換ポリオキソタングステートを合成し、アルケンのエポキシ化反応において中心元素の効果を検討した。さらにアルケンのエポキシ化反応において最も高活性を示した $[\gamma\text{-H}_2\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{3-}$ (I_{P}) を用いて、アルカンの水酸化反応や不飽和炭化水素の酸化的臭素

化反応など、種々の酸化反応の検討を行った。

2. バナジウム二置換ポリオキソタングステート触媒の合成とキャラクターゼーション

中心元素として Ge^{4+} や P^{5+} に置換した $[\gamma\text{-H}_2\text{GeV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{4-}$ (\mathbf{I}_{Ge}) と \mathbf{I}_{P} の合成に成功した。単結晶構造解析の結果、 \mathbf{I}_{Ge} 、 \mathbf{I}_{P} の構造は \mathbf{I}_{Si} と同様に γ -Keggin 型構造を保持したバナジウム二核構造を有していた (Figure 1)。特に V-V 間距離は \mathbf{I}_{Ge} (3.17 Å) が \mathbf{I}_{Si} (3.12 Å) に比べ伸長した。さらに、NMR から \mathbf{I}_{Ge} と \mathbf{I}_{P} は溶存状態でも構造を維持していることが明らかとなった。バナジウム架橋ヒドロキソ基に帰属される ^1H NMR のシグナルは、 \mathbf{I}_{Si} と \mathbf{I}_{Ge} 、 \mathbf{I}_{P} でそれぞれ 5.06、5.02、6.94 ppm に観測された。このため、ポリオキソタングステートの価数の効果によって、 \mathbf{I}_{P} は架橋ヒドロキソ基の酸性向上が示唆された。

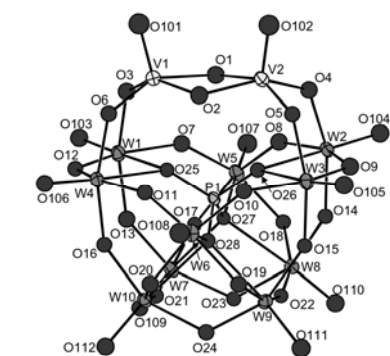
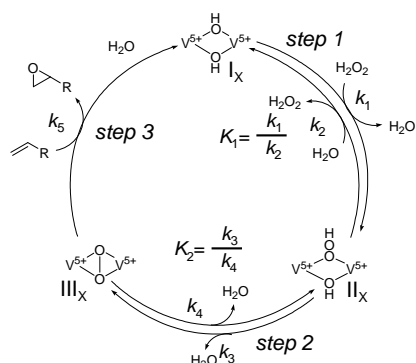


Figure 1. ORTEP view of $[\gamma\text{-H}_2\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{3-}$ (\mathbf{I}_{P}).

3. バナジウム二置換ポリオキソメタレート触媒を用いたアルケンのエポキシ化反応

\mathbf{I}_{Si} 、 \mathbf{I}_{Ge} 、 \mathbf{I}_{P} のバナジウム二置換ポリオキソタングステートをそれぞれ触媒として 1-オクテンのエポキシ化反応を行った。 \mathbf{I}_{Ge} (収率 50%、反応初期速度 66 mM h^{-1})、 \mathbf{I}_{P} (収率 83%、反応初期速度 1449 mM h^{-1}) とともに \mathbf{I}_{Si} (収率 44%、反応初期速度 47 mM h^{-1}) に比べ収率・反応速度の向上がみられた。CSI-MS、 ^1H NMR、 ^{51}V NMR、速度論的検討、エポキシ化反応に対する立体特異性や位置選択性から、 \mathbf{I}_{Ge} や \mathbf{I}_{P} は \mathbf{I}_{Si} と同様の反応機構で \mathbf{II}_X や推定活性種 \mathbf{III}_X が生成し、反応が進行していることが示唆された (Scheme 1)。速度論的検討などから反応速度定数 k_1 - k_5 、平衡定数 K_1 、 K_2 をそれぞれ算出した (Table 1)。推定活性種 \mathbf{III}_X の生成量は K_1K_2 に比例し、 \mathbf{III}_X の反応性は k_5 に比例する。この時、 K_1K_2 は \mathbf{I}_{Ge} が最も大きく、 k_5 は \mathbf{I}_{P} と \mathbf{I}_{Si} でほぼ同程度の値を示した。



Scheme 1. Proposed mechanism for the epoxidation of alkenes by \mathbf{I}_X ($X = \text{Si, Ge, P}$).

Table 1. Rate and equilibrium constants for the epoxidation of 1-octene by \mathbf{I}_X ($X = \text{Si, Ge, P}$).

	\mathbf{I}_{P}	\mathbf{I}_{Ge}	\mathbf{I}_{Si}
k_3 (s^{-1})	6.7	2.7×10^{-1}	5.7×10^{-1}
k_5 ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)	1.7×10^2	1.3×10^1	2.0×10^2
$K_1 (= k_1/k_2)$	1.2×10^{-1}	2.1×10^{-1}	7.6×10^{-2}
K_1K_2 (M)	3.6×10^{-3}	2.9×10^{-2}	1.5×10^{-3}
k_3K_1 (s^{-1})	8.3×10^{-1} (19.1)	5.8×10^{-2} (1.3)	4.3×10^{-2} (1.0)

以上から、 \mathbf{I}_{Ge} の反応速度向上は活性種 \mathbf{III}_X の生成量増大に起因し、 \mathbf{I}_{P} の反応速度向上は活性種 \mathbf{III}_X の反応性向上に起因しないことが示唆された。基質過剰条件下、反応速度は k_3K_1 に比例する。 K_1 は \mathbf{I}_X 間でほぼ変わらず、 k_3 が反応速度に比例していることが明らかとなっ

た。 k_3 は I_P が最も大きく、 I_{Si} と I_{Ge} でほぼ同程度の値を示した。したがって、 I_P の反応速度向上は活性種 III_P の生成速度増大に起因することが示唆された。

I_P を用いて、種々のアルケンのエポキシ化反応を行ったところ、対応するエポキシドが高収率で得られた (Figure 2)。 I_P の活性種は高い立体効果を有しており、非共役ジエンのエポキシ化反応では、末端二重結合のエポキシ化反応が高選択的に進行した。また I_P は電子不足アルケン

のエポキシ化反応へも適応可能であり、特にビニルニトリル類のエポキシ化反応では、エポキシアミドを生成することなく、対応するエポキシニトリルの合成に成功した (eq.(1))。また、 I_P を触媒とした末端アルケン

4. I_P を用いたアルカンの水酸化反応

アルカンは、安価な基質であるため、アルカンから高付加価値品のアルコールを高選択的に得る反応は重要である。しかしながら、アルカンは多数の反応部位があり、さらに逐次酸化反応により多数の生成物が副生するため、選択的なアルカンの水酸化反応は非常に困難である。 I_P を触媒に用いて H_2O_2 を酸化剤とした種々のアルカンの水酸化反応を行った (Figure 3)。環状アルカンの酸化反応は効率的に進行し、高い H_2O_2 有効利用率 ($\geq 80\%$) やアルコール選択率 ($\geq 98\%$) を示した。さらにケトン以外の逐次酸化生成物は確認されなかった。直鎖アルカンである n -ヘキサンの水酸化反応も進行し、アルコール類が高選択的 (94%) に得られた。シクロヘキサンの酸化反応において H_2O_2 有効利用率、ターンオーバー頻度、アルコールへの選択性はそれぞれ 94%、710 h^{-1} 、98% を示し、他の H_2O_2 を

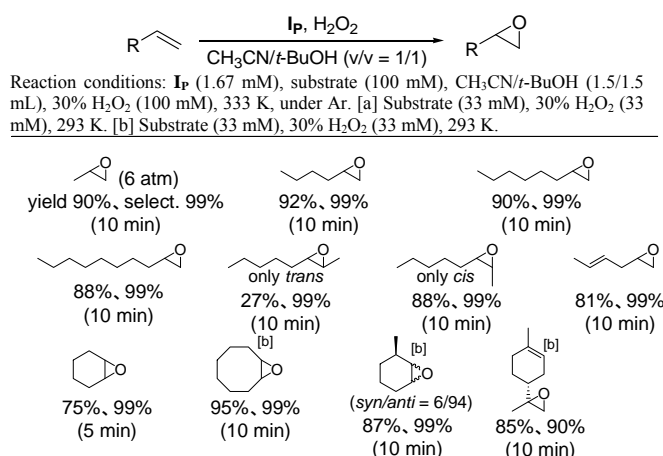


Figure 2. Epoxidation of alkenes by I_P .

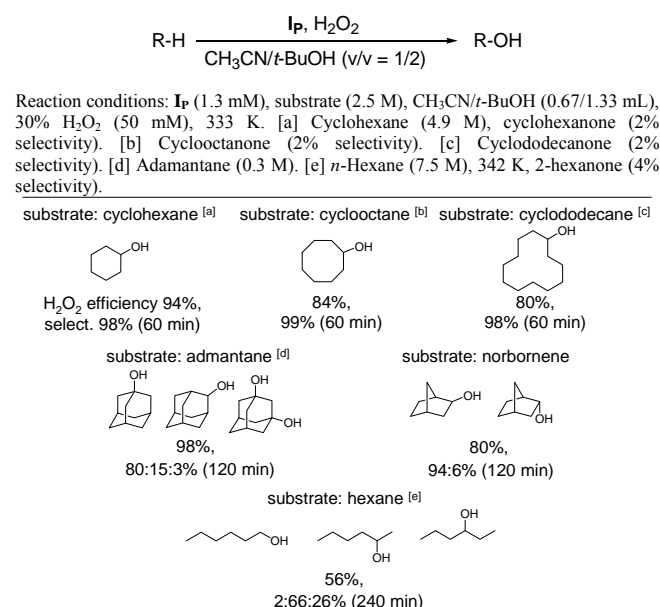
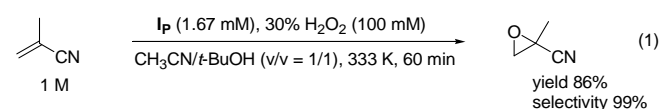
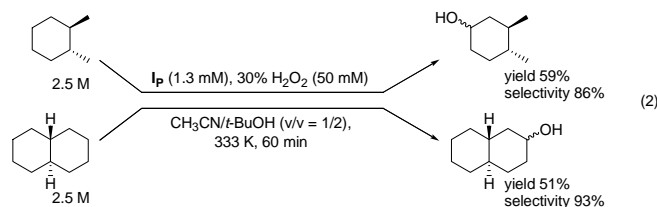


Figure 3. Hydroxylation of alkanes by I_P .

を

酸化剤とした触媒系と比較しても高い値を示した。以上 **I_P** は種々のアルカンの水酸化反応に対しても高い触媒活性を有していることが明らかとなった。

また *trans*-1,2-ジメチルシクロヘキサンや *trans*-デカリンの水酸化反応は、立体特異的に反応が進行した (eq.(2))。さらに3級 C-H 結合よりも2級 C-H 結合への水酸化が優先的に進行し、*trans*-3,4-ジメチルシクロヘキサノールや *trans*-2-デカリノールが高選択的 (>86%)に得られた。このように3級 C-H 結合存在下での2級 C-H 結合への高い位置選択性は、これまで報告されていない。



5. **I_P** を用いた不飽和炭化水素の酸化的臭素化反応

臭素化物は難燃剤や医薬品、農薬等に使用される重要な物質である。これらは **Br₂** を用いて合成されているが、**Br₂** は毒性、腐食性が強いという問題がある。一方、酸化的臭素化反応では、**Br⁻** と酸、酸化剤を使用して合成される。しかしながらこの方法では、一般に、腐食性の鉍酸や過剰量の **Br⁻** 及び酸化剤を使用するため、必ずしもクリーンな方法ではない。そこで、有機酸である酢酸と1当量の **Br⁻**、**H₂O₂** を用いて、**I_P**

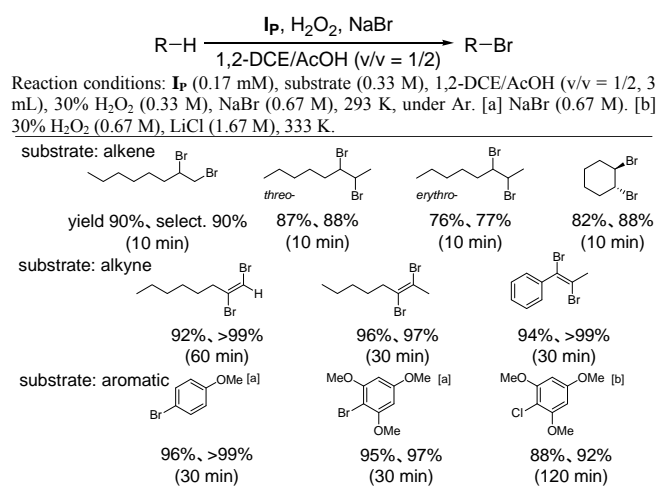


Figure 4. Oxidative bromination by **I_P**.

を触媒とした酸化的臭素化反応を行った。反応は効率的に進行し、対応する臭素化物が高収率・高選択的に生成した (Figure 4)。末端アルケン酸化的臭素化反応において、ターンオーバー頻度、ターンオーバー数はそれぞれ 10800 h^{-1} 、1800 を示し、これまでに報告されている触媒と比較しても最も高い値を示した。アルキンを基質とした場合、(*E*)-ジブromoアルケンのみが高選択的に得られた。さらに、芳香族を基質とした場合、酸化的臭素化反応よりも困難な酸化的塩素化反応も効率的に進行した。

6. まとめ

H₂O₂ と親電子的活性種を形成するバナジウム二置換ポリオキソタングステートにおいて、中心元素を **Ge⁴⁺** や **P⁵⁺** に変えることによって、反応性の著しい向上がみられた。さらに **I_P** は、**I_{Ge}** と **I_{Si}** に比べ活性の著しい向上がみられ、アルカンの水酸化反応や不飽和炭化水素類の酸化的臭素化反応においても高活性を示した。