

論文の内容の要旨

論文題目 複核金属中心を有する新規ポリオキソメタレートの合成と協奏的触媒機能に関する研究

氏名 平野 智久

1. 序論

アニオン性の金属酸化物クラスターであるポリオキソメタレート(POM)は優れた耐熱性・耐酸化性を有し、構造を原子レベルで制御可能である。構造・構成元素を変えることにより化学的性質を制御可能であるため、POMを基盤として高機能分子の設計が可能である。複核金属構造を有するPOMを開発することで、複核金属中心における協奏的分子活性化・複数の分子の同時活性化などの協奏的触媒機能による高い触媒活性が期待できる。これまでに協奏的触媒機能を有するPOMについての研究が行われてきたが、異なる二つの分子を同時活性化可能な複核金属構造を有するPOMは報告されていない。本研究では複核金属中心を有する新規POMの合成と協奏的触媒機能に関する検討を目的として、(1) Pd二置換シリコデカタングステート $[\gamma\text{-H}_2\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}\text{Pd}_2(\text{OAc})_2]^{4-}$ (I)の合成とニトリル水和触媒反応系の開発、(2) アセタト配位子の交換反応を用いた有機-POM複合体 $\{[\gamma\text{-H}_2\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}\text{Pd}_2(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2)]_2\}^{8-}$ (n = 1 (II)、3 (III)、5 (IV))の合成、(3) Se中心二核ペルオキソタングステート $[\text{SeO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_2]^{2-}$ (V)の合成と過酸化水素を酸化剤とした酸化触媒反応系の開発、を行った(Figure 1)。

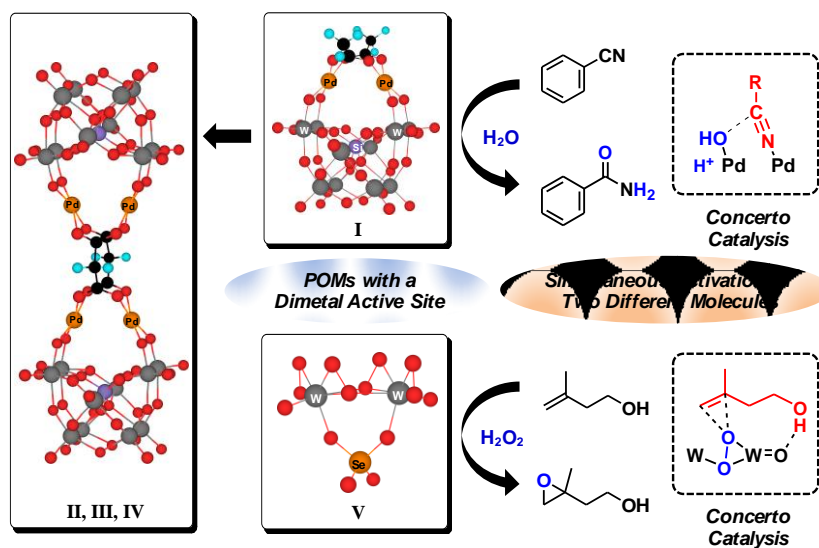


Figure 1. Outline of this study.

2. Pd 二置換シリコデカタングステートの合成とニトリル水和触媒特性

アミドは潤滑油、ポリマー原料等に用いられる有用な化合物である。ニトリル水和反応はアミドの重要な合成方法であるが、強酸・強塩基を用いた従来の水和反応ではカルボン酸の副生や量論量の塩が生成するといった問題点があるため、高効率な触媒的ニトリル水和反応系が求められている。本研究では新規 Pd 二置換シリコデカタングステート $[\gamma\text{-H}_2\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}\text{Pd}_2(\text{OAc})_2]^{4-}$ (**I**) を合成し、ニトリル水和触媒特性の検討を行った。

TBA-SiW10 (TBA-SiW10, TBA = $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$) と二当量の $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ をアセトンと H_2O の混合溶媒中で反応させることにより $\text{TBA}_4[\gamma\text{-H}_2\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}\text{Pd}_2(\text{OAc})_2]$ (TBA-**I**) を合成した。IR、ESI-MS、元素分析、単結晶 X 線構造解析を用いた検討から、**I** がアセタト配位子によって架橋された Pd 二核構造を有する Pd 二置換シリコデカタングステートであることを明らかにした (Figure 1)。

TBA-**I** を触媒としてベンズニトリル (**1a**) の水和反応を行うと、96% の収率でベンズアミド (**2a**) が得られた (Table 1、反応条件 A)。このとき安息香酸の生成は確認されなかった。無触媒の条件や TBA-SiW10 あるいは $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ のみを用いた場合の **2a** の収率はいずれも 10% 以下であった。TBA-**I** は様々な置換基を有する芳香族ニトリル (**1b–1e**) の水和反応に活性を示し、対応するアミドが高収率で得られた。ヘテロ芳香環を有するニトリル (**1f–1h**) にも高い活性を示した。**1f** (4 mmol スケール) の水和反応における TOF は 860 h^{-1} 、触媒回転数 (TON) は 700 であった。この TOF 値は既報の Pd 触媒反応系の値 ($0.02\text{--}80\text{ h}^{-1}$) よりも高い値であった。脂肪族ニトリル (**1i**, **1j**) や、 α,β -不飽和ニトリル (**1k**, **1l**) を基質とした場合にも高い収率で対応するアミドが得られた。TBA-SiW10 と二当量の $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ を組み合わせて *in situ* で TBA-**I** を生成させた反応系でも TBA-**I** と同等の触媒活性を示した (反応条件 B)。

Table 1. Hydration of various nitriles^a

Entry	Substrate	Product	Time (h)	Condition	Yield (%)
1 2			9 9	A B	96(84) >99
3 4			12 12	A B	>99(90) 81
5 6			20 20	A B	90(86) 93
7 8			48 48	A B	91(83) 88
9 10			12 12	A B	94(92) 95
11 ^b 12 ^b			16 16	A B	98 88
13 ^b 14 ^b			48 48	A B	91 73
15 16			5 5	A B	94(89) 90
17 ^c 18 ^c			30 30	A B	90 98
19 20			12 12	A B	>99 >99
21 22			18 18	A B	91 89
23 24			30 30	A B	66 60

^a Reaction conditions for A: TBA-**I** (12.5 μmol), nitrile (0.5 mmol), DMF (1 mL), H_2O (10 mmol), 363 K. Reaction conditions for B: $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (25 μmol), TBA-SiW10 (12.5 μmol), nitrile (0.5 mmol), DMF (1 mL), H_2O (10 mmol), 363 K. Yield (%) = **2** (mol)/initial **1** (mol) \times 100. Yields were determined by GC. The value in the parentheses were the isolated yields. ^b H_2O (2 mmol). ^c H_2O (1 mmol).

^1H NMR、ESI-MS スペクトルから **I** は H_2O と反応し、アセタト配位子が脱離した種(**I'**)を生成することが示唆された。オルト位にメトキシ基を有する **1d** は、パラ位にメトキシ基を有する **1b** と比べて反応性が低下し、Pd へのニトリルの配位が示唆された。種々のパラ置換ベンズニトリルと **1a** との競争反応におけるハメットプロットの ρ 値は+1.7 となり、ニトリル炭素への H_2O または OH^- の求核攻撃が示唆された。以上より、本水和反応は、(i) **I** と H_2O との反応による **I'** の生成、(ii) **I'** にニトリルが配位した中間体(**I''**)の生成、(iii) **I''** のニトリル炭素への H_2O または OH^- による求核攻撃、の3ステップからなると推定された。

速度論の検討より、反応初速度(R_0)は触媒濃度に対して一次の依存性、ニトリル及び H_2O 濃度に対して飽和することが明らかとなった。 H_2O と D_2O をそれぞれ用いた **1a** の水和反応における R_0 の比($k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$)は 0.9 であり、O-H 結合の解離は律速段階ではないことが示唆された。量子化学計算を用いて Pd 二核部位による協奏的分子活性化について検討した。エネルギーダイアグラムから OH^- のニトリル炭素への分子内求核攻撃が律速段階であり、それぞれの Pd 上で H_2O とニトリルが活性化される遷移状態が示唆された(Figure 2)。以上の反応機構の検討から、本水和反応の高い触媒活性の発現が Pd 二核活性点上でのニトリルと H_2O の同時活性化に起因すると推定した。

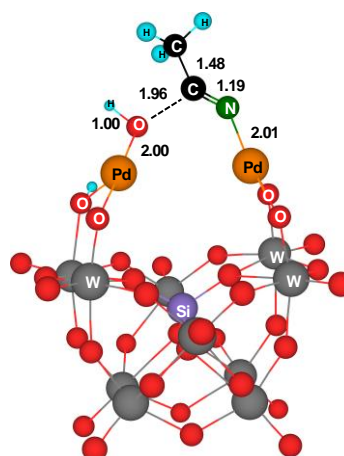


Figure 2. Transition-state structure for hydration of **1j** by **I** (lengths are in Å).

3. アセタト配位子の交換反応を用いた有機-ポリオキソメタレート複合体の合成

I の反応性の検討から、**I** のアセタト配位子と他のカルボキシラト配位子との間で交換反応が生じることが示唆された。アセタト配位子を適切な有機配位子と交換することで、様々な構造を有する有機-POM 複合体の合成が期待できる。本研究では **I** とジカルボン酸とを反応させることで、環状型二量体構造を有する有機-POM 複合体を合成した。さらに複合体の可逆的な分子収着能と固体構造変化について検討を行った。

TBA-**I** を溶液中でマロン酸、グルタル酸、ピメリン酸と反応させることにより、有機-POM 複合体 $\text{TBA}_8\{[(\gamma\text{-H}_2\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}\text{Pd}_2)(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2)]_2\}$ ($n = 1$ (TBA-**II**), 3 (TBA-**III**), 5 (TBA-**IV**)) を合成し、その構造を明

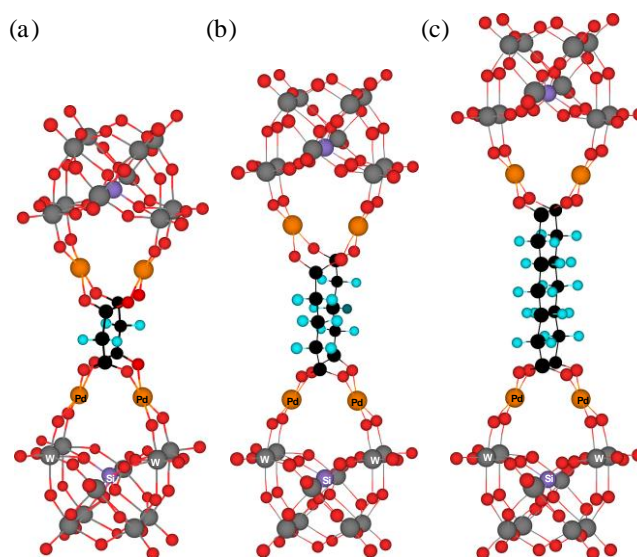


Figure 3. Structures of (a) **II**, (b) **III**, and (c) **IV**.

らかとした(Figure 3)。アセタト配位子の交換反応を用いた有機-POM 複合体の合成はこれまでに報告例がなく、有機-POM 複合体の新規な合成法として期待できる。TBA-IV の結晶構造内には 1 分子の IV に対して 10 分子の 1,2-ジクロロエタン(DCE)が結晶溶媒分子として取り込まれていた。DCE 吸着等温線と DCE 蒸気下における in-situ XRD の検討から、TBA-IV が DCE の吸脱着に付随した可逆的な構造変化を示すことを明らかとした。

4. Se 中心二核ペルオキシタングステートによる過酸化水素を酸化剤とした酸化反応

種々の有機基質の酸化的官能基変換は有機合成の重要な反応プロセスである。グリーンケミストリーの観点から原子効率が高く副生成物が水のみである過酸化水素を酸化剤とした触媒反応系の開発が注目されている。本研究では Se を中心元素に有する $\text{TBA}_2[\text{SeO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_2]$ (TBA-V)を新規に合成し、過酸化水素を酸化剤とした酸化反応に対する触媒特性について検討を行った(Figure 1)。TBA-V を触媒として過酸化水素を酸化剤としたホモアリルアルコール(3a–3d)、アリルアルコール(5a、5b)の酸化反応を行うと、高収率で対応するエポキシアルコールが得られた(Table 2)。3b(10 mmol スケール)の反応における TOF は 150 h^{-1} であり、過酸化水素を酸化剤とした触媒反応系の中で最も高い値であった。スルフィド(7a、7b)の酸化反応を行うと、対応するスルホキンドが高選択的に得られた。

量子化学計算を用いて反応遷移状態について検討を行った。不飽和アルコールのエポキシ化反応では基質の OH 基を介して触媒と基質の間に強い水素結合が形成されることで、高い触媒活性が発現することが示された(Figure 4)。タングステン二核部位における過酸化水素活性化能と基質との強い水素結合能の協奏的作用によって酸化剤と基質を同時活性化することにより、TBA-V が高い酸化反応活性を示すことを明らかとした。

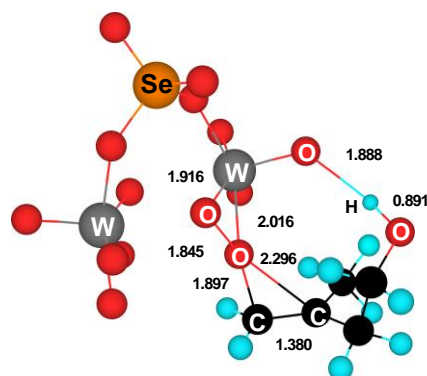


Figure 4. Transition-state structure for epoxidation of 3a by V (lengths are in Å).

Table 2. Oxidation of unsaturated alcohols and sulfides with H_2O_2 catalyzed by TBA-V^a

Entry	Substrate	Time (h)	Product	Yield (%)	Entry	Substrate	Time (h)	Product	Yield (%)
1 ^b		8		84	5		2		91
2		8		84	6 ^d		1.5		89
3		9		84	7 ^e		2		89
4 ^c		4		68	8 ^e		2		90
			<i>cis/trans</i> = 54/46					<i>erythro/threo</i> = 6/94	
			<i>cis/trans</i> = 58/42					<i>erythro/threo</i> = 6/94	

^a Reaction conditions: TBA-V (10 μmol), substrate (1 mmol), 30% aqueous H_2O_2 (1 mmol), CD_3CN (6 mL), 305 K, under air. Yield (%) = product (mol)/initial H_2O_2 (mol) \times 100. Yields and selectivity were determined by ^1H NMR, GC, and GC-MS. ^b TBA-V (30 μmol). ^c TBA-V (20 μmol). ^d TBA-V (50 μmol). ^e TBA-V (1 μmol), 293 K.