

## ポリオキシメタレートの高機能化と過酸化水素を酸化剤とした選択酸化反応

著者	石本 綾
学位授与年月日	2014-03-24
URL	<a href="http://doi.org/10.15083/00006788">http://doi.org/10.15083/00006788</a>

## 論文の内容の要旨

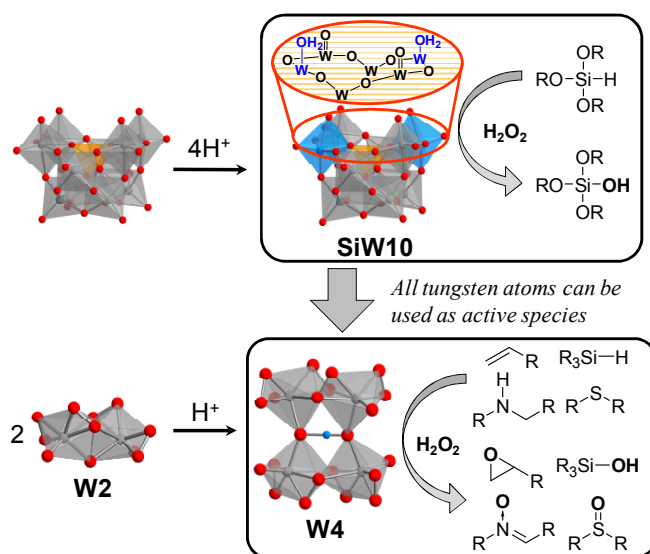
論文題目   ポリオキシメタレートの高機能化と  
過酸化水素を酸化剤とした選択酸化反応

氏名   石本 綾

### 1. 緒言

過酸化水素は活性酸素量が多く、副生物が水のみであるため、過酸化水素を酸化剤とした選択酸化反応は環境調和型プロセスとして注目されている。これまでに、チタン、バナジウム、鉄、マンガン、タングステン、レニウム、白金等の遷移金属触媒を用いた効率的な過酸化水素酸化が報告されている。中でも、タングステン系触媒は基質への高い酸素添加能と過酸化水素の分解反応に低活性であることから、注目されている。しかしながら、従来のペルオキシタングステートやポリオキシタングステートを用いた触媒系では過剰量の基質あるいは過酸化水素の使用、低い触媒回転数、狭い基質適用性、電磁波照射の必要性、といった問題点ある。したがって、基質と過酸化水素の比が量論に近い条件下において広範な基質に適用可能な高効率なタングステン系触媒の開発が切望されている。

過酸化水素を酸化剤とした選択酸化反応において、酸やアミンといった添加剤の存在により活性や選択性が飛躍的に向上することが知られている。例えば、チタンやモリブデン系触媒では、アルキルペルオキシドや過酸化水素、酸が活性種の生成に重要であることが示されている。タングステン系触媒でも、反応溶液の酸性度の上昇による活性の向上が知られている。しかしながら、酸性度の効果は明らかとなっておらず、プロトンによる触媒活性化機構の解明は高活性なタングステン触媒の開発における重要な知見となる。本研究では (Figure 1), 4 個のプロトンが付加した二欠損型シリコタングステート  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$  (**SiW10**) が過酸化水素による種々のシランのシラノール化反応に非常に高い選択性を示すことを見出した。さらに、二核ペルオキシタングステート  $[\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_2(\mu\text{-O})]^{2-}$  (**W2**) と 0.5 当量



**Figure 1.** High functionalization of polyoxometalates and development of selective catalytic oxidation with hydrogen peroxide.

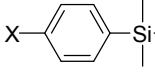
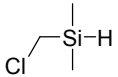
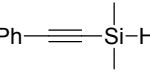
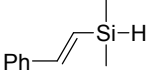
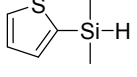
のプロトンの反応により、酸化活性が飛躍的に向上した四核ペルオキシタングステート  $[H\{W_2O_2(O_2)_4(\mu-O)_2\}_2]^{3-}$  (**W4**) の合成に成功し、**W4** の活性向上に対するプロトンの効果も明らかにした。

## 2. 二欠損型シリコタングステートによるシランの選択的酸化反応

有機ケイ素化合物はその機能性から近年注目を集めている。中でも、シラノールはクロスカップリング反応の試剤やケイ素ベースのポリマー原料として広く利用されている。これまで有機シラノールはクロロシランの水和反応などの量論反応によって合成されているが、量論量の金属塩の副生、緩衝溶液の厳密な pH 調整の必要性、多量のシロキサンの副生という欠点がある。したがって、近年、触媒的なシランのシラノールへの酸化反応が注目されている。水を酸素源とした貴金属触媒によるシランの酸化反応が報告されており、様々な基質に対して高活性・高選択性を示す触媒系も報告されている。一方、過酸化水素を酸化剤とした触媒的酸化反応系が開発されているが、これらの手法には狭い基質適用性、低い活性・選択性、高濃度過酸化水素水の使用、シロキサンの副生といった問題点がある。したがって、過酸化水素を酸化剤とした効率的かつ高選択的なシラン酸化反応系はほとんど報告されていない。本研究では、二欠損型ポリオキシメタレート **TBA<sub>4</sub>·SiW10** ( $TBA = [(n-C_4H_9)_4N]^+$ ) が過酸化水素を酸化剤としたシランのシラノールへの酸化反応に高い活性・選択性を示すことを見出した。

**TBA<sub>4</sub>·SiW10** を触媒として 1 当量の過酸化水素を用いて種々の脂肪族・芳香族シランを酸化すると、高収率・高選択率で対応するシラノールが得られた (Table 1)。電子吸引性基や電子供与性基で置換されたジメチルフェニルシランは、その置換基によらず高収率・高選択率で対応するシラノールに酸化された (Table 1, entries 1–4)。容易に縮合するシラノールも高選択率で得られた (Table 1, entry 6)。また、ハロゲン、C≡C 結合、C=C 結合、複素芳香環を含むシランも官能基選択的に対応するシラノールへと酸化

**Table 1:** Selective oxidation of various silanes to silanols with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed by **TBA<sub>4</sub>·SiW10**.

$R_2-\overset{R_1}{\underset{R_3}{Si}}-H \xrightarrow[CH_3CN, 333\ K]{TBA_4 \cdot SiW10, H_2O_2} R_2-\overset{R_1}{\underset{R_3}{Si}}-OH + R_2-\overset{R_1}{\underset{R_3}{Si}}-O-\overset{R_1}{\underset{R_3}{Si}}-R_2$					
silane		silanol		disiloxane	
Entry	Substrate	Time (h)	Yield (%)	Silanol Selectivity (%)	
1		X=H	4	86	98
2		X=OMe	4	89	93
3		X=Me	3	90	96
4		X=CF <sub>3</sub>	4	85	96
5	Ph <sub>2</sub> MeSiH	5	80	>99	
6	EtMe <sub>2</sub> SiH	3	92	98	
7	Et <sub>2</sub> MeSiH	3	89	>99	
8	Et <sub>3</sub> SiH	4	92	>99	
9	<i>t</i> -BuMe <sub>2</sub> SiH	4	92	>99	
10 <sup>b</sup>	( <i>n</i> -C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> )Me <sub>2</sub> SiH	4	80	>99	
11	( <i>n</i> -Pr) <sub>3</sub> SiH	4	85	>99	
12	( <i>n</i> -Bu) <sub>3</sub> SiH	4	80	>99	
13 <sup>b,c</sup>	( <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>3</sub> SiH	3	80	>99	
14 <sup>c</sup>	( <i>i</i> -Pr) <sub>3</sub> SiH	4	84	>99	
15		5	83	96	
16 <sup>d</sup>		4	63	87	
17		0.5	53	86	
18 <sup>e</sup>		4	47	84	
19 <sup>f</sup>	(EtO) <sub>3</sub> SiH	1.5	83	93	
20 <sup>g</sup>	( <i>n</i> -BuO) <sub>3</sub> SiH	2.5	68	95	

<sup>a</sup>Reaction conditions: **TBA<sub>4</sub>·SiW10** (10 μmol), silane (1 mmol), 60% aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1 mmol), CH<sub>3</sub>CN (6 mL), 333 K. Yield (%) = [silanol (mol) + disiloxane (mol) × 2]/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> used (mol) × 100. <sup>b</sup>CH<sub>3</sub>CN/toluene (3/3 mL). <sup>c</sup>**TBA<sub>4</sub>·SiW10** (20 μmol). <sup>d</sup>318 K. <sup>e</sup>silane (200 μmol), 60% aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (200 μmol), 313 K. 305 K, ethanol (5% selectivity) was formed. <sup>f</sup>1-Butanol (4% selectivity) was formed.

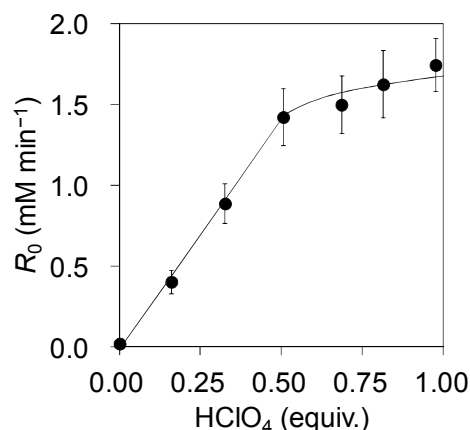
された (Table 1, entries 15–18)。さらに、不安定なアルコキシシランは加水分解生成物をほとんど副生することなく高選択的に対応するシラノールへと酸化された (Table 1, entries 19 and 20)。シランの酸化反応に有効な他の触媒系でトリエトキシシランを酸化すると重合生成物のみが生成した。したがって、本研究がアルコキシシランのシラノールへの触媒的酸化反応に成功した初めての報告例である。

### 3. 四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高効率酸化反応

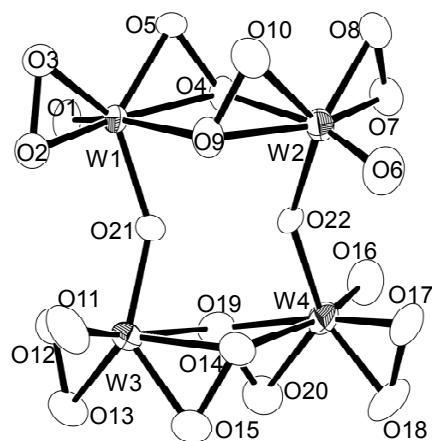
反応機構の検討から、**SiW10** では 10 個のタングステンの内、活性点として機能するのは 2 個のみであり、タングステンの有効利用が望まれる。全てのタングステンが活性点となる二核ペルオキシタングステート **W2** は酸化反応に対する活性が非常に低いが、適切なヘテロ原子 X を導入した  $XO_4^{n-}$  を配位子とする二核及び四核ペルオキシタングステート  $[L^1L^2XO_4\{WO(O_2)_2\}_2]^{n-}$  ( $L^1L^2X = Ph_2Si, (HO)OP, (HO)OAs, O_2S, \text{ and } O_2Se$ ),  $[XO_4\{WO(O_2)_2\}_4]^{3-}$  ( $X = P \text{ and } As$ ) は高活性を示す。一方、**W2** へのプロトン導入による活性化はこれまで全く検討されていない。本研究では、**W2** とプロトンを反応させることで新規な四核ペルオキシタングステート **W4** が生成し、**W4** が過酸化水素による酸化反応に非常に高い触媒活性を示すことを見出した。

$TPA_2 \cdot W2$  ( $TPA = [(n-C_3H_7)_4N]^+$ ) を触媒とした過酸化水素によるシクロオクテンのエポキシ化反応に対する種々の添加剤の効果を検討した。 $TPA_2 \cdot W2$  の触媒活性は添加剤に大きく依存し、過塩素酸が最も効果的であった。反応速度は過塩素酸添加量に比例して増加し、過塩素酸 0.5 当量の添加でほぼ飽和した (Figure 2)。このような酸の添加による **W2** の大幅な活性向上はこれまでに報告されていない。 $TPA_2 \cdot W2$  の  $^{183}W$  NMR スペクトルは  $-589 \text{ ppm}$  ( $\Delta\nu_{1/2} = 42.1 \text{ Hz}$ ) にシグナルを示した。この溶液に 0.5 当量の過塩素酸を加えると  $TPA_2 \cdot W2$  のシグナルは消え、 $-566 \text{ ppm}$  ( $\Delta\nu_{1/2} = 1.2 \text{ Hz}$ ) に単一のシグナルが現れた。これらの結果から  $TPA_2 \cdot W2$  と 0.5 当量の酸の反応による新規ペルオキシタングステートの生成が示唆され、 $TPA_2 \cdot W2$  と硝酸の反応溶液から  $TPA_3 \cdot W4$  の単離に成功した。X 線構造解析の結果、**W4** は 2 つの **W2** ユニットから成る新規な構造を有していた (Figure 3)。カチオンである TPA がアニオンに対し 3 つ存在することから、アニオンは  $-3$  価であることが示唆された。BVS 計算、量子化学計算、及び  $^1H$  NMR から、プロトンが O21–O22 間に存在することが明らかとなった。

過酸化水素を用いたシクロオクテンのエポキシ化反応に対する  $TPA_3 \cdot W4$  の触媒活性 ( $TOF = 314 \text{ h}^{-1}$ ) は、 $XO_4^{n-}$  を配位子とする二核及び四核ペルオキシタングステート ( $63\text{--}0.1 \text{ h}^{-1}$ ) と比較して高活性であった。 $XO_4^{n-}$  配位子を有するペルオキシタングステートでは、その



**Figure 2.** Dependences of the reaction rates on the amounts of HClO<sub>4</sub> added. Reaction conditions:  $TPA_2 \cdot W2$  (0.71 mM), cyclooctene (0.14 M),  $H_2O_2$  (0.14 M),  $H_2O$  (0.56 M), HClO<sub>4</sub> (0–0.71 mM),  $CH_3CN$  (7 mL), 305 K.











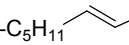
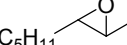


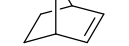

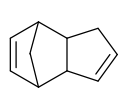
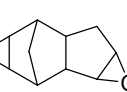
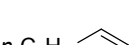

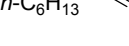
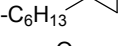
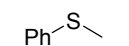
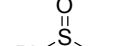
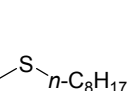
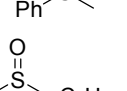
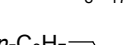
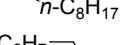
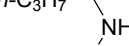
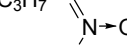
**Figure 3.** Molecular structure of **W4**.

XO-W 結合が長いほど  $\text{XO}_4^{n-}$  との結合が弱くなり反応速度が向上すること、この配位子効果がタングステンのルイス酸性に影響を及ぼすこと、が報告されている。 $\text{TPA}_3\cdot\mathbf{W4}$  の W-O 結合長 (2.03 Å) は他のペルオキソタングステート (1.94–2.01 Å) に比べて長く、 $\text{TPA}_3\cdot\mathbf{W4}$  が最高活性を示したと一致した。量子化学計算から、O21–O22 間のプロトンの存在により W-O 結合が伸長することが示され、 $\text{TPA}_3\cdot\mathbf{W4}$  のプロトンはタングステンのルイス酸性向上に寄与していると推定した。

本触媒系は種々の基質の酸化反応へ適用可能であった。種々の環状及び内部アルケンが 1 から 1.5 当量の過酸化水素を用いて効率的に対応するエポキシドへ酸化された (Table 2, entries 1–7)。*cis*-及び *trans*-2-オクテンは、その C=C 結合まわりの立体を保持してエポキシドへ酸化された (Table 2, entries 5 and 6)。この結果は本反応においてフリーラジカル種が関与していないことを示している。分子内に 2 つの C=C 結合を持つジシクロペンタジエンも 93% 収率で対応するジエポキシドへ酸化された (Table 2, entry 8)。スルフィドやアミン、シランも高収率・高選択率で対応するスルホキシド、ニトロン、ニトロソ化合物、シラノールに酸化された (Table 2, entries 10–14)。

本触媒系の速度論を検討した。シクロオクテンのエポキシ化反応速度は触媒と基質濃度にそれぞれ 1 次、過酸化水素濃度に 0 次の依存性を示した。これらの結果から、 $\text{TPA}_3\cdot\mathbf{W4}$  が活性種であり、アルケンと触媒との反応が律速段階であることが明らかとなった。また、水濃度の増加に伴い、反応速度が減少した。 $^{17}\text{O}$  NMR を用いて  $\mathbf{W4}$  の溶存状態を検討した結果、水と  $\mathbf{W4}$  の反応により反応不活性と推定される溶存種 (non-protonated  $\mathbf{W4}$ ) が生成することが明らかになった。

**Table 2:** Selective oxidation of various substrates with  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalyzed by  $\text{TPA}_3\cdot\mathbf{W4}$ .<sup>a</sup>

Entry	Substrate	Time (h)	Temp. (K)	Product	Yield (%) (Select. (%))
1		10	293		81 (94)
2 <sup>b,c</sup>		8	293		77 (88)
3		10	305		92 (>99)
4 <sup>c,d</sup>		9	313		94 (>99)
5 <sup>b</sup>		5	313		71 (95)
6 <sup>c,e</sup>		13	293		77 (92)
7 <sup>b</sup>		9	293		74 (89)
8 <sup>b,c,f</sup>		7	313		93 (93)
9 <sup>e,g</sup>		10	293		72 (95)
10 <sup>h</sup>		3	273		80 (91)
11 <sup>h</sup>		2	273		83 (94)
12 <sup>d,i</sup>		11	313		84 (85)
13 <sup>d,i</sup>		2	323		85 (86)
14 <sup>d</sup>		3	313		76 (87)

<sup>a</sup>Reaction conditions:  $\text{TPA}_3\cdot\mathbf{W4}$  (2.5  $\mu\text{mol}$ ), substrate (1 mmol), 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1 mmol),  $\text{CH}_3\text{CN}$  (6 mL). Yield (%) = product (mol)/substrate (mol)  $\times$  100. <sup>b</sup> $\text{TPA}_3\cdot\mathbf{W4}$  (10  $\mu\text{mol}$ ). <sup>c</sup>30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1.5 mmol). <sup>d</sup> $\text{TPA}_3\cdot\mathbf{W4}$  (5  $\mu\text{mol}$ ). <sup>e</sup> $\text{TPA}_3\cdot\mathbf{W4}$  (20  $\mu\text{mol}$ ). <sup>f</sup>Substrate (0.5 mmol). <sup>g</sup>Substrate (5 mmol). Yield (%) = product (mol)/initial  $\text{H}_2\text{O}_2$  (mol)  $\times$  100. <sup>h</sup> $\text{TPA}_3\cdot\mathbf{W4}$  (0.6  $\mu\text{mol}$ ). <sup>i</sup>30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (2 mmol).