

平成18年 2月22日

氏名 吉田 曉弘



## 21世紀COEプログラム

拠点：大学院工学系研究科  
応用化学専攻、化学システム工学専攻、  
化学生命工学専攻、マテリアル工学専攻

“化学を基盤とするヒューマンマテリアル創成”

平成17年度リサーチ・アシスタント報告書

ふりがな 氏名	よしだ あきひろ	生 年 月 日
	吉田 曉弘	
所属機関名	東京大学大学院工学系研究科 応用化学専攻 水野研究室	
所在地	東京都文京区本郷7-3-1	
申請時点での 学 年	博士課程1年	
研 究 題 目	原子欠損型タングストケイ酸の縮合による新規触媒の合成とその反応性	
指導教員の所属・氏名	工学系研究科応用化学専攻 水野哲孝 教授	

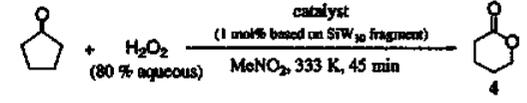
## I 研究の成果 (1000 字程度)

アニオン性金属氧化物クラスターであるポリオキソメタレートは、原子配列が規定された触媒活性点を有する無機分子触媒である。申請者は、 $\gamma$ Keggin 型構造から 2 個のタングステン原子が欠落しアクア配位で終端されたタングステン原子を含む、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)の有機溶媒中での挙動について検討した。その結果、1 が有機溶媒中で二量化するを見出し、プロトン存在下では $[\text{SiW}_{10}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-O})_2]^{4-}$ (2)、プロトン非存在下では $[\text{H}(\text{SiW}_{10}\text{O}_{32})_2(\mu\text{-O})]^{7-}$ (3)が得られることが明らかになった。申請者らはこれらの二量体 2, 3 の構造決定を行い、2 は S 字型、3 は閉環型の構造を有する新規クラスター分子であることを明らかにした (Figure 1)。2 は S 字型のクラスター構造を有するが、このような構造を有するポリオキソメタレートの報告例はなく、2 は極めて特異な構造を有するクラスターといえる。

申請者は二量体、単量体の反応特性についても検討を行い、1 ~ 3 が骨格構造に基づいた特異な酸-塩基触媒特性を示すことを見いだした。特に 2 は、高難度な酸化反応である過酸化水素水を酸化剤とした Baeyer-Villiger 反応に対する極めて有効な触媒となることが明らかになった (Table 1)。また、2 は Mukaiyama aldol 反応、Carbonylene 反応、Diels-Alder 反応、Friedel-Crafts 反応など酸触媒によって促進される C-C 結合生成反応に対しても活性を示すことから、様々な有機基質に対して酸触媒として機能することが明らかになった。1, 3 は上記の酸触媒反応に対して全く活性を示さなかった。

次に、1 ~ 3 の塩基触媒特性について検討を行った。活性メチレン化合物からのプロトン引き抜きにより進行する Knoevenagel 反応(プレンステッド塩基触媒反応)に対して 2 は全く活性を示さなかったが、1, 3 は高い活性を示した。一方、 $\text{Me}_3\text{SiCN}$  の求核剤による活性化を経て進行するシアノシリル化反応(ルイス塩基触媒反応)に対しては 1 ~ 3 いずれもほとんど活性を示さなかった。これらの結果から 1, 3 はプロトンを捕捉するが、トリメチルシリル基とは相互作用しない嵩高い活性点構造を有する塩基触媒であることが示唆された。申請者は、3 のクラスター中心に存在する酸素原子に囲まれた空隙内に、金属カチオンがイオン半径に応じて選択的に捕捉されることも明らかにしており、3 はプロトンもこの空隙内に捕捉することによりプレンステッド塩基性を発現すると考えられる。このように、1 ~ 3 はいずれも  $[\text{SiW}_{10}\text{O}_{32}]$  という同一のクラスター単位から構成されているにもかかわらず、その分子構造により異なる反応活性点を形成し、酸-塩基反応特性が逆転することが明らかになった。

Table 1. シクロペンタノンの BV 酸化



catalyst	initial rate / mM <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	conversion / %	selectivity to 4 / %	yield of 4 / %
1	$8.2 \times 10^{-3}$	2	$\geq 99$	2
2	4.9	$\geq 99$	$\geq 99$	$\geq 99$
3	$1.3 \times 10^{-2}$	4	$\geq 99$	4

D.A. Yoshida, M. Yoshimura, K. Uehara, S. Hikichi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, web release on Feb. 17.

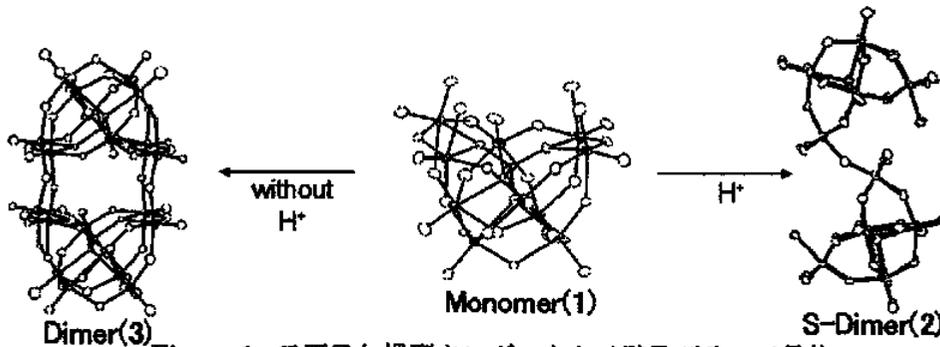


Figure 1. 二原子欠損型タングストケイ酸及びその二量体。

氏 名 吉田 曉弘

II (1) 学術雑誌等に発表した論文A (掲載を決定されたものを含む.)

共著の場合、申請者の役割を記載すること。

(著者、題名、掲載誌名、年月、巻号、頁を記入)

Akihiro Yoshida, Masayuki Yoshimura, Kazuhiro Uehara, Shiro Hikichi, Noritaka Mizuno

**Formation of S-Shaped Disilicoicosatungstate and Efficient Baeyer-Villiger Oxidation with Hydrogen Peroxide**

*Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, web release on February 17.

申請者の役割；新規クラスター化合物の合成、触媒反応特性の検討

II (2) 学会において申請者が口頭発表もしくはポスター発表した論文

(共同研究者(全員の氏名)、題名、発表した学会名、場所、年月を記載)

○Akihiro Yoshida, Kazuhiro Uehara, Shiro Hikichi, Noritaka Mizuno  
Synthesis, Characterization, and Catalysis of Novel Eicosatungstate ( $W_{20}$ )  
Polyoxometalate

2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem  
2005)

Honolulu, Hawaii, December 15-20, 2005.

○吉田 曉弘、上原 和洋、引地 史郎、水野 哲孝

Keggin型二原子欠損型タングステイ酸の二量化による新規酸化物クラスターの  
合成とその特異な酸塩基挙動

日本化学会第86回春季年会

日本大学理工学部船橋キャンパス、千葉県船橋市、2006年3月27日~30  
日(予定)