

平成19年 2月23日

氏名 吉田 暁弘



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18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 暁弘	
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テ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)

(図表も含めて分かりやすく記入のこと)

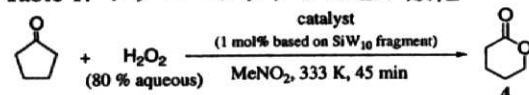
アニオン性金属酸化物クラスターであるポリオキシメタレートは、原子配列が規定された触媒活性点を有する無機分子触媒である。申請者は、 γ -Keggin 型構造から 2 個のタングステン原子が欠落しアクア配位子で終端されたタングステン原子を含む二原子欠損型タングストケイ酸 $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ (1)が、有機溶媒中で二量化することを見出し、プロトン存在下では $[(\text{SiW}_{10}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\mu\text{-O})_2]^{4-}$ (2)、プロトン非存在下では $[\text{H}(\text{SiW}_{10}\text{O}_{32})_2(\mu\text{-O})_4]^{7-}$ (3)が得られることを明らかにした。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も明らかにした¹⁾(Figure 1)。S 字型構造を有するポリオキシメタレートの報告例はなく、2 は極めて特異なクラスターといえる。

申請者は二量体 2, 3 の反応特性について検討を行い、2, 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出した。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り¹⁾(Table 1)、Mukaiyama aldol 反応、Carbonyl-ene 反応、Diels-Alder 反応、Friedel-Crafts 反応などの C-C 結合生成反応に対しても活性を示した²⁾。単量体 1 及び二量体 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。

一方、3 は構造解析の結果から、クラスター中心部に酸素原子に囲まれた空隙を有することが明らかになり、量子化学計算により空隙の周辺に存在する酸素原子が高い負電荷密度を有することが示唆された。3 は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(塩基触媒反応)に対して高い活性を示したことから、プロトンを初めとするカチオンを空隙内に捕捉することが推測された。そこで、種々のカチオンと 3 との反応を分光学的に追跡したところ、3 の空隙とほぼ等しいイオン半径を有する Pb^{2+} , Sr^{2+} は 3 の空隙内に極めて強く捕捉されるのに対し、空隙に対し約 0.1 Å イオン半径の大きい Ba^{2+} は全く捕捉されなかった。

上記のように、申請者は 1 の二量化により新規構造を有する二種類の二量体の合成に成功し、S 字型二量体は Baeyer-Villiger 反応、種々の C-C 結合生成反応に対する優れた触媒に、閉環型二量体は塩基触媒、サイズ選択的なイオン捕捉剤となることを明らかにした。

Table 1. シクロペンタノンの BV 酸化



catalyst	initial rate / mM \cdot min $^{-1}$	conversion / %	selectivity to 4 / %	yield of 4 / %
1	8.2×10^{-3}	2	≥ 99	2
2	4.9	≥ 99	≥ 99	≥ 99
3	1.3×10^{-2}	4	≥ 99	4

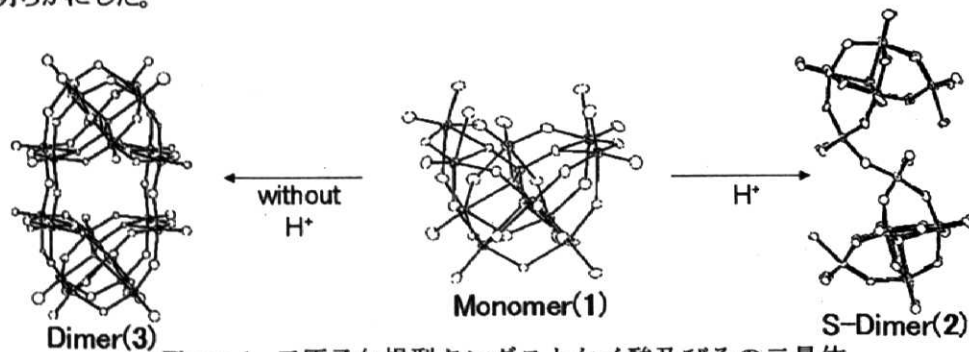


Figure 1. 二原子欠損型タングストケイ酸及びその二量体。

1) A. Yoshida, M. Yoshimura, K. Uehara, S. Hikichi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 1956. 2) A. Yoshida, S. Hikichi, N. Mizuno, *J. Organomet. Chem.* 2007, 692, 455.

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, 45, 1956.

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

Akihiro Yoshida, Shiro Hikichi, Noritaka Mizuno

Acid-Base Catalyses by Dimeric Disilicoicosatungstates and Divacant γ -Keggin-type Silicodecatungstate Parent: Structure and Reactivity of the Polyoxometalate Compounds Controlled by Step-by-step Protonation of Lacunary W=O Sites

J. Organomet. Chem. 2007, 692, 455.

申請者の役割 ; 触媒の合成、触媒反応特性の検討

Akihiro Yoshida, Kazuhiro Uehara, Shiro Hikichi, Noritaka Mizuno

Baeyer-Villiger Oxidation and C-C Bond Formation Reaction Catalyzed by Novel Disilicoeicosatungstate (W_{20})

Stud. Surf. Sci. Catal., 2007, in press.

申請者の役割 ; 触媒の合成、触媒反応特性の検討

氏 名 吉田 曉弘

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 (W₂₀)
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