

博士論文

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

石本 綾

目次

第1章	序論	1
1.1	グリーンケミストリーと酸化反応	2
1.2	過酸化水素酸化	3
1.2.1	過酸化水素酸化の利点	3
1.2.2	過酸化水素の合成法	3
1.2.3	前周期遷移金属触媒による過酸化水素を酸化剤とした酸化反応	4
1.2.4	後周期遷移金属触媒による過酸化水素を酸化剤とした酸化反応	8
1.3	酸素酸化	14
1.3.1	自動酸化反応	14
1.3.2	還元剤を使用する酸素移行型酸化反応	15
1.3.3	還元剤を使用しない酸素移行型酸化反応	17
1.3.4	酸化的脱水素反応	17
1.4	ポリオキシメタレート	20
1.4.1	ポリオキシメタレートの構造	20
1.4.2	ポリオキシメタレートによる触媒反応	23
1.5	本研究の目的	28
1.6	参考文献	30
第2章	シリコタングステートによる選択的シラン酸化反応	38
2.1	序	39
2.2	実験	41
2.2.1	試薬	41
2.2.2	分析	41
2.2.3	合成	45
2.2.4	反応	47
2.3	結果と考察	48
2.3.1	シランの選択酸化反応触媒の検討	48
2.3.2	反応条件の最適化	50
2.3.3	基質適用性	52
2.3.4	置換基効果	57
2.3.5	反応機構	59
2.4	結論	68
2.5	参考文献	68

第3章	新規四核ペルオキシタングステートによる高効率酸化反応	72
3.1	序	73
3.2	実験手法.....	75
3.2.1	試薬.....	75
3.2.2	分析.....	75
3.2.3	合成.....	76
3.2.4	反応.....	78
3.2.5	量子化学計算.....	79
3.2.6	速度式の導出.....	79
3.3	結果と考察.....	82
3.3.1	二核ペルオキシタングステートの新規合成法の開発.....	82
3.3.2	二核ペルオキシタングステートへの添加剤の効果.....	85
3.3.3	新規四核ペルオキシタングステートの単離と同定.....	88
3.3.4	酸化活性の比較.....	97
3.3.5	基質適用性.....	100
3.3.6	活性酸素種の立体的・電子的性質.....	109
3.3.7	反応機構.....	110
3.3.8	プロトンの効果.....	121
3.4	結論.....	126
3.5	参考文献.....	126
第4章	総括.....	132
	発表状況.....	136
	謝辞.....	139

第1章 序論

1.1 グリーンケミストリーと酸化反応

近年の科学技術の著しい発展は、我々に多大なる恩恵をもたらしている。化学も石油化学製品、医農薬品の製造や電子産業への材料供給によって我々の生活向上に貢献してきた。その一方で、化学は環境汚染や健康被害を引き起こしている。化成品の製造に莫大なエネルギーが消費され、有害な副生物が大量に廃棄されている。しかし今後は、持続可能な社会を目指し、限りある資源を有効に利用し、環境への影響を最小限に留めたグリーンケミストリーを実践する必要がある。

酸化反応は工業プロセスの 30%以上で利用されており、アルコール、エポキシド、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、エステルなどを合成する重要な反応である (Table 1-1).^[1] 近年は酸素や過酸化水素といった環境調和的な酸化剤を用いるプロセスが開発されており、PdCl₂/CuCl₂ 触媒によるケトン及びアルデヒド合成 (Wacker 酸化反応)、ビスマスモリブデンオキシドによるプロピレンのアリル酸化反応、Ag 触媒によるエチレンオキシド合成、V₂O₅/P₂O₅/TiO₂/Al₂O₃ 触媒による無水マレイン酸合成等が酸素を酸化剤として工業的に利用されている。^[2,3]

しかし、環境負荷の大きい酸化反応プロセスも未だに使用されている。クロロヒドリン法によるプロピレンオキシドの合成、塩化ニトロシルによる環状オキシムの合成、アルキルアルミニウムによる脂肪族アルコールの合成等が行われている。精密化学品や医薬品の製造過程では、多様な官能基を有する物質を官能基選択的に酸化するために、ハロゲンや重金属酸化剤を用いる環境負荷の大きいプロセスが広く使用されている。これらのプロセスを置き換える触媒プロセスの開発が望まれている。

Table 1-1. Industrial oxidation processes

Reaction	Catalyst	Installed capacity (t/a)
	PdCl ₂ /CuCl ₂	ca. 2 × 10 ⁶
	MoO ₃ /Bi ₂ O ₃ /WO ₃	ca. 10 ⁵
	Ag/Al ₂ O ₃	ca. 6 × 10 ⁶
	V ₂ O ₅ /P ₂ O ₅ /TiO ₂ /Al ₂ O ₃	ca. 3 × 10 ⁵
	-	ca. 10 ⁶
	-	1.5 × 10 ⁵
$Al[(C_2H_4)_n C_2H_5]_3 + 3/2 O_2 \longrightarrow Al[O(C_2H_4)_n C_2H_5]_3$	-	ca. 2 × 10 ⁵
$Al[O(C_2H_4)_n C_2H_5]_3 + 3 H_2O \longrightarrow Al(OH)_3 + 3 C_2H_5(C_2H_4)_n OH$	-	

1.2 過酸化水素酸化

1.2.1 過酸化水素酸化の利点

酸化反応における代表的な酸化剤の活性酸素量と酸化後の副生物を Table 1-2 に示した。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、環境調和的酸化剤として注目されている。また、過酸化水素は他の酸化剤に比べ安定であり、扱いが容易である。環境調和的プロセス開発に向けて、過酸化水素を酸化剤とした種々の遷移金属触媒による酸化反応が報告されている。

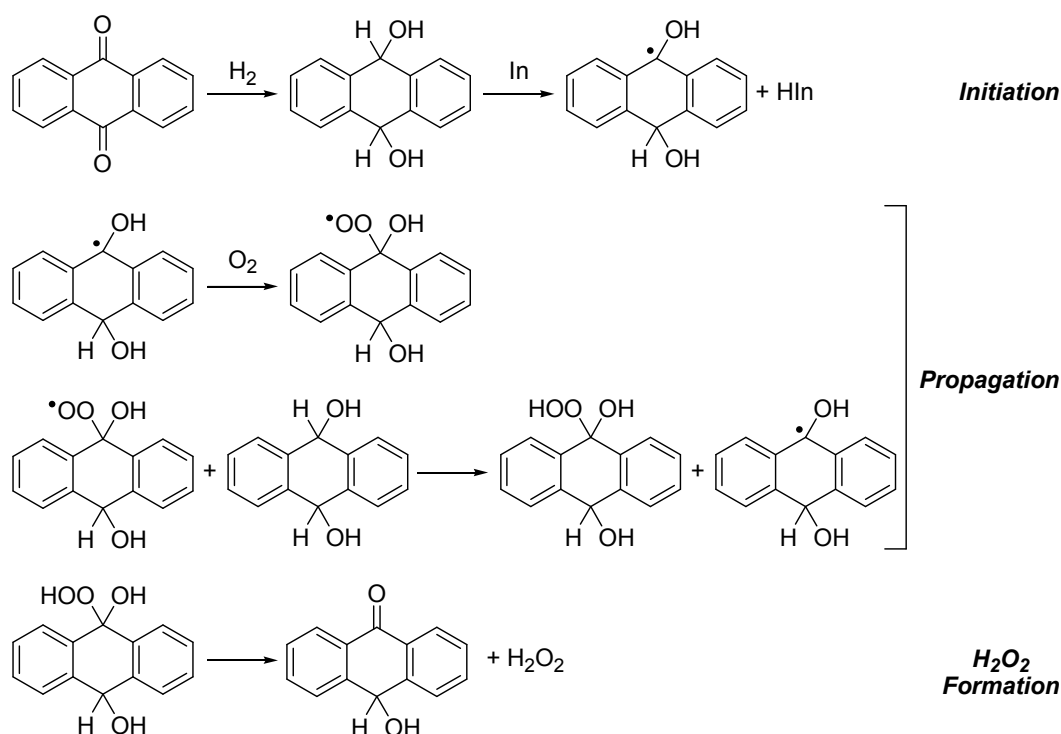
Table 1-2. Common oxidants used for selective oxidation

Oxidant	Active oxygen (wt%)	By-products
O ₂	100/50	None/H ₂ O
H ₂ O ₂	47	H ₂ O
NaClO ₂	36	NaCl
NaIO ₄	30 ^a	NaI
HNO ₃	25	NO _x , N ₂ O, N ₂
NaClO	22	NaCl
CH ₃ CO ₃ H	21	CH ₃ CO ₂ H
<i>tert</i> -BuOOH	18	<i>tert</i> -BuOH
NaBrO	13	NaBr
KHSO ₅	11	KHSO ₄
<i>m</i> -CPBA ^b	9	<i>m</i> -CBA ^c
PhIO	7	PhI

^aAssuming that all four oxygen atoms are used. ^b*m*-CPBA = *m*-chloroperbenzoic acid. ^c*m*-CBA = *m*-chlorobenzoic acid.

1.2.2 過酸化水素の合成法

過酸化水素は主にアントラキノン誘導体の自動酸化反応（アントラキノン法）により水素と酸素から合成される (Scheme 1-1).^[4] 水素化触媒の再生が必要となる副反応や過酸化水素からの不純物（有機物）の分離、多段プロセスという欠点はあるものの、原料である水素と酸素に対して95%以上の収率で過酸化水素が得られる有用な手法である。



Scheme 1-1. Proposed mechanism for H₂O₂ synthesis by anthraquinone process.

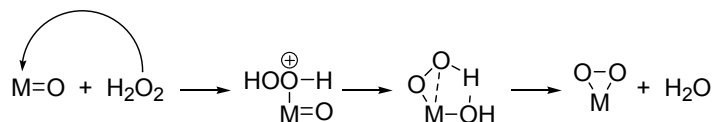
1.2.3 前周期遷移金属触媒による過酸化水素を酸化剤とした酸化反応

これまで、チタン、バナジウム、モリブデン、マンガン、鉄、タングステン、レニウム、白金などを用いた種々の触媒による過酸化水素を酸化剤とした酸化反応系が開発されている。^[5] それらの触媒の活性種や反応機構についても研究されている。過酸化水素を酸化剤とした酸化触媒において、その反応機構の違いから主に前周期遷移金属触媒と後周期遷移金属触媒に分類できる。本項では前周期遷移金属触媒について詳しく説明する。

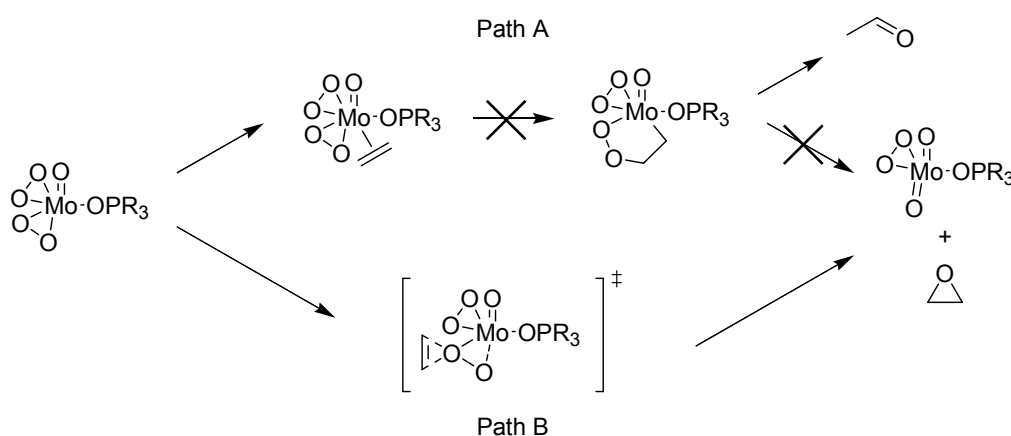
前周期遷移金属による過酸化水素の活性化は、前周期遷移金属の Lewis 酸点への過酸化水素の付加により進行する (Scheme 1-2)。これまで、ペルオキシ化合物によるエポキシ化反応に対して 2 つの反応機構が提唱されている。Mimoun らは、金属に配位したアルケンとペルオキシが反応し、ペルオキシの開裂とエポキシドの閉環反応が起こる逐次反応機構を提唱した (Scheme 1-3, Path A)。一方で Sharpless らは、二重結合へのカルベンの挿入反応のように、ペルオキシ酸素が挿入される 1 段階機構を提唱した (Scheme 1-3, Path B)。様々な実験的な手法により長い間検討されてきたが、結論は得られなかった。近年、DFT 計算により Mimoun らの提唱する反応機構において C=C の 1,2-挿入が起こりえないことが明らかとなり、Sharpless らの提唱する機構で反応が進行すると推定されている。^[6]

ペルオキシ種の電子的性質についても研究されている。エポキシ化反応では、活性酸素種

は求電子的にアルケンを攻撃する. DFT 計算でも, アルケンの π 軌道 (HOMO) から O-O の σ^* 軌道へ電子が流れることが示されている.^[7,8]



Scheme 1-2. Activation of H_2O_2 by d^0 -transition metals.



Scheme 1-3. Reaction mechanisms for epoxidation of alkenes with a molybdenum peroxy complex proposed by Mimoun (Path A) and Sharpless (Path B).

• チタン触媒

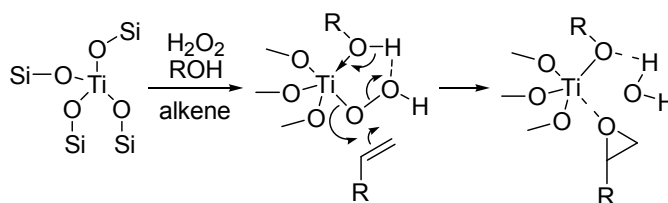
チタンを基盤とする酸化触媒としてよく知られているものとして, チタノシリケートが挙げられる. チタンで置換された 5.5 \AA のチャンネルをもつゼオライトである TS-1 (MFI 構造) は過酸化水素を酸化剤とする酸化反応に高い活性を示す.^[9] 実際, TS-1 はフェノールのカテコール/キノールへの酸化反応や ϵ -カプロラクタム合成におけるアンモニアのヒドロキシルアミンへの酸化反応に用いられている.^[10,11] TS-1 の高い触媒活性と選択性の理由として, TS-1 の疎水性空間と 4 配位のチタン種が挙げられる. しかし, 5.5 \AA という制限されたチャンネル構造のため, TS-1 は長鎖アルケンのエポキシ化反応に高い触媒活性を示すが, シクロヘキセンなどの嵩高いアルケンのエポキシ化反応は全く進行しない.^[12]

サイズの大きいアルケンをエポキシ化するために, 大きな空孔 ($6.4\text{--}7.6 \text{ \AA}$) を持つチタノシリケート Ti- β が開発された.^[13] Ti- β はノルボルネンやリモネンといった嵩高い基質のエポキシ化反応に有効である.^[14] しかし, Ti- β は TS-1 ほど疎水性でないため, 反応速度及びエポキシド

選択性に対する溶媒の影響が大きいという問題がある。^[15]

TS-1 のチタンサイトに生成する活性酸素種に関しては広く議論されている。^[16] 2002 年に IR を用いて Ti-OOH 種の生成が確認されており,^[17] η^1 -OOH か η^2 -OOH が

活性種と推定されている。^[18,19] Ti(η^1 -OOH) によるエポキシ化反応の推定反応機構 (Ti(η^2 -OOH) も類似) を Scheme 1-4 に示した。^[20] 過酸化水素により Ti-O-Si 結合が切断され、ヒドロペルオキシ (OOH) 及び ROH (ROH = H₂O or アルコール) が配位する。チタン、ヒドロペルオキシ及び ROH によって 5 員環構造をとることで活性なペルオキシ種が生成する。チタン側のペルオキシ酸素が C=C に挿入される。TS-1 による酸化反応はプロトン性溶媒や酸の添加により加速されることが明らかとなっており、これらの溶媒や添加剤は反応活性種の生成に寄与していると推定されている。^[21]

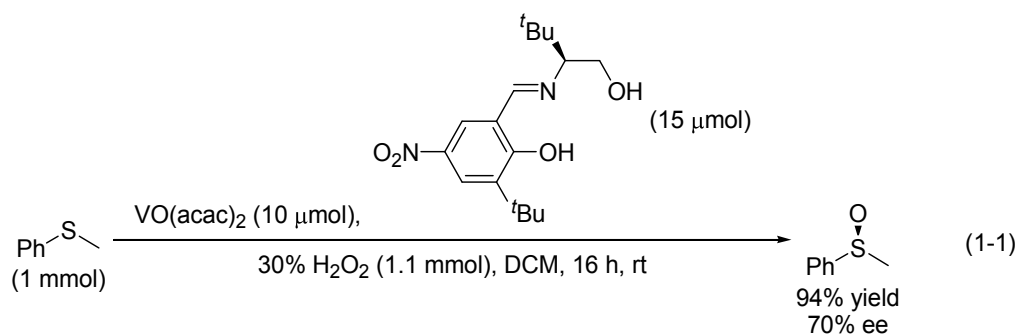


Scheme 1-4. Proposed mechanism for epoxidation of alkenes catalyzed by titanasilicates.

チタン置換ポリオキソメタレートも過酸化水素を酸化剤とした酸化反応に活性を示す。^[22] これらでは、プロトンの添加もしくはプロトンの存在が触媒活性や選択性の向上に重要な役割を担っている。チタン置換ポリオキソメタレート Na_{5-n}H_nPTiW₁₁O₄₀ (n = 2-5) は過酸化水素を酸化剤としたシクロヘキセンの酸化反応に活性を示すが、n = 1 の場合にはシクロヘキセンのアリル位の酸化が進行し、2-シクロヘキセン-1-オールや 2-シクロヘキセン-1-オンが生成する。これらのプロトンの効果について Jiménez-Lozano らが DFT 計算により検討している。^[23] プロトンが 1 つ付加した [PTi(OH)W₁₁O₃₉]⁴⁻ では、エポキシ化反応とペルオキシの均一開裂 (-O-O- → -O· + ·O-) の活性化エネルギーがほぼ等しいため、均一開裂によってアリル酸化反応が進行する。一方で [HPTi(OH)W₁₁O₃₉]³⁻ では、エポキシ化反応の方が活性化エネルギーが低く、エポキシ化反応が優先的に進行する。

• バナジウム触媒

バナジウム触媒はアルケンのエポキシ化反応、スルフィドの酸化反応、アルカンやアレーンの水酸化反応、アルケンやアルカンの酸化的ブロモ化反応に活性を示す。^[24] 例えば、VO(acac)₂ は過酸化水素を酸化剤としたスルフィドの酸化反応に活性を示す。バナジウムの配位子を光学活性な Schiff 塩基に変更することで不斉スルホキシド化反応へ応用できる (eq 1-1)。^[25] Schiff 塩基の 1 つである salen 配位子を有するバナジウム錯体はアルケンのエポキシ化反応に活性を示す。^[26] 前者ではペルオキシ酸素が協奏的にスルフィドへ結合すると推定されている。一方で、アルケンのエポキシ化反応やベンゼンの水酸化反応に活性を示す [VO(O₂)(picolinate)(OH₂)₂] はペルオキシ配位子の均一開裂により生成したラジカルにより反応が進行する。そのため過酸化水素の分解反応も同時に進行するという問題がある。^[27]

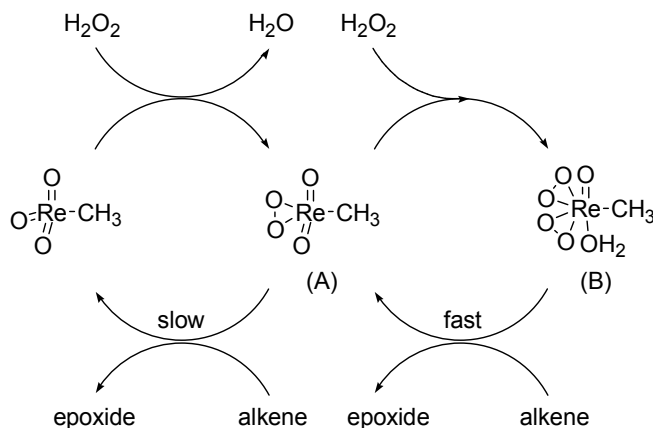


• モリブデン触媒

Mimoun らが [MoO(O₂)₂(OP(NMe₂)₃)] による量論的なアルケンのエポキシ化反応を報告して以来,^[28] 4-7 族金属によるエポキシ化反応が開発されてきた. Mo 系については Wahl らが [MoO(O₂)₂(OX(alkyl)₃)] (X = N, P, As) による触媒的エポキシ化反応系を開発しているが,^[29] タングステン触媒と比較すると触媒活性は低い.^[5,30] プロトンの添加により反応速度が向上することが明らかとなっており, ヒドロペルオキシ種が活性種と推定されている.^[31]

• レニウム触媒

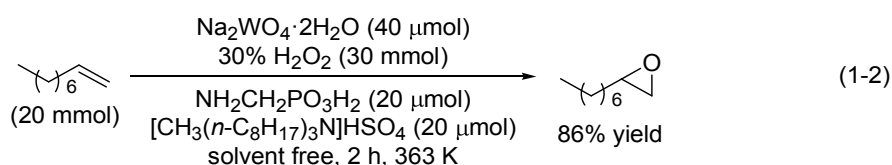
レニウム触媒の中で最も有名なものはメチルトリオキソレニウム (CH₃ReO₃; MTO) である. MTO はアルケンのエポキシ化反応,^[32] スルフィドのスルホキシド化反応,^[33] アレーンの酸化反応^[34]に高い触媒活性を示す. 反応活性種は, 2 当量の過酸化水素が MTO と反応した CH₃ReO(O₂)₂(H₂O) である (Scheme 1-5). その酸性が高いために, 生成したエポキシドが開環してジオールが生成する, もしくは触媒が分解するといった問題がある. 反応溶液にピリジン等の Lewis 塩基を添加することで, ジオールの副生を抑制でき, 反応速度が向上する.^[35] これは, Lewis 塩基による酸の中和と, 水の代わりに Lewis 塩基が Re に配位することで反応活性種を安定化するためである. しかし, MTO が Lewis 塩基を酸化するという問題も残っている.^[36]



Scheme 1-5. Proposed mechanism for epoxidation of alkenes with H₂O₂ catalyzed by MTO.

• タングステン触媒

タングステン触媒は高活性、高選択性を示す触媒として注目されている。ペルオキシ配位子の均一開裂が起きにくいいため、過酸化水素の分解反応を抑制できる。Sato らにより、タングステン酸ナトリウムを触媒とした溶剤フリーのエポキシ化反応が報告されている (eq 1-2).^[37] この反応ではアンモニウム硫酸塩やリン酸塩を相間移動触媒として用いている。反応活性は相間移動触媒に依存し、プロトンを有する相間移動触媒が好ましいことがわかっている。



ポリオキシメタレートも良い酸化触媒である。Kamata らは、二核ペルオキシタングステート $[\{\text{WO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-O})]^{2-}$ がアリルアルコールのエポキシ化反応に対し高い活性、官能基選択性、位置選択性を示すことを見出した。^[38] TBHP を酸化剤とするバナジウム錯体と同様に、タングステンアルコキシ中間体を経由して反応が進むために高い活性、選択性が発現した。^[39] タングストホスフェート $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ は過酸化水素を酸化剤とした酸化反応に活性を示す。^[40] タングストホスフェートが反応中に分解し、 $[\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4]^{3-}$ (Venturello 錯体) になることが後に明らかとなっている。タングステン酸ナトリウムとリン酸を混合することで *in situ* で Venturello 錯体を合成し、酸化反応を行う試みもある。^[41] 反応速度は溶媒の酸性度に大きく依存し、pH が 2 以下の場合に触媒活性が数倍に向上することが明らかとなっている。その他のポリオキシメタレート触媒については「1.4.2 ポリオキシメタレートによる触媒反応」で後述する。

1.2.4 後周期遷移金属触媒による過酸化水素を酸化剤とした酸化反応

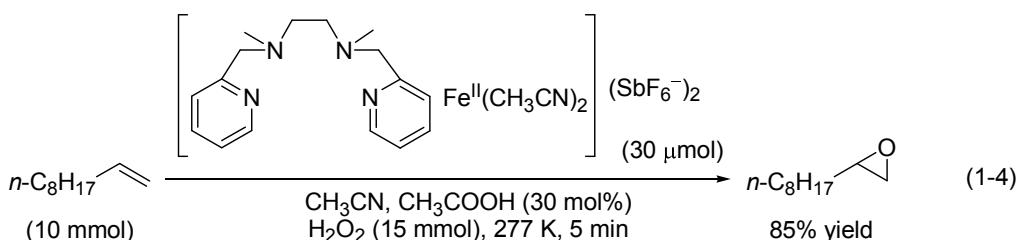
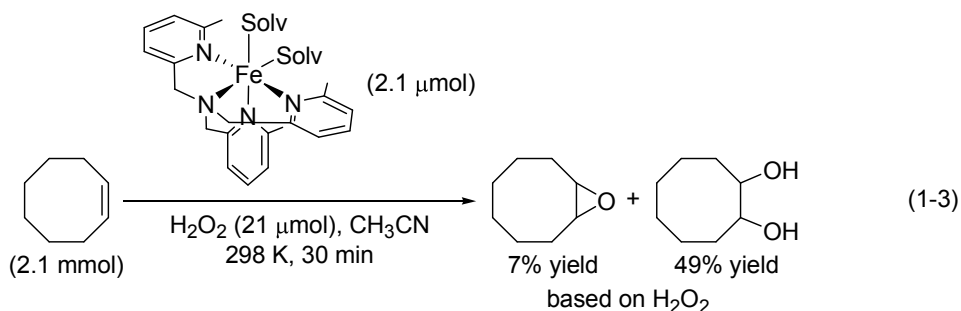
後周期遷移金属触媒による酸化反応は、金属の酸化還元を伴って反応が進行する。そのため、反応活性は非常に高いが、ラジカルの生成による過酸化水素の分解や選択性の低下がしばしば問題となる。

• 鉄触媒

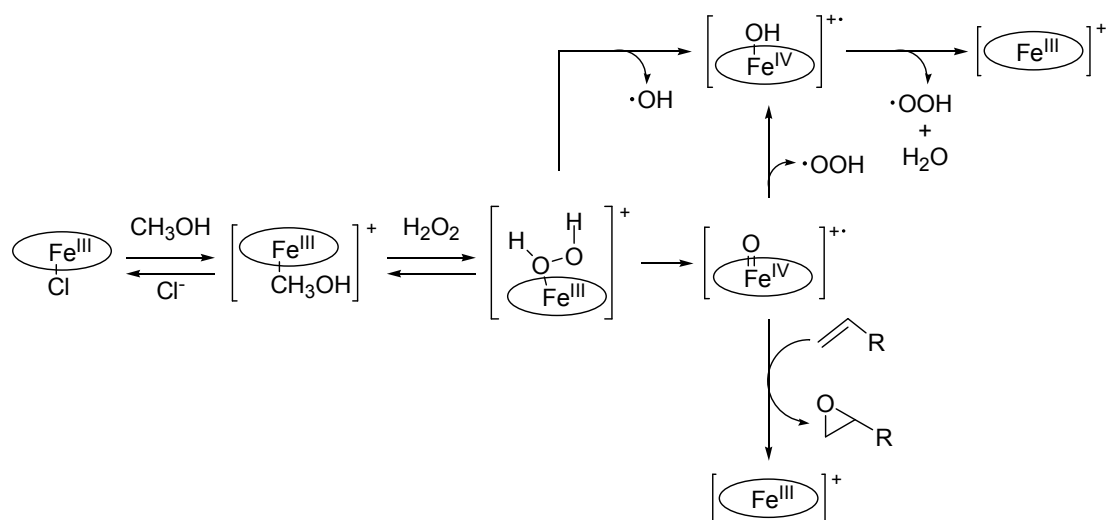
鉄-ポルフィリン錯体は非常に活性が高い触媒である。しかし、転化率や選択性が低いという問題がある。また、電子不足ポルフィリン環の方がエポキシ化反応に適しており、電子求引性基で修飾したポルフィリン環をもった高活性な鉄錯体が合成されている。^[42] 鉄-ポルフィリン錯体 (F₂₀TPP)FeCl (F₂₀TPP = [tetrakis(pentafluorophenyl)]porphyrin) の反応機構を Scheme 1-6 に示した。^[43] (F₂₀TPP)FeCl は Cl が配位している状態では活性化されない。Cl が溶媒に置換されアニオンとカチオンに分かれた後、過酸化水素と反応することで Fe^{III}-OOH 種を生成す

る. $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ からの脱水により反応活性種である $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}\cdot^+$ が生成する. $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$ や $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}\cdot^+$ の分解が, 過酸化水素利用率の低下や選択性の低下につながっている. 溶液中の過酸化水素濃度は低い方が良く, プロトン性溶媒中で過酸化水素を徐々に加えることで, ラジカルの生成を抑制することができる.^[44]

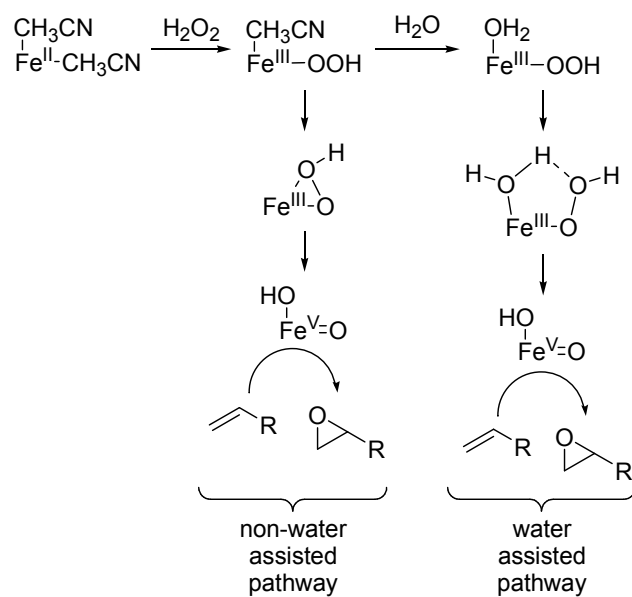
非ヘム鉄も酸化活性を示す. 四座アミン配位子をもつ非ヘム鉄錯体は過酸化水素を酸化剤とするアルケンのエポキシ化反応, ジヒドロキシル化反応に活性を示すが, そのエポキシド選択性は低い (eq 1-3).^[45] Fujita らは添加剤として酢酸を加えることでエポキシド選択性が向上すること, その過程で生成する過酢酸が酸化剤であることを明らかとした.^[46] White らは酢酸を添加剤として, 1-デセンを5分間で高収率でエポキシドへ酸化した (eq 1-4).^[47] このとき, 鉄二核錯体 [$\{(\text{mep})\text{Fe}\}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)$] が生成し, 反応が進行する. 光学活性な配位子を用いることで不斉ジヒドロキシル化反応への展開も示されている.^[48] さらに, 3級C-Hの選択的水酸化反応へも展開されている.^[49]



非ヘム鉄錯体による酸化反応機構を Scheme 1-7 に示した.^[20,50] 非ヘム鉄錯体の *in situ* 観測により, 低スピン状態の $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOH}$, $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$, $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$ の存在が分光学的に確認されている. この中で $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ か $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$ が活性種と推定されていたが, $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ の酸化反応活性が低いことが示され,^[51] $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$ が活性種であることが明らかとなっている.^[52]



Scheme 1-6. Proposed mechanism for epoxidation of alkenes with H_2O_2 catalyzed by $(\text{F}_{20}\text{TPP})\text{FeCl}$.

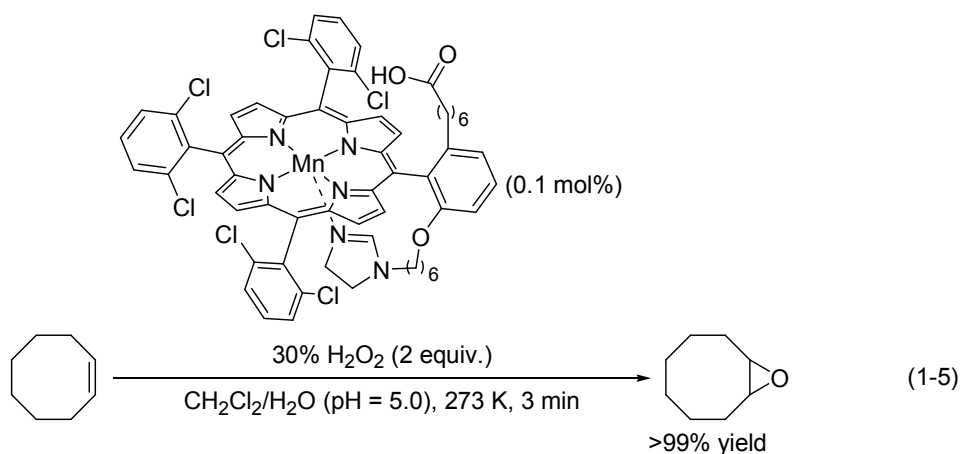


Scheme 1-7. Proposed mechanisms for oxidation of alkenes with H_2O_2 catalyzed by non-heme iron complexes.

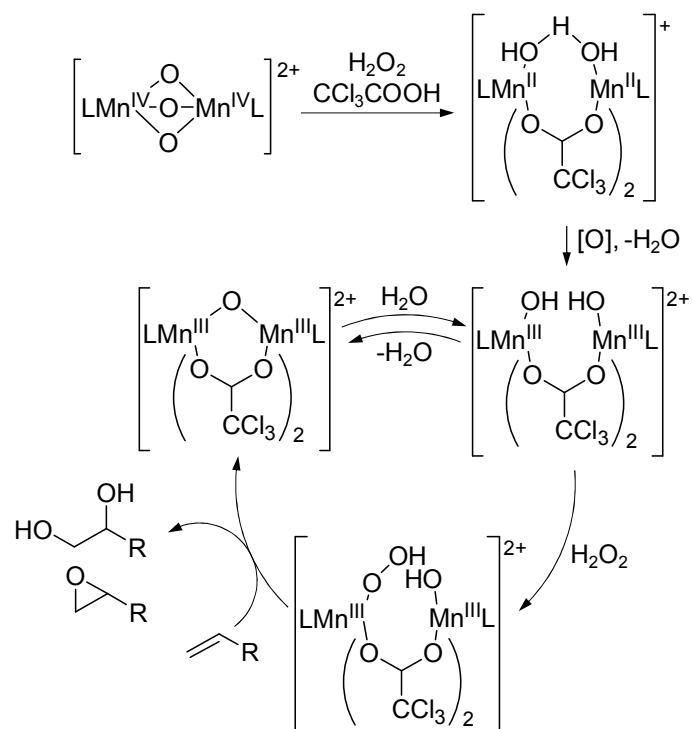
• マンガン触媒

MnSO_4 や MnCl_2 は過酸化水素を酸化剤とした酸化反応に活性を示す。^[53] その際に炭酸水素ナトリウムが助触媒として用いられる。酸で容易に開環するスチレンオキシドに対してもエポキシド収率が 99%以上と高い活性・選択性を示すが、過剰量の過酸化水素と炭酸水素ナトリウムを使用する。また、触媒が有機溶媒に溶解しないため水中で反応を行うが、基質を溶解させるために DMF や *tert*-BuOH を溶媒に加える必要がある。この触媒系では、バイカーボネート (HCO_3^-) が過酸化水素と反応してペルオキシカーボネート (HCO_4^-) となった後、マンガンにより活性化される。^[53b,54]

鉄触媒と同様に、ポルフィリンや 4 座アミン配位子を用いたマンガン錯体も酸化活性を示す。しかし、マンガン-ポルフィリン錯体は過酸化水素と反応することで触媒が容易に分解する。ポルフィリンをクロロ化することで触媒の安定性が向上し、イミダゾールやカルボン酸の添加により触媒活性が向上する。^[55,56] Anelli らはポルフィリン環をイミダゾール及びカルボン酸で修飾することで著しい触媒活性の向上を達成した (eq 1-5)。^[56b,c]



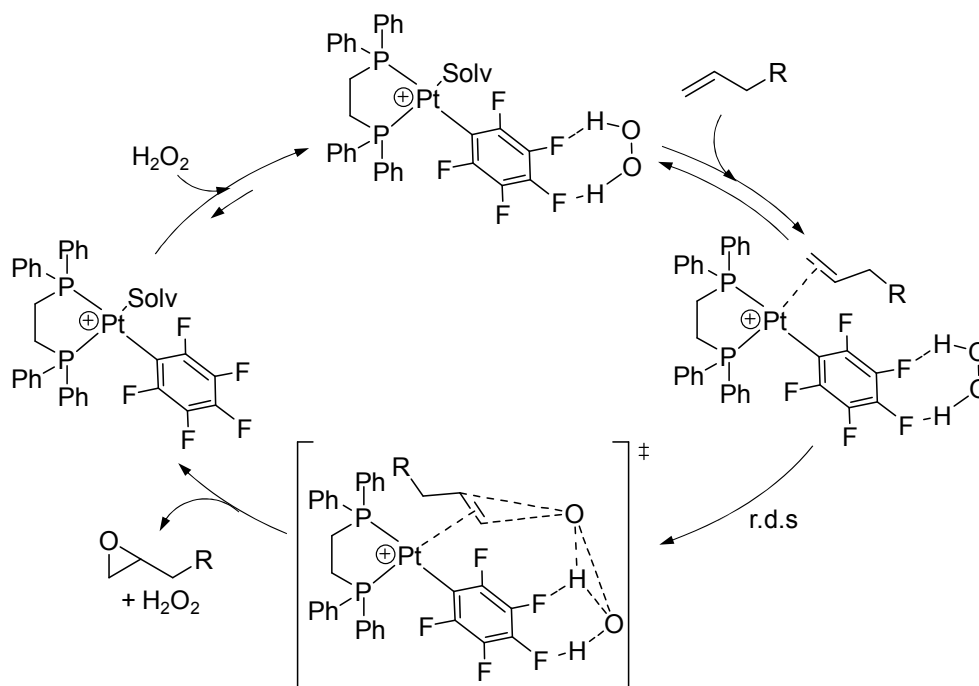
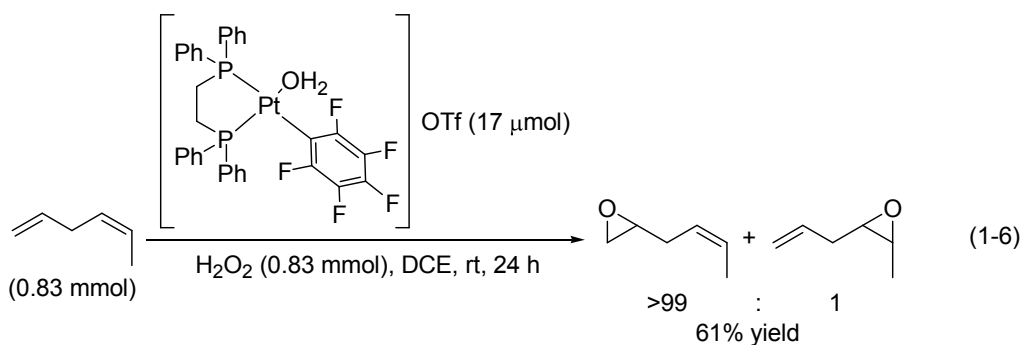
マンガン-TACN (TACN = 1,4,7-Triazacyclononane) 錯体 $[\{\text{Mn}(\text{TACN})\}_2(\mu\text{-O})_3]^{n+}$ による酸化反応も広く研究されている。^[57] しかし、過酸化水素の分解が進行するという欠点を有しており、基質に対して 100 当量の過酸化水素を用いる例も報告されている。^[58] その改善には、シュウ酸緩衝液の使用やアルコールピルビン酸とスクアリン酸の添加が有効である。^[59] マンガン-TACN 触媒系の反応機構を Scheme 1-8 に示した。^[60] マンガン二核構造の架橋酸素をカルボキシレートで置換することで過酸化水素を活性化し、触媒的に反応が進行する。



Scheme 1-8. Proposed mechanism for oxidation of alkenes with H_2O_2 catalyzed by $[\{\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{L})\}_2(\mu\text{-O})_3]^{2+}$ ($\text{L} = N,N',N''$ -trimethyl-1,4,7-triazacyclononane).

• 白金触媒

近年、電子不足な白金触媒 $[(L)Pt(C_6F_5)(H_2O)]^+$ ($L =$ diphosphine ligand) によるアルケンのエポキシ化反応、バイヤービリガー酸化反応が報告されている。^[61,62] この反応系は末端アルケンに対して高い選択性でエポキシドを与え (eq 1-6),^[63] シクロヘキセンなどの2置換アルケンへは適用できない。^[64] その高い立体選択性を利用して、末端アルケンの不斉エポキシ化反応にも応用されている。^[65] 白金触媒によるエポキシ化反応機構を Scheme 1-9 に示した。白金の配位子であるテトラフルオロフェニル基が過酸化水素を、白金がアルケンを活性化することで反応が進行すると推定されている。

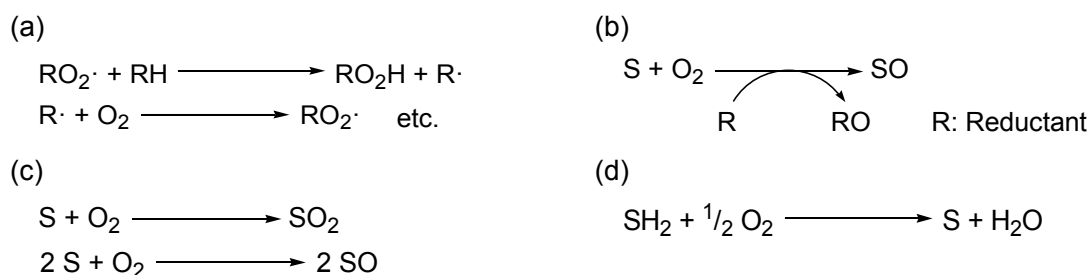


Scheme 1-9. Proposed mechanism for epoxidation of terminal alkenes with H_2O_2 catalyzed by $[(dppe)Pt(C_6F_5)(H_2O)]OTf$ ($dppe =$ 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane).

1.3 酸素酸化

酸素は活性酸素量が多く、空気中に多量に存在している安価な酸化剤であるため、理想的な酸化剤である。分子状酸素の基底状態はビラジカルの 3 重項状態であるため、1 重項基底状態の有機物との反応はスピン禁制である。それゆえ、触媒による分子状酸素の活性化が検討されてきた。^[66] 生体内では、分子状酸素は代謝作用に使用され、エネルギーを生み出している。工業化学においても、エチレンからエチレンオキシドの合成、Wacker 反応によるアルデヒドやケトン合成、クメン法によるフェノールの合成などの酸化剤として、分子状酸素が利用されている。^[1]

酸素を酸化剤とする酸化反応は主に 4 つに分類される。^[67] (a) 自動酸化反応, (b) 還元剤を使用する酸素移行型酸化反応, (c) 還元剤を使用しない酸素移行型酸化反応, (d) 酸化的脱水素反応, である (Scheme 1-10).



Scheme 1-10. Classification of aerobic oxidations. (a) Autoxidation, (b) oxygen transfer reaction with reducing agents, (c) oxygen transfer reaction without reducing agents, and (d) oxidative dehydrogenation.

1.3.1 自動酸化反応

自動酸化反応では、結合の均一開裂により生じるラジカルにより連鎖的に酸素や基質が活性化され、酸化反応が進行する。ラジカルは、ラジカル同士の反応により消滅するまで、連鎖的に生成する。この反応は低温でも自然に進行することから、自動酸化反応と呼ばれている。身近なところでは、爆発や燃焼、油の酸化が自動酸化反応にあたる。工業化学においては、クメン法によるフェノール合成や *p*-キシレンからのテレフタル酸合成、シクロヘキサンからのシクロヘキサノールやシクロヘキサノン合成などに利用されている (Table 1-3, entries 1 and 2)。1 電子の酸化還元を行える金属イオンが触媒として用いられており、金属イオンは主にヒドロペルオキシドの開裂を促進する。ラジカルは容易に異性化し、反応性の高いラジカル中間体が生成するため、自動酸化反応の多くは生成物選択性が低いという問題を抱えている。

一般的な自動酸化反応の一例として、シクロヘキサノン合成の反応スキームを Scheme 1-11 に示した。^[68] ラジカルにより C-H 結合が均一的に開裂し、ラジカルが生成する (開始過程)。生成したラジカルが酸素やシクロヘキサンと反応することでシクロヘキサノールやシクロヘキサノンが生成する。

シクロヘキサノールオキシラジカルなどが連鎖的に生成する (成長過程). 生成したラジカルによる水素の引き抜きやラジカル同士の反応により生成物が得られる (停止過程).

自身がラジカルを生成することで自動酸化反応を促進する触媒として, ニトロキシドが挙げられる.^[69] ニトロキシドはそのラジカルにより基質を活性化し, ラジカル自動酸化反応触媒となる. ニトロキシドとしては 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-*N*-oxyl (TEMPO) が良く知られているが, ニトロキシドの前駆体であるヒドロキシルアミン *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) が触媒として利用されている (Figure 1-1). NHPI は酸素と反応することで phthalimide-*N*-oxyl (PINO) となり, 自動酸化反応を開始する. これまで, NHPI や TEMPO によりアルカンの酸化反応やアセトキシ化反応, バイヤービリガー反応, アルコールの酸化反応などが行われている (Table 1-3, entries 3 and 4). また, CO や NO₂ を反応試剤とすることでアルカンのカルボキシル化反応やニトロ化反応を行うこともできる (Table 1-3, entries 5 and 6).

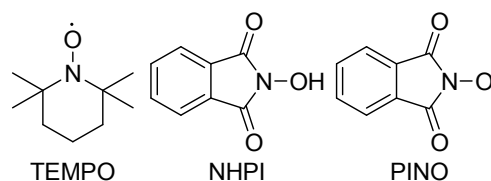
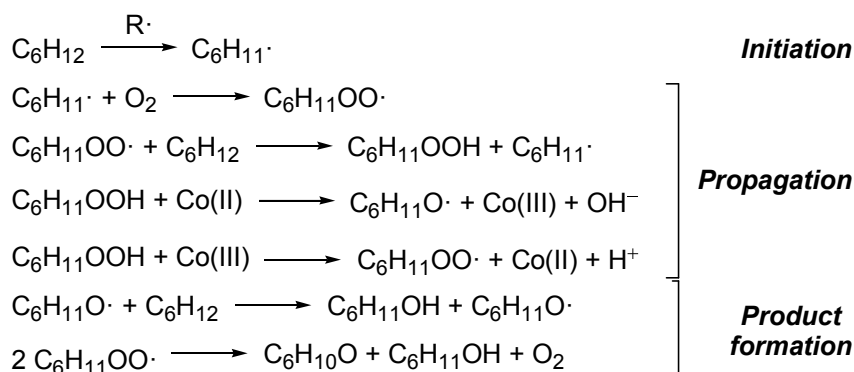


Figure 1-1. Molecular structures of common nitroxides and a hydroxylamine.



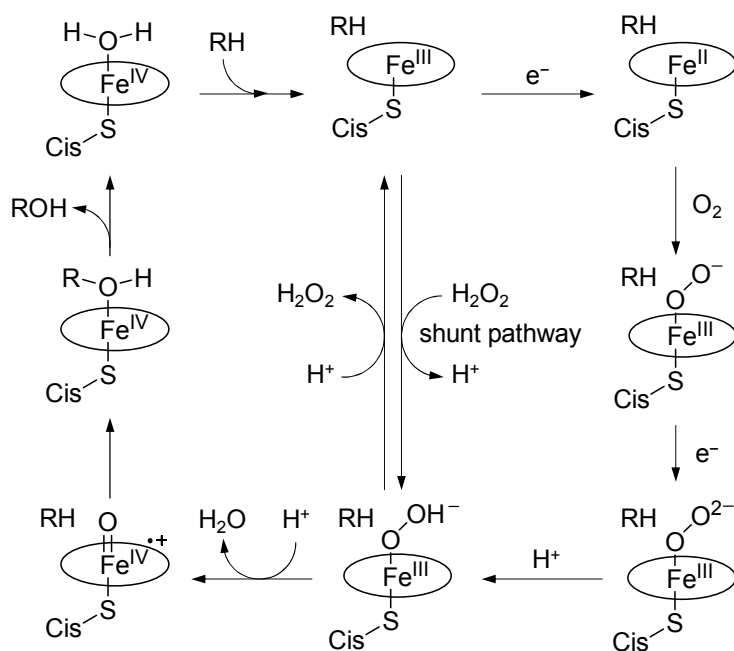
Scheme 1-11. Autoxidation process for production of cyclohexanol and cyclohexanone.

1.3.2 還元剤を使用する酸素移行型酸化反応

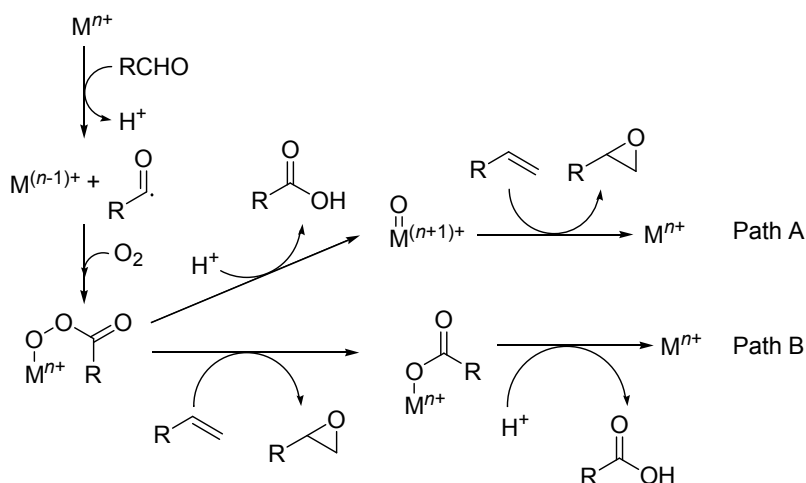
分子状酸素の酸素原子の片方のみが基質に移行し, もう片方は還元剤に移行する. 生体内では, モノオキシゲナーゼの 1 つであるシトクローム P-450 は還元剤として NADH (Nicotinamide adenine dinucleotide) を使用して, 酸化を行っている. P-450 によるアルカンの水酸化機構を Scheme 1-12 に示した. 還元剤により Fe^{III} から Fe^{II} へ還元することで, 鉄-ポルフィリンが酸素を活性化できる状態になる.

酵素を模倣して, ポルフィリン配位子やサレン配位子をもった錯体による酸化反応が報告されている. バナジウム, モリブデン, マンガン, 鉄, ルテニウム, コバルト, ニッケル錯体によるエポキシ化反応, コバルト錯体によるアリル酸化反応, 鉄錯体によるアルカンの水酸化反応が

開発されている (Table 1-3, entries 7-11).^[70,71] これらでは, アルコールやアルデヒド, 水素などが還元剤として使用される. アルデヒドを還元剤として使用するエポキシ化反応においては, 2つの反応機構が提唱されている.^[67b,72] アルデヒドは金属及び酸素と反応し, 金属-過酸錯体を形成する. カルボン酸が脱離することで活性種である金属オキソ種が生成し, エポキシ化反応が進行する (Scheme 1-13, Path A). もしくは, 金属-過酸錯体によりエポキシ化反応が進行した後, カルボン酸が脱離する (Scheme 1-13, Path B). このシステムでは, アルデヒドは酸素の活性化を担っている.



Scheme 1-12. Proposed mechanism for hydroxylation of alkanes catalyzed by cytochrome P-450 monooxygenases.



Scheme 1-13. Proposed mechanism for epoxidation of alkenes with molecular oxygen and aldehyde (as a coreductant) catalyzed by Mn-salen complex.

1.3.3 還元剤を使用しない酸素移行型酸化反応

還元剤を使用せず分子状酸素の 2 つの酸素原子を基質に添加できれば、酸素利用率は 100%であり、副生物もない。工業的には、Wacker 酸化反応や $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ によるエチレンのエポキシ化反応などがある。これまで、バナジウム、モリブデン、マンガン、ルテニウム、コバルト触媒によるエポキシ化反応、パラジウム、ロジウム触媒によるアルケンのケトン/アルデヒドへの酸化反応が開発されているが、^[73,74] 還元剤を使用する触媒系よりも報告例は少なく、触媒回転数も低い (Table 1-3, entries 12–15)。

酸素を酸化剤としたエチレンのエポキシ化反応は $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を触媒として行われている。^[20] $\text{O}=\text{O}$ 結合エネルギーは 494 kJ mol^{-1} と非常に高いが、 Ag から $\text{O}=\text{O}$ の π^* 軌道への電子供与により $\text{O}-\text{O}$ 結合が弱くなる。弱く結合している酸素分子が解離吸着して活性酸素種が生成すると推定されている。

PdCl_2 と CuCl_2 よりなる二元系触媒の水溶液と酸素を用いてアルケンをカルボニル化合物へ酸化する反応を Wacker 酸化反応という。^[75,76] Wacker 酸化反応は厳密には分子状酸素の活性化ではない。酸素が還元金属を酸化しており、酸化された Pd^{II} がアルケンを活性化し、水和反応により反応が進行する。 CuCl_2 は Pd^0 を Pd^{II} に再酸化する助触媒であり、再酸化が遅いとパラジウムブラックの析出により触媒が失活する。塩酸を加えることで Pd^0 の再酸化を促進しているが、反応溶液の酸性が高いという欠点がある。近年、Mitsudome らによって CuCl_2 や塩酸を用いない Wacker 酸化反応が報告されており、これまで適用できなかった内部アルケンの Wacker 酸化反応も進行する。^[77]

1.3.4 酸化的脱水素反応

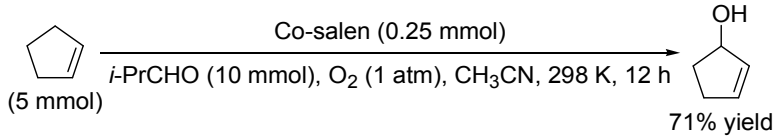
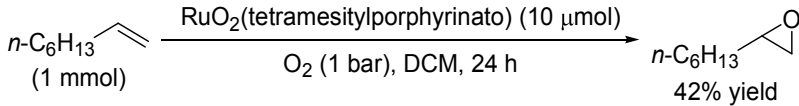
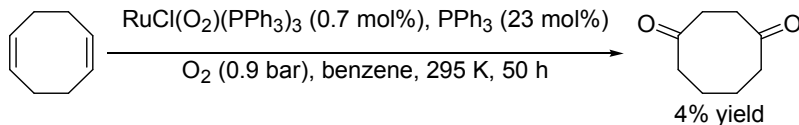
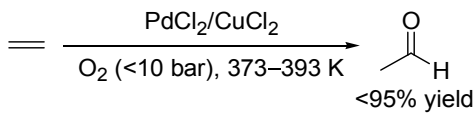
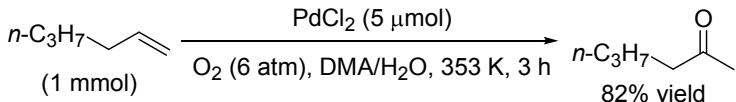
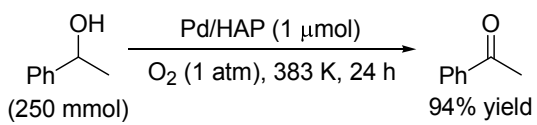
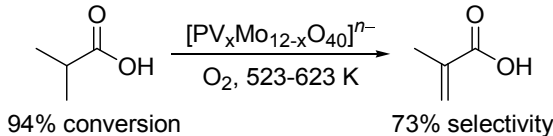
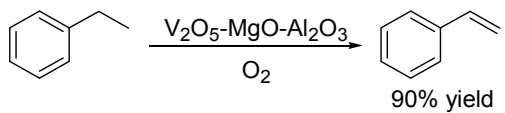
アルコールの酸化によるアルデヒドやケトンの合成は有機合成において基本的な官能基変換反応である。酸化的脱水素反応による $\text{C}=\text{C}$ の合成は、高付加価値の化成品の原料合成において重要である。Mori らはヒドロキシアパタイト (HAP) に担持したパラジウム粒子による酸素を酸化剤としたアルコールの酸化反応を開発した (Table 1-3, entry 16)。1 atm の酸素下で 1-フェニルエタノールが効率的に酸化され、TOF は 9800 h^{-1} 、TON は 236,000 に達した。^[78]

工業的には、イソ酪酸からメタクリル酸への酸化的脱水素が行われている (Table 1-3, entry 17)。^[79] 触媒としてはビスマス-鉄系触媒やリンバナドモリブデン酸が用いられる。スチレンの工業的な合成は、エチルベンゼンの脱水素反応であるが、ここに酸素を加えて酸化的脱水素反応とすることで約 90%の収率でスチレンが得られる (Table 1-3, entry 18)。

Table 1-3. Examples of catalytic oxidations with molecular oxygen

Entry	Reaction	Ref.
1	<p>Cyclohexane $\xrightarrow[\text{O}_2 (< 15 \text{ bar}), 403-433 \text{ K}]{\text{Co, Mn}}$ Cyclohexanol + Cyclohexanone <15% conversion 80–85% selectivity</p>	[1]
2	<p>p-Toluic acid $\xrightarrow[\text{O}_2 (30 \text{ bar}), 373-463 \text{ K}]{\text{Co, Mn}}$ Terephthalic acid >95% conversion >90% selectivity</p>	[1]
3	<p>Indane (2 mmol) $\xrightarrow[373 \text{ K}, 20 \text{ h}]{\text{NHPI (0.2 mmol), O}_2}$ Indanone + Indanol 42% yield 7% yield</p>	[69c]
4	<p>Cyclohexanone (4 mmol) $\xrightarrow[\text{Ph}_2\text{CHOH (6 mmol), O}_2 (1 \text{ atm})]{\text{NHPI (0.6 mmol), AIBN (0.3 mmol)}}$ Cycloheptanone 55% yield</p>	[69d]
5	<p>Norbornane (1 mmol) $\xrightarrow[\text{AcOH/DCE, 368 K, 4 h}]{\text{NHPI (0.1 mmol), CO/air}}$ Norbornane-2-carboxylic acid 38% yield</p>	[69e]
6	<p>Cyclohexane (360 mmol) + NO₂ (33 mmol) $\xrightarrow[343 \text{ K}, 14 \text{ h}]{\text{NHPI (0.66 mmol), air}}$ Nitrocyclohexane 70% yield</p>	[69f]
7	<p>Indane (1.15 mmol) $\xrightarrow[\text{O}_2 (1 \text{ atm}), \text{tert-BuCHO (3.5 mmol), rt}]{\text{Mn-salen (0.14 mmol), N-methylimidazole (0.55 mmol)}}$ Indane oxide 67% yield 72% ee</p>	[70a]
8	<p>Styrene (3 mmol) $\xrightarrow[2\text{-ethylbutanal (18 mmol), O}_2 (1 \text{ atm}), \text{DCE, rt, 9 h}]{\text{Fe(1,3-bis}(p\text{-methyl-2,4-pentanedionato))}_3 (30 \mu\text{mol})}}$ Styrene oxide 89% yield</p>	[70b]
9	<p>Cyclohexene (4 mmol) $\xrightarrow[i\text{-PrCHO (8 mmol), O}_2 (1 \text{ atm}), \text{DCE, rt, 3.5 h}]{\text{Ru}(N\text{-2'-chlorophenyl-2-pyridine-carboxamide})_2\text{Cl}_2 (4 \mu\text{mol})}}$ Cyclohexene oxide 90% yield</p>	[70c]
10	<p>trans-Stilbene (0.12 mmol) $\xrightarrow[i\text{-PrCHO (0.24 mmol), O}_2 (1 \text{ atm}), \text{DCE, 323 K, 3.5 h}]{\text{Ni-salen (2.4 } \mu\text{mol})}}$ trans-Stilbene oxide 79% yield</p>	[70d]

Table 1-3. (Continued.)

Entry	Reaction	Ref.
11	 <p>Co-salen (0.25 mmol) <i>i</i>-PrCHO (10 mmol), O₂ (1 atm), CH₃CN, 298 K, 12 h 71% yield</p>	[71]
12	 <p>RuO₂(tetramesitylporphyrinato) (10 μmol) O₂ (1 bar), DCM, 24 h 42% yield</p>	[73b]
13	 <p>RuCl(O₂)(PPh₃)₃ (0.7 mol%), PPh₃ (23 mol%) O₂ (0.9 bar), benzene, 295 K, 50 h 4% yield</p>	[74]
14	 <p>PdCl₂/CuCl₂ O₂ (<10 bar), 373–393 K <95% yield</p>	[1]
15	 <p>PdCl₂ (5 μmol) O₂ (6 atm), DMA/H₂O, 353 K, 3 h 82% yield</p>	[77a]
16	 <p>Pd/HAP (1 μmol) O₂ (1 atm), 383 K, 24 h 94% yield</p>	[78]
17	 <p>[PV_xMo_{12-x}O₄₀]ⁿ⁻ O₂, 523–623 K 94% conversion, 73% selectivity</p>	[79]
18	 <p>V₂O₅-MgO-Al₂O₃ O₂ 90% yield</p>	[79]

1.4 ポリオキソメタレート

ポリオキソメタレートとはタングステンやモリブデン、バナジウム等の前周期遷移金属の酸素酸の自己縮合により生成するアニオン性金属酸化物クラスターのことである。ポリオキソメタレートは高い熱安定性・耐酸化性、超強酸性、強い酸化力、可逆的多電子酸化還元能という特長をもつ。^[80] そのため、ポリオキソメタレートは構造体、触媒、医薬、電気化学等の分野で注目されている。中でも触媒としての利用が広く検討されており、酸触媒・酸化触媒としてポリオキソメタレートをを用いた反応系が工業プロセスとして実用化している。^[80c,81]

1.4.1 ポリオキソメタレートの構造

ポリオキソメタレートは大別してイソポリオキソメタレートとヘテロポリオキソメタレートに分類される。イソポリオキソメタレートとは単一の金属酸化物から構成されるポリオキソメタレートのことであり、代表的なイソポリオキソメタレートとして、Lindqvist 型 $[M_6O_{19}]^{n-}$ が挙げられる (Figure 1-2(a))。酸素原子を中心にして MO_6^{n-} が稜を共有した構造である。Lindqvist 型が 2 つの MO_6^{n-} を共有して縮合した構造である 10 核錯体 $[M_{10}O_{28}]^{n-}$ も有名である (Figure 1-2(b))。

ヘテロポリオキソメタレートとは異種の酸素酸から構成されるポリオキソメタレートのことである。代表的なヘテロポリオキソメタレートとして Keggin 型及び Dawson 型が挙げられる (Figures 1-3-1-5)。また、タングステンやバナジウム等で構成されたポリオキソメタレートは過酸化水素と反応することで、ペルオキソ配位子 (O_2) をもつポリオキソメタレートになる。これらはペルオキソメタレートと総称される。

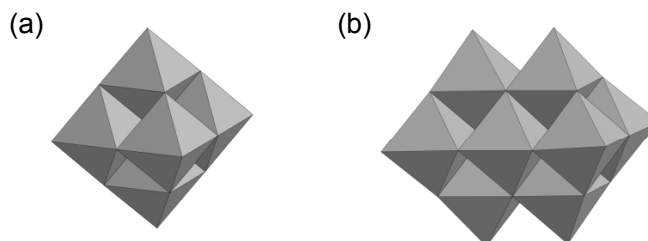


Figure 1-2. Polyhedral representations of (a) Lindqvist type polyoxometalate and (b) decametalate.

• Keggin 型ポリオキソメタレート

Keggin 型ポリオキソメタレートはポリ原子となる酸素酸 MO_4^{n-} ($M = W^{6+}, Mo^{6+}$ 等) とヘテロ原子 X ($X = Si^{4+}, Ge^{4+}, P^{5+}, S^{6+}$ 等) の酸素酸から形成され、その一般的な化学式は $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ で表わされる。その構造は四配位のヘテロ原子 X を中心として、 $[M_3O_{13}]^{n-}$ ユニットが 4 つ縮合した構造である (Figure 1-3)。Keggin 型ポリオキソメタレートには異性体が存在する。 α 体の M_3O_{13} ユニット 1 つが 60° 回転すると β 体となる。さらにもう 1 つ別の $[M_3O_{13}]^{n-}$ ユニットが 60° 回転すると γ 体となる。同様に δ 体、 ϵ 体も定義されている。

Keggin 型ポリオキソメタレートには、数個のポリ原子が脱離した欠損種も存在する (Figure 1-4)。主に 1 つのポリ原子が脱離した一欠損種から 3 つのポリ原子が脱離した三欠損種までが

報告されており、その対称性のためそれぞれの欠損種に対して異性体が存在する。これらの欠損部位にポリ原子とは異なる金属を導入した金属置換ポリオキシメタレートが報告されている。^[82] 最近では、欠損部位に異種の金属を導入したポリオキシメタレートも合成されている。^[83] さらに、欠損部位にクロロシランやシラノール、ホスホン酸を反応させることで Si-O-W や P-O-W 結合を形成し、有機配位子を導入できる。^[84]

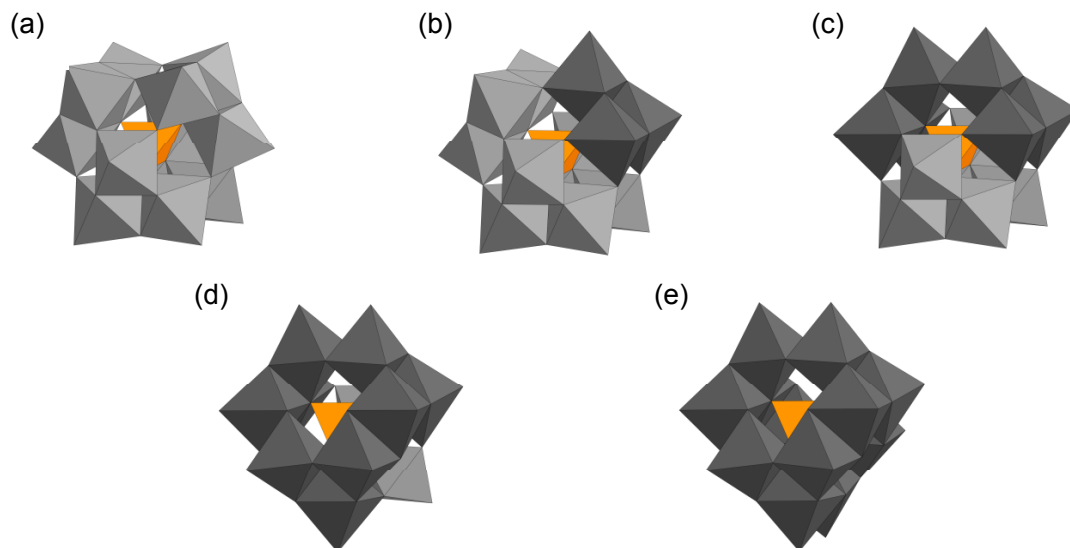


Figure 1-3. Polyhedral representations of (a) α -, (b) β -, (c) γ -, (d) δ -, and (e) ϵ -Keggin type polyoxometalates.

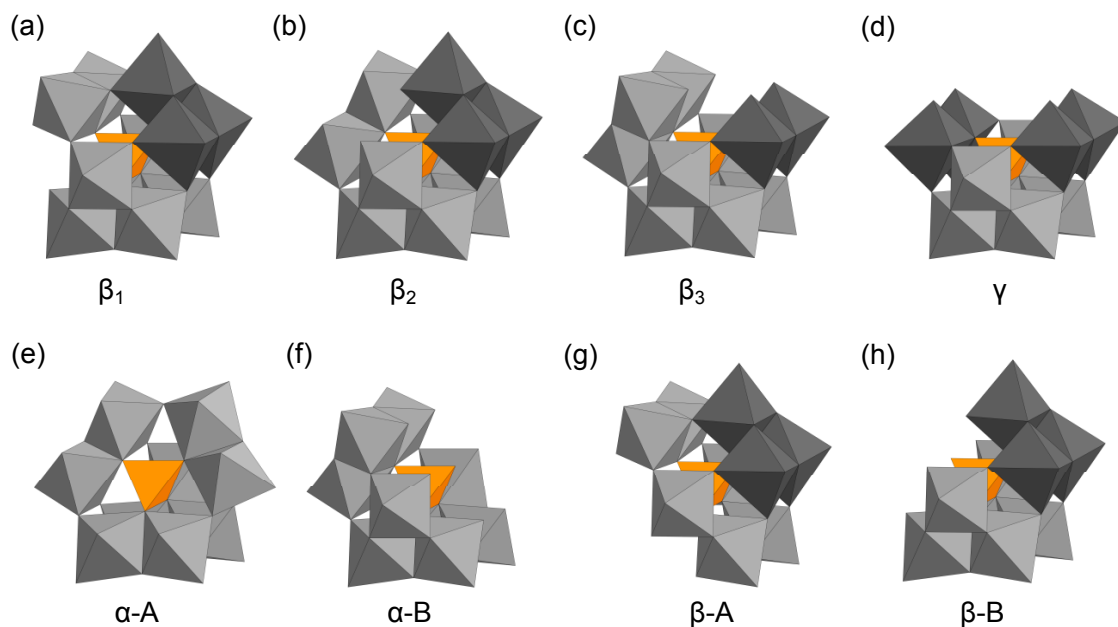


Figure 1-4. Polyhedral representations of (a–c) mono-, (d) di-, and (e–h) tri-lacunary Keggin type polyoxometalates.

- Dawson 型ポリオキソメタレート

Dawson 型もしくは Wells–Dawson 型と呼ばれるポリオキソメタレートの一般的な化学式は $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ で表わされ、三欠損 Keggin 型ポリオキソメタレートが二量化した構造である (Figure 1-5). Dawson 型にも異性体が存在し、 α 体の M_3O_{13} ユニットが 60° 回転すると β 体、さらにもう 1 つのユニットが回転すると γ 体となる。

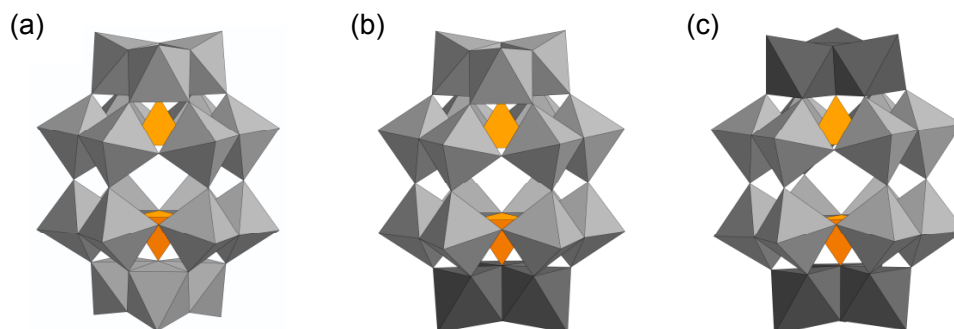


Figure 1-5. Polyhedral representations of (a) α -, (b) β -, and (c) γ -Dawson type polyoxometalates.

- ペルオキソメタレート

ペルオキシとは酸素分子アニオンの 1 つで、 O_2^{2-} のことである。このペルオキシを配位子にもつアニオン性金属酸化物クラスターをペルオキソメタレートと呼ぶ。これらは $M=O$ に過酸化水素を作用させることで合成されることが多い。例えば、タングステン酸化物を過酸化水素水に溶解すると、 $[WO(OH)(O_2)_2]^-$ 、 $[W_2O_3(O_2)_4]^{2-}$ 、 $[W(O_2)_4]^{2-}$ といったペルオキシタングステートが生成する。^[85] これらの溶存種の割合は水溶液の pH に依存し、塩基性条件下では $[W(O_2)_4]^{2-}$ が主に生成し、pH 1–7の間では単核種 $[WO(OH)(O_2)_2]^-$ と二核種 $[W_2O_3(O_2)_4]^{2-}$ が主に存在する。このようなペルオキソメタレートの溶存状態の平衡についてはバナジウムに対してより詳しく検討されている。^[86]

これまでに様々なペルオキソメタレートが報告されている。広く知られているペルオキソメタレートとしては $[\{WO(O_2)_2(OH_2)\}_2(\mu-O)]^{2-}$ や $[PO_4\{WO(O_2)_2\}_4]^{3-}$ がある (Figures 1-6(a) and (b)).^[87] これらではタングステンがゆがんだ五方両錐の配位構造をとっている。また、後者は Venturello 錯体とも呼ばれ、リンをヒ素に置換した $[AsO_4\{WO(O_2)_2\}_4]^{3-}$ 、タングステン四核構造を二核構造にした $[HPO_4\{WO(O_2)_2\}_2]^{2-}$ とその派生体といったように広く展開されている。^[88] タングステンをモリブデンやバナジウムに置換した類縁体も合成されている。^[89,90] これらのペルオキシ酸素は金属に対してサイドオン (η^2-O_2) であるが、 $[\{WO(O_2)_2\}_2(\mu-\eta^1:\eta^1-O_2)]^{2-}$ というエンドオンのペルオキシ酸素をもつものも単離されている (Figure 1-6(c)).^[91]

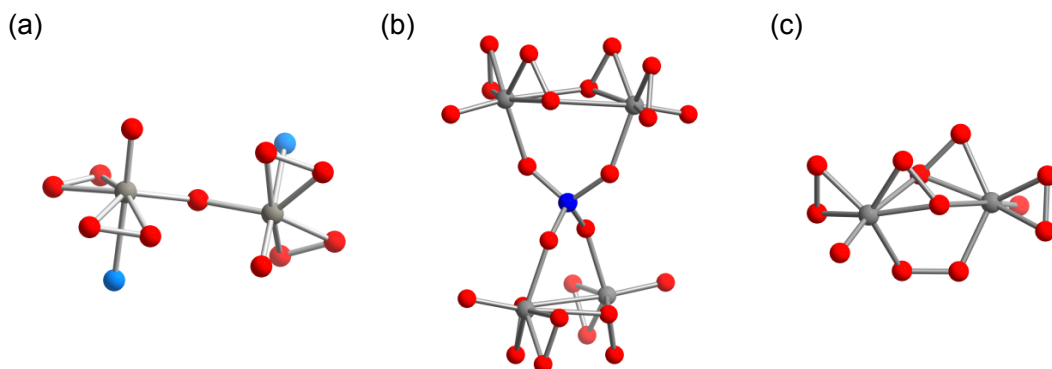


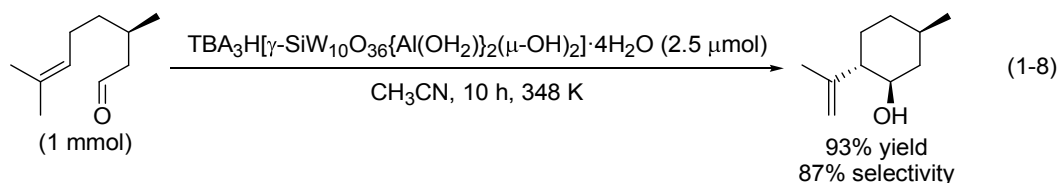
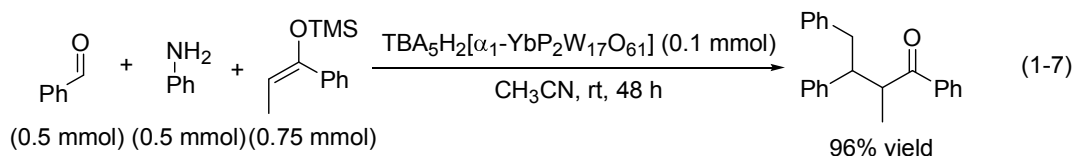
Figure 1-6. Molecular structures of peroxotungstates. (a) $[\{WO(O_2)_2(OH_2)\}_2(\mu-O)]^{2-}$, (b) $[PO_4\{WO(O_2)_2\}_4]^{3-}$, and (c) $[\{WO(O_2)_2\}_2(\mu-\eta^1:\eta^1-O_2)]^{2-}$.

1.4.2 ポリオキシメタレートによる触媒反応

• 酸反応

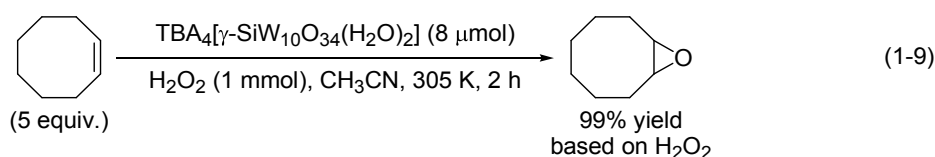
プロトンに対カチオンとしたポリオキシメタレートは超強酸であり、その酸性の高さから Brønsted 酸触媒として種々の反応に用いられている。オレフィンの水和反応や ϵ -カプロラクタム合成におけるベックマン転位反応に工業的に用いられている。^[81]

ランタノイド金属や d_0 -遷移金属で置換したポリオキシメタレートは Lewis 酸触媒として機能する。^[92, 93] Yb や Sm, La, Eu で置換された Dawson 型ポリオキシメタレート $TBA_5H_2[\alpha_1-Ln(H_2O)_4P_2W_{17}O_{61}]$ ($TBA = [(n-C_4H_9)_4N]^+$; Ln = La, Sm, Eu, Yb) は置換したランタノイド金属がアクア配位子をもつ。アクア配位子が脱離することで Lewis 酸点が現れ、Mannich 型カップリング反応や Diels-Alder 反応に触媒活性を示す (eq 1-7)。アルミニウム二置換ポリオキシメタレート $TBA_3H[\gamma-SiW_{10}O_{36}\{Al(OH_2)\}_2(\mu-OH)_2] \cdot 4H_2O$ においても、アルミニウムのアクア配位子が脱離することでアルミニウムが Lewis 酸点として作用し、シトロネラールの環化反応に活性を示す (eq 1-8)。この反応のイソプレゴールへの選択性は 90% に近く、他の触媒系と比較して最高水準の選択性であった。



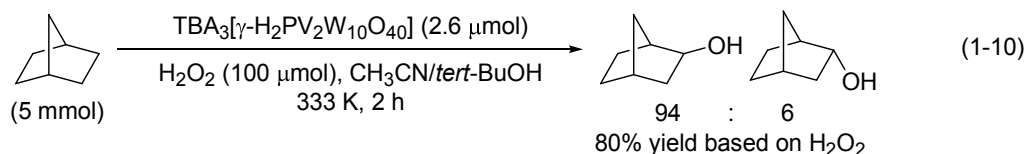
• 酸化反応

欠損型ポリオキシメタレートや遷移金属置換ポリオキシメタレート、ペルオキシメタレートは過酸化水素や酸素を酸化剤とした酸化反応に活性を示す (Table 1-4). γ -Keggin型二欠損シリコタングステート $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ の欠損部位をプロトン化することで得られる $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ は、過酸化水素を酸化剤としたアルケンのエポキシ化反応、スルフィドの酸化反応に活性を示し、99%以上という高い過酸化水素利用率が達成されている (eq 1-9).^[94] 欠損部位が過酸化水素と反応することでペルオキシ種 $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{O}_2)_2]^{4-}$ が生成し、ペルオキシ種がプロトンと反応することで活性種が生成すると推定されている。^[94c]



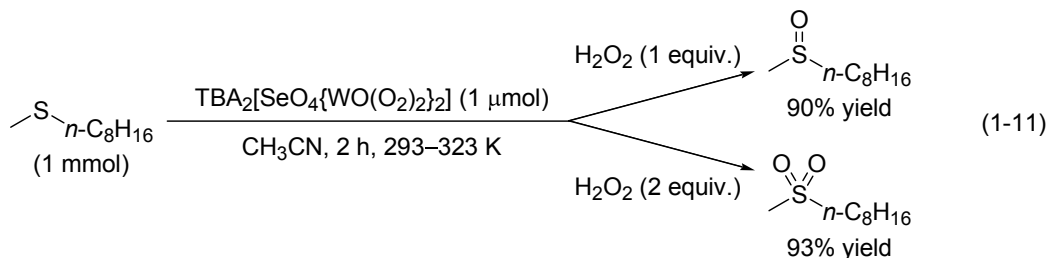
亜鉛やマンガンを置換された $[\text{WZnMn}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$ や $[(\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_3)_2(\text{WO}_2)_2(\text{BiW}_9\text{O}_{33})_2]^{10-}$, $[(\text{MnOH}_2)\text{Mn}_2\text{PW}_9\text{O}_{34}]_2(\text{PW}_6\text{O}_{26})]^{17-}$ は過酸化水素を酸化剤としたアルケンのエポキシ化反応、アルコールの酸化反応に活性を示す。^[95] アルケンに対して過酸化水素を2当量用いるものの、1800以上の触媒回転数 (TON) を達成した。

バナジウムで置換された $[\gamma\text{-H}_2\text{XV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{n-}$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{P}$) は過酸化水素を酸化剤としたアルケンのエポキシ化に高い活性を示す。^[96] ヘテロ原子 X を Si, Ge から P に変更することで、その酸化活性は大幅に向上し、電子不足アルケンの選択的酸化反応やアルカンの水酸化反応に適用できる (eq 1-10).^[97] このとき、活性点周りの立体障害のため、2級の C-H 結合が選択的に酸化される。この活性種についての詳細な研究がされており、2個のバナジウムを架橋するヒドロキシル基が過酸化水素と置換し、 $\{\text{V}-(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-O}_2)\text{-V}\}$ という活性種が生成する (Scheme 1-14).^[98] この反応においては触媒のビス- μ -ヒドロキソ構造が重要であるため、プロトンが1つ脱離した場合には酸化反応に活性を示さない。

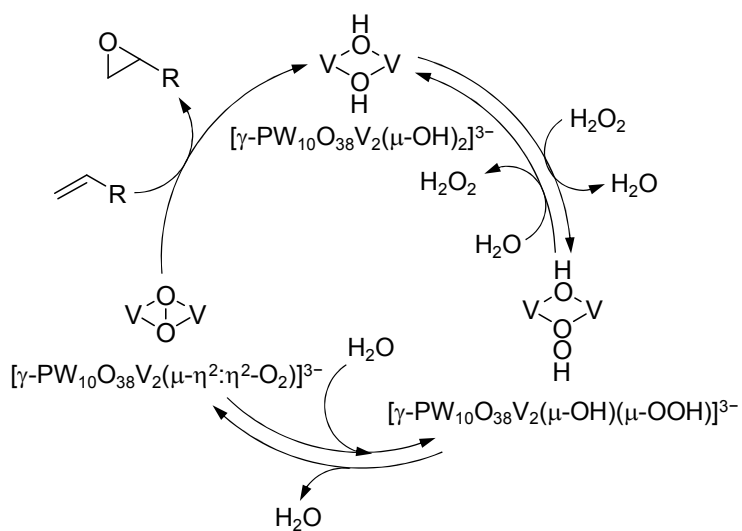


ペルオキシメタレートも過酸化水素を酸化剤とした酸化反応に活性を示す。^[38,39,88a-c,88f,99] Venturello らが報告した $[\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4]^{3-}$ とその派生化合物 ($[\text{AsO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4]^{3-}$ and $[\text{L}^1\text{L}^2\text{XO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_2]^{n-}$ ($\text{L}^1\text{L}^2\text{X} = \text{Ph}_2\text{Si}, (\text{HO})\text{OP}, (\text{HO})\text{OAs}, \text{O}_2\text{S}, \text{ and } \text{O}_2\text{Se}$) がよく研究されている。それらの中で、セレンを中心とした二核ペルオキシタングステート $[\text{SeO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_2]^{2-}$ は最も高い触媒活性を示し、セレンやリンといったヘテロ原子が触媒活性に影響を与えることが示されている。^[88a] $[\text{SeO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_2]^{2-}$ はスルフィドの酸化反応において、スルフィドと1当量の過酸化水素を用いることでスルホキドを、2当量の過酸化水素を

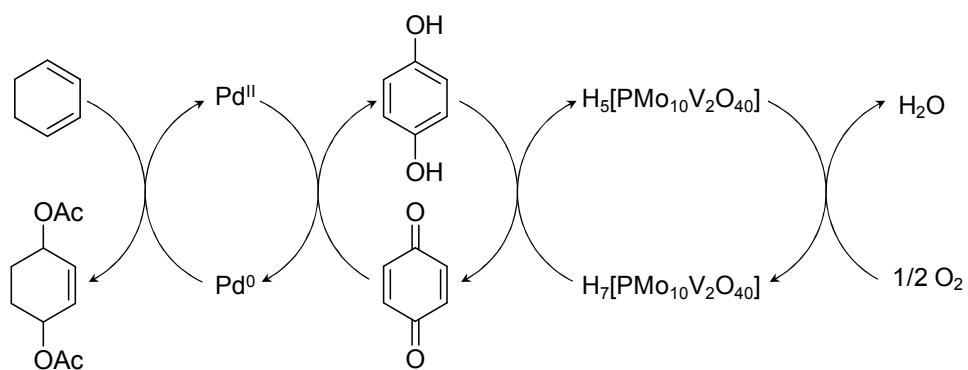
用いることでスルホンを選択的に合成することができる (eq 1-11). さらに, TOF, TON はそれぞれ 70800 h^{-1} , 19500 と非常に高く, クロロペルオキシダーゼと同程度の TOF を達成した.



酸素を酸化剤とした酸化反応も報告されている. 鉄で置換された $[\gamma\text{-Si}\{\text{Fe}_2(\text{OH}_2)\}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}]^{6-}$ はアルケンのエポキシ化反応に活性を示す.^[100,101] 反応時間は数百時間と長いものの, 1 atm の酸素を用いて反応が進行し, シクロオクテンのエポキシ化反応において 10000 という高い TON が達成されている. モリブドバナドホスフェート $[\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$ は酸化的脱水素化反応に活性を示し, 環状ジエンの芳香族化やアルコールのアルデヒドへの酸化が報告されている.^[102] モリブドバナドホスフェートは Wacker 酸化反応やアリル酸化反応の助触媒としても用いられている (Scheme 1-15).^[103,104]

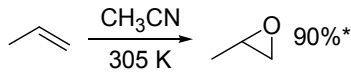
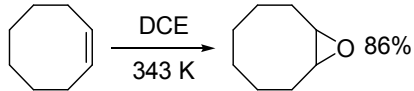
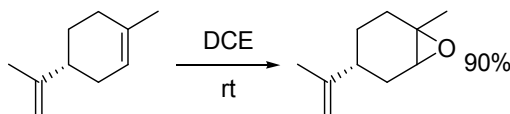
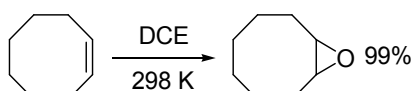
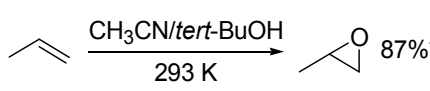
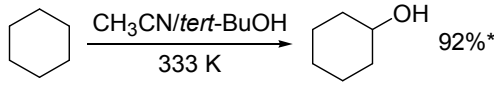
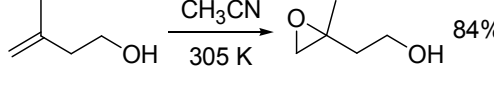
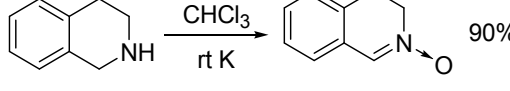
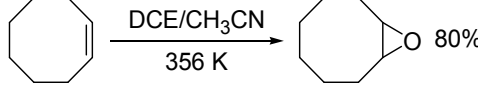

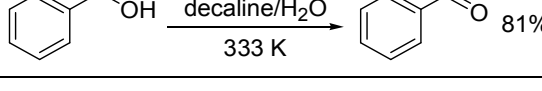


Scheme 1-14. Proposed mechanism for epoxidation of alkenes with H_2O_2 catalyzed by $[\gamma\text{-H}_2\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{3-}$.



Scheme 1-15. Proposed mechanism for aerobic allylic oxidation catalyzed by palladium, H₅[PMo₁₀V₂O₄₀], and quinone.

Table 1-4. Examples of H₂O₂- and O₂-based oxidations catalyzed by polyoxometalates

Entry	Catalyst	Reaction	Oxidant	Ref.
1	[γ -SiW ₁₀ O ₃₄ (H ₂ O) ₂] ⁴⁻		H ₂ O ₂	[94a]
2	[WZnMn ₂ (ZnW ₉ O ₃₄) ₂] ¹²⁻		H ₂ O ₂	[95a]
3	[{Mn ^{II} (H ₂ O) ₃ (SbW ₉ O ₃₄) ₂] ¹²⁻		H ₂ O ₂	[95c]
4	[((MnOH ₂)Mn ₂ PW ₉ O ₃₄) ₂ (PW ₆ O ₂₆)] ¹⁷⁻		H ₂ O ₂	[95d]
5	[γ -H ₂ SiV ₂ W ₁₀ O ₄₀] ⁴⁻		H ₂ O ₂	[96a]
6	[γ -H ₂ PV ₂ W ₁₀ O ₄₀] ³⁻		H ₂ O ₂	[97b]
7	[SeO ₄ {WO(O ₂) ₂ }] ²⁻		H ₂ O ₂	[88a]
8	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /CPC		H ₂ O ₂	[105]
9	[γ -Si{Fe ₂ (OH ₂) ₂ W ₁₀ O ₃₈ }] ⁶⁻		O ₂	[100]
10	[PV ₂ Mo ₁₀ O ₄₀] ⁵⁻		O ₂	[102a]
11	[PV ₂ Mo ₁₀ O ₄₀] ⁵⁻		O ₂	[102c]

*Based on H₂O₂.

1.5 本研究の目的

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、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。さらに、ポリオキシソメタレートは多量の金属で構築されているため、金属あたりの触媒活性は低い。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、過酸化水素を酸化剤とする新規触媒反応系の開拓と新触媒の開発を目的とした (Figure 1-7)。堅固な構造上で過酸化水素を活性化することで弱酸性下でも酸化活性種が生成することに着目し、ポリオキシソメタレート触媒による酸に敏感な選択酸化反応系の開拓を目指し、シランの選択的酸化反応を開発した。これに用いたポリオキシソメタレート触媒は活性点として機能しないタングステンが多く、タングステンの有効利用が望まれる。そこで、すべてのタングステンが利用可能なペルオキシタングステートに着目し、タングステンの Lewis 酸性増大による触媒の高活性化を目標とした。

第二章では、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**) を用いて、これまでほとんど報告されていない過酸化水素を酸化剤としたシランの酸化反応を行った。種々の触媒の中で **SiW10** のみが高いシラノール選択性を示すことを見出した。**SiW10** は種々のシランの選択的酸化反応に適用可能であり、アルコキシシランの触媒的かつ選択的酸化反応に初めて成功した。

第三章では、タングステンあたりの触媒活性向上を目標として新規なタングステン系酸化触媒の開発を行った。すべてのタングステンが活性点として作用する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**) に着目した。**W2** にプロトンを加えることで、新規な四核ペルオキシタングステート $[\text{H}\{\text{W}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_4(\mu\text{-O})\}_2]^{3-}$ (**W4**) の合成に成功し、**W4** が過酸化水素を酸化剤とするシクロオクテンのエポキシ化反応に対して、種々のペルオキシタングステートの中で最高の触媒活性を示すことを見出した。ペルオキシタングステートの構造の比較、DFT を用い

た分子軌道計算により, **W4** 内部のプロトンがタングステンペルオキシの活性化に寄与していることを明らかとした。

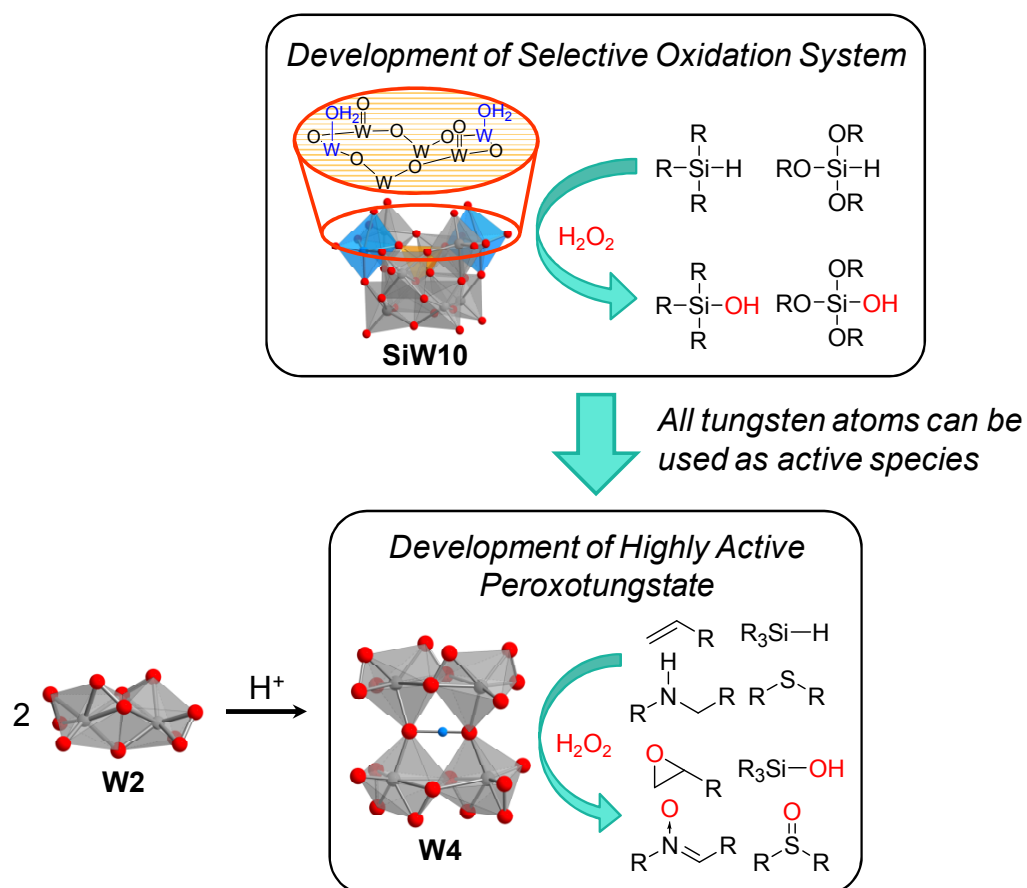


Figure 1-7. High functionalization of polyoxometalates and development of selective catalytic oxidation with H_2O_2 .

1.6 参考文献

- [1] G. Franz, R. A. Sheldon in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7th ed, Vol. 25* (Eds.: G. Bellussi, M. Bohnet, J. Bus, K. Drauz, H. Greim, K.-P. Jäckel, U. Karst, A. Kleemann, G. Kreysa, T. Laird, W. Meier, E. Ottow, M. Röper, J. Scholtz, K. Sundmacher, R. Ulber, U. Wietelmann), Wiley-VCH, Weinheim, **2011**, pp. 544–600.
- [2] R. K. Grasselli, *J. Chem. Educ.* **1986**, *63*, 216.
- [3] R. A. van Santen, H. P. C. E. Kuipers, *Adv. Catal.* **1987**, *35*, 265.
- [4] J. M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, J. L. G. Fierro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6962.
- [5] B. S. Lane, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2457.
- [6] D. V. Deubel, J. Sundermeyer, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10101.
- [7] S. Dapprich, G. Frenking, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9352.
- [8] D. V. Deubel, G. Frenking, H. M. Senn, J. Sundermeyer, *Chem. Commun.* **2000**, 2469.
- [9] B. Notari, *Catal. Today* **1993**, *18*, 163.
- [10] W. R. Sanderson, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1289.
- [11] 市橋 宏, 深尾 正美, 杉田 啓介, 鈴木 達也 in *住友化学 技術誌 2001-II*, **2001**, p.4.
- [12] a) M. G. Clerici, P. Ingallina, *J. Catal.* **1993**, *140*, 71; b) M. G. Clerici, G. Bellussi, U. Romano, *J. Catal.* **1991**, *129*, 159.
- [13] a) M. A. Cambor, M. Costantini, A. Corma, L. Gilbert, P. Esteve, A. Martínez, S. Valencia, *Chem. Commun.* **1996**, 1339; b) Q.-H. Xia, X. Chen, T. Tatsumi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *176*, 179.
- [14] J. C. van der Waal, M. Rigutto, H. van Bekkum, *Appl. Catal. A* **1998**, *167*, 331.
- [15] a) M. A. Cambor, A. Corma, P. Esteve, A. Martínez, S. Valencia, *Chem. Commun.* **1997**, 795; b) A. Corma, P. Esteve, A. Martínez, *J. Catal.* **1996**, *161*, 11.
- [16] P. Ratnasamy, D. Srinivas, *Adv. Catal.* **2004**, *48*, 1.
- [17] W. Lin, H. Frei, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9292.
- [18] a) E. Karlsen, K. Schöffel, *Catal. Today* **1996**, *32*, 107; b) M. Neurock, L. E. Manzer, *Chem. Commun.* **1996**, 1133.
- [19] a) G. Tozzola, M. A. Mantegazza, G. Ranghino, G. Petrini, S. Bordiga, G. Ricchiardi, C. Lamberti, R. Zulian, A. Zecchina, *J. Catal.* **1998**, *179*, 64; b) R. R. Sever, T. W. Root, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4080; c) R. R. Sever, T. W. Root, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4090; d) I. V. Yudanov, P. Gisdakis, C. Di Valentin, N. Rösch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2135; e) P. E. Sinclair, C. R. A. Catlow, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 1084.
- [20] *Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis* (Ed.: S. T.

- Oyama), Elsevier, Amsterdam, **2008**.
- [21] a) H. Gao, G. Lu, J. Suo, S. Li, *Appl. Catal. A* **1996**, *138*, 27; b) M. G. Clerici, *Appl. Catal.* **1991**, *68*, 249; c) G. Bellussi, A. Carati, M. G. Clerici, G. Maddinelli, R. Millini, *J. Catal.* **1992**, *133*, 220.
- [22] a) C. N. Kato, K. Hayashi, S. Negishi, K. Nomiya, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *262*, 25; b) O. A. Kholdeeva, T. A. Trubitsina, M. N. Timofeeva, G. M. Maksimov, R. I. Maksimovskaya, V. A. Rogov, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *232*, 173; c) O. A. Kholdeeva, R. I. Maksimovskaya, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *262*, 7; d) Y. Goto, K. Kamata, K. Yamaguchi, K. Uehara, S. Hikichi, N. Mizuno, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2347.
- [23] a) N. S. Antonova, J. J. Carbó, U. Kortz, O. A. Kholdeeva, J. M. Poblet, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7488; b) P. Jiménez-Lozano, I. D. Ivanchikova, O. A. Kholdeeva, J. M. Poblet, J. J. Carbó, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9266.
- [24] a) G. Licini, V. Conte, A. Coletti, M. Mba, C. Zonta, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2345; b) A. Butler, M. J. Clague, G. E. Meister, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 625; c) V. Conte, F. Di Furia, S. Moro, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *117*, 139; d) V. Conte, B. Floris, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 1935.
- [25] a) C. Bolm, F. Bienewald, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *34*, 2640; b) Q. Zeng, H. Wang, T. Wang, Y. Cai, W. Weng, Y. Zhao, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1933; c) A. Barbarini, R. Maggi, M. Muraletti, G. Sartori, R. Sartorio, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 2467; d) Y. Wu, J. Liu, X. Li, A. S. C. Chan, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2607; e) Y. Wang, M. Wang, Y. Wang, X. Wang, L. Wang, L. Sun, *J. Catal.* **2010**, *273*, 177.
- [26] V. Conte, F. Fabbianesi, B. Floris, P. Galloni, D. Sordi, I. W. C. E. Arends, M. Bonchio, D. Rehder, D. Bogdal, *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 1265.
- [27] M. Bonchio, V. Conte, F. Di Furia, G. Modena, S. Moro, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6262.
- [28] H. Mimoun, I. Serey de Roch, L. Sajus, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 37.
- [29] G. Wahl, D. Kleinhenz, A. Schorm, J. Sundermeyer, R. Stowasser, C. Rummey, G. Bringmann, C. Fickert, W. Kiefer, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3237.
- [30] a) N. J. Campbell, A. C. Dengel, C. J. Edwards, W. P. Griffith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 1203; b)
- [31] a) W. R. Thiel, T. Priermeier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1737; b) W. R. Thiel, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 575; c) A. Hroch, G. Gemmecker, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1107; d) G. Wahl, D. Kleinhenz, A. Schorm, J. Sundermeyer, R. Stowasser, C. Rummy, G. Bringmann, C. Fickert, W. Kiefer, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3237; e) W. R. Thiel, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *117*, 449.
- [32] a) W. A. Herrmann, R. W. Fischer, D. W. Marz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1638; b) W. R. Herrmann, R. W. Fischer, M. U. Rauch, W. Scherer, *J. Mol. Catal.* **1994**,

- 86, 243; c) W. Adam, C. M. Mitchell, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 533; d) A. M. Al-Ajlouni, J. H. Espenson, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3969.
- [33] a) W. Adam, C. M. Mitchell, C. R. Saha-Mölller, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 13121; b) K. A. Vassell, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5491.
- [34] W. Adam, W. A. Herrmann, J. Lin, C. R. Saha-Mölller, R. W. Fischer, J. D. G. Correia, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *33*, 2475.
- [35] a) J. Rudolph, K. L. Reddy, J. P. Chiang, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6189; b) W. A. Herrmann, F. E. Kühn, M. R. Mattner, G. R. J. Artus, M. R. Geisberger, J. D. G. Correia, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *538*, 203; c) H. Rudler, J. R. Gregorio, B. Denise, J.-M. Brégeault, A. Deloffre, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *133*, 255; d) W. A. Herrmann, R. M. Kratzer, H. Ding, W. R. Thiel, H. Glas, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *555*, 293; e) H. Adolfsson, A. Converso, K. B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3991; f) H. Adolfsson, C. Copéret, J. P. Chiang, A. K. Yudin, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8651; g) C. Copéret, H. Adolfsson, K. B. Sharpless, *Chem. Commun.* **1997**, 1565.
- [36] a) C. Copéret, H. Adolfsson, K. B. Sharpless, *Chem. Commun.* **1997**, 1565; b) H. Adolfsson, C. Copéret, J. P. Chiang, A. K. Yudin, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8651.
- [37] a) K. Sato, M. Aoki, M. Ogawa, T. Hashimoto, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8310; b) K. Sato, M. Aoki, M. Ogawa, T. Hashimoto, D. Panyella, R. Noyori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 905.
- [38] K. Kamata, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1193.
- [39] K. Kamata, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4728.
- [40] Y. Ishii, K. Yamawaki, T. Ura, H. Yamada, T. Yoshida, M. Ogawa, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3587.
- [41] M.-L. Wang, T.-H. Huang, W.-T. Wu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 518.
- [42] a) Y. M. Goh, W. Nam, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 914; b) J. F. Bartoli, P. Battioni, W. R. De Foor, D. Mansuy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 23; c) T. G. Traylor, C. Kim, J. L. Richards, F. Xu, C. L. Perrin, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3468; d) W. Nam, S. W. Jin, M. H. Lim, J. Y. Ryu, C. Kim, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3647.
- [43] a) N. A. Stephenson, A. T. Bell, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8635; b) N. A. Stephenson, A. T. Bell, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2758; c) N. A. Stephenson, A. T. Bell, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5591.
- [44] T. G. Traylor, S. Tsuchiya, Y.-S. Byun, C. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2775.
- [45] K. Chen, L. Que Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2227.
- [46] M. Fujita, L. Que Jr., *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 190.
- [47] M. C. White, A. G. Doyle, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7194.
- [48] a) K. Suzuki, P. D. Oldenburg, L. Que Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1887; b) M.

- Costas, A. K. Tipton, K. Chen, D.-H. Jo, L. Que Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6722.
- [49] M. S. Chen, M. C. White, *Science* **2007**, *318*, 783.
- [50] P. D. Oldenburg, L. Que Jr., *Catal. Today* **2006**, *117*, 15.
- [51] R. Mas-Ballesté, L. Que Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15964.
- [52] O. Y. Lyakin, R. V. Ottenbacher, K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, *Top. Catal.* **2013**, *56*, 939.
- [53] a) H. Yao, D. E. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3220; b) B. S. Lane, M. Vogt, V. J. DeRose, K. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11946; c) B. S. Lane, K. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2933.
- [54] P. Saisaha, J. W. de Boer, W. R. Browne, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2059.
- [55] a) J.-P. Renaud, P. Battioni, J. F. Bartoli, D. Mansuy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 888; b) P. Battioni, J.-P. Renaud, J. F. Bartoli, M. Reina-Artiles, M. Fort, D. Mansuy, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8462; c) E. Baciocchi, T. Boschi, L. Cassioli, C. Galli, A. Lapi, P. Tagliatesta, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7283.
- [56] a) P. L. Anelli, S. Banfi, F. Montanari, S. Quici, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 779; b) S. Banfi, F. Legramandi, F. Montanari, G. Pozzi, S. Quici, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1285; c) P. L. Anelli, S. Banfi, F. Legramandi, F. Montanari, G. Pozzi, S. Quici, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 1345.
- [57] a) V. C. Quee-Smith, L. DelPizzo, S. H. Jureller, J. L. Kershner, R. Hage, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6461; b) D. De Vos, T. Bein, *Chem. Commun.* **1996**, 917; c) J. H. Korek, E. W. M. J. Kohlen, S. W. Russell, L. van der Wolf, P. F. ter Steeg, J. C. Hellemons, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *295*, 189.
- [58] R. Hage, J. E. Iburg, J. Kerschner, J. H. Koek, E. L. M. Lempers, R. J. Martens, U. S. Racheria, S. W. Russell, T. Swarthoff, M. R. P. van Vliet, J. B. Warnaar, L. van der Wolf, B. Krijnen, *Nature* **1994**, *369*, 637.
- [59] a) D. E. De Vos, B. F. Sels, M. Reynaers, Y. V. S. Rao, P. A. Jacobs, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3221; b) A. Berkessel, C. A. Sklorz, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7965.
- [60] J. W. de Boer, W. R. Browne, J. Brinksma, P. L. Alsters, R. Hage, B. L. Feringa, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6353.
- [61] a) C. Baccin, A. Gusso, F. Pinna, G. Strukul, *Organometallics* **1995**, *14*, 1161; b) R. Sinigalia, R. A. Michelin, F. Pinna, G. Strukul, *Organometallics* **1987**, *6*, 728; c) G. Strukul, R. A. Michelin, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7563; d) A. Zanardo, R. A. Michelin, F. Pinna, G. Strukul, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1648.
- [62] R. A. Michelin, E. Pizzo, A. Scarso, P. Sgarbossa, G. Strukul, A. Tassan, *Organometallics* **2005**, *24*, 1012.
- [63] M. Colladon, A. Scarso, P. Sgarbossa, R. A. Michelin, G. Strukul, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7680.

- [64] E. Pizzo, P. Sgarbossa, A. Scarso, R. A. Michelin, G. Strukul, *Organometallics* **2006**, *25*, 3056.
- [65] a) M. Colladon, A. Scarso, G. Strukul, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 797; b) M. Colladon, A. Scarso, P. Sgarbossa, R. A. Michelin, G. Strukul, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14006.
- [66] T. Mukaiyama, T. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 17.
- [67] a) T. Punniyamurthy, S. Velusamy, J. Iqbal, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2329; b) C. N. Cornell, M. S. Sigman in *Activation of Small Molecules* (Ed.: W. B. Tolman), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, pp. 159–186.
- [68] 御園生誠, 斎藤泰和, *触媒化学*, 丸善, 東京, **1999**.
- [69] a) S. Wertz, A. Studer, *Green Chem.* **2013**, *15*, 3116; b) Y. Ishii, S. Sakaguchi, Y. Obora in *Modern Oxidation Methods, 2nd ed.* (Ed.: J.-E. Bäckvall), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**; c) Y. Ishii, K. Nakayama, M. Takeno, S. Sakaguchi, T. Iwahama, Y. Nishiyama, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3934; d) K. Kamae, Y. Obora, Y. Ishii, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, *82*, 891; e) S. Kato, T. Iwahama, S. Sakaguchi, Y. Ishii, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 222; f) S. Sakaguchi, Y. Nishiwaki, T. Kitamura, Y. Ishii, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 222.
- [70] a) K. Imagawa, T. Nagata, T. Yamada, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1994**, *23*, 527; b) T. Takai, E. Hata, T. Yamada, T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2513; c) J. Y. Qi, L. Q. Qiu, K. H. Lam, C. W. Yip, Z. Y. Zhou, A. S. C. Chan, *Chem. Commun.* **2003**, 1058; d) R. Irie, Y. Ito, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6891.
- [71] M. M. Reddy, T. Punniyamurthy, J. Iqbal, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 159.
- [72] a) T. Takai, T. Yamada, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1990**, *19*, 1657; b) T. Mukaiyama, T. Takai, T. Yamada, O. Rhode, *Chem. Lett.* **1990**, *19*, 1660.
- [73] a) S. N. Rao, K. N. Munshi, N. N. Rao, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *156*, 205; b) B. Scharbert, E. Zeisberger, E. Paulus, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, 143.
- [74] L. Carlton, G. Read, M. Urgelles, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 586.
- [75] a) J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, R. Rüttinger, H. Kojer, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 176; b) S. S. Stahl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3400; c) J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, R. Sieber, J. Sedlmeier, A. Sabel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 80; d) R. Jira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9034.
- [76] a) M. S. Chen, N. Prabakaran, N. A. Labenz, M. C. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6970; b) M. S. Chen, M. C. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1346.
- [77] a) T. Mitsudome, T. Umetani, N. Nosaka, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 481; b) T. Mitsudome, K. Mizumoto, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1238.
- [78] K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10657.

- [79] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry, 5th ed.*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [80] a) M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, Berlin, **1983**; b) C. L. Hill, C. M. Prosser-McCartha, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *143*, 407; c) R. Neumann, *Prog. Inorg. Chem.* **1998**, *47*, 317; d) Thematic issue on "Polyoxometalates" (Ed.: C. L. Hill), *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1–389; e) I. V. Kozhevnikov, *Catalysis by Polyoxometalates*, Wiley, Chichester, **2002**; f) C. L. Hill in *Comprehensive Coordination Chemistry II, Vol. 4* (Eds.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Elsevier Science, New York, **2004**, p. 679; g) N. Mizuno, K. Kamata, K. Yamaguchi in *Surface and Nanomolecular Catalysis* (Ed.: R. Richards), Taylor and Francis Group, New York, **2006**, p. 463; h) N. Mizuno, K. Kamata, S. Uchida, K. Yamaguchi in *Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis* (Ed.: N. Mizuno), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**, pp. 185–216.
- [81] a) M. Misono, *Chem. Commun.* **2001**, 1141; b) T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal.* **1996**, *41*, 113.
- [82] M. T. Pope in *Comprehensive Coordination Chemistry II, Vol. 4* (Eds.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Elsevier Science, New York, **2004**, p. 635.
- [83] R. Sato, K. Suzuki, M. Sugawa, N. Mizuno, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12982.
- [84] a) M. Carraro, L. Sandei, A. Sartorel, G. Scorrano, M. Bonchio, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3671; b) M. Bonchio, M. Carraro, G. Scorrano, A. Bagno, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 648; c) C. R. Mayer, I. Fournier, R. Thouvenot, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 105; d) N. Joo, S. Renaudineau, G. Delapierre, G. Bidan, L.-M. Chamoreau, R. Thouvenot, P. Gouzerh, A. Proust, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5043; e) D. Agustin, J. Dallery, C. Coelho, A. Proust, R. Thouvenot, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 746.
- [85] O. W. Howarth, *Dalton Trans.* **2004**, 476.
- [86] a) N. J. Campbell, A. C. Dengel, W. P. Griffith, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1379; b) A. T. Harrison, O. W. Howarth, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1173; c) O. W. Howarth, J. R. Hunt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1388.
- [87] a) F. W. B. Einstein, B. R. Penfold, *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 1127; C. Venturello, R. D'Aloisio, J. C. J. Bart, M. Ricci, *J. Mol. Catal.* **1985**, *32*, 107.
- [88] a) K. Kamata, T. Hirano, S. Kuzuya, N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6997; b) L. Salles, C. Aubry, R. Thouvenot, F. Robert, C. Dorémieux-Morin, G. Chottard, H. Ledon, Y. Jeannin, J.-M. Brégeault, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 871; c) J.-Y. Piquemal, C. Bois, J.-M. Brégeault, *Chem. Commun.* **1997**, 473; d) J.-Y. Piquemal, L. Salles, C. Bois, F. Robert, J.-M. Brégeault, *C. R. Acad. Sci. Paris Série II* **1994**, 1481; e) L. Salles, F. Robert, V. Semmer, Y. Jeannin, J.-M. Brégeault, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1996**, *133*, 319; f) J.-Y. Piquemal, L. Salles, G. Chottard, P. Herson, C. Ahcine, J.-M. Brégeault, *Eur. J. Inorg.*

Chem. **2006**, 939.

- [89] a) L. Salles, J.-Y. Piquemal, Y. Mahha, M. Gentil, P. Herson, J.-M. Brégeault, *Polyhedron* **2007**, *26*, 4786; b) M. H. Dickman, M. T. Pope, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 569.
- [90] a) P. Schwendt, J. Tyršelová, F. Pavelčík, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1964; b) P. Schwendt, A. Oravcová, J. Tyršelová, F. Pavelčík, *Polyhedron* **1996**, *15*, 4507.
- [91] K. Kamata, S. Kuzuya, K. Uehara, S. Yamaguchi, N. Mizuno, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3768.
- [92] C. Boglio, G. Lemière, B. Hasenknopf, S. Thorimbert, E. Lacôte, M. Malacria, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3324.
- [93] a) Y. Kikukawa, S. Yamaguchi, Y. Nakagawa, K. Uehara, S. Uchida, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15872; b) Y. Kikukawa, S. Yamaguchi, K. Tsuchida, Y. Nakagawa, K. Uehara, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5472.
- [94] a) K. Kamata, K. Yonehara, Y. Sumida, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, *Science* **2003**, *300*, 964; b) K. Kamata, Y. Nakagawa, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *J. Catal.* **2004**, *224*, 224; c) K. Kamata, M. Kotani, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 639; d) T. D. Phan, M. A. Kinch, J. E. Barker, T. Ren, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 397.
- [95] a) R. Neumann, M. Gara, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5066; b) R. Neumann, D. Juwiler, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 8781; c) M. Bösing, A. Nöh, I. Loose, B. Krebs, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7252; d) M. D. Ritorto, T. M. Anderson, W. A. Neiwert, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 44.
- [96] a) Y. Nakagawa, K. Kamata, M. Kotani, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5136; b) J. Kasai, Y. Nakagawa, S. Uchida, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4176; c) N. Mizuno, Y. Nakagawa, K. Yamaguchi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *251*, 286; d) N. Mizuno, K. Kamata, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2358.
- [97] a) K. Kamata, K. Sugahara, K. Yonehara, R. Ishimoto, N. Mizuno, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 7549; b) K. Kamata, K. Yonehara, Y. Nakagawa, K. Uehara, N. Mizuno, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 478.
- [98] Y. Nakagawa, N. Mizuno, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1727.
- [99] a) D. C. Duncan, R. C. Chambers, E. Hecht, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 681; b) J.-M. Brégeault, M. Vennat, L. Salles, J.-Y. Piquemal, Y. Mahha, E. Briot, P. C. Bakala, A. Atlamsani, R. Thouvenot, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *250*, 177; c) K. Kamata, R. Ishimoto, T. Hirano, S. Kuzuya, K. Uehara, N. Mizuno, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2471; d) K. Kamata, T. Hirano, R. Ishimoto, N. Mizuno, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5509; e) K. Kamata, T. Hirano, N. Mizuno, *Chem. Commun.* **2009**, 3958; f) A. C. Dengel, W. P.

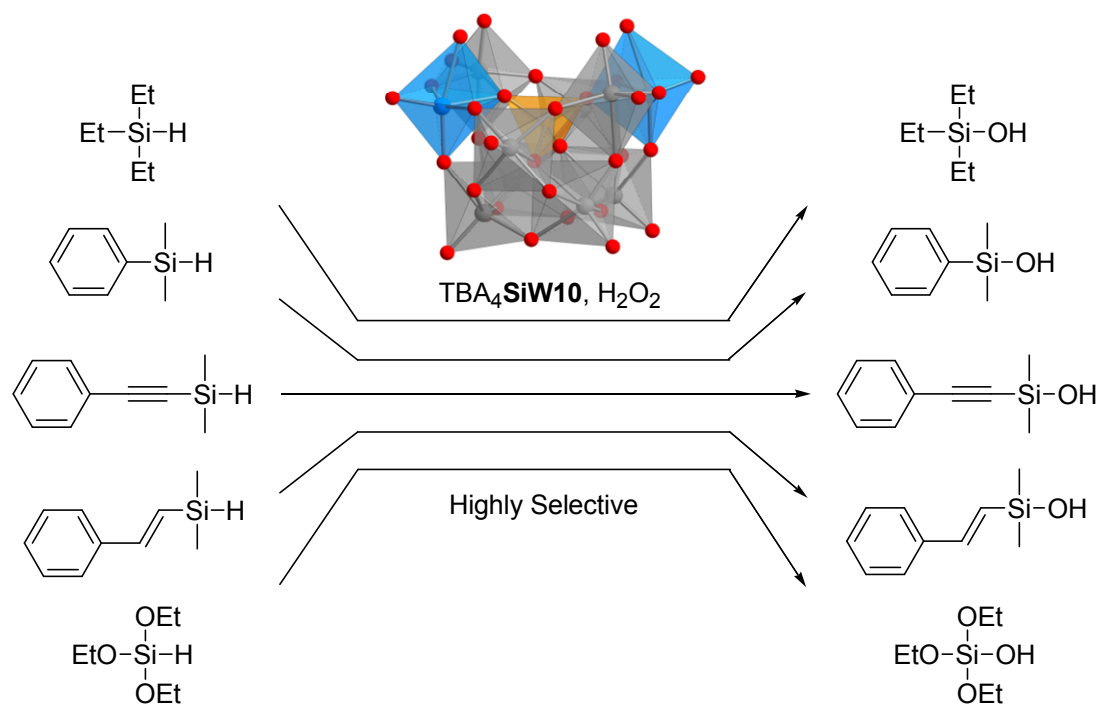
- Griffith, B. C. Parkin, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1993**, 2683; g) I. C. M. S. Santos, F. A. A. Paz, M. M. Q. Simões, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro, J. Klinowski, A. M. V. Cavaleiro, *Appl. Catal. A* **2008**, *351*, 166.
- [100] Y. Nishiyama, Y. Nakagawa, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3639.
- [101] B. Botar, Y. V. Geletii, P. Kögerler, D. G. Musaev, K. Morokuma, I. A. Weinstock, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11268.
- [102] a) R. Neumann, M. Lissel, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4607. ; b) R. Neumann, M. Levin, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5707; c) R. Neumann, A. M. Khenkin, I. Vigdergauz, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 875.
- [103] a) E. Monflier, S. Tilloy, G. Fremy, Y. Barbaux, A. Mortreux, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 387; b) T. Yokota, A. Sakakura, M. Tani, S. Sakaguchi, Y. Ishii, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 8887.
- [104] a) K. Bergstad, H. Grennberg, J.-E. Bäckvall, *Organometallics* **1998**, *17*, 45; b) T. Yokota, S. Fujibayashi, Y. Nishiyama, S. Sakaguchi, Y. Ishii, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *114*, 113; c) H. Grennberg, K. Bergstad, J.-E. Bäckvall, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *113*, 355.
- [105] S. Sakaue, Y. Sakata, Y. Nishiyama, Y. Ishii, *Chem. Lett.* **1992**, *21*, 289.

第2章 シリコタンゲストートによる 選択的シラン酸化反応

2.1 序

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。その中で、シラノールはクロスカップリング反応の試薬として、また、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。^[1,2] 最近では、アルコキシシラノールがファインな無機合成に利用されつつある。^[3] これまで、有機シラノールはクロロシランの水和反応、^[4] 量論酸化剤によるシランの酸化反応、^[5] 有機アルカリ金属試薬によるシロキサンの処理^[6]によって合成されている。しかしこれらには、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。そこで近年、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 (Re,^[7] Ru,^[8] Au,^[9] Ag,^[10] Ir,^[11] Pt^[12], Pd^[13], Cu^[14], Rh^[15]) 触媒によるシランの酸化反応が報告されており、中には様々な基質に対して高い活性・選択性を持つ触媒が報告されている。また、UV による酸素の活性化が必要であるが、分子状酸素を酸素源としたテルル触媒によるシランの酸化反応も報告されている。^[16] 一方で、過酸化水素を酸化剤としたメチルトリオキシレニウム (MTO) や Ti-β 触媒による酸化反応が報告されているが、^[17] これらの手法には狭い基質適用性、低い活性、高濃度過酸化水素水の使用といった問題がある。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知られていない。

ポリオキシメタレートは無機酸化物クラスターであり、熱安定性、耐酸化性に優れており、活性点を原子・分子レベルで制御できるため、酸化触媒として有用な化合物である。これまで、様々なペルオキシメタレート、^[18] 欠損型ポリオキシメタレート、^[19] 遷移金属置換ポリオキシメタレート^[20]による過酸化水素を酸化剤とした酸化反応系が開発されているが、ポリオキシメタレート触媒をシランの酸化反応へ適用した例はない。本章では、二欠損 γ -Keggin 型ポリオキシメタレート TBA₄[γ -SiW₁₀O₃₄(H₂O)₂] (TBA₄SiW10; TBA = [(n-C₄H₉)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明らかとした。本触媒系の基質適用範囲は広く、アリール、ヘテロアリール、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシシランを高選択的に対応するシラノールへ酸化することができた (Scheme 2-1)。アルコキシシランの酸化反応はこれまで報告されておらず、本研究が初めての報告例である。



Scheme 2-1. Highly selective oxidation of organosilanes to silanols with H₂O₂ catalyzed by TBA₄SiW₁₀.

2.2 実験

2.2.1 試薬

アセトニトリル, 1,2-ジクロロエタン, ジメチルスルホキシド (DMSO), アセトン, ベンズニトリル, *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) は関東化学から購入した. シラン (**1a**, **1c-1o**, **1s**, **1u**) は東京化成工業および Aldrich から購入した. タングステン酸ナトリウムは日本無機化学工業から購入した. ナフタレン及びタングステン酸は和光純薬から購入した. *trans*- β -ブロモスチレンは β -ブロモスチレン (*cis/trans* = 13/87) をメタノール中から 243 K にて再結晶することで精製した.

2.2.2 分析

• NMR

JMN-EX-270 FT-NMR spectrometer を用いて測定した. ^1H (270.0 MHz) 及び ^{13}C (67.8 MHz) NMR スペクトル測定では, 各重溶媒シグナルを化学シフト値の内部標準物質として用いた. 溶媒にテトラメチルシランが含まれている場合はテトラメチルシランを内部標準物質として用いた. ^{29}Si (53.4) NMR スペクトル測定では, テトラメチルシランの重クロロホルム溶液を外部標準物質として用いた. ^{183}W (11.20 MHz) NMR スペクトル測定では, タングステン酸ナトリウム二水和物の重水溶液 (2 M) を外部標準物質として用いた.

測定条件は次のとおりである.

^1H NMR: 共鳴周波数 (270.0 MHz), パルス幅 (5.3 μs), 取り込み時間 (6.0662 s), 待ち時間 (0.9340 s), 観測幅 (5800.00 Hz), 積算回数 (32), ポイント数 (32768). ^{13}C NMR: 共鳴周波数 (67.8 MHz), パルス幅 (5.7 μs), 取り込み時間 (1.7900 s), 待ち時間 (1.2100 s), 観測幅 (5200.00 Hz), 積算回数 (1024), ポイント数 (32768). Si NMR: 共鳴周波数 (53.4 MHz), パルス幅 (13.5 μs), 取り込み時間 (2.048 s), 待ち時間 (1.952 s), 観測幅 (5900.00 Hz), 積算回数 (3000), ポイント数 (32768). ^{183}W NMR: 共鳴周波数 (11.2 MHz), パルス幅 (15.0 μs), 取り込み時間 (2.045 s), 待ち時間 (0.500 s), 観測幅 (11000.00 Hz), 積算回数 (20000), ポイント数 (32768).

• IR

JASCO FT/IR-460 Plus を用いて KBr 錠剤法で測定した. 積算回数は 64 回, 分解能 2 cm^{-1} , 室温, 大気下で測定を行い, ブランクによる測定でバックグラウンドを補正した.

• GC

ガスクロマトグラフは島津製 GC-2014 を用い, カラムはキャピラリーカラム DB-WAX etr (0.25 mm ϕ \times 30 m), InertCap 5 (0.25 mm ϕ \times 60 m) を用いた. 検出は FID により行った.

- **GC-MS**

ガスクロマトグラフは島津製 GCMS-QP2010 を用い、カラムはキャピラリーカラム TC-5HT (0.25 mm ϕ × 30 m) を用いた。質量分析は四重極型 GCMS-QP2010 を用いた。

- **HPLC**

HPLC は島津製の Prominence を用い、DAICEL CHIRALCEL OD-H カラム (0.46 cm ϕ × 25 cm) を用いた (展開液: *n*-ヘキサン/2-プロパノール = 100/1 (v/v))。検出はJasco 製 CD 検出器 CD-2095 Plus により行った。

- **生成物データ**

Dimethylphenylsilanol (2a)^[11]

¹H NMR (270 MHz, CD₃CN, 298 K, TMS): δ = 7.61–7.55 (m, 2H), 7.39–7.35 (m, 3H), 0.30 (s, 6H).

¹³C{¹H} NMR (67.5 MHz, CD₃CN, 298 K, TMS): δ = 141.1, 133.9, 130.1, 128.6, 0.2.

MS (70 eV, ED): *m/z* (%): 152 (15) [*M*⁺], 139 (5), 138 (14), 137 (100), 91 (7), 75 (5).

Dimethyl(*p*-methoxyphenyl)silanol (2b)^[11]

¹H NMR (270 MHz, CD₃CN, 298 K, TMS): δ = 7.51 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 6.93 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 3.78 (s, 3H), 0.27 (s, 6H).

¹³C{¹H} NMR (67.5 MHz, CD₃CN, 298 K, TMS): δ = 161.6, 135.5, 132.0, 114.3, 55.5, 0.3.

MS (70 eV, ED): *m/z* (%): 182 (20) [*M*⁺], 169 (5), 168 (15), 167 (100), 137 (9), 124 (5), 90 (5).

Dimethyl(*p*-methylphenyl)silanol (2c)^[21]

¹H NMR (270 MHz, CD₃CN, 298 K, TMS): δ = 7.47 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.19 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 2.32 (s, 3H), 0.28 (s, 6H).

¹³C{¹H} NMR (67.5 MHz, CD₃CN, 298 K, TMS): δ = 140.1, 137.4, 134.0, 129.3, 21.4, 0.2.

MS (70 eV, ED): *m/z* (%): 166 (19) [*M*⁺], 153 (5), 152 (15), 151 (100), 133 (5), 123 (5), 91 (13).

Dimethyl[*p*-(trifluoromethyl)phenyl]silanol (2d)^[22]

¹H NMR (270 MHz, CD₃CN, 298 K, TMS): δ = 7.79–7.64 (m, 4H), 0.33 (s, 6H).

¹³C{¹H} NMR (67.5 MHz, CD₃CN, 298 K, TMS): δ = 146.6, 134.6, 130.8 (q, *J*_{C-F} = 31.7 Hz), 125.4 (q, *J*_{C-F} = 270.4 Hz), 125.0 (q, *J*_{C-F} = 3.9 Hz), 0.0.

MS (70 eV, ED): *m/z* (%): 220 (6) [*M*⁺], 207 (5), 206 (14), 105 (100), 127 (6), 126 (5), 95 (5), 75 (7).

Diphenylmethylsilanol (2e)^[11]

¹H NMR (270 MHz, CD₃CN, 298 K, TMS): δ = 7.61–7.56 (m, 4H), 7.40–7.35 (m, 6H), 0.59 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (67.5 MHz, CD₃CN, 298 K, TMS): δ = 139.2, 134.6, 130.5, 128.7, 1.2.

MS (70 eV, EI): m/z (%): 214 (18) [M^+], 201 (5), 200 (19), 199 (100), 181 (5), 137 (13), 91 (5), 77 (11).

Dimethylethylsilanol (2f)^[17b]

¹H NMR (270 MHz, CD₃CN, 298 K, TMS): δ = 0.92 (t, J = 7.8 Hz, 3H), 0.49 (q, J = 7.9 Hz, 2H), 0.02 (s, 6H).

¹³C {¹H} NMR (67.5 MHz, CD₃CN, 298 K, TMS): δ = 10.0, 6.9, -0.9.

MS (70 eV, EI): m/z (%): 104 (3) [M^+], 89 (16), 76 (8), 75 (100), 61 (39).

Diethylmethylsilanol (2g)

¹H NMR (270 MHz, CD₃CN, 298 K, TMS): δ = 0.92 (t, J = 7.8 Hz, 6H), 0.50 (q, J = 7.8 Hz, 4H), -0.01 (s, 3H).

¹³C {¹H} NMR (67.5 MHz, CD₃CN, 298 K, TMS): δ = 8.1, 4.7, -7.2.

MS (70 eV, EI): m/z (%): 118 (5) [M^+], 103 (6), 90 (9), 89 (100), 75 (14), 62 (6), 61 (88).

Triethylsilanol (2h)^[11]

¹H NMR (270 MHz, CD₃CN, 298 K, TMS): δ = 0.93 (t, J = 7.8 Hz, 9H), 0.52 (q, J = 7.8 Hz, 6H).

¹³C {¹H} NMR (67.5 MHz, CD₃CN, 298 K, TMS): δ = 6.9, 6.5.

MS (70 eV, EI): m/z (%): 132 (4) [M^+], 104 (10), 103 (100), 76 (8), 75 (100).

tert-Butyldimethylsilanol (2i)^[17b]

¹H NMR (270 MHz, CD₃CN, 298 K, TMS): δ = 0.87 (s, 9H), 0.01 (s, 6H).

¹³C {¹H} NMR (67.5 MHz, CD₃CN, 298 K, TMS): δ = 26.0, 18.5, -3.4.

MS (70 eV, EI): m/z (%): 132 (5) [M^+], 77 (4), 76 (8), 75 (100).

Dimethyloctadecylsilanol (2j)^[8a]

¹H NMR (270 MHz, CD₃CN/Toluene, 298 K, TMS): δ = 2.9 (br, 1H), 1.1–0.91 (m, 32H), 0.59 (t, J = 6.6 Hz, 3H), 0.30 (t, J = 7.8 Hz), -0.18 (s, 6H).

¹³C {¹H} NMR (67.5 MHz, CD₃CN/Toluene, 298 K, TMS): δ = 34.9, 33.3, 31.1, 30.8, 24.7, 24.0, 19.3, 15.1.

MS (70 eV, EI): m/z (%): 314 (9), 313 (33), 76 (9), 75 (100), 61 (10).

Tripropylsilanol (2k)^[9a]

¹H NMR (270 MHz, CD₃CN, 298 K, TMS): δ = 1.41–1.29 (m, 6H), 0.94 (t, J = 7.2 Hz, 9H), 0.55–0.49 (m, 6H).

¹³C {¹H} NMR (67.5 MHz, CD₃CN, 298 K, TMS): δ = 18.6, 18.5, 17.4.

MS (70 eV, EI): m/z (%): 174 (2) [M^+], 132 (12), 131 (100), 90 (8), 89 (94), 61 (38).

Tributylsilanol (2l)^[17e]

¹H NMR (270 MHz, CD₃CN, 298 K, TMS): δ = 1.36–1.28 (m, 12H), 0.87 (t, J = 7.0 Hz, 9H), 0.56–0.50 (m, 6H).

¹³C {¹H} NMR (67.5 MHz, CD₃CN, 298 K, TMS): δ = 27.2, 26.1, 15.5, 14.0.

MS (70 eV, EI): m/z (%): 216 (0.3) [M^+], 160 (14), 159 (95), 104 (10), 103 (100), 75 (12), 74 (6), 73 (5), 61 (39).

Trihexylsilanol (2m)^[23]

¹H NMR (270 MHz, CD₃CN/CDCl₃ (2/1), 298 K, TMS): δ = 2.94 (br, 1H), 1.31–1.28 (m, 24H), 0.89 (t, J = 6.8 Hz, 9H), 0.53 (t, J = 8.0 Hz, 6H).

¹³C {¹H} NMR (67.5 MHz, CD₃CN/CDCl₃ (2/1), 298 K, TMS): δ = 34.3, 32.6, 24.1, 23.6, 16.1, 14.8.

MS (70 eV, EI): m/z (%): 216 (18), 215 (97), 132 (12), 131 (100), 113 (46), 101 (10), 75 (12), 61 (12).

Triisopropylsilanol (2n)^[17b]

¹H NMR (270 MHz, CD₃CN, 298 K, TMS): δ = 1.05–0.98 (m).

¹³C {¹H} NMR (67.5 MHz, CD₃CN, 298 K, TMS): δ = 18.1, 13.2.

MS (70 eV, EI): m/z (%): 174 (6) [M^+], 132 (10), 131 (83), 104 (9), 103 (90), 89 (11), 76 (8), 75 (100), 61 (47), 60 (6).

Chloromethyl(dimethyl)silanol (2o)^[24]

¹H NMR (270 MHz, CD₃CN, 298 K, TMS): δ = 2.80 (s, 2H), 0.16 (s, 6H).

¹³C {¹H} NMR (67.5 MHz, CD₃CN, 298 K, TMS): δ = 31.7, –2.0.

MS (70 eV, EI): m/z (%): 124 (1) [M^+], 83 (8), 81 (22), 76 (8), 75 (100).

Dimethyl(phenylethynyl)silanol (2p)^[8a]

¹H NMR (270 MHz, CD₃CN, 298 K, TMS): δ = 7.47–7.34 (m, 5H), 0.27 (s, 6H).

¹³C {¹H} NMR (67.5 MHz, CD₃CN, 298 K, TMS): δ = 132.6, 130.0, 129.5, 123.4, 107.2, 91.7, 1.6.

MS (70 eV, EI): m/z (%): 176 (21) [M^+], 162 (16), 161 (100), 115 (8), 102 (6), 80 (7).

Dimethyl(phenylethenyl)silanol (2q)^[8a]

¹H NMR (270 MHz, CD₃CN, 298 K, TMS): δ = 7.50–7.27 (m, 5H), 7.01 (d, J = 19.4 Hz, 1H), 6.45 (d, J = 19.4 Hz, 1H), 0.20 (s, 6H).

¹³C {¹H} NMR (67.5 MHz, CD₃CN, 298 K, TMS): δ = 145.2, 139.2, 129.5, 129.4, 129.2, 127.3, 0.2.

MS (70 eV, EI): m/z (%): 178 (28) [M^+], 164 (11), 163 (74), 147 (10), 146 (15), 145 (100), 137 (11), 75 (13), 61 (20).

Dimethyl(2-thienyl)silanol (2r)^[8a]

¹H NMR (270 MHz, CD₃CN, 298 K, TMS): δ = 7.68 (d, J = 4.6 Hz, 1H), 7.36 (d, J = 2.7 Hz, 1H), 7.22–7.19 (m, 1H), 0.35 (s, 6H).

¹³C {¹H} NMR (67.5 MHz, CD₃CN, 298 K, TMS): δ = 135.4, 131.8, 129.1, 1.1.

MS (70 eV, EI): m/z (%): 158 (22) [M^+], 145 (8), 144 (12), 143 (100), 117 (6), 85 (6), 75 (7).

Triethoxysilanol (2s)^[25]

^1H NMR (270 MHz, CD_3CN , 298 K, TMS): $\delta = 3.76$ (q, $J = 7.0$ Hz, 6H), 1.16 (t, $J = 7.0$ Hz, 9H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (67.5 MHz, CD_3CN , 298 K, TMS): $\delta = 54.5, 18.4$.

MS (70 eV, EI): m/z (%): 180 (4) [M^+], 166 (11), 165 (100), 151 (24), 137 (38), 135 (41), 123 (14), 121 (54), 107 (25), 93 (14), 91 (11), 79 (52), 63 (14).

Tri-*n*-butoxysilanol (2t)

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 3.79$ (t, $J = 6.5$ Hz, 6H), 3.24 (br, 1H), 1.63–1.52 (m, 6H), 1.45–1.31 (m, 6H), 0.92 (t, $J = 7.3$ Hz, 9H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (67.5 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 63.4, 34.4, 18.8, 13.7$.

MS (70 eV, EI): m/z (%): 264 (2) [M^+], 221 (90), 165 (58), 137 (25), 123 (100), 97 (20), 93 (29), 79 (63), 57 (20), 55 (45).

1,4-Bis(hydroxydimethylsilyl)benzene (2u)^[10]

^1H NMR (270 MHz, CD_3CN , 298 K, TMS): $\delta = 7.58$ (s, 4H), 0.29 (s, 12H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (67.5 MHz, CD_3CN , 298 K, TMS): $\delta = 142.1, 133.1, 0.1$.

MS (70 eV, EI): m/z (%): 226 (10) [M^+], 213 (9), 212 (20), 211 (100), 98 (9), 75 (11).

2.2.3 合成

• (TBA)₄[γ -SiW₁₀O₃₄(H₂O)₂] \cdot H₂O (TBA₄SiW10) の合成

TBA₄SiW10 の合成は既報の手法を改良して行った。^[26]

K₈[γ -SiW₁₀O₃₆] \cdot 12H₂O (6 g, 2 mmol) を H₂O (60 mL) に溶解した。HNO₃ を加えて pH = 2.0 に調整した。5 分間攪拌後、激しく攪拌しながら TBABr (6.46 g, 20 mmol) を一度に加えた。(白色沈殿生成) さらに 10 分間攪拌後、生じた沈殿を吸引濾過 (桐山 5C) で回収した。H₂O (約 1 L) で十分に洗浄し、真空乾燥することで白色粉末 (5.0 g, 収率 72 %) を得た。

FT/IR (KBr): 2962, 2874, 1485, 1381, 997, 957, 879, 783, 746, 565, 544 cm^{-1} .

^{29}Si NMR (53.45 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K, TMS): $\delta = -83.2$.

^{183}W NMR (11.20 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K, Na₂WO₄): $\delta = -93.4$ (2W), -96.35 (2W), -114.2 (2W), -116.7 (2W), -192.4 (2W).

• シラン 1b–1d の合成

シラン 1b–1d は既報に従い合成した。^[27]

テトラヒドロフラン (脱水; 10 mL) に Mg (292 mg, 12 mmol) とヨウ素 (微量) を加えて攪拌した。パラ置換ブロモベンゼン (10 mmol) を 15 分間かけて滴下し、その後 15 分間攪拌した。必要に応じ、加熱及び冷却を行った。反応溶液を氷浴で冷却し、クロロジメチルシラン (1.67 mL, 15 mmol) を 5 分間かけて滴下した。室温に戻し、30 分間攪拌した。反応溶液をヘキサン (50 mL) で希釈した (白色沈殿生成)。H₂O (10 mL) を加えて反応を停止した。有機層を抽

出し、MgSO₄で乾燥後、ロータリーエバポレーターで濃縮した。クーゲル蒸留を行い、無色透明液体 (**1b**: 1.25 g, 収率 75%; **1c**: 1.10 g, 収率 73%; **1d**: 1.18 g, 収率 58%) を得た。

Dimethyl(*p*-methoxyphenyl)silane (1b): ¹H NMR (270 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 7.46 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.91 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 4.41 (m, 1H), 3.81 (s, 3H), 0.31 (d, *J* = 3.5 Hz, 6H); ¹³C{¹H} NMR (67.5 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 161.5, 136.3, 129.1, 114.5, 55.9, -2.7; MS (70 eV, EI): *m/z* (%): 166 (23) [*M*⁺], 155 (10), 152 (14), 151 (100), 121 (23), 89 (16), 59 (11).

Dimethyl(*p*-methylphenyl)silane (1c): ¹H NMR (270 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 7.44 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.20 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 4.41 (m, 1H), 2.35 (s, 3H), 0.32 (d, *J* = 3.5 Hz, 6H); ¹³C{¹H} NMR (67.5 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 140.0, 134.9, 134.7, 129.6, 22.3, -2.8; MS (70 eV, EI): *m/z* (%): 150 (39) [*M*⁺], 149 (20), 136 (14), 135 (100), 119 (11), 59 (12), 58 (25).

Dimethyl(*p*-(trifluoromethyl)phenyl)silane (1d): ¹H NMR (270 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 7.7–7.5 (m, 4H), 4.46 (m, 1H), 0.37 (d, *J* = 3.8 Hz, 6H); ¹³C{¹H} NMR (67.5 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 142.5, 134.3, 131.2 (q, *J*_{C-F} = 31.8 Hz), 124.4 (q, *J*_{C-F} = 3.9 Hz), 124.2 (q, *J*_{C-F} = 271.5 Hz), -4.0; MS (70 eV, EI): *m/z* (%): 204 (3) [*M*⁺], 203 (23), 190 (12), 189 (87), 173 (13), 127 (47), 108 (100), 81 (16), 77 (68), 58 (16).

• Dimethyl(phenylethynyl)silane (1p) の合成^[8a]

ジエチルエーテル (脱水, 10 mL) にフェニルアセチレン (10 mmol, 1.1 mL) を加え, 195 K に冷却した。 *n*-BuLi (2.6 M ヘキサン溶液, 14.3 mmol, 5.5 mL) を 10 分間かけて滴下し, そのまま 195 K で 30 分間攪拌した。クロロジメチルシラン (15 mmol, 1.7 mL) を 5 分間かけて滴下し, 室温に戻して 1 時間攪拌した。ジエチルエーテル (50 mL) で希釈後, ろ過により固体を除き, 飽和食塩水 (30 mL × 3) で洗浄した。MgSO₄で乾燥後, ロータリーエバポレーターで濃縮した。クーゲル蒸留を行い, 無色透明液体 (0.79 g, 収率 49%) を得た。

¹H NMR (270 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 7.49–7.45 (m, 2H), 7.33–7.25 (m, 3H), 4.27 (m, 1H), 0.32 (d, *J* = 3.8 Hz, 6H); ¹³C{¹H} NMR (67.5 MHz, CD₃CN, 298 K, TMS): δ = 131.9, 128.6, 128.1, 122.7, 106.3, 91.0, -3.1; MS (70 eV, EI): *m/z* (%): 160 (38) [*M*⁺], 159 (16), 146 (15), 145 (100), 129 (12), 105 (12).

• Dimethyl(*E*-phenylethenyl)silane (1q) の合成^[8a]

ジエチルエーテル (脱水, 5.4 mL) に *trans*-β-ブロモスチレン (5.4 mmol, 0.98 g) を加え, 195 K に冷却した。 *tert*-BuLi (1.76 M ペンタン溶液, 11 mmol, 6.3 mL) を 5 分間かけて滴下し, 195 K で 1 時間攪拌した。クロロジメチルシラン (8.1 mmol, 0.90 mL) を 5 分間かけて滴下し, 室温に戻して 1 時間攪拌した。H₂O (5 mL) を加えて反応を停止した。ジエチルエーテル (50 mL) で希釈後, 飽和食塩水 (30 mL × 3) で洗浄した。MgSO₄で乾燥後, ロータリーエバポレーターで濃縮した。クーゲル蒸留を行い, 無色透明液体 (0.74 g, 収率 85%) を得た。

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): δ = 7.45–7.41 (m, 2H), 7.35–7.22 (m, 3H), 6.97 (d, J = 19.2 Hz, 1H), 6.46 (dd, J = 19.2 Hz and 2.7 Hz, 1H), 4.21 (m, 1H), 0.24 (d, J = 3.8 Hz, 6H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (67.5 MHz, CD_3CN , 298 K, TMS): δ = 145.3, 138.1, 128.5, 128.1, 126.4, 126.1, –4.1; MS (70 eV, EI): m/z (%): 162 (30) [M^+], 148 (15), 147 (100), 145 (48), 121 (22), 105 (11), 59 (10), 58 (19).

• **Dimethyl(2-thienyl)silane (1r)**^[8a,28]

ジエチルエーテル (脱水, 10 mL) にチオフェン (10 mmol, 0.8 mL) を加え, 263 K に冷却した. $n\text{-BuLi}$ (2.6 M ヘキサン溶液, 10 mmol, 3.9 mL) を 5 分間かけて滴下し, 室温に戻して 1 時間攪拌した. 195 K に冷却し, クロロジメチルシラン (15 mmol, 1.7 mL) を 5 分間かけて滴下した後, 室温に戻して 1 時間攪拌した. ジエチルエーテル (20 mL) で希釈し, H_2O (20 mL), 飽和食塩水 (10 mL \times 3) で洗浄した. MgSO_4 で乾燥後, ロータリーエバポレーターで濃縮した. クーゲル蒸留を行い, 無色透明液体 (0.50 g, 収率 35%) を得た.

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): δ = 7.62 (d, J = 4.6 Hz, 1H), 7.32 (d, J = 3.0 Hz, 1H), 7.22–7.12 (m, 1H), 4.58 (m, 1H), 0.40 (d, J = 3.8 Hz, 6H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (67.5 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): δ = 136.2, 135.1, 131.0, 128.2, –2.7; MS (70 eV, EI): m/z (%): 142 (31) [M^+], 141 (13), 128 (12), 127 (100), 101 (15).

• **Tri-*n*-butoxysilane (1s) の合成**^[29]

ベンゼン (脱水, 6.7 mL) にトリクロロシラン (20 mmol, 2.0 mL) を加えた. 氷浴で冷却し, $n\text{-BuOH}$ (72 mmol, 6.6 mL) を滴下した. 氷浴で 3 時間攪拌後, ロータリーエバポレーターで濃縮した. クーゲル蒸留を行い, 無色透明液体 (1.27 g, 収率 26%) を得た.

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): δ = 4.27 (s, 1H), 3.78 (t, J = 6.5 Hz, 6H), 1.62–1.51 (m, 6H), 1.46–1.31 (m, 6H), 0.92 (d, J = 7.3 Hz, 9H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (67.5 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): δ = 62.5, 34.6, 18.9, 13.8; MS (70 eV, EI): m/z (%): 248 (3) [M^+], 205 (100), 191(35), 163 (20), 149 (61), 135 (20), 119 (29), 107 (74), 93 (25), 79 (20), 77 (26), 63 (85), 57 (29), 55 (49).

2.2.4 反応

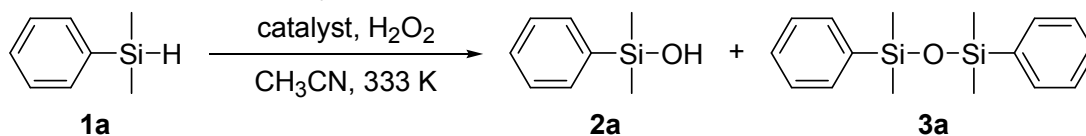
触媒 (10 μmol), シラン (1 mmol), 溶媒 (6 mL) 及び内標準物質 (ナフタレンもしくはクロロベンゼン) をガラス製の反応用 30 mL バイアルへ加えて攪拌した. 過酸化水素水を加えることで反応を開始した. GC を用いて定期的にサンプリングし, 反応の進行を確認した.

2.3 結果と考察

2.3.1 シランの選択酸化反応触媒の検討

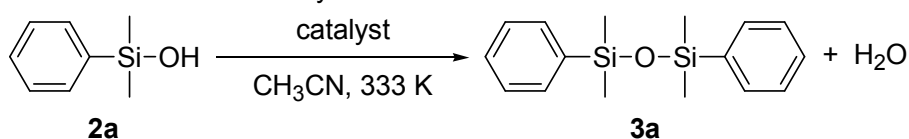
過酸化水素を酸素源としたシランのシラノールへの選択酸化反応に最適な触媒を検討した (Table 2-1). 二欠損 γ -Keggin 型シリコタングステート ($\text{TBA}_4\text{SiW}_{10}$), バナジウム置換シリコタングステート, 二核ペルオキシタングステート等を触媒として 1 当量の過酸化水素を用いてジメチルフェニルシラン **1a** を酸化した. $\text{TBA}_4\text{SiW}_{10}$ を用いた場合に, ジメチルフェニルシラノール **2a** が 78% 収率で得られた (Table 2-1, entry 1). **2a** の縮合生成物であるテトラメチルジフェニルジシロキサン **3a** の生成はほとんど確認されなかった. $\text{TBA}_4\text{SiW}_{10}$ の原料であるタングステン酸ナトリウム二水和物を用いた場合にはほとんど反応が進行しなかった (Table 2-1, entry 2). プロトン存在下の方が酸化活性は高いため, タングステン酸を用いた場合には, 39% の収率で酸化生成物が得られたが, シラノール選択性は 27% と低い値であった (Table 2-1, entry 3). 種々のシリコタングステートを用いた場合にはほとんど反応が進行しなかった (Table 2-1, entries 4–7). 過酸化水素を用いた酸化反応に有効なバナジウム二置換シリコタングステートを用いた場合には $\text{TBA}_4\text{SiW}_{10}$ と同等の高い収率で酸化生成物が得られたが, シラノール選択性は少し低い値であった (Table 2-1, entry 8). 二核ペルオキシタングステートの触媒活性はタングステン酸と同程度であったが, シラノール選択性は高かった (Table 2-1, entry 9). セレン中心二核ペルオキシタングステート, リン中心四核ペルオキシタングステートは高い触媒活性を示したが, シラノール選択性は低い値であった. (Table 2-1, entries 10 and 11). これらの触媒の酸性が高いために縮合反応が促進されたと考えられる.

$\text{TBA}_4\text{SiW}_{10}$, バナジウム二置換シリコタングステート, ヘテロ中心ペルオキシタングステートが **1a** の酸化反応に高い活性を示し, $\text{TBA}_4\text{SiW}_{10}$ のみが高いシラノール選択性を示した. この選択性は触媒の酸性度に依存すると考えた. そこで, **2a** の **3a** への縮合反応に対するこれらの触媒の影響を検討した (Table 2-2). $\text{TBA}_4\text{SiW}_{10}$ を触媒とした場合には, 縮合反応はほとんど進行しなかった (Table 2-2, entry 1). 一方で, タングステン酸, ヘテロ中心ペルオキシタングステートを用いた場合には **3a** が中程度の収率から高収率で得られ (Table 2-2, entries 2–4), これらの触媒による縮合反応の促進が示された. 無触媒条件下では反応が促進せず, 過塩素酸存在下ではほぼすべてが **3a** となった (Table 2-2, entries 5 and 6). これらの結果は酸により縮合が促進されることを示し, $\text{TBA}_4\text{SiW}_{10}$ の反応溶液の酸性が低いことを示唆している. そこで pH 電極を用いて反応溶液に近い条件における電位を測定した (Table 2-3). まず過塩素酸のアセトニトリル溶液の電位を測定し, 酸濃度の上昇に伴い電位が上昇することを確認した (Table 2-3, entries 1 and 2). $\text{TBA}_4\text{SiW}_{10}$ のアセトニトリル溶液の電位は 194.2 mV であったのに対し, $\text{TBA}_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{38}\text{V}_2(\mu\text{-OH})_2]$ 及び $\text{THA}_3[\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4]$ ($\text{THA} = [(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_4\text{N}]^+$) の溶液の電位はそれぞれ 291.9, 281.4 mV であった. このことは $\text{TBA}_4\text{SiW}_{10}$ の反応溶液の酸性が他の触媒よりも低いことを示した. したがって, $\text{TBA}_4\text{SiW}_{10}$ の酸性は他の触媒と比較して高くなく, そのためにシラノールの縮合反応が促進されず, 高いシラノール選択性が発現した.

Table 2-1. Effect of catalysts on oxidation of **1a** with H₂O₂^a

Entry	Catalyst	Yield (%)	Selectivity		R_0 (mM min ⁻¹)
			2a	3a	
1	TBA ₄ SiW10	79	>99	: 1	2.2
2	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	4	>99	: <1	<0.1
3	H ₂ WO ₄	39	27	: 73	0.55
4	TBA ₄ [α-SiW ₁₂ O ₄₀]	2	85	: 15	<0.1
5	TBA ₄ H ₄ [α-SiW ₁₁ O ₃₉]	3	>99	: <1	<0.1
6	TBA ₃ H ₇ [α-SiW ₉ O ₃₄]	4	>99	: <1	0.1
7	TBA ₄ [γ-SiW ₁₂ O ₄₀]	<1	–	: –	–
8 ^b	TBA ₄ [γ-SiW ₁₀ O ₃₈ V ₂ (μ-OH) ₂]	76	88	: 12	3.1
9	TBA ₂ [{WO(O ₂) ₂ } ₂ (μ-O)]	32	91	: >9	1.0
10	TBA ₂ [SeO ₄ {WO(O ₂) ₂ } ₂]	>99	53	: 47	4.0
11 ^c	THA ₃ [PO ₄ {WO(O ₂) ₂ } ₄]	94	86	: 14	2.6
12	none	<1	–	: –	–

^aReaction conditions: catalyst (W: 7.3 mol% with respect to **1a** and H₂O₂), **1a** (1 mmol), 30% aqueous H₂O₂ (1 mmol), CH₃CN (6 mL), 333 K, 2 h. Yield was determined by GC analysis. Yield of **2a** (%) = (**2a** (mol)) / (**1a** used (mol)) × 100. Yield of **3a** (%) = (**3a** (mol) × 2) / (**1a** used (mol)) × 100. CH₃CN/*tert*-BuOH (3/3 mL). ^cTHA = [(*n*-C₆H₁₃)₄N]⁺.

Table 2-2. Effect of catalysts on condensation of **2a**^a

Entry	Catalyst	Yield of 3a (%)
1	TBA ₄ SiW10	5
2	H ₂ WO ₄	83
3	TBA ₂ [SeO ₄ {WO(O ₂) ₂ } ₂]	80
4	THA ₃ [PO ₄ {WO(O ₂) ₂ } ₄]	43
5	none	<1
6 ^b	HClO ₄	>99

^aReaction conditions: catalyst (W: 7.3 mol% with respect to **2a** and H₂O₂), **2a** (1 mmol), 30% aqueous H₂O₂ (1 mmol), CH₃CN (6 mL), 333 K, 15 min, under air (1 atm). Yield was determined by GC analysis. Yield (%) = (**3a** (mol) × 2) / (**2a** used (mol)) × 100. ^b60% aqueous HClO₄ (10 μmol).

Table 2-3. Electrical potentials of acetonitrile solution containing catalysts and 30% aqueous H₂O₂^a

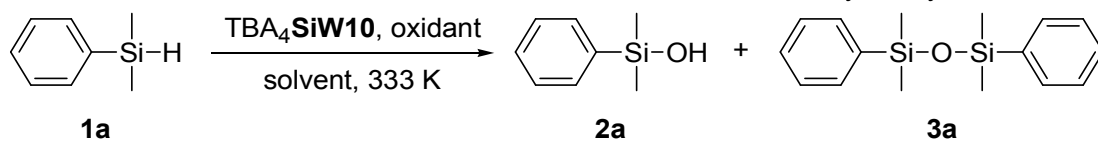
Entry	Compound	E (mV)
1 ^b	HClO ₄	53.0
2 ^c	HClO ₄	443.8
3	TBA ₄ SiW10	194.2
4	TBA ₄ [γ-SiW ₁₀ O ₃₈ V ₂ (μ-OH) ₂]	291.9
5	THA ₃ [PO ₄ {WO(O ₂) ₂ }] ₄	281.4

^aConditions: compound (W: 73 μmol), 30% aqueous H₂O₂ (1 mmol), CH₃CN (6 mL). ^bHClO₄ (1.0 × 10⁻⁶ M). ^cHClO₄ (1.0 × 10⁻⁴ M).

2.3.2 反応条件の最適化

TBA₄SiW10 による **1a** の酸化反応条件を検討した (Table 2-4). 酸化剤を 30%過酸化水素水から 60%過酸化水素水へ変更しても、収率、選択率共に同程度であった (Table 2-4, entry 2). 尿素-過酸化水素付加体 (urea hydrogen peroxide; UHP) を酸化剤として用いた場合には反応はほとんど進行しなかった (Table 2-4, entry 3). これらの結果は、水の濃度が触媒活性にほとんど影響を及ぼしていないことを示している. アルゴン雰囲気下で反応を行った場合にも反応は効率よく進行し (Table 2-4, entry 4), 酸化剤を水とした場合には反応は進行しなかった (Table 2-4, entry 5). これらの結果から、過酸化水素が酸化剤となっていることが示された. 反応温度を 305 K に下げたところ、収率及び選択率はほとんど変化しなかったが、反応速度が大きく低下した (Table 2-4, entry 6). また、過酸化水素を過剰に加えた場合にも収率及び選択率にはほとんど影響はなかった (Table 2-4, entry 7).

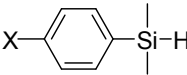
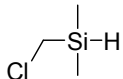
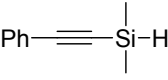
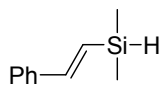
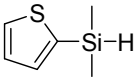
次に最適な溶媒を検討した. アセトニトリルが最適な溶媒であった. ベンズニトリル, 1,2-ジクロロエタン (1,2-DCE), アセトン, ジメチルスルホキシド (DMSO) を用いた場合には中程度の収率で **2a** が得られたが (Table 2-4, entries 8-11), *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) を溶媒とした場合には、反応はほとんど進行しなかった (Table 2-4, entry 12).

Table 2-4. Effects of solvents and oxidants on oxidation of **1a** catalyzed by TBA₄SiW10^a

Entry	Solvent	Oxidant	Yield (%)	Selectivity	
				2	3
1	CH ₃ CN	30% H ₂ O ₂	79	99	1
2	CH ₃ CN	60% H ₂ O ₂	80	>99	1
3	CH ₃ CN	UHP	17	94	6
6 ^d	CH ₃ CN	30% H ₂ O ₂	75	99	1
7 ^e	CH ₃ CN	H ₂ O	<1	–	–
4 ^b	CH ₃ CN	30% H ₂ O ₂	85	96	4
5 ^c	CH ₃ CN	30% H ₂ O ₂	81	97	3
8	PhCN	30% H ₂ O ₂	45	98	2
9	1,2-DCE	30% H ₂ O ₂	59	97	3
10	Acetone	30% H ₂ O ₂	46	98	2
11	DMSO	30% H ₂ O ₂	50	99	1
12	DMF	30% H ₂ O ₂	3	92	8

^aReaction conditions: TBA₄SiW10 (7.3 μmol) mol% with respect to **1a** and H₂O₂, **1a** (1 mmol), oxygen source (1 mmol), solvent (6 mL), 333 K, 2 h, under Air. Yield was determined by GC analysis. Yield of **2a** (%) = (**2a** (mol)) / (**1a** used (mol)) × 100. Yield of **3a** (%) = (**3a** (mol) × 2) / (**1a** used (mol)) × 100. ^bUnder Ar (1 atm). ^cH₂O (1 mmol). ^d305 K, 24 h. ^e30% aqueous H₂O₂ (1.2 mmol).

Table 2-5. Oxidation of various silanes with H₂O₂ catalyzed by TBA₄SiW10^a

$\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \\ \text{R}^2-\text{Si}-\text{H} \\ \\ \text{R}^3 \\ \mathbf{1} \end{array} \xrightarrow[\text{CH}_3\text{CN, 333 K}]{\text{TBA}_4\text{SiW10, H}_2\text{O}_2} \begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \\ \text{R}^2-\text{Si}-\text{OH} \\ \\ \text{R}^3 \\ \mathbf{2} \end{array} + \begin{array}{c} \text{R}^1 \quad \text{R}^1 \\ \quad \\ \text{R}^2-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{R}^2 \\ \quad \\ \text{R}^3 \quad \text{R}^3 \\ \mathbf{3} \end{array}$				Selectivity (%)		
Entry	Substrate	Time (h)	Yield (%)	2	3	
1		X=H 1a	4	86	98	2
2		X=OMe 1b	4	89	93	7
3		X=Me 1c	3	90	96	4
4		X=CF ₃ 1d	4	85	96	4
5	Ph ₂ MeSiH	1e	5	80	>99	<1
6	EtMe ₂ SiH	1f	3	92	98	2
7	Et ₂ MeSiH	1g	3	89	>99	<1
8	Et ₃ SiH	1h	4	92	>99	<1
9	<i>t</i> -BuMe ₂ SiH	1i	4	92	>99	<1
10 ^b	(<i>n</i> -C ₁₈ H ₃₇)Me ₂ SiH	1j	4	80	>99	<1
11	(<i>n</i> -Pr) ₃ SiH	1k	4	85	>99	<1
12	(<i>n</i> -Bu) ₃ SiH	1l	4	80	>99	<1
13 ^{b,c}	(<i>n</i> -C ₆ H ₁₃) ₃ SiH	1m	3	80	>99	<1
14 ^c	(<i>i</i> -Pr) ₃ SiH	1n	4	84	>99	<1
15		1o	5	83	96	4
16 ^d		1p	4	63	87	12
17		1q	0.5	53	86	4
18 ^e		1r	4	47	84	9
19 ^f	(EtO) ₃ SiH	1s	1.5	83	93	2
20 ^g	(<i>n</i> -BuO) ₃ SiH	1t	2.5	68	95	<1

^aReaction conditions: TBA₄SiW10 (10 μmol), **1** (1 mmol), 60% aqueous H₂O₂ (1 mmol), CH₃CN (6 mL), 333 K. Yield (%) = {[**2** (mol) + **3** (mol) × 2]/H₂O₂ used (mol)} × 100. ^bCH₃CN/toluene (3/3 mL). ^cTBA₄SiW10 (20 μmol). ^d318 K. ^e**1** (200 μmol), 60% aqueous H₂O₂ (200 μmol), 313 K. ^f305 K, ethanol (5% selectivity) was formed. ^g1-Butanol (4% selectivity) was formed.

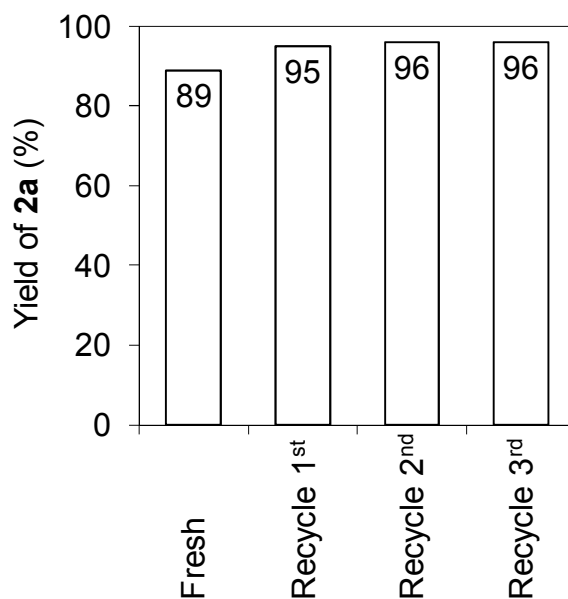


Figure 2-1. Recycling experiments of TBA₄SiW₁₀ catalyst. Reaction conditions: TBA₄SiW₁₀ (5 mol%), **1h** (3 mmol), 60% aqueous H₂O₂ (3 mmol), CH₃CN (18 mL), 305 K, 5 h.

本触媒系をラージスケールへ適用した。20 mmol のジメチルフェニルシラン **1a** 及びトリエチルシラン **1h** が効率的に酸化され、対応するシラノール **2a**, **2h** がそれぞれ収率 72%, 73% で単離された (eq 2-2)。反応初速度から計算される TOF (h⁻¹) は **1a** の場合に 690 h⁻¹, **1h** の場合に 680 h⁻¹ に達した。これらの TOF の値は過酸化水素を酸化剤とする MTO (7 h⁻¹ for **1a**, 3 h⁻¹ for **1h**) や Ti-β (<1 h⁻¹, <1 h⁻¹),^[17] 酸素を酸化剤とする TeMes₂ (Mes = Bis(2,4,6-trimethylphenyl); 22 h⁻¹, 2 h⁻¹)^[16] と比較して 2 桁程度大きいものであったが、水を酸化剤とする TBA₄[Ag₄(γ-H₂SiW₁₀O₃₆)₂] (27000 h⁻¹, 20 h⁻¹) や AuCNT (12000 h⁻¹, 18000 h⁻¹; CNT = carbon nanotube) と比較すると低い値であった (Table 2-6).^[9c,10b]

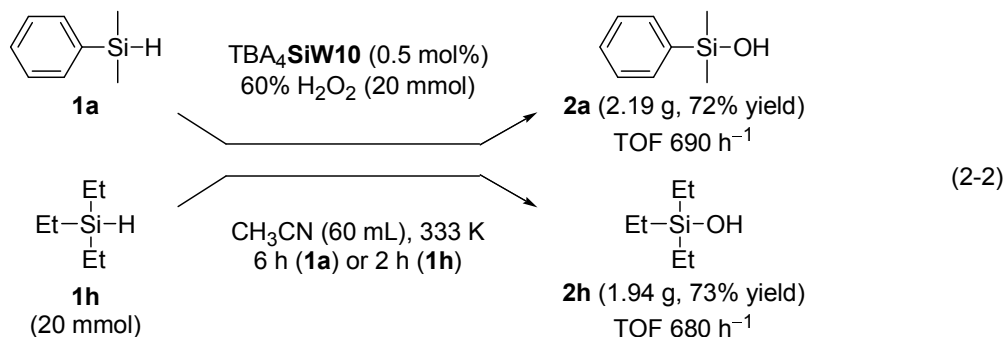


Table 2-6. Various catalysts for oxidation of **1a** and **1h**

Entry	Catalyst	Oxidant	Substrate	S/O/C	Solvent	Temp. (K)	Time (h)	Yield (%)	TOF (h ⁻¹)	Ref.
1	TBA ₄ SiW10	30% H ₂ O ₂	1a	200/200/1	CH ₃ CN	333	6	72	690	This work
			1h	200/200/1	CH ₃ CN	333	2	73	680	
2	TBA ₈ [Ag ₄ {γ-H ₂ SiW ₁₀ O ₃₆ } ₂]	H ₂ O	1a	25000/140000/1	CH ₃ CN	343	0.17	72	27000	[10b]
			1h	200/1120/1	CH ₃ CN	343	8	78	20	
3	Pd/AIO(OH)	H ₂ O	1a	100000/300000/1	EtOAc	RT	5	99	19800	[13c]
4	AuCNT	H ₂ O	1a	100000/150000/1	THF	RT	6	72	12000	[9c]
			1h	20000/20000/1	THF	RT	1	90	18000	
5	Pd/C	H ₂ O	1a	20000/30000/1	Glyme	308	3.5	99	5660	[13b]
			1h	20000/30000/1	Glyme	308	1	>99	20000	
6	[RuCl ₂ (<i>p</i> -cymene)] ₂	H ₂ O	1a	500/1000/1	CH ₃ CN	RT	0.08	91	5460	[8a]
			1h	50/100/1	CH ₃ CN	298	0.16	95	285	
7	[[RuCl ₂ (<i>p</i> -cymene)] ₂ /C	H ₂ O	1a	10/40/1	CH ₃ CN	RT	1	87	9	[8c]
8	Pt-nanoclusters	H ₂ O	1a	1000/2000/1	THF	298	5	95	190	[12]
			1h	1000/2000/1	THF	298	8	96	120	
9	Nanoporous Au	H ₂ O	1a	100/560/1	Acetone	RT	1	>99	100	[9b]
			1h	100/560/1	Acetone	RT	2	94	47	
10	[IrCl(C ₈ H ₁₂)] ₂	H ₂ O	1a	100/200/1	CH ₃ CN	298	1	85	85	[11]
			1h	100/200/1	CH ₃ CN	298	1	80	80	
11 ^a	Au/HAP	H ₂ O	1a	120/19900/1	Water	353	3	>99	40	[9a]
12 ^a	Ag/HAP	H ₂ O	1a	1670/185000/1	Water	RT	9	98	182	[10a]

Table 2-6. (Continued.)

13 ^a	Ru/HAP	H ₂ O	1a	20/100/1	EtOAc	353	3	99	7	[8b]
			1h	20/100/1	EtOAc	353	6	92	3	
14 ^b	[Re(O)(hoz) ₂ (solv.)][B(C ₆ F ₅) ₄]	H ₂ O	1a	100/200/1	CH ₃ CN	293	2	88	44	[7]
			1h	100/200/1	CH ₃ CN	293	2	92	46	
15 ^c	[Rh ^{III} (CH ₃ CN) ₂ l(imidazolin)]·l	H ₂ O	1h	100/200/1	THF	338	2	97	49	[15]
16 ^d	TpRu(PPh ₃) ₂ SiPhMe ₂	H ₂ O	1a	50/2000/1	Dioxane	363	20	96	2	[8d]
			1h	50/2000/1	Dioxane	363	4	97	12	
17 ^e	Te(2,4,6-trimethylphenyl) ₂	O ₂	1a	10/-/1	Pyridine	333	4	87	2	[16]
			1h	5/-/1	Pyridine	333	4	>99	1	
18	W-Zn/SnO ₂	60% H ₂ O ₂	1h	200/200/1	CH ₃ CN	333	1.5	99	132	[17h]
19	[(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₄ N] ₄ [H{W ₂ O ₂ (O ₂) ₄] ₂]	30% H ₂ O ₂	1h	400/400/1	CH ₃ CN	313	3	76	101	[17g]
20	[(<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁)Me ₃ N] ₁₁ [La(PW ₁₁ O ₃₉) ₂]	30% H ₂ O ₂	1h	400/400/1	CH ₃ CN	298	6	81	54	[17f]
21	MTO	UHP	1a	100/100/1	CH ₂ Cl ₂	RT	13	87	7	[17b]
			1h	100/100/1	CH ₂ Cl ₂	RT	24	78	3	
22	MTO/NaY	85% H ₂ O ₂	1a	50/100/1	CH ₂ Cl ₂	RT	24	>99	2	[17d]
			1h	50/100/1	CH ₂ Cl ₂	RT	24	86	2	
23	Ti-β	30% H ₂ O ₂	1a	25/28/1-1.6	CH ₃ CN	RT	24	61	1	[17a]
			1h	25/28/1-1.6	CH ₃ CN	RT	24	75	1	

^aHAP = Hydroxyapatite. ^bhoz = [2-(2'-hydroxyphenyl)-2-oxazolinato(-2)]. ^cImidazolin = [[1,1'-(1,3-propanediyl-κC²)-bis[2-methyl-3-(1-methylethyl)-1*H*-imidazoliumato-κC⁵]] (3-). ^dTp = hydridotris(pyrazolyl)borate. ^eHematoporphyrin (as an additive) and irradiation of ultraviolet are needed.

2.3.4 置換基効果

基質適用性の検討において、シランの置換基により反応速度が異なった。そこで、TBA₄SiW10による酸化反応初速度 (R_0) を測定し、種々の物理化学パラメータを基に置換基効果を検討した。^[30]

• Si-H 結合の強さ

MTO やオゾンによるシランの酸化反応では、Si-H 伸縮振動の振動数 $\nu_{\text{Si-H}}$ と $\log R_0$ に直線性の良い相関があり、結合が強くなるにつれて反応速度が遅くなることが明らかとなっている。^[17e,31] 本触媒系においても同様の効果の有無について検討したが、良い相関は得られなかった。このことは、本触媒系においては Si-H 結合の強さは反応速度に影響を与えないことを示した。

• イオン化ポテンシャル

C-H 結合から求電子材への電子移動が反応に関与している場合、 $\log R_0$ とイオン化ポテンシャルの相関がある。^[32] Si-H の活性化においてイオン化ポテンシャルと反応速度の相関はこれまで確認されていない。本触媒系において、この相関を検討したところ、 $\log R_0$ とイオン化ポテンシャルの間に相関は見られなかった。したがって、Si-H 結合から触媒への電子移動過程は反応に関与していないと考えられる。

• 立体障害

シランの酸化反応は基質の立体の効果を受けやすく、トリイソプロピルシラン **1n** 等の嵩高い置換基を持つシランの酸化は困難である。Taft の立体効果 (ΣE_{Si}) に対して反応速度をプロットしたところ、傾き $\delta = 0.50$ ($R^2 = 0.96$) の直線性の良いグラフが得られた (Figure 2-2)。このような正の値は本触媒反応の遷移状態がシランの置換基の嵩高さに影響を受けていることを示している。また、この傾きは水を酸化剤としたレニウム触媒によるシランの酸化反応における立体効果 $\delta = 2.2$ ($R^2 = 0.94$) と比較して非常に小さい。^[7b] このことは TBA₄SiW10 を用いることで立体障害の大きいシランを効率的に酸化できることを示している。

Table 2-7. Initial rate for oxidation of various silanes catalyzed by TBA₄SiW10, Taft steric parameters (ΣE_{Si}), $\nu_{\text{Si-H}}$ stretching frequencies, and ionization energies^[7b,27]

Entry	Silane	R_0 (10^{-1} mM min ⁻¹)	ΣE_{Si}	$\nu_{\text{Si-H}}$ (cm ⁻¹)	Ionization potential (eV)
1	1a	4.06 ± 0.91	-0.258 ± 0.065	2129	8.92 ± 0.15
2	1e	1.79 ± 0.32	-0.515 ± 0.131	2132	8.75 ± 0.04
3	1f	5.89 ± 0.33	-0.149	2120	–
4	1g	4.78 ± 0.44	-0.298	2113	–
5	1h	3.71 ± 0.26	-0.447	2107	9.75 ± 0.25
6	1i	4.15 ± 0.27	-1.46	2117	–
7	1k	2.38 ± 0.31	-0.648	2109	–
8	1l	2.84 ± 0.16	-0.675	2100	–
9	1n	0.98 ± 0.06	-1.668	2088	9.5

^aReaction conditions: TBA₄SiW10 (0.43 mM), silane (0.14 M), H₂O₂ (0.14 M), H₂O (0.63 M), CH₃CN (7 mL), 313 K. The reaction was initiated by addition of a silane after pretreatment of TBA₄SiW10 with H₂O₂ for 1 h at 313 K.

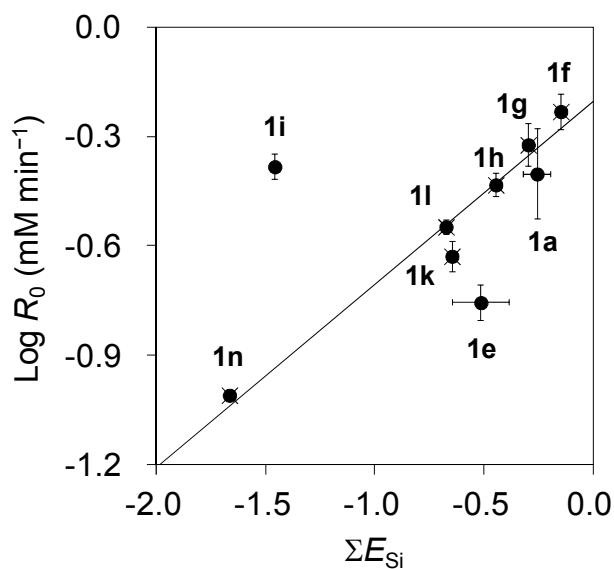


Figure 2-2. Taft steric correlation plots of $\log R_0$ against Taft steric substituent constants (ΣE_{Si}). Reaction conditions are shown in Table 2-7. The slope (δ) = 0.50 ($R^2 = 0.96$).

2.3.5 反応機構

TBA₄SiW10 によるエポキシ化反応では、反応初期に誘導期が観測される。^[19c] この誘導期の中に、SiW10 と過酸化水素の反応により $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{32}(\text{O}_2)_2]^{4-}$ (SiW10-O₂) が速やかに生成した後、SiW10-O₂ と過酸化水素の反応により $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{32}(\text{O}_2)(\text{OOH})]^{3-}$ のような活性種 (SiW10-O₂') が生成すると考察されている。本反応系では、1h の酸化反応プロファイルにおいて約 60 分の誘導期が観測された (Figure 2-3)。TBA₄SiW10 を 1h で前処理した場合には誘導期の長さはほとんど変わらなかったが、過酸化水素で前処理した場合には誘導期が消滅した。単離可能なジペルオキシ種 TBA₄SiW10-O₂ を用いて反応を行った場合には約 40 分の誘導期が残った。TBA₄SiW10 によるエポキシ化反応においては、過酸化水素から SiW10-O₂ へのプロトン移動が触媒活性に大きく影響を与え、過塩素酸の添加により誘導期がなくなることが明らかとなっている。そこで、TBA₄SiW10 による 1h の酸化において、0.5 当量の過塩素酸をプロトンドナーとして添加すると、誘導期はほとんどなくなった。したがって、エポキシ化反応と同様に、ヒドロペルオキシ種と推定される SiW10-O₂' が活性種となり、本触媒反応が進行すると推定した。

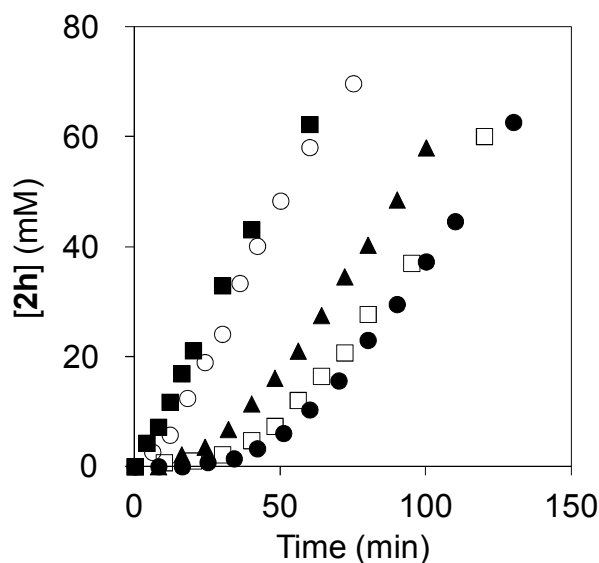
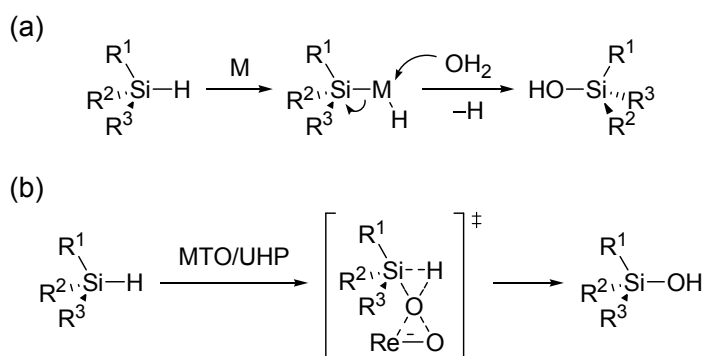
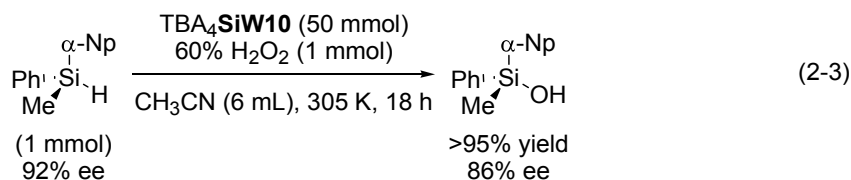


Figure 2-3. Reaction profiles for oxidation of **1h** with 30% aqueous H₂O₂ catalyzed by TBA₄SiW10. Reaction conditions: TBA₄SiW10 (0.43 mM), **1h** (0.43 M), H₂O₂ (0.14 M), H₂O (0.63 M), CH₃CN (7 mL), 313 K. □: Without pretreatment; ■: with pretreatment by 30% aqueous H₂O₂ before addition of **1h** for 60 min at 313 K; ●: with pretreatment by **1h** before addition of H₂O₂ for 60 min at 313 K; ○: with addition of HClO₄ (0.21 mM) without pretreatment; ▲: using TBA₄SiW10-O₂ (0.43 mM) instead of TBA₄SiW10 without pretreatment.

キラルなシランの酸化や同位体効果は反応機構に対して有用な情報を与える。貴金属触媒によるシランの酸化反応では、シランと金属の反応によりシリルメタル中間体が生成し、シリルメタル中間体への水の求核置換反応により反応が進行すると推定されている (Scheme 2-2(a)).^[8] この場合には、キラルなシランの立体は反転する。一方で、*m*-クロロ過安息香酸やジメチルジオキシランといった量論酸化剤や MTO を用いた場合には、協奏的な遷移状態を経由した Si-H 結合への酸素の挿入により反応が進行すると推定されている (Scheme 2-2(b)).^[5d,5f,17b] この場合にはキラルなシランの立体は反転しない。TBA₄SiW₁₀ によって、キラルなシランの光学活性体である (+)-(*S*)-methyl-(α -naphthyl)phenylsilane (92% ee) は (+)-(*R*)-methyl-(α -naphthyl)- phenylsilanol (86% ee) へその立体を保持して酸化された (>95% yield; eq 2-3). したがって、本触媒系では、Si-H 結合への協奏的な酸素挿入によって反応が進行すると考えられる。このことは、本触媒系における立体障害が水を酸素源とする Re 触媒に比べて格段に小さいことから支持された (2.3.4 参照).



Scheme 2-2. Proposed mechanisms for catalytic oxidation of various silanes by (a) rare metal/H₂O system and (b) MTO/UHP system.

1h とその重水素化合物 (Et₃SiH と Et₃SiD) の酸化反応プロファイルを Figure 2-4 に示す。速度論的同位体効果は $k_H/k_D = 1.15 \pm 0.15$ となった。この値はこれまでに報告されている協奏機構の値に近く (Table 2-8, entries 1-4),^[33,34,35] この結果も Si-H 結合への協奏的な酸素挿入機構を支持している。ラジカルトラップ剤として 2,6-ビス(*tert*-ブチル)-*p*-クレゾールを添加して **1h** の酸化反応を行った。加えない場合と比較して、反応速度、収率、選択性に大きな差が無く (Figure 2-5), ラジカル機構では反応が進行していないことが明らかとなった。

H₂¹⁸O₂ (in H₂¹⁶O) を用いた **1h** の酸化反応を行った。生成物の同位体量は GC-MS により

確認した. ^{18}O を有する **2h** の割合は反応初期に高く, 時間とともに低下した (Figure 2-6). ^{18}O への選択性を反応開始時まで外挿すると, 反応初期で約 100%となった. この結果は, 過酸化水素の酸素がシランへ導入されていることを示している. ^{18}O 選択性の低下は水がシラノールへ求核攻撃し, ^{18}OH が置換されたためである. このことは, 反応終了時の ^{18}O 選択性 (21%) が 24% $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$ (in H_2^{16}O) の ^{18}O 含有比 (23%) にほぼ一致することからも支持された.

Table 2-8. Kinetic isotope effects for various reactions with silanes

Entry	Reaction and reagents	$k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$	Ref.
1 ^a	$\text{R}_3\text{Si-H} + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{TBA}_4\text{SiW10}} \text{R}_3\text{SiOH}$	1.15	This work
2 ^a	$\text{R}_3\text{Si-H} \xrightarrow{\text{Cyclopropane oxide}} \text{R}_3\text{SiOH}$	2.6	[5d]
3 ^a	$\text{R}_3\text{Si-H} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{R}_3\text{SiOH}$	1.2, 1.4	[33]
4 ^a	$\text{R}_3\text{Si-H} + \text{CCl}_2 \longrightarrow \text{R}_3\text{SiCCl}_2\text{H}$	1.23	[34]
5	$\text{R}_3\text{Si-H} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{R}_3\text{Si-OOOH} \longrightarrow \text{R}_3\text{SiOH}$	6.9	[35]

^aConcerted reaction mechanisms were proposed.

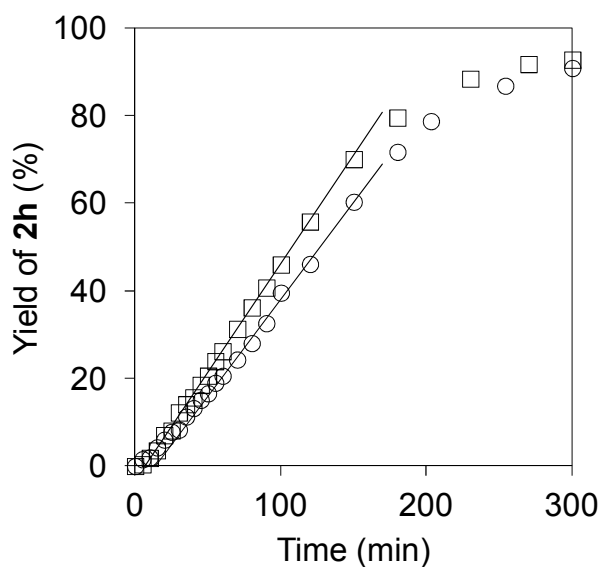


Figure 2-4. Reaction profiles for oxidation of **1h** (○) and Et_3SiD (□) catalyzed by $\text{TBA}_4\text{SiW10}$. Reaction conditions: $\text{TBA}_4\text{SiW10}$ (5 mol%), silanes (1 mmol), 60% aqueous H_2O_2 (1 mmol), CH_3CN (6 mL), 305 K. Slopes for oxidation of **1h** and Et_3SiD is 0.421 ± 0.037 and 0.478 ± 0.020 , respectively.

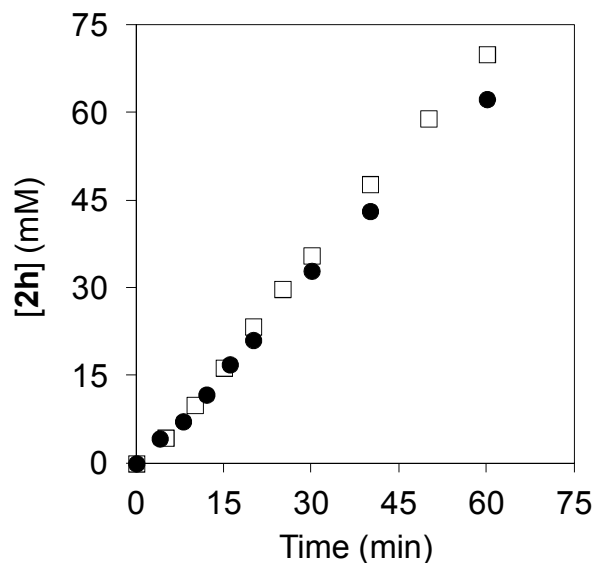


Figure 2-5. Reaction profiles for oxidation of **1h** with 30% aqueous H_2O_2 catalyzed by $\text{TBA}_4\text{SiW10}$. Reaction conditions: $\text{TBA}_4\text{SiW10}$ (0.43 mM), **1h** (0.43 M), H_2O_2 (0.14 M), H_2O (0.63 M), CH_3CN (7 mL), 313 K. The reaction was initiated by addition of **1h** (and 2,6-bis(*tert*-butyl)-*p*-cresol) after pretreatment of $\text{TBA}_4\text{SiW10}$ with H_2O_2 for 1 h at 313 K. ●: Without 2,6-bis(*tert*-butyl)-*p*-cresol; □: with 2,6-bis(*tert*-butyl)-*p*-cresol (2.14 mM) as a radical scavenger.

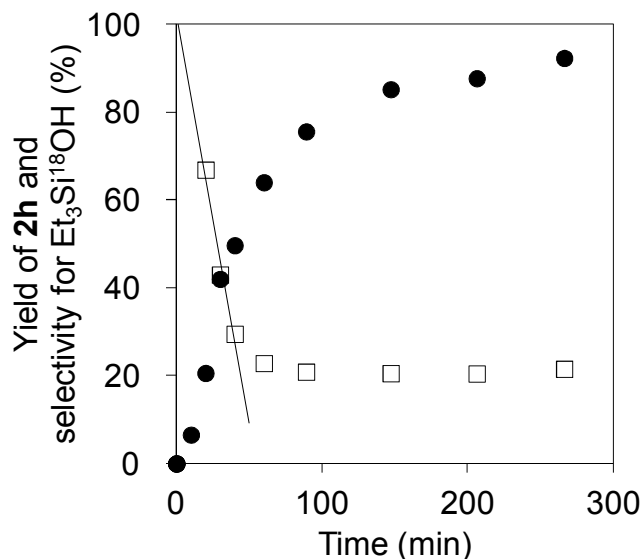
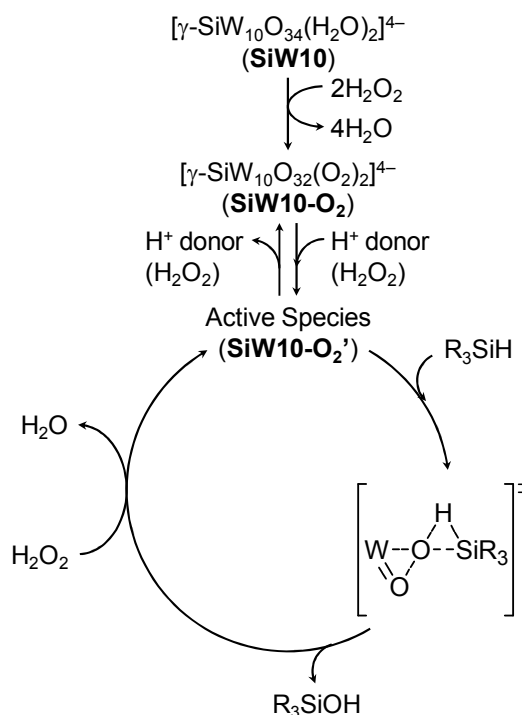


Figure 2-6. Time course of yield of **2h** (●) and selectivity to $\text{Et}_3\text{Si}^{18}\text{OH}$ (□) for oxidation of **1h** with $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$ catalyzed by $\text{TBA}_4\text{SiW10}$. Reaction conditions: $\text{TBA}_4\text{SiW10}$ (1 μmol), **1h** (100 μmol), 24% aqueous $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$ in H_2^{16}O (100 μmol), CH_3CN (0.6 mL).

過酸化水素で $\text{TBA}_4\text{SiW10}$ の前処理を行い、 $\mathbf{1h}$ の酸化反応における速度論を検討した。反応プロファイルを Figure 2-7 に示した。反応速度は触媒、基質、過酸化水素濃度に 1 次の依存性を示した (Figure 2-8)。 (シランの酸化反応においては、オレフィンのエポキシ化反応に確認された基質濃度に対する反応速度の飽和は確認されなかった。) これらの次数依存性は SiW10 によるエポキシ化反応と同様であったことから、次の反応機構を推定した (Scheme 2-3)。 i) SiW10 と過酸化水素とが速やかに反応し、ジペルオキソ種 SiW10-O_2 が生成する。 ii) SiW10-O_2 と過酸化水素が反応し、活性種 $\text{SiW10-O}_2'$ が生成する。 iii) $\text{SiW10-O}_2'$ とシランが反応し、 Si-H 結合への協奏的な酸素挿入による遷移状態を経由して、シラノールが生成する。 iv) 触媒が過酸化水素で再酸化され、 $\text{SiW10-O}_2'$ が生成する。

さらに、 $\mathbf{1h}$ の酸化反応の温度依存性を検討した (Figure 2-9)。アレニウスプロットから、シラン酸化反応の活性化エネルギーは $E_a(\mathbf{1h}) = 91.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ と計算された。この値はシクロオクテンのエポキシ化反応における活性化エネルギー $E_a(\text{cyclooctene}) = 77.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ に比べて大きな値であった。このことはシクロオクテンのエポキシ化反応速度が $\mathbf{1h}$ の酸化反応速度に比べ約 4 倍速かったこと (Figure 2-10)、シランの酸化反応において基質濃度に対する反応速度の飽和が確認されなかったことに一致する。



Scheme 2-3. Proposed mechanism for oxidation of silanes with H_2O_2 catalyzed by $\text{TBA}_4\text{SiW10}$.

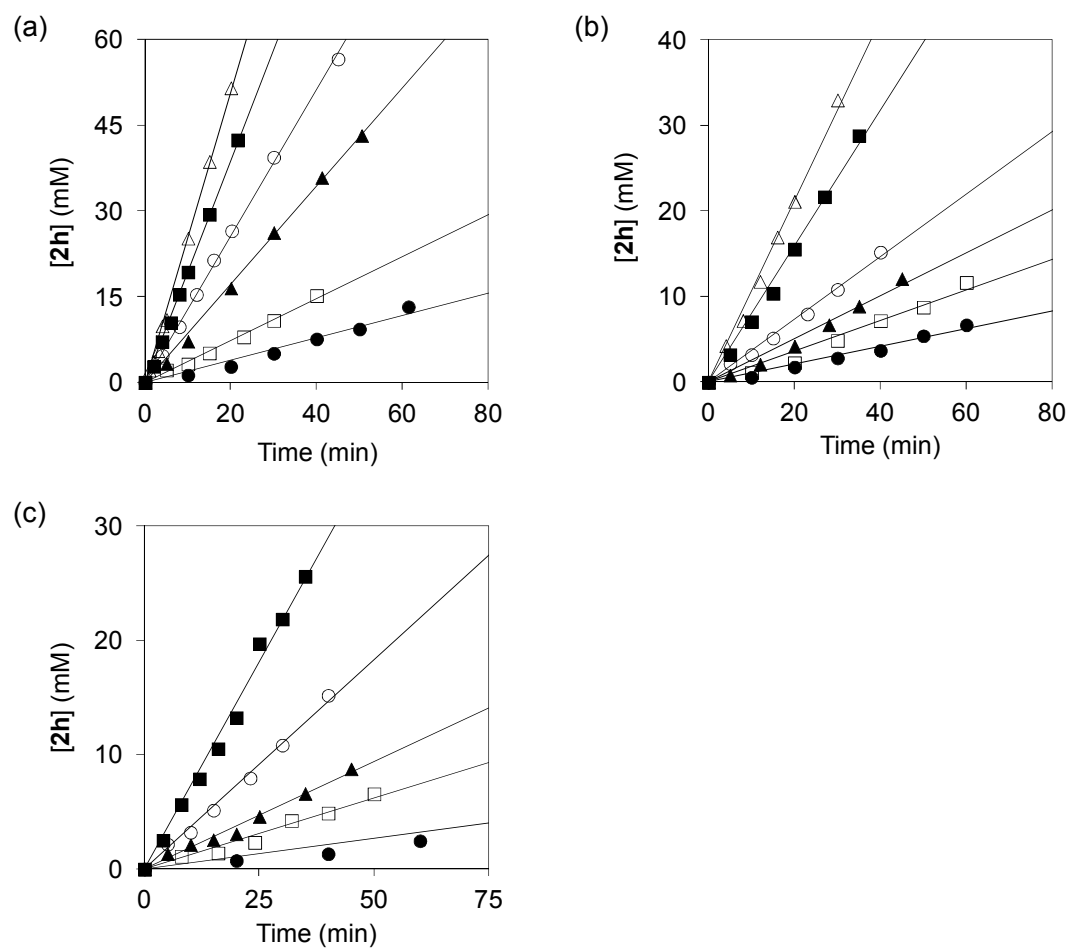


Figure 2-7. Reaction profiles for the oxidation of **1h** with H_2O_2 catalyzed by $\text{TBA}_4\text{SiW}_{10}$. Reaction conditions: (a) $\text{TBA}_4\text{SiW}_{10}$ (0.24–5.7 mM), **1h** (0.14 M), H_2O_2 (0.14 M), H_2O (0.63 M), CH_3CN (7 mL), 313 K; (b) $\text{TBA}_4\text{SiW}_{10}$ (0.43 mM), **1h** (0.04–0.43 M), H_2O_2 (0.14 M), H_2O (0.63 M), CH_3CN (7 mL), 313 K; (c) $\text{TBA}_4\text{SiW}_{10}$ (0.43 mM), **1h** (0.14 M), H_2O_2 (0.04–0.29 M), H_2O (0.63 M), CH_3CN (7 mL), 313 K. The reactions were initiated by addition of **1h** after pretreatment of $\text{TBA}_4\text{SiW}_{10}$ with H_2O_2 for 1 h at 313 K.

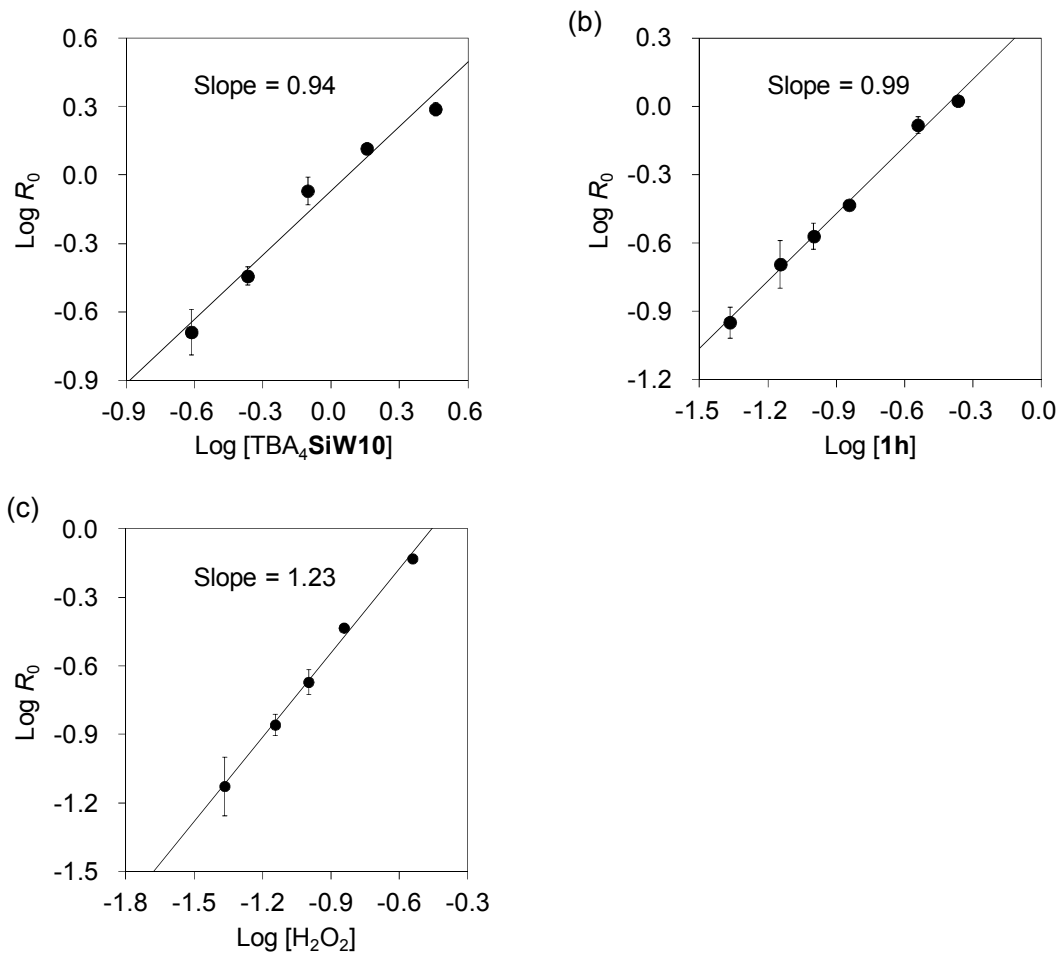


Figure 2-8. Dependence of reaction rates on concentrations of (a) $\text{TBA}_4\text{SiW10}$, (b) **1h**, and (c) H_2O_2 for oxidation of **1h** with H_2O_2 catalyzed by $\text{TBA}_4\text{SiW10}$. Reaction conditions are shown in Figure 2-7.

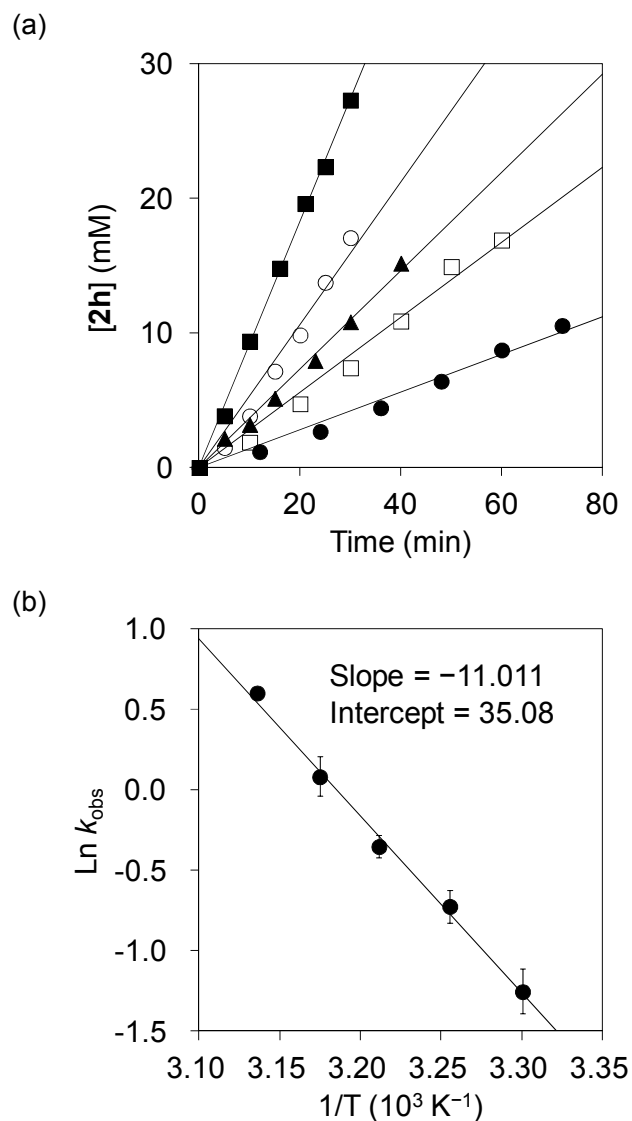


Figure 2-9. (a) Reaction profiles and (b) Arrhenius plots for the oxidation of **1h** with H_2O_2 catalyzed by $\text{TBA}_4\text{SiW10}$. Reaction conditions: $\text{TBA}_4\text{SiW10}$ (0.43 mM), **1h** (0.14 M), H_2O_2 (0.14 M), H_2O (0.63 M), CH_3CN (7 mL), 303–323 K. The reactions were initiated by addition of **1h** after pretreatment of $\text{TBA}_4\text{SiW10}$ with H_2O_2 for 1 h at 313 K.

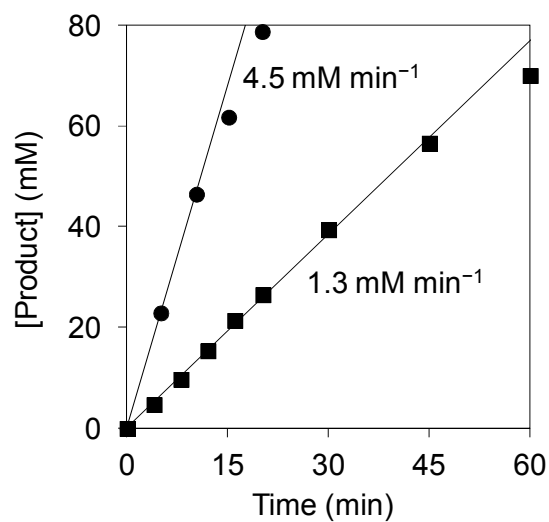


Figure 2-10. Comparison of reaction rates of epoxidation of cyclooctene (●) with that of oxidation of **1h** (■). Reaction conditions: TBA₄SiW10 (1.43 mM), substrate (0.14 M), H₂O₂ (0.14 M), H₂O (0.63 M), CH₃CN (7 mL), 313 K. The reactions were initiated by addition of cyclooctene or **1h** after pretreatment of TBA₄SiW10 with H₂O₂ for 1 h at 313 K.

2.4 結論

種々のポリオキソメタレートが過酸化水素を酸化剤としてシランをシラノールへ酸化することができた。しかし、シラノールへの高い選択性を示した触媒は二欠損 γ -Keggin 型シリコタンゲストレート $\text{TBA}_4\text{SiW}_{10}$ のみであった。このような選択性は $\text{TBA}_4\text{SiW}_{10}$ の適度な酸性質によると推定した。 $\text{TBA}_4\text{SiW}_{10}$ を用いたシランの酸化反応では、アリアル、ヘテロアリアル、アルキル、アルキニル、アルケニル、アルコキシシランを選択的にシランへ酸化できた。アルコキシシランをシラノールへ触媒的に酸化した例は報告されておらず、本研究がアルコキシシラノールの触媒酸化の初の報告例であった。本触媒系の律速段階は SiW_{10} が過酸化水素と反応して生成する活性種 $\text{SiW}_{10}\text{-O}_2'$ とシランとの反応であり、協奏的な遷移状態を経由した $\text{SiW}_{10}\text{-O}_2'$ からシランの Si-H 結合への酸素挿入により反応が進行すると推定した。

有機ケイ素化合物は工業的にはシリコンポリマーやシランカップリング剤として利用されており、シリコンポリマーはジクロロシランの水和反応と縮合反応を同時に進行させる手法で工業的に合成されている。^[36] そのため、モノシランからモノシラノールを選択的に得ることはバルクケミカルという観点では重要ではない。しかし、このような特徴的な選択酸化反応系を開発したこと、ファインな無機合成に利用できるアルコキシシラノールといった不安定な合成中間体を得られたことは学術的に大いに意義があることである。

2.5 参考文献

- [1] a) K. Hirabayashi, Y. Nishihara, A. Mori, T. Hiyama, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7893; b) K. Hirabayashi, J. Kawashima, Y. Nishihara, A. Mori, T. Hiyama, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 299; c) K. Hirabayashi, A. Mori, J. Kawashima, M. Suguro, Y. Nishihara, T. Hiyama, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5342; d) S. Chang, S. H. Yang, P. H. Lee, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4833; e) S. E. Denmark, J. D. Baird, C. S. Regens, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1440; f) S. E. Denmark, J. H.-C. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2978; g) S. E. Denmark, C. S. Regens, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1486.
- [2] a) P. D. Lickiss, *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, *42*, 147; b) R. Murugavel, M. G. Walawalkar, M. Dan, H. W. Roesky, C. N. R. Rao, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 763; c) V. Chandrasekhar, R. Boomishankar, S. Nagendran, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5847.
- [3] a) K.-M. Choi, T. Yokoi, T. Tatsumi, K. Kuroda, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 2485; b) K.-M. Choi, R. Wakabayashi, T. Tatsumi, K. Kuroda, *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *359*, 240; c) K. Kuroda, A. Shimojima, K. Kawahara, R. Wakabayashi, Y. Tamura, Y. Asakura, M. Kitahara, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 211; d) M. Jaumann, E. A. Rebrov, V. V. Kazakova,

- A. M. Muzafarov, W. A. Goedel, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 1014.
- [4] a) E. G. Rochow, W. F. Gilliam, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 798; b) R. O. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1707; c) L. J. Tyler, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 770; d) G. I. Harris, *J. Chem. Soc.* **1963**, 5978.
- [5] a) P. D. Lickiss, R. Lucas, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *521*, 229; b) K. Valliant-Saunders, E. Gunn, G. R. Shelton, D. A. Hrovat, W. T. Borden, J. M. Mayer, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5212; c) L. Spialter, L. Pazdernik, S. Bernstein, W. A. Swansiger, G. R. Buell, M. E. Freeburger, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5682; d) W. Adam, R. Mello, R. Curci, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 890; e) M. Cavicchioli, V. Montanari, G. Resnati, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 6329; f) L. H. Sommer, L. A. Ulland, G. A. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3469.
- [6] a) S. M. Sieburth, W. Mu, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7584; b) K. Hirabayashi, A. Mori, T. Hiyama, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 461.
- [7] a) E. A. Ison, R. A. Corbin, M. M. Abu-Omar, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11938; b) R. A. Corbin, E. A. Ison, M. M. Abu-Omar, *Dalton Trans.* **2009**, 2850.
- [8] a) M. Lee, S. Ko, S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12011; b) K. Mori, M. Tano, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1536; c) E. Choi, C. Lee, Y. Na, S. Chang, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2369; d) T. Y. Lee, L. Dang, Z. Zhou, C. H. Yeung, Z. Lin, C. P. Lau, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5675; e) D. V. Gutsulyak, S. F. Vyboishchikov, G. I. Nikonov, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5950.
- [9] a) T. Mitsudome, A. Noujima, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem. Commun.* **2009**, 5302; b) N. Asao, Y. Ishikawa, N. Hatakeyama, Menggenbateer, Y. Yamamoto, M. Chen, W. Zhang, A. Inoue, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10093; c) J. John, E. Gravel, A. Hagège, H. Li, T. Gacoin, E. Doris, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7533.
- [10] a) T. Mitsudome, S. Arita, H. Mori, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7938; b) Y. Kikukawa, Y. Kuroda, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2434.
- [11] Y. Lee, D. Seomoon, S. Kim, H. Han, S. Chang, P. H. Lee, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1741.
- [12] B. P. S. Chauhan, A. Sarkar, M. Chauhan, A. Roka, *Appl. Organomet. Chem.* **2009**, *23*, 385.
- [13] a) L. H. Sommer, J. E. Lyons, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7061; b) K. Shimizu, T. Kubo, A. Satsuma, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 2226; c) M. Jeon, J. Han, J. Park, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 521.
- [14] U. Schubert, C. Lorenz, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1258.
- [15] A. Krüger, M. Albrecht, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 652.
- [16] Y. Okada, M. Oba, A. Arai, K. Tanaka, K. Nishiyama, W. Ando, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*,

- [17] a) W. Adam, H. Garcia, C. M. Mitchell, C. R. Saha-Möller, O. Weichold, *Chem. Commun.* **1998**, 2609; b) W. Adam, C. M. Mitchell, C. R. Saha-Möller, O. Weichold, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2097; c) W. Adam, A. Corma, H. García, O. Weichold, *J. Catal.* **2000**, *196*, 339; d) W. Adam, C. R. Saha-Möller, O. Weichold, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2897; e) H. Tan, A. Yoshikawa, M. S. Gordon, J. H. Espenson, *Organometallics* **1999**, *18*, 4753; f) S. Zhao, Y. Jia, Y.-F. Song, *Appl. Catal. A* **2013**, *453*, 188; g) R. Ishimoto, K. Kamata, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4662; h) K. Kamata, K. Yonehara, Y. Sumida, K. Hirata, S. Nojima, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12062.
- [18] a) Y. Ishii, T. Yoshida, K. Yamawaki, M. Ogawa, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5549; b) C. Venturello, R. D'Aloisio, J. C. J. Bart, M. Ricci, *J. Mol. Catal.* **1985**, *32*, 107; c) D. C. Duncan, R. C. Chambers, E. Hecht, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 681; d) K. Kamata, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4728; e) K. Kamata, S. Kuzuya, K. Uehara, S. Yamaguchi, N. Mizuno, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3768; f) J.-M. Brégeault, M. Vennat, L. Salles, J.-Y. Piquemal, Y. Mahha, E. Briot, P. C. Bakala, A. Atlamsani, R. Thouvenot, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *250*, 177; g) K. Kamata, T. Hirano, S. Kuzuya, N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6997; h) K. Kamata, T. Hirano, N. Mizuno, *Chem. Commun.* **2009**, 3958; i) K. Kamata, T. Hirano, R. Ishimoto, N. Mizuno, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5509; j) K. Kamata, R. Ishimoto, T. Hirano, S. Kuzuya, K. Uehara, N. Mizuno, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2471.
- [19] a) K. Kamata, K. Yonehara, Y. Sumida, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, *Science* **2003**, *300*, 964; b) K. Kamata, Y. Nakagawa, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *J. Catal.* **2004**, *224*, 224; c) K. Kamata, M. Kotani, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 639; d) D. G. Musaev, K. Morokuma, Y. V. Geletii, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7702; e) R. Prabhakar, K. Morokuma, C. L. Hill, D. G. Musaev, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5703; f) A. Sartorel, M. Carraro, A. Bagno, G. Scorrano, M. Bonchio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3255; g) M. Carraro, L. Sandei, A. Sartorel, G. Scorrano, M. Bonchio, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3671; h) T. D. Phan, M. A. Kinch, J. E. Barker, T. Ren, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 397; i) A. Yoshida, M. Yoshimura, K. Uehara, S. Hikichi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1956; j) R. Ishimoto, K. Kamata, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8900.
- [20] a) R. Neumann, M. Gara, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5066; b) M. Bösing, A. Nöh, I. Loose, B. Krebs, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7252; c) M. D. Ritorto, T. M. Anderson, W. A. Neiwert, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 44; d) N. Mizuno, C. Nozaki, I. Kiyoto, M. Misono, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9267; e) Y. Nakagawa, K. Kamata, M. Kotani, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5136; f) K. Kamata, K.

- Yonehara, Y. Nakagawa, K. Uehara, N. Mizuno, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 478; g) K. Kamata, K. Sugahara, K. Yonehara, R. Ishimoto, N. Mizuno, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 7549; h) K. Kamata, T. Yamaura, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7275.
- [21] S. E. Denmark, J. M. Kallemeyn, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3483.
- [22] K. Hirabayashi, J. Kawashima, Y. Nishihara, A. Mori, T. Hiyama, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 299.
- [23] C. D. Zyskowski, V. O. Kennedy, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, *4*, 649.
- [24] J. A. Cella, J. C. Carpenter, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, 23.
- [25] V. V. Kazakova, O. B. Gorbatshevich, S. A. Skvortsova, N. V. Demchenko, A. M. Muzafarov, *Russ. Chem. Bull.* **2005**, *54*, 1350.
- [26] a) K. Kamata, K. Yonehara, Y. Sumida, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, *Science* **2003**, *300*, 964; b) 葛谷慎次郎, 平成 19 年度修士論文.
- [27] M. Fujita, T. Hiyama, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5405.
- [28] S.-S. Hu, W. P. Weber, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *369*, 155.
- [29] M. E. Havill, I. Joffe, H. W. Post, *J. Org. Chem.* **1948**, *13*, 280.
- [30] a) F. K. Cartledge, *Organometallics*, **1983**, *2*, 425; b) V. G. Kessler, H. Kriegsmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *342*, 53; c) R. Tacke, B. Becker, H. Lange, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *388*, 57; d) NIST Chemistry webbook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [31] L. Spialter, W. A. Swansiger, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2187.
- [32] T. Matsuo, J. M. Mayer, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2150.
- [33] a) L. Kaplan, K. E. Wilzbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1297; b) C. Brynko, G. E. Dunn, H. Gilman, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4909.
- [34] L. Spialter, W. A. Swansiger, L. Pazdernik, M. E. Freeburger, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *27*, C25.
- [35] L. Spialter, L. Pazdernik, S. Bernstein, W. A. Swansiger, G. R. Buell, M. E. Freeburger, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5682.
- [36] a) L. Rösch, P. John, R. Reitmeier in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th ed, Vol. 32 (Eds.: G. Bellussi, M. Bohnet, J. Bus, K. Drauz, H. Greim, K.-P. Jäckel, U. Karst, A. Kleemann, G. Kreysa, T. Laird, W. Meier, E. Ottow, M. Röper, J. Scholtz, K. Sundmacher, R. Ulber, U. Wietelmann), Wiley-VCH, Weinheim, **2011**, pp. 637–674; b) H.-H. Moretto, M. Schulze, G. Wagner in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th ed, Vol. 32 (Eds.: G. Bellussi, M. Bohnet, J. Bus, K. Drauz, H. Greim, K.-P. Jäckel, U. Karst, A. Kleemann, G. Kreysa, T. Laird, W. Meier, E. Ottow, M. Röper, J. Scholtz, K. Sundmacher, R. Ulber, U. Wietelmann), Wiley-VCH, Weinheim, **2011**, pp. 675–712.

第3章 新規四核ペルオキシタングステート による高効率酸化反応

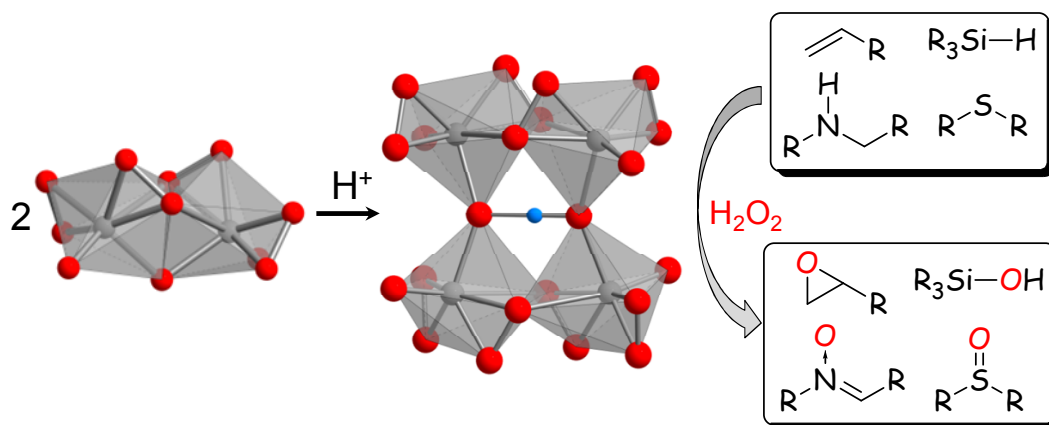
3.1 序

エポキシドは樹脂や塗料, 界面活性剤, 種々の有機化合物の合成原料として重要な化合物である.^[1] 過酸化水素は活性酸素量が高く, 副生物が水のみであるため, 過酸化水素を用いたアルケンのエポキシ化反応に対して, チタン,^[2] バナジウム,^[3] 鉄,^[4] マンガン,^[5] タングステン,^[6] レニウム,^[7] 白金^[8]を用いた遷移金属触媒が数多く報告されている. その中でもタングステン系触媒は, 高い触媒活性を示し, 過酸化水素を分解しにくいことから, 広く研究されている.

添加剤は触媒の活性や選択性を向上させることができるため, 過酸化水素を用いたアルケンのエポキシ化反応においても添加剤の効果が研究されている. アミンや酸といった添加剤がチタン, モリブデン, ルテニウム, 鉄, マンガン, タングステン触媒を用いたエポキシ化反応に対して有効であることが報告されている. d^0 -金属であるチタンやモリブデン触媒に関しては, アルキルペルオキシドや酸が金属アルキルペルオキシドや金属ヒドロペルオキシドといった活性種の生成に重要であることが分光学的手法や量子化学計算によって示されている.^[9,10] タングステン触媒に関しても酸の添加や溶媒の酸性度の上昇により反応速度が向上することが知られているが, 酸の作用を含む詳細な反応機構は未だに明らかになっていない.^[6a,6c,11]

ポリオキソメタレートは原子・分子レベルで構造を制御し, 触媒活性を向上させることができる. 二欠損型シリコタングステート **SiW10** は 10 個のタングステンの内, 2 個を選択的にプロトン化することにより, 過酸化水素を酸化剤としたアルケンのエポキシ化反応やスルフィドのスルホキシド化反応に高い活性を示す.^[11a,12] しかし, 活性点となっているタングステンは 2 個であり, タングステンの有効利用が望まれる. すべてのタングステンが活性点として機能する二核ペルオキソタングステート $[\{WO(O_2)_2\}_2(\mu-O)]^{2-}$ (**W2**) の酸化反応に対する触媒活性は低いが,^[13] 高原子価のヘテロ原子の導入によりタングステンの Lewis 酸性を増大させることで, 大幅に酸化活性が向上した二核及び四核ペルオキソタングステート $[L^1L^2XO_4\{WO(O_2)_2\}_2]^{n-}$ ($L^1L^2X = Ph_2Si, (HO)OP, (HO)OAs, O_2S$), $[XO_4\{WO(O_2)_2\}_4]^{3-}$ ($X = P, As$) となる.^[14]

そこで本章では, **W2** のタングステンの Lewis 酸性増大による **W2** の活性化を狙い, **W2** へのプロトンや Lewis 酸の添加を検討した. **W2** に酸を添加することで, 過酸化水素を酸化剤としたアルケンのエポキシ化反応に対する触媒活性が飛躍的に向上することを見出した. 活性種の単離を行い, $[H\{W_2O_2(O_2)_4(\mu-O)\}_2]^{3-}$ (**W4**) であることを明らかとした (Scheme 3-1). **W4** はアルケンのエポキシ化反応, スルフィドのスルホキシド化反応, アミンの酸化反応, シランのシラノールへの酸化反応といった広範な酸化反応に適用可能であった. さらに, **W4** のプロトンの役割を結晶構造や量子化学計算を用いて考察し, 反応機構を詳細に検討した.



Scheme 3-1. Highly efficient oxidation of alkenes, sulfides, amines, and a silane with H_2O_2 catalyzed by **W4**.

3.2 実験手法

3.2.1 試薬

タングステン酸は和光純薬, TPAOH (1M in H₂O) は Aldrich から購入した. 各種金属塩は TCI もしくは Aldrich から購入した. 過塩素酸 (70%水溶液) および硝酸 (70%) は関東化学から購入した. H₂¹⁷O (¹⁷O, 20.2%; ¹⁸O, 67.2%) は ISOTEC から購入した.

3.2.2 分析

• NMR

¹⁷O NMR は JMN-EX-270 FT-NMR を用いて測定した. ¹⁷O NMR (36.45 MHz) では D₂O を外部標準物質として用いた. 測定条件は次のとおりである.

¹⁷O NMR: 共鳴周波数 (36.45 MHz), パルス幅 (23.0 μs), 取り込み時間 (0.034 s), 待ち時間 (0.005 s), 観測幅 (60240.90 Hz), 積算回数 (10000), ポイント数 (1024).

• CSI-MS

CSI-MS スペクトルは JMS-T100LC spectrometer を用いて測定した. 測定条件: オリフィス電圧 (85 V), 試料導入流量 (0.05 ML min⁻¹), スプレー温度 (263 K).

• 単結晶 X 線構造解析

X 線源としてグラファイトで単色化した Mo K α 線 ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) を用い, 検出器は Rigaku AFC-10 Saturn 724 CCD area detector を使用した. 回折データは CrystalClear^[15] を用いて 153 K で収集した. 指数付け, 規格化, ローレンツ補正, 偏光補正, 吸収補正などのデータ処理は HKL2000^[16] で行った. 構造解析は CrystalStructure^[17] および WinGX 1.70.01^[18] を用いて, SHELXS-97 (direct method) および SHELXL-97 を用いて行った.^[19] W, O 原子は異方性温度因子を用いて, C, N 原子は等方性温度因子を用いて精密化を行った. TPA₂W₂ の結晶学的データは Table 3-1 に, TPA₃W₄ の結晶学的データと結合長および結合角はそれぞれ Tables 3-3 and 3-4 に示した.

• 元素分析

C, H, N の元素分析は東京大学理学部化学科有機元素分析室に依頼した. W の元素分析は島津製 ICPS-8100 を用いた. プラズマガス, キャリアガスにはアルゴンを用いた.

• HPLC

HPLC は Agilent 製の Agilent 1100 シリーズ LC を用い, CAPCELL PAK MG C₁₈ 逆相カラム (5 μm × 3 mm × 250 mm, Shiseido Fine Chemicals) を用いた.

- **Raman**

JASCO NRS-1000 Raman を用いて測定した。照射光は 532 nm, 2 mA の YAG レーザー光を 10 分の 1 にして測定した。測定波数 200–1400 cm^{-1} , 積算回数 2, 露光時間 30 秒, 対物レンズ 20 倍。

3.2.3 合成

- **TPA₂W₂ の合成**

crude 1 の合成

既報に従い **W2** の TPA 塩の合成を行った。^[13] タングステン酸 (6g, 24 mmol) を 20%過酸化水素水 (200 mmol, 30 mL) に加え, 323 K で 1 時間攪拌した。室温まで冷却し, 溶け残りをひだ折りろ過した。溶液に TPACl (12 mmol, 2.66 g) を加え, 室温で 30 分間攪拌した。析出した沈殿をろ過し (Kiryama 5C), 冷水 (20 mL) とジエチルエーテル (100 mL) で洗浄し, 白色粉末 (**crude 1**; 2.50 g, 収率 22%) を得た。

crude 2 の合成

既報を改良して **W2** の TPA 塩の合成を行った。タンングステン酸 (2 mmol, 500 mg) を 30%過酸化水素水 (20 mmol, 2 mL) に加え, 303 K で 1 時間攪拌した。反応溶液に TPAOH 水溶液 (2 mmol, 2 mL) を加え, 5 分間攪拌した。溶け残りをろ過し, ロータリーエバポレーターで溶媒を除去後, 1 時間真空乾燥して淡黄色粉末 (**crude 2**; 493.7 mg, 収率 53.8%) を得た。

crude 3 の合成

タンングステン酸 (4 mmol, 1 g) を 30%過酸化水素水 (40 mmol, 4 mL) に加え, 305 K で 90 分間攪拌した。TPAOH 水溶液 (4 mmol, 4 mL) を加え, 5 分間攪拌した。溶け残りをろ過し, ロータリーエバポレーター (水浴温度 307 K) を用いて反応溶液を 2 mL まで濃縮した。濃縮した反応溶液をジエチルエーテル/2-プロパノール混合溶液 (80/20 mL) に滴下した。ろ過により沈殿を回収し, ジエチルエーテル (50 mL) で洗浄後, 吸引乾燥して淡黄色粉末 (**crude 3**; 1.35 g, 収率 74%) を得た。

TPA₂W₂ の合成

crude 3 (50 mg) をアセトニトリル (0.8 mL) に溶解し, 293 K でジエチルエーテルを蒸気拡散することで無色板状結晶 (27 mg, 収率 54%) を得た。

¹⁸³W NMR (11.20 MHz, CD₃CN, 253 K, Na₂WO₄): $\delta = -588.6$ ($\Delta\nu_{1/2} = 42.1$ Hz).

¹⁷O NMR (36.45 MHz, CD₃CN, 253 K, H₂O): $\delta = 647$ (2O), 243 (1O).

IR (KCl): 1008, 968, 960, 902, 848, 833, 759, 648, 630, 614, 571, 533, 532 cm^{-1} .

Positive ion MS (CSI, CH₃CN): m/z : 1102 [TPA₃{W₂O₂(O₂)₄(μ -O)}]⁺.

Elemental analysis calcd (%) for C₂₄H₅₆N₂O₁₁W₂ (TPA₂{WO(O₂)₂}₂(μ -O))]: C, 31.46; H, 6.16; N, 3.06; W, 40.12; Found: C, 30.83; H, 6.12; N, 3.20; W, 39.60.

単結晶 X 線構造解析で明らかとしたアニオン構造は Figure 3-2 に示した。

• TPA₃W₄ の合成

TPA₂W₂ (53 mg, 58 μmol) と硝酸 (70%, 100 μmol) を 30%過酸化水素水/アセトニトリル混合溶媒 (0.05/0.5 mL) に溶解した. ジエチルエーテル (0.5 mL) を混合し, さらに 277 K でジエチルエーテルを蒸気拡散することで無色方形結晶 (33 mg, 収率 69%) を得た.

¹⁸³W NMR (11.20 MHz, CD₃CN, 253 K, Na₂WO₄): δ = -565.6 (Δ*v*_{1/2} = 1.6 Hz).

¹⁷O NMR (36.45 MHz, CD₃CN, 253 K, H₂O): δ = 692 (2.6O), 105 (1O).

¹H NMR (270 MHz, CD₃CN, 253 K, H₂O): δ = 15.80 (s, 0.6H), 3.08–3.01 (m, 24H), 1.69–1.55 (m, 24H), 0.91 (t, *J* = 7.3 Hz, 36H).

IR (KCl): 1038, 981, 967, 844, 755, 707, 670, 642, 585, 573, 511, 377 cm⁻¹.

Raman: 1136, 1105, 1036, 973, 859, 580, 526, 309 cm⁻¹.

Elemental analysis calcd (%) for C₃₆H₈₅N₃O₂₂W₄ (TPA₃[H{W₂O₂(O₂)₄(μ-O)}₂]): C 26.25, H 5.20, N 2.55, W 44.64; found: C 26.01, H 5.31, N 2.53, W 44.45.

• TPAWOCl(O₂)₂(H₂O) の合成

H₂WO₄ (7 g, 28 mmol) を 15%過酸化水素水 (37 mL, 168 mmol) に加え, 305 K で 30 分間攪拌した. ろ過により溶け残りを分離し, ろ液に 12 M HCl (6.7 mL, 80 mmol) を加えた. 273 K で 10 分間攪拌後, TPACl (626.5 mg, 120 mmol) を一度に加えた. 273 K で 10 分間攪拌後, ろ過により沈殿を回収した. 水及びジエチルエーテルで洗浄し, 真空乾燥を 1 時間行い, 淡黄色粉末 (6.6 g, 収率 73%) を得た. 粗生成物 (2.0 g) をアセトニトリル (4 mL) に溶解し, 277 K でジエチルエーテルを蒸気拡散することで無色の結晶 (1.78 g, 収率 88%) を得た.

¹⁸³W NMR (11.20 MHz, CD₃CN, 298K, Na₂WO₄): δ = -407 (Δ*v*_{1/2} = 4 Hz).

¹⁷O NMR (36.45 MHz, CD₃CN, 298 K, D₂O): δ = -696 (Δ*v*_{1/2} = 18 Hz).

IR (KCl): 1174, 1039, 975, 875, 851, 837, 755, 643, 554, 336, 323 cm⁻¹.

Raman: 1146, 1133, 1046, 985, 944, 930, 881, 860, 783, 762, 648, 621, 563, 378, 319 cm⁻¹.

Positive ion MS (CSI, CH₃CN): *m/z*: 672 [TPA₂WOCl(O₂)₂]⁺.

UV-vis (CH₃CN): λ_{max} (ε) 269 nm (1270 (mol of W)⁻¹ dm³ cm⁻¹).

Elemental analysis calcd (%) for C₁₂H₃₀Cl₁N₁O₆W₁ (TPA[WOCl(O₂)₂(H₂O)]): C 28.62, H 6.00, N 2.78, Cl 7.04, W 36.50; found: C 28.54, H 6.10, N 2.79, Cl 7.17, W 36.74.

• TPAWOCl(O₂)₂(H₂O) を原料とした TPA₃W₄ の合成

TPAWOCl(O₂)₂(H₂O) (0.5 g, 1 mmol) をアセトニトリル/30%過酸化水素水 (5.0/0.5 mL) 混合溶液に溶解し, AgNO₃ (0.17 g, 1 mmol) を加えて 273 K で 15 分間攪拌した. 析出した AgCl をろ過により除いた後, 反応溶液 (1.1 mL) にジエチルエーテル (2.2 mL) を加えた. ジエチルエーテルを 277 K で蒸気拡散することで無色方形結晶 (0.36 g, 収率 87%) を得た.

IR, Raman, 元素分析, NMR (¹⁷O 及び ¹⁸³W), 及び X 線結晶構造解析は TPA₂W₂ より合成したものと一致した.

3.2.4 反応

• 触媒的酸化反応

溶媒, 基質, 酸化剤及びスターラーバーをガラス製反応管 (30 mL) へ加えた. 恒温槽で加熱した後, 触媒の添加により反応を開始した. 反応の進行は GC により定期的に測定した. スルフィドの酸化反応においては, GC による測定の前に $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ によって氷浴中で過酸化水素を分解した.^[20] すべての生成物は既知の化合物であり, 保持時間, マスペクトル, 及び NMR によって同定した.

• ラージスケールの反応

アセトニトリル (24 mL), シクロオクテン (20 mmol, 2.6 mL), 60%過酸化水素水 (20 mmol, 0.88 mL) をガラス製反応管へ加えた. 323 K で予熱後, $\text{TPA}_3\text{W4}$ (10 μmol) の添加により反応を開始した. 24 時間後の 1,2-エポキシシクロオクテンの GC 収率は 88%であった. 残存した過酸化水素を $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ で分解した. ロータリーエバポレーターで濃縮後, ジエチルエーテル (100 mL) を加えた. 硫酸マグネシウムを加えて乾燥し, ろ過により固体を除いた. ろ液を濃縮することで 1,2-エポキシシクロオクテン (2.19 g, 純度 $\geq 99\%$, 収率 86%) を得た.

• 反応速度測定

15 mL のガラス製反応容器を用いて $\text{TPA}_3\text{W4}$ を触媒とした過酸化水素によるシクロオクテンの酸化反応の速度論を検討した. 過酸化水素濃度依存性の検討においては 78%過酸化水素水と水を用いることで水の濃度を一定にして測定した. 反応の進行は GC により定期的に測定した. GC 測定の前に残存した過酸化水素を $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ で分解した. 反応速度 (R_0) はシクロオクテン及び過酸化水素の転化率が 10%以下の反応プロファイルから決定した.

• 量論酸化反応

$\text{TPA}_3\text{W4}$ によるトリフェニルホスフィンの量論酸化反応は 15 mL のガラス製反応容器を用いて行った. アセトニトリル (6 mL), トリフェニルホスフィン (1 mmol), ナフタレン (内部標準物質), スターラーバーを反応容器に入れ, 305 K に加熱した. $\text{TPA}_3\text{W4}$ (20 μmol) を加えて反応を開始した. トリフェニルホスフィンオキシドの収率は LC により定量した. $\text{TPA}_3\text{W4}$ によるシクロオクテンの量論酸化反応は 15 mL のガラス製反応容器を用いて行った. アセトニトリル (2 mL), シクロオクテン (1 mmol), ナフタレン (内部標準物質), スターラーバーを反応容器に入れ, 293 K に冷却した. $\text{TPA}_3\text{W4}$ (20 μmol) を加えることで反応を開始した. 1,2-エポキシシクロオクテンの収率は GC により定量した.

• チアンスレン-5-オキシドの酸化反応

アセトニトリル (5 mL), チアンスレン-5-オキシド (SSO; 200 μmol), 94%過酸化水素水 (50 μmol), ナフタレン (内部標準物質), スターラーバーを反応容器に入れ, 273 K に冷却した.

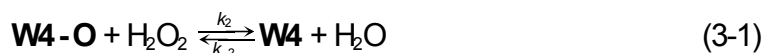
TPA₃W4 (2.5 μmol) の添加により反応を開始した. 反応生成物 (SOSO = チアンスレン-5,10-ジオキシド, SSO₂ = チアンスレン-5,5-ジオキシド, SOSO₂ = チアンスレン-5,5,10-トリオキシド) は HPLC により定量した. (展開液, CH₃OH/CH₃CN/H₂O = 60:15:25; 流量 0.4 mL min⁻¹, カラム温度 303 K, 観測波長 λ = 254 nm) 反応条件は SOSO₂ への過剰酸化を少なくし, 酸化剤の電子的性質を測定できるように決定した. X_{SO} は既報に従い, 次の式で算出した.^[21] X_{SO} = (求核的酸化反応/全酸化反応) = (SSO₂ + SOSO₂)/(SSO₂ + SOSO + 2SOSO₂).

3.2.5 量子化学計算

量子化学計算は B3LYP レベルで行い,^[22] H, C, O, Si, P, Si に対しては 6-31+G(d,p) の基底関数を用い, W, As, Se に対しては Hay と Wadt が提案した LanL2DZ の基底関数を用いた.^[23] 反応ステップの計算は UFF (universal force field) 半径を用いた CPCM により溶媒効果を含めて行った.^[24] エチレンをモデル基質として遷移状態を計算した. すべての計算において, 対称性の制限は設けなかった. すべての計算は Gaussian 09 プログラムパッケージを用いて行った.^[25]

3.2.6 速度式の導出

W4 がアルケンと反応し, 対応するエポキシドと酸化後の触媒 (W4-O) が生成する (eq 3-22). W4-O と過酸化水素が反応することで W4 は速やかに再生される (eq 3-1).



W4 は水と反応し, 不活性種 W4' を生成する (eq 3-21). また, W4 は 2 分子の W2 とプロトンに分解する (eq 3-2).



W2 は過酸化水素と反応し, W2' を生成する (eq 3-3).



タングステン種及びプロトンのマスバランス (eqs 3-4 and 3-5), K₁-K₃ の平衡 (eqs 3-6-3-8), [W4-O] の定常状態近似 (eq 3-9) より, eq 3-10 の三次方程式が得られた.

$$[\mathbf{W4}]_0 = [\mathbf{W4}] + [\mathbf{W4}'] + [\mathbf{W4-O}] + \frac{1}{2}[\mathbf{W2}] + \frac{1}{2}[\mathbf{W2}'] \quad (3-4)$$

$$[\text{H}^+] = \frac{1}{2}[\mathbf{W2}] + \frac{1}{2}[\mathbf{W2}'] \quad (3-5)$$

$$K_1 = \frac{[\mathbf{W4}']}{[\mathbf{W4}][\text{H}_2\text{O}]} \quad (3-6)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{W2}]^2}{[\text{W4}]} \quad (3-7)$$

$$K_3 = \frac{[\text{W2}^*][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{W2}][\text{H}_2\text{O}_2]} \quad (3-8)$$

$$\frac{d}{dt}[\text{W4} - \text{O}] = k_1[\text{W4}][\text{alkene}] + k_2[\text{W4}][\text{H}_2\text{O}] - k_2[\text{W4} - \text{O}][\text{H}_2\text{O}_2] = 0 \quad (3-9)$$

$$\frac{A}{2K_2} (1 + K_1[\text{H}_2\text{O}] + B) [\text{W2}]^3 + \frac{A}{2} [\text{W2}] - [\text{W4}]_0 = 0 \quad (3-10)$$

$$\left(A = 1 + \frac{K_3[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]}, B = \frac{k_1[\text{alkene}] + k_{-2}[\text{H}_2\text{O}]}{k_2[\text{H}_2\text{O}_2]} \right)$$

eq 3-10 は実数解を 1 つ持ち, $[\text{W2}]$ は eq 3-11 で表わされる.

$$[\text{W2}] = \sqrt[3]{\frac{K_2[\text{W4}]_0}{A(1 + K_1[\text{H}_2\text{O}] + B)} + \sqrt{\left\{ \frac{K_2[\text{W4}]_0}{A(1 + K_1[\text{H}_2\text{O}] + B)} \right\}^2 + \left\{ \frac{K_2}{3(1 + K_1[\text{H}_2\text{O}] + B)} \right\}^3}} + \sqrt[3]{\frac{K_2[\text{W4}]_0}{A(1 + K_1[\text{H}_2\text{O}] + B)} - \sqrt{\left\{ \frac{K_2[\text{W4}]_0}{A(1 + K_1[\text{H}_2\text{O}] + B)} \right\}^2 + \left\{ \frac{K_2}{3(1 + K_1[\text{H}_2\text{O}] + B)} \right\}^3}} \quad (3-11)$$

したがって, $[\text{W4}]$ と反応速度はそれぞれ eqs 3-12 and 3-13 で表わされる.

$$[\text{W4}] = \frac{A}{2K_2} [\text{W2}]^3$$

$$= \frac{1}{2} \left\{ \sqrt[3]{\frac{[\text{W4}]_0}{1 + K_1[\text{H}_2\text{O}] + B} + \frac{1}{1 + K_1[\text{H}_2\text{O}] + B} \sqrt{[\text{W4}]_0^2 + \frac{A^2 K_2}{27(1 + K_1[\text{H}_2\text{O}] + B)}}} + \sqrt[3]{\frac{[\text{W4}]_0}{1 + K_1[\text{H}_2\text{O}] + B} - \frac{1}{1 + K_1[\text{H}_2\text{O}] + B} \sqrt{[\text{W4}]_0^2 + \frac{A^2 K_2}{27(1 + K_1[\text{H}_2\text{O}] + B)}}} \right\}^3 \quad (3-12)$$

$$R_0 = \frac{d[\text{epoxide}]}{dt} = k_1[\text{alkene}][\text{W4}]$$

$$= \frac{k_1[\text{alkene}]}{2} \left\{ \sqrt[3]{\frac{[\text{W4}]_0}{1 + K_1[\text{H}_2\text{O}] + B} + \frac{1}{1 + K_1[\text{H}_2\text{O}] + B} \sqrt{[\text{W4}]_0^2 + \frac{A^2 K_2}{27(1 + K_1[\text{H}_2\text{O}] + B)}}} + \sqrt[3]{\frac{[\text{W4}]_0}{1 + K_1[\text{H}_2\text{O}] + B} - \frac{1}{1 + K_1[\text{H}_2\text{O}] + B} \sqrt{[\text{W4}]_0^2 + \frac{A^2 K_2}{27(1 + K_1[\text{H}_2\text{O}] + B)}}} \right\}^3 \quad (3-13)$$

$k_1, k_2, k_{-2}, K_1, K_2, K_3$ がそれぞれ $5.9 \times 10 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}, 6 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}, 2 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}, 2.3 \text{ M}^{-1}, < 1.0 \times 10^{-11} \text{ M}^2, 5.0$ であるとき, Figures 3-21 and 3-22 の実験データは eq 3-13 を用いて再

現した. これらの結果を踏まえると, $[\mathbf{W4}]_0^2$ と $1+K_1[\text{H}_2\text{O}]$ はそれぞれ $\frac{A^2K_2}{27(1+K_1[\text{H}_2\text{O}]+B)}$, B よりもかなり大きい. 即ち, $[\mathbf{W4}]_0^2 + \frac{A^2K_2}{27(1+K_1[\text{H}_2\text{O}]+B)} \approx [\mathbf{W4}]_0^2$, $1+K_1[\text{H}_2\text{O}]+B \approx 1+K_1[\text{H}_2\text{O}]$ と近似でき, 反応速度 R_0 は eq 3-14 で近似される.

$$\begin{aligned}
 R_0 &= \frac{k_1[\text{alkene}]}{2} \left\{ \sqrt[3]{\frac{[\mathbf{W4}]_0}{1+K_1[\text{H}_2\text{O}]} + \frac{1}{1+K_1[\text{H}_2\text{O}]} \sqrt{[\mathbf{W4}]_0^2}} \right. \\
 &\quad \left. + \sqrt[3]{\frac{[\mathbf{W4}]_0}{1+K_1[\text{H}_2\text{O}]} - \frac{1}{1+K_1[\text{H}_2\text{O}]} \sqrt{[\mathbf{W4}]_0^2}} \right\}^3 \\
 &= \frac{k_1[\text{alkene}][\mathbf{W4}]_0}{1+K_1[\text{H}_2\text{O}]} \tag{3-14}
 \end{aligned}$$

eq 3-14 の両辺の逆数をとることで eq 3-15 が得られた.

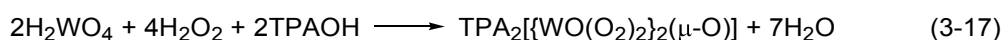
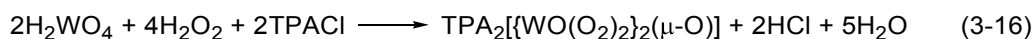
$$\frac{1}{R_0} = \frac{K_1}{k_1[\text{alkene}][\mathbf{W4}]_0} [\text{H}_2\text{O}] + \frac{1}{k_1[\text{alkene}][\mathbf{W4}]_0} \tag{3-15}$$

$1/R_0$ を水の濃度に対してプロットすることで Figure 3-16(b) が得られる. その傾きと切片から k_1 及び K_1 の値はそれぞれ $5.9 \pm 0.5 \times 10 \text{ M}^{-1}$, $2.3 \pm 0.3 \times 0.3 \text{ M}^{-1}$ と計算された.

3.3 結果と考察

3.3.1 二核ペルオキシタングステートの新規合成法の開発

二核ペルオキシタングステート **W2** はタングステン酸と過酸化水素水及びアンモニウムイオンから合成されるが、その収率はタングステン酸に対して約 2%と非常に低い。^[13] 既報に基づいて合成を行うと、無色粒状結晶が得られた。この結晶は副生物であり、^[26] 無色板状結晶は得られなかった。結晶化操作を行う前の粗生成物 (**crude 1**) の IR を測定すると、目的化合物とは大きく異なる IR スペクトルが得られた (Figure 3-1(a))。したがって、粗生成物のほとんどが目的の **W2** でないことが明らかとなった。**W2** 合成の反応式は eq 3-16 である (TPA = [(*n*-C₃H₇)₄N]⁺)。 (既報では TBACl を用いる。) 酸が余剰であることから、TPAOH を原料として **W2** の合成を行った (eq 3-17)。タングステン酸を過酸化水素水で処理し、TPAOH を加えた後、濃縮することで粗生成物 (**crude 2**) を得た。**crude 2** の IR スペクトルは **W2** の IR スペクトルに似ているが、まだ副生物が存在した (Figure 3-1(b))。さらに高純度の粗生成物を得るために、合成溶液を濃縮後、ジエチルエーテル/2-プロパノール混合溶液に滴下して白色粉末 (**crude 3**) を得た。**crude 3** の IR スペクトルは **W2** の IR スペクトルとほぼ同じであり、高純度で粗生成物を合成できた (Figure 3-1(c))。



crude 3 をアセトニトリル中から再結晶することで、無色板状結晶を得た。単結晶 X 線構造解析の結果、TPA₂W2 であることが明らかとなった (Table 3-1, Figure 3-2)。TPA₂W2 の IR スペクトルは既報に良く一致した (Figure 3-1(d))。^[13] Positive-ion CSI-MS スペクトルでは [TPA₃{W₂O₂(O₂)₄(μ-O)}]⁺ (*m/z* = 1102.4) に帰属されるシグナルが現れた (Figure 3-3)。元素分析結果も TPA₂W2 に良く一致した。このときの収率はタングステン酸に対して約 40%であり、既報に比べて非常に高い収率で TPA₂W2 を合成可能になった。

Table 3-1. Crystallographic data for TPA₂W₂

Formula	C ₂₄ H ₅₆ N ₂ O ₁₁ W ₂
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>Pbcn</i> (#60)
<i>a</i> (Å)	13.0127(2)
<i>b</i> (Å)	16.2436(2)
<i>c</i> (Å)	15.9821(2)
<i>V</i> (Å ³)	3378.19(8)
<i>Z</i>	4
<i>d</i> _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.691
μ (cm ⁻¹)	68.53
No. of parameters refined	131
<i>R</i>	0.0463 (for 3866 data) ^a
<i>wR</i>	0.1614 (for all 4630 data)

^aFor data with $I > 2.0\sigma(I)$.

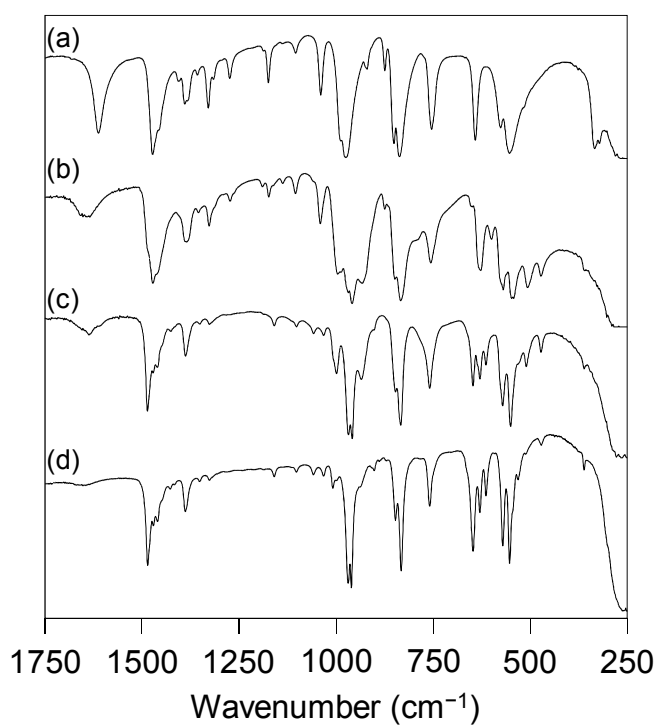


Figure 3-1. IR spectra of (a) crude 1, (b) crude 2, (c) crude 3, and (d) TPA₂W₂.

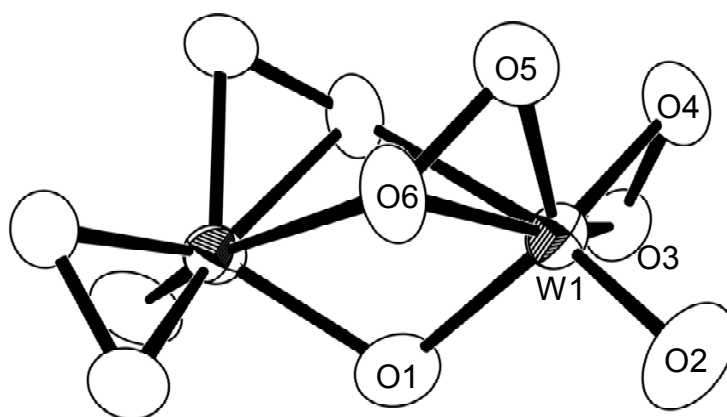


Figure 3-2. ORTEP drawing of **W2** drawn at the 50% probability level.

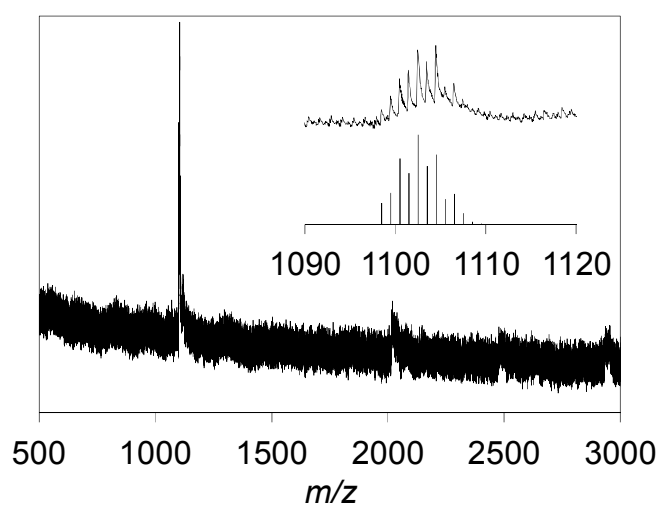
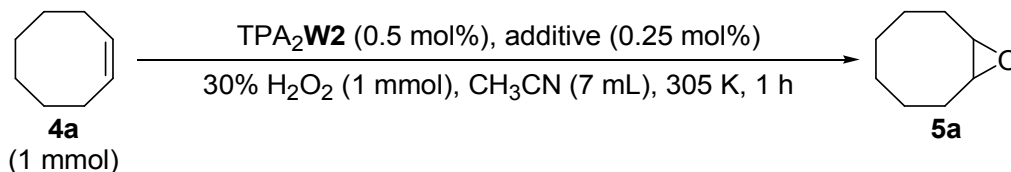


Figure 3-3. Positive-ion CSI-MS spectra (CH_3CN , $m/z = 500\text{--}3000$) of $\text{TPA}_2\mathbf{W2}$. Inset: CSI-MS spectrum ($m/z = 1090\text{--}1120$) of $\text{TPA}_2\mathbf{W2}$ (upper) and the calculated pattern for $[\text{TPA}_3\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_2(\mu\text{-O})]^+$ (lower).

3.3.2 二核ペルオキシタンゲステートへの添加剤の効果

Lewis 酸が **W2** のオキシ基に配位することで **W2** を活性化できると考え、**W2** を用いた過酸化水素によるシクロオクテン **4a** のエポキシ化反応への添加剤の効果を検討した (Table 3-2). **W2** の触媒活性は添加剤に大きく依存し、過塩素酸や硝酸を加えた場合に約 60 倍の触媒活性が発現した (Table 3-2, entries 1 and 2). 一方で、亜鉛やカドミウム、ニッケル、鉄、コバルトといった 8–12 族の金属では中程度の促進効果が確認され (Table 3-2, entries 3–8), アルカリ金属, アルカリ土類金属, チタン, ジルコニウム, 銀, 銅は反応をほとんど促進しなかった (Table 3-2, entries 9–18). これらの結果から, 酸の存在が **W2** の触媒活性を飛躍的に向上させることが明らかとなった. 酸の添加によるタンゲステン系触媒のこのような大幅な活性向上はこれまで報告されていない.

次に **W2** による **4a** のエポキシ化反応に対する過塩素酸の添加量の効果を検討した. **W2** のみでは反応はほとんど進行しないが, 過塩素酸量 0.5 当量まで反応速度は過塩素酸量に比例して増加し, 0.5 当量以上の過塩素酸の添加では反応速度はあまり増加しなかった (Figure 3-4). 溶存種について, ^{17}O 及び ^{183}W NMR を用いて確認した (Figures 3-5 and 3-6). 重アセトニトリル中の ^{17}O NMR では $\text{TPA}_2\text{W2}$ は 647 ppm 及び 243 ppm に 2:1 のシグナルを示した (Figure 3-5(a)). これらは水中における $\text{Na}_2\text{W2}$ の化学シフト値に近く,^[27] それぞれ **W2** の末端 ($\text{W}=\text{O}$) 及び架橋 ($\text{W}-\text{O}-\text{W}$) 酸素に帰属された. この溶液に過塩素酸を加えると, 末端酸素のシグナルは一度 4 本に分裂した後, 0.5 当量の過塩素酸の添加で 692 ppm にほぼ 1 本のシグナルを示した (Figures 3-5(b)–(d)). 架橋酸素のシグナルは 243 ppm のシグナルが徐々に弱くなり, 105 ppm にブロードなシグナルが現れた. 重アセトニトリル中の ^{183}W NMR では $\text{TPA}_2\text{W2}$ は -589 ppm ($\Delta\nu_{1/2} = 42.1$ Hz) に単一のシグナルを示した (Figure 3-6(a)).^[13] この溶液に 0.5 当量の過塩素酸を加えると, **W2** のシグナルは消え, -566 ppm ($\Delta\nu_{1/2} = 1.2$ Hz) に単一のシグナルが現れた (Figure 3-6(b)). これらの結果は, **W2** と 0.5 当量の酸の反応により新たな溶存種が生成したことを示し, その溶存種が過酸化水素を酸化剤としたアルケンのエポキシ化反応に高い活性を示すと推定される.

Table 3-2. Effect of additives on epoxidation of **4a** with H₂O₂ catalyzed by TPA₂W2^a

Entry	Additive	R_0 (mM min ⁻¹)	Yield (%)
1	HClO ₄	1.42 ± 0.18	47
2	HNO ₃	1.20 ± 0.02	43
3 ^c	Zn(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	0.60 ± 0.07	20
4	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0.50 ± 0.04	20
5	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.48 ± 0.05	18
6	Fe(ClO ₄) ₂ · <i>n</i> H ₂ O	0.47 ± 0.09	14
7	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.43 ± 0.04	17
8	Co(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	0.26 ± 0.03	4
9 ^c	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0.23 ± 0.02	9
10 ^b	Ti(SO ₄) ₂ · <i>n</i> H ₂ O (<i>n</i> = 4–6)	0.15 ± 0.02	7
11 ^c	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.05 ± 0.01	2
12	NaClO ₄	0.03 ± 0.01	1
13	LiClO ₄ ·3H ₂ O	0.03 ± 0.01	1
14	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	0.03 ± 0.01	1
15 ^b	KClO ₄	0.02 ± 0.01	1
16	AgClO ₄	0.02 ± 0.01	1
17	Zr(acac) ₄	0.02 ± 0.01	1
18	Cu(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	<0.01	<1
19	none	0.02 ± 0.01	1

^aReaction conditions: TPA₂W2 (0.71 mM), additive (0.36 mM), **4a** (0.14 M), H₂O₂ (0.14 M), H₂O (0.56 M), CH₃CN (7 mL), 305 K, 1 h. Yield (%) = **5a** (mmol)/initial cyclooctene (mmol) × 100. ^bAdditives were not soluble in the solution. ^cWhite precipitates were formed.

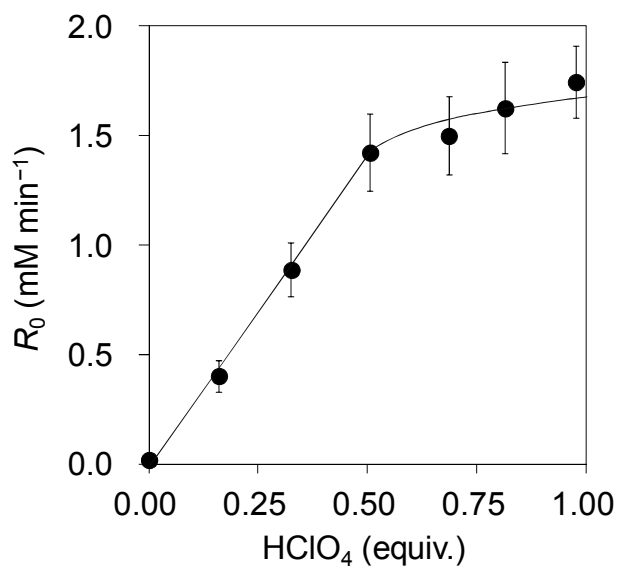


Figure 3-4. Dependences of the reaction rates on the amounts of HClO₄ added. Reaction conditions: TPA₂W2 (0.71 mM), **4a** (0.14 M), H₂O₂ (0.14 M), H₂O (0.56 M), HClO₄ (0–0.71 mM), CH₃CN (7 mL), 305 K.

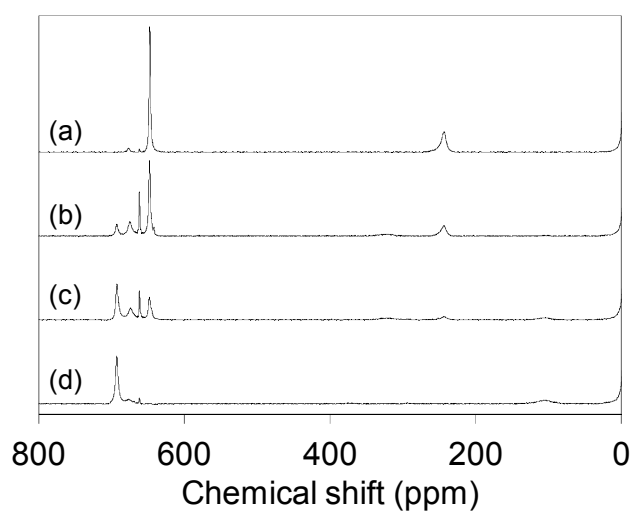


Figure 3-5. ¹⁷O NMR spectra of TPA₂W2 (a) before and after addition of HClO₄ ((b) 0.17 equiv., (c) 0.33 equiv., (d) 0.5 equiv.).

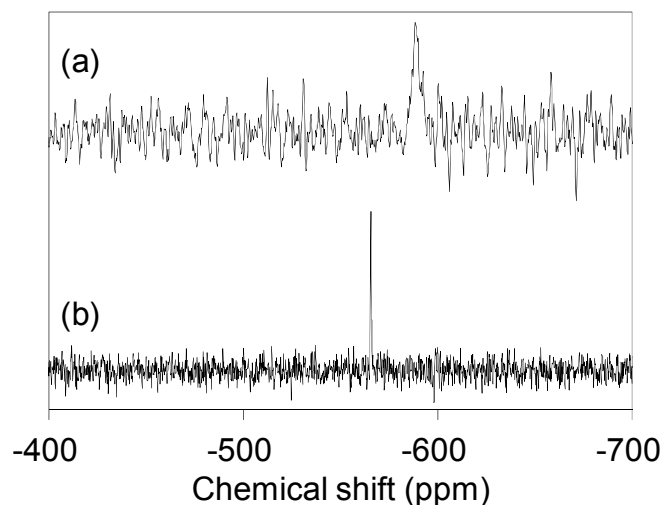


Figure 3-6. ^{183}W NMR spectra of TPA_2W_2 (120 mM) (a) before and (b) after the addition of HClO_4 (60 mM) in CD_3CN at 253 K.

3.3.3 新規四核ペルオキソタングステートの単離と同定

TPA_2W_2 のアセトニトリル溶液に 4 当量の硝酸を加え、ジエチルエーテルを蒸気拡散させることで無色の方角結晶を得た。単結晶 X 線構造解析から 2 つの $[\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_2(\mu\text{-O})]^{2-}$ (**W2**) ユニットで構成される四核ペルオキソタングステート (**W4**) であることが明らかとなった (Figure 3-7)。この結晶構造の結晶学的データを Table 3-3 に、主要な結合長、結合角を Table 3-4 に、BVS 値を Table 3-5 に示した。タングステン中心は $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-O}_2$ と $\eta^2\text{-O}_2$ という 2 種類のペルオキソ配位子を有していた。O–O, W–O(peroxo), W–OW, W=O 結合長はそれぞれ 1.49–1.54 Å, 1.90–2.04 Å, 1.95–2.03 Å, 1.69–1.76 Å であり、これらの結合長はペルオキソタングステートに典型的な値であった。^[14,13,28] 生成物の IR 吸収スペクトル及び Raman スペクトルを Figure 3-8 に示した。 $\nu(\text{W}=\text{O})$, $\nu(\text{O}=\text{O})$, $\nu(\text{W}(\text{O}_2))$ に帰属されるバンドがそれぞれ 980–960, 860–840, 580–510 cm^{-1} に現れており、これらは既報のペルオキソタングステートのバンド位置に近いものであった。^[14,13,28]

結晶構造において、1 つの **W4** に対して TPA は 3 つ確認されており、このことはアニオンが –3 価であることを示した。**W4** のタングステンの BVS 値は 6.26–6.50 であり、タングステンが 6 価であることを示している。これらの結果はアニオンあたり 1 個のプロトンが存在することを示した。O21–O22 間距離は 2.43 Å であり、水素結合の形成を示唆した。^[29] O21 と O22 の BVS 値は 1.75 と 1.54 であり、O21 と O22 の間にプロトンが存在することを支持した。さらに、量子化学計算を用いてプロトンの有無を検討した (Tables 3-6 and 3-7, Figure 3-9)。プロトン化した四核ペルオキソタングステート $[\text{H}\{\text{W}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_4(\mu\text{-O})\}_2]^{3-}$ (**A**) とプロトン化していない四核ペルオキ

ソタングステート $[\{W_2O_2(O_2)_4(\mu-O)\}_2]^{4-}$ (**B**) の構造を計算し、結晶構造と計算構造を比較した。計算構造 **A**, **B** の O21–O22 間距離はそれぞれ 2.46, 2.98 Å であり, **A** の方が結晶構造の結合長 (2.43 Å) に近い。W–OW 間距離を比較すると, **A** は 1.99–2.05 Å, **B** は 1.93 Å であり, **A** の方が結晶構造の値 (1.95–2.03 Å) に近い。さらに, W–O–W の結合角を比較すると, **A** は 145.5–146.2°, **B** は 160.5° であり, **A** の方が結晶構造の結合角 (145.7–147.4°) に近い。これらの結果から, プロトンは O21 と O22 の間に存在することが明らかとなった。以上の結果より, 生成物の化学式は $TPA_3[H\{W_2O_2(O_2)_4(\mu-O)\}_2]$ (TPA_3W_4) と表わされる。これは元素分析からも支持された。また, TPA_3W_4 は $TPAWOCl(O_2)_2(H_2O)$ と硝酸銀の反応によっても得られた。以降の実験はこの方法によって合成した TPA_3W_4 を用いて行った。

Table 3-3. Crystallographic data for TPA_3W_4

Formula	$C_{36}H_{85}N_3O_{22}W_4$
Crystal system	monoclinic
Space group	$P21$ (#4)
a (Å)	10.0344(1)
b (Å)	12.6593(1)
c (Å)	21.6224(2)
β (deg)	102.555
V (Å ³)	2680.98(4)
Z	2
d_{calcd} (g·cm ⁻³)	1.935
μ (cm ⁻¹)	86.23
No. of parameters refined	414
R	0.0351 (for 7354 data) ^a
wR	0.1280 (for all 7518 data)

^aFor data with $I > 2.0\sigma(I)$.

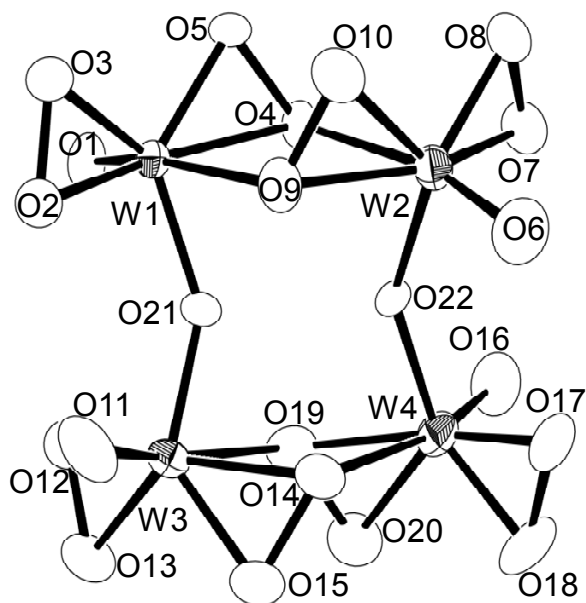


Figure 3-7. ORTEP drawing of **W4** drawn at the 50% probability level.

Table 3-4. Selected bond lengths (Å) and angles (°) for TPA_3W_4

W1-O1	1.762(10)	W4-O22	1.999(8)	O11-W3-O19	168.9(5)
W1-O2	1.952(9)	O21-O22	2.43(2)	O12-W3-O13	45.9(5)
W1-O3	1.931(9)	O1-W1-O9	167.8(4)	O14-W3-O15	46.0(4)
W1-O4	2.013(8)	O2-W1-O3	45.6(4)	O14-W4-O16	167.2(5)
W1-O5	1.907(9)	O4-W1-O5	46.2(4)	O17-W4-O18	46.8(7)
W1-O9	2.431(9)	O4-W2-O6	166.5(6)	O19-W4-O20	43.8(5)
W1-O21	1.989(8)	O7-W2-O8	46.3(5)	W1-O21-W3	146.2(5)
W2-O22	2.028(9)	O9-W2-O10	44.0(4)	W2-O22-W4	146.6(5)
W3-O21	1.946(9)				

Table 3-5. BVS values for TPA_3W_4

Atom	BVS	Atom	BVS	Atom	BVS	Atom	BVS
W1	6.26	W2	6.50	W3	6.39	W4	6.31
O1	1.52	O2	0.91	O3	0.96	O4	1.03
O5	1.03	O6	1.83	O7	0.94	O8	1.06
O9	1.00	O10	0.92	O11	1.61	O12	0.92
O13	0.90	O14	1.06	O15	0.97	O16	1.67
O17	0.99	O18	1.03	O19	0.97	O20	0.85
O21	1.75	O22	1.54				

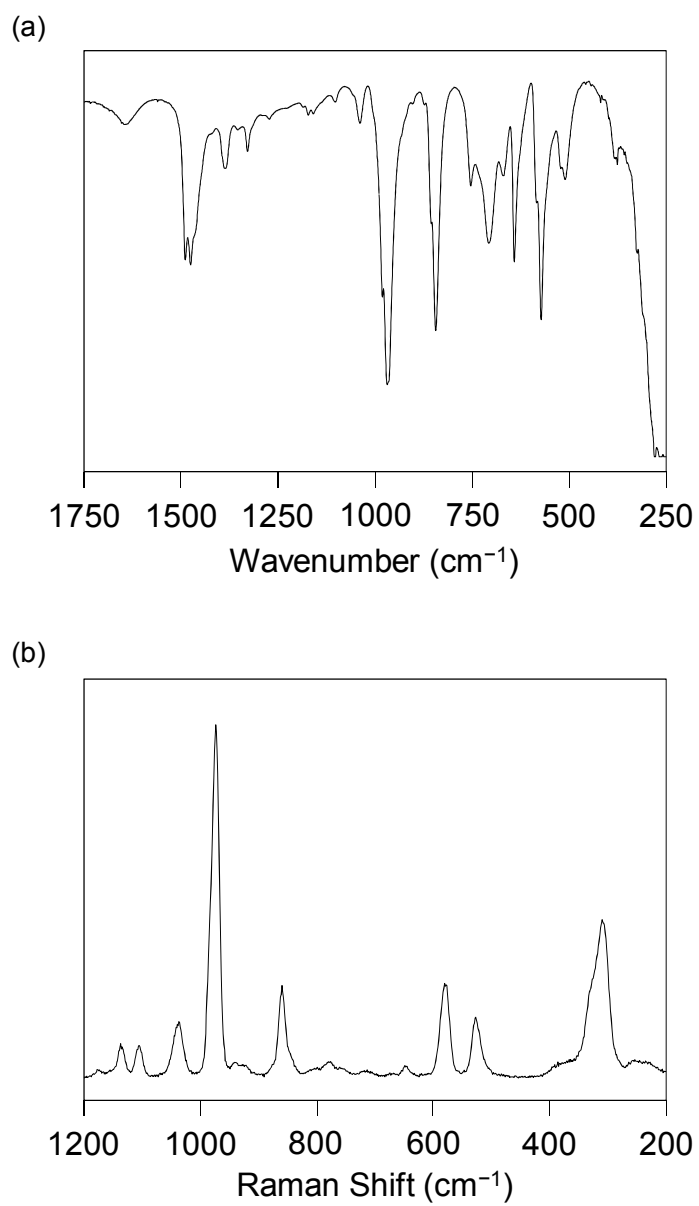


Figure 3-8. (a) IR and (b) Raman spectra of TPA₃W₄.

Table 3-6. Comparison of bond lengths and angles in calculated structures (**A** and **B**) with those of **W4**

	$[\text{H}\{\text{W}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_4(\mu\text{-O})\}_2]^{3-}$ (A)	$[\{\text{W}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_4(\mu\text{-O})\}_2]^{4-}$ (B)	Crystal structure (W4)
W1-O21	1.98771	1.92841	1.989(8)
W2-O22	2.05474	1.92843	2.028(9)
W3-O21	1.98771	1.92843	1.946(9)
W4-O22	2.05472	1.92841	1.999(8)
O21-O22	2.46386	2.97744	2.43(2)
W1-O21-W3	145.463	160.475	147.4(9)
W2-O22-W4	146.196	160.480	145.7(9)

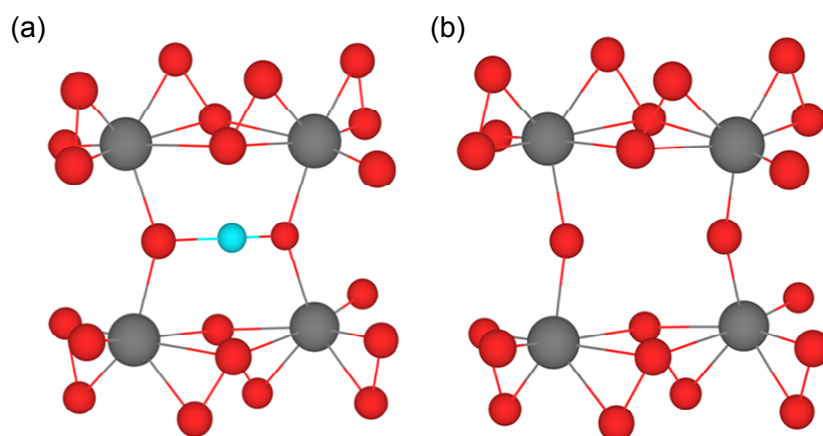


Figure 3-9. Calculated structures of (a) a protonated tetranuclear peroxotungstate (**A**) and (b) a non-protonated tetranuclear peroxotungstate (**B**).

Table 3-7. Cartesian coordinates (in Å) of the calculated structures of **A** and **B**

$[\text{H}\{\text{W}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_4(\mu\text{-O})\}_2]^{3-}$ (**A**)

Atom	x (Å)	y (Å)	z (Å)
W	1.860693	1.827599	-0.378740
W	-1.859191	1.828978	0.378750
O	1.585060	2.929721	-1.665085
O	1.800269	2.924769	1.226715
O	3.182466	2.770399	0.706183
O	2.088703	0.022306	-1.286781
O	3.337871	0.777450	-1.107883
O	-1.582750	2.931069	1.664997
O	-1.797969	2.925570	-1.226999
O	-3.180253	2.772554	-0.706375
O	-2.088420	0.023890	1.286886
O	-3.337073	0.779919	1.108063
O	0.000546	1.238230	0.000063
W	1.931396	-1.823678	0.363219
W	-1.932866	-1.822322	-0.363182
O	1.601081	-2.964534	1.603146
O	1.877098	-2.885650	-1.268888
O	3.250680	-2.746984	-0.727438
O	2.112649	-0.076747	1.345834
O	3.377708	-0.803767	1.163611
O	-1.603474	-2.963820	-1.602729
O	-1.880091	-2.884111	1.269163
O	-3.253401	-2.744038	0.727241
O	-2.112398	-0.075374	-1.346082
O	-3.378090	-0.801168	-1.163904
O	-0.000499	-1.225626	-0.000170
H	-0.000092	-0.175142	0.000006

Charge = -3, $E = -1926.93466520$ hartree.

Table 3-7. (Continued.)[W₂O₂(O₂)₄(μ-O)₂]⁴⁻ (**B**)

Atom	x (Å)	y (Å)	z (Å)
W	1.855657	1.815604	-0.410928
W	-1.855422	1.815732	0.410915
O	1.668118	2.914517	-1.734373
O	1.955093	3.009811	1.147389
O	3.302449	2.708373	0.594271
O	1.991309	-0.009843	-1.310239
O	3.277277	0.702190	-1.192891
O	-1.667780	2.914438	1.734522
O	-1.954911	3.010378	-1.147115
O	-3.302241	2.708702	-0.594043
O	-1.991105	-0.009701	1.310337
O	-3.277062	0.702301	1.192698
O	0.000099	1.488672	-0.000078
W	1.855441	-1.815800	0.410914
W	-1.855666	-1.815549	-0.410928
O	1.667623	-2.914730	1.734310
O	1.954956	-3.010020	-1.147423
O	3.302253	-2.708625	-0.594139
O	1.991260	0.009602	1.310227
O	3.277139	-0.702619	1.193071
O	-1.668290	-2.914501	-1.734375
O	-1.955340	-3.009919	1.147291
O	-3.302624	-2.708047	0.594217
O	-1.991102	0.009909	-1.310259
O	-3.277141	-0.702009	-1.192990
O	-0.000070	-1.488764	-0.000159

Charge = -4, E = -1926.10974754 hartree.

W4の溶存状態についてNMRを用いて検討した。TPA₃**W4**の¹⁸³W NMR スペクトルは-566 ppm ($\Delta\nu_{1/2} = 1.6$ Hz) に単一のシグナルを示し (Figure 3-10(a)), TPA₃**W4** がアセトニトリル中で単一種として存在することが明らかとなった。TPA₃**W4** の¹⁷O NMR スペクトルは 692, 105 ppm に 2.8 ± 0.2:1.0 の比でそれぞれ W=O 及び W-O-W に帰属されるシグナルを示した (Figure 3-10(b)). (理論値である 2:1 とは少し異なるが, 105 ppm のシグナルがブロードであるために積分値が過小評価されたと推定した。) 架橋酸素のシグナルは **W2** から **W4** へ 138 ppm の高磁場シフトした。タングステン, モリブデン, バナジウム, ニオブのポリオキシメタレートでは, オキシ配位子のプロトン化により¹⁷O NMR スペクトルが 142–306 ppm 高磁場シフトする。^[27,30] 架橋酸素シグナルの高磁場シフトは **W4** の架橋酸素がプロトン化していることを示した。これらの¹⁸³W NMR 及び¹⁷O NMR シグナルは **W2** に 0.5 当量の過塩素酸を加えた場合とほぼ同一であった。TPA₃**W4** の¹H NMR スペクトルは TPA に帰属されるシグナル (3.0, 1.6, and 0.9 ppm) 以外に, 0.6H の積分強度比で 15.8 ppm に 1 本のシグナルを示した (Figure 3-10(c)). 強い分子内 O-H…O 水素結合 ($d(\text{O}-\text{O}) = 2.41\text{--}2.55$ Å) のプロトンが 19.0–14.9 ppm の範囲に¹H NMR シグナルを示し, その結合長と化学シフトに相関関係があることが報告されている。^[29,31] TPA₃**W4** の $d(\text{O}-\text{O}) = 2.43$ Å, $\delta_{\text{H}} = 15.8$ ppm は報告例の傾向に一致し (Figure 3-11), このシグナルは O1–O2 間で水素結合するプロトンに帰属された。これらの結果は, 溶存状態で **W4** の構造が保たれていることを示した。

10 µmol の TPA₃**W4** を用いてトリフェニルホスフィン (1 mmol) の量論酸化を行うと, 81 µmol のトリフェニルホスフィンオキシドが生成した。この結果は, 結晶構造解析で **W4** に 8 個のペルオキシ配位子が確認されたことに一致した。一方で, 20 µmol の TPA₃**W4** を用いてシクロオクテン (1 mmol) の量論酸化を 293 K で 12 時間行くと, 1,2-エポキシシクロオクタンが 58 µmol 生成した。このことから, トリフェニルホスフィンの酸化と異なり, アルケンのエポキシ化反応に対してはペルオキシ配位子は全ては反応しないことが明らかとなった。このような傾向は, (R)-(+)-リモネンのエポキシ化反応において XO_4^{2-} を中心とする二核及び四核ペルオキシタングステートでも確認されている。^[14]

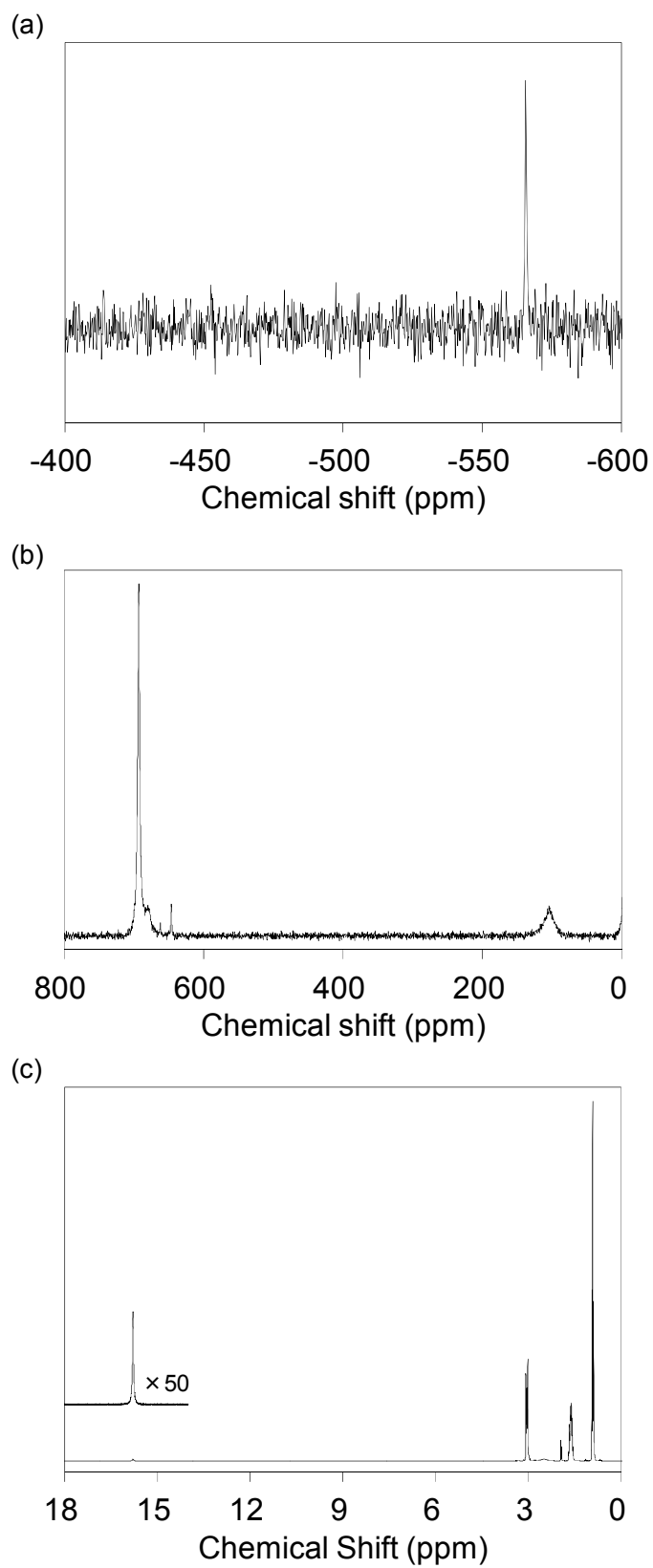


Figure 3-10. (a) ^{183}W , (b) ^{17}O , and (c) ^1H NMR spectra of TPA_3W_4 .

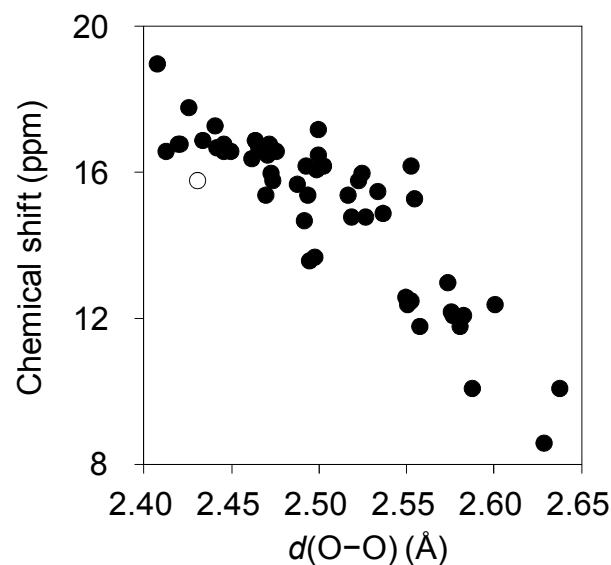
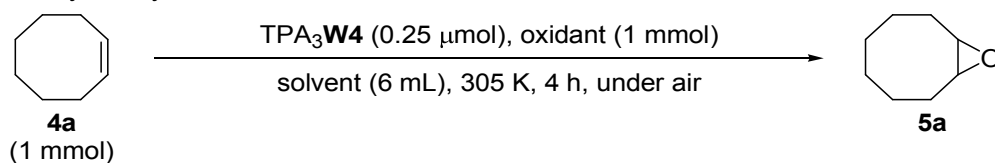


Figure 3-11. Correlation of ^1H NMR chemical shifts and O–O distances in O–H \cdots O hydrogen bonds. ●: Reported samples in ref. 31; ○: TPA₃W4.

3.3.4 酸化活性の比較

TPA₃W4を触媒として種々の条件下で**4a**のエポキシ化反応を行った。基質に対して1当量の過酸化水素を用いると、効率的にエポキシ化反応が進行し、86%収率で**5a**が得られた (Table 3-8, entry 1)。このときの反応初速度は $1.31 \pm 0.10 \text{ mM min}^{-1}$ であり、この値は TPA₂W2 と0.5当量の過塩素酸を用いた場合の速度 ($1.42 \pm 0.18 \text{ mM min}^{-1}$) とほぼ同じであった。尿素過酸化水素付加体 (UHP) や *tert*-ブチルヒドロペルオキシド (TBHP)、クメンヒドロペルオキシド (CHP) を用いた場合には反応はほとんど進行しなかった (Table 3-8, entries 2–4)。種々の溶媒を検討した中で、アセトニトリルが最良の溶媒であった (Table 3-8, entries 6–13)。

Table 3-8. Effects of oxidants and solvents on epoxidation of cyclooctene catalyzed by TPA₃W4^a



Entry	Solvent	Oxidant	Epoxide yield (%)
1	Acetonitrile	30% H ₂ O ₂	86
2	Acetonitrile	UHP	13
3	Acetonitrile	TBHP	<1
4	Acetonitrile	CHP	<1
5 ^b	Acetonitrile	30% H ₂ O ₂	49
6	Benzonitrile	30% H ₂ O ₂	41
7	Dimethyl sulfoxide	30% H ₂ O ₂	28
8	Acetone	30% H ₂ O ₂	22
9	Chloroform	30% H ₂ O ₂	21
10	Dimethyl carbonate	30% H ₂ O ₂	3
11	1,2-Dichloroethane	30% H ₂ O ₂	2
12	Ethyl acetate	30% H ₂ O ₂	1
13	<i>N,N</i> -Dimethylformamide	30% H ₂ O ₂	<1

^aReaction conditions: TPA₃W4 (0.25 μmol), 4a (1 mmol), oxidant (1 mmol), solvent (6 mL), 305 K, 4 h, under air (1 atm). Yield (%) = epoxide (mol)/initial H₂O₂ (mol) × 100. ^b*cis*-1,2-Cyclooctane diol (10 μmol) was added.

4aのエポキシ化反応に対する TPA₃W4 の触媒活性を XO₄ⁿ⁻ (X = Se, S, As, P, and Si) 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と比較した。初速度から求めた TPA₃W4 のタングステンあたりの TOF は 314 h⁻¹ であり、他のペルオキシタングステートの値 (<0.1–63) よりも非常に高いものであった (Figure 3-12)。TPA₃W4 の高活性の理由を明らかにするために、触媒構造を比較した。XO₄ⁿ⁻ を配位子とするペルオキシタングステートでは、XO–W 結合が長くなるにつれて反応速度が向上すること、XO₄ⁿ⁻ 配位子が弱く結合した (即ち XO–W 結合が長い) 触媒を用いるとエポキシ化反応が効率的に進行することが報告されている。^[14d] そのような電子授受の効果がタングステンのルイス酸性と触媒の活性に影響を及ぼす。TPA₃W4 の W–O 結合長 (W2–O22 = 2.03 Å) は他のペルオキシタングステートの W–O 結合長 (1.94–2.01 Å) よりも長く、この結果は TPA₃W4 が最高活性を示したことに一致した (Figure 3-13)。

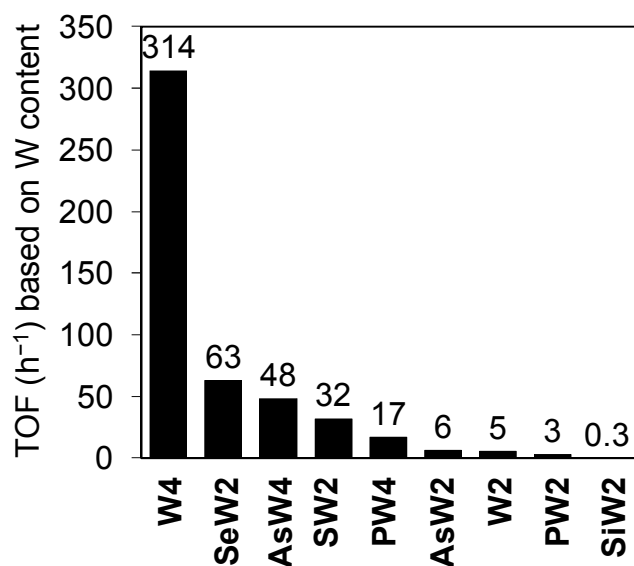


Figure 3-12. TOFs of various peroxotungstates for epoxidation of **4a** with H₂O₂. Reaction conditions: Catalyst (W: 1 mol% with respect to H₂O₂), **4a** (5 mmol), 30% H₂O₂ (1 mmol), CH₃CN (6 mL), 305 K. TOFs were determined from the reaction profiles at low conversions (≤10%) of H₂O₂. Peroxotungstates were abbreviated as follows: [SeO₂{WO(O₂)₂}₂]²⁻ (**SeW2**), [AsO₄{WO(O₂)₂}₄]³⁻ (**AsW4**), [SO₄{WO(O₂)₂}₂]²⁻ (**SW2**), [PO₄{WO(O₂)₂}₄]³⁻ (**PW4**), [HAsO₄{WO(O₂)₂}₂]²⁻ (**AsW2**), [HPO₄{WO(O₂)₂}₂]²⁻ (**PW2**), [Ph₂SiO₂{WO(O₂)₂}₂]²⁻ (**SiW2**).

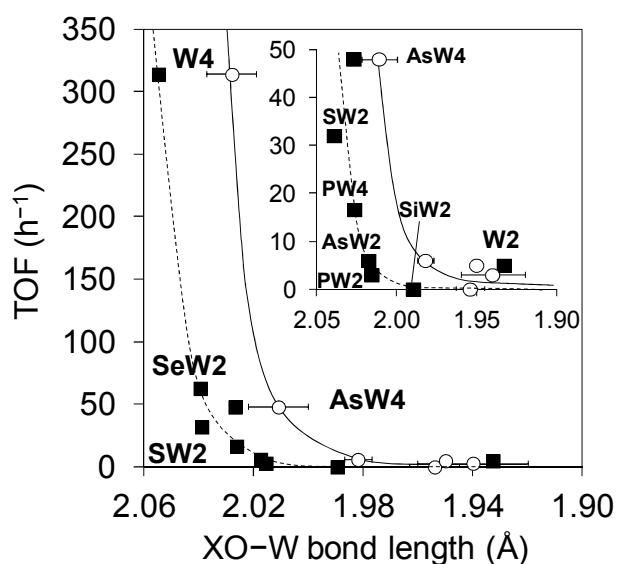


Figure 3-13. Plots of TOFs for epoxidation of **4a** against XO-W (X = W, Se, S, As, P, and Si) bond lengths. ■: Calculated bond lengths; ○: experimental bond lengths.

3.3.5 基質適用性

本触媒系の基質適用性を検討した (Table 3-9). 種々の環状及び内部アルケンが 1–1.5 当量の過酸化水素を用いて高収率・高選択率で対応するエポキシドへ酸化された (Table 3-9, entries 1–8). *cis*-及び *trans*-2-オクテン **4e**, **4f** は, その C=C 結合まわりの立体を保持して対応するエポキシド **5e**, **5f** へ酸化された (Table 3-9, 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 **4h** も 93%収率で対応するジエポキシド **5h** へ酸化された (Table 3-9, entry 8). 1-オクテン **4i** も対応するエポキシド **5i** へ効率的に酸化された (Table 3-9, entry 9). スルフィド **6a**, **6b** は高収率・高選択率で対応するスルホキシド **7a**, **7b** に酸化された (Table 3-9, entries 10 and 11). ジブチルアミン **8a** とアニリン **8b** はそれぞれ対応するニトロン, ニトロ化合物 **9a**, **9b** へ高収率で酸化された (Table 3-9, entries 12 and 13). シラン **1h** もシラノール **2h** に選択的に酸化された (Table 3-9, entry 14). 配位子や添加剤を用いずに広範な基質へ適用可能な高効率なペルオキシタングステート触媒はこれまでに報告されておらず, TPA₃W4 が初めての報告例となる. MTO,^[32] 鉄錯体,^[33] マンガン錯体,^[34] チタニシリケート,^[35] バナジウム二置換ポリオキシメタレート^[36]などの酸化触媒と比較すると (Tables 3-10–3-14), アルカンの酸化反応やバイヤー-ビリガー酸化反応, 電子求引性基を持つ基質の酸化反応といった基質適用性の面で劣るが, 生成物選択性や触媒回転数, 過酸化水素と基質の量論 (過酸化水素:基質 = 1:1) に近い反応条件といった点で本触媒系は優れている.

本触媒系をラージスケールへ適用した. 20 mmol の **4a** のエポキシ化反応は効率的に進行し, **5a** が 86%収率で単離された (eq 3-18). 初速度から求めた TOF は 1500 h⁻¹ と非常に高く, TON は 1720 に達した. この TON は, 基質:過酸化水素 = 1:1.0–1.5 という量論に近い条件で添加物を加えずに反応を行っている他のタングステン系触媒に比べて非常に高い値であった (Table 3-15).^[37]

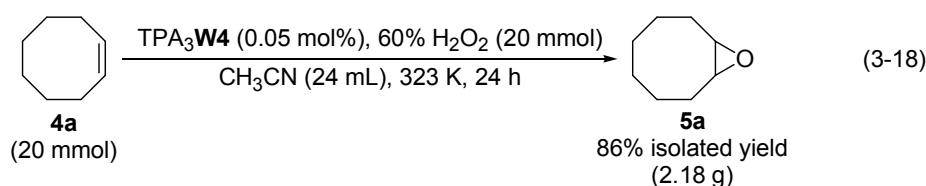








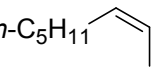
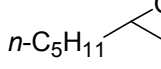
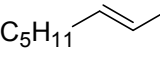
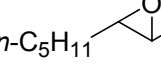
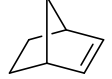

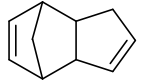
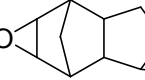
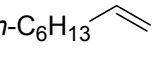
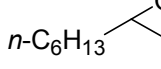
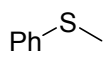
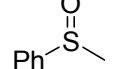
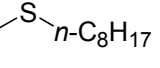
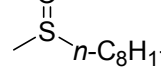
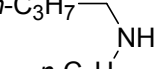
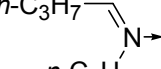
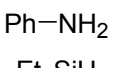
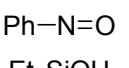
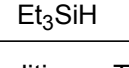
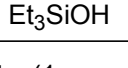


Table 3-9. Selective oxidation of various substrates with H₂O₂ catalyzed by TPA₃W4^a

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

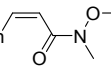
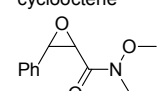
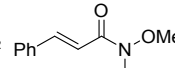
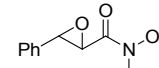
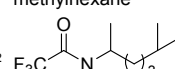
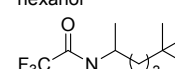
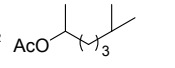
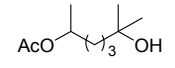
^aReaction conditions: TPA₃W4 (2.5 μmol), substrate (1 mmol), 30% H₂O₂ (1 mmol), CH₃CN (6 mL). Yield (%) = product (mol)/substrate (mol) × 100. ^bTPA₃W4 (10 μmol). ^c30% H₂O₂ (1.5 mmol). ^dTPA₃W4 (5 μmol). ^eTPA₃W4 (20 μmol). ^fSubstrate (0.5 mmol). ^gSubstrate (5 mmol). Yield (%) = product (mol)/initial H₂O₂ (mol) × 100. ^hTPA₃W4 (0.6 μmol). ⁱ30% H₂O₂ (2 mmol).

Table 3-10. MTO-catalyzed oxidation of organic compounds with H₂O₂

Entry	S/O/C/A ^a	Additive	Oxidant	Substrate	Solvent	Temp. (K)	Time (h)	Product	Yield (%) ^b	Ref.
1	100/120–240/0.1-1/-	-	H ₂ O ₂	propylene	^t BuOH	263	12	propylene oxide 1,2-propanediol	50 ^c 50 ^c	[32a]
2	100/120–240/0.1-1/-	-	H ₂ O ₂	2-butene	^t BuOH	263	6	2,3-butanediol	100 ^c	[32a]
3	100/120–240/0.1-1/-	-	H ₂ O ₂	cyclohexene	^t BuOH	355	0.1	<i>trans</i> -1,2-cyclohexanediol	97 ^c	[32a]
4	100/120–240/0.1-1/-	-	H ₂ O ₂	cyclohexene	^t BuOH	283	5	1,2-epoxycyclohexane	90	[32a]
5	100/120–240/0.1-1/-	-	H ₂ O ₂	1,4-cyclohexadiene	^t BuOH	343	3	1,2,4,5-tetrahydroxycyclohexane	92	[32a]
6	100/120–240/0.1-1/-	-	H ₂ O ₂	cyclododecene	^t BuOH	298	1	1,2-epoxycyclododecane	100 ^c	[32a]
7	100/120–240/0.1-1/-	-	H ₂ O ₂	allyl alcohol	^t BuOH	298	10	2,3-epoxy-1-propanol	90	[32a]
8	100/120–240/0.1-1/-	-	H ₂ O ₂	crotylaldehyde	^t BuOH	298	24	2,3-epoxybutanal	60	[32a]
9	100/120–240/0.1-1/-	-	H ₂ O ₂	1,4-naphthoquinone	^t BuOH	343	18	2,3-epoxy-1,4-naphthoquinone	64 ^c	[32a]
10	50/100/1/-	-	UHP	cyclohexene	[emim] ^d BF ₄	rt.	8	epoxycyclohexane	>95	[32b]
11	50/100/1/-	-	UHP	2-cyclohexenol	[emim]BF ₄	rt.	8	2,3-epoxycyclohexanol 2,3-epoxycyclohexanone	62 32	[32b]
12	50/100/1/-	-	UHP	1,5-cyclooctadiene	[emim]BF ₄	rt.	8	1,2,5,6-diepoxyoctane	85	[32b]
13	200/400/1/20	3-CNPY ^e	30% H ₂ O ₂	styrene	CH ₂ Cl ₂	rt.	6	styrene oxide	85	[32c]
14	200/400/1/20	3-CNPY	30% H ₂ O ₂	1-decene	CH ₂ Cl ₂	rt.	17	1,2-epoxydecane	94	[32c]
15	200/400/1/20	3-CNPY	30% H ₂ O ₂	vinylcyclohexane	CH ₂ Cl ₂	rt.	30	vinylcyclohexane oxide	86	[32c]
16	200/400/1/20	3-CNPY	30% H ₂ O ₂	3-hydroxy-1-octene	CH ₂ Cl ₂	rt.	27	3-hydroxy-1,2-epoxyoctane	94	[32c]
17	200/400/1/20	3-CNPY	30% H ₂ O ₂	4-hydroxy-1-nonene	CH ₂ Cl ₂	rt.	17	4-hydroxy-1,2-epoxynonane	88	[32c]
18	200/400/1/20	3-CNPY	30% H ₂ O ₂	5-hydroxy-1-pentene	CH ₂ Cl ₂	rt.	18	tetrahydrofurfuryl alcohol	97	[32c]
19	200/400/1/20	3-CNPY	30% H ₂ O ₂	5-acetoxy-1-pentene	CH ₂ Cl ₂	rt.	20	5-acetoxy-1,2-epoxypentane	94	[32c]
20	200/400/1/20	3-CNPY	30% H ₂ O ₂	<i>N,N</i> -diethyl-10-undecenamide	CH ₂ Cl ₂	rt.	19	<i>N,N</i> -diethyl-2-oxirane-nonanamide	90	[32c]
21	200/220/1/84	pyridine	35% H ₂ O ₂	geraniol	CH ₂ Cl ₂	273	-	geraniol 6,7-epoxide	72	[32d]
22	100/340/1/40	pyridine	35% H ₂ O ₂	linalool	CH ₂ Cl ₂	273	-	linalool 6,7-epoxide	82	[32d]
23	200/440/1/170	pyridine	35% H ₂ O ₂	2-cyclohexenol	THF	293	-	2,3-epoxycyclohexanol	66	[32d]
24	100/220/1/40	pyridine	35% H ₂ O ₂	linalyl acetate	CH ₂ Cl ₂	273	-	linalyl acetate 6,7-epoxide	96	[32d]
25	200/220/1/24	pyridine	35% H ₂ O ₂	limonene	THF	293	-	limonene 1,2-oxide	77	[32d]
26	50/350/1/-	-	85% H ₂ O ₂	2-methylnaphthalene	AcOH	313	4	2-methyl-1,4-naphthoquinone	47	[32e]
27	50/350/1/-	-	85% H ₂ O ₂	phenanthrene	AcOH	313	5	2,2'-dicarboxybiphenyl	35	[32e]
28	12.5/250/1/-	-	30% H ₂ O ₂	<i>o</i> -xylene	AcOH	330	3.5	2,3-dimethyl- <i>p</i> -benzoquinone	15	[32f]
29	12.5/250/1/-	-	30% H ₂ O ₂	phenanthrene	AcOH	330	1.5	9,10-Phenanthrenedione	87	[32f]
30	12.5/250/1/-	-	30% H ₂ O ₂	2-methylphenol	AcOH	330	2.5	2-methyl- <i>p</i> -benzoquinone	75	[32f]
31	16/43/1/-	-	H ₂ O ₂	cyclobutanone	CH ₃ CN	298	12	butyrolactone	80	[32g]
32	30/60/1/-	-	H ₂ O ₂	cyclopentanone	THF	343	1	δ -valerolactone	72	[32g]
33	100/110/1/-	-	H ₂ O ₂ /EtOH	thioanisole	EtOH	rt.	1	methylphenylsulfoxide	97	[32h]
34	50/110/1/-	-	H ₂ O ₂ /EtOH	thioanisole	EtOH	rt.	3	methylphenylsulfone	>99	[32h]
35	100/110/1/-	-	H ₂ O ₂ /EtOH	diallylsulfide	EtOH	rt.	2	diallylsulfoxide	81	[32h]
36	50/110/1/-	-	H ₂ O ₂ /EtOH	diallylsulfide	EtOH	rt.	3	diallylsulfone	97	[32h]
37	12.5/312.5/1/-	-	H ₂ O ₂	aniline	-	rt.	2	nitrobenzene azobenzene oxide	70 30	[32i]
38 ^f	12.5/312.5/1/-	-	H ₂ O ₂	dibenzylamine	-	273	0.25	<i>N</i> -hydroxydibenzylamine dibenzylnitroxide	80 10	[32i]
39 ^f	62.5/312.5/1/-	-	H ₂ O ₂	pyridine	-	rt.	1	pyridine <i>N</i> -oxide	>99	[32i]
40	6/150/1/-	-	H ₂ O ₂ /EtOH	1-cyclohexylethanol	^t BuOH	333	10	cyclohexylmethylketone	52	[32j]
41	6/150/1/-	-	H ₂ O ₂ /EtOH	(1-methoxyethyl)-cyclohexane	^t BuOH	333	48	cyclohexylmethylketone	40	[32j]
42	6/150/1/-	-	H ₂ O ₂ /EtOH	<i>cis</i> -1,2-dimethyl-cyclohexane	^t BuOH	313	72	<i>cis</i> -1,2-dimethyl-cyclohexan-1-ol	98	[32j]
43	6/150/1/-	-	H ₂ O ₂ /EtOH	adamantane	EtOH	333	48	1-adamantanol	88	[32j]
44	100/120–240/0.1-1/-	-	H ₂ O ₂	3-hexyne	^t BuOH	-	-	4-hexen-3-one	55	[32a]
45	10/33/1/-	-	30% H ₂ O ₂	diphenylacetylene	MeOH	rt.	48	1,2-diphenyl-1,2-ethanedione	79	[32k]
46	10/33/1/-	-	30% H ₂ O ₂	1-nonyne	MeOH	rt.	48	octanoic acid methyl octanoate	18 81	[32k]

^aS/O/C/A stands for the ratio of substrate, oxidant, catalyst, and additive. ^bYields based on substrates. ^cYields based on converted substrates. ^demim = 1-ethyl-3-methylimidazolium. ^e3-CNPY = 3-cyanopyridine ^fMTO was added dropwise.

Table 3-11. Iron-catalyzed oxidation with H₂O₂

Entry	Catalyst	S/O/C/A ^a	Additive	Oxidant ^b	Substrate	Solvent	Temp. (K)	Time (h)	Product	Yield (%) ^c	Ref.
1	[Fe ^{II} (6-Me ₃ -tpa) ^d (CH ₃ CN) ₂](ClO ₄) ₂	1000/40/1/-	-	35% H ₂ O ₂	cyclooctene	CH ₃ CN	298	0.5	<i>cis</i> -1,2-cyclooctanediol 1,2-epoxycyclooctane	55 7	[33a]
2		1000/10/1/-	-	35% H ₂ O ₂	<i>cis</i> -2-hexene	CH ₃ CN	298	0.5	(<i>R</i> [*] , <i>S</i> [*])-2,3-hexanediol <i>cis</i> -2,3-epoxyhexane	52 3	[33a]
3		1000/10/1/-	-	35% H ₂ O ₂	<i>trans</i> -2-hexene	CH ₃ CN	298	0.5	(<i>R</i> [*] , <i>R</i> [*])-2,3-hexanediol <i>trans</i> -2,3-epoxyhexane	40 3	[33a]
4	[Fe ^{II} (mep) ^e (CH ₃ CN) ₂](SbF ₆) ₂	33/50/1/10	AcOH	50% H ₂ O ₂	1-decene	CH ₃ CN	277	<0.1	1,2-epoxydecane	85 ^f	[4a]
5		20/30/1/10	AcOH	50% H ₂ O ₂	cyclohexylethylene	CH ₃ CN	277	<0.1	cyclohexylethylene oxide	76 ^f	[4a]
6		33/50/1/10	AcOH	50% H ₂ O ₂	2-methyl-1-heptene	CH ₃ CN	277	<0.1	2-methyl-1,2-epoxyheptane	77 ^f	[4a]
7		33/50/1/10	AcOH	50% H ₂ O ₂	cyclooctene	CH ₃ CN	277	<0.1	1,2-epoxycyclooctane	86 ^f	[4a]
8		33/50/1/10	AcOH	50% H ₂ O ₂	<i>cis</i> -2-heptene	CH ₃ CN	277	<0.1	<i>cis</i> -2,3-epoxyheptane	90 ^f	[4a]
9	[Fe(tpa) ^g (OTf) ₂]	200/10/1/100	AcOH	35% H ₂ O ₂	<i>cis</i> -2-heptene	CH ₃ CN	298	0.5	<i>cis</i> -1,2-epoxyheptane 2,3-heptanediol	42 12	[33b]
10		500/14.5/100/-	AcOH	H ₂ O ₂	cyclooctane	CH ₃ CN	rt.	0.5	1,2-epoxycyclooctane 1,2-cyclooctanediol	90 6	[33c]
11	[Fe(6-Me ₂ -BPMCN) ^h (OTf) ₂]	1000/20/1/-	-	50% H ₂ O ₂	1-octene	CH ₃ CN	303	0.5	1,2-epoxyoctane 1,2-octanediol	7 41	[33d]
12	[Fe ₂ O(L)Cl ₄]	50/75/1/10	AcOH	35% H ₂ O ₂	styrene	CH ₃ CN	273	0.05	styrene oxide	95 ^f	[33e]
13		50/75/1/10	AcOH	35% H ₂ O ₂	α -methylstyrene	CH ₃ CN	273	0.05	α -methylstyrene oxide	80 ^f	[33e]
14		50/75/1/10	AcOH	35% H ₂ O ₂	1,3-cyclooctadiene	CH ₃ CN	273	0.05	1,2-epoxy-3-cyclooctene	95 ^f	[33e]
15	[Fe(Me ₂ N-PDP) ⁱ (OTf) ₂]	20/60/1/1.5	S-ibp ^k	32% H ₂ O ₂		CH ₃ CN	243	0.5		84	[33f]
16		50/75/1/1.5	2-eha ^l	32% H ₂ O ₂	<i>trans</i> -chalcone	CH ₃ CN	243	0.5	<i>trans</i> -chalcone oxide	99	[33f]
17		50/75/1/1.5	2-eha	32% H ₂ O ₂	ethyl <i>trans</i> -cinnamate	CH ₃ CN	243	0.5	ethyl α, β -epoxycinnamate	91	[33f]
18		50/75/1/1.5	2-eha	32% H ₂ O ₂	1-phenyl-1-buten-3-one	CH ₃ CN	243	0.5	1-phenyl-1,2-epoxybutan-3-one	60	[33f]
19		50/75/1/1.5	2-eha	32% H ₂ O ₂		CH ₃ CN	243	0.5		95	[33f]
20		50/75/1/1.5	2-eha	32% H ₂ O ₂	2-cyclohexen-1-one	CH ₃ CN	243	0.5	2,3-epoxy-1-cyclohexanone	99	[33f]
21	[Fe(mep) (CH ₃ CN) ₂](ClO ₄) ₂	1000/10/1/-	-	35% H ₂ O ₂	cyclohexane	CH ₃ CN	298	0.5	cyclohexanol cyclohexanone	56 7	[33g]
22	[Fe(S,S-PDP) ^m (CH ₃ CN) ₂](SbF ₆) ₆	20/24/1/10	AcOH	50% H ₂ O ₂	1-bromo-5-methylhexane	CH ₃ CN	rt.	0.5	6-bromo-2-methyl-2-hexanol	46	[33h]
23		20/24/1/10	AcOH	50% H ₂ O ₂		CH ₃ CN	rt.	0.5		43	[33h]
24		20/24/1/10	AcOH	50% H ₂ O ₂		CH ₃ CN	rt.	0.5		52	[33h]
25		20/24/1/10	AcOH	50% H ₂ O ₂	cyclohexane	CH ₃ CN	rt.	0.5	cyclohexanone	92	[33h]
26	[Fe(TDCPN ₆ P) ^o Cl]	100/300/1/-	-	H ₂ O ₂	cyclooctene	CH ₂ Cl ₂ / MeOH	rt.	1	1,2-epoxycyclooctane	97	[33i]
27	[Fe(F ₂₀ TPP) ^o Cl]	1500/200/1/-	-	30% H ₂ O ₂	cyclooctene	CH ₂ Cl ₂ / MeOH	298	0.5	1,2-epoxycyclooctane	86	[33j]

^aS/O/C/A stands for the ratio of substrate, oxidant, catalyst, and additive. ^bH₂O₂ was added dropwise. ^cYields based on H₂O₂. ^d6-Me₃-tpa = tris(6-methyl-2-pyridylmethyl)amine. ^emep = *N,N*-dimethyl-*N,N'*-bis(2-pyridylmethyl)-ethane-1,2-diamine. ^fYields based on substrate. ^gtpa = tris-(2-pyridylmethyl)amine. ^h6-Me₂-BPMCN = *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-bis[(6-methyl-2-pyridinyl)methyl]-1,2-cyclohexanediamine. ⁱL = (5*R*,5'*R*,7*R*,7'*R*,8*S*,8'*S*)-6''-diylbis[5,6,7,8-tetrahydro-6,6,8-trimethyl-2,2'-[2,2':6',2'':6''',2''''-quaterpyridine]-6 5,7-methanoquinoline. ^jMe₂N-PDP = 2,2'-[(2*S*,2'*S*)-[2,2'-bipyrridine]-1,1'-diylbis(methylene)]bis[*N,N*-dimethyl]-4-pyridinamine. ^kS-ibp = S-ibuprofen. ^l2-eha = 2-ethylhexanoic acid. ^mS,S-PDP = 2-((*S*)-2-[(*S*)-1-(pyridin-2-ylmethyl)pyrrolidin-2-yl]pyrrolidin-1-yl)methylpyridine. ^oTDCPN₆P = β -hexanitro-*meso*-tetra(2,6-dichlorophenyl)porphyrin. ^oF₂₀TPP = [tetrakis(pentafluorophenyl)]porphyrin

Table 3-12. Manganese-catalyzed oxidation with H₂O₂

Entry	Catalyst	S/O/C/A ^a	Additive	Oxidant	Substrate	Solvent	Temp. (K)	Time (h)	Product	Yield (%) ^b	Ref.
1	[Mn(TDP) ^c Cl]	200/400/1/1	<i>N</i> -hexylimidazole/ benzoic acid (1/1)	30% H ₂ O ₂	1-dodecene	CH ₂ Cl ₂ / CH ₃ CN	-	0.25	1,2-epoxydodecene	76	[5f]
2		200/400/1/1	<i>N</i> -hexylimidazole/ benzoic acid (1/4)	30% H ₂ O ₂	<i>cis</i> -stilbene	CH ₂ Cl ₂ / CH ₃ CN	-	0.3	<i>cis</i> -stilbene oxide	85	[5f]
3		200/400/1/5	<i>N</i> -hexylimidazole/ benzoic acid (1/4)	30% H ₂ O ₂	α -pinene	CH ₂ Cl ₂ / CH ₃ CN	-	0.2	α -pinene oxide	73	[5f]
4	[MnL ^d]	1000/2000/1/-	-	30% H ₂ O ₂	cyclooctene	CH ₂ Cl ₂ / H ₂ O	273	<0.1	1,2-epoxycyclooctane	>99	[34a]
5		1000/2000/1/-	-	30% H ₂ O ₂	α -methylstyrene	CH ₂ Cl ₂	273	0.25	α -methylstyrene oxide	91	[34b]
6		1000/2000/1/-	-	30% H ₂ O ₂	<i>p</i> -chlorostyrene	CH ₂ Cl ₂	273	0.6	<i>p</i> -chlorostyrene oxide	75	[34b]
7 ^e	MnSO ₄ + tmtacn ^{f,g}	666/1000/1/3	oxalate buffer	35% H ₂ O ₂	<i>cis</i> -2-hexene	CH ₃ CN	278	1	<i>cis</i> -2,3-epoxyhexane	72	[34c]
8		666/1000/1/3	oxalate buffer	35% H ₂ O ₂	<i>trans</i> -2-hexene	CH ₃ CN	278	1	<i>trans</i> -2,3-epoxyhexane	35	[34c]
9		666/1000/1/3	oxalate buffer	35% H ₂ O ₂	cyclohexene	CH ₃ CN	278	1	epoxycyclohexane	83	[34c]
10		666/1000/1/3	oxalate buffer	35% H ₂ O ₂	allyl acetate	CH ₃ CN	278	0.3	glycidyl acetate	>99	[34c]
11		666/2000/1/3	oxalate buffer	35% H ₂ O ₂	allyl alcohol	CH ₃ CN	278	1	glycidol	92	[34c]
12		666/1333/1/3	oxalate buffer	35% H ₂ O ₂	3-buten-1-ol	CH ₃ CN	278	1	3,4-epoxy-1-butanol	88	[34c]
13		666/1333/1/3	oxalate buffer	35% H ₂ O ₂	2-cyclohexenol	CH ₃ CN	278	0.3	2,3-epoxycyclohexanol 2-cyclohexanone 2,3-epoxycyclohexanone	63 15 17	[34c]
14		666/1333/1/3	oxalate buffer	35% H ₂ O ₂	3-buten-2-one	CH ₃ CN	278	2	1,2-epoxy-3-butenone	66	[34c]
15		666/1333/1/3	oxalate buffer	35% H ₂ O ₂	ethyl acrylate	CH ₃ CN	278	2	ethyl glycidate	55	[34c]
16		166/2000/1/3	oxalate buffer	35% H ₂ O ₂	4-vinyl- cyclohexene	CH ₃ CN	278	1	4-vinylcyclohexene diepoxide	81	[34c]
17 ^e	Mn(OAc) ₂ + tmtacn ^h	3333/8000/1/7	ascorbate buffer	30% H ₂ O ₂	2-pentanol	CH ₃ CN	273	-	2-pentanone	97	[34d]
18		267/667/1/3	ascorbate buffer	30% H ₂ O ₂	1-butanol	CH ₃ CN	273	-	butyric acid	90	[34d]
19	[Mn ₂ (tmtacn) ₂ (μ -O) ₃](PF ₆) ₂	400/2000/1/-	-	31% H ₂ O ₂	thioanisole	acetone	298	-	methyl phenyl sulfoxide methyl phenyl sulfone	67 3	[34e]
20		1000/1300/1/1	salicylic acid	50% H ₂ O ₂ ^e	cyclooctene	CH ₃ CN	273	7	1,2-epoxycyclooctane 1,2- <i>cis</i> -cyclooctanediol	6 70	[34f]

^aS/O/C/A stands for the ratio of substrate, oxidant, catalyst, and additive. ^bYields based on substrate. ^cTDP = tetra(2,6-dichlorophenyl)porphyrin. ^dL = [6-(1H-imidazol-1-yl)hexoxy-2-carboxypentoxyphenyl]-tris(2,6-dichlorophenyl)porphyrin. ^eH₂O₂ was added dropwise. ^ftmtacn = 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane. ^gMn:TMTACN = 1:1.5. ^hMn:TMTACN = 1:1.3.

Table 3-13. Titanosilicate-catalyzed oxidation with H₂O₂

Entry	Catalyst	S/O/C ^a	Oxidant	Substrate	Solvent	Temp. (K)	Time (h)	Product	Yield (%) ^b	Ref.
1	TS-1	410/83/1	33% H ₂ O ₂	1-pentene	MeOH	298	1	1,2-epoxypentane	86	[35a]
2		410/83/1	33% H ₂ O ₂	1-hexene	MeOH	298	1.2	1,2-epoxyhexane	79	[35a]
3		410/83/1	33% H ₂ O ₂	cyclohexene	MeOH	298	1.5	epoxycyclohexane	<10	[35a]
4		410/83/1	33% H ₂ O ₂	1-octene	MeOH	318	0.75	1,2-epoxyoctane	74	[35a]
5		450/50/1	33% H ₂ O ₂	1-butene	MeOH	278	1	1,2-epoxybutane	92	[35a]
6		410/83/1	33% H ₂ O ₂	allyl chloride	MeOH	318	0.5	1-chloro-2,3-epoxypropane	90	[35a]
7		410/83/1	33% H ₂ O ₂	allyl alcohol	MeOH	318	0.6	2,3-epoxy-1-propanol	58	[35a]
8		1900/39/1	60% H ₂ O ₂	methanol	neat	318	-	formaldehyde	87	[35b]
9		1000/39/1	60% H ₂ O ₂	2-propanol	neat	318	-	2-propanone	>99	[35b]
10		840/39/1	60% H ₂ O ₂	2-butanol	neat	318	-	2-butanone	>99	[35b]
11		700/38/1	60% H ₂ O ₂	2-pentanol	neat	318	-	2-pentanone	>99	[35b]
12		700/38/1	60% H ₂ O ₂	3-pentanol	neat	318	-	3-pentanone	95	[35b]
13		100/50/1	H ₂ O ₂ /MeOH	propane	MeOH	328	-	2-propanol	23	[35c]
								2-propanone	12	
14		100/50/1	H ₂ O ₂ /MeOH	<i>n</i> -butane	MeOH	328	-	2-butanol	38	[35c]
								2-butanone	31	
15		200/100/1	H ₂ O ₂ /MeOH	<i>n</i> -pentane	MeOH	328	-	2-pentanol	28	[35c]
								3-pentanol	13	
								2-pentanone	39	
								3-pentanone	2	
16		200/100/1	H ₂ O ₂ /MeOH	<i>n</i> -hexane	MeOH	328	-	2-hexanol	28	[35c]
								3-hexanol	22	
								2-hexanone	34	
								3-hexanone	2	
17		200/100/1	H ₂ O ₂ /MeOH	2-methylpropane	MeOH	328	-	<i>tert</i> -butanol	45	[35c]
18		200/100/1	H ₂ O ₂ /MeOH	2-methylbutane	MeOH	328	-	2-methyl-2-butanol	14	[35c]
19		200/100/1	H ₂ O ₂ /MeOH	2-methylpentane	MeOH	328	-	2-methyl-2-pentanol	10	[35c]
20		200/170/1	H ₂ O ₂ /MeOH	cyclohexane	^t BuOH	328	-	cyclohexanol	20	[35c]
								cyclohexanone	12	
21		3500/170/1	30% H ₂ O ₂	ammonia	^t BuOH/H ₂ O	343	-	hydroxylamine	>98	[35d]
22		200/100/-1 ^c	30% H ₂ O ₂	cyclohexanone, ammonia	^t BuOH/H ₂ O	351	-	cyclohexanone oxim	65	[35d]
23		ca. 10000/8000/1	30% H ₂ O ₂	<i>trans</i> -2-buten-1-ol	neat	323	3	2,3-epoxy-1-butanol	2	[35e]
24		ca. 10000/8000/1	30% H ₂ O ₂	<i>trans</i> -2-penten-1-ol	neat	323	3	2,3-epoxy-1-pentanol	2	[35e]
								<i>trans</i> -2-penten-1-al	1	
25		ca. 10000/8000/1	30% H ₂ O ₂	<i>trans</i> -3-penten-2-ol	neat	323	3	3,4-epoxy-2-pentanol	1	[35e]
								3-penten-2-one	1	
26		ca. 10000/8000/1	30% H ₂ O ₂	3-methyl-2-buten-1-ol	neat	323	3	3-methyl-2-buten-1-al	1	[35e]
27	Ti-β	415/830/1	31% H ₂ O ₂	cyclohexane	MeOH	373	5	cyclohexanol	38	[35f]
								cyclohexanone	6	
28		370/110/1	31% H ₂ O ₂	cyclooctanol	CH ₃ CN	338	3	cyclooctanone	48	[35f]
29		370/110/1	31% H ₂ O ₂	4-penten-1-ol	CH ₃ CN	323	3	4,5-epoxy-1-pentanol	36	[35f]

^aS/O/C stands for the ratio of substrate, oxidant, and catalyst. ^bYields based on H₂O₂. ^cThe ratio of ammonia/cyclohexanone/H₂O₂/catalyst.

Table 3-14. TBA₃[Y-H₂PV₂W₁₀O₄₀]-catalyzed oxidation with H₂O₂

Entry	S/O/C ^a	Oxidant	Substrate	Solvent	Temp. (K)	Time (h)	Product	Yield (%) ^b	Ref.
1	60/60/1	30% H ₂ O ₂	allyl acetate	CH ₃ CN/BuOH	333	1	glycidyl acetate	84	[36a]
2	60/60/1	60% H ₂ O ₂	allyl butyl ether	CH ₃ CN/BuOH	333	1	butyl glycidyl ether	86	[36a]
3	60/60/1	60% H ₂ O ₂	allyl glycidyl ether	CH ₃ CN/BuOH	333	1	diglycidyl ether	97	[36a]
4	60/60/1	60% H ₂ O ₂	2-methyl-1-buten-3-one	CH ₃ CN/BuOH	333	1	1,2-epoxy-2-methyl-3-butanone	89	[36a]
5	60/60/1	60% H ₂ O ₂	allyl chloride	CH ₃ CN/BuOH	333	1	epichlorohydrin	84	[36a]
6	60/60/1	30% H ₂ O ₂	(<i>R</i>)-carvone	CH ₃ CN/BuOH	333	1	8,9-epoxy-(<i>R</i>)-carvone	88	[36a]
7	600/60/1	30% H ₂ O ₂	methacrylic acid	CH ₃ CN/BuOH	333	1	2-methyl-oxiranecarboxylic acid	94	[36a]
8	600/60/1	30% H ₂ O ₂	2-methyl-2-propenal	CH ₃ CN/BuOH	333	1	2,3-epoxy-2-methyl-propenal	94	[36a]
9	600/60/1	30% H ₂ O ₂	methacrylonitrile	CH ₃ CN/BuOH	333	1	2-cyano-1,2-epoxypropane	86	[36a]
10	600/60/1	60% H ₂ O ₂	ethyl acrylate	CH ₃ CN/BuOH	333	1	ethyl glycidate	72	[36a]
11	600/60/1	60% H ₂ O ₂	acrylic acid	CH ₃ CN/BuOH	333	1	glycidic acid	56	[36a]
12	2400/60/1	30% H ₂ O ₂	2-cyclohexenone	CH ₃ CN/BuOH	333	1	2,3-epoxycyclohexanone	40	[36a]
13	2400/60/1	60% H ₂ O ₂	acrylonitrile	CH ₃ CN/BuOH	333	1	glycidonitrile	59	[36a]
14	-/60/1	30% H ₂ O ₂	propylene	CH ₃ CN/BuOH	333	0.2	propylene oxide	90	[36a]
15	60/60/1	30% H ₂ O ₂	1-hexene	CH ₃ CN/BuOH	333	0.2	1,2-epoxyhexane	92	[36a]
16	60/60/1	30% H ₂ O ₂	1-octene	CH ₃ CN/BuOH	333	0.2	1,2-epoxyoctane	90	[36a]
17	200/200/1	30% H ₂ O ₂ ^c	1-octene	CH ₃ CN/BuOH	333	1	1,2-epoxyoctane	75	[36a]
18	60/60/1	30% H ₂ O ₂	<i>trans</i> -2-octene	CH ₃ CN/BuOH	333	0.2	<i>trans</i> -2,3-epoxyoctane	27	[36a]
19	60/60/1	30% H ₂ O ₂	<i>cis</i> -2-octene	CH ₃ CN/BuOH	333	0.2	<i>cis</i> -2,3-epoxyoctane	88	[36a]
20	60/60/1	30% H ₂ O ₂	cyclohexene	CH ₃ CN/BuOH	333	0.1	epoxycyclohexane	74	[36a]
21	60/60/1	30% H ₂ O ₂	3-methyl-1-cyclohexene	CH ₃ CN/BuOH	333	0.2	3-methyl-1,2-epoxycyclohexane	87	[36a]
22	60/60/1	30% H ₂ O ₂	1,4-hexadiene	CH ₃ CN/BuOH	333	0.2	1,2-epoxy-4-hexene	81	[36a]
23	60/60/1	30% H ₂ O ₂	(<i>R</i>)-limonene	CH ₃ CN/BuOH	333	0.2	(<i>R</i>)-limonene 8,9-epoxide	85	[36a]
24	200/200/1	30% H ₂ O ₂ ^c	(<i>R</i>)-limonene	CH ₃ CN/BuOH	305	1	(<i>R</i>)-limonene 8,9-epoxide	73	[36a]
25	3620/38/1	30% H ₂ O ₂	cyclohexane	CH ₃ CN/BuOH	333	1	cyclohexanol	92	[36b]
26	230/38/1	30% H ₂ O ₂	adamantane	CH ₃ CN/BuOH	333	2	1-adamantanol 2-adamantanol 1,3-adamantandiol	80 15 3	[36b]
27	1920/38/1	30% H ₂ O ₂	norbornane	CH ₃ CN/BuOH	333	2	norbornan-2-ol	80	[36b]
28	57700/38/1	30% H ₂ O ₂	hexane	CH ₃ CN/BuOH	342	4	2-hexanol 3-hexanol 1-hexanol	37 15 1	[36b]
29	1920/38/1	30% H ₂ O ₂	<i>trans</i> -1,2-dimethyl-cyclohexane	CH ₃ CN/BuOH	333	1	<i>trans</i> -1,2-dimethyl-4-cyclohexanol <i>trans</i> -1,2-dimethyl-1-cyclohexanol <i>trans</i> -1,2-dimethyl-3-cyclohexanol	51 6 2	[36b]
30	1920/38/1	30% H ₂ O ₂	<i>trans</i> -decahydro-naphthalene	CH ₃ CN/BuOH	333	1	<i>trans</i> -decahydronaphthalen-3-ol	93	[36b]
31	1920/38/1	30% H ₂ O ₂	<i>cis</i> -decahydro-naphthalene	CH ₃ CN/BuOH	333	1	<i>cis</i> -decahydronaphthalen-3-ol <i>cis</i> -decahydronaphthalen-2-ol <i>cis</i> -decahydronaphthalen-1-ol	29 26 16	[36b]
32	1920/38/1	30% H ₂ O ₂	<i>tert</i> -butylcyclohexane	CH ₃ CN/BuOH	333	2	2- <i>tert</i> -butylcyclohexanol 3- <i>tert</i> -butylcyclohexanol	42 16	[36b]

^aS/O/C stands for the ratio of substrate, oxidant, catalyst, and additive. ^bYields based on H₂O₂. ^cH₂O₂ was added 5 times.

Table 3-15. Epoxidation of **4a** with the almost stoichiometric amount of H₂O₂ (1.0–1.5 equivalents) by W-based catalysts

Entry	Catalyst	S/O/C ^a	Additive ^b	Solvent	Temp. (K)	Time (h)	Yield (%)	Select. ^c (%)	TON ^c	TOF ^c (h ⁻¹)	Ref.
1	TPA ₃ W ₄	2000/2000/1	–	CH ₃ CN	323	24	86	>99	1720	72 (1500)	This Work
2 ^d	Na ₂ WO ₄ /H ₂ WO ₄ (1:1)	2000/3000/1	TOMACI (4) /ClCH ₂ COOH (4)	Solvent free	333	4	90	>99	1800	450	[37a]
3	W–Zn/SnO ₂	667/667/1	–	DMC	353	6	88	–	650	108 (567)	[37b]
4 ^e	[PW ₁₂ O ₄₀] ³⁻ /Im–SiO ₂	1/1/–	–	CH ₃ CN	333	4	90	>99	648	162	[37c]
5 ^f	THA ₂ {[WO(O ₂) ₂] ₂ (μ–O)}	600/600/1	–	CH ₃ CN	reflux	4	>99	–	600	150 (366)	[14c]
6 ^d	Na ₂ WO ₄ /H ₂ WO ₄	500/750/1	TOMACI (2) /ClCH ₂ COOH (8)	–	333	4	99	–	495	124	[37d]
7 ^d	Na ₂ WO ₄	500/750/1	NH ₂ CH ₂ PO ₃ H ₂ (0.5) /TOMAHSO ₄ (0.05)	Solvent free	367	4	98	>99	490	123	[6a]
8	[PO ₄ {WO(O ₂) ₂] ₄] ³⁻ /Amberlite IRA-900	400/480/1	–	CH ₃ CN	323	16	81	>95	324	20	[37e]
9 ^g	[bmim] ₃ [PW ₁₂ O ₄₀]	333/500/1	–	[bmim][PF ₆]	333	1	87	99	290	290 (1140)	[37f]
10	WO ₃ –SiO ₂	930/930/1	–	<i>tert</i> -BuOH	333	20	16	–	148	7	[37g]
11	[PO ₄ {WO(O ₂) ₂] ₄] ³⁻ /Amberlite IRA-900	188/188/1	–	Acetone	305	24	78	>99	146	6	[37h]

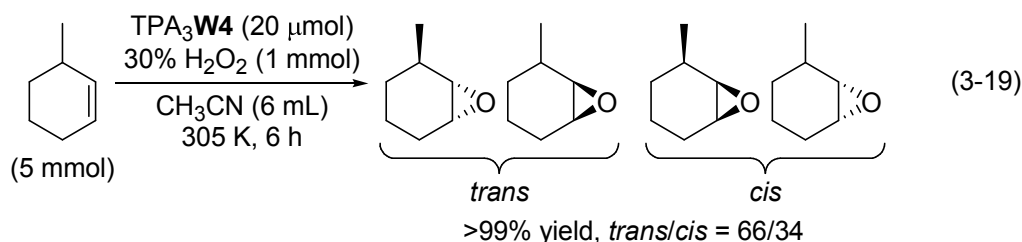
Table 3-15. (Continued.)

Entry	Catalyst	S/O/C ^a	Additive ^b	Solvent	Temp. (K)	Time (h)	Yield (%)	Select. ^c (%)	TON ^c	TOF ^c (h ⁻¹)	Ref.
12	W/pyrazolylpyridine- modified SBA-15	137/137/1	–	CH ₃ CN	328	10	76	>99	104	10 (17)	[37i]
13	WO ₂ Cl ₂ (OPPh ₂ CH ₂ OH) ₂	100/150/1	–	EtOH	343	6	82	>99	82	14	[37j]
14 ^d	H ₂ WO ₄	59.3/79.2/1	TOMAH ₂ PO ₄	H ₂ O/toluene	294	2	96	>99	57	28	[37k]
15 ^d	Na ₂ WO ₄	39/49/1	H ₃ PO ₄ (2.4) /TOMACI (0.25)	CH ₂ Cl ₂	343	1	97	–	38	38	[37l]
16 ^h	[α-SiW ₁₁ O ₃₉] ⁸⁻ /LDH	100/100/1	–	(BuO) ₃ PO	343	3	6	60	6	2	[37m]

^aS/O/C = molar ratio of substrate/oxidant/catalyst. ^bThe values in the parentheses were the ratios of additives (mol)/catalyst (mol). ^cSelect. stands for selectivity to epoxide. TON = epoxide (mol)/catalyst (mol). TOF = TON/reaction time (h). The values in the parentheses were the TOFs (determined by the initial rate). ^dTOMA = [(*n*-C₈H₁₇)₃(CH₃)N]⁺. ^eIm-SiO₂ = imidazole-functionalized SiO₂. ^fTHA = [(*n*-C₆H₁₃)₄N]⁺. ^gbmim = 1-butyl-3-methylimidazolium. ^hLDH = layered double hydroxide.

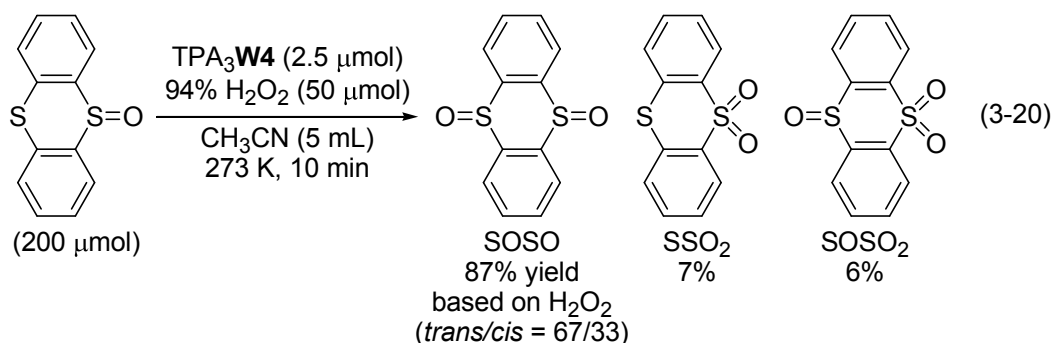
3.3.6 活性酸素種の立体的・電子的性質

3-メチル-1-シクロヘキセンのエポキシ化反応により活性酸素種の立体効果を定量的に検討した。^[38] TPA₃W₄ を用いて 3-メチル-1-シクロヘキセンを酸化すると、対応するエポキシドの *trans/cis* 比は 66:34 であった (eq 3-19). この値は, THA₃PW₄ (56:44),^[11a] [n-C₁₂H₂₅N(CH₃)₃]₂W₂ (55:45),^[11a] TBA₂SeW₄ (64:36)^[14e] といったペルオキシタングステートの値に近く, Ti-β (92:8),^[38a] TBA₄SiW₁₀ (81:19),^[11a] TBA₃[γ-PV₂W₁₀O₃₈(μ-OH)₂] (94:6)^[39] を用いた場合よりも低い値であった. このことは, TPA₃W₄ の立体障害が他のペルオキシタングステートの立体障害にほぼ等しいことを示している.



ハメットプロットにより TPA₃W₄ の電子的効果を検討した. *p*-置換チオアニソールとチオアニソールの競争酸化反応は直線性の良いハメットプロットを示した (Figure 3-14). -0.72 という負の傾きは求電子的活性酸素種の生成を示した. モリブデンやタングステン, レニウムといった *d*⁰-金属のペルオキシ錯体による過酸化水素を酸化剤とした芳香族スルフィドの酸化反応において, このような負の傾きが報告されている.^[14h,40]

チアントレン-5-オキシド (SSO) は酸化剤の電子的性質の検討に有用な基質である.^[41] TPA₃W₄ の活性酸素種の求電子性を SSO を用いて検討した (eq 3-20). 求電子性の指標である X_{SO} ($X_{SO} = (SSO_2 + SOSO_2)/(SSO_2 + SOSO + 2SOSO_2)$) は 0.13 となり, この値は他のペルオキシタングステートの値 (0.14–0.35) よりも低い. これらの結果は TPA₃W₄ がこれらのペルオキシタングステートの中で最も求電子的な活性酸素種を有することを示している.



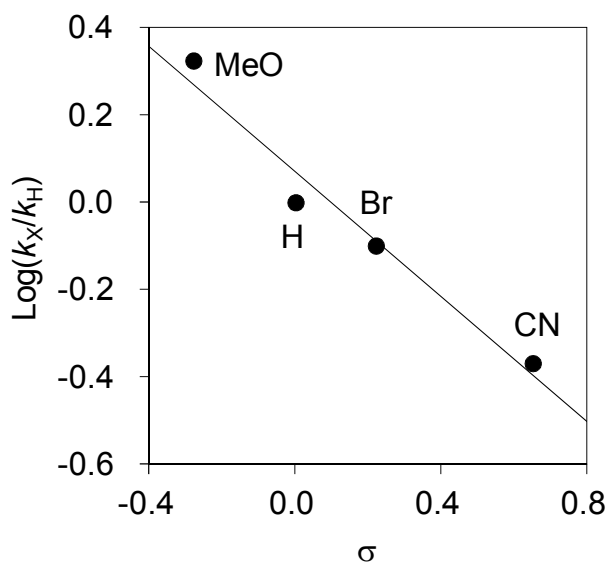


Figure 3-14. Hammett plot for competitive oxidation of thioanisole and *p*-substituted thioanisoles. Slope = -0.72 ($R^2 = 0.96$).

3.3.7 反応機構

本触媒系の反応機構を検討した。TPA₃W4 による 4a のエポキシ化反応速度は TPA₃W4 (0.23–1.44 mM) 及び 4a (0.04–0.45 M) の濃度にそれぞれ 1 次，過酸化水素濃度 (0.04–0.43 M) に 0 次の依存性を示した (Figure 3-15)。この結果は W2 によるエポキシ化反応が過酸化水素濃度に 1 次の依存性を示したことと異なる。^[13] さらに，TPA₃W4 の反応活性は W2 の約 60 倍と非常に高い。これらの結果から，TPA₃W4 が活性種であり，アルケンと TPA₃W4 の反応が律速段階と推定した。

反応速度は水の濃度 (0.08–1.01 M) に負の依存性を示した (Figure 3-16)。そこで，過酸化水素存在下 (0.15 M) での TPA₃W4 の溶存状態への水の効果を ¹⁷O NMR を用いて検討した (Table 3-16, Figure 3-17)。TPA₃W4 の ¹⁷O NMR スペクトルは 692 と 105 ppm にそれぞれ末端 (W=O) 及び架橋 (W–O–W) 酸素に帰属されるシグナルを示した (3.3.3 参照)。H₂¹⁷O を添加して測定しているため，水と交換可能な末端及び架橋酸素のみシグナルが現れ，ペルオキソ配位子のシグナルは確認されなかった。TPA₃W4 に 4 当量の 36% 過酸化水素水溶液を加えると ([H₂O] = 0.5 M)，688, 662, 及び 332 ppm に 3 本の新たなシグナルが現れた (Figure 3-17(c))。662 ppm のシグナルは W2 と過酸化水素の反応によって生成する $[\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_2(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-O}_2)]^{2-}$ (W2') であることを別途確認した。水の濃度が上がるにつれて，688 及び 332 ppm のシグナル強度 (I_{688} and I_{332}) は増加し，TPA₃W4 のシグナル強度 (I_{692} and I_{105}) は減少した (Figure 3-18)。 I_{662} 及び I_{688} を I_{332} に対してプロットすると， I_{688} は I_{332} に比

例したが, I_{662} と I_{332} にはそのような相関は見られなかった (Figure 3-19(a)). したがって, 688 及び 332 ppm のシグナルは同一種 (**W4'**) のシグナルであることが明らかとなった. それぞれのシグナルの化学シフトはペルオキシタングステートの末端及び架橋酸素の化学シフト値の範囲内であった.^[27] さらに, その傾き (即ち I_{688}/I_{332}) は 2.6 ± 0.4 であり, 2 に近い. これらの結果は **W4'** が **W2** ユニットで構成されていることを示唆した. I_{688} と I_{692} の合計値はほぼ一定であり, 水の増加に伴い I_{688} は増加し, I_{692} は減少した (Figure 3-18). I_{688}/I_{692} 及び I_{332}/I_{105} の比は水の濃度に比例し, その傾きは互いにほぼ同じ値であった (Figure 3-19(b)). さらに, 水濃度を 0 に外挿したとき, それらの値はほぼ 0 であった. これらの結果から, **W4'** は eq 3-21 ($K_1 = 2.0 \pm 0.3 \text{ M}^{-1}$) によって可逆的に生成すると推定した. $\text{TPA}_2\text{W2}$ の ^{17}O NMR は水の添加 (3.3–16.7 equiv.) では変化しなかったことから, **W4'** は **W2** と水の反応では生成しない. **W4** から **W4'** への架橋酸素の低磁場シフトは架橋酸素の脱プロトン化を示唆した. さらに, 3 つ以上の **W2** ユニットから構成されるペルオキシタングステートは報告されていない. これらのことから **W4'** を脱プロトン化した 4 核種と推定した. **W4** の濃度上昇に伴い反応速度は向上するが, **W4'** と反応速度にはそのような相関は見られなかった (Figure 3-18). したがって, **W4'** はエポキシ化反応には不活性と推定した.

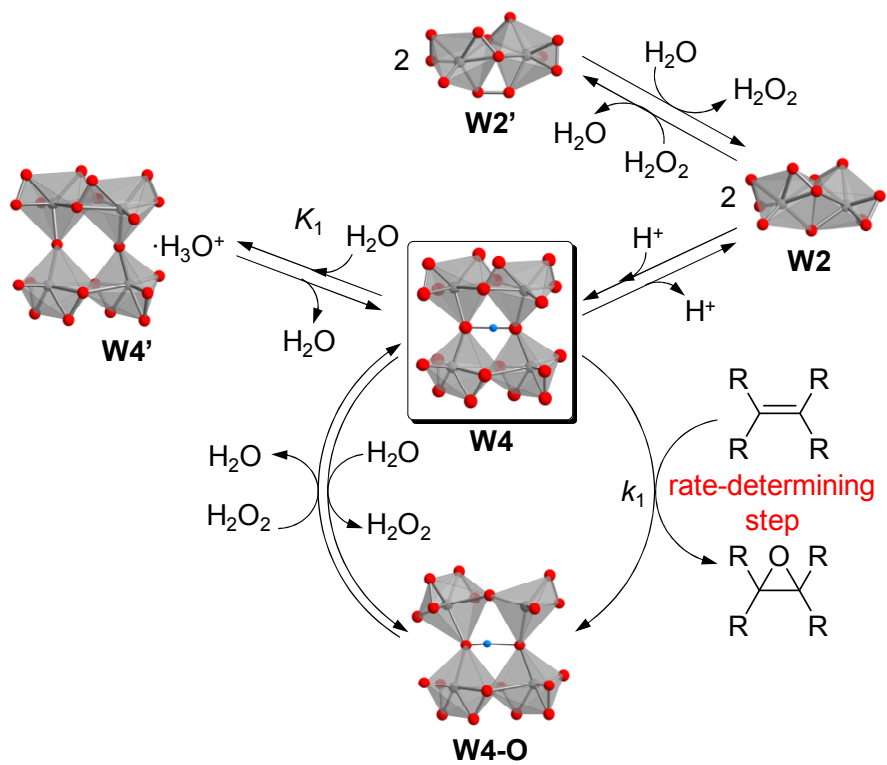


以上の結果から, 本反応系のエポキシ化反応機構を Scheme 3-2 と推定した. i) アルケンが **W4** のペルオキシ配位子に攻撃し, エポキシドが生成する (eq 3-22). ii) **W4** が過酸化水素により速やかに再生される (eq 3-1, see page 78). iii) **W4** と水の反応により不活性種 **W4'** が生成する (eq 3-21). Scheme 3-2 の反応機構から, 反応速度は eq 3-14 (see page 80) で近似された. Figure 3-16(b) と eq 3-15 (see page 80) から, k_1 及び K_1 の値はそれぞれ $5.9 \pm 0.5 \times 10 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$, $2.3 \pm 0.3 \text{ M}^{-1}$ と計算された. 計算された平衡定数 K_1 は ^{17}O NMR から求められた値 ($2.0 \pm 0.3 \text{ M}^{-1}$) とほぼ同じであった. $\text{TPA}_3\text{W4}$, 過酸化水素, **4a** 及び水の濃度に対する反応速度の依存性, エポキシ化反応の経時変化は eq 3-14 を用いて良く再現した (solid lines in Figures 3-17(b), 3-21 and 3-22). これらの結果は Scheme 3-2 の推定反応機構を支持した.



Table 3-16. ^{17}O spectroscopic parameters of TPA salts of **W2**, **W4**, **W2'**, and **W4'**

Entry	Compound	Chemical shift (ppm)	
		Terminal (W=O)	Bridging (W–O–W)
1	W2	647	243
2	W4	692	105
3	W2'	662	Not observed
4	W4'	688	332



Scheme 3-2. Proposed mechanism for epoxidation of alkenes with H_2O_2 catalyzed by **W4**.

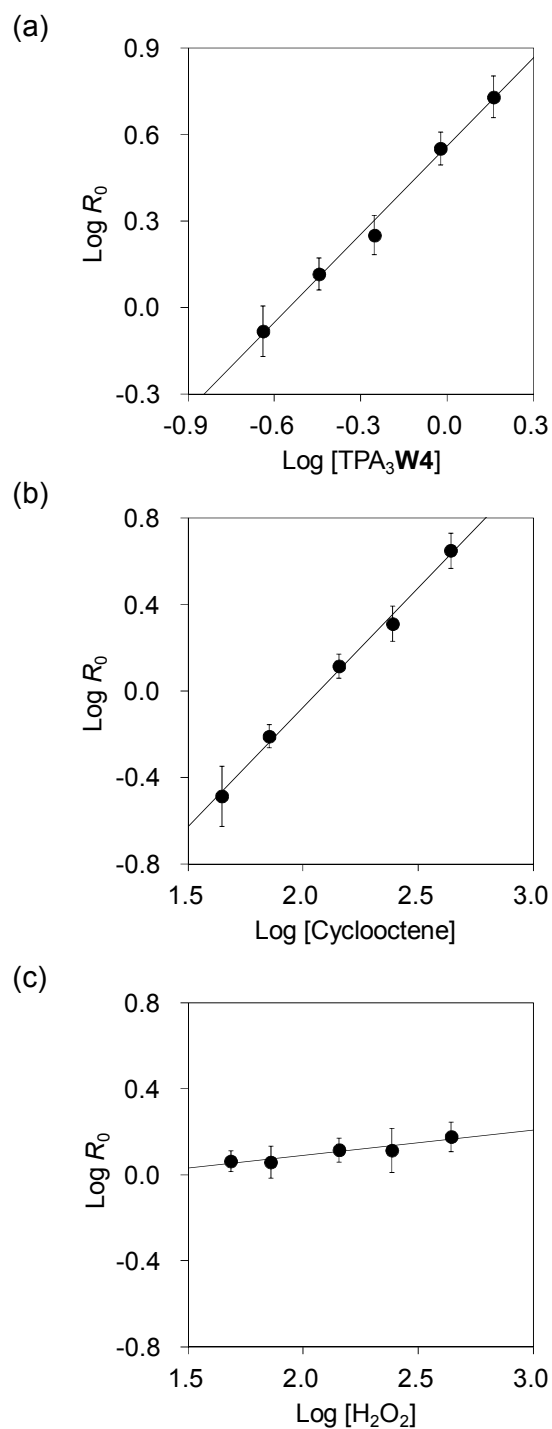


Figure 3-15. Dependences of the reaction rates on concentrations of (a) $\text{TPA}_3\mathbf{W4}$, (b) $\mathbf{4a}$, and (c) H_2O_2 . Reaction conditions for (a): $\text{TPA}_3\mathbf{W4}$ (0.23–1.44 mM), $\mathbf{4a}$ (0.14 M), H_2O_2 (0.14 M), H_2O (0.56 M), CH_3CN (7 mL), 305 K. Slope = 1.02 ($R^2 = 0.99$). Reaction conditions for (b): $\text{TPA}_3\mathbf{W4}$ (0.36 mM), $\mathbf{4a}$ (0.04–0.43 M), H_2O_2 (0.14 M), H_2O (0.56 M), CH_3CN (7 mL), 305 K. Slope = 1.11 ($R^2 = 0.99$). Reaction conditions for (c): $\text{TPA}_3\mathbf{W4}$ (0.36 mM), $\mathbf{4a}$ (0.14 M), H_2O_2 (0.14 M), H_2O (0.56 M), CH_3CN (7 mL), 305 K.

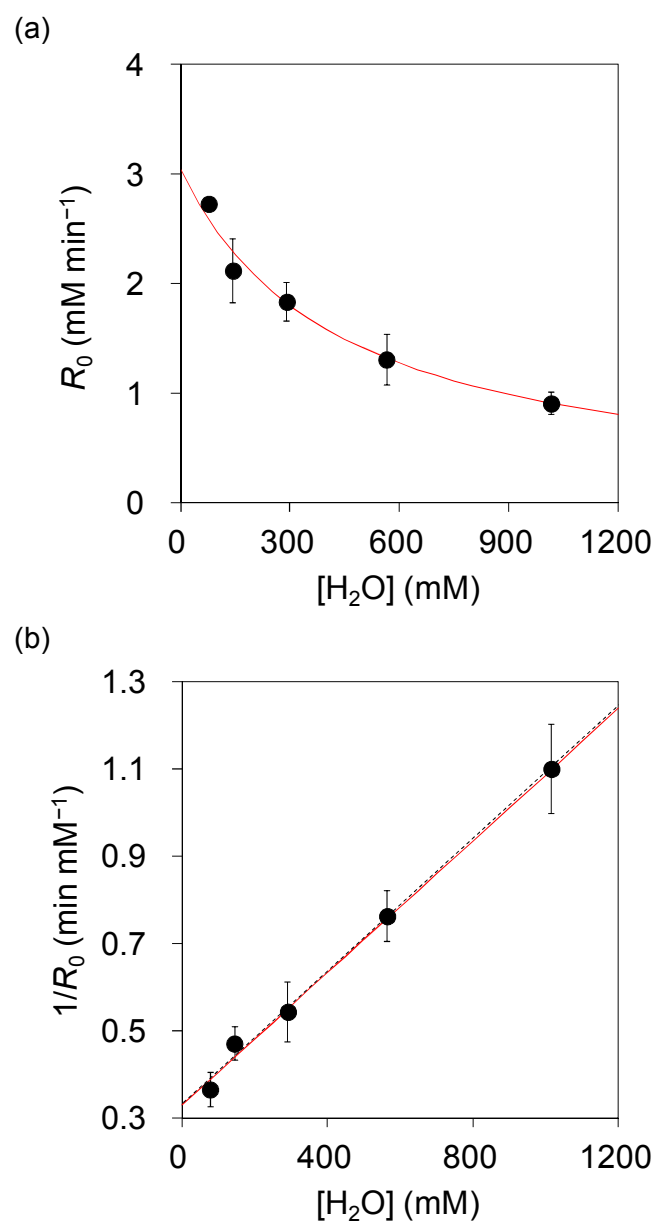


Figure 3-16. (a) Dependence of the reaction rates on concentration of water. (b) Plots of $1/R_0$ against concentration of water. Slope = 0.00076 ($R^2 = 1.00$). Reaction conditions: TPA₃W4 (0.36 mM), 4a (0.14 M), H₂O₂ (0.14 M), H₂O (0.08–1.01 M), CH₃CN (7 mL), 305 K. Solid lines were calculated with eqs 3-14 and 3-15.

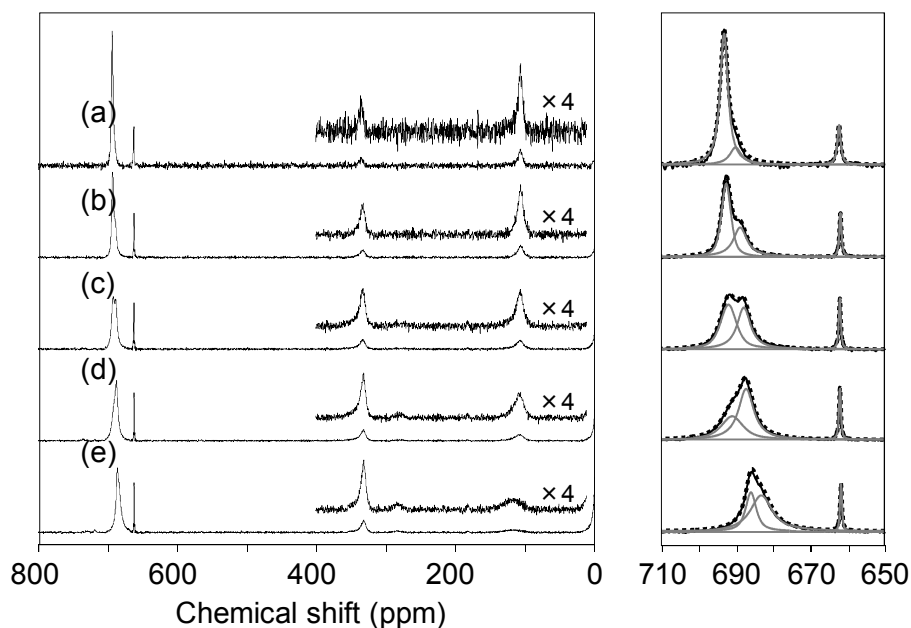


Figure 3-17. ^{17}O NMR spectra of $\text{TPA}_3\text{W4}$ (0.03 M) in the presence of H_2O_2 (0.15 M) and water ((a) 0.05, (b) 0.25, (c) 0.5, (d) 0.75, and (e) 1.0 M). The respective ^{17}O contents in water were (a) 13.5, (b) 13.3, (c) 12.0, (d) 14.0, and (e) 12.0%. The observed spectra in the region of $\delta = 650\text{--}710$ ppm were thoroughly reproduced by the sum (dotted lines) of the deconvoluted signals (gray solid lines).

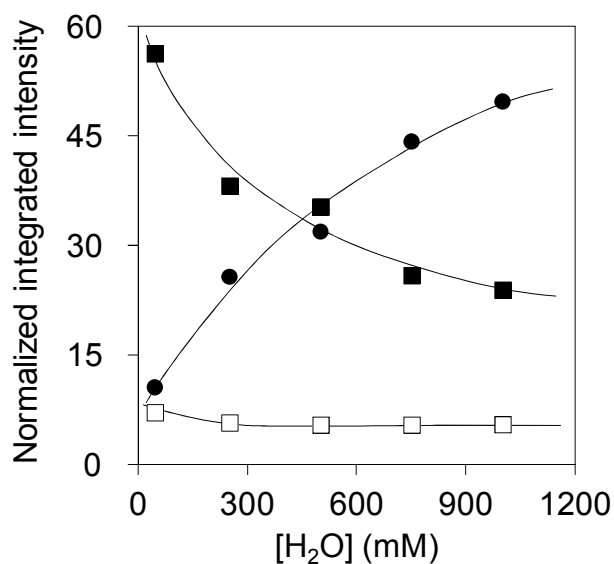


Figure 3-18. Plots of I_{662} (□), I_{688} (●), and I_{692} (■) against concentration of water. The integrated intensities were normalized by ^{17}O content.

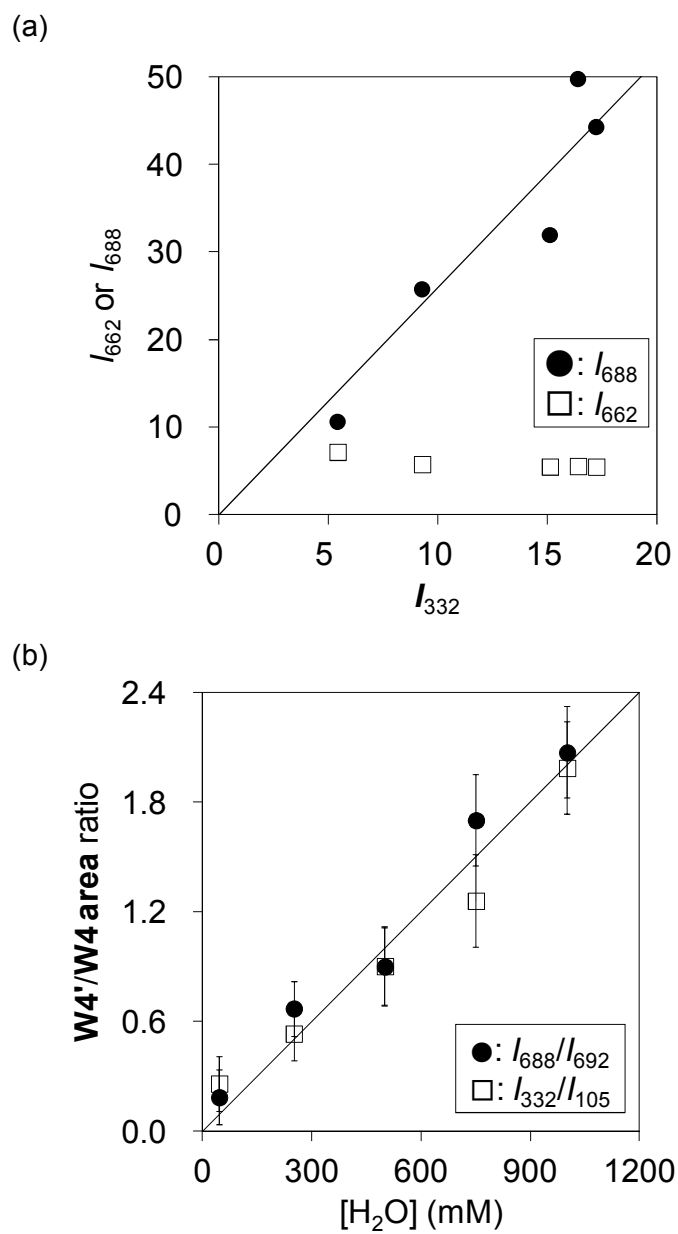


Figure 3-19. (a) Plots of I_{662} and I_{688} against I_{332} . (b) Plots of I_{688}/I_{692} and I_{332}/I_{105} against concentration of water. Slope = 0.0020 ($R^2 = 0.95$).

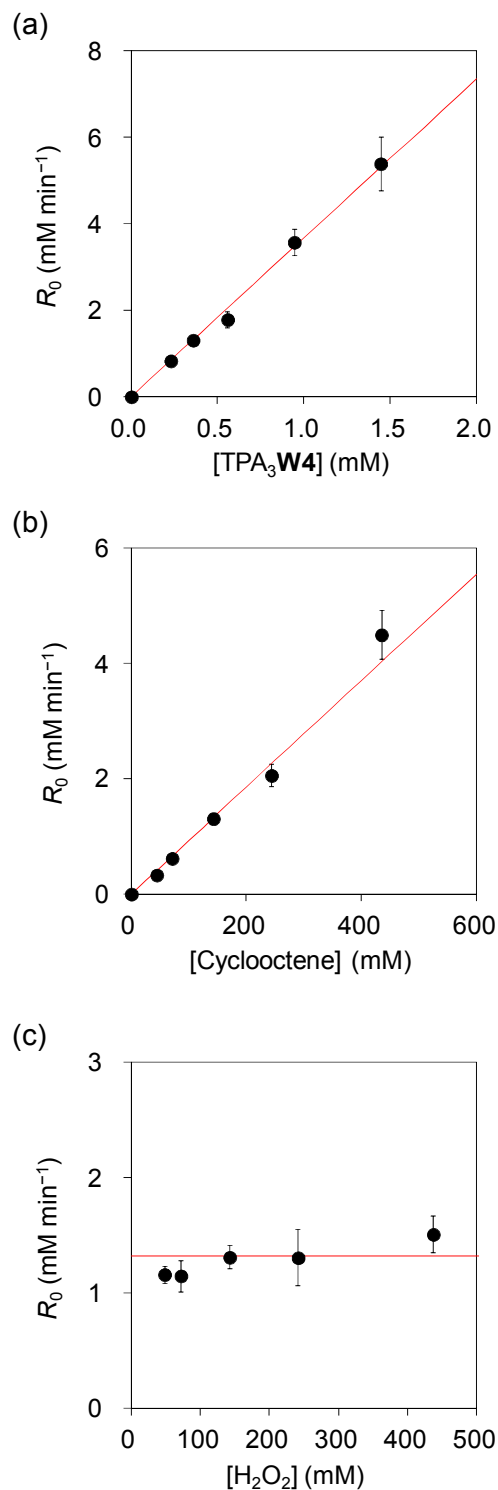


Figure 3-20. Dependences of the reaction rates on concentrations of (a) TPA₃W4, (b) 4a, and (c) H₂O₂. Reaction conditions were the same as those of Figure 3-15. Solid lines were calculated with eq 3-14.

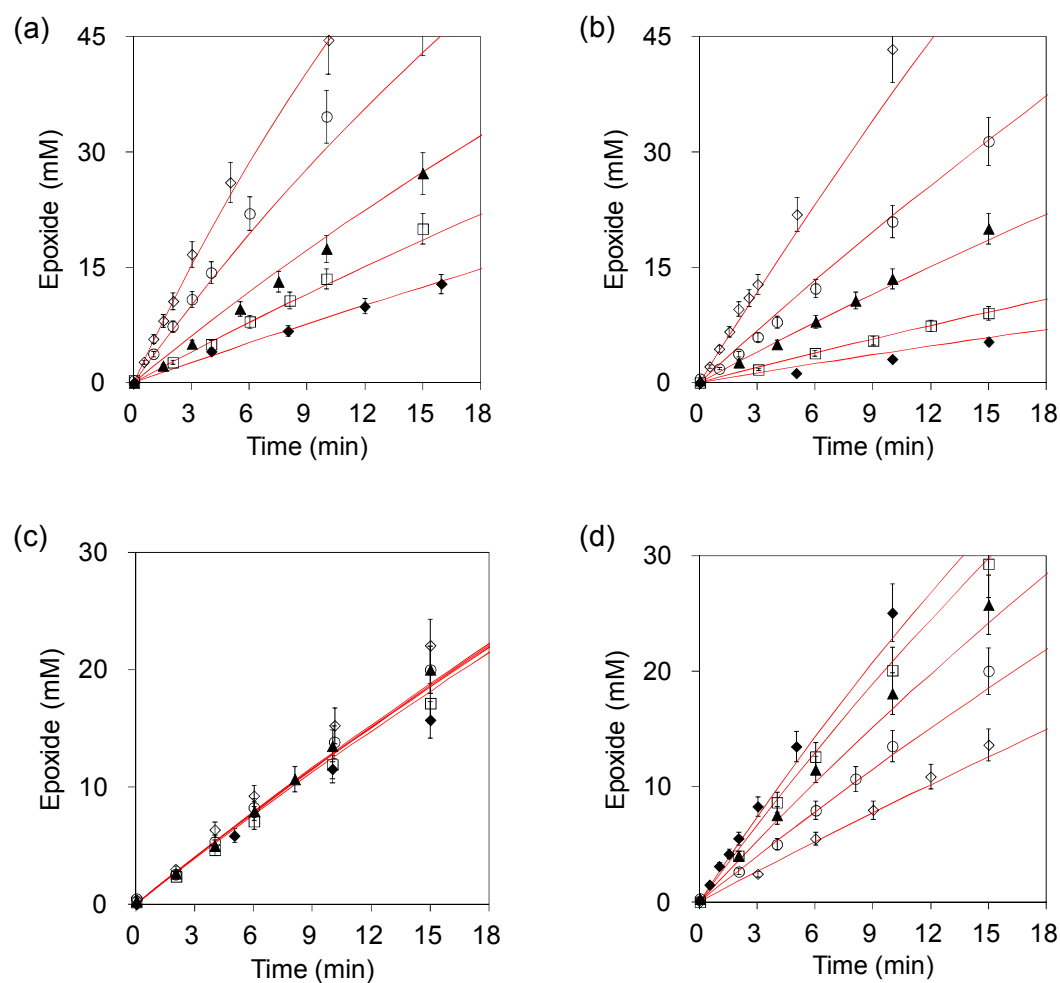


Figure 3-21. Reaction profiles for epoxidation of **4a** with H_2O_2 catalyzed by $\text{TPA}_3\text{W4}$. Reaction conditions for (a): $\text{TPA}_3\text{W4}$ (0.23–1.44 mM), **4a** (0.14 M), H_2O_2 (0.14 M), H_2O (0.56 M), CH_3CN (7 mL), 305 K. Reaction conditions for (b): $\text{TPA}_3\text{W4}$ (0.36 mM), **4a** (0.04–0.43 M), H_2O_2 (0.14 M), H_2O (0.56 M), CH_3CN (7 mL), 305 K. Reaction conditions for (c): $\text{TPA}_3\text{W4}$ (0.36 mM), **4a** (0.14 M), H_2O_2 (0.04–0.43 M), H_2O (0.56 M), CH_3CN (7 mL), 305 K. Reaction conditions for (d): $\text{TPA}_3\text{W4}$ (0.36 mM), **4a** (0.14 M), H_2O_2 (0.14 M), H_2O (0.08–1.01 M), CH_3CN (7 mL), 305 K. Solid lines were calculated with eq 3-14.

推定反応機構を DFT 計算を用いて検討した。d⁰-金属ペルオキシ錯体によるエポキシ化反応はアルケンのπ軌道からO-Oのσ*軌道への電子供与により進行する。その時の配置は、金属ペルオキシとアルケンがおおよそ直交するスピロ配置である。まず、気相におけるエチレンのエポキシ化反応に対するW4の8個のペルオキシ酸素(O2-O5 and O7-O10)の活性を調査した。アルケンの二重結合がペルオキシ酸素にスピロの位置関係で直接反応する仮定の下で遷移状態と活性化エネルギーを計算した。計算された遷移状態と活性化エネルギーをFigure 3-22に示した。O4の場合はプロトンが移動し、O9の場合の計算結果に一致した。エチレンがO10を攻撃する場合(TS1)の活性化エネルギー(108 kJ mol⁻¹)はエチレンが他のペルオキシ酸素を攻撃する場合(TS-2-TS-7)の活性化エネルギー(115-130 kJ mol⁻¹)よりも低く、アルケンがO10を攻撃する機構が最も有利であることが示された。Scheme 3-2に従い、反応段階のエネルギーを計算した。反応をアセトニトリル中で行っていることから、Universal Force Field (UFF) 半径とConductor-like Polarizable Continuum Model (CPCM)により溶媒効果考慮して遷移状態と活性化エネルギーを検討した。計算結果をFigure 3-23に示す。W4とエチレンからW4-Oとエチレンオキシドが生成する段階は173 kJ mol⁻¹の発熱反応であった。酸素移行反応の活性化エネルギーは85 kJ mol⁻¹と計算された。W4-Oと過酸化水素からW4と水が生成する反応で触媒サイクルが回る。このステップは38 kJ mol⁻¹の発熱反応と計算された。これらのDFT計算結果はW4のペルオキシ酸素からC=C結合への酸素移動が律速段階であることを支持した。

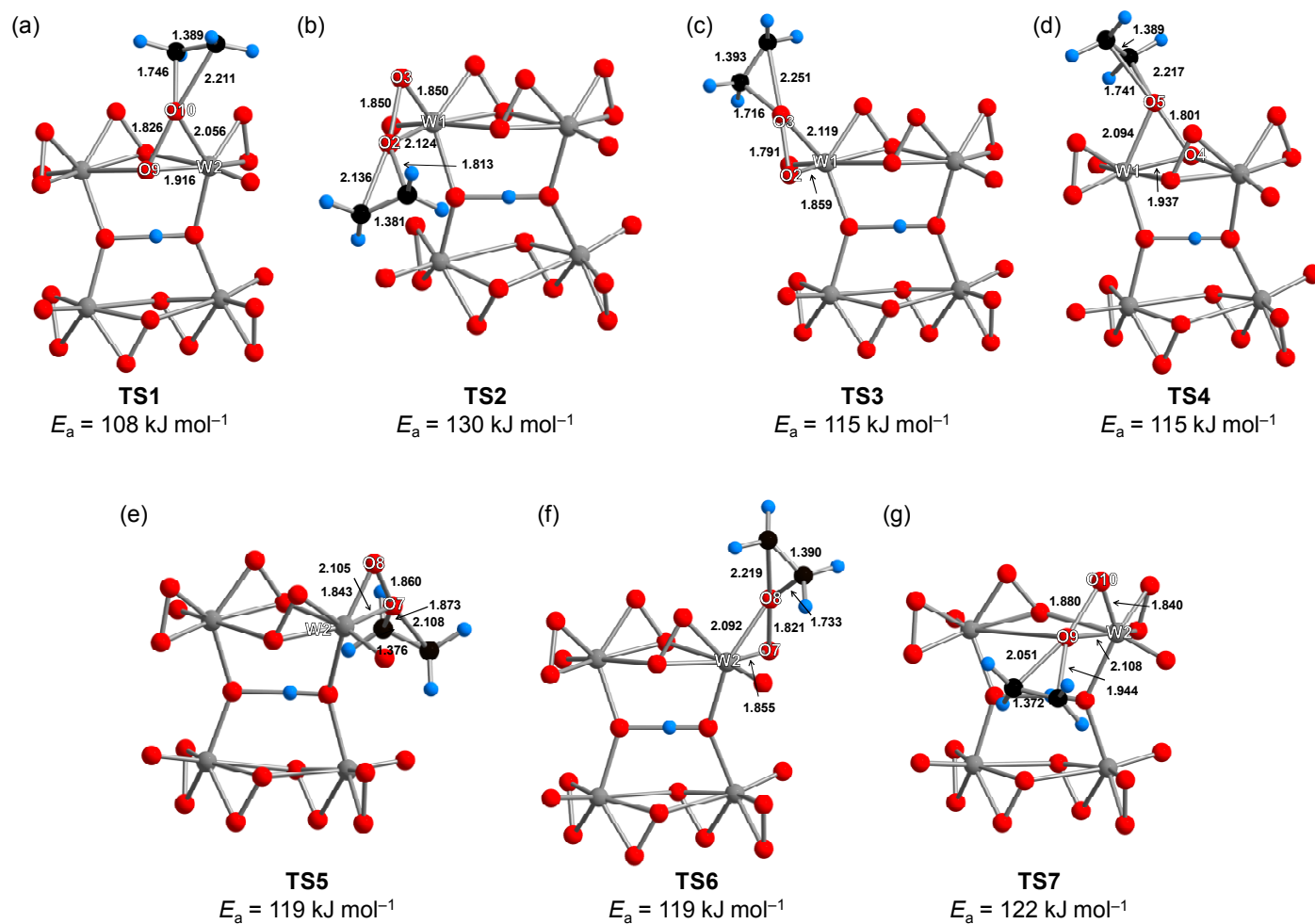


Figure 3-22. Transition-state structures and the corresponding activation barriers for epoxidation of ethylene with **W4** in the gas phase (bond lengths in Å). Gray, red, black, and light-blue balls represent tungsten, oxygen, carbon, and hydrogen atoms, respectively.

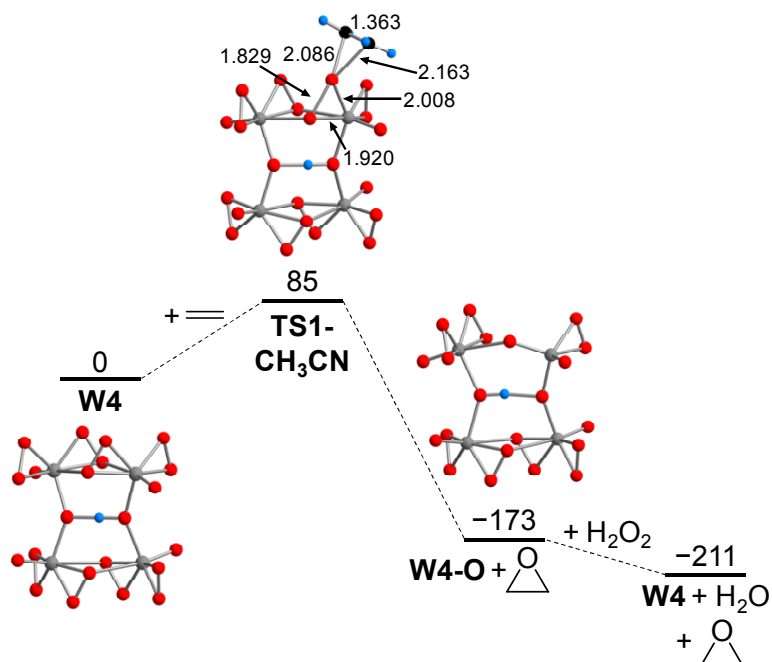


Figure 3-23. Calculated energy diagram of epoxidation of ethylene by **W4** in CH_3CN (energies and lengths are in kJ mol^{-1} and \AA , respectively). Gray, red, black, and light-blue balls represent tungsten, oxygen, carbon, and hydrogen atoms, respectively.

3.3.8 プロトンの効果

W4におけるプロトンの効果についてDFT計算を用いて検討した。プロトンが中心に存在する構造を **A**, プロトンを有しない構造を **B** とする。

まず、分子軌道について検討した。 d^0 -金属ペルオキシ錯体によるエポキシ化反応はアルケンの π 軌道から O-O の σ^* 軌道への電子供与により進行する。そこで、 O9-O10 の σ^* 軌道の広がりエネルギー準位を検討した (Figure 3-24)。 σ^* 軌道の広がりにはほとんど影響を受けなかったが、そのエネルギー準位はそれぞれ -0.6 eV (for **A**), -0.1 eV (for **B**) であった。この結果は、**A** の方が求電子性が強く、反応性が高いことを示しており、プロトンがタングステンペルオキシの活性化に重要であることが明らかとなった。

次に、構造の側面から検討した。プロトンの有無によりペルオキシタングステート **A**, **B** の構造はその結合長や結合角で大きく異なる部分が存在した (Table 3-17)。プロトンの存在により、 W-O-W の成す角が小さくなり、 W-O (架橋オキシ) の結合長が長くなっている。ここに大きな変化が現れていた。小さな変化としては、 W-O (ペルオキシ), W-O (末端オキシ) の結合長が短くなっていること、 $\text{W}\cdots\text{O}$ (架橋ペルオキシ) の結合長が長くなっていることがあげられる。 $\text{W}\cdots\text{O}$ (架橋ペルオキシ)- W の成す角はほとんど変化しなかった。

プロトンの存在によりW-O-Wが歪むことでW4が不安定化し、活性化エネルギーが低下したと推定し、**A**、**B**それぞれでエポキシ化反応を行った場合の反応熱について検討した。もし、**A**の構造の不安定さが原因であれば、その反応熱は大きくなると考えられる。**A**及び**B**の架橋ペルオキシ(O10)でエチレンのエポキシ化反応を行った場合の反応熱はそれぞれ173.3, 172.9 kJ/mol⁻¹と計算された。そのエネルギーはほとんど変わらず、W-O-Wの歪みは活性化エネルギーの低下には寄与していないことが明らかとなった。

W-O(ペルオキシ)の距離が短くなっていることは、その結合が強くなっていることを示している。このことから、ペルオキシ酸素からタングステンへの電子供与が増加し、ペルオキシ酸素の電子密度が低下したと考えられる。しかし、W2-O10, W2-O9の結合長を他のペルオキシタングステートと比較したが(Table 3-18)、構造の違いはわずかであり、活性との相関は得られなかった。

W-O(架橋オキシ)の距離が長くなっていることから、架橋酸素からの電子供与が減少することで、タングステンペルオキシの求電子性が向上することが推定された。3.3.4項で比較したのと同様に、プロトンの有無によるW-O結合長を比較した。プロトンが存在することでW-O結合長は1.93 Åから2.05 Åに長くなることが明らかとなっている。この2.05 Åという値は比較したペルオキシタングステートの中で最も大きく、1.93 Åという値は最も小さい。このことからプロトンがない場合ではほとんど活性がないと予想される。これらの結果から、プロトンの存在によりW-O(架橋オキシ)の結合が長くなり、架橋酸素からの電子供与が減少することでタングステンペルオキシが活性化されたと考えられる。

反応点である架橋ペルオキシ(O10)のNBOチャージを比較した(Table 3-18)。**A**、**B**それぞれにおいてO10のNBOチャージは-0.389, -0.438となり、**A**の場合に電子密度が低くなることが明らかとなったが、ペルオキシタングステート全体で見た場合には相関は得られなかった。

以上の考察から、プロトンがタングステンペルオキシの活性化に寄与していること、類似の配位状態にあるタングステンペルオキシの活性の推定にはW-O(架橋オキシ)の結合長が良い指標となることが明らかとなった。

W-O(架橋オキシ)の結合長が活性推定の良い指標となる理由について考察した。タングステン周りの配位構造はWO(μ - η^1 : η^2 -O₂)(O₂)-OXであり、Xは配位子の置換基として考えることができる。即ち、この現象は置換基効果である。これまでに金属錯体における配位子の置換基効果が検討されており、金属の化学シフトと反応速度の対数(もしくは活性化エネルギー)に相関があることが示されている。^[42] ペルオキシタングステートにおいても反応速度の対数とタングステンNMRの化学シフトに相関が見られた(Figure 3-25)。また、置換基で修飾された配位子と金属の結合距離が金属中心の化学シフトと相関することがDFT計算により示唆されている。^[43] これら2つの関係性から、置換基で修飾された配位子と金属の結合距離が反応速度の対数と相関関係にあることが期待される。本触媒系においてW-OX結合長と反応速度の対数をプロットするとFigure 3-26になった。計算構造は良い直線性を示しており、W-O

結合長から反応活性を推定できると期待される。

Table 3-17. Selected bond lengths (Å) and angles (°) of calculated and crystal structures

	A	B	結晶構造
W-O-W			
W1-O21	1.98771	1.92841	1.989(8)
W2-O22	2.05474	1.92843	2.028(9)
W3-O21	1.98771	1.92843	1.946(9)
W4-O22	2.05472	1.92841	1.999(8)
W1-O21-W3	145.463	160.475	147.4(9)
W2-O22-W4	146.196	160.480	145.7(9)
O21-O22	2.46386	2.97744	2.43(2)
W-O...W			
W1-O4	2.03362	2.03947	2.013(8)
W2-O4	2.48091	2.49846	2.412(9)
W1-O9	2.58151	2.49848	2.431(9)
W2-O9	2.01250	2.03944	2.023(9)
W1-O9-W2	107.781	109.852	108.1(4)
W1-O4-W2	110.883	109.852	109.1(4)
W1-O9-O10-W2	-100.502	-103.470	-100.8(5)
W2-O4-O5-W1	-104.234	-103.472	-102.0(4)
W=O			
W1-O1	1.71620	1.73040	1.762(10)
W2-O6	1.71700	1.73040	1.693(12)
W-O (peroxo)			
W1-O2	1.94549	1.96580	1.952(9)
W1-O3	1.95269	1.97501	1.931(9)
W1-O5	1.95359	1.96778	1.907(9)
W2-O7	1.94795	1.96583	1.940(10)
W2-O8	1.94487	1.97498	1.896(11)
W2-O10	1.94233	1.96778	1.949(10)
O-O			
O7-O8	1.48294	1.48734	1.508(16)
O9-O10	1.47042	1.47461	1.491(15)

Table 3-18. Comparison of calculated bond lengths (Å) and NBO charges of various peroxotungstates

	TOF (h ⁻¹)	W2-O10	W2-O9	NBO charge of O10	NBO charge of W2
A	314	1.94233	2.01250	-0.389	1.817
B	-	1.96778	2.03944	-0.438	1.824
SeW2	62	1.94229	2.02774	-0.374	1.778
AsW4	48	1.94465	2.02416	-0.381	1.798
SW2	32	1.94118	2.02287	-0.375	1.78
PW4	17	1.94396	2.02004	-0.388	1.799
AsW2	6	1.94368	2.02624	-0.379	1.795
PW2	3	1.94271	2.02137	-0.381	1.793
SiW2	0.03	1.94657	2.02270	-0.385	1.808

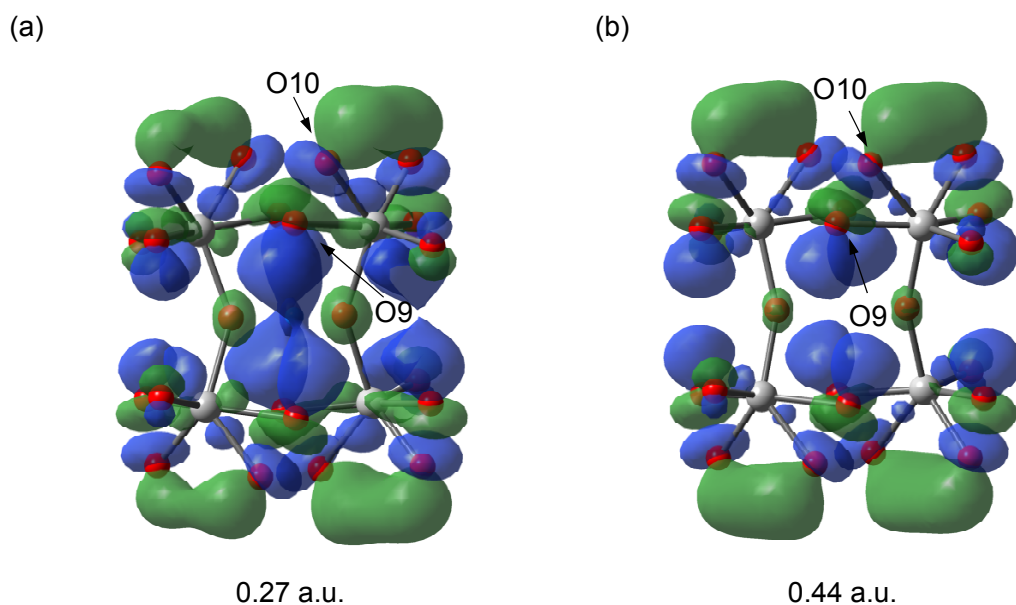


Figure 3-24. Lowest unoccupied molecular orbitals of O9-O10 σ^* bonds in (a) **A** and (b) **B**.

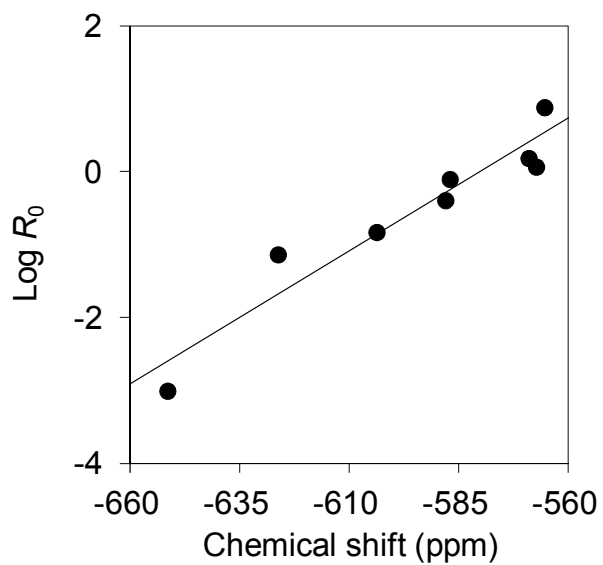


Figure 3-25. Plots of $\log R_0$ for epoxidation of **4a** against ^{183}W NMR chemical shifts.

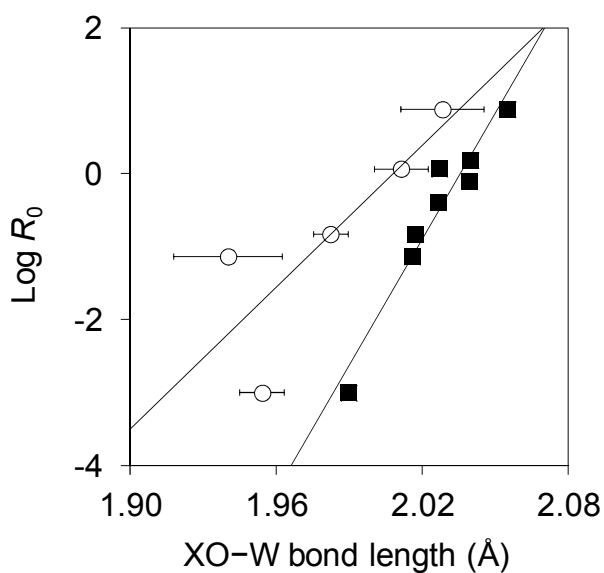


Figure 3-26. Plots of $\log R_0$ for epoxidation of **4a** against XO-W (X = W, Se, S, As, P, and Si) bond lengths. ■: Calculated bond lengths; ○: experimental bond lengths.

3.4 結論

本章では、**W2** とプロトンの反応による **W4** の合成と **W4** 触媒による過酸化水素を酸化剤とした高効率酸化反応系の開発を行った。添加剤として酸を加えることで **W2** によるシクロオクテンのエポキシ化反応が効率的に進行した。反応速度と酸の添加量の関係及び ^{183}W NMR の結果から、**W2** と 0.5 当量のプロトンの反応による酸化活性なペルオキシタングステートの生成が示唆され、**W4** の合成に成功した。過酸化水素を酸化剤としたシクロオクテンのエポキシ化反応に対して、**W4** は種々のペルオキシタングステートの中で最高活性を示した。本触媒系はアルケンのエポキシ化反応、スルフィドのスルホキド化反応、アミンの酸化反応、シランの酸化反応に活性を示した。本触媒系はラージスケールへ適用可能であり、TONは1720に達した。本触媒系の反応機構を検討した結果、**W4** が活性種であり、**W4** とアルケンの反応が律速段階であった。**W4** への水の付加による反応阻害が明らかとなった。さらに、ペルオキシタングステートの構造の比較、DFTを用いた分子軌道計算により、プロトンの存在によるタングステンペルオキシの活性化が明らかとなった。

3.5 参考文献

- [1] a) *Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis* (Ed.: S. T. Oyama), Elsevier, Amsterdam, **2008**; b) *Modern Oxidation Methods* (Ed.: J.-E. Bäckvall), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**; c) *Topics in Organometallic Chemistry: Organometallic Oxidation Catalysis, Vol. 22* (Eds.: F. Meyer, C. Limberg), Springer-Verlag, Berlin, **2007**.
- [2] a) M. G. Clerici, G. Bellussi, U. Romano, *J. Catal.* **1991**, *129*, 159; b) M. A. Camblor, M. Costantini, A. Corma, L. Gilbert, P. Esteve, A. Martínez, S. Valencia, *Chem. Commun.* **1996**, 1339; c) T. Blasco, M. A. Camblor, A. Corma, P. Esteve, A. Martínez, C. Prieto, S. Valencia, *Chem. Commun.* **1996**, 2367; d) J. C. van der Waal, M. S. Rigutto, H. van Bekkum, *Appl. Catal. A* **1998**, *167*, 331; e) A. Corma, U. Diaz, M. E. Domine, V. Fornés, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2804; f) C. N. Kato, K. Hayashi, S. Negishi, K. Nomiya, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *262*, 25; g) O. A. Kholdeeva, T. A. Trubitsina, M. N. Timofeeva, G. M. Maksimov, R. I. Maksimovskaya, V. A. Rogov, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *232*, 173; h) O. A. Kholdeeva, R. I. Maksimovskaya, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *262*, 7; i) Y. Goto, K. Kamata, K. Yamaguchi, K. Uehara, S. Hikichi, N. Mizuno, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2347.
- [3] a) A. Butler, M. J. Clague, G. E. Meister, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 625; b) M. Bonchio, V. Conte, F. Di Furia, G. Modena, S. Moro; J. O. Edwards, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1631; c)

- V. Conte, B. Floris, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 1935; d) G. Licini, V. Conte, A. Coletti, M. Mba, C. Zonta, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2345; e) N. Mizuno, K. Kamata, K. Yamaguchi, *Catal. Today* **2012**, *185*, 157.
- [4] a) M. C. White, A. G. Doyle, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7194; b) O. Y. Lyakin, R. V. Ottenbacher, K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, *Top. Catal.* **2013**, *56*, 939; c) W. Nam, H. J. Lee, S.-Y. Oh, C. Kim, H. G. Jang, *J. Inorg. Biochem.* **2000**, *80*, 219.
- [5] a) I. Garcia-Bosch, X. Ribas, M. Costas, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 348; b) H. H. Monfared, V. Aghapoor, M. Ghorbanloo, P. Mayer, *Appl. Catal. A* **2010**, *372*, 209; c) J. W. de Boer, P. L. Alsters, A. Meetsma, R. Hage, W. R. Browne, B. L. Feringa, *Dalton Trans.* **2008**, 6283; d) B. S. Lane, K. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2933; e) B. S. Lane, M. Vogt, V. J. DeRose, K. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11946; f) P. L. Anelli, S. Banfi, F. Montanari, S. Quici, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 779; g) A. M. d'A. R. Gonsalves, A. C. Serra, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *168*, 25.
- [6] a) K. Sato, M. Aoki, M. Ogawa, T. Hashimoto, D. Panyella, R. Noyori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 905; b) S. K. Maiti, S. Dinda, S. Banerjee, A. K. Mukherjee, R. Bhattacharyya, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2038; c) Y. Ishii, K. Yamawaki, T. Ura, H. Yamada, T. Yoshida, M. Ogawa, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3587.
- [7] a) M. Crucianelli, R. Saladino, F. De Angelis, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 524; b) J. Rudolph, K. L. Reddy, J. P. Chiang, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6189; c) W. A. Herrmann, F. E. Kühn, M. R. Mattner, G. R. J. Artus, M. R. Geisberger, J. D. G. Correia, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *538*, 203; d) W. A. Herrmann, R. M. Kratzer, H. Ding, W. R. Thiel, H. Glas, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *555*, 293; e) H. Adolfsson, C. Copéret, J. P. Chiang, A. K. Yudin, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8651.
- [8] a) E. Pizzo, P. Sgarbossa, A. Scarso, R. A. Michelin, G. Strukul, *Organometallics* **2006**, *25*, 3056; b) C. Baccin, A. Gusso, F. Pinna, G. Strukul, *Organometallics* **1995**, *14*, 1161.
- [9] a) H. Gao, G. Lu, J. Suo, S. Li, *Appl. Catal. A* **1996**, *138*, 27; b) G. Tozzola, M. A. Mantegazza, G. Raghino, G. Petrini, S. Bordiga, G. Ricchiardi, C. Lamberti, R. Zulian, A. Zecchina, *J. Catal.* **1998**, *179*, 64; c) W. Lin, H. Frei, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9292; d) R. R. Sever, T. W. Root, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4080; e) R. R. Sever, T. W. Root, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4090; f) O. A. Kholdeeva, T. A. Trubitsina, M. N. Timofeeva, G. M. Maksimov, R. I. Maksimovskaya, V. A. Rogov, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *232*, 173; g) S. Kondo, K. Saruhashi, K. Seki, K. Matsubara, K. Miyaji, T. Kubo, K. Matsumoto, T. Katsuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 10195.
- [10] a) G. Wahl, D. Kleinhenz, A. Schorm, J. Sundermeyer, R. Stowasser, C. Rummey, G. Bringmann, C. Fickert, W. Kiefer, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3237; b) W. R. Thiel, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 575; c) W. R. Thiel, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *117*, 449; d) A. Hroch, G.

- Gemmecker, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1107; e) D. V Deubel, J. Sundermeyer, G. Frenking, *Org. Lett.* **2001**, 3, 329.
- [11] a) K. Kamata, M. Kotani, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 639; b) M.-L. Wang, T.-H. Huang, W.-T. Wu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 518; c) P. T. Witte, P. L. Alsters, W. Jary, R. Müllner, P. Pöchlauer, D. Sloboda-Rozner, R. Neumann, *Org. Process Res. Dev.* **2004**, *8*, 524.
- [12] K. Kamata, K. Yonehara, Y. Sumida, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, *Science* **2003**, *300*, 964.
- [13] K. Kamata, S. Kuzuya, K. Uehara, S. Yamaguchi, N. Mizuno, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3768.
- [14] a) A. C. Dengel, W. P. Griffith, B. C. Parkin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2683; b) J.-M. Brégeault, M. Vennat, L. Salles, J.-Y. Piquemal, Y. Mahha, E. Briot, P. C. Bakala, A. Atlamsani, R. Thouvenot, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *250*, 177; c) I. C. M. S. Santos, F. A. A. Paz, M. M. Q. Simões, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro, J. Klinowski, A. M. V. Cavaleiro, *Appl. Catal. A* **2008**, *351*, 166; d) K. Kamata, T. Hirano, S. Kuzuya, N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6997; e) K. Kamata, R. Ishimoto, T. Hirano, S. Kuzuya, K. Uehara, N. Mizuno, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2471; f) K. Kamata, T. Hirano, N. Mizuno, *Chem. Commun.* **2009**, 3958; g) L. Salles, C. Aubry, R. Thouvenot, F. Robert, C. Dorémieux-Morin, G. Chottard, H. Ledon, Y. Jeannin, J.-M. Brégeault, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 871; h) K. Kamata, T. Hirano, R. Ishimoto, N. Mizuno, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5509; i) J.-Y. Piquemal, C. Bois, J.-M. Brégeault, *Chem. Commun.* **1997**, 473; j) J.-Y. Piquemal, L. Salles, C. Bois, F. Robert, J.-M. Brégeault, *C. R. Acad. Sci. Paris Série II* **1994**, 1481; k) L. Salles, F. Robert, V. Semmer, Y. Jeannin, J.-M. Brégeault, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1996**, *133*, 319; l) C. Venturello, R. D'Aloisio, J. C. J. Bart, M. Ricci, *J. Mol. Catal.* **1985**, *32*, 107; m) H. Chen, W.-L. Dai, X.-L. Yang, R. Gao, Y. Cao, H. Li, K. Fan, *Appl. Catal. A* **2006**, *309*, 62; n) J.-Y. Piquemal, L. Salles, G. Chottard, P. Herson, C. Ahcine, J.-M. Brégeault, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 939; o) D. C. Duncan, R. C. Chambers, E. Hecht, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 681; p) C. Aubry, G. Chottard, N. Platzer, J.-M. Brégeault, R. Thouvenot, F. Chauveau, C. Huet, H. Ledon, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4409.
- [15] a) CrystalClear 1.4.5 SP2; Rigaku and Rigaku/MS: The Woodlands, TX; b) J. W. Pflugrath, *Acta Crystallogr.* **1999**, *D55*, 1718.
- [16] Z. Otwinowski, W. Minor in *Processing of X-ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode, Methods in Enzymology, Macromolecular Crystallography, Part A* (Eds.: C. W. Carter, Jr., R. M. Sweet), Academic Press, New York, **1997**; Vol. 276, p 307.
- [17] CrystalStructure 3.8; Rigaku and Rigaku/MS: The Woodlands, TX.

- [18] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837.
- [19] G. M. Sheldrick, SHELX97, Programs for Crystal Structure Analysis, release 97-2, University of Göttingen, Göttingen (Germany), **1997**.
- [20] a) K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4538; b) K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4353.
- [21] W. Adam, D. Golsch, F. C. Görth, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 255.
- [22] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
- [23] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.
- [24] a) V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995; b) M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, and V. Barone, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 669.
- [25] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09*, rev. B.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2010**.
- [26] 葛谷慎次郎, 平成 19 年度修士論文.
- [27] O. W. Howarth, *Dalton Trans.* **2004**, 476.
- [28] a) L. Feng, E. Urnezius, R. L. Luck, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1564; b) K. Kamata, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1193.
- [29] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48.
- [30] a) L. Pettersson, I. Andersson, F. Taube, I. Toth, M. Hashimoto, O. W. Howarth, *Dalton Trans.* **2003**, 146; b) R. I. Maksimovskaya, G. M. Maksimov, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4725; c) W. G. Klemperer, W. Shum, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4891; d) M. Pohl, R. G. Finke, *Organometallics* **1993**, *12*, 1453.
- [31] V. Bertolasi, P. Gilli, V. Ferretti, G. Gilli, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 945.
- [32] a) W. A. Herrmann, R. W. Fischer, D. W. Marz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1638; b) G. S. Owens, M. M. Abu-Omar, *Chem. Commun.* **2000**, 1165; c) C. Copéret, H. Adolfsson, K. B. Sharpless, *Chem. Commun.* **1997**, 1565; d) A. L. Villa de P., D. E. De Vos, C. Montes de C., P. A. Jacobs, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8521; e) W. Adam, W. A.

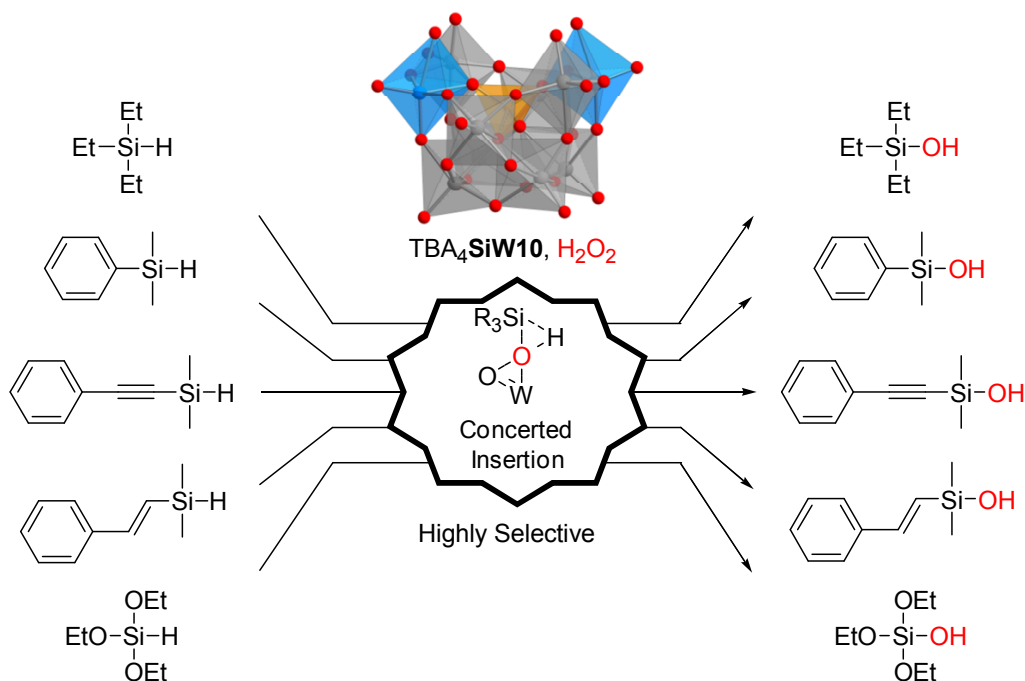
- Herrmann, J. Lin, C. R. Saha-Möller, R. W. Fischer, J. D. G. Correia, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2475; f) J. Jacob, J. H. Espenson, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *270*, 55; g) W. A. Herrmann, R. W. Fischer, J. D. G. Correia, *J. Mol. Catal.* **1994**, *94*, 213; h) S. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 2955; i) R. W. Murray, K. Iyanar, J. Chen, J. T. Wearing, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 805; j) R. W. Murray, K. Iyanar, J. Chen, J. T. Wearing, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6415; k) Z. Zhu, J. H. Espenson, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7728
- [33] a) K. Chen, L. Que, Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2227; b) R. Mas-Bellesté, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15964; c) M. Fujita, L. Que, Jr., *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 190; d) M. Costas, A. K. Tipton, K. Chen, D.-H. Jo, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6722; e) H.-L. Yeung, K.-C. Sham, C.-S. Tsang, T.-C. Lau, H.-L. Kwong, *Chem. Commun.* **2008**, 3801; f) O. Cussó, I. Garcia-Bosch, X. Ribas, J. Lloret-Fillol, M. Costas, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14871; g) K. Chen, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6327; h) M. S. Chen, M. C. White, *Science* **2007**, *318*, 783; i) J. F. Bartoli, P. Battioni, W. R. De Foor, D. Mansuy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 23; j) T. G. Traylor, S. Tsuchiya, Y.-S. Byun, C. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2775.
- [34] a) S. Banfi, F. Legramandi, F. Montanari, G. Pozzi, S. Quici, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1285; b) P. L. Anelli, S. Banfi, F. Legramandi, F. Montanari, G. Pozzi, S. Quici, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 1345; c) D. E. De Vos, B. F. Sels, M. Reynaers, Y. V. S. Rao, P. A. Jacobs, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3221; d) A. Berkessel, C. A. Sklorz, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7965; e) J. R. L. Smith, B. C. Gilbert, A. M. i Payeras, J. Murray, T. R. Lowdon, J. Oakes, R. P. i Prats, P. H. Walton, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *251*, 114; f) J. W. de Boer, J. Brinksma, W. R. Browne, A. Meetsma, P. L. Alsters, R. Hage, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7990.
- [35] a) M. G. Clerici, P. Ingallina, *J. Catal.* **1993**, *140*, 71; b) F. Maspero, U. Romano, *J. Catal.* **1994**, *146*, 476; c) M. G. Clerici, *Appl. Catal.* **1991**, *68*, 249; d) M. A. Mantegazza, G. Petrini, G. Spanò, R. Bagatin, F. Rivetti, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *146*, 223; e) T. Tatsumi, M. Yako, M. Nakamura, Y. Yuhara, *J. Mol. Catal.* **1993**, *78*, L41; f) T. Tatsumi, N. Jappar, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 7126.
- [36] a) K. Kamata, K. Sugahara, K. Yonehara, R. Ishimoto, N. Mizuno, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 7549; b) K. Kamata, K. Yonehara, Y. Nakagawa, K. Uehara, N. Mizuno, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 478.
- [37] a) P. U. Maheswari, P. de Hoog, R. Hage, P. Gamez, J. Reedijk, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1759; b) K. Kamata, K. Yonehara, Y. Sumida, K. Hirata, S. Nojima, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12062; c) L. T. A. Sofia, A. Krishnan, M. Sankar, N. K. K. Raj, P. Manikandan, P. R. Rajamohanam, T. G. Ajithkumar, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*,

- 21114; d) P. U. Maheswari, X. Tang, R. Hage, P. Gamez, J. Reedijk, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 258, 295; e) D. Hoegaerts, B. F. Sels, D. E. De Vos, F. Verpoort, P. A. Jacobs, *Catal. Today* **2000**, 60, 209; f) L. Liu, C. Chen, X. Hu, T. Mohamood, W. Ma, J. Lin, J. Zhao, *New J. Chem.* **2008**, 32, 283; g) R. Neumann, M. Chava, M. Levin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1685; h) B. F. Sels, A. L. Villa, D. Hoegaerts, D. E. De Vos, P. A. Jacobs, *Top. Catal.* **2000**, 13, 223; i) J. Tang, L. Wang, G. Liu, Y. Liu, Y. Hou, W. Zhang, M. Jia, W. R. Thiel, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, 313, 31; j) L. Feng, E. Urnezis, R. L. Luck, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 1564; k) Y. Mahha, L. Salles, J.-Y. Piquemal, E. Briot, A. Atlamsani, J.-M. Brégeault, *J. Catal.* **2007**, 249, 338; l) D. Bogdal, M. Lukasiewicz, J. Pielichowski, S. Bednarz, *Synth. Commun.* **2005**, 35, 2973; m) Y. Watanabe, K. Yamamoto, T. Tatsumi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 145, 281.
- [38] a) W. Adam, A. Corma, H. García, O. Weichold, *J. Catal.* **2000**, 196, 339; b) W. Adam, C. M. Mitchell, C. R. Saha-Möller, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 785; c) G. Bellucci, G. Berti, M. Ferretti, G. Igrasso, E. Mastrorilli, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 422; d) R. W. Murray, M. Singh, B. L. Williams, H. M. Moncrieff, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 1830.
- [39] K. Kamata, K. Sugahara, K. Yonehara, R. Ishimoto, N. Mizuno, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 7549.
- [40] a) M. Carraro, L. Sandei, A. Sartorel, G. Scorrano, M. Bonchio, *Org. Lett.* **2006**, 8, 3671; b) A. Arcoria, F. P. Ballisterri, G. A. Tomaselli, F. Di Furia, G. Modena, *J. Mol. Catal.* **1983**, 18, 177; c) K. A. Vassell, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5491; d) A. M. Al-Ajlouni, J. H. Espenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9243; e) G. Du, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 2465; f) F. E. Kühn, A. M. Santos, W. A. Herrmann, *Dalton Trans.* **2005**, 2483.
- [41] a) W. Adam, D. Golsch, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1111; b) W. Adam, D. Golsch, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 115; c) M. Bonchio, V. Conte, M. A. De Conciliis, F. Di Furia, F. P. Ballistreri, G. A. Tomaselli, R. M. Toscano, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 4475; d) W. Adam, C. M. Mitchell, C. R. Saha-Möller, T. Selvam, O. Weichold, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 154, 251; e) K. Sato, M. Hyodo, M. Aoki, X.-Q. Zheng, R. Noyori, *Tetrahedron* **2001**, 57, 2469; f) W. A. Herrmann, R. W. Fischer, J. D. G. Correia, *J. Mol. Catal.* **1994**, 94, 213.
- [42] a) W. von Philipsborn, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 95; b) M. Koller, W. von Philipsborn, *Organometallics* **1992**, 11, 467; c) V. Tedesco, W. von Philipsborn, *Organometallics* **1995**, 14, 3600; d) M. Bühl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 142; e) M. Bühl, *Organometallics* **1999**, 18, 4894.
- [43] M. A. Ortuño, L. Castro, M. Bühl, *Organometallics* **2013**, 32, 6437.

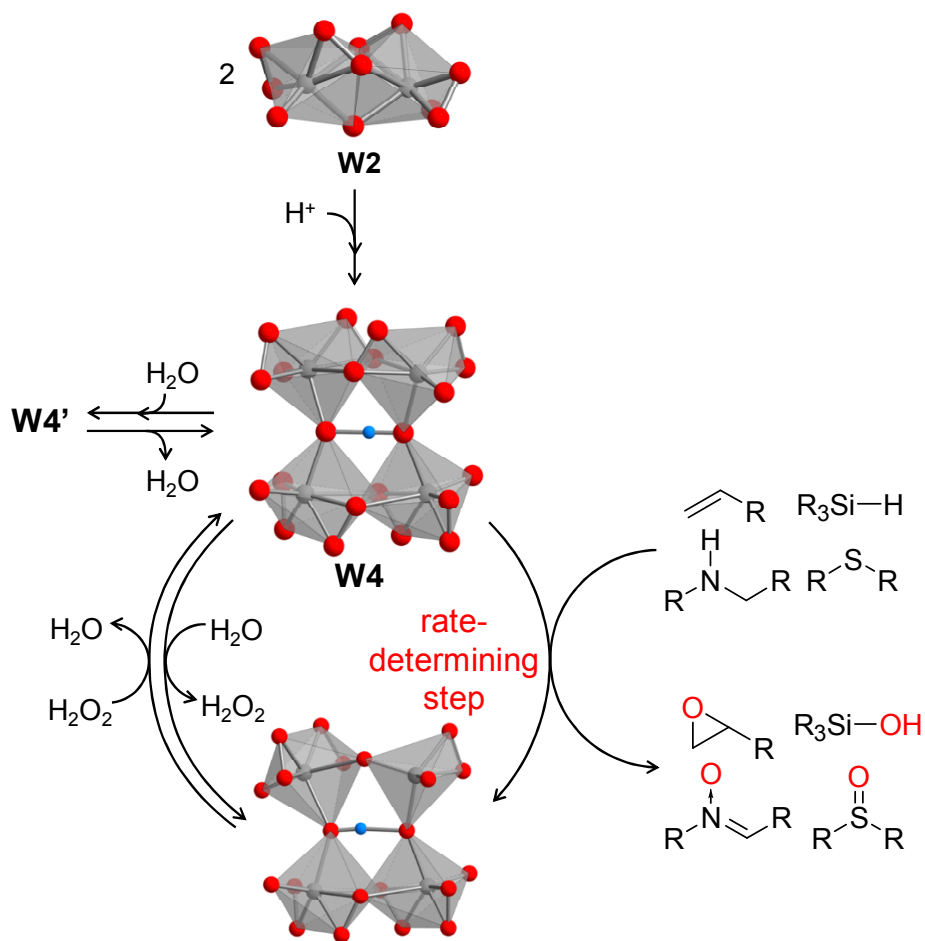
第4章 総括

本研究では、従来の触媒では困難であった過酸化水素によるシランのシラノールへの選択酸化反応を開拓した。さらに、タングステンの Lewis 酸性増大によるタングステン系触媒の高活性化を目指し、過酸化水素による酸化反応に対して高い触媒活性を示すポリオキシメタレートを開発した。

第二章では、 $\text{TBA}_4\text{SiW10}$ による過酸化水素を酸化剤としたシランの酸化反応を行った。 $\text{TBA}_4\text{SiW10}$ は特異的なシラノール選択性を示した。このような選択性は $\text{TBA}_4\text{SiW10}$ の適度な酸性質によると推定した。 $\text{TBA}_4\text{SiW10}$ を用いたシランの酸化反応では、アリール、ヘテロアリール、アルキル、アルキニル、アルケニル、アルコキシシランを選択的にシランへ酸化できた。アルコキシシランをシラノールへ触媒的に酸化した例は報告されておらず、本研究がアルコキシシラノールの触媒酸化の初の報告例であった。本触媒系はラージスケールへ適用可能であり、初速度から求めた TOF は 690 h^{-1} に達した。この値は従来の過酸化水素を酸化剤とするシラン酸化反応系の 2 桁大きい値であった。本触媒系の律速段階は SiW10 が過酸化水素と反応して生成する活性種 $\text{SiW10-O}_2'$ とシランとの反応であり、協奏的な遷移状態を経由した $\text{SiW10-O}_2'$ からシランの Si-H 結合への酸素挿入により反応が進行すると推定した。



第三章では、**W2** とプロトンの反応による **W4** の合成と **W4** 触媒による過酸化水素を酸化剤とした高効率酸化反応系の開発を行った。添加剤として酸を加えることで **W2** によるシクロオクテンのエポキシ化反応が効率的に進行した。その活性種の単離に成功し、**W4** であることを明らかとした。過酸化水素を酸化剤としたシクロオクテンのエポキシ化反応に対して、**W4** は種々のペルオキソタングステートの中で最高活性を示した。ペルオキソタングステートの構造を比較することで、プロトンの存在により、タングステンの Lewis 酸性が上昇し、タングステンペルオキソ種が活性化されたことが明らかとなった。本触媒系はアルケンのエポキシ化反応、スルフィドのスルホキシド化反応、アミンの酸化反応、シランの酸化反応に活性を示した。本触媒系はラージスケールへ適用可能であり、TONは1720に達した。本触媒系の反応機構を検討した結果、**W4** が活性種であり、**W4** とアルケンの反応が律速段階であった。さらに、**W4** への水の付加による反応阻害が明らかとなった。



本研究ではプロトンが触媒活性点の創出、触媒の活性化に重要な役割を担った。SiW10では、プロトンの付加により過酸化水素活性化サイトが生成し、堅固な構造中に生成したペルオキシ種は弱酸性条件下でも高い反応性を示す。この特徴のために、特異なシラノール選択性が発現した。W4では、プロトンは架橋酸素 (W-O-W) からタングステンへの電子供与を減少させることで、タングステンペルオキシの活性化に寄与した。

W4 の担体への固定化やペルオキシタングステートの酸性担体への担持により、高活性な不均一系触媒となることが期待される。また、酸素酸化は酸化反応の理想である。活性点の創出や活性種の反応性の向上に関しては本研究の知見が活かせるが、過酸化水素の活性化と異なり、酸素の活性化のためにはタングステンの酸化還元が起きる必要がある。WO₃/W₂O₅ の酸化還元電位は-0.029 V (vs NHE) であり、O₂/O₂⁻ の酸化還元電位が-0.16 V (vs NHE) であることから、還元したタングステンによる酸素の活性化はこの条件では行えない。しかし、O₂ + 2H⁺/H₂O₂ の酸化還元電位は+0.695 V (vs NHE) であることから、2 個のタングステン (V) による酸素のペルオキシとしての活性化は条件次第で可能である。Pt などの遷移金属を触媒としてポリオキシメタレートが還元されることで、プロトンと電子に分離した水素吸蔵が可能であることがわかっている。これらのことから、遷移金属触媒とポリオキシタングステートを組み合わせることで水素を還元剤とした酸素酸化反応が期待される。

発表状況

• 原著論文

- [1] “Highly Selective Oxidation of Organosilanes to Silanols with Hydrogen Peroxide Catalyzed by a Lacunary Polyoxotungstate”
R. Ishimoto, K. Kamata, N. Mizuno
Angew. Chem. Int. Ed. **2009**, *48*, 8900–8904.
- [2] “A Highly Active Protonated Tetranuclear Peroxotungstate for Oxidation with Hydrogen Peroxide”
R. Ishimoto, K. Kamata, N. Mizuno
Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, *51*, 4662–4665.
- [3] “Investigation of Reaction Mechanism for Epoxidation of Alkenes with Hydrogen Peroxide Catalyzed by a Protonated Tetranuclear Peroxotungstate with NMR Spectroscopy, Kinetics, and DFT Calculations”
R. Ishimoto, K. Kamata, N. Mizuno
Eur. J. Inorg. Chem. **2013**, 1943–1950.
- [4] “A Novel All Inorganic Mononuclear Chloro Oxo Diperoxotungstate”
R. Ishimoto, K. Kamata, N. Mizuno
Chem. Lett. **2013**, *42*, 476–478.

• 関連論文

- [1] “Epoxidation of Alkenes with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Selenium-Containing Dinuclear Peroxotungstate and Kinetic, Spectroscopic, and Theoretical Investigation of Mechanism”
K. Kamata, R. Ishimoto, T. Hirano, S. Kuzuya, K. Uehara, N. Mizuno
Inorg. Chem. **2010**, *49*, 2471–2474.
- [2] “Sulfoxidation with Hydrogen Peroxide Catalyzed by $[\text{SeO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_2]^{2-}$ ”
K. Kamata, T. Hirano, R. Ishimoto, N. Mizuno
Dalton Trans. **2010**, *39*, 5509–5518.
- [3] “A Flexible Nonporous Heterogeneous Catalyst for Size-Selective Oxidation through a Bottom-Up Approach”
N. Mizuno, S. Uchida, K. Kamata, R. Ishimoto, S. Nojima, K. Yonehara, Y. Sumida

Angew. Chem. Int. Ed. **2010**, *49*, 9972–9976.

- [4] “Efficient Epoxidation of Electron-Deficient Alkenes with Hydrogen Peroxide Catalyzed by $[\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{38}\text{V}_2(\mu\text{-OH})_2]^{3-}$ ”
K. Kamata, K. Sugahara, K. Yonehara, R. Ishimoto, N. Mizuno
Chem. Eur. J. **2011**, *17*, 7549–7559.

謝辭

本研究は東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻水野研究室において、水野哲孝教授のご指導のもとで、大学院工学系研究科博士課程の研究として行ったものです。ここに本論文に関わっていただいたすべての方々に深く感謝の意を表すとともに、謹んで御礼申し上げます。

水野哲孝教授には6年間ご指導いただく中で、多くのことを学ばせていただきました。水野先生の研究に対する姿勢、論理的思考、研究の要点を見抜く眼力、プレゼンテーション力など多くの感銘を受けました。時には叱咤激励をいただき、つらいと思ったことも何度かありましたが、今では感謝しています。水野先生にいただいた言葉の数々を真摯に受け止めて精進していきます。

本論文の副査をしていただいた、藤田誠教授、野崎京子教授、引地史郎教授、小倉賢准教授には多くのご助言をいただき深く感謝いたします。

山口和也准教授にはコロキウムやグループミーティングでのディスカッションを通して多くの助言をいただきました。山口准教授の豊かな発想、鋭い洞察力、発想官能基変換反応に対する深い知識に感銘を受けました。また、普段は冗談を言うなど明るく接していただき、ありがとうございました。

鎌田慶吾准教授（東京工業大学）には本論文を仕上げるにあたり、直接指導していただきました。実験手法や研究の進め方、データのまとめ方まで様々なことを教えていただきました。実験がうまくいかないときには新しい実験手法を示していただくなど、鎌田さんの発想力・着眼点はとても勉強になりました。また、実験、資料作成、論文の読解などの鎌田さんのスピードにはいつも驚愕しました。鎌田さんに比べれば、私の研究能力はまだまだ足元にも及びませんが、少しでも近付けるようにこれからも精進します。

上原和洋助教には単結晶 X 線構造解析を教えていただきました。上原さんは X 線装置のメンテナンスしており、装置の調子が悪い時にはご相談させていただきました。また、学部四年の時に直接ご指導いただき、研究の進め方を一から教えていただきありがとうございました。

鈴木助教には単結晶 X 線構造解析の方法を教えていただきました。また、就職活動について相談にのっていただき、ありがとうございました。

秘書の梅津さんには様々な書類や手続きで大変お世話になりました。

秘書の林田さんには英語発表の方法を教えていただきました。

研究員の菊川さん、黒田さん、須賀さん、小笠原さん、王さんには実験のみならず、私生活の事まで相談にのっていただき、ありがとうございました。

水野研究室に在籍されていた方々にも大変お世話になりました。内田さやか東京大学准教授、山口修平愛媛大学准教授、中川善直東北大学准教授には多くの助言をいただきました。

水野研究室の諸先輩、同期、後輩の皆様にもお世話になりました。特に平野さんには実験手法や X 線解析の方法などを直接の指導をいただきました。

日本学術振興会には特別研究員として採用していただき、経済的にご支援いただきました。

最後に、何一つ言わず、私の好きなようにさせてくれた両親に感謝いたします。

平成 26 年 2 月 石本 綾