

博士論文

ポリオキシメタレートの酸受容能を利用した
分子変換反応に関する研究

板垣 真太郎

目次

第一章 序論

1.1 はじめに	2
1.2 ポリオキソメタレート	3
1.2.1 ポリオキソメタレートとは	3
1.2.2 ポリオキソメタレートの構造	3
1.2.3 ポリオキソメタレートの熱安定性	5
1.2.4 ポリオキソメタレートの酸化還元特性	7
1.2.5 ポリオキソメタレートの酸受容能	10
1.3 ヘテロポリ酸	14
1.3.1 ヘテロポリ酸のプロトン伝導性	14
1.3.2 ヘテロポリ酸の酸特性	16
1.4 ポリオキソメタレートの還元体の機能	20
1.5 ポリオキソメタレートの塩基触媒特性	25
1.6 本研究の目的	28
1.7 参考文献	30

第二章 ヘテロポリ酸と貴金属ナノ粒子との複合体を用いたプロトンと電子としての水素吸蔵法の開発

2.1 緒言	34
2.2 実験	36
2.2.1 試薬	36
2.2.2 分析	36
2.2.3 ヘテロポリ酸－貴金属ナノ粒子複合体の調製	37
2.2.4 水素吸蔵量測定	37
2.3 結果と考察	38
2.3.1 ヘテロポリ酸－貴金属ナノ粒子複合体の調製とキャラクタリゼーション	38
2.3.2 ヘテロポリ酸－貴金属ナノ粒子複合体の水素吸蔵・放出特性	41
2.3.3 水素吸蔵・放出サイクル中のヘテロポリ酸－貴金属ナノ粒子複合体のキャラクタリゼーション	45
2.3.4 ヘテロポリ酸－貴金属ナノ粒子複合体による水素吸蔵の速度論解析	45
2.4 まとめ	51
2.5 参考文献	52

第三章 単核タングステート/酢酸ロジウム触媒系による 高効率シリル化・ヒドロシリル化反応

3.1 緒言	56
3.2 実験	59
3.2.1 試薬	59
3.2.2 分析	59
3.2.3 インドールの N-シリル化反応	60
3.2.4 C=C, C≡N, C=O 結合のヒドロシリル化反応	60
3.2.5 第一級アミドの脱酸素反応	60
3.2.6 二酸化炭素のヒドロシリル化反応	60
3.2.7 アミンのホルミル化反応	61
3.2.8 ギ酸シリルの加水分解反応によるギ酸合成反応	61
3.2.9 ギ酸シリルからの第二級アルコール合成	61
3.3 結果と考察	69
3.3.1 単核タングステート/酢酸ロジウム触媒系によるインドールの N-シリル化反応	69
3.3.2 単核タングステート/酢酸ロジウム触媒系による N-シリル化反応機構	75
3.3.3 単核タングステート/酢酸ロジウム触媒系によるヒドロシリル化反応	79
3.3.4 単核タングステート/酢酸ロジウム触媒系による第一級アミドの 脱酸素反応	82
3.3.5 二酸化炭素のヒドロシリル化反応によるギ酸シリル合成	83
3.3.6 ギ酸シリルからのカルボニル化合物合成反応	87
3.4 まとめ	91
3.5 参考文献	92

第四章 欠損型シリコタングステートを不均一系触媒とした 第一級アミドの脱水反応

4.1 緒言	98
4.2 実験	100
4.2.1 試薬	100
4.2.2 分析	100
4.2.3 一欠損シリコタングステートの合成	101
4.2.4 第一級アミドの脱水反応	101
4.2.5 第一級アミドの水転移反応	102

4.3	結果と考察	
4.3.1	一欠損シリコタングステートによる第一級アミドからの ニトリル合成反応	103
4.3.2	一欠損シリコタングステートによる第一級アミドの脱水反応機構	114
4.4	まとめ	123
4.5	参考文献	124
第五章 総括		128
発表状況		132
謝辞		134

第一章

序論

1.1 はじめに

産業革命以降の急速な石油化学産業の発展により人類は多大な恩恵を受けてきた。一方で、化石燃料の大量消費や環境への影響を軽視した化学プロセスの発展は大気汚染や地球温暖化、生態系の攪乱、資源やエネルギーの枯渇といった問題を引き起こしてきた。上記の諸問題を受けて、近年では環境にやさしいものづくりによる持続可能社会の実現が強く望まれている。特に、化学産業においては化学プロセスの環境負荷低減や資源、環境およびエネルギーの制約の脱却を目指した触媒や機能性材料の開発が切望されている。例えば、高効率かつ選択的な官能基変換反応を実現するためには、活性点構造が厳密に制御された触媒の開発が必要である。また、化石燃料に代わるエネルギー源の有効利用のためには、エネルギー源の輸送や貯蔵、変換を効率的に行うことが可能な材料やデバイスの開発が必須である。

本論文では、持続可能な社会を実現するための足がかりとしてポリオキシメタレート (POM) を基盤とした機能性材料および触媒の開発を行った。骨格構造が厳密に規定された酸化物クラスターである POM は、構成元素によりその物性 (酸化還元や酸・塩基特性) を系統的に制御可能であり、かつ、そのリジッドな構造に由来する基質特異的な分子活性化能を発現するといった特長を有している。本研究では POM を用いた分子変換反応による (i) 新しいコンセプトの水素吸蔵材料の開発と (ii) 酸・塩基の協奏効果による基質の活性化を利用した高効率触媒反応系の開発を行った。

本章では、POM の特長およびその特長を利用した POM の機能についてまとめた。POM の特長、特に、酸受容能を利用することで POM が様々な分子変換反応に適用可能な材料や触媒として機能すると着想し、POM の物性や活性点構造の制御による材料設計指針について述べた。

1.2 ポリオキソメタレート

1.2.1 ポリオキソメタレートとは

POM とは一般式が $[M_xO_y]^{n-}$ で表されるアニオン性の金属酸化物クラスターであり、1826 年に Berzerius がリンモリブデン酸アンモニウム $((NH_4)_3PMo_{12}O_{40})$ を合成し、その組成分析を行ったのが最初の報告であるとされている^[1]。POM を構成する金属原子 M はポリ原子とよばれ、W, Mo, V, Nb, Ta などがある。一般的に、ポリ原子は高酸化状態 (W^{6+} , Mo^{6+} , V^{5+} など) にあり、ポリ原子を中心に酸素が 6 個配位した歪んだ八面体構造をとる。POM は (i) ポリ原子と酸素のみから構成されるイソポリオキソメタレートと (ii) ポリ原子と酸素の他に別の種類の原子 (ヘテロ原子: P^{5+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , B^{3+} など) を含むヘテロポリオキソメタレート ($[X_wM_xO_y]^{n-}$) に大別できる。POM は以下に示すような特長を有することが知られている^[2]。

- ・ 構造を分子レベルで設計可能である
- ・ 高い熱安定性と耐酸化性を有する
- ・ 構造を維持したまま可逆的な多電子酸化還元が可能である
- ・ 構成元素や対カチオンにより物性を系統的に制御することが可能である

1.2.2 ポリオキソメタレートの構造

POM の構造はその一次構造、二次構造および三次構造から記述できる^[3,4]。一次構造とはポリアニオン自身の骨格構造 (構成元素の種類と個数, 結合様式) のことを指す。二次構造とはポリアニオンと対カチオン (しばしば結晶水や有機分子を含む) との組み合わせによって得られる POM の結晶構造のことを指す。三次構造とは POM の集合体構造のことであり、粒子径や表面積, 細孔構造, プロトンや対カチオンの分布などが要素としてある。以下に代表的な POM の一次構造について述べる。

Keggin 型

一般式は $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ で表される。ヘテロ原子 X には P, As, Si, Ge, B などの元素, ポリ原子 M には W, Mo などの元素が適用可能である。1933 年に Keggin によりリンタングステン酸の X 線構造解析がなされた^[5]。四面体構造の XO_4 を中心に M_3O_{13} ユニットが 4 組縮合した構造をもつ (Figure 1-1a)。 M_3O_{13} ユニットは八面体構造の MO_6 ユニットが 3 本の稜を共有することで構成されている。 M_3O_{13} ユニットが 60° 回転した構造をとることも可能であり、最も対称性が高い構造を α として M_3O_{13} ユニットが 1 個回転するごとにそれぞれ β , γ , ε の異性体となる。また、一部の MO_6 ユニットが外れた欠損型も存在する。Keggin 型 POM は溶液中においても安定に存在するため、現在までに精力的な研究がなされている。

Dawson 型

一般式は $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ で表される。Keggin 型 POM から M_3O_{13} ユニットが欠損した POM が 2 個縮合することで得られる (Figure 1-1b)。縮合の仕方により 6 種類の異性体が存在する。Dawson 型を構成するヘテロ原子 X は主として P, S, As の 3 種類であり、ポリ原子 M は W と Mo の 2 種類のみが報告されている^[6]。1953 年に Dawson がその構造を明らかにした^[7]。

Anderson-Evans 型

$[XM_6O_{24}]^{n-}$ で表される。同一平面上において八面体構造の MO_6 ユニットが稜を共有して環を作り、中心に八面体構造のヘテロ原子が入る (Figure 1-1c)。1948 年に Evans がその構造を明らかにした^[8]。

固体の POM はイオン結晶として存在する。よって、巨大なアニオンである POM が結晶として存在するためには対カチオンもポリアニオンとほぼ同程度の大きさである必要がある。例えば、Keggin 型 POM の一種であるリンタングステン酸ではプロトンが溶媒分子 (H_2O) を分極させ H_3O^+ や $H_5O_2^+$ といったクラスターとなることで結晶構造を形成している。また、POM の二次構造は結晶水の数により異なる (Table 1-1)。例えば、リンタングステン酸六水和物 ($H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$) では水クラスター ($H_5O_2^+$) がポリアニオンの末端酸素と水素結合をすることにより結晶構造を形成している (Figure 1-2)。

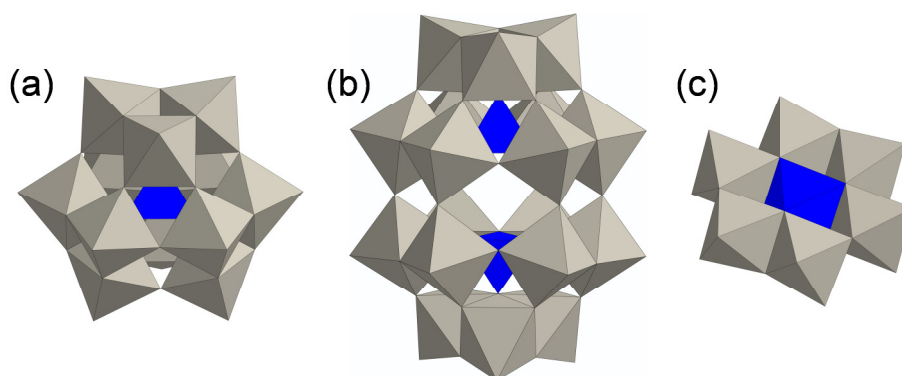
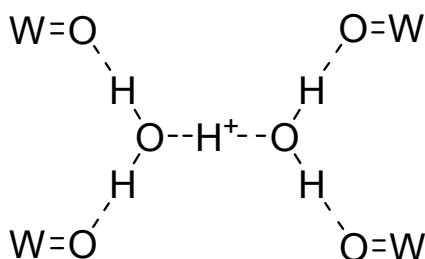


Figure 1-1. Polyhedral representations of (a) Keggin, (b) Dawson, and (c) Anderson-Evans type heteropolyanions. The $\{MO_6\}$ and $\{XO_4\}$ (or $\{XO_6\}$) units are shown with gray octahedra and blue tetrahedra (or octahedron), respectively.

Table 1-1. Crystal structures of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 29, 21, 14,$ and 6).^[9]

Hydrate	Space group	Ref.
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$	cubic $Fd3m$	[10]
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$	orthorhombic $Pcca$	[11]
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	triclinic $P1$	[12]
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	cubic $Pn3m$	[13]

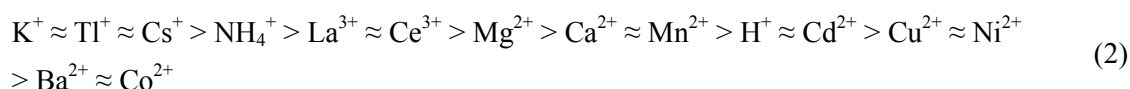
**Figure 1-2.** The schematic structure of bulk proton sites in $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.^[13]

1.2.3 ポリオキシメタレートの熱安定性

種々の POM の中では Keggin 型 POM がその熱安定性が一番高い。熱安定性の序列は Eq.(1) のようになる^[14]。

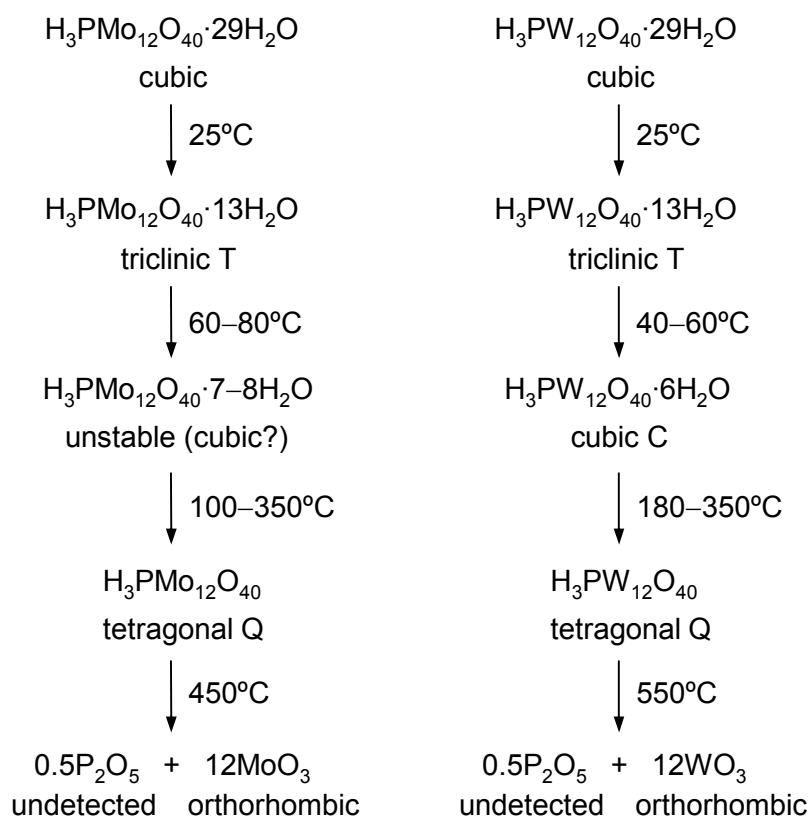


また, Eguchi らによって対カチオンによる熱安定性の序列は Eq.(2) のようになることが報告されている^[15]。

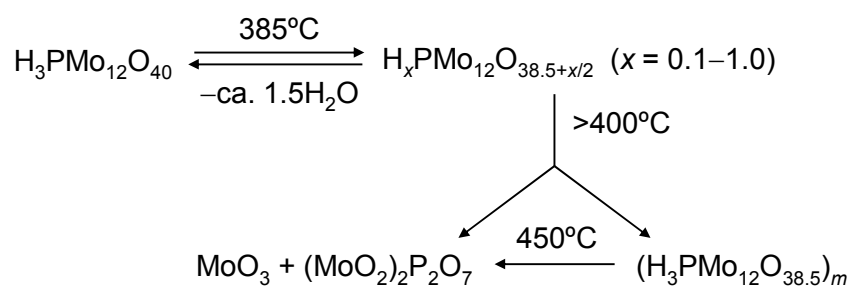


Scheme 1-1 にリンモリブデン酸とリンタングステン酸の熱分解経路を示す。POM の結晶水の脱離と骨格構造の分解は段階的に起こる。分解過程は以下のようなになる。
(i) POM に物理吸着している結晶水が脱離する ($\sim 100^\circ\text{C}$)。 (ii) 骨格構造を構成している水クラスター (H_5O_2^+) 中の H_2O (Figure 1-2) が脱離し, POM は無水物となる ($\sim 200^\circ\text{C}$)。 (iii) POM の骨格構造の分解を伴いながら対カチオンのプロトンと骨格酸素が水として脱離する ($400\text{--}600^\circ\text{C}$)。

リンモリブデン酸においては (iii) の過程で一部分解した種が湿潤大気下でその構造を復元可能なことが示唆されている^[16-18]。リンモリブデン酸は Scheme 1-2 に示すように段階的に分解する。はじめの式が可逆であることが明らかになっている^[2]。



Scheme 1-1. Thermal decomposition pathways of (a) $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ and (b) $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.^[12,19]



Scheme 1-2. Thermal decomposition pathways of $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 0\text{H}_2\text{O}$.

1.2.4 ポリオキソメタレートの酸化還元特性

POM は (i) 構造を維持したまま段階的な多電子酸化還元が可能である, (ii) 構成元素や対カチオンにより酸化還元電位の系統的な制御が可能である, (iii) 還元体が比較的安定に存在する, といった特異的な酸化還元特性を有する^[20]。POM の酸化還元特性を制御する要素には (i) 構成元素, (ii) pH, (iii) 溶媒, などがある。

構成元素の効果

POM の還元電位はポリアニオンの価数と一次の相関があり, アニオンの価数が大きくなるほど還元電位は小さくなる [Eq.(3)]^[21-23]。価数が大きくなるほど溶媒和によるポリアニオンの安定化が困難になるためであると考えられる。また, ポリアニオンの価数が同じ場合でもヘテロ原子のサイズが小さいほど還元電位は小さくなる [Eq.(4)]^[24]。POM のサイズが小さくなるほどポリアニオンの電荷密度の絶対値が大きくなるためであると推察される。



また, 還元電位のポリ原子依存性は Eq.(5) の序列になる。ポリ原子が 1 種類の元素から構成される POM の還元体の場合, 分子全体に電子が非局在化している^[2,25]。一方, ポリ原子が 2 種類の元素からなる POM の還元体では最も還元されやすいポリ原子に電子が局在化している^[4,26,27]。



固体状態においては対カチオンも POM の還元電位に影響する。還元電位の序列は Eq.(6) のようになり, 対カチオンの金属の電気陰性度が小さくなるほど還元電位は小さくなる^[28]。また, Klemperer らによってケイタングステン酸三十一水和物 ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 31\text{H}_2\text{O}$) の単結晶中の酸化還元挙動は溶液中のそれとほぼ同じであり, 固体状態においても段階的な多電子酸化還元を行うことが明らかとなっている^[29]。



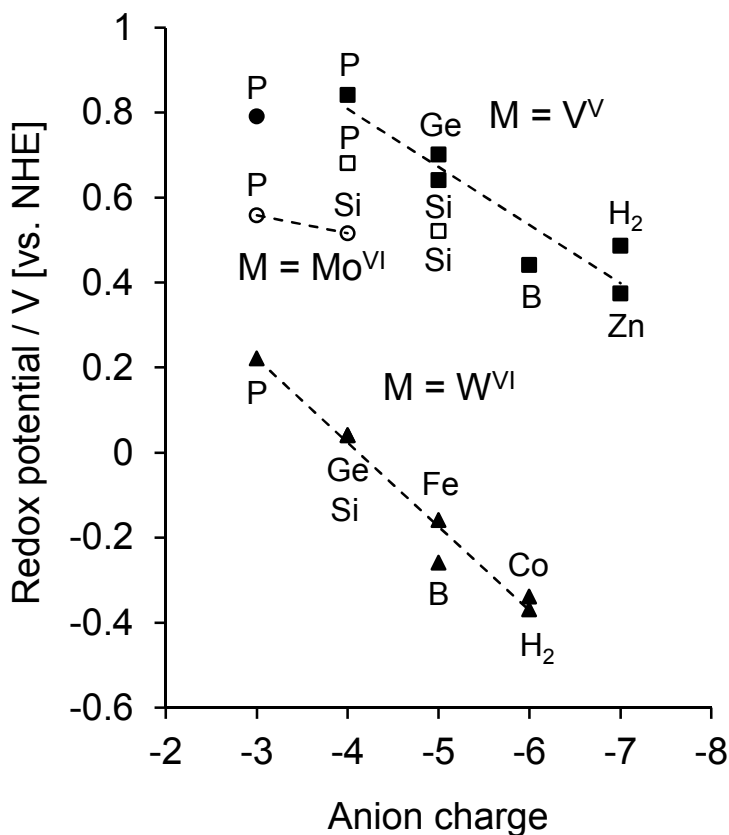
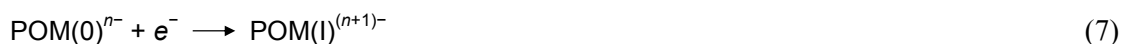
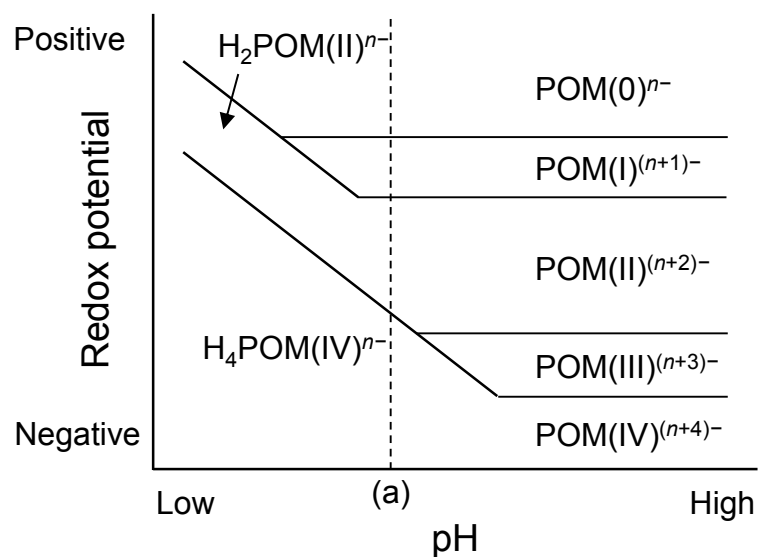


Figure 1-3. Dependence of the first redox potentials of $[\text{XMW}_{11}\text{O}_{40}]^{n-}$ and $[\text{XMMo}_{11}\text{O}_{40}]^{n-}$ ($\text{X} = \text{P}, \text{Ge}, \text{Si}, \text{Fe}, \text{B}, \text{Co}, \text{H}_2$, or Zn ; $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$, or V) on the negative charge (■: $[\text{XVW}_{11}\text{O}_{40}]^{n-}$, □: $[\text{XVMo}_{11}\text{O}_{40}]^{n-}$, ●: $[\text{XMoW}_{11}\text{O}_{40}]^{n-}$, ○: $[\text{XMo}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$, ▲: $[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$).

pH の効果

pH による POM の酸化還元挙動の変化を Scheme 1-3 に示す。中性の水溶液もしくは有機溶媒中において POM はプロトンの付加を伴わずに 1 電子還元される。溶液の pH を低くすると最も電位が小さい 2 個の 1 電子還元波が 2 個のプロトン付加を伴う 2 電子還元波になる。また、このときの POM の還元電位は Nernst の式に従って -59 mV/pH の傾きで変化する。例えば, Scheme 1-3 の (a) における POM の酸化還元挙動は Eq.(7-9) により記述できる。括弧内のローマ数字は POM に注入された電子数である。





Scheme 1-3. Schematic representation of the electrochemical behavior of heteropolyanions. Values in the parentheses show the numbers of electrons added to the oxidized heteropolyanion, POM(0).

溶媒の効果

POM の還元電位は溶媒のアクセプター数と正の相関関係があり、溶媒のアクセプター数が大きい溶媒中ほど POM の還元電位は大きくなる^[30]。これはアクセプター数が大きい溶媒のほうがポリアニオンを安定化させることができるからである。

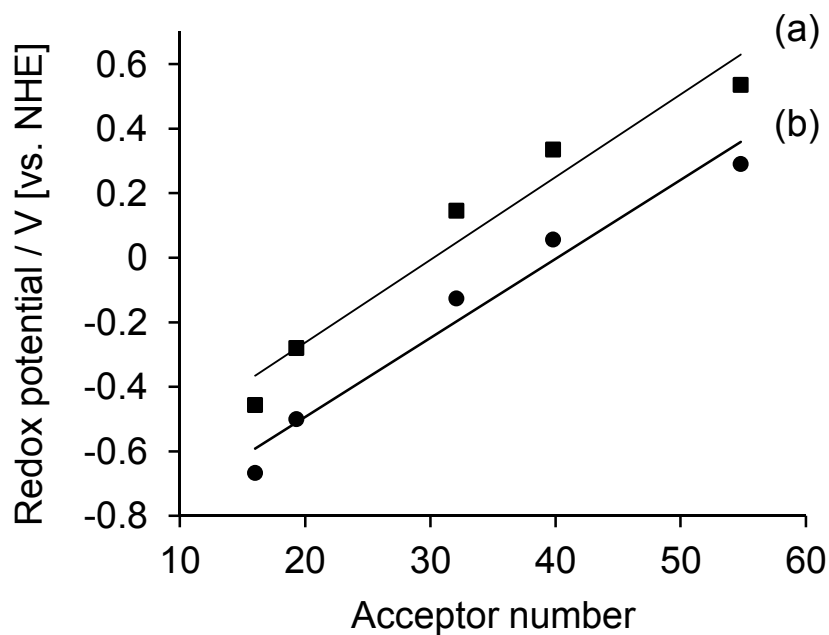


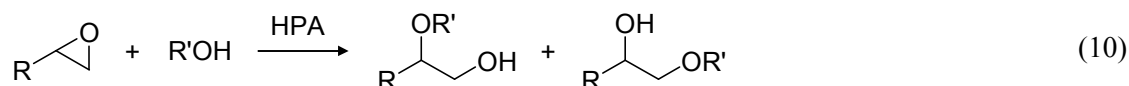
Figure 1-4. Relationship between the first one-electron redox potentials of (a) $\text{K}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ and (b) $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ and the acceptor numbers of the solvents.^[30]

1.2.5 ポリオキソメタレートの酸受容能

POM はその比較的大きいアニオンサイズ (12 Å) と表面に存在するオキソ基による負電荷の非局在化によりソフトな塩基性を示すことが知られている。

ポリオキソメタレートのカチオン性中間体受容能

1980 年代に Izumi らの研究グループによってヘテロポリ酸 (HPA, 酸型の POM) の均一系酸触媒作用に関する一連の研究が行われた。1980 年には HPA を触媒としたエポキシドのアルコールシス反応 [Eq.(10)] を報告した^[31]。例えば, アリルアルコールを用いたエピクロロヒドリンのアルコールシス反応における種々の HPA および無機酸を用いた場合の触媒活性 (転化率) の序列は $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (0.13) > $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (0.13) > $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (0.10) > HClO_4 (1.3) > H_2SO_4 (4.6) の順になった (括弧内はエピクロロヒドリンに対する触媒のモル%)。



HPA の活性の序列は HPA の酸強度の序列と一致した (1.3.2 参照)。また, HPA に対して 3 倍の濃度の過塩素酸を用いた場合においてもアルコールシス反応の活性は HPA のほうが高かった。Izumi らは HPA の特異的な触媒活性の要因をポリアニオンのソフトな塩基性によるカチオン性中間体受容によるものであると推察している。

続く 1981 年には HPA を触媒としたアルキンの水和反応 [Eq.(11)] が報告された^[32]。フェニルアセチレンの水和反応において種々の HPA および無機酸を用いた場合の触媒活性の序列は $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (26) > $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (26) > $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (20) >> HClO_4 (78) > H_2SO_4 (110) の順になった (括弧内はフェニルアセチレンに対する触媒のモル%)。



この反応においても (i) POM のナトリウム塩を添加することで反応が加速される, (ii) 55–70°C の温度領域におけるリンタングステン酸と硫酸によるフェニルアセチレンの水和反応の活性化エネルギーがそれぞれ 102 と 116 kJ mol⁻¹ であることから, Izumi らはポリアニオンによるカチオン性中間体受容が反応促進に寄与していると結論づけている (Scheme 1-4)。

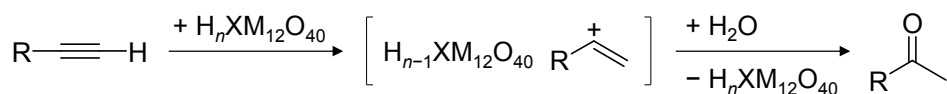
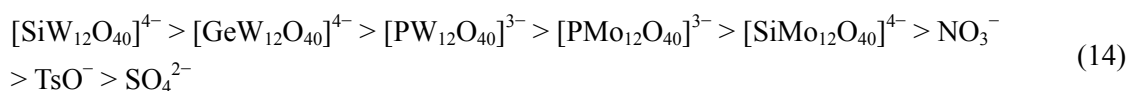
1983 年には酢酸によるエーテルの開裂反応における HPA 触媒の効果が検討された^[33]。例えば, 30°C におけるエピクロロヒドリンの開裂反応における触媒活性の序列は $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (0.023) > $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (0.023) > $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (0.018) > TsOH (21) > $\text{H}_4\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}$ (0.018) > $\text{H}_4\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}$ (0.018) > $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ (0.018) > $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (0.04) の順になった (括弧内はエピクロロヒドリンに対する触媒のモル%)。一方, 95°C で行った THF の開裂反応

の触媒活性の序列は $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (3.2) > $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (3.3) > $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ (3.3) > $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (3.2) > $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (55) > TsOH (55) の順になった (括弧内は THF に対する触媒のモル%)。エピクロヒドリンを基質とした場合の HPA の触媒活性の序列は HPA の酸強度の序列と一致した。一方, THF の開裂反応においてはヘテロポリタングステートの方がヘテロポリモリブデートよりも高い活性を示した。Izumi らは高い反応温度 (95°C) において熱安定性が低いヘテロポリモリブデートの分解もしくは還元が進行し, その触媒活性が低下したと推察している。

また, Izumi らは HPA の活性の序列について詳細な議論を行うために HPA の酸強度とアニオンのソフト性の序列を以下の実験により決定している。HPA の酸強度の序列は対応するポリアニオンのテトラブチルアンモニウム塩と抱水クロラルとの水素結合相互作用の強さを ^1H NMR のケミカルシフトにより見積もることによって決定した。抱水クロラルは HPA と 1:1 の複合体を形成することが知られている^[34]。HPA の酸強度の序列は Eq.(12) のようになる。



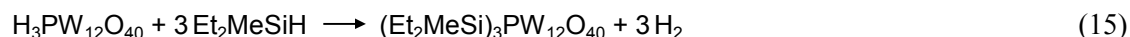
ポリアニオンのソフト性の序列は POM の銀塩とヨウ化ナトリウムとのカチオン交換反応 [Eq.(13)] の平衡定数から Eq.(14) に示す序列となった (X = オキソアニオン)。ソフトなカチオンである銀イオンはよりソフトなアニオンと塩を形成しやすいと考えられるため, 平衡定数 K がより小さいアニオンがそのソフト性が高いと推定される。



Scheme 1-4. A proposed reaction pathway for the hydration of alkynes to ketones catalyzed by HPA (X = P, Si, or Ge, M = W or Mo).

ポリオキソメタレートによるケイ素求電子種受容

2010 年に Lefebvre らの研究グループにより HPA とヒドロシランとの量論反応に関する論文が報告された^[35]。リンタングステン酸の無水物と溶媒量のジエチルメチルシランとの反応により対カチオンのプロトンがジエチルメチルシリル基と置き換わった POM ($(\text{Et}_2\text{MeSi})_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) が得られる。



Lefebvre らは $(\text{Et}_2\text{MeSi})_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ の生成を以下の実験的事実により確認している。(i) GC 分析より、ポリアニオンあたり 2.6 分子の水素の放出が確認された。(ii) Raman スペクトルにおいてポリアニオンの α -Keggin 構造が反応後も保持されていた。(iii) IR スペクトルにおいてヒドロシラン由来の $\nu(\text{Si-H})$ の吸収バンドが完全に消失していた。(iv) ^{31}P MAS NMR スペクトルにおいて -16.8 ppm に新たなシグナルが観測された。

$(\text{Et}_2\text{MeSi})_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ の ^{29}Si CP-MAS NMR スペクトルでは 60.7 と 56.7 ppm にシグナルが観測された。シグナルの積分強度比から 60.7 と 56.7 ppm のシグナルはそれぞれ末端オキソと架橋オキソと弱く相互作用したケイ素求電子種に帰属可能だと Lefebvre らは主張している (Figure 1-5)。

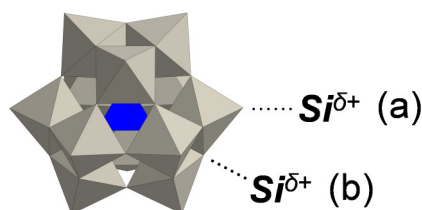
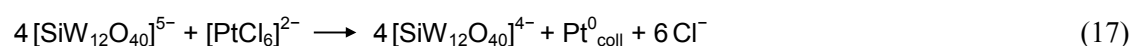
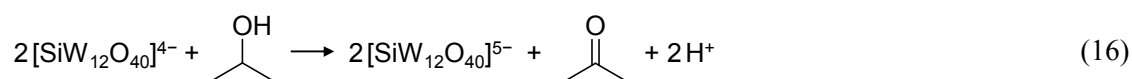


Figure 1-5. Et_2MeSi groups in interaction with (a) terminal and (b) bridging oxygen atoms ($\text{Si} = \text{Et}_2\text{MeSi}$).

ポリオキソメタレートによる金属ナノ粒子の安定化

2002 年に Papaconstantinou らの研究グループにより POM の還元体を用いて金属イオンを還元することで粒径が均一なナノ粒子が得られることが報告された^[36]。例えば、Papaconstantinou らはイソプロパノールを犠牲還元剤とした光還元反応によりケイタングステン酸の 1 電子還元体 ($[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$) の水溶液 (ca. 0.35 mM) を調製し、その溶液に塩化白金酸の水溶液 (0.1 mM) を加えることで粒子径が $2.7 \pm 0.6 \text{ nm}$ の白金ナノ粒子が調製できることを報告している。



POM は金属イオンの還元剤とナノ粒子の安定化剤として機能する。POM は正に帯電している金属ナノ粒子のまわりを取り囲み、ナノ粒子の凝集を抑制していると考えられる。また、2008 年には還元剤として使用する POM の種類を変えることでナノ粒子の粒

径制御を達成している^[37]。ナノ粒子の粒径は POM の酸化還元電位が低くなるほど (POM の還元能が強いほど) 小さくなる。例えば, メタタングステン酸の 1 電子還元体 ($[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$ (-0.37 V)) とケイタングステン酸の 1 電子還元体 ($[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ (0.05 V)) を還元剤としたときの銀ナノ粒子の粒子径はそれぞれ 6.6 ± 0.9 と $29.2 \pm 4.7\text{ nm}$ となる (括弧内は POM の酸化還元電位 [vs. NHE])。これは還元力が強い POM を使用することでナノ粒子の核生成速度が大きくなり, 相対的に核成長を抑制するためであると考えられる。

1.3 ヘテロポリ酸

1.3.1 ヘテロポリ酸のプロトン伝導性

HPA は高いプロトン伝導性を示すことが知られている。Nakamura らは温度と湿度をコントロールすることでリンモリブデン酸とリンタングステン酸の様々な水和物を調製し^[38], そのプロトン伝導率を測定している^[2,39]。プロトン伝導率は結晶水の数が多いほど大きく, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ (0.18) > $18\text{H}_2\text{O}$ (ca. 0.025) > $13\text{H}_2\text{O}$ (ca. 0.018), $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ (0.17) > $20\text{H}_2\text{O}$ (ca. 0.023) > $13\text{H}_2\text{O}$ (ca. 0.008) > $6\text{H}_2\text{O}$ (ca. 0.0002) の順になった [括弧内はプロトン伝導率 (S cm^{-1})]^[39,40]。三十水和物のプロトン伝導率は酸水溶液 ($2\text{ N H}_3\text{PO}_4$; 0.2 S cm^{-1}) にも匹敵する。また, Slade らはリンタングステン酸の六水和物 ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) のプロトン伝導率の温度依存性を測定しており, 結晶水の脱離がおこる 180°C においてそのプロトン伝導性が著しく低下することを報告している (Figure 1-6)^[41]。以上のことから, 結晶水が HPA の高いプロトン伝導率に大きく寄与していることがわかる。

HPA の高いプロトン伝導性はその結晶構造からも説明される。リンモリブデン酸とリンタングステン酸の二十九水和物 ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 29\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 29\text{H}_2\text{O}$) の結晶構造はポリアニオンと球状カチオンクラスターである $[\text{H}_3\cdot 29\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ がそれぞれダイヤモンド構造の炭素原子の位置を占めた構造をしている (Figure 1-7)。プロトンはカチオンクラスター内およびクラスター間の水素結合を通じて, 水素結合ポテンシャルの 2 極小間のジャンピングと水分子またはヒドロニウムイオンの回転により伝導されると推察される (Figure 1-8)^[2,42]。

Nakamura らは HPA の高いプロトン伝導性を活かして, リンモリブデン酸を常温型水素酸素燃料電池の固体電解質に適用する一連の研究を行った^[2]。しかしながら, HPA のプロトン伝導率はその結晶水の数に大きく依存するため, 安定した性能を発揮することができなかった。最近では, HPA と高分子とを複合化した有機-無機ハイブリッド材料を用いたプロトン交換膜に関する研究が精力的に行われている^[43,44]。

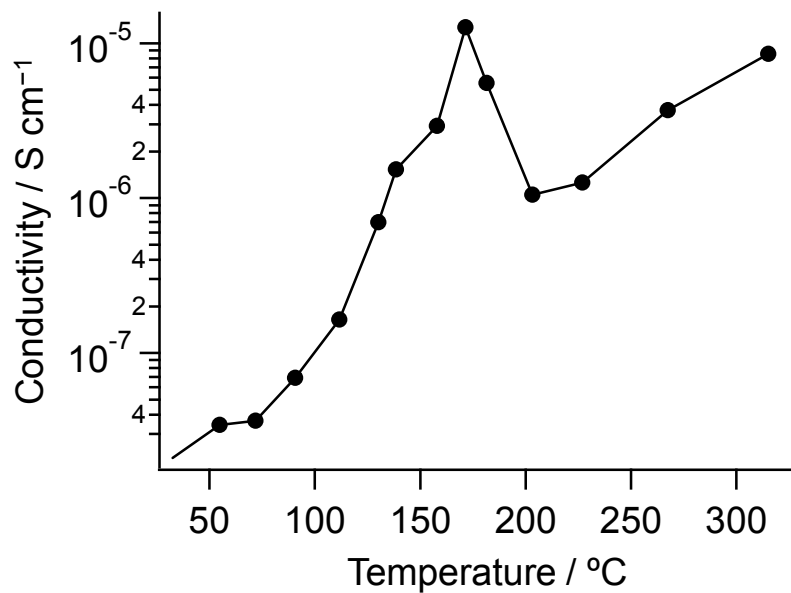


Figure 1-6. Dependence of the conductivity of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ on temperature.^[41]

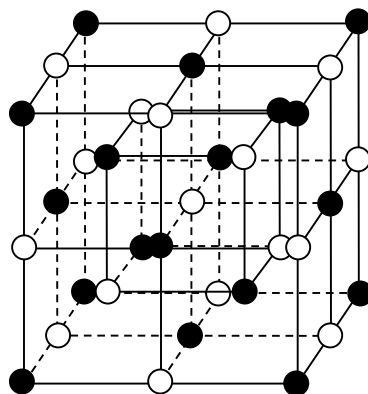


Figure 1-7. Crystal structure of $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ (○: $[\text{H}_3 \cdot 29\text{H}_2\text{O}]^{3+}$, ●: $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$).

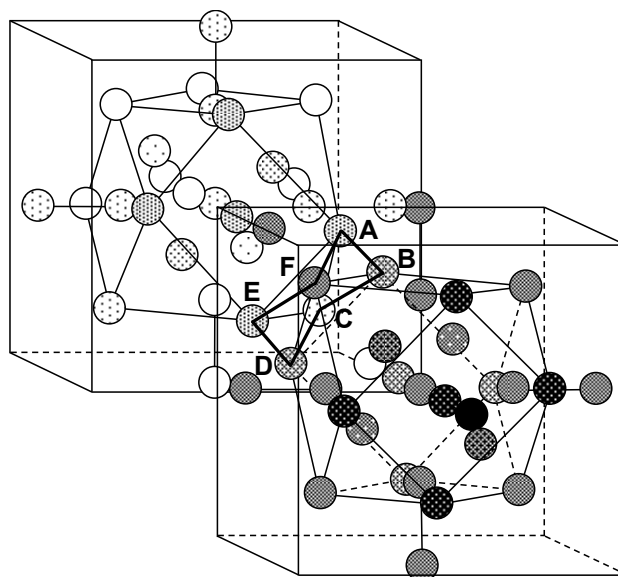


Figure 1-8. Hydrogen-bonding interactions between two cation clusters $[\text{H}_3 \cdot 29\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ in $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$.^[42] Balls represent oxygen atoms. Three oxygen atoms, A, C, and E, from one cluster and other three ones, B, D, and F, from a neighboring cluster form a puckered ring.

1.3.2 ヘテロポリ酸の酸特性

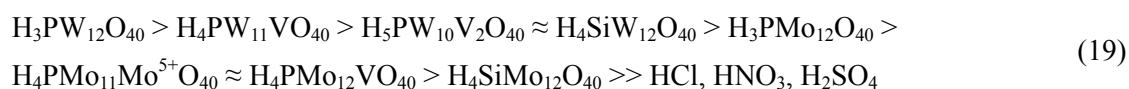
HPA は強いブレンステッド酸性を示す^[45,46]。特に, Keggin 型の HPA については溶液中および固体状態における酸としての性質に関する研究が広く行われている。

溶液中におけるヘテロポリ酸の酸特性

溶液中において HPA の酸特性は解離定数と Hammett の酸度関数から議論される。HPA は水や低級アルコール, ケトン, エステル, エーテルなどの種々の極性溶媒に可溶である。水溶液中での加水分解のされ易さは Eq.(18) に示す序列となる^[47,48]。



HPA のプロトンは水溶液中において完全に解離している^[49]。アセトンと酢酸溶媒中における HPA の解離定数を Table 1-2 に示す。アセトンなどの非プロトン性極性溶媒中における HPA の酸強度の序列は Eq.(19) のようになる。



傾向としてポリ原子については $W > Mo \approx V$ の順で、ヘテロ原子については $P > Si \approx Ge > B$ の順で酸強度が弱くなる。しかしながら、構成元素の酸強度に対する影響はヘテロ原子のみからなる酸素酸の構成元素による酸強度への影響と比べると非常に小さい(例えば、酢酸溶液中のリンタングステン酸とケイタングステン酸の酸解離定数がそれぞれ $pK_1 = 4.8$ と 5.0 であるのに対して、水溶液中でのリン酸とオルトケイ酸の解離定数はそれぞれ $pK_1 = 2.1$ と 9.7 である)。また、HPA の酸強度は対応するヘテロ原子のみからなる酸素酸の酸強度よりも非常に強い。HPA の酸強度が強い要因として以下の理由によりポリアニオンとプロトンとの静電相互作用が弱いことが挙げられる。(i) ポリアニオンのサイズが大きい。(ii) 表面に存在するオキソ基 ($M=O$ と $M-O-M$ 種, $M = W, Mo, V$) により負電荷が非局在化する。

Table 1-2. Acid constants of HPAs in nonaqueous media at 25°C.^[49]

Acid	Acetone			Acetic acid
	pK_1	pK_2	pK_3	pK_1
$H_3PW_{12}O_{40}$	1.6	2.0	4.0	4.8
$H_4PW_{11}VO_{40}$	1.8	3.2	4.4	4.7
$H_5PW_{10}V_2O_{40}$	–	–	–	4.8
$H_4SiW_{12}O_{40}$	2.0	3.6	5.3	5.0
$H_3PMo_{12}O_{40}$	2.0	3.6	5.3	4.7
$H_4PMo_{11}Mo^{5+}O_{40}$	2.1	3.7	5.5	–
$H_4PMo_{11}VO_{40}$	2.1	3.7	5.6	4.7
$H_4SiMo_{12}O_{40}$	2.1	3.9	5.9	4.8
$H_4GeW_{12}O_{40}$	–	–	–	4.3
$H_5GeW_{11}VO_{40}$	–	–	–	4.7
$H_6GeW_{10}V_2O_{40}$	–	–	–	4.6
$HClO_4$	–	–	–	4.9
HBr	–	–	–	5.6
H_2SO_4	6.6	–	–	7.0
HCl	4.3	–	–	8.4
HNO_3	9.4	–	–	10.1

固体状態におけるヘテロポリ酸の酸特性

ピリジン吸着法により、固体の HPA は純粋なブレンステッド酸であることが明らかとなっている^[50]。リンタングステン酸の酸強度は一般的な固体酸として知られる $SiO_2-Al_2O_3$, H_3PO_4/SiO_2 , HZSM-5 および HX や HY ゼオライトよりも強く, SO_4^{2-}/ZrO_2 よりも弱いことが明らかとなっている (Table 1-3)^[51]。また、アンモニア昇温脱離法におけ

るアンモニアの脱離温度の序列は $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (592°C) > $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (532°C) > $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (463°C) > $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ (423°C) となり^[52], 非プロトン性極性溶媒中における HPA の酸強度の序列とよく一致した。

HPA の固体酸性を議論するにあたってしばしば固体中でのプロトンの状態や位置が問題となる。プロトンは表面に存在するプロトンと固体バルク内に存在するプロトンの 2 種類に大別できる。固体の HPA では反応分子がポリアニオンの間を押し広げ固体のバルク内部まで自由に出入りし, バルク内部のプロトンが反応に関与する擬液相挙動を示すため^[53], 主としてバルク内のプロトンの状態についての議論がなされている (Figure 1-9)。

バルク内のプロトンは (i) 水和しているプロトン ($[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$) と (ii) 水から孤立して存在するプロトンに大別できる。水クラスター中のプロトンは固体バルク内を容易に移動可能であり, HPA の高いプロトン伝導性に寄与している (1.3.1 参照)。一方, 孤立して存在するプロトンはポリアニオンの特定の酸素の周辺に局在化していることが予測されている^[49]。

Keggin 型のポリアニオンのプロトンが存在可能なサイトには末端酸素と架橋酸素の近傍がある (Figure 1-10)。結合距離-結合強度相関と ^{17}O NMR^[54]から, 溶液中のポリアニオンでは酸素の電子密度がより大きい架橋酸素近傍にプロトンが存在することが示唆されている。また, 拡張 Hückel 分子軌道計算からも架橋酸素が最も塩基性が高いことが明らかになっており^[55], その近傍にプロトンが存在していることが推定されている。

一方, 固体の HPA の場合はポリアニオンの酸素の塩基性のみではなく, 結晶格子のエネルギーも考慮する必要がある。よって, 架橋酸素のみではなく末端酸素近傍にもプロトンが存在する可能性が考えられる。例えば, X 線および中性子線回折により, リンタングステン酸の六水和物 ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) では水クラスター ($[\text{H}_5\text{O}_2]^+$) がポリアニオンの末端酸素と水素結合を形成することで結晶構造を構築していることが示唆されている (Figure 1-2)^[13]。

HPA の無水物のプロトンの位置は未だに明らかになっていない。Lee らは *in situ* IR スペクトルより, 重水素置換されたリンタングステン酸の無水物 ($\text{D}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 0\text{H}_2\text{O}$) の $\nu(\text{W}-\text{O}^2-\text{W})$ に帰属可能な吸収バンドがリンタングステン酸の無水物 ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 0\text{H}_2\text{O}$) のバンドよりも低波数シフトすることを報告しており, 無水物においてプロトンが架橋酸素近傍に存在する可能性を提唱している^[56]。一方, Kozhevnikov らはリンタングステン酸無水物の ^{17}O NMR における O^1 に帰属可能なシグナルが溶液中のものと比較して 60 ppm 高磁場シフトすることを報告している^[57]。この実験事実から, Kozhevnikov らは HPA の無水物においてプロトンは六水和物と同じように末端酸素と水素結合していると推察している^[58,59]。

Table 1-3. Acid strengths of some solid acids measured by Hammett indicators.^[51]

Solid acid (pretreatment temperature [°C])	p <i>K</i> _a of indicator ^[a]					
	-8.2	-11.4	-12.7	-13.2	-13.8	-14.5
Cs _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀ (300°C)	+	+	+	+	-	-
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ (300°C)	+	+	+	+	-	-
HZSM-5 (535°C)	+	+	+	-	-	-
SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ (370°C)	+	+	+	+	+	+
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (450°C)	+	+	+	-	-	-

[a] Acidic color of the indicator was observed (+), or not (-).

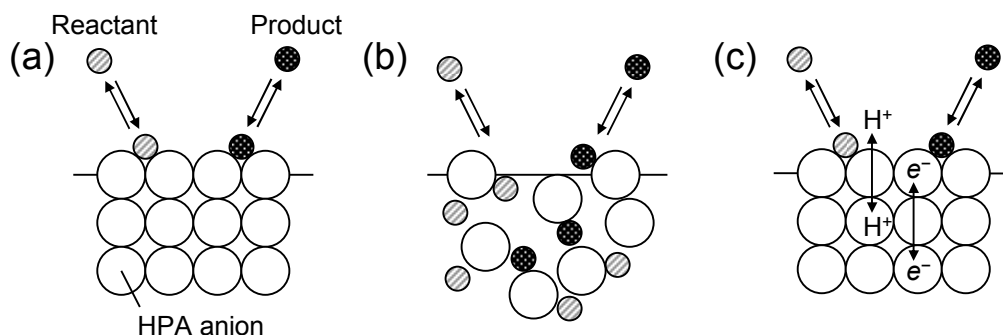


Figure 1-9. (a) Surface, (b) bulk type I (pseudoliquid), and (c) bulk type II catalysis by heteropoly compounds.^[2]

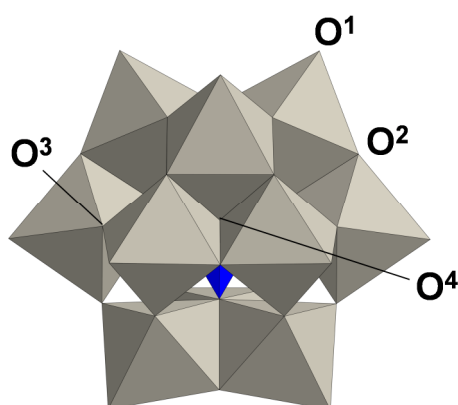


Figure 1-10. Terminal (O¹) and edge- (O²) and corner- (O³ and O⁴) shared bridging oxygens in the α -Keggin type heteropolyanion.

1.4 ポリオキシメタレートの還元体の機能

POM は (i) 構造を維持したまま段階的な多電子酸化還元が可能である, (ii) 構成元素や対カチオンによる酸化還元電位の系統的な制御が可能であるといった特異的な酸化還元特性を有する^[21]。加えて, POM はその表面に酸素原子が露出しているためにプロトンに対カチオンとして受容することが可能である。このような POM 独特の特長を利用することで POM はプロトンと電子の受容体もしくはキャリアとして機能することが可能である^[60]。以下に POM の還元体 (POM_{red}) の特長を利用した研究についてまとめた。

酸素の還元反応

1992 年に Papaconstantinou らは POM_{red} を用いた酸素の還元反応の速度論解析を行った^[61]。その結果, 酸素の還元速度は [POM_{red}] と [O₂] に対して一次に依存することが明らかとなった。一方, [H⁺] に対する依存性は POM ごとに異なり, 複雑な依存性を示した。例えば, メタタングステン酸の 1 電子還元体 ([H₂W₁₂O₄₀]⁷⁻) を用いた場合, pH > 2 の領域における酸素の還元速度は [H⁺] に対してゼロ次の依存性を示したが, pH < 2 の領域では pH が低くなるにつれ還元速度は指数関数的に増大した。また, ケイタングステン酸の 1 電子還元体 ([SiW₁₂O₄₀]⁵⁻) を用いた場合には 0 < pH < 1 と pH > 1.5 の領域で [H⁺] に対してゼロ次の依存性を示したが, 1 < pH < 1.5 の領域では pH が低くなるにつれ還元速度は大きくなった。この複雑な依存性について論文中では言及していないが, おそらく [H⁺] の増加による酸素の還元機構の変化 (詳細は後述参照), もしくは POM へのプロトン付加による酸化還元電位の変化が原因であると推定される。様々な POM を用いた場合の酸素の還元速度の序列は POM の酸化還元電位の順序とよい一致を示し, [H₂W₁₂O₄₀]⁷⁻ (-0.34 V) > [SiW₁₂O₄₀]⁵⁻ (0.05 V) > [P₂W₁₈O₆₂]⁷⁻ (0.34 V) となった (括弧内は POM の酸化還元電位 [vs. NHE])。また, Papaconstantinou らは [P₂W₁₈O₆₂]⁷⁻ の消費速度が酸素の還元速度の約 2 倍になることを明らかにしており, 酸素の 2 電子還元生成物である過酸化水素生成の可能性を推定した。しかしながら, この論文では過酸化水素の生成は確認できなかった (おそらく過酸化水素の生成量が非常に少ないためであると考えられる)。

1997 年に Hill らは POM_{red} による酸素の還元機構を明らかにするために, POM_{red} を用いて ¹⁷O₂ の還元反応を行った^[62]。¹⁷O NMR の結果から, ¹⁷O₂ 由来の生成物は水と過酸化水素のみであり, POM の骨格酸素は ¹⁷O により置換されていないことが明らかとなった。この結果から, 酸素の還元反応は外圏型電子移動機構により進行することが示唆された。

Weinstock らは水溶液中における POM_{red} による酸素の還元機構を詳細な速度論解析により明らかにした^[63,64]。まず, はじめに Weinstock らは広い pH 領域 (2 < pH < 7.5) で安定に存在する Keggin 型 POM の一種である 12-タングストアルミン酸の 1 電子還元体

([AlW₁₂O₄₀]⁶⁻) を用いて速度論の検討を行った。その結果、速度式は Eq.(20) のようになった。

$$-d[\text{AlW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}/dt = k[\text{AlW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}[\text{O}_2][\text{H}^+]^0[\text{AlW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}]^0 \quad (20)$$

また、理論式の仮説の検証により反応の素過程を Eq.(21-24) のように推定した。

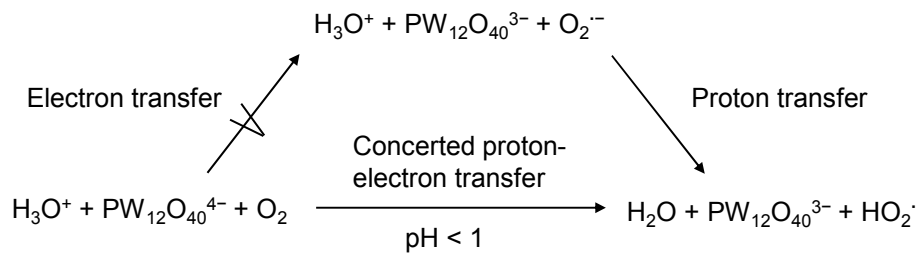


反応速度定数 k の実測値は Marcus 理論から算出された速度定数とよい一致を示しており、反応は外圏型電子移動機構により進行することが示唆された。次に、Weinstock らはより低い pH で安定に存在し、かつ、電荷が小さいために電解質やプロトンとの相互作用が小さいと考えられるリンタングステン酸の 1 電子還元体 ([PW₁₂O₄₀]⁴⁻) を用いて低い pH 領域 (pH < 1) での速度論の検討を行った。その結果、速度式は Eq.(25) のようになった。

$$d[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}/dt = (k_{\text{ET}} + k_{\text{CPET}} [\text{H}^+])[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}[\text{O}_2] \quad (25)$$

(ET: electron transfer, CPET: concerted proton-electron transfer)

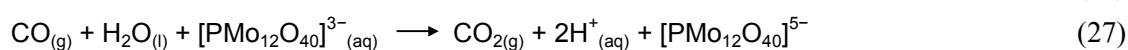
想定反応経路を Scheme 1-5 に示す。



Scheme 1-5. Proposed reaction pathways for the reduction of oxygen by POM_{red}.

ポリオキシメタレートを酸化剤とした金触媒による水溶液中での一酸化炭素の選択酸化反応

水性ガスシフト反応 [Eq.(26)] は水蒸気改質反応などによって得られた合成ガスから水素を製造する手法として非常に重要な反応である。しかしながら、この反応は吸熱反応であり、反応を進行させるために 300°C 程度の高温が必要である。また、反応には水蒸気を用いなければならないといった欠点をかかえている。2004 年に Dumesic らは 0 価の金を触媒とした一酸化炭素の酸化反応を常温、水溶液中で達成している^[65]。この反応系ではリンモリブデン酸 ($[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$) が酸化剤として用いられている [Eq.(27)]。



リンモリブデン酸は一酸化炭素の酸化剤として働くだけでなく、プロトンと電子のキャリアとしても機能する。Dumesic らはこの反応の応用の一例として Figure 1-11a に示すような燃料電池セルを考案した。このような装置を用いることで合成ガスやバイオマス由来の分解ガスから直接エネルギーを得ることが可能となる。

2005 年に Dumesic らは同じ反応系を用いた水素雰囲気下における一酸化炭素の選択的酸化反応を報告している^[66]。この反応は白金などの貴金属への触媒毒となる一酸化炭素を合成ガスから除去する際に必要なプロセスである。金担持活性炭とリンモリブデン酸をそれぞれ触媒と酸化剤として反応を行ったところ、10% 一酸化炭素、90% 水素雰囲気下において水素の酸化反応は進行せず、選択的に一酸化炭素のみが酸化された。一酸化炭素濃度が 1% の場合も一酸化炭素の酸化が選択的に進行し、このときの一酸化炭素と水素の酸化反応の触媒回転頻度の比は約 9 となった。このような選択的一酸化炭素酸化活性が発現する理由を Dumesic らは金属表面への水、一酸化炭素および水素の結合エネルギーから議論している。一酸化炭素の酸化反応を実現するためには (i) 金属表面と水との結合エネルギーが低いこと、(ii) 金属表面と一酸化炭素、水素との結合エネルギーが比較的高いことが必要である (一酸化炭素の結合エネルギーが大きすぎると活性点を被毒してしまう)。金の表面はこれらの条件をよく満たしており、そのためこのような選択性が発現したと Dumesic らは結論付けている。

また、Dumesic らは Figure 1-11a のセルのカソードにベンゼンを導入することで、ベンゼンの水素化が効率的に進行することを報告している^[67] (Figure 1-11b)。シクロヘキサンは水素貯蔵材料として有用な化合物 (水素含有量: 7.1 wt%) であり、この装置を用いれば合成ガスから分離した水素を用いることなく、ベンゼンからシクロヘキサンへの変換反応を行うことができる。

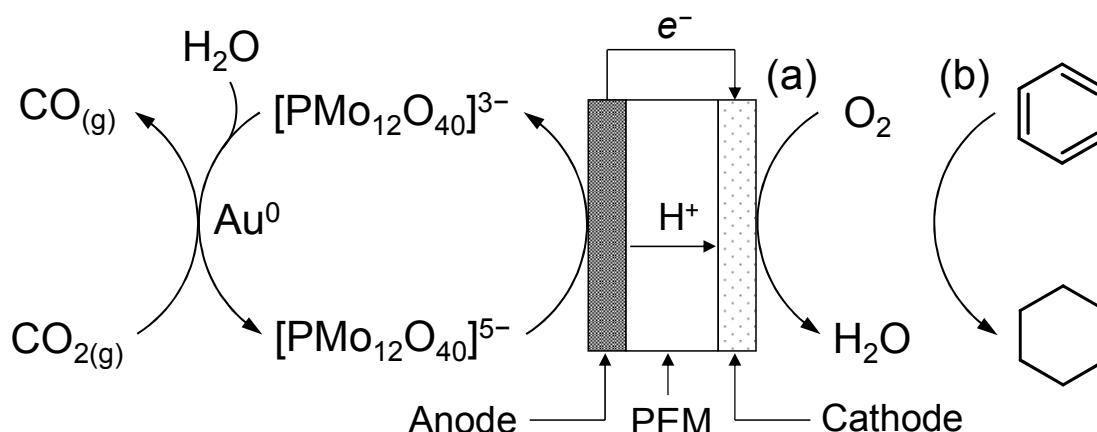
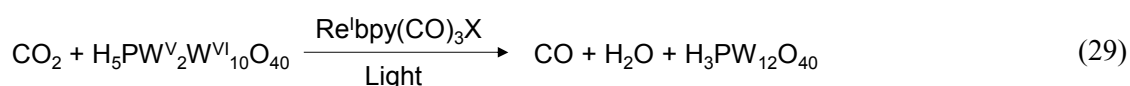


Figure 1-11. Representative scheme for hydrogen transfer from POM_{red} (produced from catalytic oxidation of CO with water over a gold catalyst) to (a) O₂ and (b) benzene using an electrochemical cell. PEM = proton-exchange membrane.

レニウム錯体とポリオキソメタレートとの複合体を用いた水素による二酸化炭素の光還元反応

2011 年に Neumann らの研究グループにより 1 価のレニウムフェナントロリン錯体とリンタングステン酸との複合体を触媒とした水素による二酸化炭素の光還元反応が報告された^[68]。1 価のレニウムフェナントロリン錯体 (Re^I(L)(CO)₃X, X = Cl, Br; L = フェナントロリン) は第三級アミンを犠牲試剤とした二酸化炭素から一酸化炭素への光還元反応の触媒として機能することが知られている^[69,70]。Neumann らは POM_{red} のプロトン-電子供与能を利用することで水素を還元剤とした二酸化炭素の光還元反応を達成した。この反応は (i) 白金触媒による水素を還元剤とした POM の還元反応 [Eq.(28)] と (ii) POM_{red} をプロトン-電子供与源としたレニウム錯体による二酸化炭素の光還元反応 [Eq.(29)] という 2 種類の反応からなっている。Neumann らは POM_{red} からレニウム錯体へのプロトンと電子の供与を効率的に進行させるためにクラウンエーテルにより修飾されたフェナントロリン配位子を合成し、リンタングステン酸との複合化を行った (Figure 1-12)。



実際に、複合体を用いて可視光照射下で反応を行ったところ、目的生成物の一酸化炭素が生成し、触媒回転数は 22.6 となった。一方、レニウム錯体とリンタングステン酸を単独で用いたところ、反応は全く進行しなかった。興味深いことに、配位子修飾をし

ていないレニウム錯体とリンタングステン酸を同時に添加した場合も反応は全く進行しなかった。このことから、レニウム錯体と POM との複合化により POM_{red} からレニウム錯体へのプロトンと電子の供与が効率的に進行し、反応が促進されている可能性が示唆された。

Neumann らは反応経路を Scheme 1-6 のように推定した。はじめに、水素による POM の還元反応が進行し、プロトンと電子が POM に貯蔵される。次に、可視光により活性化されたレニウム錯体に電子が注入され、それに続く二酸化炭素との反応により一酸化炭素が生成する。

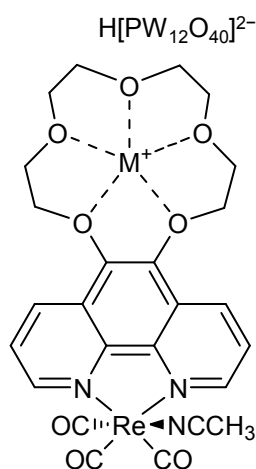
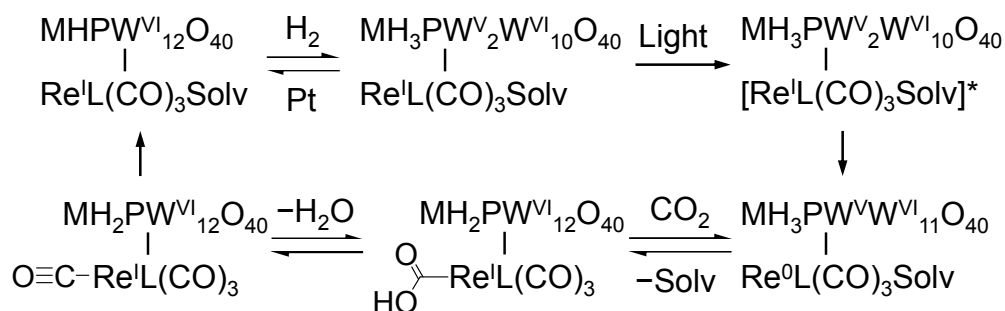


Figure 1-12. Metalorganic-polyoxometalate hybrid complex $\text{Re}^{\text{I}}(\text{L})(\text{CO})_3\text{CH}_3\text{CN}-\text{MHPW}_{12}\text{O}_{40}$ ($\text{L} = 15\text{-crown-5-phenanthroline}$, $\text{M} = \text{Na}^+$ or H_3O^+).



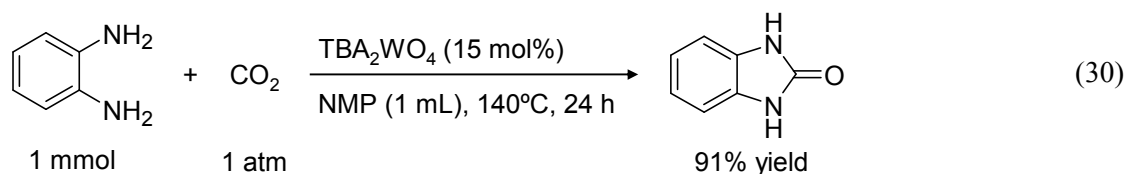
Scheme 1-6. A possible pathway for the photoreduction of CO_2 with H_2 using a $\text{Re}^{\text{I}}(\text{L})(\text{CO})_3\text{CH}_3\text{CN}-\text{MHPW}_{12}\text{O}_{40}$ catalyst.

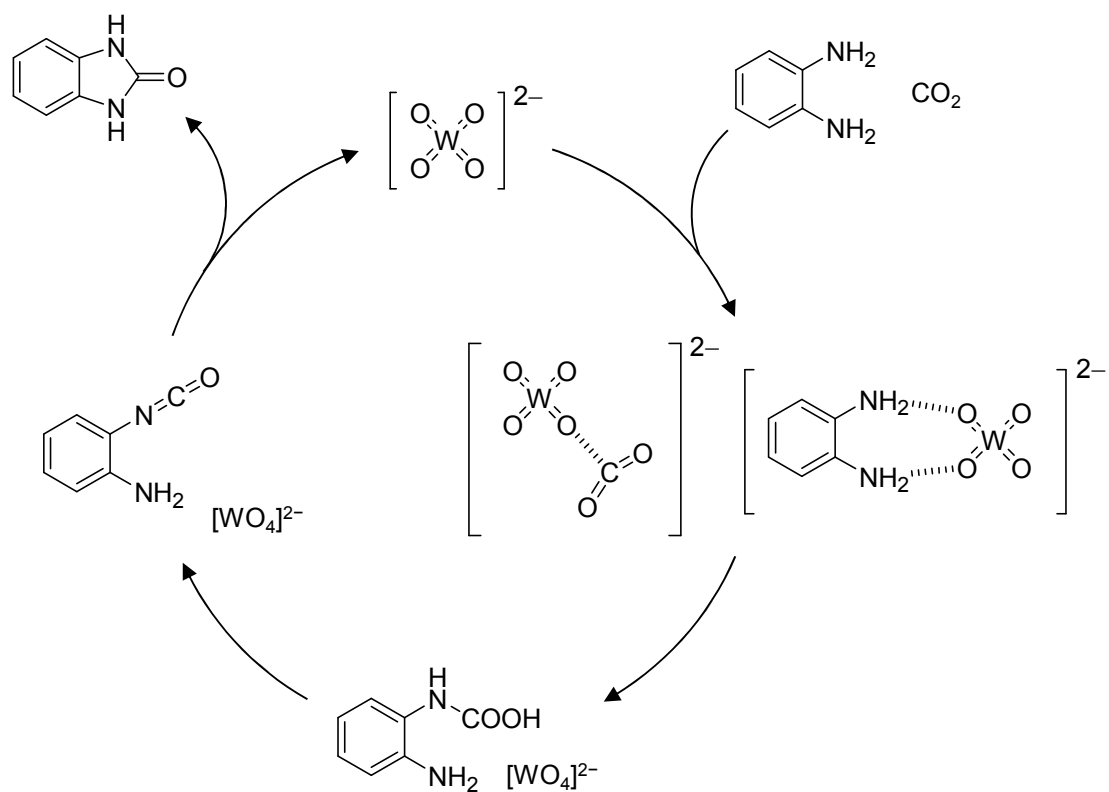
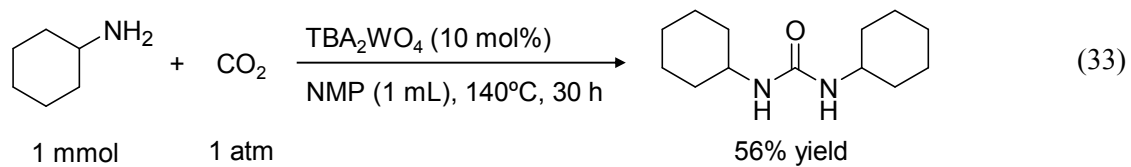
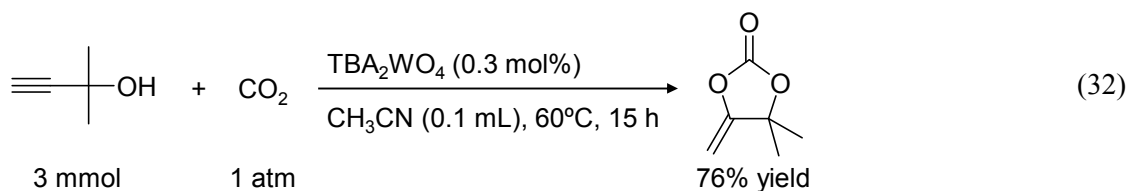
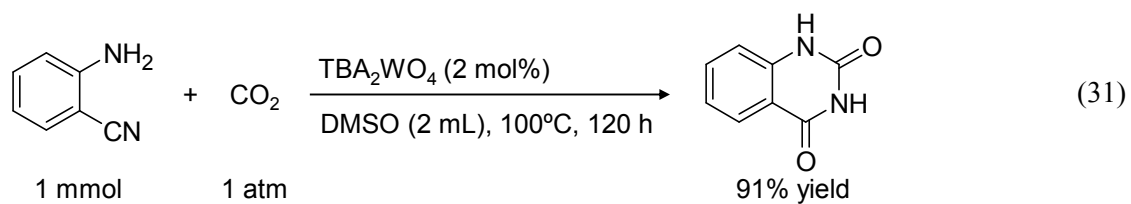
1.5 ポリオキソメタレートの塩基触媒特性

POM はその表面にオキソ基 ($M=O$ と $M-O-M$ 種, $M=W, Mo$) が露出しているためにプロトンやカチオン性中間体, ケイ素求電子種などを受容することが可能である (1.2.5 参照)。同様に, POM はオキソ種由来の塩基性を示すことが期待される。しかしながら, これまでの POM の触媒としての用途は POM の酸化能もしくは HPA の酸特性を利用した酸化・酸触媒としての利用に限定されており, POM を塩基触媒として利用する研究の報告は存在しなかった。近年, 当研究室において POM の塩基触媒への利用を目指した一連の研究が報告された。これらの研究では触媒設計の指針として POM の電荷密度 (アニオンサイズ当たりの負電荷) に着目し, (i) POM のサイズの制御^[71-73]と(ii) 欠損型 POM の脱プロトン化^[74]による電荷密度の向上という観点から研究を展開している。

単核タングステートによる二酸化炭素の化学的固定化反応

単核タングステート ($[WO_4]^{2-}$) はそのアニオンサイズが比較的小さいため, 大きい電荷密度を有することが期待される。DFT 計算により最適化された構造における酸素原子の NBO 電荷は $[WO_4]^{2-}$ (-0.934) $<$ $[W_6O_{19}]^{2-}$ (-0.721) $<$ $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ (-0.730) $<$ $[\alpha-SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ (-0.744) の序列になり, 単核タングステートがタングステート触媒の中で最も高い塩基性を示す可能性が示唆された (括弧内の数字は最適化された構造における酸素の NBO 電荷の最小値)。実際に, 単核タングステートのテトラブチルアンモニウム (TBA) 塩 (TBA_2WO_4) を触媒として二酸化炭素と 1,2-フェニレンジアミンからの尿素誘導体合成反応を行ったところ, 反応は 1 気圧の二酸化炭素下で効率的に進行した [Eq.(30)]^[71,73]。また, 単核タングステート触媒は芳香族ジアミンだけではなく, 2-アミノベンゾニトリルやプロパルギルアミン, 第一級アミンにも適用可能であり, それぞれ対応するキナゾリン^[72], 環状カーボネートおよび尿素誘導体を与えた [Eq.(30-33)]。 1H , ^{13}C および ^{183}W NMR により, (i) 単核タングステートにより芳香族ジアミンの N-H 結合が活性化されていることと (ii) 単核タングステート-二酸化炭素複合体が形成することが示唆された。この結果から, 単核タングステートによる基質と二酸化炭素の同時活性化により反応が促進されていることが示唆された (Scheme 1-7)。





Scheme 1-7. Proposed mechanism for reaction of aromatic diamines with CO_2 catalyzed by $[\text{WO}_4]^{2-}$.

1.6 本研究の目的

これまで述べたように POM は (i) 構成元素や対カチオンによりその物性を系統的に制御可能である, (ii) 耐熱・耐酸化性に優れる, (iii) 構造を維持したまま可逆的な多電子酸化還元が可能である, (iv) オキソ種由来の塩基性による求核的な基質の活性化や酸 (プロトンやカチオン性中間体) の受容が可能である, (v) 対カチオンにプロトンを有する POM (HPA) が高いプロトン伝導性を示すといった他の金属酸化物や金属錯体にはない特長を有している。しかしながら, これまでの POM の用途は POM の酸化能と HPA の酸特性を利用した酸化・酸触媒としての利用に限定されているケースが多く, その他の特長を利用した研究の報告例はごく僅かである。そこで, 本研究では POM の特長の組み合わせによる POM の新たな機能の発現を目的として, POM の酸受容能を基盤とした機能の探索を行った (Figure 1-13)。

第二章では, POM による可逆的なプロトンの吸放出のポリ原子の酸化還元を利用して, 水素をプロトンと電子として吸蔵する新しい形式の水素吸蔵材料の開発を行った。高いプロトン伝導性を有する HPA と水素分子を水素原子に解離可能な貴金属ナノ粒子との複合体を用いることで温和な条件における水素の可逆的な吸蔵・放出が可能となると考えた。様々な HPA と貴金属ナノ粒子を用いてその効果を検討したところ, 酸化還元電位が 0 V [vs. NHE] 付近にあるケイタングステン酸と白金ナノ粒子との複合体が 35°C において可逆的な水素吸蔵・放出特性を示すことを見出した。また, 水素はケイタングステン酸のバルク内にプロトンと電子として吸蔵されていることが示唆された。

第三章では, POM の酸受容能を利用した有機合成反応への展開を目指し, POM が受容したケイ素求電子種を利用したシリル化とヒドロシリル化反応の開発を行った。POM を用いることでオキソ種由来の塩基性によるヒドロシランの求核的な活性化と生成したケイ素求電子種の受容を行うことが可能となると考えた。上記の発想に基づき POM 触媒の探索を行ったところ, 単核タングステート (TBA_2WO_4) と酢酸ロジウムを触媒としたときにインドール誘導体の *N*-シリル化反応が効率的に進行することを見出した。また, 本触媒系は *N*-シリル化反応だけではなく, 様々な基質のヒドロシリル化反応にも適用可能であった。

第四章では, POM の酸受容とオキソ種由来の塩基性を利用した触媒系のさらなる高機能化を目的として, 同一分子内にルイス塩基点に加えてルイス酸点をも併せもつ欠損型 POM を設計した。特に, 一欠損シリコタングステートのテトラブチルアンモニウム塩 ($\text{TBA}_4[\alpha\text{-H}_4\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]$) が第一級アミドの脱水反応に対する優れた酸・塩基両機能触媒として機能することを見出した。一欠損シリコタングステートは不均一系触媒として機能し, その活性を維持したまま最低でも 3 回の再使用が可能であった。

Acid Affinity of POMs

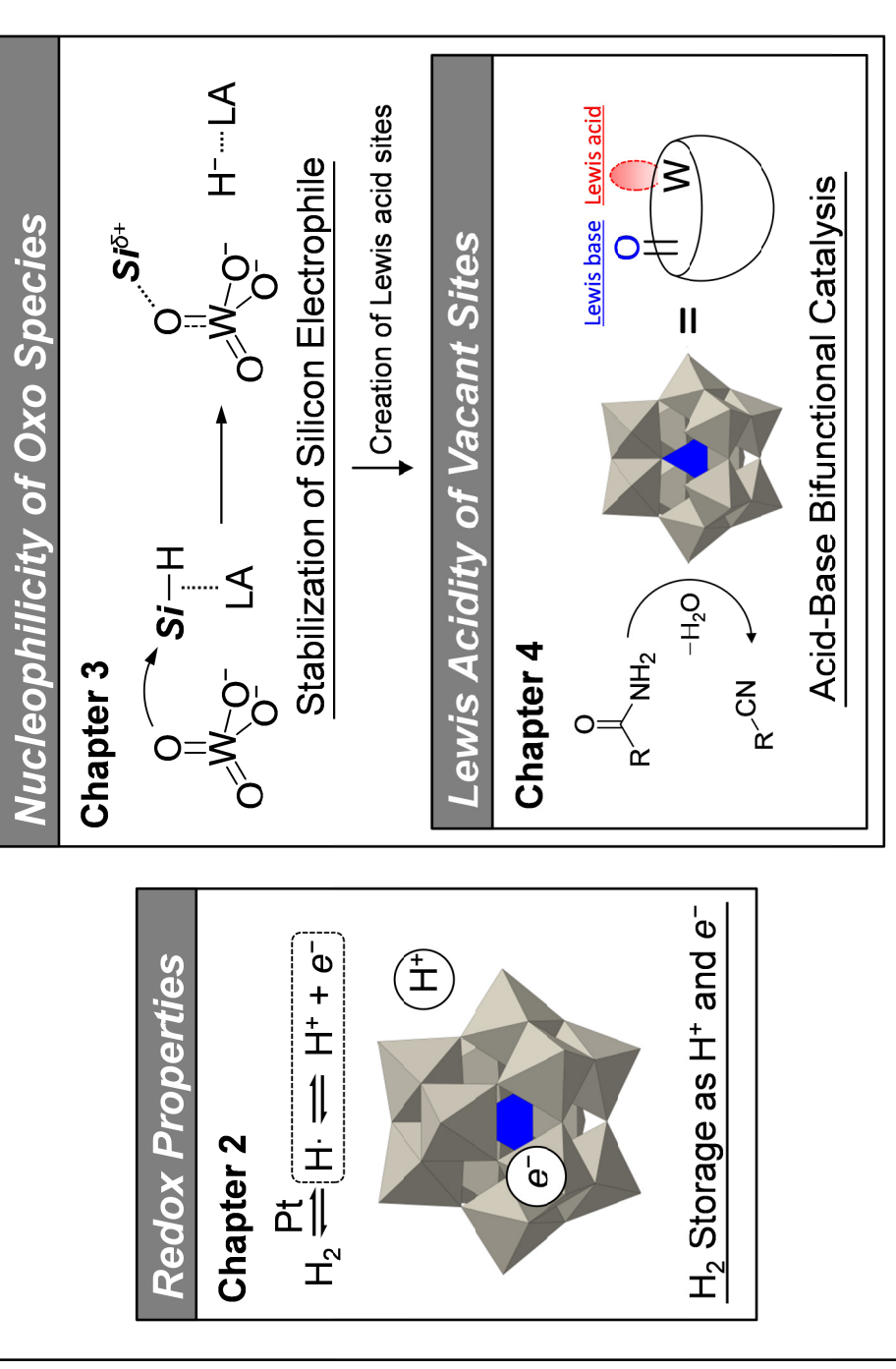


Figure 1-13. Strategies for molecular transformations using acid affinities of POMs (Si-H = hydrosilane, LA = Lewis acid).

1.7 参考文献

- [1] J.J. Berzelius, *Pogg. Ann.* **1826**, 82, 369.
- [2] 日本化学会編, *ポリ酸の化学* [季刊 化学総説 No. 20], 学会出版センター, **1993**.
- [3] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal.* **1996**, 41, 113.
- [4] N. Mizuno, M. Misono, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 199.
- [5] J.F. Keggin, *Nature* **1933**, 131, 908.
- [6] M.T. Pope, *Heteropoly and Isopoly oxometalates*, Spronger-Verlag, New York, **1983**.
- [7] B. Dawson, *Acta Cryst.* **1953**, 6, 113.
- [8] H.T. Evans, Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 1291.
- [9] I.V. Kozhevnikov, *Catalysis by Polyoxometalates*, John Wiley & Sons, Ltd. Chichester, **2002**.
- [10] M.-R. Noe-Spirlet, G.M. Brown, W.R. Busing, H.A. Levy, *Acta Cryst.* **1975**, A31, S80.
- [11] M.-R. Spirlet, W.R. Busing, *Acta Cryst.* **1978**, B34, 907.
- [12] M. Fournier, C. Feumi-Jantou, C. Rabia, G. Hervé, S. Launay, *J. Mater. Chem.* **1992**, 2, 971.
- [13] G.M. Brown, M.-R. Noe-Spirlet, W.R. Busing, H.A. Levy, *Acta Cryst.* **1977**, B33, 1038.
- [14] G.A. Tsigdinis, *Top. Curr. Chem.* **1978**, 76, 1.
- [15] K. Eguchi, N. Yamazoe, T. Seiyama, *Nippon Kagaku Kaishi* **1981**, 336.
- [16] Y. Konishi, K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda, *J. Catal.* **1982**, 77, 169.
- [17] K. Brückman, M. Che, J. Haber, J.M. Tatibouet, *Catal. Lett.* **1994**, 25, 225.
- [18] M. Sadakane, E. Steckhan, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 219.
- [19] A. Micek-Ilnicka, *J. Mol. Catal. A* **2009**, 308, 1.
- [20] M. Sadakane, E. Steckhan, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 219.
- [21] I.K. Song, M.A. Barteau, *J. Mol. Catal. A* **2004**, 212, 229.
- [22] M.T. Pope, G.M. Varga, Jr. *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1249.
- [23] K. Maeda, H. Katano, T. Osakai, S. Himeno, A. Saito, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, 389, 167.
- [24] I.-M. Mbomekallé, X. López, J.M. Poblet, F. Sécheresse, B. Keita, L. Nadjó, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 7001.
- [25] T. Yamase, R. Watanabe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1669.
- [26] J.J. Altenau, M.T. Pope, R.A. Prados, H. So, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 417.
- [27] J.N. Barrows, M.T. Pope, *Adv. Chem.* **1990**, 226, 403.
- [28] M. Ai, *Appl. Catal.* **1982**, 4, 245.
- [29] P.J. Kulesza, L.R. Faulkner, J. Chen, W.G. Klemperer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 379.
- [30] B. Keita, D. Bouaziz, L. Nadjó, *J. Electrochem. Soc.* **1988**, 135, 87.

- [31] Y. Izumi, K. Hayashi, *Chem. Lett.* **1980**, 9, 787.
- [32] K. Matsuo, K. Urabe, Y. Izumi, *Chem. Lett.* **1981**, 10, 1315.
- [33] Y. Izumi, K. Matsuo, K. Urabe, *J. Mol. Catal.* **1983**, 18, 299.
- [34] L. Barcza, M.T. Pope, *J. Phys. Chem.* **1975**, 79, 92.
- [35] E. Grinenval, J.-M. Basset, F. Lefebvre, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 8749.
- [36] A. Troupis, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1911.
- [37] A. Troupis, T. Triantis, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5579.
- [38] O. Nakamura, I. Ogino, T. Kodama, *Solid State Ionics* **1981**, 3–4, 347.
- [39] O. Nakamura, T. Kodama, I. Ogino, Y. Miyake, *Chem. Lett.* **1979**, 17.
- [40] R.C.T. Slade, H.A. Pressman, E. Skou, *Solid State Ionics* **1990**, 38, 207.
- [41] R.C.T. Slade, M.J. Omana, *Solid State Ionics* **1992**, 58, 195.
- [42] A.J. Bradley, J.W. Illingworth, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1936**, 157, 113.
- [43] J.A. Asensio, E.M. Sánchez, P. Gómez-Romero, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 3210.
- [44] J.A. Asensio, P. Gómez-Romero, *Fuel Cells* **2005**, 5, 336.
- [45] M. Misono, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1987**, 29, 269.
- [46] I.V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 171.
- [47] G.A. Tsigdinos, *Top. Curr. Chem.* **1978**, 76, 1.
- [48] A. Jürgensen, J.B. Moffat, *Catal. Lett.* **1995**, 34, 237.
- [49] I.V. Kozhevnikov, *Russ. Chem. Rev.* **1987**, 56, 811.
- [50] M. Furuta, K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda, *Chem. Lett.* **1979**, 8, 31.
- [51] T. Okuhara, T. Nishimura, H. Watanabe, M. Misono, *J. Mol. Catal.* **1992**, 74, 247.
- [52] Y. Izumi, R. Hasebe, K. Urabe, *J. Catal.* **1983**, 84, 402.
- [53] M. Misono, N. Mizuno, K. Katamura, K. Kasai, Y. Konishi, K. Sakata, T. Okuhara, Y. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, 55, 400.
- [54] W.G. Klemperer, W. Shum, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4891.
- [55] J.B. Moffat, *J. Mol. Catal.* **1984**, 26, 385.
- [56] K.Y. Lee, N. Mizuno, T. Okuhara, M. Misono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 62, 1731.
- [57] I.V. Kozhevnikov, A. Sinnema, R.J.J. Jansen, H. van Bekkum, *Mendeleev Commun.* **1994**, 4, 92.
- [58] I.V. Kozhevnikov, A. Sinnema, R.J.J. Jansen, H. van Bekkum, *Catal. Lett.* **1994**, 27, 187.
- [59] I.V. Kozhevnikov, A. Sinnema, H. van Bekkum, *Catal. Lett.* **1995**, 34, 213.
- [60] I.A. Weinstock, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 113.
- [61] A. Hiskia, E. Papaconstantinou, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 163.
- [62] D.C. Duncan, C.L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 243.
- [63] Y.V. Geletii, C.L. Hill, R.H. Atalla, I.A. Weinstock, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 17033.
- [64] O. Snir, Y. Wang, M.E. Tuckerman, Y.V. Geletii, I.A. Weinstock, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**,

132, 11678.

- [65] W.B. Kim, T. Voith, G.J. Rodriguez-Rivera, J.A. Dumesic, *Science* **2004**, 305, 1280.
- [66] W.B. Kim, T. Voith, G.J. Rodriguez-Rivera, S.T. Evans, J.A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 778.
- [67] G.J. Rodriguez-Rivera, W.B. Kim, S.T. Evans, T. Voith, J.A. Dumesic, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10790.
- [68] J. Etteedgui, Y. Diskin-Posner, L. Weiner, R. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 188.
- [69] J. Hawecker, J.M. Lehn, R. Ziessel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 536.
- [70] J. Hawecker, J.M. Lehn, R. Ziessel, *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 1990.
- [71] T. Kimura, K. Kamata, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 6700.
- [72] T. Kimura, H. Sunaba, K. Kamata, N. Mizuno, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 13001.
- [73] K. Kamata, T. Kimura, H. Sunaba, N. Mizuno, *Catal. Today* **2013**, DOI: 10.1016/j.cattod.2013.09.054.
- [74] K. Sugahara, T. Kimura, K. Kamata, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8422.
- [75] K. Kamata, K. Yonehara, Y. Sumida, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, *Science* **2003**, 300, 964.
- [76] K. Kamata, M. Kotani, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 639.
- [77] K. Sugahara, S. Kuzuya, T. Hirano, K. Kamata, N. Mizuno, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 7932.

第二章

ヘテロポリ酸と貴金属ナノ粒子との
複合体を用いたプロトンと電子とし
ての水素吸蔵法の開発

2.1 緒言

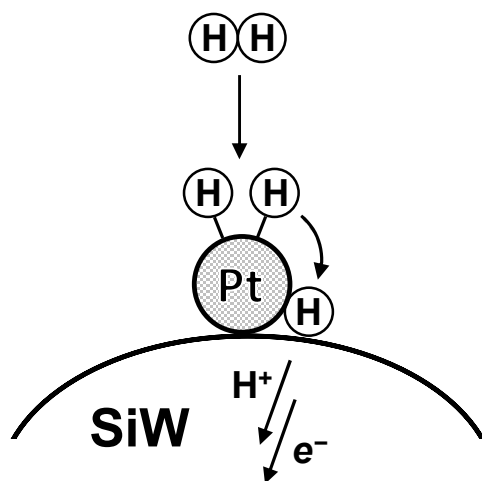
化石燃料の消費による大気汚染や地球温暖化などの環境問題の解決法のひとつに水素をエネルギー担体とした水素エネルギー社会の実現がある^[1,2]。水素エネルギーは二次エネルギーとして (i) 単位重量あたりのエネルギーが大きい, (ii) 燃焼生成物が水のみである, (iii) 電気化学システムを用いて化学エネルギーと電気エネルギーの直接相互変換が可能であるといった特長を有する^[1,2]。しかしながら, 水素は常温で気体として存在するために, (i) 単位体積あたりのエネルギーが小さい, (ii) 化石燃料と比較してその貯蔵・輸送が困難であるといった問題点がある。これらの問題を解決するために, 水素を効率的に貯蔵・輸送可能な水素貯蔵法についての研究が活発に行われている^[3-9]。特に, 近年では物理吸着材料や水素吸蔵合金などの固体材料への水素貯蔵に関する研究が注目を集めている^[3-9]。これらの材料には水素はそれぞれ水素分子とヒドリドの形で貯蔵される。

ポリオキソメタレート (POM) は骨格構造が厳密に規定されたアニオン性の金属酸化物クラスターであり, (i) 構造を維持したまま可逆的な多電子酸化還元が可能である, (ii) 構成元素や対カチオンにより酸化還元電位を系統的に制御可能であるといった特異的な酸化還元特性を有する^[10,11]。加えて, 対カチオンにプロトンをもつ POM (ヘテロポリ酸 = HPA) はその還元体が比較的安定に存在し^[12], かつ, 固体状態においても高いプロトン伝導性を示すことが知られている^[13-15]。上記の HPA 独自の性質を利用することで, 水素をプロトンと電子として HPA のバルク内に吸蔵することが可能となると考えた。水素をプロトンと電子として吸蔵する方法は (i) プロトンと HPA アニオンとのクーロン相互作用により水素の吸蔵に過酷な条件 (低温, 高水素圧) を必要としない, (ii) プロトンの小さなイオン半径に起因する相変化を伴わない水素の吸蔵・放出により高いサイクル特性を示すといった利点があると考えられる。

酸化タングステンは 400°C 以上の高温で水素分子と反応し, タングステンブロンズを形成する。この反応はパラジウムや白金といった貴金属触媒存在下では常温で速やかに進行する^[16]。このとき, 水素はプロトンと電子として酸化タングステンのバルク内に吸蔵される^[17]。Georg^[18-20]や Nakagawa^[21,22]らの研究グループによる反応機構の検討により, 酸化タングステンに吸蔵された水素の一部が酸化タングステンの格子酸素もしくは酸素分子と反応し, 水が生成していることが明らかとなった。同様に, HPA も 250°C 以上の高温で水素分子と反応することが報告されている。このとき, 水素由来のプロトンはすべて HPA の格子酸素と反応し水が生成する^[23-25]。ポリ原子にモリブデンをもつ HPA ではパラジウム担持活性炭を触媒にすることにより常温で水素 (ca. 1.0 mol mol⁻¹) を吸蔵する。しかしながら, ヘテロポリモリブデートの還元体の安定性が非常に高いために, 吸蔵された水素は放出することができない (2.3.2 参照)^[26,27]。また, 水素をプロトンと電子として固体バルク内を透過可能な材料にはパラジウム^[28,29]や遷移金属をドー

ブしたペロブスカイト^[30]が報告されている。これらの材料では、水素透過能を発現させるためにそれぞれ 300 と 800°C 以上の高温が必要となる。これまでに、固体バルク内に吸蔵されたプロトンと電子を室温付近の温和な条件で水素分子として放出可能な材料は報告されていない。

本研究では、HPA をベースとした水素をプロトンと電子として可逆的に吸蔵・放出可能な材料の開発を目的とした。HPA のみでは水素分子を水素原子に解離させることができないため、水素を吸蔵できない。よって、本研究では水素分子を水素原子に解離可能な貴金属ナノ粒子を HPA 表面に担持させた複合材料 (特に、ケイタングステン酸-白金ナノ粒子複合体 = Pt/SiW) を調製し、水素吸蔵材料としての性能を検討した (Scheme 2-1)。



Scheme 2-1. H₂ storage as protons and electrons in Pt/SiW.

2.2 実験

2.2.1 試薬

ケイタングステン酸 (SiW) は日本無機化学から提供されたものを使用した。SiW の 1 電子還元体 ($\text{H}_5\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} = \text{HSiW}$) は ALS 製の電気化学アナライザー 600A を用いた定電位還元 (-0.14 V [vs. NHE]) により調製した。リンタングステン酸 (PW) とケイモリブデン酸 (SiMo) は和光純薬から購入した。リンモリブデン酸 (PMo) は関東化学から購入した。HPA の水和水の数はリガク製の Thermo plus TG8120 を用いた熱重量分析により決定した。酸化タングステンは純正化学から購入した。タングステン酸は和光純薬から購入した。塩化白金酸や塩化パラジウムなどの貴金属塩は和光純薬もしくは関東化学から購入した。水素 (純度 99.99999%) はジャパンファインプロダクツから購入した。純水は MILIPORE 製の Elix-UV5 で精製したものを使用した。

2.2.2 分析

XRD

リガク製の Smartlab を使用した。X 線源として $\text{Cu K}\alpha$ 線を用いた。ヘテロポリ酸-貴金属ナノ粒子複合体 (metal/HPA) をガラスキャピラリー (HAMPTON, 直径 0.7 mm, 厚さ 0.01 mm) に詰め、水素吸蔵量測定 (後述) と同様の条件で前処理を行った後に測定を行った。測定条件は測定範囲 2θ が $3-80^\circ$, ステップ 0.01° , スキャンスピード 0.6 min^{-1} , 電圧 45 kV, 電流 200 mA とした。

IR

日本分光製の FT IR-460 plus を使用した。測定用のサンプルは以下の 2 つの方法で調製した。(i) 複合体 metal/HPA (1 mg) を臭化カリウム (100 mg) に混合し、メノウ乳鉢でよくすり潰した。直径 10 mm の錠剤成形機で 150 kgf cm^{-2} の圧力をかけてペレットを作成した。(ii) シリコン板に metal/HPA を溶解させた水滴を滴下し、熱風により乾燥させサンプルとした。サンプルは必要に応じて水素吸蔵量測定 (後述) と同様の条件で前処理を行った。分解能 2 cm^{-1} , 積算回数 64 回, 測定波長 $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ の条件で透過法により測定した。

UV-Vis

日本分光製の V-570DS を使用した。参照試料には酸化マグネシウムを用いた。複合体 metal/HPA を試料セルに詰め、水素吸蔵量測定 (後述) と同様の条件で前処理を行った後に測定を行った。バンド幅 5.0 nm (近赤外 40 nm), 走査速度 200 nm min^{-1} , 測定波長 $200-2000 \text{ cm}^{-1}$ の条件で拡散反射法により測定した。

TEM

日本電子製の JEM 2010 を使用した。加速電圧は 200 kV とした。複合体 metal/HPA をアセトニトリルに分散させ、懸濁液をマイクログリッド上に滴下し、1 時間真空乾燥することでサンプルを作成した。

比表面積測定

マイクロメリティックス製の ASAP 2010 を使用した。複合体 metal/HPA を吸着用セルに加え、前処理として 200°C で真空排気した。窒素を吸着質として -196°C で吸脱着等温線を測定し、そこから BET 比表面積を算出した。

TPD-MS

日本ベル製の MULTITASK T.P.D. を使用した。水素を吸蔵した複合体 (metal/HPA-H₂) をヘリウム気流下で -196°C に冷却した。セル内に残存している水素がなくなったのを確認した後にセルを徐々に 200°C にまで加熱し、 $m/z = 2$ と 18 のシグナルの積分強度値から放出された水素と水の量を見積もった。

2.2.3 ヘテロポリ酸-貴金属ナノ粒子複合体の調製

典型的な例として Pt/SiW の調製法を以下に示す。特に断りのない場合、貴金属と HPA のモル比は 1:20 とした。SiW (2.98 g, 0.900 mmol) と塩化白金酸 (0.023g, 0.045 mmol) を純水 (30 mL) に溶解させ、常温で 5 分間攪拌した。エバポレーターによって溶媒を除去し、得られた粉末をメノウ乳鉢を用いて軽くすり潰した。水素 ($P_{H_2} = 40$ kPa) を用いて 150°C で 2 時間還元処理を行い Pt/SiW を得た。水素還元の温度は水素気流下における塩化白金酸の熱重量分析により設定した。

2.2.4 水素吸蔵量測定

複合体 metal/HPA を所定温度 (PMo: 200°C, SiMo: 150°C, PW: 280°C, SiW: 200°C) で 6 時間排気した。前処理温度はそれぞれの HPA の水和水が完全に脱離する温度に設定した。35°C で水素 ($P_{H_2} = 40$ kPa) を導入し、系内の圧力減少値から水素吸蔵量を見積もった。水素吸蔵量とは複合体に吸蔵された水素の総量 (不可逆分も含む) である。水素吸蔵速度は水素吸蔵量測定開始後 5 分の水素吸蔵量から算出した。複合体 metal/HPA-H₂ を 35°C で 2 時間排気させ、吸蔵水素の放出を行った。その後、同様の操作を行って水素吸蔵・放出サイクル特性を検討した。 M_{rev} を 35°C で可逆的に吸蔵・放出可能な水素の量と定義した。

2.3 結果と考察

2.3.1 ヘテロポリ酸－貴金属ナノ粒子複合体の調製とキャラクタリゼーション

ヘテロポリ酸－貴金属ナノ粒子複合体 (metal/HPA) は HPA と貴金属塩を含む水溶液を蒸発乾固させ、得られた固体を水素還元することにより調製した。調製した複合体、特に Pt/SiW, を以下の手法により分析した。

IR

白金担持後も HPA の骨格構造が保持されていることを確かめるために、IR スペクトルを測定した。IR スペクトルより、塩化白金酸担持後も HPA の α -Keggin 構造が保持されていることが明らかとなった (Table 2-1)。また、Pt/SiW では水素還元処理を行った後においても SiW の α -Keggin 構造は完全に保持されていた (Figure 2-1)。

Table 2-1. Assignments of IR absorption bands of HPAs and composites of HPA and hexachloroplatinic acid (HPtCl/HPA).^[31]

	IR absorption bands [cm^{-1}]			
	$\nu_{\text{as}}(\text{X-O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{M-O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{M-O-M})$	$\nu_{\text{as}}(\text{M-O-M})$
SiW	927	980	879	787
HPtCl/SiW	927	980	880	789
PW	1081	983	889	809
HPtCl/PW	1080	983	889	809
SiMo	908	956	858	781
HPtCl/SiMo	909	956	857	782
PMo	1064	963	871	789
HPtCl/PMo	1065	963	871	791

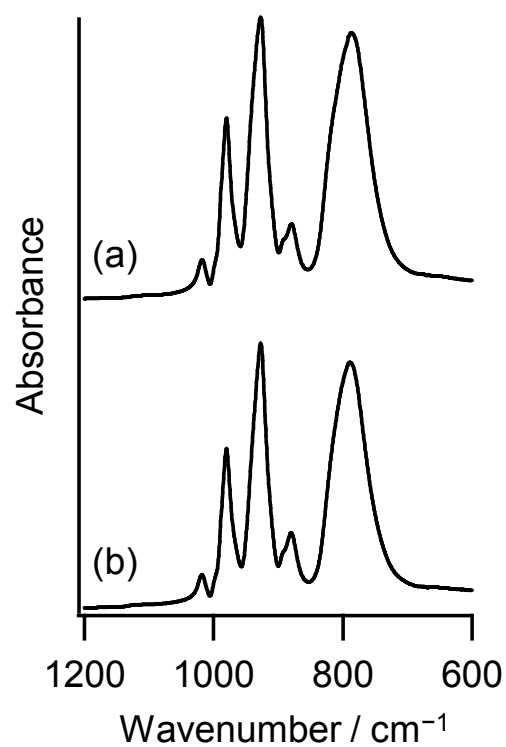


Figure 2-1. IR spectra of (a) SiW and (b) Pt/SiW.

TEM

担持された白金の粒子径を調べるために TEM 観察を行った。TEM 写真より，粒子径が 7.0 ± 2.3 nm の白金粒子が確認された (Figure 2-2)。また，白金粒子は SiW 表面に高分散担持されていた。

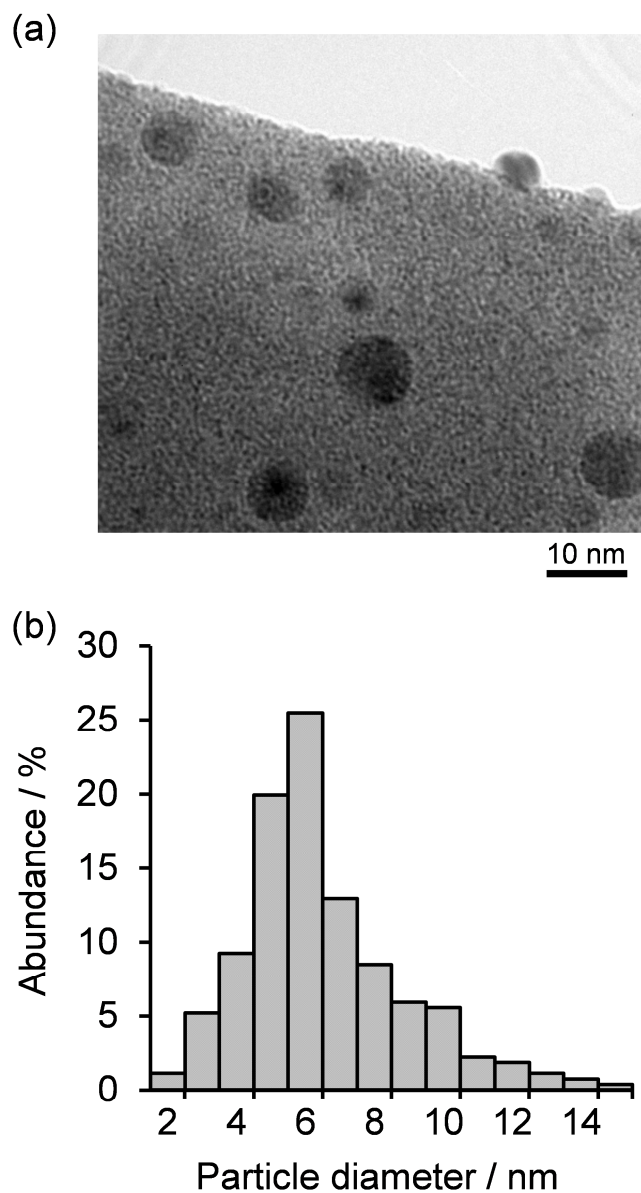


Figure 2-2. (a) TEM image of Pt/SiW and (b) the size distribution of Pt particles (sample population: 271).

2.3.2 ヘテロポリ酸-貴金属ナノ粒子複合体の水素吸蔵・放出特性

貴金属ナノ粒子の効果

様々な貴金属ナノ粒子 (Pt, Pd, Ir, Ru, Rh, Au) を SiW 表面に担持した複合体を用いて水素吸蔵量測定を行った。複合体 metal/SiW は水素圧 40 kPa, 35°C という温和な条件で速やかに水素を吸蔵した。一方, SiW のみを用いた場合には水素はまったく吸蔵されなかった。貴金属ナノ粒子の効果を検討したところ, 水素吸蔵速度は $\text{Au/SiW} < \text{Ru/SiW} < \text{Pd/SiW} < \text{Rh/SiW} < \text{Ir/SiW} < \text{Pt/SiW}$ の順に大きくなり, 金属表面での水素の解離吸着エネルギーの序列^[32]と概ね一致した。Pt/SiW と Pd/SiW の水素吸蔵量はそれぞれ 0.46 と 0.41 mol mol⁻¹ であり, 金属種に依存せずほぼ同じであった。加えて, Pt/SiW の水素吸蔵速度 (0.079–0.091 mol mol⁻¹ min⁻¹) と水素吸蔵量 (0.41–0.46 mol mol⁻¹) は白金粒子の担持量 (Pt:SiW = 1:10–1:60 mol mol⁻¹) に依存しなかった (Figure 2-3)。以上の結果から, 貴金属ナノ粒子は水素の解離過程のみに関与し, 水素はすべて HPA のバルク内に吸蔵されていることが示唆された。

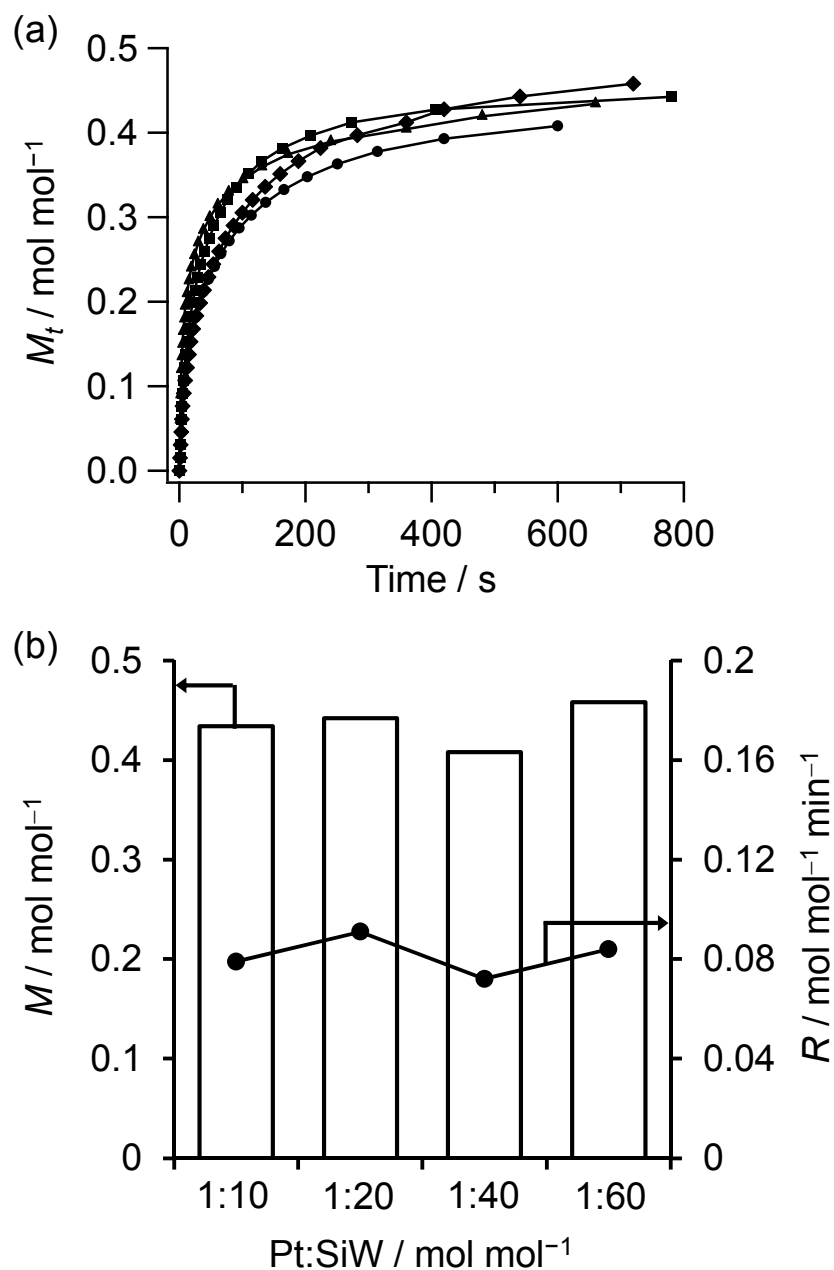


Figure 2-3. (a) H₂ storage profiles of Pt/SiW. Pt:SiW (mol mol⁻¹) = 1:10 (▲), 1:20 (■), 1:40 (●), 1:60 (◆) (mol mol⁻¹). (b) Dependence of the amounts (M) and the rates (R) of H₂ stored on the Pt contents. The rate (R) was estimated from the amount of H₂ stored at $t = 5$ min.

Pt/SiW の水素吸蔵・放出特性

Pt/SiW に吸蔵された水素が水素分子として放出可能であることを確かめるために、TPD-MS を測定した。TPD-MS より、水素を吸蔵した Pt/SiW (Pt/SiW-H₂) を 35°C の窒素気流下におくことで、(水ではなく) 水素が放出されることを確認した。水素放出量は $0.46 \pm 0.03 \text{ mol mol}^{-1}$ であり、水素吸蔵量 ($0.46 \text{ mol mol}^{-1}$) とよく一致した。これは、SiW の酸化還元電位が 0 V [vs. NHE] に近いためであると考えられる^[10,33]。Pt/SiW の水素吸蔵・放出サイクルはその性能を低下させることなく、最低でも 6 回繰り返すことが可能であった (Figure 2-4)。Pt/SiW-H₂ と水素放出後の Pt/SiW-H₂ の XRD パターンは Pt/SiW の XRD パターンとよく一致し (Figure 2-5a), 水素吸蔵・放出サイクル中に SiW の相と格子定数に変化しないことと白金粒子の凝集が起こっていないことが示唆された。

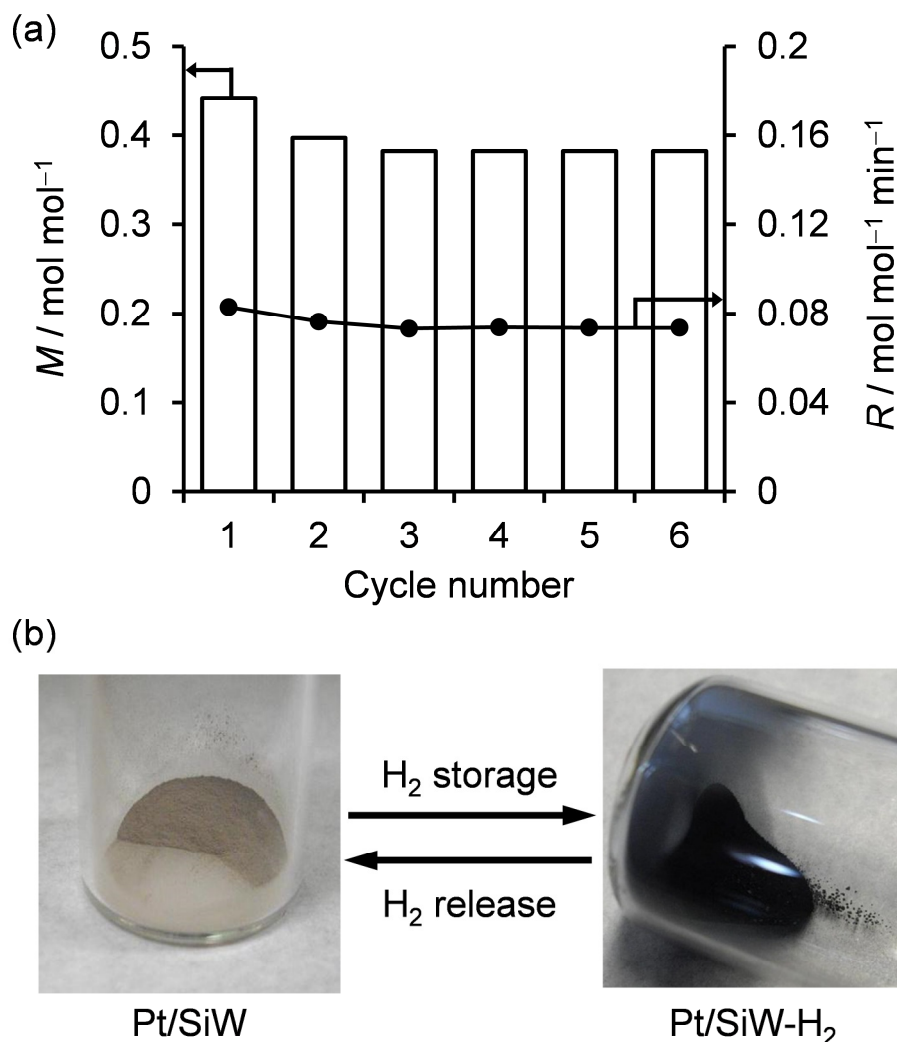


Figure 2-4. (a) Repeated H₂ storage-release performance of Pt/SiW and (b) pictures of Pt/SiW and H₂ stored Pt/SiW (Pt/SiW-H₂). H₂ storage conditions: Pt/SiW (Pt:SiW molar ratio of 1:20), $P_{\text{H}_2} = 40 \text{ kPa}$, 35°C. H₂ release conditions: 35°C for 2 h under vacuum.

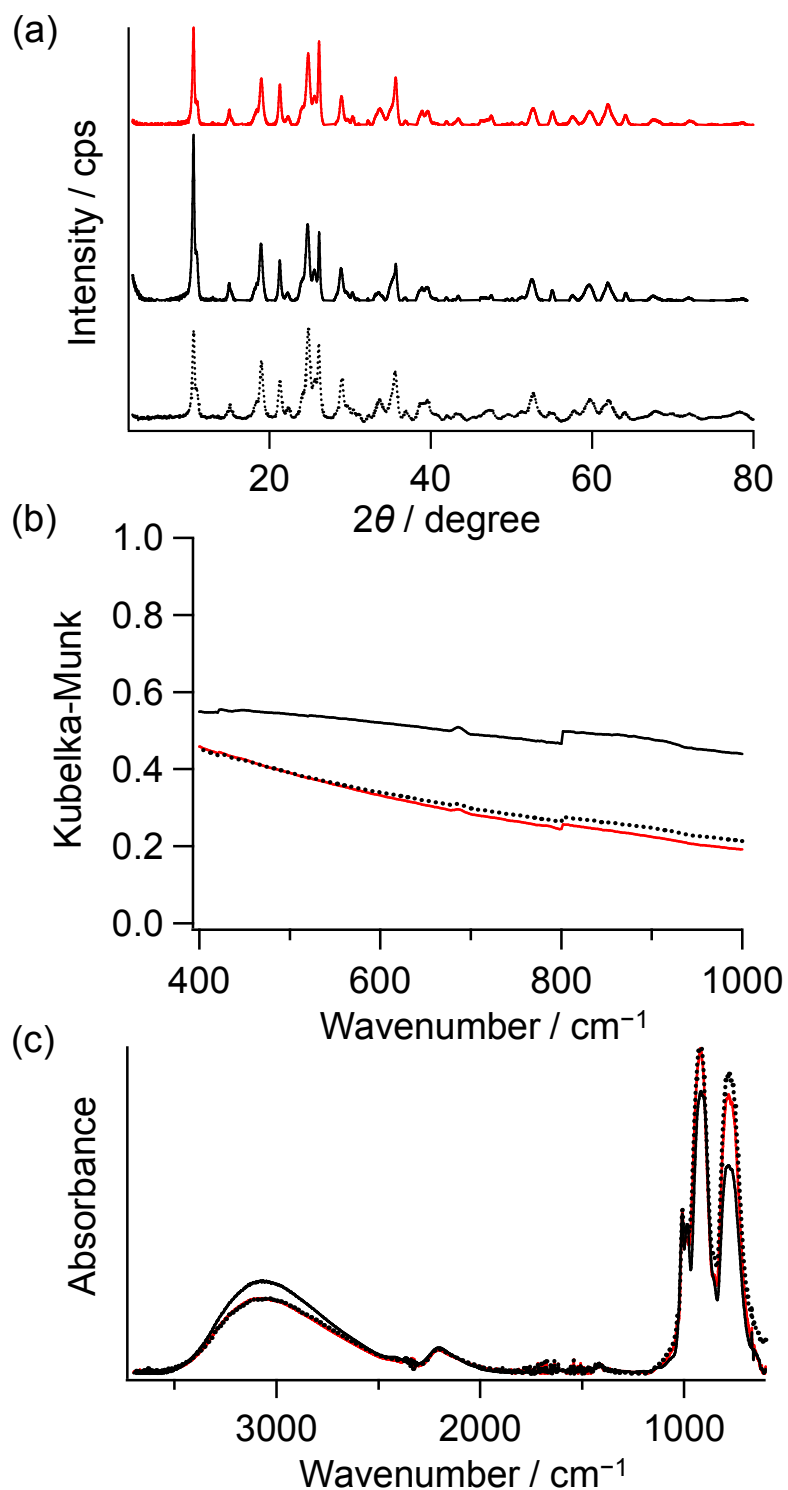


Figure 2-5. (a) XRD patterns, (b) UV-Vis, and (c) IR spectra of Pt/SiW pretreated at 200°C (just before H₂ storage experiment) (red solid lines), Pt/SiW-H₂ (black solid lines), and Pt/SiW-H₂ after H₂ release (black dotted lines). All of water of crystallization in Pt/SiW was removed by the pretreatment, affording the anhydrous form.

HPA の効果

様々な HPA (SiW, PW, SiMo, PMo) に白金ナノ粒子を担持させた複合体を用いて水素吸蔵量測定を行った。複合体の水素吸蔵量は Pt/SiW ($0.46 \text{ mol mol}^{-1}$) < Pt/PW ($0.72 \text{ mol mol}^{-1}$) < Pt/SiMo (5.8 mol mol^{-1}) = Pt/PMo (5.8 mol mol^{-1}) の順に大きくなり、水溶液中におけるそれぞれの HPA の第一酸化還元波の電位の序列と一致した (SiW: 0.041 V , PW: 0.221 V , SiMo: 0.516 V , PMo: 0.558 V [vs. NHE])^[10,34,35]。ポリ原子にモリブデンを有する Pt/SiMo と Pt/PMo では HPtCl/HPA の水素還元処理の際に多量の水素 (5.8 mol mol^{-1}) を吸蔵した。しかしながら、MS 分析により、 Pt/PMo-H_2 を 35°C で窒素気流下においただけでは水素が放出されないことを確認した。この複合体を 200°C まで加熱したところ、水素と水の放出が確認された。水素と水の放出量はそれぞれ 1.7 ± 0.1 と $3.8 \pm 0.2 \text{ mol mol}^{-1}$ であり、ポリ原子にモリブデンを有する複合体に吸蔵された水素は主に水として放出されることが明らかとなった。この挙動は過去の報告例とよい一致を示した^[23–27]。

2.3.3 水素吸蔵・放出サイクル中のヘテロポリ酸-貴金属ナノ粒子複合体のキャラクタリゼーション

Pt/SiW を水素雰囲気下 ($P_{\text{H}_2} = 40 \text{ kPa}$, $T = 35^\circ\text{C}$) に置いたところ、 Pt/SiW の色が薄灰色から濃青色に速やかに変化した (Figure 2-4b)。また、UV-Vis スペクトルより、水素を導入することで5価と6価のタングステン間の原子価間電荷移動遷移に帰属可能な吸収帯が出現することを確認した (Figure 2-5b)。このサンプル (Pt/SiW-H_2) を窒素気流下に放置したところ、 Pt/SiW-H_2 の濃青色が元の薄灰色に戻り、原子価間電荷移動遷移由来の吸収帯が消失した (Figure 2-5b)。加えて、 Pt/SiW-H_2 の UV-Vis スペクトルは SiW の1電子還元体 (HSiW) のスペクトルと良い一致を示した。

Pt/SiW-H_2 の IR スペクトルより、水素吸蔵後も SiW の α -Keggin 構造が保持されていることと 3106 cm^{-1} の吸収帯の強度が増加することが明らかとなった (Figure 2-5c)。 3106 cm^{-1} の吸収帯は SiW の骨格酸素とプロトンとの水素結合の伸縮振動に帰属される吸収帯である^[36,37]。吸収帯の積分強度の増加分 (1.0 から 1.2) は水素吸蔵量測定から見積もられたプロトンの増加量 (1.0 から 1.2) とよく一致した。また、水もしくは水のカチオンクラスター (H_3O^+ , H_5O_2^+) の変角振動に帰属可能な $1500\text{--}1700 \text{ cm}^{-1}$ 領域の吸収帯は観測されなかった。加えて、 Pt/SiW-H_2 の IR スペクトルは HSiW のスペクトルとよく一致した。以上の結果から、すべての水素が (水ではなく) プロトンと電子として SiW バルク内に吸蔵されていることが明らかとなった。

2.3.4 ヘテロポリ酸-貴金属ナノ粒子複合体による水素吸蔵の速度論解析

Pt/SiW への水素吸蔵は (i) 白金ナノ粒子表面での水素の解離と (ii) プロトンと電子の SiW バルク内への拡散という2段階の過程を経て進行すると考えられる。水素吸蔵量測

定より, Pt/SiW の水素吸蔵速度が白金粒子の担持量に依存しないことが明らかとなった。この結果から, 白金ナノ粒子表面での水素の解離過程は律速過程ではないと考えられる。よって, Pt/SiW への水素吸蔵の経時変化は Fick の拡散方程式 [Eq.(1)] により表現することができる^[38]。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (1)$$

ここで, SiW が球状粒子であると仮定すると極座標系における動径方向の拡散方程式は

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (2)$$

となる。 C , r , D はそれぞれバルク内でのプロトンと電子の濃度, 動径座標およびプロトンと電子の拡散定数である。ここで

$$u = Cr \quad (3)$$

とすると Eq.(3) は

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \quad (4)$$

と表すことができる。ここで, 白金ナノ粒子表面での水素の解離過程が十分に速く, SiW 表面におけるプロトンと電子の濃度が常に一定であると仮定する。 C_0 と a をそれぞれ SiW 表面でのプロトンと電子の初期濃度と SiW の平均粒子半径とし, 境界条件と初期条件を

$$u = 0 \quad (r = 0, t > 0) \quad (5)$$

$$u = aC_0 \quad (r = a, t > 0) \quad (6)$$

$$u = 0 \quad (0 < r < a, t = 0) \quad (7)$$

とすると Eq.(4) の解は

$$\frac{C}{C_0} = 1 + \frac{2a}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi r}{a} \exp \left(-\frac{Dn^2\pi^2}{a^2} t \right) \quad (8)$$

となる。よって, SiW 粒子の微小体積の殻 ΔV は Eq.(9) のように表すことができる。

$$\Delta V = \frac{4}{3}\pi\{(r + \Delta r)^3 - r^3\} = 4\pi r^2 \Delta r \quad (9)$$

となる。ここで、 M_t を時間 t における水素吸蔵量とすると

$$\Delta M_t = C \cdot \Delta V \quad (10)$$

となるので、 r を 0 から a まで積分すると M_t は

$$M_t = \frac{4}{3}\pi C_0 a^3 - \frac{8a^3 C_0}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2}{a^2}t\right) \quad (11)$$

と表すことができる。ここで、35°C において可逆的に吸蔵・放出可能な水素の量を M_{rev} とすれば

$$M_{\text{rev}} = \frac{4}{3}\pi C_0 a^3 \quad (12)$$

なので、これを Eq.(11) に代入して

$$\frac{M_t}{M_{\text{rev}}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2}{a^2}t\right) \quad (13)$$

となる。SiW の平均粒子半径 a は窒素吸着より算出した BET 比表面積 ($5.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) と XRD より算出した SiW の密度 (5.5 g cm^{-3}) から $1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}$ と見積もった。Eq.(13) を用いてフィッティングを行ったところ、 $D = 2.90 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ のときに実験データをよく再現した (Figure 2-6)。拡散係数の値は、PW バルク内へのメタノールやエタノール、1,4-ジオキサンなどの極性溶媒の収着の拡散係数 ($10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) よりも 1 桁大きい値になった^[39]。Pt/SiW への水素吸蔵の水素分圧依存性を検討したところ、相対水素吸蔵量 (M_t/M_{rev}) の経時変化が水素分圧 ($P_{\text{H}_2} = 10\text{--}80 \text{ kPa}$) に依存しないことが明らかとなった (Figure 2-7)。この結果から、SiW バルク内へのプロトンと電子の拡散が律速過程であることが示唆された。Klemperer らにより、(i) 固体状態における SiW ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ 単結晶) の酸化還元挙動が溶液中のものと同様であり、 -0.030 と -0.18 V [vs. NHE] において可逆な 1 電子酸化還元を行うことと (ii) 酸化還元電位が水溶液中の値 (0.041 と -0.16 V [vs. NHE]) とほぼ一致するということが明らかとなっている^[33]。そこで、SiW が固体状態において 2 段階の可逆な 1 電子酸化還元を行うと仮定すると、Pt/SiW への水素吸蔵は以下に示す Eq.(14–17) により表すことができる。



HSiW と H₂SiW はそれぞれ SiW の 1 電子還元体 (H₅SiW₁₂O₄₀) と 2 電子還元体 (H₆SiW₁₂O₄₀) である。ここで, Langmuir の解離吸着等温線は Eq.(18) で表される。

$$C_{\text{H}} = C_{\text{H,sat}} \frac{(K_1 P_{\text{H}_2})^{\frac{1}{2}}}{1 + (K_1 P_{\text{H}_2})^{\frac{1}{2}}} \quad (18)$$

C_{H} , $C_{\text{H,sat}}$, K_1 はそれぞれ白金表面での水素原子の濃度, 白金表面の水素原子の飽和濃度および解離吸着平衡定数である。Eq.(14-18) より, M_{rev} は Eq.(19) のように表すことができる。

$$M_{\text{rev}} = \frac{K_1 K_2^2 K_3 K_4 C_{\text{H,sat}}^2 P_{\text{H}_2}}{(1 + \sqrt{K_1 P_{\text{H}_2}})^2 + K_1 K_2^2 K_3 K_4 C_{\text{H,sat}}^2 P_{\text{H}_2}} \quad (19)$$

K_2 , K_3 , K_4 はそれぞれ Eq.(15-17) の平衡定数である。 M_{rev} の P_{H_2} に対する依存性は Eq.(19) によって良好に再現可能であった (Figure 2-8)。 $P_{\text{H}_2}^{-0.5}$ にたいして $(1/M_{\text{rev}} - 1)^{0.5}$ をプロットしたところ, K_1 と $(K_2^2 K_3 K_4 C_{\text{H,sat}}^2)$ はそれぞれ 0.059 kPa⁻¹ と 1.7 cm⁶ mol⁻² と見積もられた (Figure 2-8)。

SiW の還元が 1 電子還元 [Eq.(16)] までしか進行しないと仮定すると, M_{rev} は Eq.(20) のように表させる。

$$M_{\text{rev}} = \frac{K_2 C_{\text{H,sat}} \sqrt{K_1 P_{\text{H}_2}}}{1 + (K_2 C_{\text{H,sat}} + 1) \sqrt{K_1 P_{\text{H}_2}}} \quad (20)$$

しかしながら, この場合の $P_{\text{H}_2} \rightarrow \infty$ としたときの M_{rev} は約 0.9 mol mol⁻¹ となり, SiW の 1 電子還元における水素の理論吸蔵量 (0.5 mol mol⁻¹) を大幅に超過した。SiW の 2 電子還元 [Eq.(17)] はその低い酸化還元電位 (-0.16 V) のために P_{H_2} が小さい領域 ($P_{\text{H}_2} = 10\text{--}80$ kPa) においてはほとんど進行しないものの, 実験結果は 2 電子還元までを考慮しないと再現することはできなかった。この場合, $P_{\text{H}_2} \rightarrow \infty$ としたときの M_{rev} は約 0.6 mol mol⁻¹ となり, 1 電子還元の理論吸蔵量である 0.5 mol mol⁻¹ と近い値となった。よって, $P_{\text{H}_2} = 10\text{--}80$ kPa の領域においては SiW の 1 電子還元のみがほぼ支配的に進行していることが示唆された。

異なる P_{H_2} における水素吸蔵の経時変化は Eq.(13) と (19) によって良好に再現可能で

あった (Figure 2-9)。以上の結果から、Pt/SiW による水素吸蔵は白金上での水素の解離とそれに続く SiW バルク内へのプロトンと電子の拡散により進行することが示唆された。

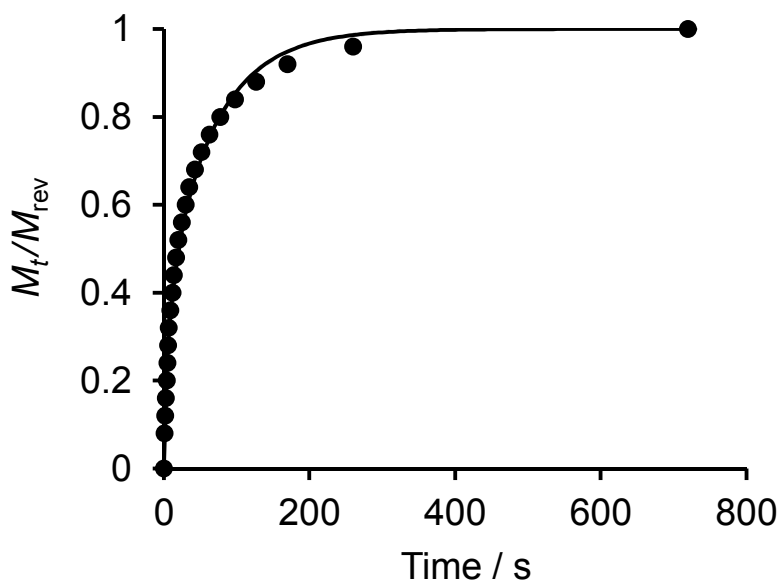


Figure 2-6. Time courses of H₂ uptakes. $P_{\text{H}_2} = 40$ kPa. Circles and solid lines showed the experimental and calculated data with $D = 2.90 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $a = 1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}$, respectively.

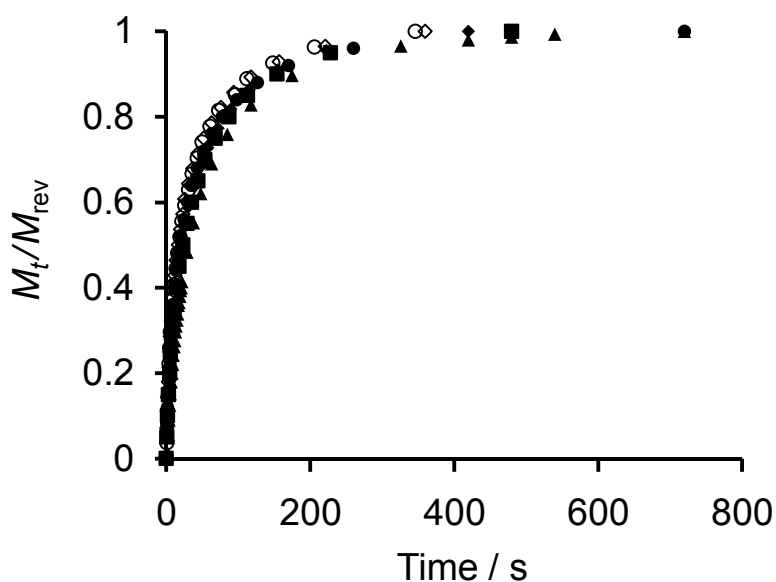


Figure 2-7. H₂ storage profiles of Pt/SiW (▲: 10 kPa, ■: 20 kPa, ◆: 30 kPa, ●: 40 kPa, □: 50 kPa, ○: 60 kPa, △: 70 kPa, ◇: 80 kPa).

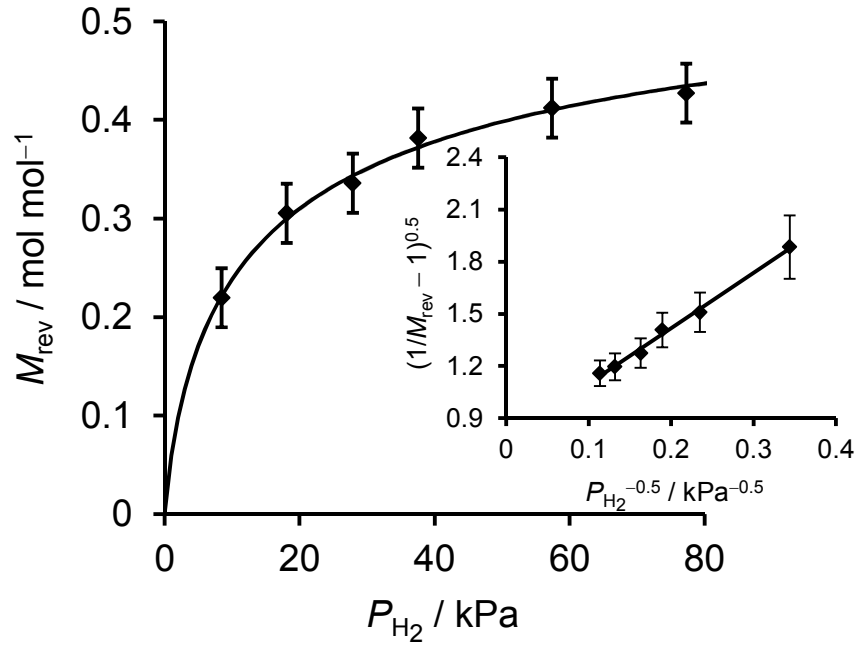


Figure 2-8. Dependence of the maximum amount of H₂ reversibly stored in Pt/SiW (M_{rev}) on P_{H_2} . Symbols and solid lines indicate the experimental and calculated data, respectively. The calculation was carried out with $K_1 = 0.059 \text{ kPa}^{-1}$ and $K_2^2 K_3 K_4 C_{\text{H},\text{sat}}^2 = 1.7 \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2}$. Inset shows plots of $(1/M_{\text{rev}} - 1)^{0.5}$ vs. $P_{\text{H}_2}^{-0.5}$.

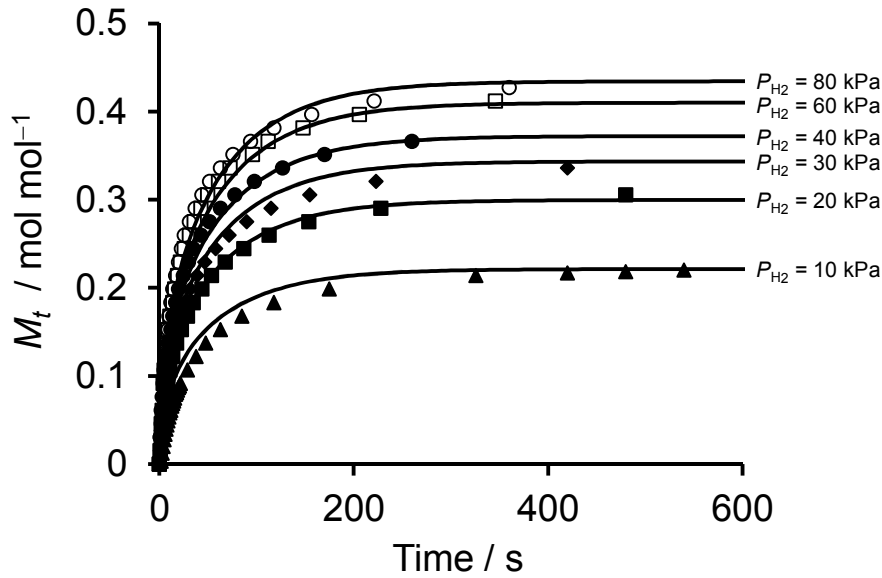


Figure 2-9. H₂ storage profiles at different P_{H_2} . Symbols and solid lines indicate the experimental and calculated data, respectively. The calculation was carried out with $D = 2.9 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $a = 1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}$, $K_1 = 0.059 \text{ kPa}^{-1}$, and $K_2^2 K_3 K_4 C_{\text{H},\text{sat}}^2 = 1.7 \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2}$.

2.4 まとめ

第二章では、POM による可逆的なプロトンの吸放出とポリ原子の酸化還元を利用した水素をプロトンと電子として吸蔵する新しい形式の水素吸蔵材料の開発を目的として、高いプロトン伝導性を有する HPA と水素分子を水素原子に解離可能な貴金属ナノ粒子との複合体 (metal/HPA) を設計した。Pt/HPA が 35°C, 水素圧 40 kPa という非常に温和な条件で水素を吸蔵可能なことを明らかにした。水素の吸蔵量は HPA の酸化還元電位の序列と一致した。特に、酸化還元電位が 0 V [vs. NHE] 付近にある SiW と白金ナノ粒子との複合体 (Pt/SiW) は 35°C において可逆的な水素吸蔵・放出特性を示した。水素はすべて SiW のバルク内に吸蔵され、吸蔵された水素はすべて水素分子として放出可能であった。また、各種分光測定の結果から、水素がプロトンと電子として SiW バルク内に吸蔵されていることを明らかにした。速度論解析により、Pt/SiW による水素吸蔵が白金上での水素の解離とそれに続く SiW バルク内へのプロトンと電子の拡散により進行することを明らかにした。

2.5 参考文献

- [1] S. Dunn, *Int. J. Hydrogen Energy* **2002**, 27, 235.
- [2] N. Armaroli, V. Balzani, *ChemSusChem* **2011**, 4, 21.
- [3] L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* **2001**, 414, 353.
- [4] W. Grochala, P.P. Edwards, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1283.
- [5] A.W.C van den Berg, C.O. Areán, *Chem. Commun.* **2008**, 668.
- [6] S. Satyapal, J. Petrovic, C. Read, G. Thomas, G. Ordaz, *Catal. Today* **2007**, 120, 246.
- [7] U. Eberle, M. Felderhoff, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6608.
- [8] F. Schüth, B. Bogdanović, M. Felderhoff, *Chem. Commun.* **2004**, 2249.
- [9] M. Dornheim, N. Eigen, G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann, *Adv. Eng. Mater.* **2006**, 8, 377.
- [10] M. Sadakane, E. Steckhan, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 219.
- [11] M. Ai, *Appl. Catal.* **1982**, 4, 245.
- [12] P.J. Kulesza, L.R. Faulkner, J. Chen, W.G. Klemperer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 379.
- [13] O. Nakamura, T. Kodama, I. Ogino, Y. Miyake, *Chem. Lett.* **1979**, 8, 17.
- [14] O. Nakamura, I. Ogino, T. Kodama, *Solid State Ionics* **1981**, 3–4, 347.
- [15] R.C.T. Slade, H.A. Pressman, E. Skou, *Solid State Ionics* **1990**, 38, 207.
- [16] J.E. Benson, H.W. Kohn, M. Boudart, *J. Catal.* **1966**, 5, 307.
- [17] B.W. Faughnan, R.S. Crandall, P.M. Heyman, *RCA Rev.* **1975**, 36, 177.
- [18] A. Georg, W. Graf, R. Neumann, V. Wittwer, *Thin Solid Films* **2001**, 384, 269.
- [19] A. Georg, W. Graf, R. Nuemann, V. Wittwer, *Solid State Ionics* **2000**, 127, 319.
- [20] A. Georg, W. Graf, V. Wittwer, *Electrochim. Acta* **2001**, 46, 2001.
- [21] H. Nakagawa, N. Yamamoto, S. Okazaki, T. Chinzei, S. Asakura, *Sens. Actuators B* **2003**, 93, 468.
- [22] S. Okazaki, H. Nakagawa, S. Asakura, Y. Tomiuchi, N. Tsuji, H. Murayama, M. Washiya, *Sens. Actuators B* **2003**, 93, 142.
- [23] B.K. Hodnett, J.B. Moffat, *J. Catal.* **1985**, 91, 93.
- [24] N. Mizuno, M. Misono, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 3334.
- [25] M. Misono, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1987**, 29, 269.
- [26] K. Katamura, T. Nakamura, K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda, *Chem. Lett.* **1981**, 10, 89.
- [27] N. Mizuno, K. Katamura, Y. Yoneda, M. Misono, *J. Catal.* **1983**, 83, 384.
- [28] R.E. Buxbaum, A.B. Kinney, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 530.
- [29] S. Adhikari, S. Fernando, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 875.
- [30] H. Matsumoto, T. Shimura, H. Iwahara, T. Higuchi, K. Yashiro, A. Kaimai, T. Kawada, J. Mizusaki, *J. Alloy. Compd.* **2006**, 408–412, 456.

- [31] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 207.
- [32] T. Bligaard, J.K. Nørskov, S. Dahl, J. Matthiesen, C.H. Christensen, J. Sehested, *J. Catal.* **2004**, 224, 206.
- [33] P.J. Kulesza, L.R. Faulkner, J. Chen, W.G. Klemperer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 379.
- [34] J.J. Altenau, M.T. Pope, R.A. Prados, H. So, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 417.
- [35] E. Itabashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, 60, 1333.
- [36] A. Bielański, J. Datka, B. Gil, A. Małecka-Lubańska, A. Micek-Ilnicka, *Catal. Lett.* **1999**, 57, 61.
- [37] A. Micek-Ilnicka, *J. Mol. Catal. A* **2009**, 308, 1.
- [38] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, London, **1956**.
- [39] T. Okuhara, S. Tatematsu, K.Y. Lee, M. Misono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 62, 717.

第三章

単核タングステート/酢酸ロジウム触媒系による高効率シリル化・ヒドロシリル化反応

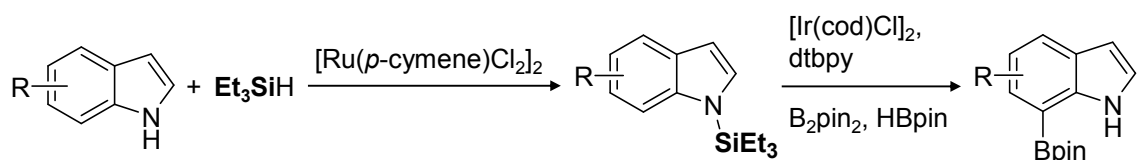
3.1 緒言

ヘテロ芳香族化合物は様々な有機合成反応における中間体として用いられる有用な化合物である^[1-3]。また、ヘテロ芳香族化合物はその構造からファーマコフォアにもなる^[4-6]。特に、インドール骨格は様々な天然物や生理活性物質にみられる基本的な骨格構造であり^[7,8]、その合成と官能基化に関する研究が広く行われている^[9-16]。*N*-シリルインドールは重要な合成中間体であり、インドール骨格を有する天然物や医薬品の合成中間体として利用されてきた^[17-23]。また、2010年にはHartwigらの研究グループにより、*in situ*で生成した*N*-シリルインドールを利用したインドール環の位置選択的ボリル化反応が報告されている(Scheme 3-1)^[24]。一般的に、*N*-シリルインドールは化学量論量のアルキルリチウムや水素化ナトリウムといった塩基によるインドールの活性化(脱プロトン化)とそれに続くクロシランとの反応により合成される(Scheme 3-2)^[25,26]。この方法では、インドールの活性化と*N*-シリル化の際に最低でも化学量論量の副生成物が生じるという問題点がある。そのため、量論試剤によるインドールの活性化や有害なハロシランを必要としない環境調和型のインドールの*N*-シリル化反応の開発が強く求められている。

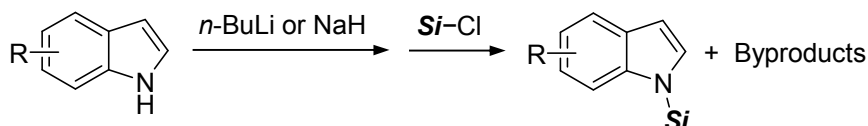
ヒドロシランとインドールとの触媒的クロスカップリングによるシリルインドール合成反応は最も環境調和的かつ直裁的なシリルインドールの合成法である。ヒドロシランは入手や取り扱いが容易で毒性が低い理想的なシリル化剤である^[27-31]。これまでに報告されたヒドロシランによるインドールのシリル化の触媒反応系にはLuとFalckらによる1価のイリジウム錯体を触媒としたインドールのC2-シリル化反応^[32](Scheme 3-3)やTatsumiらによる2価のルテニウム錯体を触媒としたインドールのC3-シリル化反応^[33](Scheme 3-4)がある。また、ヒドロシランによるインドールの*N*-シリル化反応の報告例^[24,34,35]は一般的なアミンの*N*-シリル化反応の報告例^[36-41]と比較するとその数は少ない。これはインドールのN-H結合がアミンのN-H結合と比較して強固であるためであると考えられる。

本研究では、ポリオキソメタレート(POM)を触媒としたヒドロシランによるインドール誘導体の*N*-シリル化反応の開発を行った。POMはその表面がM=OやM-O-M種(M=W, Mo)といった酸素原子により覆われており、オキソ種由来の塩基性を利用した基質の求核的な活性化やカチオン性中間体(求電子種)の受容が可能である^[42-47]。また、当研究室では希土類金属置換POMを触媒としたトリメチルシリルシアニドによるカルボニル化合物のシアノシリル化反応を報告している^[46,47]。希土類金属とPOM骨格によりそれぞれカルボニル化合物とトリメチルシリルシアニドが効率的に活性化され、反応が促進される。2010年にはLefebvreらの研究グループによってリンタングステン酸とヒドロシランとの量論反応による(Et₂MeSi)₃PW₁₂O₄₀の合成が報告された^[48]。これらの結果から、POMを用いることでヒドロシランの求核的な活性化と生成したケイ素求電

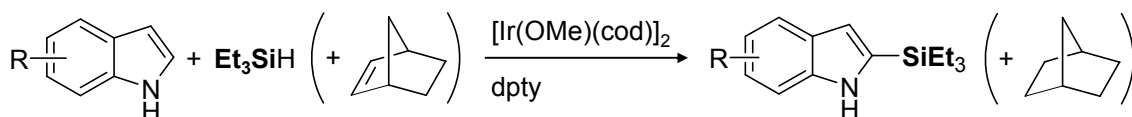
子種の受容を行うことが可能となると考えた (Scheme 3-5)。加えて, POM のオキソ種由来の塩基性を利用したインドールの N-H 結合の活性化も同時に行うことでインドール誘導体の N-シリル化反応が効率的に進行すると期待した。上記の発想に基づき塩基触媒として機能すると期待される POM 触媒の探索を行ったところ, 単核タングステートのテトラブチルアンモニウム (TBA) 塩^[44,45] (TBA_2WO_4) と酢酸ロジウムを触媒としたときにインドール誘導体の N-シリル化反応が効率的に進行することを見出した (Scheme 3-6a)。酢酸ロジウムはルイス酸触媒としてヒドロシランの活性化に寄与していると考えられる (Scheme 3-5)。また, 本触媒系は N-シリル化反応だけではなく, 様々な基質のヒドロシリル化反応にも適用することが可能であった (Scheme 3-6b)。加えて, 本触媒系が有する N-シリル化とヒドロシリル化能を利用することでヒドロシランによる第一級アミドの脱酸素反応が効率的に進行することを見出した (Scheme 3-6c)。



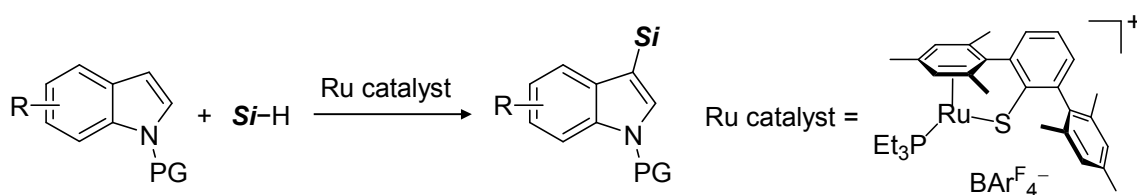
Scheme 3-1. Iridium-catalyzed silyl-directed borylation of indole derivatives (dtbpy = 4,4'-di-*tert*-butylbipyridine).^[24]



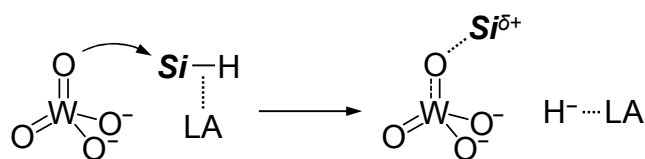
Scheme 3-2. Conventional procedures for synthesis of N-silylated indole derivatives (*Si*-Cl = chlorosilane).^[25,26]



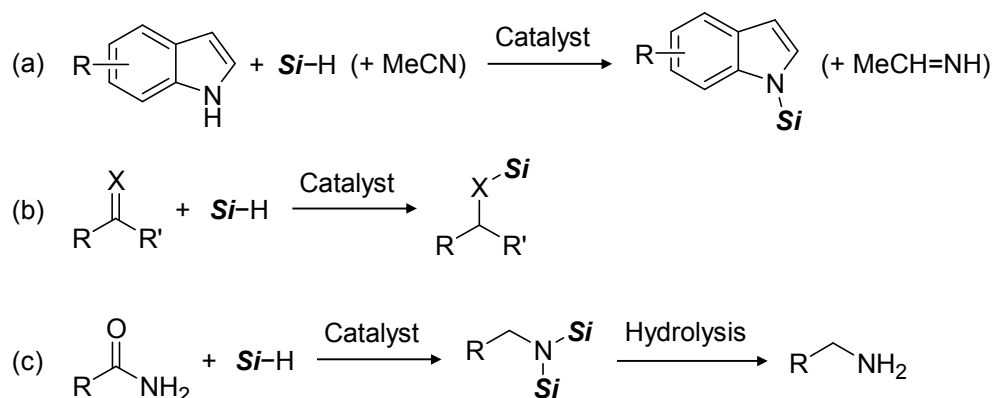
Scheme 3-3. Iridium-catalyzed C-2 silylation of indole derivatives (cod = 1,5-cyclooctadiene).^[32]



Scheme 3-4. Ruthenium-catalyzed C-3 silylation of indole derivatives (**Si-H** = hydrosilane, Ar^{F} = 3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl).^[33]



Scheme 3-5. Proposed mechanism for hydrosilane activation using oxometalates and Lewis acids (**Si-H** = hydrosilane, LA = Lewis acid).



Scheme 3-6. $\text{TBA}_2\text{WO}_4/\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ -catalyzed (a) N-silylation of indole derivatives, (b) hydrosilylation of various multiple bonds, and (c) deoxygenation of primary amides with hydrosilanes (**Si-H** = hydrosilane, X = C, N, or O).

3.2 実験

3.2.1 試薬

タングステン酸テトラブチルアンモニウム (TBA_2WO_4) は文献に従って合成し^[49], グローブボックス中 ($\text{O}_2 < 1.0 \text{ ppm}$, $\text{H}_2\text{O} < 1.0 \text{ ppm}$) で使用した。POM ($\text{TBA}_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$)^[50] および $\text{TBA}_4[\gamma\text{-H}_4\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ^[51,52] は文献に従って合成した。その他の塩基は東京化成もしくは関東化学から購入した。 $\text{Rh}_2(\text{pfb})_4$ (pfb = パーフルオロブチレート) は文献に従って合成した^[53]。その他の金属塩および金属錯体は東京化成, 和光純薬, 関東化学もしくはアルドリッチから購入したものをそのまま使用した。基質 (インドール, ピロール, カルバゾール, ケトン, アルデヒド, ニトリル, フラン, 第一級アミド, アミン) は東京化成, 和光純薬および関東化学から購入した。基質は必要に応じて適切な脱水剤とともに蒸留した後に使用した。ヒドロシランは東京化成から購入した。ヒドロシランは必要に応じて水素化カルシウムとともに蒸留した後に使用した。グリニャール試薬は関東化学から購入した。二酸化炭素は城東ガスから購入した。アセトニトリルはグラスコンツァー社製の溶媒精製装置^[54]により精製したものを使用した。その他の溶媒 (脱水グレード) は東京化成, 和光純薬もしくは関東化学から購入したものを使用した。ヒドロシランと溶媒は 300°C で加熱排気処理を行ったモレキュラーシーブ 3A を加えてグローブボックス中で使用した。純水は MILIPORE 製の Elix-UV5 で精製したものを使用した。

3.2.2 分析

GC

島津製の GC-2014 を使用した。FID 検出器を用いて検出し, カラムには TC-5 キャピラリーカラムを用いた。

GC-MS

島津製の GCMS-QP2010 を使用した。カラムには InertCap 5MS/Sil キャピラリーカラムを用いた。

HPLC

RID 検出器を備えた島津製作所製の Prominence システムを使用した。カラムは Shodex RSpak KC-811 を使用した。カラム温度は 49°C とし, 移動相に純水を用い流量を $1.000 \text{ mL min}^{-1}$ に設定した。

NMR

JEOL 製の ECA-500 と JNM-EX-270 を使用した。 ^1H (500.0, 270.0 MHz) と ^{13}C NMR (124.5, 67.5 MHz) では TMS (0 ppm) もしくは溶媒のシグナルを基準とした。

CSI-MS

JEOL 製の JMS-T100CS を使用した。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 -10°C で測定を行った。

3.2.3 インドールの N-シリル化反応

グローブボックス中で TBA_2WO_4 ($10 \mu\text{mol}$) をアセトニトリル (2 mL) に溶解させた。シュレンク管に酢酸ロジウム ($5 \mu\text{mol}$) とインドール (**2a**, 0.5 mmol) を量り取り, アルゴン気流下で TBA_2WO_4 のアセトニトリル溶液とジメチルフェニルシラン (**1a**, 2.5 mmol) を加えた。反応溶液を 50°C で 2 時間攪拌し, 反応の進行を GC により確認した。反応終了後の溶液から真空ラインにより溶媒を除去し, アルゴン気流下でヘキサン (2 mL) を加えた。ヘキサンを展開溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製を行い, 79%の収率で N-ジメチルフェニルシリルインドール (**3aa**) を単離した。N-シリルインドールの同定は GC-MS および ^1H と ^{13}C NMR により行った。

3.2.4 C=C, C \equiv N, C=O 結合のヒドロシリル化反応

グローブボックス中でガラス製試験管に TBA_2WO_4 ($10 \mu\text{mol}$), 酢酸ロジウム ($5 \mu\text{mol}$), アセトフェノン (**4a**, 0.5 mmol), **1a** (1.0 mmol), アセトニトリル (2 mL) およびテフロン製攪拌子を加えた。反応溶液を 50°C で 2 時間攪拌した。反応が終了した溶液に内標準としてナフタレンを加え, GC 分析により転化率と収率を求めた。ヒドロシリル化生成物の同定は GC の保持時間と GC-MS スペクトルを既報と比較することにより行った。

3.2.5 第一級アミドの脱酸素反応

グローブボックス中でガラス製試験管に TBA_2WO_4 ($10 \mu\text{mol}$), 酢酸ロジウム ($5 \mu\text{mol}$), ベンズアミド (**4j**, 0.5 mmol), **1a** (5 mmol), ナフタレン (内標準), アセトニトリル (2 mL) およびテフロン製攪拌子を加えた。反応溶液を 80°C で 24 時間攪拌し, 反応の進行を GC により確認した。この溶液にフッ化テトラブチルアンモニウムのアセトニトリル溶液 (ca. 3 M) を加え, さらに 30°C で 1 時間攪拌した。GC 分析によりベンジルアミンの収率を求めた。ベンジルアミンの生成は GC の保持時間と GC-MS スペクトルを既報と比較することにより確認した。

3.2.6 二酸化炭素のヒドロシリル化反応

シュレンク管に炭酸カリウム ($5 \mu\text{mol}$), 酢酸ロジウム ($2.5 \mu\text{mol}$), 内標準 (ナフタレン) およびテフロン製攪拌子を加えた。シュレンク管をグローブボックスに導入し, **1a** (1 mmol) とアセトニトリル (2 mL) を加えた。シュレンク管中のアルゴンを二酸化炭素 (1 atm) に置換し, 50°C で 2 時間反応を行った。GC 分析により転化率と収率を求めた。ギ酸シリルの同定は GC-MS および ^1H と ^{13}C NMR により行った。

3.2.7 アミンのホルミル化反応

1a による二酸化炭素のヒドロシリル化反応が完了した溶液にピペリジン (**8a**, 1 mmol) を加えた。反応溶液を 50°C で 1 時間攪拌した。転化率とホルムアミドの収率は GC と ^1H NMR 分析により確認した。ホルムアミドの生成は GC の保持時間と GC-MS スペクトルを既報と比較することにより確認した。ホルムアミドの単離は以下の手順で行った。**1a** による二酸化炭素のヒドロシリル化反応が終了した後に溶媒を除去し、ヘキサン (2 mL) を加えた。触媒である炭酸カリウムと酢酸ロジウムはヘキサンに不溶であり、ろ過により取り除いた。ろ液にベンジルアミン (**8e**, 1 mmol) を加えて 50°C で 1 時間攪拌した。反応終了後の溶液から溶媒を除去し、得られた白色粉末をヘキサンで洗浄した後にトルエンで抽出した。トルエンを除去し *N*-ベンシルホルムアミド (**8e**, 35% 収率) を得た。

3.2.8 ギ酸シリルの加水分解によるギ酸合成反応

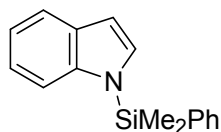
1a による二酸化炭素のヒドロシリル化反応が終了した溶液に水 (5 mmol) を加えた。反応溶液を 50°C で 30 分間攪拌した。転化率と生成物の収率は GC と ^1H NMR 分析により確認した。ギ酸の同定は HPLC の保持時間および ^1H と ^{13}C NMR スペクトルを既報と比較することにより行った。ギ酸の単離は以下の手順で行った。**1a** による二酸化炭素のヒドロシリル化反応が終了した後に溶媒を除去し、ヘキサン (2 mL) を加えた。触媒である炭酸カリウムと酢酸ロジウムはヘキサンに不溶であり、ろ過により取り除いた。ろ液に水 (5 mmol) を加えて 50°C で 30 分間攪拌した。ギ酸を水 (0.91 mL) により抽出し、ヘキサンで洗浄することによりギ酸水溶液 (0.66 M) を得た。

3.2.9 ギ酸シリルからの第二級アルコール合成

1a による二酸化炭素のヒドロシリル化反応が終了した後に溶媒を除去し、THF (1 mL) を加えた。この溶液にフェニルマグネシウムブロミドの THF 溶液 (1.10 M, 2 mL) を加えた。溶液を室温で 1 時間攪拌し、水 (0.5 mL) を添加することにより反応を停止させた。転化率と生成物の収率は GC 分析により求めた。ベンズヒドロールの生成は GC の保持時間と GC-MS スペクトルを既報と比較することにより確認した。ベンズヒドロールの単離はベンズアミドの単離と同様の方法で行った。

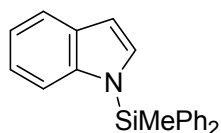
化合物データ

3aa (Table 3-5, entry 1)



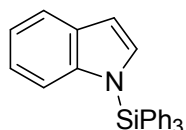
CAS Registry Number: 1343516-53-9; ^1H NMR (500.0 MHz, CDCl_3 , TMS): 0.770 (s, 6H), 6.61 (d, $J = 2.8$ Hz, 1H), 7.03–7.11 (m, 2H), 7.14 (d, $J = 2.8$ Hz, 1H), 7.25 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.35 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.40 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.51 (d, $J = 6.2$ Hz, 2H), 7.63 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (124.5 MHz, CDCl_3 , TMS): -1.06, 105.3, 113.7, 120.3, 121.1, 121.8, 128.6, 130.6, 130.8, 132.0, 134.1, 135.6, 140.7; MS (EI) m/z (%): 252 (24), 251 (100) [M^+], 250 (33), 236 (31), 136 (14), 135 (99), 117 (10), 107 (11), 105 (11).

3ba (Table 3-5, entry 2)



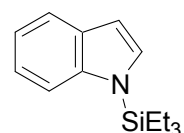
CAS Registry Number: 1343516-48-2; MS (EI) m/z (%): 314 (27), 313 (99) [M^+], 312 (22), 298 (10), 198 (17), 197 (100), 195 (12), 118 (12), 105 (14).

3ca (Table 3-5, entry 3)



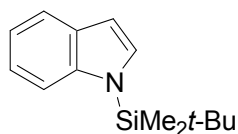
CAS Registry Number: 1256710-30-1; MS (EI) m/z (%): 376 (31), 375 (91) [M^+], 374 (15), 260 (24), 259 (100), 181 (22), 149 (18), 105 (12).

3da (Table 3-5, entry 4)



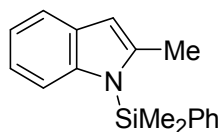
CAS Registry Number: 1343516-56-2; ^1H NMR (500.0 MHz, CDCl_3 , TMS): 0.964 (t, $J = 7.4$ Hz, 9H), 1.05 (q, $J = 7.9$ Hz, 6H), 6.60 (d, $J = 3.4$ Hz, 1H), 7.10–7.17 (m, 3H), 7.49 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.64 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (124.5 MHz, CDCl_3 , TMS): 4.59, 7.03, 104.9, 113.2, 120.2, 121.1, 121.7, 130.7, 131.8, 140.7; MS (EI) m/z (%): 232 (21), 231 (100) [M^+], 203 (25), 202 (76), 175 (17), 174 (91), 146 (57), 144 (12), 117 (13), 87 (27), 73 (10), 59 (17).

3ea (Table 3-5, entry 5)



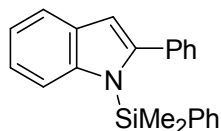
CAS Registry Number: 40899-73-8; MS (EI) m/z (%): 231 (36) [M^+], 176 (10), 175 (47), 174 (100).

3ab (Table 3-6, entry 2)



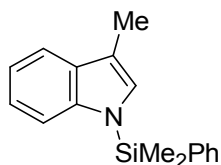
CAS Registry Number: 1343516-54-0; ^1H NMR (500.0 MHz, CDCl_3 , TMS): 0.835 (s, 6H), 2.33 (s, 3H), 6.34 (s, 1H), 6.96 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.04 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.25 (s, 1H), 7.33–7.42 (m, 3H), 7.47–7.50 (m, 3H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (124.5 MHz, CDCl_3 , TMS): 1.71, 17.3, 106.3, 113.8, 119.7, 120.2, 120.8, 128.6, 130.3, 131.8, 133.8, 137.6, 142.0, 142.4; MS (EI) m/z (%): 266 (17), 265 (71) [M^+], 264 (10), 187 (20), 136 (14), 135 (100), 107 (10).

3ac (Table 3-6, entry 3)



^1H NMR (500.0 MHz, CDCl_3 , TMS): 0.373 (s, 6H), 6.59 (s, 1H), 7.02 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.11 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.26–7.40 (m, 9H), 7.48 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H), 7.61 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (124.5 MHz, CDCl_3 , TMS): 1.25, 107.8, 115.0, 120.5, 120.7, 121.6, 128.2, 128.3, 128.5, 130.1, 130.2, 131.7, 133.7, 136.4, 137.9, 142.7, 146.5.

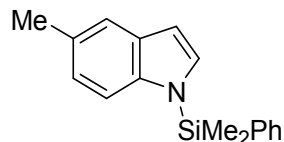
3ad (Table 3-6, entry 4)



^1H NMR (500.0 MHz, CDCl_3 , TMS): 0.753 (s, 6H), 2.31 (s, 3H), 6.90 (s, 1H), 7.05 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.10 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.20 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.35 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 7.40 (t, $J = 6.8$ Hz, 1H), 7.52 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.55 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (124.5 MHz, CDCl_3 , TMS): -0.82, 10.0, 113.6, 114.2, 119.2, 119.8, 121.7, 128.0, 128.5, 130.5, 132.4, 134.2, 136.0, 141.1; MS (EI) m/z (%): 266 (25), 265 (100) [M^+], 264 (31), 250 (19), 136 (13), 135 (94),

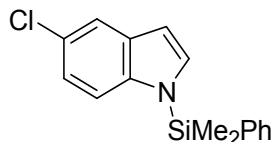
107 (10).

3ae (Table 3-6, entry 5)



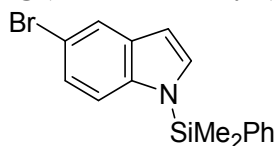
^1H NMR (500.0 MHz, CDCl_3 , TMS): 0.761 (s, 6H), 2.40 (s, 3H), 6.53 (d, $J = 3.4$ Hz, 1H), 6.88 (dd, $J = 1.4, 8.2$ Hz, 1H), 7.10–7.14 (m, 2H), 7.33–7.37 (m, 2H), 7.39–7.42 (m, 2H), 7.49 (dd, $J = 1.7, 7.9$ Hz, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (124.5 MHz, CDCl_3 , TMS): -1.07, 21.7, 104.9, 113.3, 120.8, 123.3, 128.5, 129.6, 130.6, 130.9, 132.3, 134.1, 135.8, 138.9; MS (EI) m/z (%): 266 (25), 265 (100) [M^+], 264 (31), 250 (36), 136 (11), 135 (79), 107 (10).

3af (Table 3-6, entry 6)



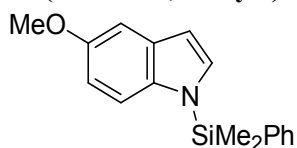
^1H NMR (500.0 MHz, CDCl_3 , TMS): 0.779 (s, 6H), 6.55 (d, $J = 2.8$ Hz, 1H), 6.99 (dd, $J = 2.0, 8.8$ Hz, 1H), 7.11 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H), 7.17 (d, $J = 3.4$ Hz, 1H), 7.38 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 7.44 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.50 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H), 7.58 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (124.5 MHz, CDCl_3 , TMS): -1.11, 105.0, 114.5, 120.5, 122.1, 126.1, 128.7, 130.8, 132.3, 133.1, 134.1, 135.2, 139.0.

3ag (Table 3-6, entry 7)



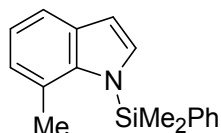
^1H NMR (500.0 MHz, CDCl_3 , TMS): 0.773 (s, 6H), 6.55 (d, $J = 3.4$ Hz, 1H), 7.07 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H), 7.12 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.15 (d, $J = 3.4$ Hz, 1H), 7.37 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.43 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.49 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.74 (s, 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (124.5 MHz, CDCl_3 , TMS): -1.12, 104.9, 113.8, 115.0, 123.6, 124.6, 128.7, 130.8, 132.1, 133.8, 134.1, 135.1, 139.3; MS (EI) m/z (%): 331 (39) [M^+], 330 (11), 329 (39) [M^+], 136 (14), 135 (100).

3ah (Table 3-6, entry 8)



^1H NMR (500.0 MHz, CDCl_3 , TMS): 0.756 (s, 6H), 3.80 (s, 3H), 6.54 (d, $J = 2.8$ Hz, 1H), 6.71 (dd, $J = 2.5, 8.8$ Hz, 1H), 7.09–7.12 (m, 3H), 7.35 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 7.41 (tt, $J = 2.5, 7.4$ Hz, 1H), 7.50 (dd, $J = 1.1, 7.9$ Hz, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (124.5 MHz, CDCl_3 , TMS): -1.07, 56.0, 102.9, 105.2, 111.8, 114.2, 128.5, 130.6, 131.6, 132.5, 134.1, 135.6, 135.7, 154.6; MS (EI) m/z (%): 282 (24), 281 (100) [M^+], 266 (36), 136 (13), 135 (98), 107 (11).

3ai (Table 3-6, entry 9)



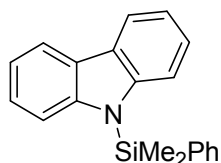
^1H NMR (500.0 MHz, CDCl_3 , TMS): 0.796 (s, 6H), 2.27 (s, 3H), 6.65 (d, $J = 2.9$ Hz, 1H), 6.86 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.03 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.30–7.33 (m, 3H), 7.36–7.41 (m, 3H), 7.50 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (124.5 MHz, CDCl_3 , TMS): 2.38, 21.9, 105.7, 118.8, 120.9, 123.1, 124.9, 128.6, 130.2, 132.5, 133.2, 133.4, 138.6, 140.5.

3aj (Table 3-6, entry 10)



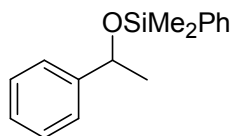
^1H NMR (500.0 MHz, CDCl_3 , TMS): 0.681 (s, 6H), 6.34 (s, 2H), 6.79 (s, 2H), 7.35–7.43 (m, 3H), 7.47 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (124.5 MHz, CDCl_3 , TMS): -1.37, 111.4, 124.0, 128.4, 130.6, 134.0, 135.9; MS (EI) m/z (%): 202 (19), 201 (99) [M^+], 200 (73), 187 (10), 186 (55), 184 (17), 136 (14), 135 (100), 107 (12), 105 (18), 93 (23).

3ak (Table 3-6, entry 11)



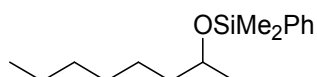
^1H NMR (500.0 MHz, CDCl_3 , TMS): 0.924 (s, 6H), 7.20–7.28 (m, 4H), 7.37 (t, $J = 7.4$ Hz, 4H), 7.43 (t, $J = 6.8$ Hz, 1H), 7.57 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 8.07 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (124.5 MHz, CDCl_3 , TMS): 0.87, 113.9, 120.0, 120.3, 125.7, 126.7, 128.7, 130.5, 134.1, 136.9, 144.7; MS (EI) m/z (%): 302 (21), 301 (82) [M^+], 300 (12), 286 (18), 136 (14), 135 (100), 107 (10).

5aa (Table 3-7, entry 1)



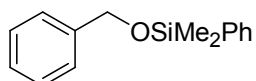
CAS Registry Number: 34074-18-5; MS (EI) *m/z* (%): 241 (28), 178 (43), 167 (23), 138 (13), 137 (100), 135 (48), 105 (15), 77 (10).

5ab (Table 3-7, entry 2)



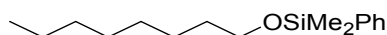
CAS Registry Number: 91110-97-3; MS (EI) *m/z* (%): 249 (22), 186 (18), 180 (10), 179 (64), 138 (13), 137 (100), 136 (14), 135 (99), 75 (89).

5ac (Table 3-7, entry 3)



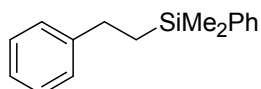
CAS Registry Number: 17908-86-0; MS (EI) *m/z* (%): 227 (34), 198 (10), 197 (54), 167 (26), 165 (16), 164 (88), 149 (51), 135 (18), 121 (12), 92 (10), 91 (100), 65 (19).

5ad (Table 3-7, entry 4)



CAS Registry Number: 160882-61-1; MS (EI) *m/z* (%): 250 (21), 249 (100), 186 (29), 171 (12), 151 (14), 138 (11), 137 (87), 135 (40), 121 (15), 91 (12), 75 (10), 69 (27).

5ae (Table 3-7, entry 5)

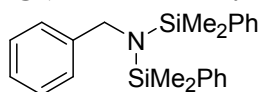


CAS Registry Number: 62257-76-5; MS (EI) *m/z* (%): 162 (56), 147 (12), 136 (16), 135 (100), 121 (32), 105 (11).

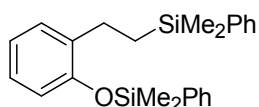
5af (Table 3-7, entry 6)



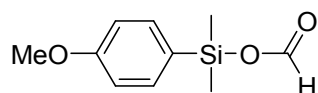
CAS Registry Number: 64545-08-0; MS (EI) *m/z* (%): 170 (11), 136 (14), 135 (100), 127 (10), 121 (25).

5ag (Table 3-7, entry 7)

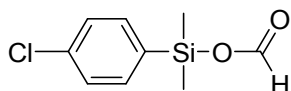
CAS Registry Number: 1258944-84-1; MS (EI) m/z (%): 360 (27), 299 (13), 298 (42), 297 (100), 296 (72), 282 (19), 224 (20), 209 (10), 197 (30), 162 (24), 148 (17), 136 (12), 135 (82), 121 (29), 107 (11), 105 (10), 91 (28), 59 (11).

5ah (Table 3-7, entry 8)

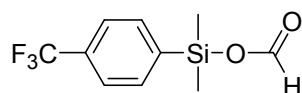
^1H NMR (270.0 MHz, CDCl_3 , TMS): 0.270 (s, 6H), 0.472 (s, 6H), 1.03–1.09 (m, 2H), 2.56–2.62 (m, 2H), 6.67 (dd, $J = 1.3, 7.9$ Hz, 1H), 6.85 (dt, $J = 1.3, 7.4$ Hz, 1H), 6.96 (dt, $J = 2.0, 7.8$ Hz, 1H), 7.11 (dd, $J = 1.7, 7.4$ Hz, 1H), 7.32–7.39 (m, 6H), 7.50–7.53 (m, 2H), 7.58–7.62 (m, 2H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (67.5 MHz, CDCl_3 , TMS): -3.16, -0.95, 16.2, 24.7, 118.7, 121.4, 126.4, 127.7, 127.9, 128.8, 129.2, 129.8, 133.4, 133.6, 135.6, 137.5, 139.2, 152.8; MS (EI) m/z (%): 176 (10), 136 (15), 135 (100).

6g (Table 3-12, entry 2)

^1H NMR (270.0 MHz, CD_3CN): 0.555 (s, 6H), 3.80 (s, 3H), 6.97 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.59 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 8.10 (s, 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (67.5 MHz, CD_3CN): -1.46, 55.7, 114.7, 126.9, 136.3, 162.1, 162.5; MS (EI) m/z (%): 210 (24) [M^+], 196 (15), 195 (100), 168 (13), 167 (98), 137 (13), 124 (10), 91 (10).

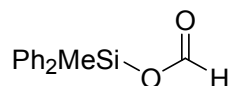
6h (Table 3-12, entry 3)

^1H NMR (270.0 MHz, CD_3CN): 0.558 (s, 6H), 7.40–7.44 (m, 2H), 7.60–7.64 (m, 2H), 8.10 (s, 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (67.5 MHz, CD_3CN): -1.58, 129.1, 134.9, 136.2, 137.2, 162.1; MS (EI) m/z (%): 201 (36), 200 (14), 199 (100), 173 (29), 172 (10), 171 (83), 103 (11), 91 (19), 75 (14).

6i (Table 3-12, entry 4)

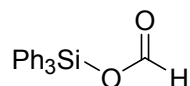
^1H NMR (270.0 MHz, CD_3CN): 0.596 (s, 6H), 7.71 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.84 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 8.12 (s, 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (67.5 MHz, CD_3CN): -1.64, 125.3 (q, $J = 269.7$ Hz), 125.4 (q, $J = 3.9$ Hz), 132.4 (q, $J = 31.9$ Hz), 135.2, 141.6, 162.1; MS (EI) m/z (%): 234 (15), 233 (100), 206 (13), 205 (92), 103 (18).

6b (Table 3-12, entry 5)



CAS Registry Number: 287978-57-8; ^1H NMR (270.0 MHz, CD_3CN): 0.882 (s, 3H), 7.39–7.49 (m, 6H), 7.64–7.68 (m, 4H), 8.22 (s, 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (67.5 MHz, CD_3CN): -2.64, 129.1, 131.6, 134.6, 135.2, 161.9; MS (EI) m/z (%): 228 (19), 227 (100), 200 (10), 199 (56), 165 (18), 137 (22).

6c (Table 3-12, entry 6)



CAS Registry Number: 18670-64-9; ^1H NMR (270.0 MHz, CD_3CN): 7.39–7.48 (m, 9H), 7.64–7.67 (m, 6H), 8.31 (s, 1H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (67.5 MHz, CD_3CN): 129.8, 132.5, 133.2, 136.9, 162.2; MS (EI) m/z (%): 304 (23) [M^+], 228 (20), 227 (100), 200 (12), 199 (57), 181 (13), 77 (26).

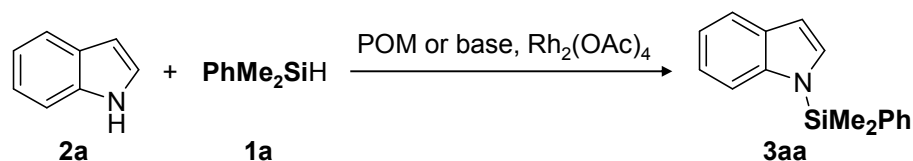
3.3 結果と考察

3.3.1 単核タングステート/酢酸ロジウム触媒系によるインドールの N-シリル化反応

POM および塩基触媒の効果

触媒量の POM と酢酸ロジウムを用いてジメチルフェニルシラン (**1a**) によるインドール (**2a**) の N-シリル化反応を行った (Table 3-1)。反応は POM や塩基なしではまったく進行しなかった (entry 11)。様々な POM を触媒として反応を行ったところ、触媒活性は POM の塩基性の序列と一致した (entries 1-3)^[44,45]。タングステートの中でもその電荷密度 (サイズあたりの負電荷) が大きい単核タングステートの TBA 塩 (TBA_2WO_4) を触媒としたときに最も効率的に反応が進行し、対応する N-シリルインドールが 99%以上の収率で得られた (entry 1)。このとき、インドール環の C2 や C3 位がシリル化されたインドールが生成していないことを GC-MS 分析により確認した。また、本反応には POM だけではなく、一般的な塩基も適用可能であった。反応はカリウム *tert*-ブトキシドや炭酸カリウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、リン酸カリウム、炭酸セシウムといった無機塩基を用いたときに進行した (entries 4-8)。一方、トリエチルアミンやジアザビシクロウンデセン (DBU) といった有機塩基を用いた場合にはほとんど反応が進行しなかった (entries 9, 10)。

Table 3-1. N-Silylation of **2a** with **1a** using various POMs and bases.^[a]



Entry	POM or base	Yield [%] ^[b]
1	TBA ₂ WO ₄	>99
2	TBA ₄ [γ-SiW ₁₀ O ₃₄ (H ₂ O) ₂]	15
3	TBA ₄ [α-SiW ₁₂ O ₄₀]	nd
4	<i>t</i> -BuOK	69
5	K ₂ CO ₃	66
6	TBAOH	63
7	K ₃ PO ₄	33
8	Cs ₂ CO ₃	13
9	Et ₃ N	nd
10	DBU	2
11	none	nd

[a] POM or base (2 mol% with respect to **2a**), Rh₂(OAc)₄ (1 mol%), **2a** (0.5 mmol), **1a** (2.5 mmol), acetonitrile (2 mL), 50°C, 2 h, Ar (1 atm).

[b] Yields were determined by GC analysis using naphthalene as an internal standard and based on **2a**. nd = not detected.

金属塩および金属錯体触媒の効果

TBA₂WO₄と様々な金属塩もしくは金属錯体を触媒として**1a**による**2a**のN-シリル化反応を行った (Tables 3-2, 3-3)。はじめに、様々な金属 (Rh, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Pd, Ag, Ir, Pt, Au) の酢酸塩を中心に金属の効果を検討した (Table 3-2)。本反応は酢酸ロジウムを用いたときにのみ効率的に進行し、他の金属の酢酸塩を添加した場合や触媒を添加しない場合にはまったく進行しなかった (entries 1 vs. 2–14)。次に、ロジウム触媒の効果を検討したところ、酢酸ロジウムと同様の二核構造を取る Rh₂(pfb)₄ (pfb = パーフフルオロブチレート) を触媒としたときに 24%の収率で対応する N-シリルインドールが得られた (Table 3-3, entry 2)。一方、ヒドロシランのアルコール化反応^[55,56]やアルケンとアルキンのヒドロシリル化反応^[57–59]に対して活性を有することが知られている [RhCl₂Cp*]₂ (Cp* = ペンタメチルシクロペンタジエニル) や [Rh(cod)Cl]₂ (cod = 1,5-シクロオクタジエン)、ウィルキンソン錯体は本反応に対してほとんど活性を示さなかった (entries 4–6)。

Table 3-2. N-Silylation of **2a** with **1a** using various metal catalysts.^[a]

Entry	Catalyst	Yield [%] ^[b]
1	Rh ₂ (OAc) ₄ ^[c]	>99
2 ^[d]	Rh ₂ (OAc) ₄	83
3	Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O	nd
4	Ni(OAc) ₂ ·4H ₂ O	nd
5	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O	nd
6	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	nd
7	[Ru ₃ (μ ₃ -O)(OAc) ₆ (H ₂ O) ₃](OAc)	nd
8	[RuCl ₂ (<i>p</i> -cymene)] ₂	<1
9	Pd(OAc) ₂	nd
10	AgOAc	nd
11	[IrCl ₂ Cp*] ₂	nd
12	Pt(OAc) ₂ ·2AcOH	16
13	AuBr ₃	2
14	none	nd

[a] TBA₂WO₄ (2 mol% with respect to **2a**), metal catalyst (metal: 2 mol%), **2a** (0.5 mmol), **1a** (2.5 mmol), acetonitrile (2 mL), 50°C, 2 h, Ar (1 atm).

[b] Yields were determined by GC analysis using naphthalene as an internal standard and based on **2a**. nd = not detected. [c] OAc = acetate.

[d] **1a** (1.0 mmol).

Table 3-3. N-Silylation of **2a** with **1a** using various Rh-based catalysts.^[a]

Entry	Catalyst	Yield [%] ^[b]
1	Rh ₂ (OAc) ₄	>99
2	Rh ₂ (pfb) ₄	24
3	RhCl ₃ · <i>n</i> H ₂ O	8
4	[RhCl ₂ Cp*] ₂	3
5	[Rh(cod)Cl] ₂	5
6	Rh(PPh ₃) ₃ Cl	10
7	[Rh(CO) ₂ Cl] ₂	1
8	Rh(OH) _{<i>x</i>} /TiO ₂	nd

[a] TBA₂WO₄ (2 mol% with respect to **2a**), Rh-based catalyst (Rh: 2 mol%), **2a** (0.5 mmol), **1a** (2.5 mmol), acetonitrile (2 mL), 50°C, 2 h, Ar (1 atm). [b] Yields were determined by GC analysis using naphthalene as an internal standard and based on **2a**. nd = not detected.

溶媒効果

溶媒効果を検討するために、様々な溶媒中で **1a** による **2a** の N-シリル化反応を行った (Table 3-4)。反応はアセトニトリルやベンズニトリルといったニトリル溶媒中で効率的に進行した (entries 1, 2)。一方、DMSO や DMF, 1,2-ジクロロエタン, アセトンといった溶媒中ではほとんど反応が進行しなかった (entries 3–6)。アセトニトリル中での反応溶液の GC 分析により、ジメチルフェニルシリルエチルアミンが **2a** に対して 95% の収率で生成していることが明らかとなった。このシリルアミンは溶媒であるアセトニトリルの水素化とそれに続くイミンのヒドロシリル化により生成したと推定される。以上の結果から、ニトリルが水素アクセプターとして機能していることが示唆された。

Table 3-4. Effect of solvents on the N-silylation of **2a** with **1a**.^[a]

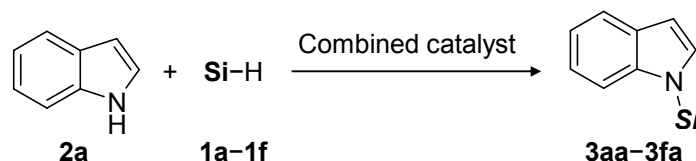
Entry	Solvent	Yield [%] ^[b]
1	Acetonitrile	>99
2	Benzonitrile	82
3	DMSO	<1
4	DMF	1
5	1,2-Dichloroethane	<1
6 ^[c]	Acetone	<1

[a] TBA₂WO₄ (2 mol% with respect to **2a**), Rh₂(OAc)₄ (1 mol%), **2a** (0.5 mmol), **1a** (2.5 mmol), solvent (2 mL), 50°C, 2 h, Ar (1 atm).

[b] Yields were determined by GC analysis using naphthalene as an internal standard and based on **2a**. [c] The hydrosilylation of acetone proceeded (71% yield based on **1a**).

ヒドロシランの基質適用性

様々なヒドロシランを用いて **2a** の N-シリル化反応を行った (Table 3-5)。ジフェニルメチルシラン (**1b**) やトリフェニルシラン (**1c**), トリエチルシラン (**1d**), *tert*-ブチルジメチルシラン (**1e**) を用いて反応を行ったところ、対応する N-シリルインドールが 46–85% の収率で得られた (entries 2–5)。一方、トリイソプロピルシラン (**1f**) をシリル化剤とした場合にはトリイソプロピル基の大きな立体障害のために反応はまったく進行しなかった (entry 6)。

Table 3-5. N-Silylation of **2a** with various hydrosilanes.^[a]

Entry	Hydrosilane	Temp. [°C]	Time [h]	Conv. [%] ^[b]	Yield [%] ^[b]
1	PhMe ₂ SiH (1a)	50	2	>99	>99 (77)
2 ^[c]	Ph ₂ MeSiH (1b)	80	3	95	79
3 ^[c]	Ph ₃ SiH (1c)	80	24	63	46
4 ^[d]	Et ₃ SiH (1d)	80	12	87	85 (76)
5 ^[c,d]	<i>t</i> -BuMe ₂ SiH (1e)	80	24	66	66
6	<i>i</i> -Pr ₃ SiH (1f)	80	24	1	nd

[a] TBA₂WO₄ (2 mol% with respect to **2a**), Rh₂(OAc)₄ (1 mol%), **2a** (0.5 mmol), hydrosilane (2.5 mmol), acetoneitrile (2 mL), Ar (1 atm). [b] Conversions and yields were determined by GC analysis using naphthalene as an internal standard and based on **2a**. Values in the parentheses were the yields of isolated products. nd = not detected. [c] TBA₂WO₄ (4 mol%), Rh₂(OAc)₄ (2 mol%). [d] acetonitrile (1 mL).

インドールの基質適用性

様々なインドールを用いて N-シリル化反応の基質適用性を検討した (Table 3-6)。インドール環の C3 と C5 位がメチル基に置換されたインドールを用いたところ、2 時間で対応する N-シリルインドールが高収率で得られた (entries 4, 5)。一方、インドール環の C2 と C7 位が置換されたインドールを基質とした場合にはメチル基の立体障害のために反応を十分に進行させるのに長い時間を必要とした (entries 2, 9)。同様に、2-フェニルインドール (**1c**) の N-シリル化反応では反応時間を長くすることと触媒量を増やすことで対応する N-シリルインドールを 73%の収率で与えた (entry 3)。インドール環の C5 位に電子求引性基や電子供与性基を有するインドールを用いた場合も対応する N-シリルインドールが 82%以上の高収率で得られた (entries 6–8)。加えて、本触媒系はインドール誘導体だけではなく、ピロール (**2j**) やカルバゾール (**2k**) の N-シリル化反応にも適用可能であり、対応する N-シリル化生成物を 98%の収率で与えた (entries 10, 11)。

Table 3-6. N-Silylation of various heterocycles with **1a**.^[a]

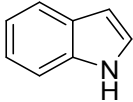

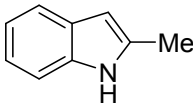
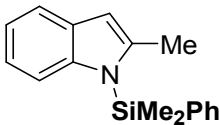
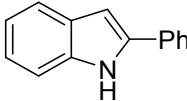
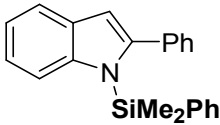
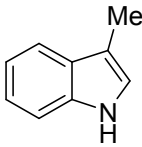
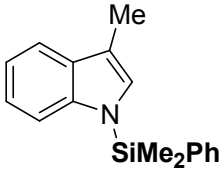
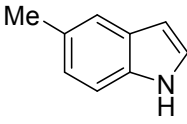

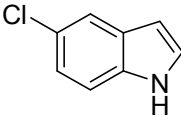

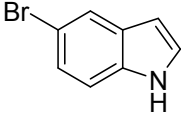

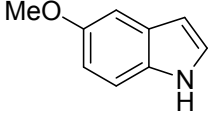
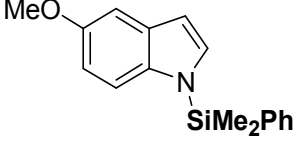
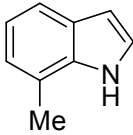
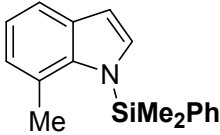
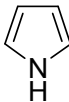
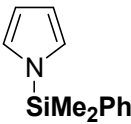
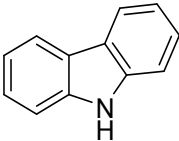
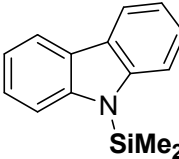
Entry	Substrate		Time [h]	Silylated product		Yield [%] ^[b]
1		2a	2		3aa	>99 (79)
2		2b	4		3ab	92
3		2c	4		3ac	73 (78)
4		2d	2		3ad	97 (88)
5		2e	2		3ae	99 (76)
6		2f	4		3af	>99
7		2g	4		3ag	82 (55)
8		2h	2		3ah	>99
9		2i	4		3ai	99 (78)
10		2j	2		3aj	98 (74)

Table 3-6. N-Silylation of various heterocycles with **1a**^[a] (continued).

11		2k	6		3ak	98
----	-----------------------------------------------------------------------------------	-----------	---	------------------------------------------------------------------------------------	------------	----

[a] TBA_2WO_4 (2 mol% with respect to **2**), $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ (1 mol%), **2** (0.5 mmol), **1a** (2.5 mmol), acetonitrile (2 mL), 50°C , Ar (1 atm). [b] Yields were determined by GC analysis using naphthalene as an internal standard and based on **2**. Values in the parentheses were the yields of isolated products.

3.3.2 単核タングステート/酢酸ロジウム触媒系による N-シリル化反応機構 ヒドロシランの活性化

単核タングステート/酢酸ロジウム触媒系によるヒドロシランの活性化モードを明らかにするために CSI-MS を測定した。 TBA_2WO_4 のアセトニトリル溶液中における CSI-MS スペクトルでは主として $[\text{TBA}_3\text{WO}_4]^+$ に帰属可能なシグナルが観測された (Figure 3-1a)。この溶液に酢酸ロジウムと **1a** ($\text{TBA}_2\text{WO}_4:\text{Rh}_2(\text{OAc})_4:\mathbf{1a} = 1:1:40$) を加えたところ, $[\text{TBA}_3\text{WO}_4]^+$ 由来のシグナルが消失し, 新たに $[\text{TBA}_2(\text{PhMe}_2\text{Si})\text{WO}_4(\text{PhMe}_2\text{SiOAc})]^+$ に帰属可能なシグナルが観測された (Figure 3-1b)。また, このシグナルは酢酸ロジウムを添加しなかった場合には観測されなかった。加えて, 酢酸ロジウム (25 mM) と **1a** (10 mM) のアセトニトリル- d_3 溶液の ^1H NMR スペクトルを測定したところ, ジメチルフェニルシラノールと水素に帰属可能なシグナルが観測された (Figure 3-2)。ジメチルフェニルシラノールと水素は酢酸ロジウムにより活性化された **1a** が (酢酸ロジウムもしくは溶媒中に含まれる) 水と反応して生成したと推定される。以上の結果から, はじめに, 酢酸ロジウムにより **1a** の Si-H 結合が活性化され, それに続く単核タングステートのケイ素原子への求核攻撃により単核タングステートにより受容されたケイ素求電子種が生成する機構が推定された。

酢酸ロジウムと同様の分子構造をとる $\text{Rh}_2(\text{pfb})_4$ によるヒドロシランのアルコール化反応ではロジウムサイトに (酸化的付加ではなく) σ 配位した Si-H 結合へのアルコールの求核攻撃により反応が進行するという機構が提唱されている^[55]。同様に, 酢酸ロジウムと **1a** のアセトニトリル溶液の CSI-MS および ^1H と ^{29}Si NMR スペクトルでは対応するシリルロジウムヒドリド種に帰属可能なシグナルは観測されなかった。また, ヒドロシランの酸化的付加によりシリルロジウムヒドリド種を形成することが知られているウィルキンソン錯体やジクロロ (*p*-シメン) ルテニウムダイマーを触媒とした場合には **2a** の N-シリル化反応はまったく進行しなかった (Tables 3-2, 3-3)。以上の結果から, 本反応はヒドロシランの酸化的付加ではなくヒドロシランがロジウムサイトに配位することにより進行していることが示唆された。

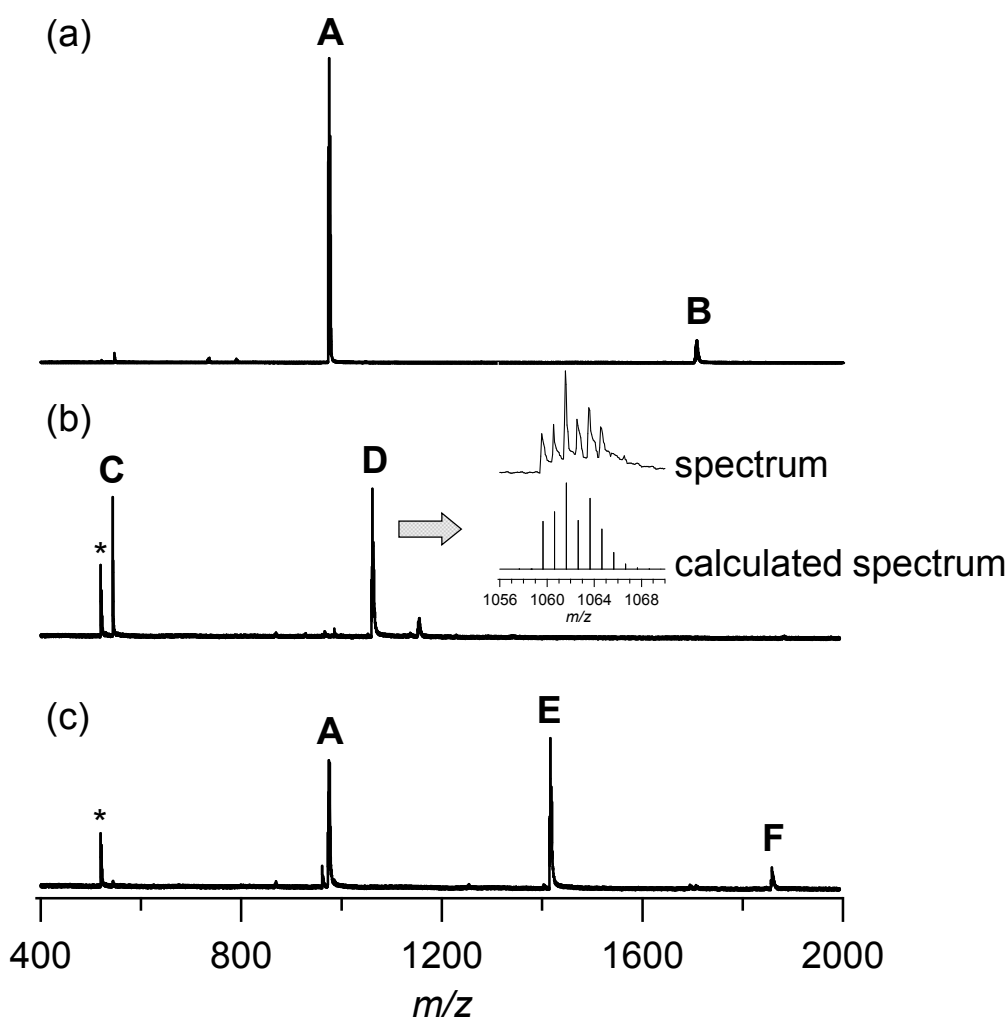


Figure 3-1. Positive ion CSI-MS spectra of a) TBA_2WO_4 , b) TBA_2WO_4 , $Rh_2(OAc)_4$, and **1a** ($TBA_2WO_4:Rh_2(OAc)_4:1a = 1:1:40$), and c) TBA_2WO_4 and $Rh_2(OAc)_4$ ($TBA_2WO_4:Rh_2(OAc)_4 = 1:1$) in acetonitrile. The signal sets **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, and **F** are possibly assignable to $[TBA_3WO_4]^+$, $[TBA_5(WO_4)_2]^+$, $[TBA_2OAc]^+$, $[TBA_2(PhMe_2Si)WO_4(PhMe_2SiOAc)]^+$, $[TBA_3WO_4(Rh_2(OAc)_4)]^+$, and $[TBA_3WO_4(Rh_2(OAc)_4)_2]^+$, respectively. The asterisk is probably due to $Rh_2(OAc)_4$ and/or the solvent. The lines in the inset are the calculated pattern for $[TBA_2(PhMe_2Si)WO_4(PhMe_2SiOAc)]^+$.

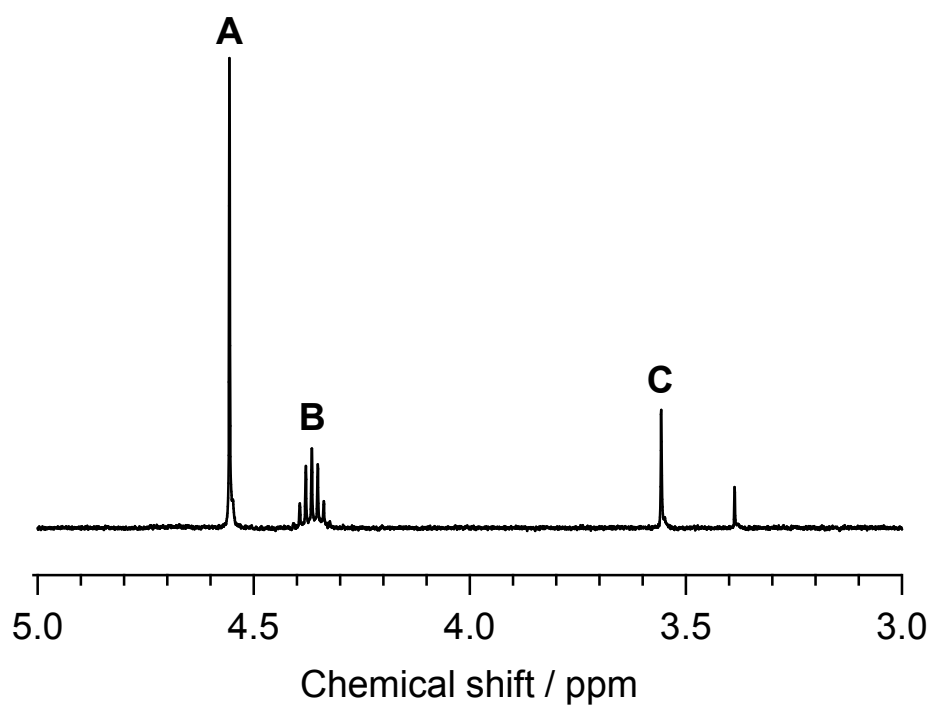


Figure 3-2. ^1H NMR spectrum of $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ (25 mM) and **1a** (10 mM) in CD_3CN . The signals **A**, **B**, and **C** are possibly assignable to H_2 , the SiH of proton of **1a**, the OH proton of dimethylphenylsilanol, respectively.

インドールの活性化

2a と TBA_2WO_4 との相互作用を ^1H NMR により確認した。**2a** のアセトニトリル- d_3 溶液中における ^1H NMR スペクトルでは 9.4 ppm にインドールの NH プロトンに帰属可能なシグナルが観測された (Figure 3-3a)。この溶液に 1 当量の TBA_2WO_4 を加えたところ、9.4 ppm のシグナルが 13.6 ppm に大幅に低磁場シフトした (Figure 3-3b)。この結果から、 TBA_2WO_4 と **2a** との水素結合相互作用により **2a** の NH プロトンが活性化されていることが示唆された。一方、このような NH プロトンの低磁場シフトはトリエチルアミンや DBU といった有機塩基を添加した場合には観測されなかった。そのため、このような有機塩基は酢酸ロジウムを触媒とした **2a** の N-シリル化反応に対して活性を示さなかったと考えられる (Table 3-1)。

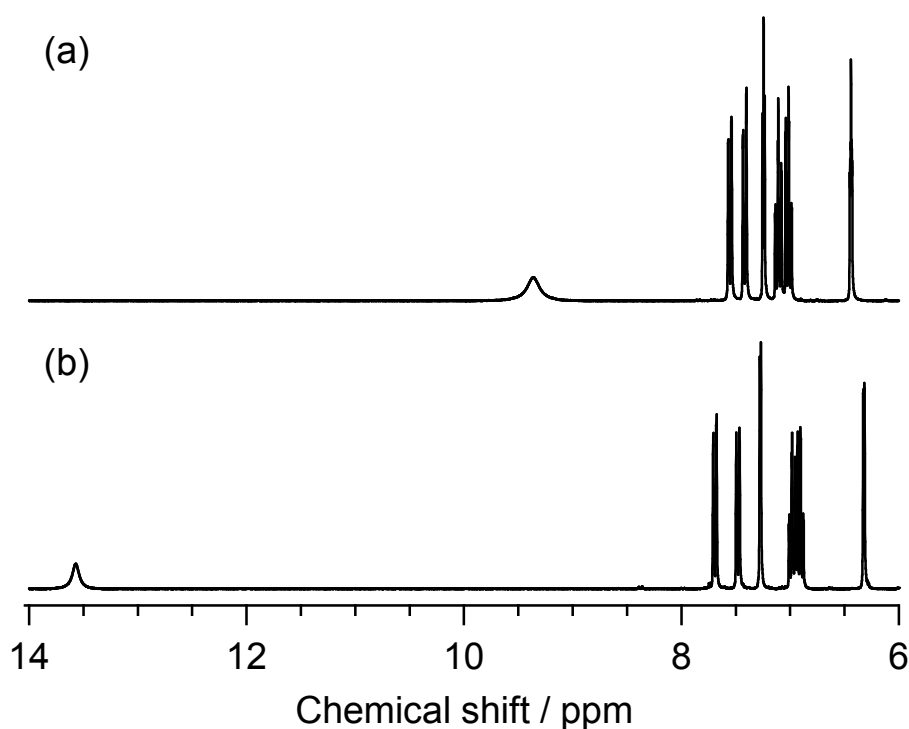
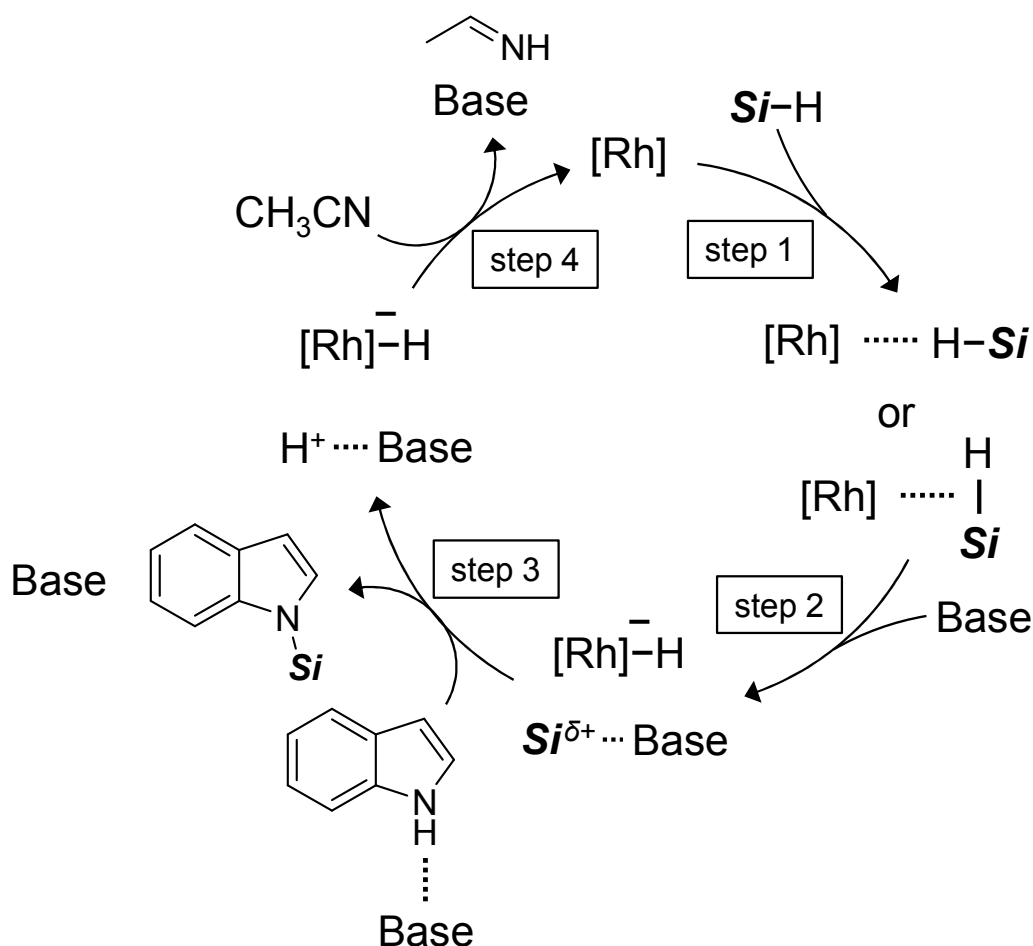


Figure 3-3. ^1H NMR spectra of a) **2a** (50 mM) and b) **2a** (50 mM) and TBA_2WO_4 (50 mM) in CD_3CN at -20°C .

推定反応機構

以上の結果から、単核タングステート/酢酸ロジウム触媒系によるインドール誘導体の N-シリル化反応機構を Scheme 3-7 のように推定した。はじめに、ヒドロシランの Si-H 結合がロジウムサイトに配位することにより活性化される (step 1)。次に、単核タングステートによるケイ素原子への求核攻撃によりケイ素求電子種が生成する (step 2)。その後、単核タングステートにより活性化されたインドールとケイ素求電子種との反応が

進行し対応する *N*-シリルインドールが生成する (step 3)。最後に、アセトニトリルの水素化反応により触媒が再生し、触媒サイクルが完結する (step 4)。本触媒系においては step 3 に示すような単核タングステートによるインドールとヒドロシランの同時活性化により反応が円滑に進行したと推察される。



Scheme 3-7. Proposed catalytic cycle for the N-silylation of indoles. (Si-H = hydrosilane, Base = O-donor bases such as TBA_2WO_4 , $t\text{-BuOK}$, K_2CO_3 , TBAOH , K_3PO_4 , and Cs_2CO_3).

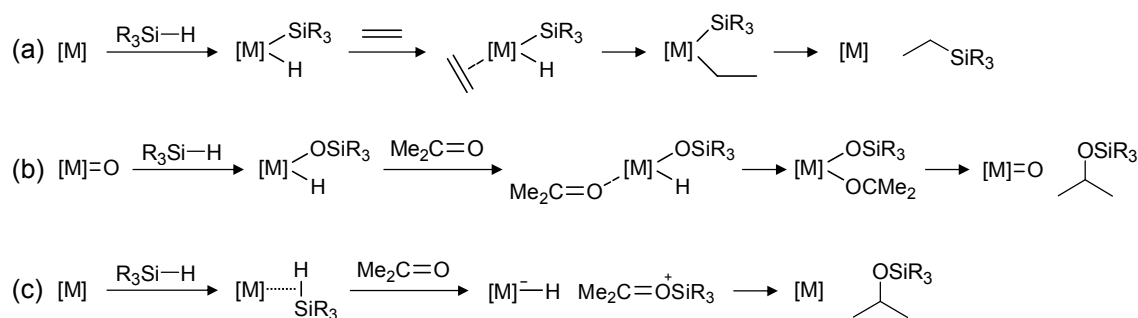
3.3.3 単核タングステート/酢酸ロジウム触媒系によるヒドロシリル化反応

これまでの結果から、単核タングステート/酢酸ロジウム触媒系によりヒドロシランが活性化され、ケイ素求電子種と金属ヒドリド種が生成していることが示唆された。そこで、次に、生成したケイ素求電子種と金属ヒドリド種による様々な基質のヒドロシリル化反応を検討した。ヒドロシリル化反応は有機ケイ素化合物の合成や多重結合の選択還元に使われる有用な反応である^[56-60]。これまでに、白金族元素や 11 族金属が $\text{C}=\text{C}$,

C≡C, C=O および C=N 結合のヒドロシリル化反応に対する触媒として機能することが知られている^[56-60]。一方、比較的反応性が低い C≡N 結合ではヒドロシリル化反応の報告例は少なく^[61-64]、現在においても改善の余地が残されている。

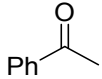
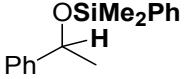
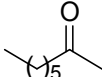
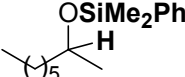
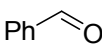
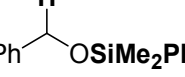
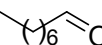
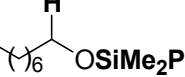
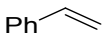
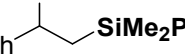
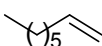
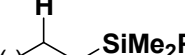
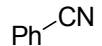
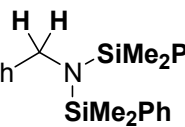
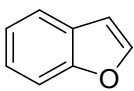
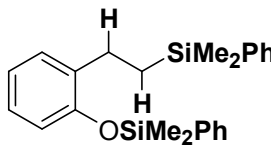
一般的に、遷移金属触媒によるヒドロシリル化反応は金属への Si-H 結合の酸化的付加とそれに続く金属-ヒドリド結合への基質の挿入と還元的脱離からなる Chalk-Harrod 機構により進行することが知られている (Scheme 3-8a)^[65,66]。その他の機構としては Buchwald らにより報告されたチタノセン触媒において Ti-O 結合と H-Si 結合との σ 結合メタセシスを経由する例^[67]や Toste らにより報告された Re^{V} のジオキソ錯体において $\text{Re}=\text{O}$ 結合への Si-H 結合の付加によりヒドロシランが活性化される例 (Scheme 3-8b)^[68]、金属に σ 配位した Si-H 結合からの基質へのケイ素求電子種の転移反応を経て進行するイオン化機構 (Scheme 3-8c)^[69-71]などが知られている。単核タングステート/酢酸ロジウム触媒系においては上記のイオン化機構により反応が進行すると推定した。

実際に、単核タングステート/酢酸ロジウム触媒系による様々な基質のヒドロシリル化反応を検討した (Table 3-7)。芳香族 (**4a**) および脂肪族ケトン (**4b**) のヒドロシリル化反応は効率的に進行し、対応するヒドロシリル化生成物がそれぞれ 96 と 91% の収率で得られた (entries 1, 2)。芳香族 (**4c**) および脂肪族アルデヒド (**4d**) を基質とした場合も対応するヒドロシリル化生成物が定量的に得られた (entries 3, 4)。末端アルケン (**4e**, **4f**) のヒドロシリル化反応は位置選択的に進行し、対応する 1-シリルアルカンを高収率で与えた (entries 5, 6)。ベンズニトリル (**4g**) を基質とした場合にはニトリルへのダブルヒドロシリル化反応が進行し、対応する *N,N*-ジシリルベンジルアミンが得られた (entry 7)。興味深いことに、ベンゾフラン (**4h**) の反応では対応する *O*-シリルアルキルフェノールが選択的に得られた (entry 8)。ジベンゾフランを基質とした場合には C-O 結合の開裂反応がまったく進行しなかったことから、**1h** のヒドロシリル化反応はフラン環の C=C 二重結合のヒドロシリル化反応とそれに続くヒドロシランによる C-O 結合の開裂反応により進行したと推定される。このような形式の反応の報告例はこれまでになく、本系が初めての報告例である。



Scheme 3-8. (a) Chalk-Harrod-type oxidative addition, (b) Si-H addition to the Re=O bond, and (c) ionic hydrosilylation pathways.

Table 3-7. Hydrosilylation of various substances (**4a–4h**) with **1a** using a combined catalyst of TBA₂WO₄ and Rh₂(OAc)₄.^[a]

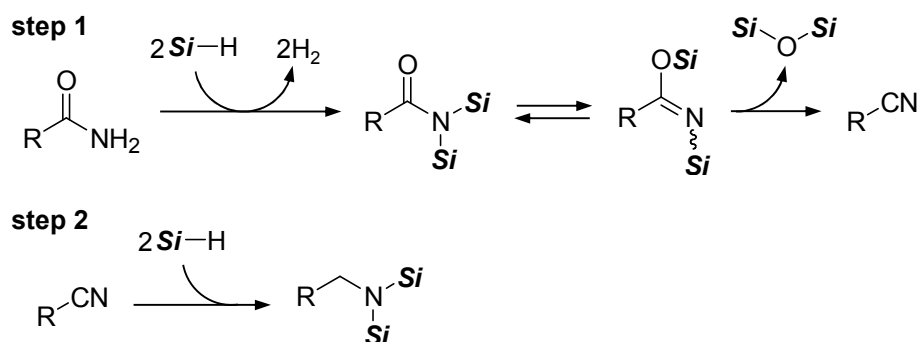
Entry	Substrate	Product	Yield [%] ^[b]
1			96
2			91
3			>99
4			>99
5			99
6			77
7 ^[c,d]			88
8 ^[c]			92

[a] TBA₂WO₄ (2 mol% with respect to **4**), Rh₂(OAc)₄ (1 mol%), **4** (0.5 mmol), **1a** (1 mmol), acetonitrile (2 mL), 50°C, 2 h, Ar (1 atm). [b] Yields were determined by GC analysis using naphthalene as an internal standard and based on **4**. [c] **1a** (2 mmol). [d] The reaction was carried out in 1,4-dioxane (2 mL) instead of acetonitrile.

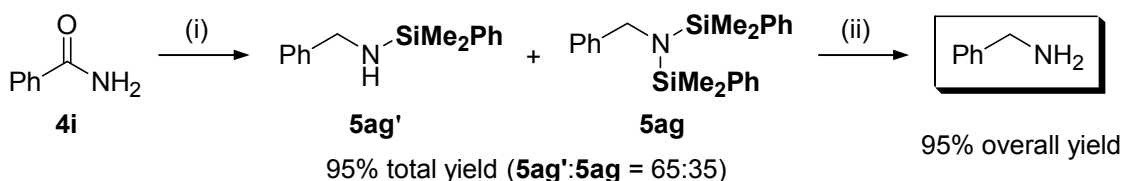
3.3.4 単核タングステート/酢酸ロジウム触媒系による第一級アミドの脱酸素反応

単核タングステート/酢酸ロジウム触媒系が有する N-シリル化とヒドロシリル化能を利用した第一級アミドの還元 (脱酸素) 反応を検討した。アミンは医薬品や農薬, 天然物などにみられる非常に重要な化合物である^[72,73]。一般的なアミン合成法の一つに水素化アルミニウムリチウムや水素化ホウ素ナトリウムを還元剤としたアミドの脱酸素反応がある。近年では, 多量の無機副生成物を与えるこれらの還元剤に代わって取り扱いが容易で毒性が低いヒドロシランを還元剤としたアミドの脱酸素反応に関する研究が盛んに行われている^[74-83]。比較的反応性が高い第三級と第二級アミドでは多くの優れた触媒系が報告されている^[74-81]。一方, ヒドロシランによる第一級アミドの脱酸素反応は Beller ら^[82]と Reeves ら^[83]の研究グループによる触媒系が報告されているのみである。Beller らの研究グループが提案した推定反応機構を Scheme 3-9 に示す。この反応は第一級アミドへの N,N-ジシリル化とそれに続くジシロキサン脱離によるニトリルの生成 (step 1) とニトリルのダブルヒドロシリル化 (step 2) という二段階の反応を経て進行する。Beller らの触媒系では N,N-ジシリル化とヒドロシリル化のステップにおいてそれぞれ 2 つの異なる触媒を必要とし, 段階的な操作が必要となる^[82]。一方, ごく最近に報告された Reeves らの触媒系では 1 つの触媒によるワンポット合成を達成している^[83]。また, 2011 年には Lemaire らによりオルトチタン酸テトライソプロピルを量論還元剤とした第一級アミドの脱水反応が報告されており, Scheme 3-9 と同様の機構で進行することが提案されている^[84]。

単核タングステートと酢酸ロジウムを触媒とした **1a** によるベンズアミド (**4i**) の還元反応を検討したところ, 対応する N-シリルベンジルアミン (**5ag'**) と N,N-ジシリルベンジルアミン (**5ag**) が合計で 95% (**5ag'**:**5ag** = 65:35) の収率で得られた (Scheme 3-10)。 **5ag'** は N,N-ジシリル化の際に生成した水素 (もしくはヒドリドとプロトン) によるニトリルの水素化とそれに続くイミンのヒドロシリル化により生成したと推定される。得られたシリルベンジルアミン類 (**5ag'**, **5ag**) はフッ化テトラブチルアンモニウムによる加水分解反応により定量的にベンジルアミンへと変換可能であった (Scheme 3-10)。このような第一級アミドからアミンへのワンポット合成が達成できたのは本触媒系が N-シリル化とヒドロシリル化の両方の反応に対して活性を有していたためであると考えられる。



Scheme 3-9. A possible reaction mechanism for reduction of primary amides to primary amines using hydrosilanes as reductants (Si-H = hydrosilane).^[82,84]



Scheme 3-10. Reduction of **4i** to benzylamine. Reaction conditions: (i) TBA_2WO_4 (2 mol% with respect to **4i**), $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ (1 mol%), **4i** (0.5 mmol), **1a** (5 mmol), acetonitrile (2 mL), 80°C , 24 h, Ar (1 atm); (ii) after the reaction (i), an acetonitrile solution of $\text{TBAF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ca. 3 M, 2 mL) was added to the reaction solution, and the resulting solution was stirred at 30°C for 1 h.

3.3.5 二酸化炭素のヒドロシリル化反応によるギ酸シリル合成

無機塩基と酢酸ロジウムを触媒とした二酸化炭素のヒドロシリル化反応を検討した。二酸化炭素のヒドロシリル化反応は熱力学的に有利に進行し、ギ酸シリル^[85-94]やホルムアルデヒド^[95]、メトキシシラン^[96-98]、メタン^[99-102]といった生成物が得られることが知られている。また、最近では二酸化炭素を C1 炭素源とした有機合成反応への利用を目指して、アミン、ヒドロシランおよび二酸化炭素からのホルムアミド^[103-105]やメチルアミン^[106,107]の直接合成反応が報告されている。

上記の二酸化炭素の還元生成物の中でもギ酸シリルはもっとも魅力的な生成物のひとつである。ギ酸シリルは様々な有機化合物の合成中間体として利用することが可能である。例えば、ギ酸シリルは加水分解反応により容易にギ酸へと変換することが可能である^[108,109]。加えて、ギ酸シリルはその強固な Si-O 結合の存在によりホルミル基等価体として機能することが期待され、様々な求核剤との反応により多様なカルボニル化合物が得られると期待される。

塩基触媒効果

様々な塩基を用いて **1a** による二酸化炭素のヒドロシリル化反応を行った (Table 3-8)。金属塩触媒には酢酸ロジウムを使用した。塩基を加えない場合には反応はまったく進行しなかった (entry 7)。触媒量の無機塩基を加えたところ、反応は 1 気圧の二酸化炭素雰囲気下においても効率的に進行した (entries 1-4)。特に、炭酸カリウムと炭酸セシウムを触媒としたときに最も効率的に反応が進行し、対応するギ酸シリル (**6a**) が 90%の収率で得られた (entries 1, 2)。リン酸カリウムやタングステン酸テトラブチルアンモニウム、カリウム *tert*-ブトキシドといった塩基を用いた場合にはそれぞれ 77, 63 および 81%の収率で対応するギ酸シリルが得られた (entries 3-5)。一方、DBU やトリエチルアミンといった有機塩基を用いた場合には反応はほとんど進行しなかった (entries 6, 7)。

Table 3-8. Hydrosilylation of CO₂ with **1a** using various bases.^[a]

$\text{PhMe}_2\text{SiH} + \text{CO}_2 \xrightarrow{\text{Base, Rh}_2(\text{OAc})_4} \text{PhMe}_2\text{Si}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{H} + (\text{PhMe}_2\text{Si})_2\text{O}$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> 1a 1 atm 6a 7a </div>				
Entry	Catalyst	Conv. [%]	Yield [%] ^[b]	
			6a	7a
1	K ₂ CO ₃	>99	90	8
2	Cs ₂ CO ₃	>99	90	8
3	K ₃ PO ₄	>99	77	23
4	TBA ₂ WO ₄	95	63	27
5	<i>t</i> -BuOK	94	81	13
6	DBU	15	4	11
7	Et ₃ N	3	nd	3
8	none	<1	nd	nd

[a] Base (0.5 mol%), Rh₂(OAc)₄ (0.25 mol%), **1a** (1 mmol), acetonitrile (2 mL), CO₂ (1 atm), 50°C, 2 h. [b] Conversions and yields were determined by GC analysis using biphenyl as an internal standard and based on **1a**. nd = not detected.

金属塩および金属錯体触媒の効果

炭酸カリウムと様々な金属塩もしくは金属錯体を触媒として **1a** による二酸化炭素のヒドロシリル化を行った (Tables 3-9, 3-10)。触媒なしでは反応はまったく進行しなかった (Table 3-9, entry 9)。金属の効果を検討したところ、酢酸ロジウムを用いたときにのみ効率的に反応が進行した (entry 1)。ロジウム触媒の効果を検討したところ、ヒドロシラ

ンのアルコリシス反応^[55,56]やアルケンとアルキンのヒドロシリル化反応^[57-59]に対して活性を有することが知られている $[\text{RhCl}_2\text{Cp}^*]_2$ や $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$, ウィルキンソン錯体は本反応に対してほとんど活性を示さなかった (Table 3-10, entries 3-5)。

Table 3-9. Hydrosilylation of CO_2 with **1a** using various metal salts.^[a]

Entry	Catalyst	Conv. [%]	Yield [%] ^[b]	
			6a	7a
1	$\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$	>99	90	8
2	$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	6	nd	4
3	$\text{Ru}(\text{acac})_3$	4	<1	2
4	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	22	<1	10
5	AgOAc	1	nd	nd
6	$\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	18	5	5
7	$\text{Pt}(\text{acac})_2$	12	nd	4
8	AuBr_3	6	nd	6
9	none	1	nd	nd

[a] K_2CO_3 (0.5 mol%), metal salt (metal: 0.5 mol%), **1a** (1 mmol), acetonitrile (2 mL), CO_2 (1 atm), 50°C, 2 h. [b] Conversions and yields were determined by GC analysis using biphenyl as an internal standard and based on **1a**. nd = not detected.

Table 3-10. Hydrosilylation of CO_2 with **1a** using various Rh-based catalysts.^[a]

Entry	Catalyst	Conv. [%]	Yield [%] ^[b]	
			6a	7a
1	$\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$	>99	90	8
2	$\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	7	<1	2
3	$[\text{RhCl}_2\text{Cp}^*]_2$	10	<1	5
4	$[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$	5	nd	2
5	$\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$	16	8	6
6	$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$	3	nd	<1
7	$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$	2	nd	<1

[a] K_2CO_3 (0.5 mol%), Rh-based catalyst (metal: 0.5 mol%), **1a** (1 mmol), acetonitrile (2 mL), CO_2 (1 atm), 50°C, 2 h. [b] Conversions and yields were determined by GC analysis using biphenyl as an internal standard and based on **1a**. nd = not detected.

溶媒効果

様々な溶媒中で **1a** による二酸化炭素のヒドロシリル化反応を行った (Table 3-11)。反応はアセトニトリル溶媒中で最も効率的に進行した (entry 1)。アセトン中では中程度の収率で **6a** が得られたものの、副反応としてアセトンのヒドロシリル化反応が進行した (entry 2)。

Table 3-11. Effect of solvents on the hydrosilylation of CO₂ with **1a**.^[a]

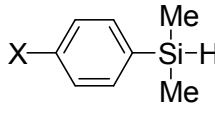
Entry	Solvent	Conv. [%]	Yield [%] ^[b]	
			6a	7a
1	Acetonitrile	>99	90	8
2	Acetone	43 ^[c]	35	6
3	1,4-Dioxane	<1	nd	<1
4	THF	<1	nd	<1
5	1,2-Dichloroethane	<1	nd	<1
6	<i>n</i> -Hexane	<1	nd	nd

[a] K₂CO₃ (0.5 mol%), Rh₂(OAc)₄ (0.25 mol%), **1a** (1 mmol), solvent (2 mL), CO₂ (1 atm), 50°C, 2 h. [b] Conversions and yields were determined by GC analysis using biphenyl as an internal standard and based on **1a**. nd = not detected. [c] The hydrosilylation of acetone proceeded (2% yield).

基質適用性

様々なヒドロシランを用いて二酸化炭素のヒドロシリル化反応を行った (Table 3-12)。反応は1気圧の二酸化炭素雰囲気下においても効率的に進行し、対応するギ酸シリルが53–90%の収率で得られた (イソプロピルシラン (**1f**) は除く)。パラ位に電子供与性基や電子求引性基を有するジメチルフェニルシラン (**1a**, **1g–1i**) を基質とした場合も反応は効率的に進行し、対応するギ酸シリルが高収率で得られた (entries 1–4)。 **1g** と **1h** を用いて **1a** との競争反応を行ったところ、触媒活性は **1g** (*p*-OMe, 0.78) < **1a** (*p*-H, 1.00) < **1h** (*p*-Cl, 1.67) の序列となった (括弧内は 50°C で 30 分間反応を行ったときの **1a** に対する転化率比)。この序列から反応が負電荷を帯びた遷移状態を経由して進行していることが示唆された。ケイ素周りの立体障害は反応活性に大きな影響を与えた。比較的嵩高いジフェニルメチルシラン (**1b**) やトリフェニルシラン (**1c**)、トリエチルシラン (**1d**) を基質とした場合には反応を十分に進行させるために長い反応時間や高い反応温度を必要とした (entries 5–7)。 **1h** によるヒドロシリル化反応ではイソプロピル基の立体障害によりほとんど反応が進行しなかった (entry 8)。

Table 3-12. Transformation of various silanes to silyl formates using K_2CO_3 and $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$.^[a]

Entry	Substrate		Temp. [°C]	Time [h]	Conv. [%]	Yield [%] ^[b]	
						6	7
1		X = H 1a	50	2	>99	90	8
2		X = OMe 1g	50	2	97	84	13
3		X = Cl 1h	50	2	>99	85	12
4		X = CF ₃ 1i	50	2	>99	87	13
5	Ph ₂ MeSiH	1b	50	24	99	83	11
6	Ph ₃ SiH	1c	70	24	88	53	nd ^[c]
7	Et ₃ SiH	1d	70	12	>94	72	10
8	<i>i</i> -Pr ₃ SiH	1f	80	24	<1	nd	nd

[a] K_2CO_3 (0.5 mol%), $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ (0.25 mol%), hydrosilane (1 mmol), acetonitrile (2 mL), CO_2 (1 atm), 50°C, 2 h. [b] Conversions and yields were determined by GC analysis using biphenyl as an internal standard and based on hydrosilanes. nd = not detected. [c] The corresponding disiloxane (**7c**) was possibly formed but could not be detected by GC because of the low solubility in any solvents.

3.3.6 ギ酸シリルからのカルボニル化合物合成反応

ギ酸シリルと様々な求核剤との反応によるカルボニル化合物合成反応を検討した。**1a**による二酸化炭素のヒドロシリル化反応が完了した溶液に求核剤を添加することによりカルボニル化合物のワンポット合成が可能であった。

アミンとアニリンを求核剤とした場合にはギ酸シリルはホルミル基等価体として機能し、ギ酸の生成とともに対応するホルムアミドを与えた (Table 3-13)。ギ酸は Scheme 3-11 に示す反応経路を経て生成したと考えられる。

様々なアミンが求核剤として利用可能であり、ホルムアミド (**9a–9h**) とギ酸を 67–91%の合計収率で与えた。一方、Table 3-13 の条件でギ酸メチルとアミンを反応させたところ、反応はまったく進行しなかった。脂肪族 (**8a, 8b**) とベンジル基 (**8c**) を有する第二級アミンを求核剤として用いたところ、速やかに対応するホルムアミドを与えた (entries 1–3)。脂肪族の第一級アミン (**8d**) を用いた場合も対応する *N*-アルキルホルムアミドが得られた (entry 4)。また、ベンジルアミン誘導体 (**8e–8g**) では置換基の電子的効果による影響はほとんど存在せず、対応する *N*-ベンジルホルムアミド誘導体を速やかに与えた (entries 5–7)。求核性が比較的低いアニリン (**8h**) では反応を完結させるために長い時間を必要とした (entry 8)。

アミンやアニリンだけではなく、水も求核剤として利用可能であった^[61,62]。**1a**による二酸化炭素のヒドロシリル化反応が完了した溶液に水を添加したところ、90%の収率で

ギ酸が得られた (Scheme 3-12)。6a とグリニャール試薬との反応では対応する第二級アルコールが得られた。一般的に、グリニャール試薬と二酸化炭素との反応ではカルボン酸が生成することが知られている。6a を二当量のフェニルマグネシウムブロマイドと反応させたところ、ベンズヒドロールが 77%の収率で得られた (Scheme 3-13)。この反応では 6a がホルミル基等価体として機能し、以下の反応経路を経てベンズヒドロールが生成したと考えられる。(i) 6a とグリニャール試薬との反応によるベンズアルデヒドの生成, (ii) グリニャール試薬のさらなるベンズアルデヒドへの付加によるベンズヒドロールの生成。

Table 3-13. One-pot synthesis of formamides from CO₂, 1a, and nucleophiles (amines and aniline).^[a]

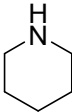
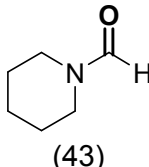
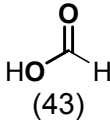
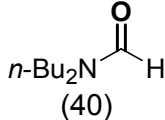
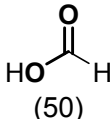
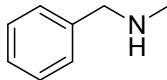
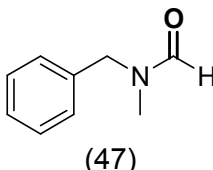
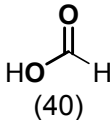

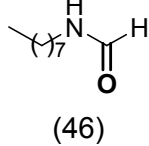
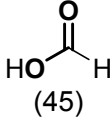
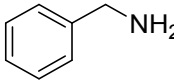
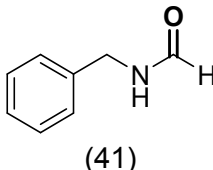
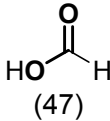
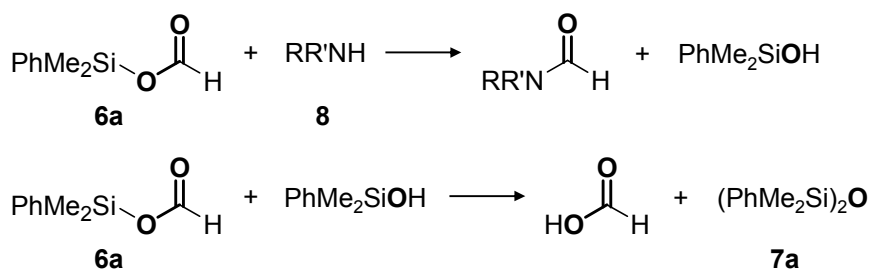
<div>PhMe₂SiH + CO₂ $\xrightarrow{(i)}$ PhMe₂Si-O-C(=O)H $\xrightarrow{(ii)}$ Products</div> <div>1a 1 atm 6a</div>						
Entry	Nucleophile		Time [h]	Products (yield [%] ^[b])		
1		8a	1	 (43)	9a	 (43)
2	<i>n</i> -Bu ₂ NH	8b	4	 (40)	9b	 (50)
3		8c	1	 (47)	9c	 (40)
4		8d	1	 (46)	9d	 (45)
5		8e	1	 (41)	9e	 (47)

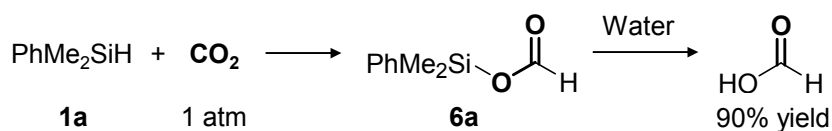
Table 3-13. One-pot synthesis of formamides from CO₂, **1a**, and nucleophiles (amines and aniline)^[a] (continued).

6		8f	1		9f		(45)
				(43)			
7		8g	1.5		9g		(47)
				(40)			
8		8h	18		9h		(33)
				(34)			

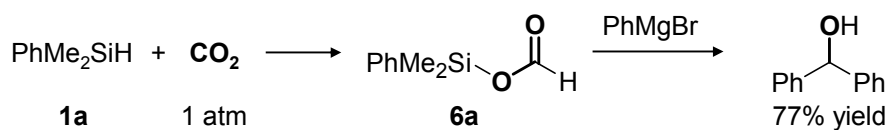
[a] (i) K₂CO₃ (0.5 mol%), Rh₂(OAc)₄ (0.25 mol%), **1a** (1 mmol), acetonitrile (2 mL), CO₂ (1 atm), 50°C, 2 h; (ii) nucleophile (1 mmol), 50°C. [b] Yields were determined by GC and ¹H NMR analyses and based on **1a**. Consequently, **1a** was quantitatively converted into **7a** in all cases.



Scheme 3-11. The reaction of **6a** with amines to produce formamides and formic acid.



Scheme 3-12. Synthesis of formic acid from **1a**, CO₂, and water. After the hydrosilylation of CO₂ with **1a** under the conditions described in Table 3-12 was completed, water (5 mmol) was added to the reaction solution, and then the mixture was stirred at room temperature for 30 min. Consequently, **1a** was mainly converted into dimethylphenylsilanol (77% yield based on **1a**).



Scheme 3-13. Synthesis of benzhydrol from **1a**, CO₂, and PhMgBr. After the hydrosilylation of CO₂ with **1a** under the conditions described in Table 3-12 was completed, the solvent was removed by evaporation, followed by the addition of THF (1 mL). Then, the THF solution of PhMgBr (1.10 M, 2 mL) was added to the reaction mixture and stirred at room temperature for 1 h. Consequently, **1a** was mainly converted into dimethylphenylsilanol (84% yield based on **1a**).

3.4 まとめ

第三章では POM の酸受容能を利用した有機合成反応への展開を目指し, POM により受容されたケイ素求電子種を利用したシリル化とヒドロシリル化反応の開発をおこなった。POM のオキソ種由来の塩基性によるヒドロシランの求核的な活性化と生成したケイ素求電子種の受容を期待し, POM 触媒の中でも高い塩基性を示すことが知られている単核タングステート (TBA_2WO_4) を触媒として利用した。モデル反応としてヒドロシランによるインドールの N-シリル化を検討した結果, 酢酸ロジウムを触媒として用いることで反応が効率的に進行することを明らかにした。本触媒系は様々なヒドロシランやインドール誘導体に適用可能であった。NMR と CSI-MS による反応機構の検討により, 単核タングステートによるヒドロシランとインドールの同時活性化により反応が促進されていることを明らかとした。加えて, 本触媒は N-シリル化反応だけではなく, ケトンやアルデヒド, アルケン, ニトリル, フラン, 二酸化炭素などの様々な基質のヒドロシリル化反応にも適用可能であった。二酸化炭素のヒドロシリル化生成物であるギ酸シリルはホルミル基等価体として利用可能であり, 求核剤との反応により様々なカルボニル化合物を与えた。また, 本触媒系の有するシリル化とヒドロシリル化能を利用することで第一級アミドの脱酸素反応による第一級アミンのワンポット合成を達成した。

3.5 参考文献

- [1] S.E. Denmark, R.F. Sweis in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions, Vol. 1* (Eds.: A.D. Meijere, F. Diederich), Wiley, Weinheim, **2004**, p. 163–216.
- [2] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- [3] K. Hirabayashi, J. Kawashima, Y. Nishihara, A. Mori, T. Hiyama, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 299.
- [4] M. Negwer, *Organic-Chemical Drugs and Their Synonyms: An International Survey*, Akademik Verlag, Berlin, **1994**.
- [5] P.N. Craig in *Comprehensive Medicinal Chemistry, Vol. 8* (Eds.: C.J. Drayton), Pergamon, New York, **1991**.
- [6] A.K. Franz, *Curr. Opin. Drug Discovery Dev.* **2007**, *10*, 654.
- [7] R.J. Sundberg, *The Chemistry of Indoles*, Academic Press, New York, **1970**.
- [8] H.-J. Borschberg, *Curr. Org. Chem.* **2005**, *9*, 1465.
- [9] R. Dalpozzo, G. Bartoli, *Curr. Org. Chem.* **2005**, *9*, 163.
- [10] S. Cacchi, G. Fabrizi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2873.
- [11] G.R. Humphrey, J.T. Kuethe, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2875.
- [12] G.W. Gribble, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 1417.
- [13] S. Agarwal, S. Cämmerer, S. Filali, W. Fröhner, J. Knöll, M.P. Krah, K.R. Reddy, H.-J. Knölker, *Curr. Org. Chem.* **2005**, *9*, 1601.
- [14] L. Joucla, L. Djakovitch, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 673.
- [15] G. Sartori, R. Maggi, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1077.
- [16] M. Bandini, A. Eichholzer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9608.
- [17] C.-G. Yang, G. Liu, B. Jiang, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 9392.
- [18] A.B. Smith, III. H. Cui, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 587.
- [19] M. Kim, E. Vedejs, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7262.
- [20] K.R. Buszek, N. Brown, D. Luo, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 201.
- [21] D.A. Brown, M. Mishra, S. Zhang, S. Biswas, I. Parrington, T. Antonio, M.E.A. Reith, A.K. Dutta, *Bioorg. Med. Chem.* **2009**, *17*, 3923.
- [22] G.-Y.J. Im, S.M. Bronner, A.E. Goetz, R.S. Paton, P.H.-Y. Cheong, K.N. Houk, N.K. Garg, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17933.
- [23] D.S. Carter, H.-Y. Cai, E.K. Lee, P.S. Iyer, M.C. Lucas, R. Roetz, R.C. Schoenfeld, R.J. Weikert, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2010**, *20*, 3941.
- [24] D.W. Robbins, T.A. Boebel, J.F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4068.
- [25] D. Dhanak, C.B. Reese, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. I* **1986**, 2181.
- [26] J. Poisson, I. Wharf, D.S. Bohle, M.M. Barsan, Y. Gu, I.S. Butler, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2557.

- [27] J.A. Reichl, D.H. Berry, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *43*, 197.
- [28] Z. Rappaport, Y. Apeloig, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2, Wiley, New York, **1998**.
- [29] F. Kakiuchi, N. Chatani, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1077.
- [30] F. Kakiuchi, M. Matsumoto, K. Tsuchiya, K. Igi, T. Hayamizu, N. Chatani, S. Murai, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *686*, 134.
- [31] F. Kakiuchi, K. Tsuchiya, M. Matsumoto, E. Mizushima, N. Chatani, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12792.
- [32] B. Lu, J.R. Falck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7508.
- [33] H.F.T. Klare, M. Oestreich, J. Ito, H. Nishiyama, Y. Ohki, K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3312.
- [34] T. Tsuchimoto, Y. Iketani, M. Sekine, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9500.
- [35] C.D.F. Königs, M.F. Müller, N. Aiguabella, H.F.T. Klare, M. Oestreich, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1506.
- [36] D.V. Gutsulyak, S.F. Vyboishchikov, G.I. Nikonov, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5950.
- [37] J.F. Dunne, S.R. Neal, J. Engelkemier, A. Ellern, A.D. Sadow, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16782.
- [38] L.H. Sommer, J.D. Citron, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 2470.
- [39] J.X. Wang, A.K. Dash, J.C. Berthet, M. Ephritikhine, M.S. Eisen, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *610*, 49.
- [40] W.-D. Wang, R. Eisenberg, *Organometallics* **1991**, *10*, 2222.
- [41] H.Q. Liu, J.F. Harrod, *Organometallics* **1992**, *11*, 822.
- [42] Y. Ogasawara, S. Itagaki, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 519.
- [43] K. Sugahara, T. Kimura, K. Kamata, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8422.
- [44] T. Kimura, K. Kamata, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6700.
- [45] T. Kimura, H. Sunaba, K. Kamata, N. Mizuno, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 13001.
- [46] Y. Kikukawa, K. Suzuki, M. Sugawa, T. Hirano, K. Kamata, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3686.
- [47] K. Suzuki, M. Sugawa, Y. Kikukawa, K. Kamata, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6953.
- [48] E. Grinenval, J.-M. Basset, F. Lefebvre, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8749.
- [49] T.M. Che, V.W. Day, L.C. Francesconi, M.F. Fredrich, W.G. Klemperer, W. Shum, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4055.
- [50] A. Tézé, G. Hervé, *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 85.
- [51] K. Kamata, K. Yonehara, Y. Sumida, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, *Science* **2003**,

300, 964.

- [52] K. Kamata, M. Kotani, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 639.
- [53] M.P. Doyle, M.S. Shanklin, *Organometallics* **1994**, *13*, 1081.
- [54] A.B. Pangborn, M.A. Giardello, R.H. Grubbs, R.K. Rosen, F.J. Timmers, *Organometallics* **1996**, *15*, 1518.
- [55] M.P. Doyle, K.G. High, V. Bagheri, R.J. Pieters, P.J. Lewis, M.M. Pearson, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 6082.
- [56] B. Marciniec, *Hydrosilylation, Advances in Silicon Science*, Springer, Berlin, **2009**.
- [57] B. Marciniec, *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*, Pergamon, Oxford, **1992**.
- [58] S. Díez-González, S.P. Nolan, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 349.
- [59] S.E. Gibson, M. Rudd, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 781.
- [60] A.K. Roy, *Adv. Organomet. Chem.* **2008**, *55*, 1.
- [61] T. Murai, T. Sakane, S. Kato, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 449.
- [62] A.M. Caporusso, N. Panziera, P. Pertici, E. Pitzalis, P. Salvadori, G. Vitulli, G. Martra, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *150*, 275.
- [63] E. Peterson, A.Y. Khalimon, R. Simionescu, L.G. Kuzmina, J.A.K. Howard, G.I. Nikonov, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 908.
- [64] D.V. Gutsulyak, G.I. Nikonov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7553.
- [65] A.J. Chalk, J.F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 16.
- [66] I. Ojima, T. Kogure, M. Kumagai, S. Horiuchi, T. Sato, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *122*, 83.
- [67] J. Yun, S.L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5640.
- [68] K.A. Nolin, J.R. Krumper, M.D. Pluth, R.G. Bergman, F.D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14684.
- [69] V.K. Dioumaev, R.M. Bullock, *Nature* **2003**, *424*, 530.
- [70] G. Du, P.E. Fanwick, M.M. Abu-Omar, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5180.
- [71] D.V. Gutsulyak, S.F. Vyboishchikov, G.I. Nikonov, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5950.
- [72] R.N. Salvatore, C.H. Yoon, K.W. Jung, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 7785.
- [73] M.B. Smith, J. March, *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, 6th ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2007**.
- [74] S. Hanada, T. Ishida, Y. Motoyama, H. Nagashima, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7551.
- [75] S. Hanada, E. Tsutsumi, Y. Motoyama, H. Nagashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15032.
- [76] Y. Sunada, H. Kawakami, T. Imaoka, Y. Motoyama, H. Nagashima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9511.

- [77] S. Zhou, K. Junge, D. Addis, S. Das, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9507.
- [78] S. Das, D. Addis, S. Zhou, K. Junge, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1770.
- [79] G. Pelletier, W.S. Bechara, A.B. Charette, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12817.
- [80] S. Das, B. Join, K. Junge, M. Beller, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2683.
- [81] A. Volkov, E. Buitrago, H. Adolfsson, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 2066.
- [82] S. Das, B. Wendt, K. Möller, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1662.
- [83] J.T. Reeves, Z. Tan, M.A. Marsini, Z.S. Han, Y. Xu, D.C. Reeves, H. Lee, B.Z. Lu, C.H. Senanayake, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 47.
- [84] S. Laval, W. Dayoub, L. Pehlivan, E. Métay, A. Favre-Réguillon, D. Delbrayelle, G. Mignani, M. Lemaire, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 4072.
- [85] H. Koinuma, F. Kawakami, H. Kato, H. Hirai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 213.
- [86] G. Süss-Fink, J. Reiner, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *221*, C36.
- [87] P.G. Jessop, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 95.
- [88] A. Jansen, H. Görls, S. Pitter, *Organometallics* **2000**, *19*, 135.
- [89] A. Jansen, S. Pitter, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *217*, 41.
- [90] P. Deglmann, E. Ember, P. Hofmann, S. Pitter, O. Walter, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2864.
- [91] R. Lalrempuia, M. Iglesias, V. Polo, P.J.S. Miguel, F.J. Fernández-Alvarez, J.J. Pérez-Torrente, L.A. Oro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12824.
- [92] W. Sattler, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17462.
- [93] K. Motokura, D. Kashiwame, N. Takahashi, A. Miyaji, T. Baba, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10030.
- [94] L. Zhang, J. Cheng, Z. Hou, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4782.
- [95] P. Arya, J. Boyer, R.J.P. Corriu, G.F. Lanneau, M. Perrot, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *346*, C11.
- [96] T.C. Eischenschmid, R. Eisenberg, *Organometallics* **1989**, *8*, 1822.
- [97] S.N. Riduan, Y. Zhang, J.Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3322.
- [98] F. Huang, G. Lu, L. Zhao, H. Li, Z.-X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12388.
- [99] T. Matsuo, H. Kawaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12362.
- [100] A. Berkefeld, W.E. Piers, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10660.
- [101] S. Park, D. Bézier, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11404.
- [102] M. Khandelwal, R.J. Wehmschulte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7323.
- [103] C.D.N. Gomes, O. Jacquet, C. Villiers, P. Thuéry, M. Ephritikhine, T. Cantat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 187.
- [104] O. Jacquet, C.D.N. Gomes, M. Ephritikhine, T. Cantat, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2934.
- [105] K. Motokura, N. Takahashi, D. Kashiwame, S. Yamaguchi, A. Miyaji, T. Baba, *Catal. Sci.*

Technol. **2013**, *3*, 2392.

- [106] Y. Li, X. Fang, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9568.
- [107] O. Jacquet, X. Frogneux, C.D.N. Gomes, T. Cantat, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2127.
- [108] A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2981.
- [109] K. Motokura, D. Kashiwame, A. Miyaji, T. Baba, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2642.

第四章

欠損型シリコタングステートを不均
一系触媒とした第一級アミドの脱水
反応

4.1 緒言

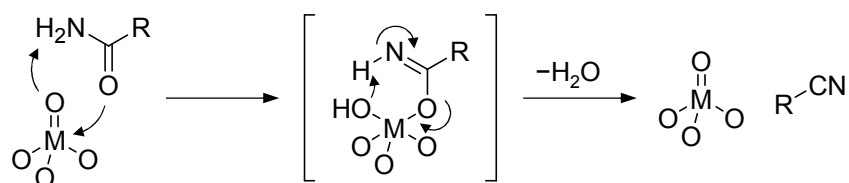
ニトリルは医薬品、農薬および機能性材料の合成中間体として利用される有用な化合物である^[1-3]。古典的なニトリル合成法のひとつにシアン化物を用いる方法がある。例えば、脂肪族や芳香族ニトリル、 α,β -不飽和ニトリルの合成にはそれぞれシアン化カリウム (S_N2 反応)、シアン化銅 (Sandmeyer 反応) および (シアノメチレン)トリフェニルホスホラン (Wittig 反応) といったシアン化物が利用される^[1-3]。これらの古典的な合成法ではシアン化物が有する高い毒性という問題だけではなく、反応により最低でも化学量論量の副生成物を与えるために反応の原子効率が低いといった問題点がある。そのため、環境調和型のニトリル合成法の開発が切望されている。これまでに、上記の古典的な手法に代わるニトリル合成法として、トルエン誘導体^[4-10]やアルコール^[11-13]のアンモ酸化や第一級アミンの (酸化^[14-19]) 脱水素反応^[20]、アルドキシムの脱水反応^[21-30]が開発されてきた。

ニトリルの重要な合成法のひとつに第一級アミドの脱水反応がある。第一級アミドは比較的安価で取り扱いが容易な化合物であり、理想的な原料であるといえる。しかしながら、第一級アミドの脱水反応は熱力学的に不利な反応であるため、一般的には五酸化二リンや塩化チオニル、四塩化チタン、水素化ホウ素ナトリウムといった非常に反応性の高い量論脱水試剤を必要とする^[31-38]。これまでに、遷移金属触媒による第一級アミドの脱水反応に関する研究は数多く報告されているものの、そのほとんどは尿素誘導体^[39]やアセトニトリル^[40,41]、ピバロイルクロライド/ピリジン^[42]、ヒドロシラン^[43-46]といった水捕捉剤を必要とするものである。もし第一級アミドの触媒的脱水反応を添加剤なしで達成することができれば、副生成物が水のみで原子効率に優れた反応となる [Eq. (1)]。これまでに、Bose^[47,48]、Yamamoto^[49,50]および Kaneda^[51]らの研究グループにより添加剤を必要としない第一級アミドの触媒的脱水反応が報告されている。いずれの触媒系においても、金属オキソ種を有する触媒が活性であることが報告されており、金属オキソ種由来のルイス酸・塩基による第一級アミドの協奏的な活性化が反応促進の鍵となることが提唱されている (Scheme 4-1)。

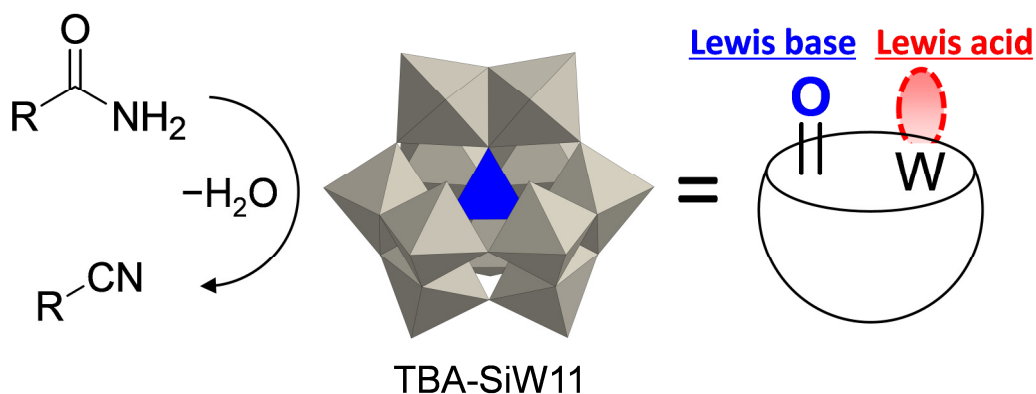


本研究では、欠損型ポリオキソメタレート (POM) を触媒とした第一級アミドの脱水反応を検討した。欠損型 POM の欠損部位のオキソ種は他の部位のオキソ種よりも高い求核性を有し、シラノールやホスホン酸などと選択的に反応することが知られている^[52]。また、当研究室では高い負電荷を有する欠損型 POM もしくは金属置換 POM が種々の分子変換反応に対する優れた塩基触媒として機能することを報告している^[53-55]。さらに、二欠損 γ -Keggin 型シリコタングステート ($[\gamma\text{-H}_4\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{4-}$) がその欠損部位に置換活性

なアクア配位子を有することも明らかにしている^[56-58]。よって、欠損部位のアクア配位子の脱離により発現すると期待されるタングステン由来のルイス酸点とオキソ種由来の塩基点により、欠損型 POM を用いた第一級アミドの効率的な活性化が可能となると考えた。上記の発想に基づき欠損型 POM の効果を検討したところ、一欠損 α -Keggin 型シリコタングステートのテトラブチルアンモニウム (TBA) 塩 ($\text{TBA}_4[\alpha\text{-H}_4\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]$, TBA-SiW11) が第一級アミドの脱水反応に対する優れた触媒として機能することを見出した (Scheme 4-2)。



Scheme 4-1. Proposed mechanism for dehydration of primary amides catalyzed by metal oxo species.



Scheme 4-2. Dehydration of primary amides catalyzed by TBA-SiW11.

4.2 実験

4.2.1 試薬

ポリオキソメタレート ($\text{TBA}_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{[59]}$, $\text{K}_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}^{[59]}$, $\text{TBA}_4[\alpha\text{-H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{[60]}$, $\text{TBA}_4[\alpha\text{-H}_3\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]^{[61]}$, $\text{TBA}_4[\gamma\text{-H}_4\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]\cdot \text{H}_2\text{O}^{[57,58]}$ および $\text{TBA}_4[\gamma\text{-H}_2\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]\cdot \text{H}_2\text{O}^{[62]}$) は文献に従って合成した。酸化タングステンとタングステン酸はそれぞれ純正化学と和光純薬から購入した。第一級アミドは東京化成, 和光純薬もしくはアルドリッチから購入したものをそのまま使用した。アセトニトリルとトルエンはグラスコンツァー社製の溶媒精製装置^[63]により精製したものを使用した。その他の溶媒は東京化成, 和光純薬もしくは関東化学から購入したものを使用した。純水はMILIPORE製のElix-UV5で精製したものを使用した。モレキュラーシーブ3Aは関東化学から購入し, 300°Cで加熱排気処理をした後に使用した。

4.2.2 分析

GC

島津製のGC-2014を使用した。FID検出器を用いて検出し, カラムにはTC-5キャピラリーカラムを用いた。

GC-MS

島津製のGCMS-QP2010を使用した。カラムにはInertCap 5MS/Silキャピラリーカラムを用いた。

NMR

JEOL製のECA-500を使用した。 ^1H (500.0 MHz) と ^{13}C NMR (124.5 MHz) ではそれぞれTMS (0 ppm) とアセトニトリル- d_3 (1.27 ppm) を基準とした。 ^{29}Si NMR (98.37 MHz) においてはクロロホルム- d 溶液中のTMS (0 ppm) を外標準とした。

ESI-MS

JEOL製のJMS-T100CSを使用した。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 -10°C で測定を行った。

ICP-AES

島津製のICPS-8100を使用した。プラズマガス, キャリアガスにはアルゴンを用い, 検量線法により濃度を算出した。

IR

日本分光製の FT/IR-4100 を使用した。KBr 錠剤法で測定した。分解能 2 cm^{-1} ，積算回数 64 回，測定波長 $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ の条件で透過法により測定した。

4.2.3 一欠損シリコタングステートの合成

TBA₄[α -H₄SiW₁₁O₃₉] (TBA-SiW11) の合成

K₈[α -SiW₁₁O₃₉]·13H₂O (15.9 g, 5 mmol) を酢酸緩衝液 (200 mL, 1 M, pH = 4.7) に溶解させた。溶液に臭化テトラブチルアンモニウム (16.1 g, 50 mmol) を加えて室温で 15 分間攪拌した。得られた白色粉末をろ過により回収し，多量の水 (3 L) で洗浄した。粗生成物 TBA-SiW11 をアセトニトリル (150 mL) に溶解させた後に純水 (1 L) を加えて再沈殿させた。この再沈殿操作は 2 回行った。得られた白色粉末をアセトニトリル溶液からの再結晶により精製し，TBA-SiW11 を得た (7.3 g, 40%収率)。IR (KBr): 2962, 2936, 2874, 1628, 1484, 1462, 1382, 1152, 1106, 1057, 1003, 963, 911, 800, 738, 533, 385, 339 cm^{-1} . CSI-MS (アセトン溶液): m/z : 2058 [TBA₆(H₂SiW₁₁O₃₈)]²⁺, 2067 [TBA₆(H₄SiW₁₁O₃₉)]²⁺; 3890 [TBA₅(H₄SiW₁₁O₃₉)]⁺; ¹H NMR (500.0 MHz, DMSO-*d*₆, TMS): 4.32 (br), 3.23 (m, 32H), 1.63 (m, 32H), 1.38 (m, 32H), 0.980 (t, $J = 7.4\text{ Hz}$, 48H). ¹³C{¹H} NMR (124.5 MHz, DMSO-*d*₆, TMS): 58.4, 23.9, 20.0, 14.4. ²⁹Si NMR (98.37 MHz, DMSO-*d*₆, TMS): -83.5 ($\Delta\nu_{1/2} = 2.7\text{ Hz}$). 元素分析 計算値: C₆₄H₁₄₈N₄O₃₉SiW₁₁ (TBA₄[H₄SiW₁₁O₃₉]): C 21.07, H 4.09, N 1.54, Si 0.77, W 55.43; 実測値: C 21.05, H 4.09, N 1.43, Si 0.75, W 54.81.

4.2.4 第一級アミドの脱水反応

ガラス製試験管に TBA-SiW11 (2.5 mol%)，ベンズアミド (**1a**, 0.5 mmol)，トルエン (2 mL) およびテフロン製攪拌子を加えた。試験管の上部にはモレキュラーシーブ 3A (0.5 g) を入れたステンレス製の籠を取り付けた (Figure 4-1)。共沸により水を取り除きながら 130°C で反応を行った。反応が終了した溶液に内標準としてナフタレンを加え，GC 分析により第一級アミドの転化率とニトリルの収率を求めた。生成物を単離する場合には内標準を加えずに以下の操作を行った。TBA-SiW11 をろ過により取り除き，エタノールとジエチルエーテルで洗浄した。*n*-ペンタン/ジエチルエーテル = 5:1 を展開溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製を行い，87%の収率でベンズニトリル (**2a**) を得た。回収した TBA-SiW11 は室温で乾燥させた後に再利用実験に使用した。ニトリルの生成は GC の保持時間，GC-MS スペクトルおよび ¹H と ¹³C NMR スペクトルを既報と比較することにより確認した。

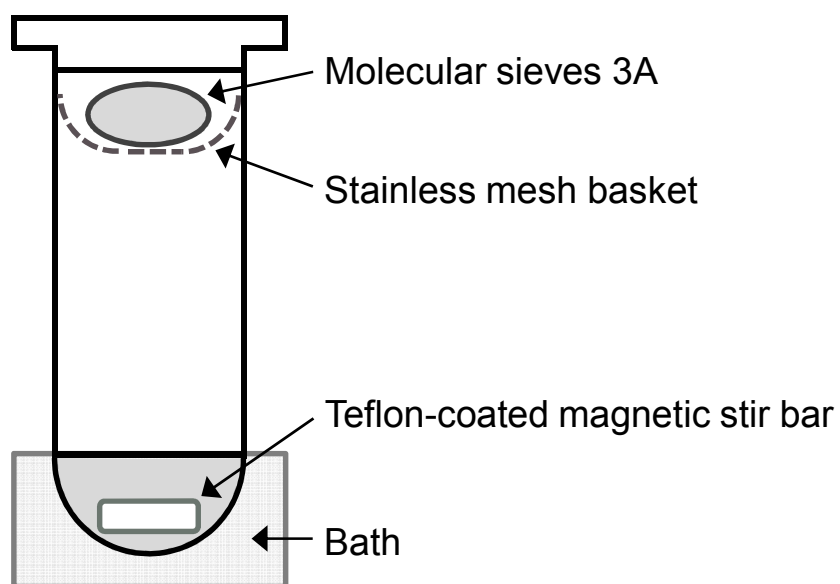


Figure 4-1. Schematic illustration of the experiment apparatus for dehydration of primary amides.

4.2.5 第一級アミドの水転移反応

テフロン製容器に TBA-SiW11 (0.067 mol%), *n*-オクタンアミド (**1p**), アセトニトリル (2 mL) およびテフロン製攪拌子を加えた。テフロン容器をオートクレーブに装着し, 160°C で 24 時間反応を行った。反応が終了した溶液に内標準としてナフタレンを加え, GC 分析により転化率と収率を求めた。

4.2.6 量子化学計算

Gaussian09 プログラム^[64]を使用した。TBA-SiW11 とアミド-TBA-SiW11 複合体の構造最適化は B3LYP 汎関数法^[65]を用いて行い, 基底関数には以下のものを用いた (H, C, N, O: 6-31G, W: LanL2DZ^[66])。

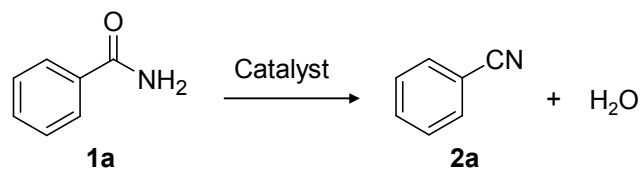
4.3 結果と考察

4.3.1 一欠損シリコタングステートによる第一級アミドからのニトリル合成反応

触媒効果

様々な触媒を用いてベンズアミド (**1a**) の脱水によるベンズニトリル (**2a**) 合成反応を行った (Table 4-1)。本研究では、不均一系触媒の開発を行うために無極性溶媒への溶解性が小さいテトラブチルアンモニウム (TBA) 塩の POM を主として使用した。Table 4-1 の条件で反応を行ったところ、欠損がない POM である $\text{TBA}_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ と $\text{TBA}_4[\gamma\text{-H}_2\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]$ ではまったく活性を示さなかった (entries 1, 7)。また、単純な塩基触媒である TBA_2WO_4 を用いた場合も反応はほとんど進行しなかった (entry 8)。一方、欠損型 POM を用いたところ、反応は効率的に進行した (entries 2, 4–6)。特に、一欠損 α -Keggin 型シリコタングステートの TBA 塩 (TBA-SiW11) を触媒として用いた場合には 77% の収率で **2a** が得られた (entry 2)。反応は一欠損 α -Keggin 型シリコタングステートのカリウム塩 ($\text{K}_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]$) を用いた場合にはまったく進行しなかった (entry 3)。これはカリウムイオンが POM の欠損部位を塞いでいることと置換活性なアクア配位子が存在しないためであると考えられる^[67,68]。以上の結果から、TBA-SiW11 の欠損部位が第一級アミドの脱水反応における活性点となっている可能性が示唆された。

Table 4-1. Dehydration of **1a** using various catalysts.^[a]



Entry	Catalyst	Yield [%] ^[b]
1	TBA ₄ [α -SiW ₁₂ O ₄₀]	nd
2	TBA ₄ [α -H ₄ SiW ₁₁ O ₃₉] (TBA-SiW11)	77
3	K ₈ [α -SiW ₁₁ O ₃₉]	nd
4	TBA ₄ [α -H ₃ PW ₁₁ O ₃₉]	21
5	TBA ₄ [α -H ₃ PMo ₁₁ O ₃₉]	4
6	TBA ₄ [γ -H ₄ SiW ₁₀ O ₃₆]	16
7	TBA ₄ [γ -H ₂ SiV ₂ W ₁₀ O ₄₀]	nd
8	TBA ₂ WO ₄	14
9	WO ₃ ^[c]	nd
10	H ₂ WO ₄ ^[c]	nd
11	none	nd

[a] Catalyst (2.5 mol%), **1a** (0.5 mmol), toluene (2 mL), reflux (bath temperature: 130°C), 12 h, air (1 atm). The reactor was equipped with a basket containing molecular sieves 3A (0.5 g) at the upper (see Figure 4-1). [b] Yields were determined by GC using naphthalene as an internal standard. It was confirmed by GC and GC-MS analyses that no byproduct was formed in all cases. nd = not detected. [c] 27.5 mol%.

溶媒効果

様々な溶媒中で TBA-SiW11 による **1a** の脱水反応を検討した (Table 4-2)。TBA-SiW11 はトルエンや炭酸ジエチル, 1,2-ジクロロエタン, 1,4-ジオキサンといった溶媒にはほとんど溶解しない。これらの溶媒は **1a** の脱水反応に対する優れた溶媒として機能し, **2a** が 56–84%の収率で得られた (entries 1–4)。均一系のアセトニトリル溶媒中ではアセトニトリルが水捕捉剤として機能し, アセトアミドの生成 (93%収率) とともに **2a** が 92%の収率で得られた (entry 5)。**2a** の脱水反応とともに TBA-SiW11 によるアセトニトリルの水和反応が進行したと考えられる。

アセトニトリル溶液中において *n*-オクタンアミド (**1p**) を基質にしたところ, TBA-SiW11 の触媒量は 0.067 mol%まで減らすことが可能であった。Eq.(2) に示す条件で反応を行ったところ, *n*-オクタンニトリル (**2p**) とアセトアミドがそれぞれ 95 と 94% 収率で得られた。このときの触媒回転頻度 (TOF) と触媒回転数 (TON) はそれぞれ 59 h⁻¹ と 1425 に達した。これらの TOF と TON の値はこれまでに報告されたアセトニトリルを水捕捉剤とした反応系 (ホルムアルデヒド/ギ酸 (TOF: 0.016 h⁻¹, TON: 0.19),^[69] PdCl₂ (9.3 h⁻¹, 148)^[70]) と比較して最大の値を記録した。

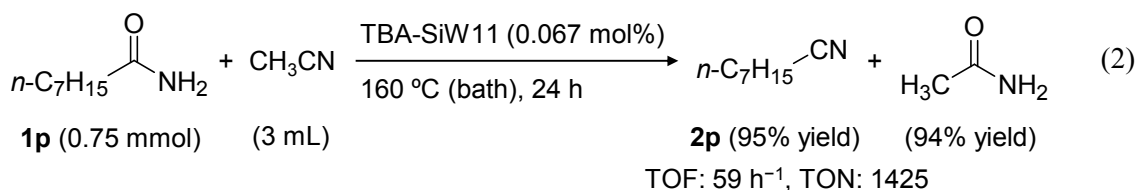


Table 4-2. Effect of solvents on the dehydration of **1a** catalyzed by TBA-SiW11.^[a]

Entry	Solvent	Yield [%] ^[b]
1	Toluene	84
2	Diethyl carbonate	78
3 ^[c]	1,2-Dichloroethane	75
4	1,4-Dioxane	56
5 ^[d]	Acetonitrile	92
6	DMF	31

[a] TBA-SiW11 (5 mol%), **1a** (1 mmol), solvent (4 mL), 160°C (bath temperature), 12 h, air (1 atm). The reaction was carried out in the glass pressure tube reactor. The reactor was equipped with a basket containing molecular sieves 3A (0.5 g) at the upper (see Figure 4-1). [b] Yields were determined by GC using naphthalene as an internal standard. [c] Benzoic anhydride (2% yield) was formed as a byproduct. [d] Acetamide (93% yield based on **1a**) was also formed, showing that acetonitrile acted as a water scavenger.

不均一系触媒作用

トルエン溶液中において TBA-SiW11 が不均一系触媒として機能していることを確かめるために以下に示すリーチング試験を行った。Table 4-1 の条件で **1a** の脱水反応を行い、**1a** の転化率が 50% のところで TBA-SiW11 をろ過により取り除いた。その後、ろ液をさらに 130°C で攪拌したところ、さらなる **2a** の生成は確認されなかった (Figure 4-2)。加えて、反応終了後の溶液の ICP-AES 分析により、溶液中にタングステンが溶出していないことが明らかとなった (0.02% 以下)。以上の結果から、TBA-SiW11 の触媒作用は溶液中に溶解したタングステン種によるものではなく、TBA-SiW11 は不均一系触媒として機能していることが明らかとなった。

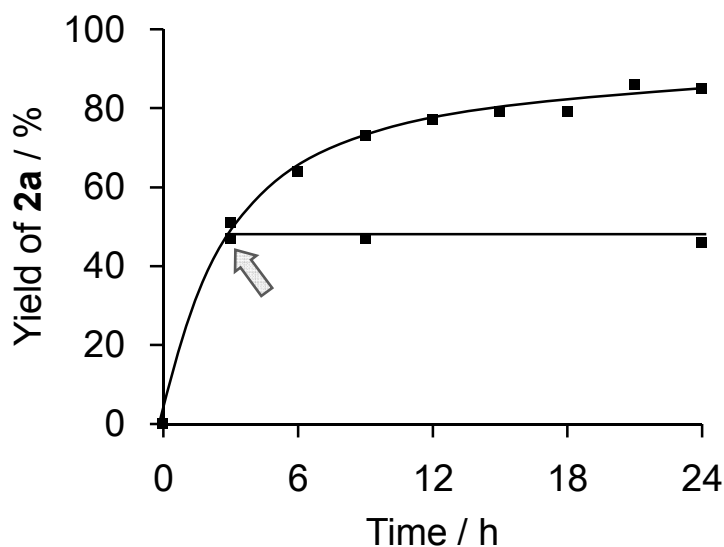


Figure 4-2. The effect of removal of TBA-SiW11 (verification of heterogeneous catalysis). The reaction was carried out under the conditions described in Table 4-1. The arrow indicates the removal of TBA-SiW11 by filtration.

触媒の再利用

TBA-SiW11 の再利用を検討した。**1a** の脱水反応終了後、TBA-SiW11 はろ過により容易に回収することが可能であった (>93%回収率)。回収した TBA-SiW11 はその活性を低下させることなく最低でも 3 回の再利用が可能であった (Figure 4-3)。IR と CSI-MS 分析より、3 回の再使用後も TBA-SiW11 の α -Keggin 構造が保持されていることが示唆された (Figures 4-4, 4-5)。

TBA-SiW11 の第一級アミドの脱水反応に対する高い活性の要因の一つに TBA-SiW11 の高い耐久性があると考えられる。例えば、脱水反応後に回収した触媒の CSI-MS 分析より、 $\text{TBA}_4[\alpha\text{-H}_3\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]$ と $\text{TBA}_4[\gamma\text{-H}_4\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]$ ではそれぞれ POM の分解と $[\gamma\text{-H}_4\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{4-}$ の二量化が脱水反応中に進行していることが示唆された (Figures 4-6, 4-7)。

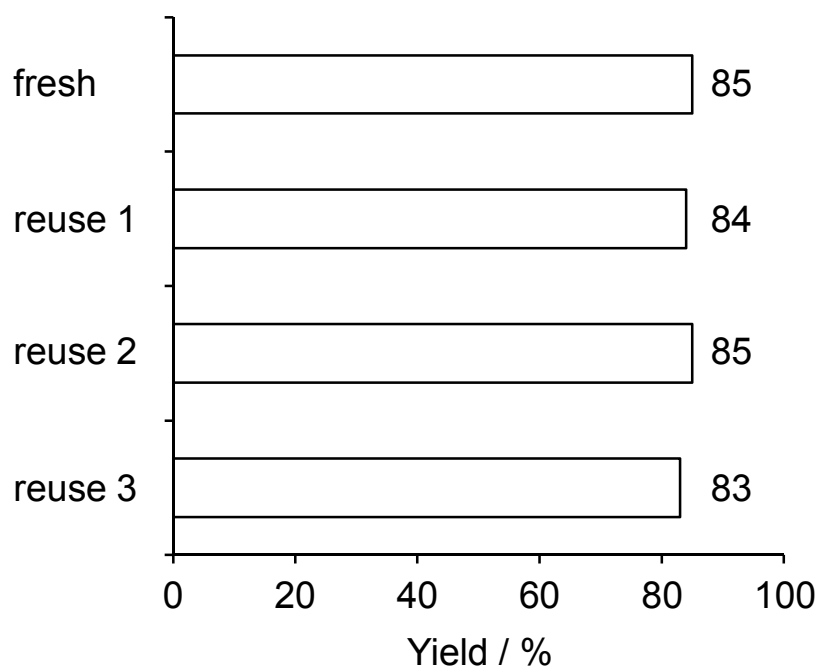


Figure 4-3. Reuse experiments for the dehydration of **1a**. After the reaction, TBA-SiW11 was retrieved by filtration. The retrieved TBA-SiW11 was washed with ethanol and diethyl ether, and then dried at room temperature prior to using the next reuse experiment. Reaction conditions: TBA-SiW11 (2.5 mol%), **1a** (0.5 mmol), toluene (2 mL), reflux (bath temperature: 130°C), 24 h, Air (1 atm). The reactor was equipped with a basket containing molecular sieves 3A at the upper. Yields were determined by GC using naphthalene as an internal standard. (The error of each data is within 1%.)

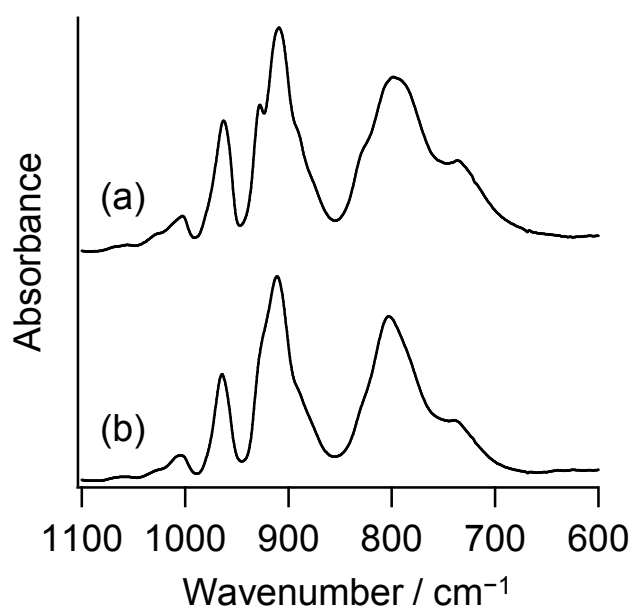


Figure 4-4. IR spectra of (a) as-prepared TBA-SiW11 and (b) TBA-SiW11 after the third reuse for the dehydration of **1a**.

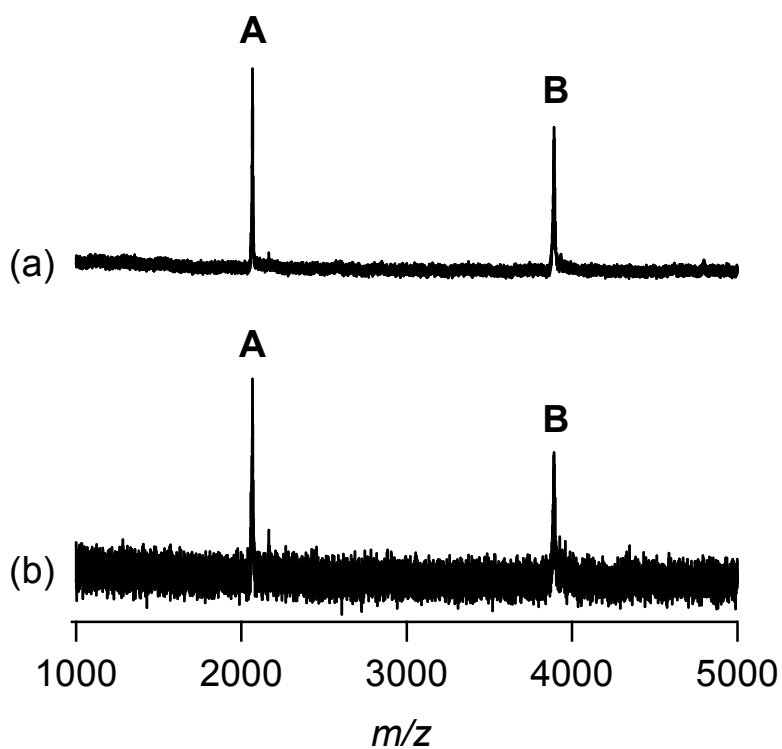


Figure 4-5. Positive-ion CSI-MS spectra of acetone solutions of (a) as-prepared TBA-SiW11 and (b) TBA-SiW11 after the third reuse for the dehydration of **1a**. The signal sets **A** and **B** are possibly assignable to $[\text{TBA}_6(\text{H}_4\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})]^{2+}$ and $[\text{TBA}_5(\text{H}_4\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})]^+$, respectively.

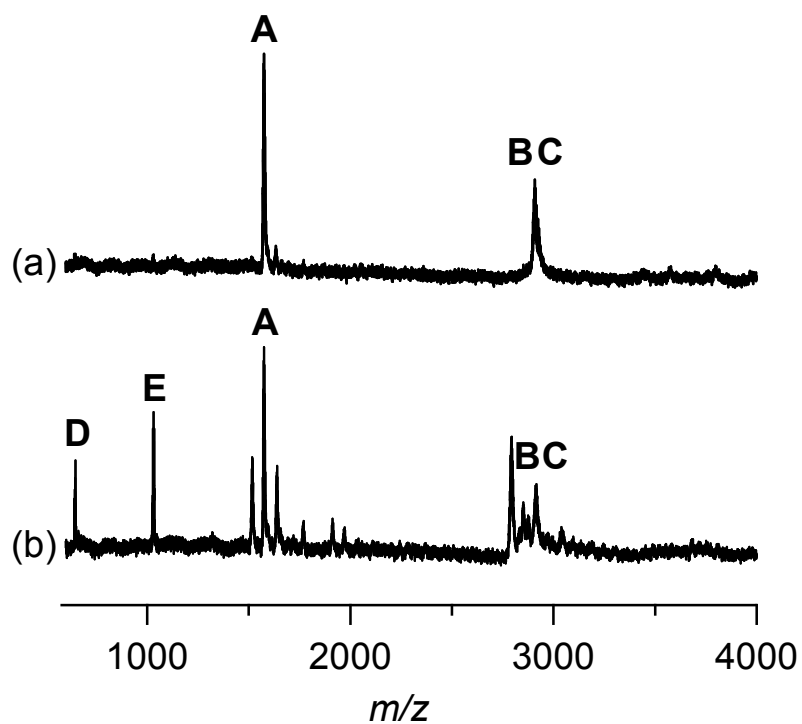


Figure 4-6. Positive-ion CSI-MS spectra of acetone solutions of (a) as-prepared $\text{TBA}_4[\alpha\text{-H}_3\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]$ and (b) $\text{TBA}_4[\alpha\text{-H}_3\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]$ after the dehydration of **1a**. The signal sets **A**, **B**, **C**, **D**, and **E** are possibly assignable to $[\text{TBA}_6(\text{HPMo}_{11}\text{O}_{38})]^{2+}$, $[\text{TBA}_5(\text{HPMo}_{11}\text{O}_{38})]^+$, $[\text{TBA}_5(\text{H}_3\text{PMo}_{11}\text{O}_{39})]^+$, $[\text{TBA}_2(\text{HMoO}_4)]^+$, and $[\text{TBA}_3(\text{Mo}_2\text{O}_7)]^+$, respectively.

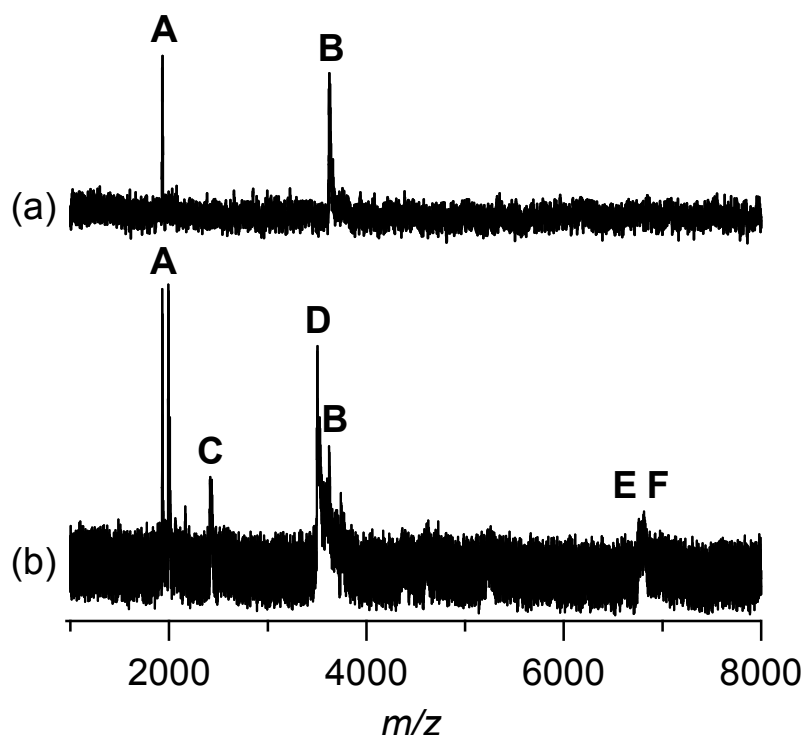


Figure 4-7. Positive-ion CSI-MS spectra of acetone solutions of (a) as-prepared $\text{TBA}_4[\gamma\text{-H}_4\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]$ and (b) $\text{TBA}_4[\gamma\text{-H}_4\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]$ after the dehydration of **1a**. The signal set **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, and **F** are possibly assignable to $[\text{TBA}_6\text{SiW}_{10}\text{O}_{34}]^{2+}$, $[\text{TBA}_5\text{SiW}_{10}\text{O}_{34}]^+$, $[\text{TBA}_{10}\text{H}(\text{SiW}_{10}\text{O}_{34})_2]^{3+}$, $[\text{TBA}_9\text{H}(\text{SiW}_{10}\text{O}_{34})_2]^{2+}$, $[\text{TBA}_8\text{H}(\text{SiW}_{10}\text{O}_{34})_2]^+$, and $[\text{TBA}_8\text{H}(\text{SiW}_{10}\text{O}_{34})_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, respectively.

基質適用性

他の第一級アミドへの TBA-SiW11 の適用性を確かめるために、様々な第一級アミドを用いて脱水反応を検討した (Table 4-3)。ベンゼン環の様々な位置に電子供与基や電子吸引基を有するベンズアミド誘導体 (**1a–1j**) を用いた場合も脱水反応は効率的に進行し、対応するニトリルが 54–98% の収率で得られた (entries 1–10)。反応はオルト位に置換基を有するベンズアミド誘導体 (**1b**, **1e**, **1g**, **1j**) を基質としたときに非常に効率的に進行した (entries 2, 5, 7, 10)。これはオルト位の置換基による大きな立体障害のためにシン配座のイミデート中間体が生成しやすくなり、結果として脱プロトン化が促進されるためであると考えられる (詳しい反応機構については後述)。特に、**1e** を基質とした場合には TBA-SiW11 の触媒量は 0.5 mol% まで減らすことが可能であった (entry 5)。*o*-キシレン溶媒中において 160°C (反応槽温度) で反応を行ったところ、対応するニトリルが 92% の収率で得られた。このときの触媒回転頻度 (TOF) と触媒回転数 (TON) はそれぞれ 46 h^{-1} と 184 に達し、これまでに報告された触媒系の値と比べて最大の値を達成した (Table 4-4)。 α,β -不飽和アミド (**1l**) の脱水反応では二重結合の異性化や水合が進行す

ることなく対応するニトリルが高収率で得られた (entry 12)。また、ヘテロ芳香環を有するアミド (**1m**, **1n**) を用いた場合も対応するニトリルが 41–83%の収率で得られた (entries 13, 14)。加えて、本触媒は脂肪族アミド (**1o–1q**) にも適用可能であり、対応するニトリルを高収率で与えた (entries 15–17)。

Table 4-3. Dehydration of various primary amides catalyzed by TBA-SiW11.^[a]

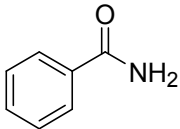
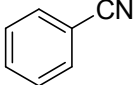
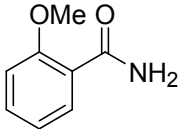
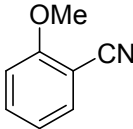
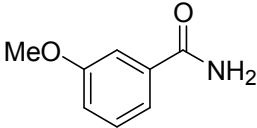
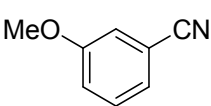
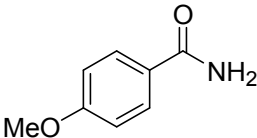
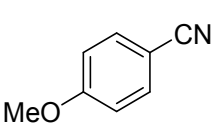
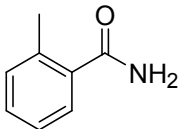
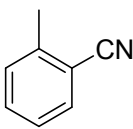
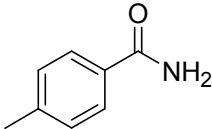
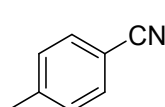
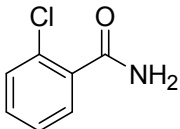
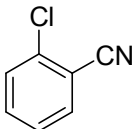
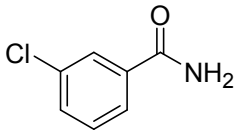
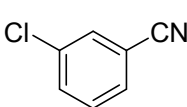
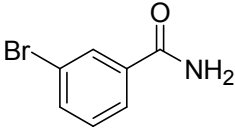
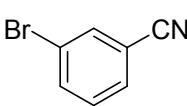
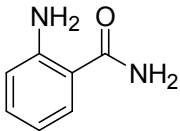
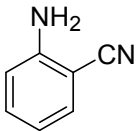
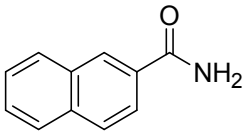
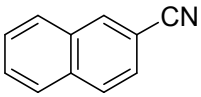
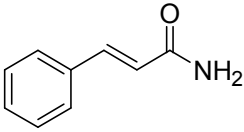
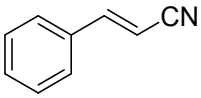
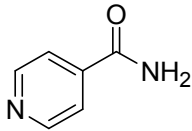
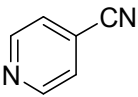
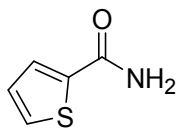
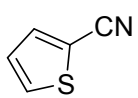
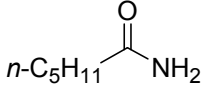
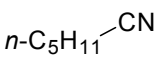
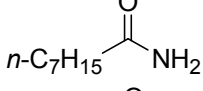
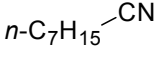
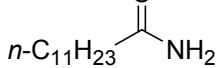
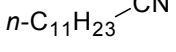
Entry	Substrate		Product		Yield [%] ^[b]
1		1a		2a	85
2		1b		2b	96
3		1c		2c	76
4 ^[c]		1d		2d	97
5 ^[d]		1e		2e	95
6		1f		2f	84
7		1g		2g	98
8 ^[e]		1h		2h	79
9		1i		2i	54

Table 4-3. Dehydration of various primary amides catalyzed by TBA-SiW11^[a] (continued).

10		1j		2j	95
11 ^[c]		1k		2k	67
12		1l		2l	81
13		1m		2m	41
14 ^[c]		1n		2n	83
15 ^[c]		1o		2o	91
16 ^[c]		1p		2p	91
17 ^[c]		1q		2q	91

[a] TBA-SiW11 (2.5 mol%), amide (0.5 mmol), toluene (2 mL), reflux (bath temperature: 130°C), 24 h, Air (1 atm). The reactor was equipped with a basket containing molecular sieve 3A 1/16 (0.5 g) at the upper. [b] Yields were determined by GC using naphthalene as an internal standard. It was confirmed by GC and GC-MS analyses that no byproducts were formed in all cases. [c] 48 h. [d] 72 h. [e] TBA-SiW11 (0.5 mol%), *o*-xylene (2 mL), reflux (bath temperature: 160°C), 6 h.

Table 4-4. Dehydration of primary amides (comparison with reported catalytic procedures without nonrenewable water scavengers).

Entry	Catalyst (mol%)	Primary amide	Solvent	Temp. [°C]	Time	Yield [%]	TOF [h ⁻¹]	TON	Ref.
1	TBA-SiW11 (0.5)	1e	o-Xylene	160	4 h	95	46	184	<i>This work</i>
2	Bu ₂ SnO (19)	1a	Toluene	Reflux	12–18 h	86	0.3–0.4	4.6	[47]
3	(HO)ReO ₃ (1)	1e	o-Xylene	165–170	1 day	>99	4.2	100	[49]
4	V/HT ^[a] (2)	1a	Mesitylene	180	24 h	93	1.9	47	[51]

[a] V/HT = Vanadate species on hydrotalcite.

4.3.2 一欠損シリコタングステートによる第一級アミドの脱水反応機構

一欠損シリコタングステートと第一級アミドとの相互作用

TBA-SiW11 と第一級アミドとの相互作用を NMR により検討した。測定は TBA-SiW11 が可溶なアセトニトリル- d_3 溶媒を用い、第一級アミドにはアセトアミドを使用した。アセトニトリル- d_3 溶媒中におけるアセトアミドの ^1H NMR スペクトルでは CH_3 プロトンに帰属可能なシグナルが 1.83 ppm, NH プロトンに帰属可能なシグナルが 5.50 と 6.06 ppm に観測された (Figure 4-8a)。また, ^{13}C NMR スペクトルにおいては CH_3 炭素に帰属可能なシグナルが 22.4 ppm, カルボニル炭素に帰属可能なシグナルが 173.3 ppm に観測された (Figure 4-9a)。この溶液に TBA-SiW11 (アセトアミド/TBA-SiW11 = 5:1 mol/mol) を添加して再度 ^1H NMR を測定したところ, 2.06, 7.77 および 8.36 ppm に新たなシグナルが観測された (Figure 4-8b, 黒丸)。同様に, ^{13}C NMR スペクトルにおいても 26.1 と 179.8 ppm に新たなシグナルが観測された (Figure 4-9b, 黒丸)。このような ^1H と ^{13}C NMR における低磁場シフトが観測されたのはアセトアミドのカルボニル酸素が TBA-SiW11 のルイス酸点に配位したためであると推察される。また, ^1H NMR スペクトルにおいて TBA-SiW11 に配位したアセトアミドの NH プロトンのシグナルの半値幅は元のアセトアミドのシグナルの半値幅と比べて非常に小さくなった。このことから, アセトアミドの NH プロトンと TBA-SiW11 のオキソ基との水素結合によりアセトアミドがより強固な配位形式をとって TBA-SiW11 と相互作用している可能性が示唆された。一方, このような ^1H と ^{13}C NMR における低磁場シフトは欠損が存在しない POM である $\text{TBA}_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ を用いた場合には観測されなかった (Figure 4-10)。以上の結果から, アセトアミドが TBA-SiW11 の欠損部位に存在するルイス酸・塩基点に配位していることが推察された。

TBA-SiW11 とアセトアミドのアセトニトリル- d_3 溶液 (アセトアミド/TBA-SiW11 = 5:1 mol/mol) を 80°C で 1 時間静置したところ, アセトニトリルの生成とともに 2.09 (CH_3 プロトン) と 11.75 ppm (NH プロトン) にイミデート種に帰属可能と考えられるシグナルを観測した (Scheme 4-11)。溶液中においてアセトアミドとアセトニトリル- d_3 との水転位反応が進行したと考えられる。

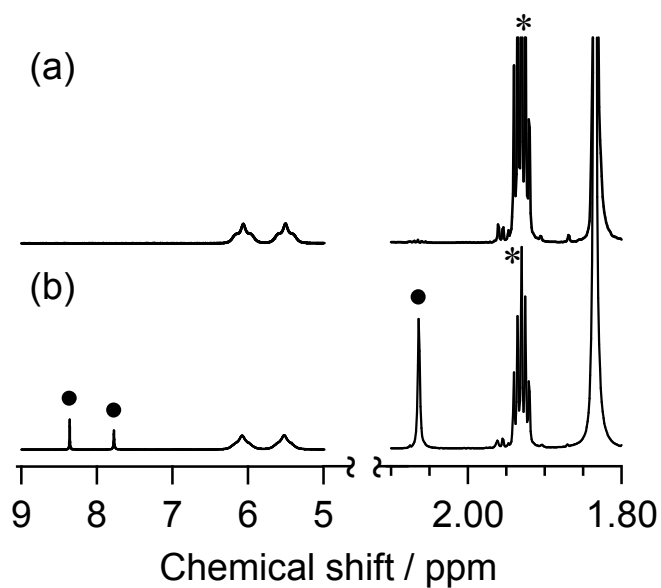


Figure 4-8. ^1H NMR spectra of CD_3CN solutions containing (a) acetamide (62.5 mM) and (b) acetamide (62.5 mM) and TBA-SiW11 (12.5 mM) measured at 25°C. The asterisks indicate the signals of acetonitrile.

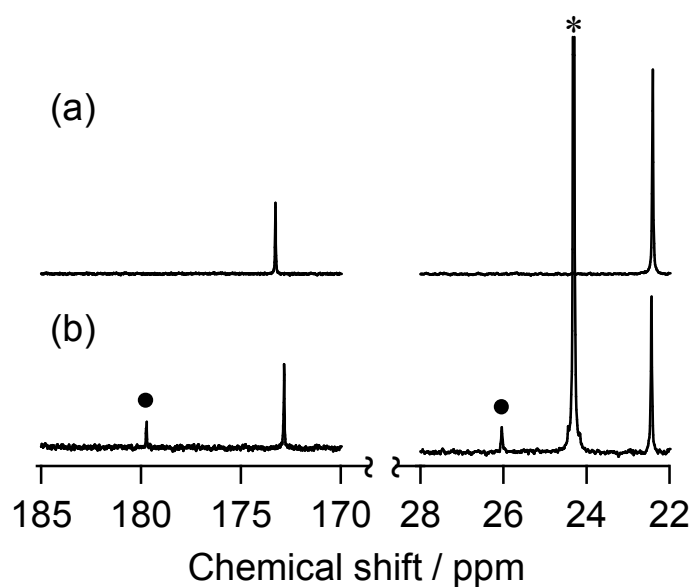


Figure 4-9. ^{13}C NMR spectra of CD_3CN solutions containing (a) acetamide (625 mM) and (b) acetamide (62.5 mM) and TBA-SiW11 (12.5 mM) measured at 25°C. The asterisks indicate the signal of TBA.

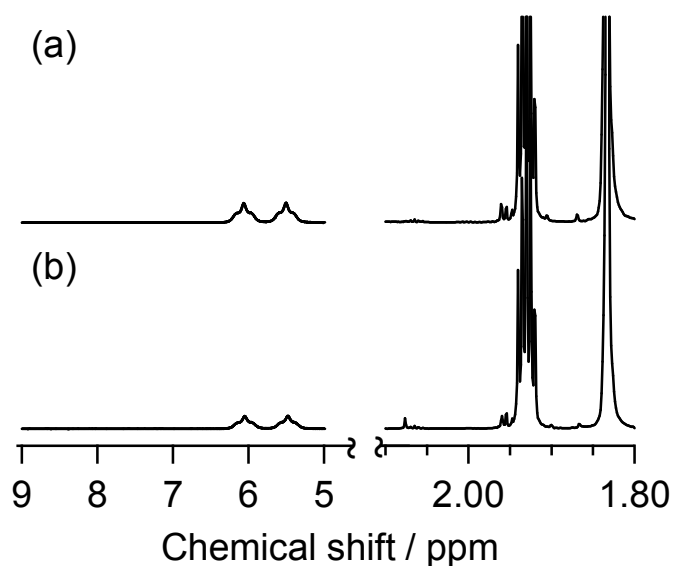


Figure 4-10 ^1H NMR spectra of CD_3CN solutions containing acetamide (31.3 mM) and (b) acetamide (31.3 mM) and $\text{TBA}_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ (6.25 mM) measured at 25°C . In this case, the downfield shifts of the signals of acetamide were not observed, suggesting that acetamide can not coordinate to $\text{TBA}_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$.

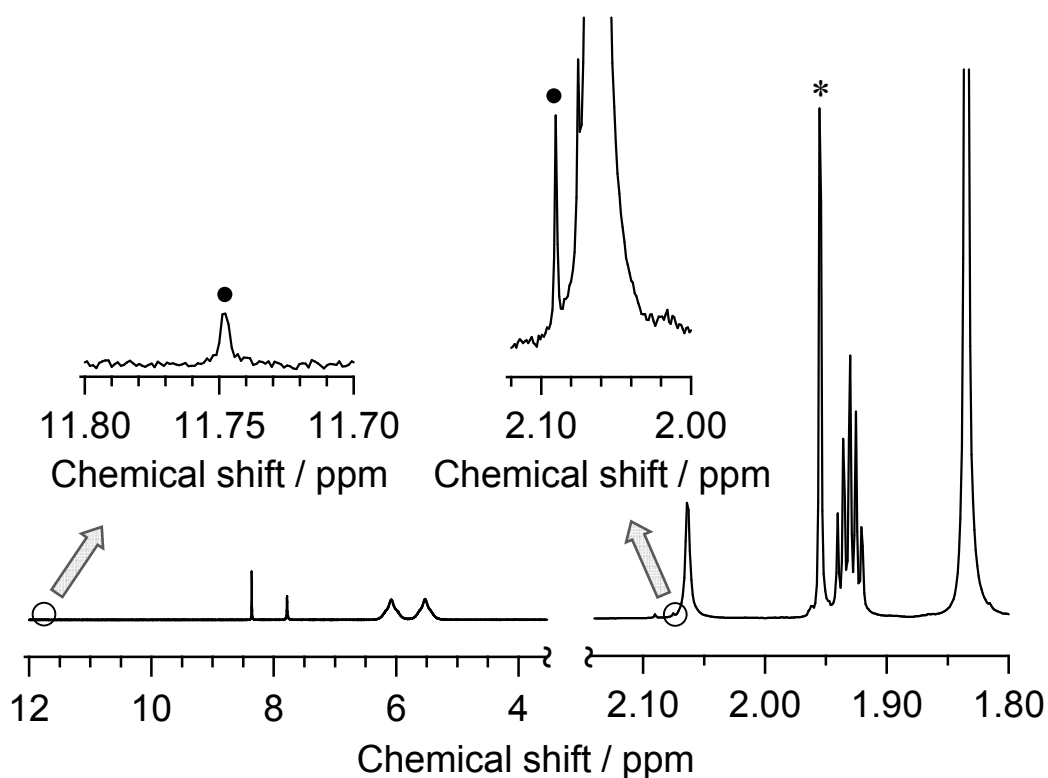


Figure 4-11. ^1H NMR spectra of a CD_3CN solution containing acetamide (62.5 mM) and TBA-SiW_{11} (12.5 mM) after heating at 80°C (the spectrum was measured at 25°C). The asterisks indicate the signal of acetonitrile.

一欠損シリコタングステートのプロトン化サイト

元素分析により, TBA-SiW11 はアニオン当たり 4 個のプロトンを有していることが明らかとなっている。アセトニトリル- d_3 溶液中において TBA-SiW11 の ^1H NMR を測定したところ, 4.9 ppm にブロードなシグナルが TBA-SiW11 に対して 3.7 の積分強度比で観測された (Figure 4-12a, 黒丸)。加えて, 7.77 と 8.36 ppm に TBA-SiW11 に配位したアセトアミドの NH プロトンに帰属可能なシグナルが観測された。TBA-SiW11 に配位したアセトアミドの CH_3 プロトンに帰属可能な 2.06 ppm のシグナルが観測されなかったことから, 溶媒のアセトニトリル- d_3 の水和反応によりアセトアミド- d_3 が生成したと推定される。この溶液を室温で 8 時間静置したところ, 4.9 ppm のシグナルはほぼ消失し, TBA-SiW11 に対して 2.3 当量のアセトアミド- d_3 が生成した (Figure 4-12b)。TBA-SiW11 が有する 4 個のプロトンがアセトニトリルの水和反応により消費されたことから, 欠損部位の酸素原子がプロトン化されアクア配位子となっている可能性が示唆された。

TBA-SiW11 の有機溶媒中における挙動を CSI-MS により分析した。TBA-SiW11 のアセトン溶媒中における CSI-MS スペクトルでは $[\text{TBA}_6(\text{H}_4\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})]^{2+}$ と $[\text{TBA}_5(\text{H}_4\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})]^+$ に帰属可能なシグナルが観測された (Figure 4-5a)。一方, アセトニトリル溶媒中における CSI-MS スペクトルでは TBA-SiW11 のアクア配位子がアセトニトリルに置き換わった種であると推定される $[\text{TBA}_6(\text{H}_2\text{SiW}_{11}\text{O}_{38})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ と $[\text{TBA}_5(\text{H}_2\text{SiW}_{11}\text{O}_{38})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ に帰属可能なシグナルが観測された (Figure 4-13)。これまでの研究から, γ -Keggin 型二欠損シリコタングステート ($[\gamma\text{-H}_4\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{2-}$) のアルキルアンモニウム塩がその欠損部位に 2 個のアクア配位子を有することが単結晶 X 線構造解析により明らかとなっている^[57,58]。これら 2 個のアクア配位子は DMSO などの極性溶媒と容易に交換可能なことが NMR と CSI-MS 分析により示唆されている^[56]。これらの結果から類推して, TBA-SiW11 がその欠損部位に (最低でも 1 個の) アクア配位子を有していると結論づけた。

TBA-SiW11 のプロトン化サイトを DFT 計算により推定した (Figure 4-14)。TBA-SiW11 の欠損部位に 2 個のアクア配位子があると仮定して 4 種類の初期構造に対して構造最適化を行ったところ, 対角に存在する酸素原子がプロトン化された構造 (**A**) が最も安定であることが明らかとなった。この構造ではアクア配位子の水素原子と隣のおキソ基が水素結合可能な距離 (1.55–1.78 Å) にあり, 欠損部位における水素結合相互作用により構造が安定化されていることが示唆された。 γ -Keggin 型二欠損シリコタングステート ($[\gamma\text{-H}_4\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{2-}$) のアルキルアンモニウム塩においても欠損部位に存在するアクア配位子の水素原子と隣のおキソ種酸素原子間での水素結合の存在が明らかとなっており^[57,58], DFT 計算により最適化された TBA-SiW11 の初期構造の妥当性が示唆された。

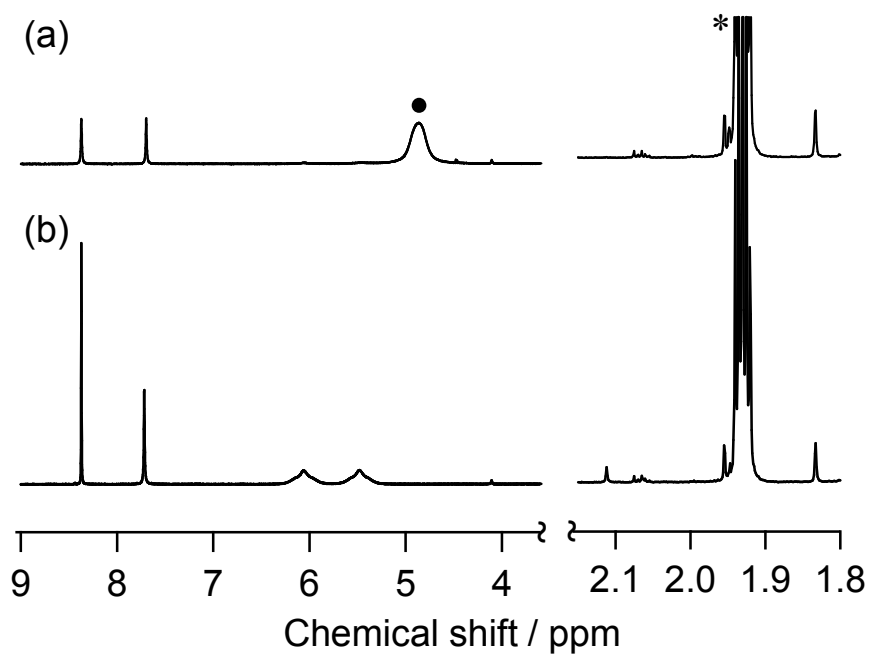


Figure 4-12. ^1H NMR spectra of a CD_3CN solution containing TBA-SiW11 (12.5 mM) at (a) 0 h and (b) 8 h. The asterisks indicate the signals of acetonitrile.

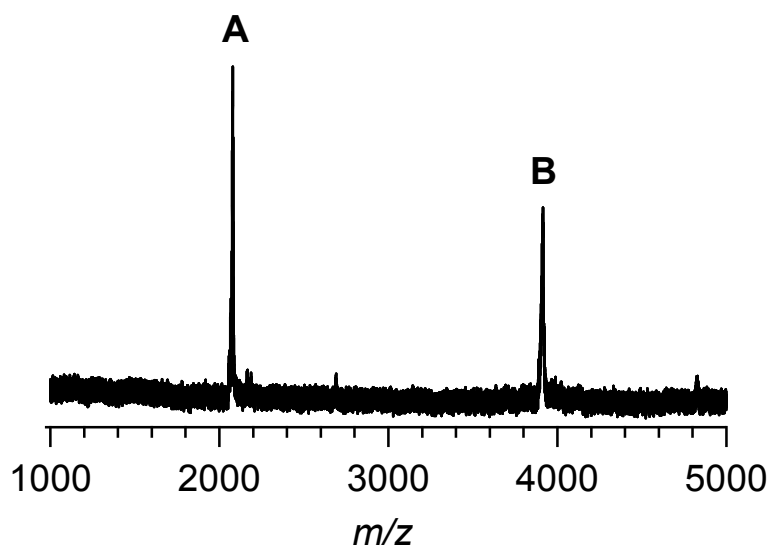


Figure 4-13. Positive-ion CSI-MS spectrum of TBA-SiW11 in acetonitrile. The signal sets **A** and **B** are assignable to $[\text{TBA}_6(\text{H}_2\text{SiW}_{11}\text{O}_{38})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ and $[\text{TBA}_5(\text{H}_2\text{SiW}_{11}\text{O}_{38})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$, respectively.

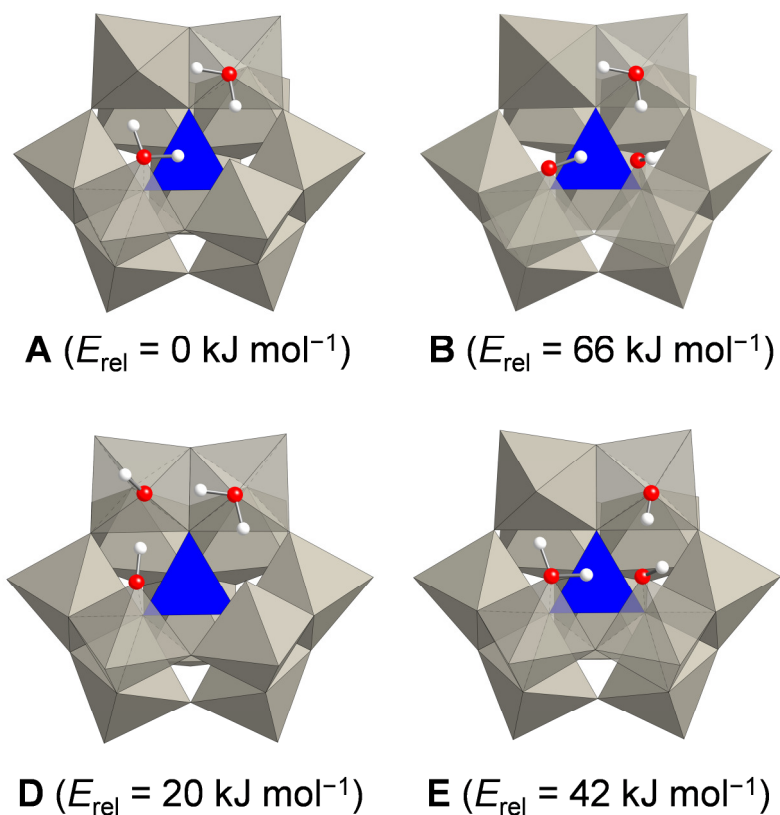


Figure 4-14. Representations for calculated structures of tetraprotonated $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{37}(\text{OH}_2)_2]^{4-}$ (**A–D**) and relative energies with respect to **A**. The $\{\text{WO}_6\}$ and $\{\text{SiO}_4\}$ units are shown with gray octahedra and a blue tetrahedron, respectively. Gray, red, and white balls represent tungsten, oxygen, and hydrogen atoms, respectively.

一欠損シリコタングステートと第一級アミドとの複合体の構造最適化

DFT 計算により最適化した TBA-SiW11 の構造をもとに第一級アミドの配位構造の最適化を行った。モデル基質にはアセトアミドを用いた。TBA-SiW11 のアクア配位子とアセトアミドとの配位子交換によりアミド-TBA-SiW11 複合体が形成すると仮定して 6 種類の初期構造について構造最適化を行った (Figure 4-15)。第一級アミドのカルボニル酸素と NH プロトンがそれぞれ欠損部位のタングステン原子とオキソ基と水素結合可能なことが明らかとなった。NH プロトンはLewis酸点として機能しているタングステン原子に配位した酸素原子よりも隣の欠損部位のタングステン原子に配位した酸素原子に配位するほうがエネルギー的に有利であった (**A–D** vs. **E, F**)。複合体 **A–F** についてその水素結合距離を比較したところ、単核タングステンオキソ種 ($\text{C}=\text{O}\cdots\text{W}$ 距離: 2.16–2.17 Å, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{W}$ 距離: 1.89–1.94 Å) よりも複核タングステンオキソ種 ($\text{C}=\text{O}\cdots\text{W}$ 距離: 2.10–2.12 Å, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{W}$ 距離: 1.57–1.66 Å) にアセトアミドが配位するほうが水素

結合相互作用が強いことが明らかとなった。これまでに報告されている触媒系^[47-51]では単核金属オキソ種による第一級アミドの活性化が提唱されており、複核金属オキソ種による効率的な第一級アミドの活性化が TBA-SiW11 が高い触媒活性を示した要員のひとつであると推定された。

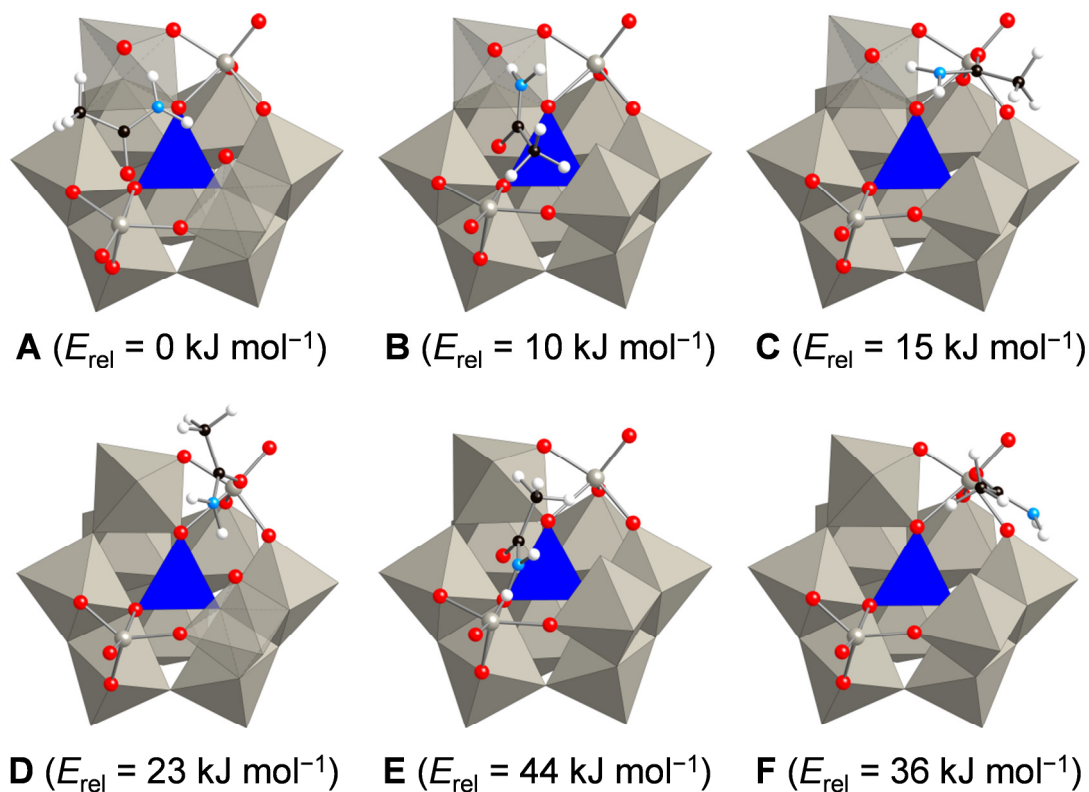
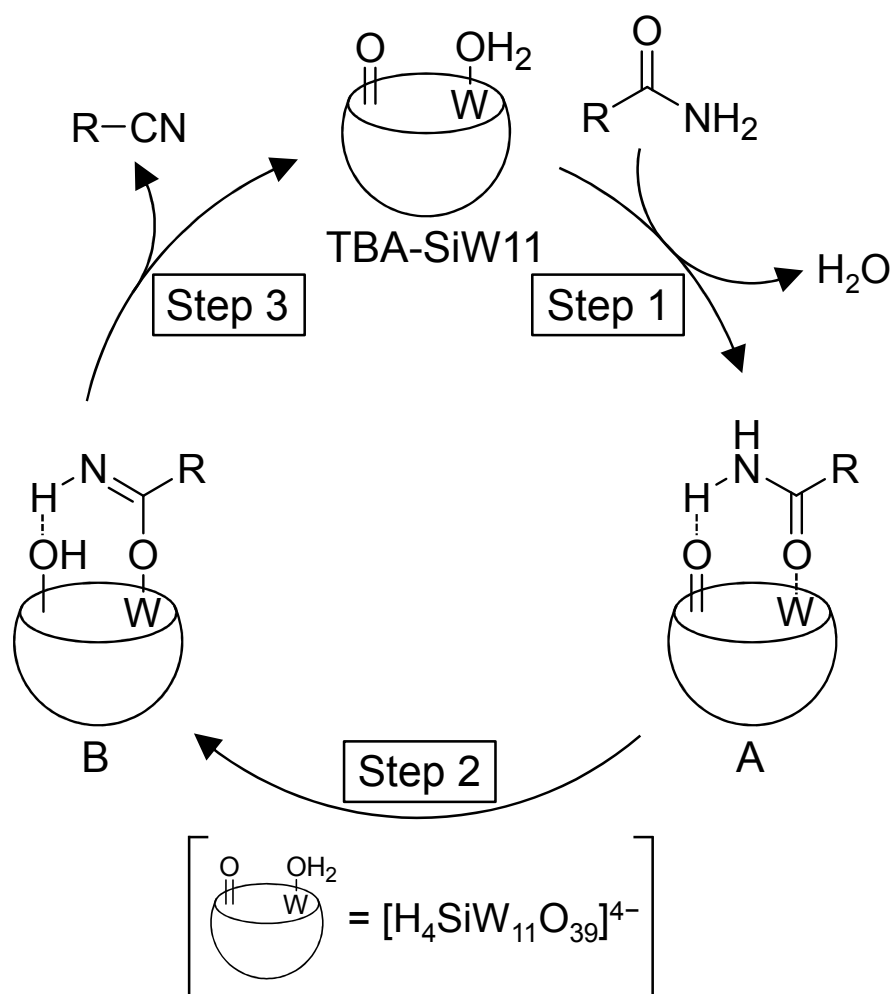


Figure 4-15. Representations for calculated structures of the amide-TBA-SiW11 adduct, $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{37}(\text{MeCONH}_2)]^{4-}$ (species A in Scheme 4-3) and relative energies with respect to **A**. The $\{\text{WO}_6\}$ and $\{\text{SiO}_4\}$ units are shown with gray octahedra and a blue tetrahedron, respectively. Gray, red, light blue, black, and white balls represent tungsten, oxygen, nitrogen, carbon, and hydrogen atoms, respectively.

推定反応機構

これまでの結果から、TBA-SiW11 による第一級アミドの脱水反応が Scheme 4-3 に示す反応機構により進行すると推定した。はじめに、TBA-SiW11 のアクア配位子と第一級アミドとの配位子交換反応が進行しアミド-TBA-SiW11 複合体が形成する (**A**, step 1)。第一級アミドのカルボニル酸素と NH プロトンはそれぞれ TBA-SiW11 の欠損部位に存在するタングステン由来のルイス酸点とオキソ種由来の塩基点に配位する。次に、第一級アミドからオキソ種へのプロトン転移が進行し、対応するイミデート中間体が得られる (**B**, step 2)。最後に、さらなる脱プロトン化によりニトリルが生成すると同時に触媒

が再生することにより触媒サイクルが完結する (step 3)。Step 3 におけるイミデート種の脱プロトン化の際にはヒドロキシ基ではなく、より塩基性の高いオキソ基によりプロトンが引きぬかれた可能性も考えられる (Figure 4-16)。即ち、(i) イミデート種の NH プロトンが欠損部位の他のオキソ基に配位、もしくは (ii) ヒドロキシ基のプロトンが欠損部位のオキソ基への転移し、それに続く脱プロトン化によりニトリルが生成するという機構である。この場合、ヒドロキシ基として存在する 2 個のプロトンは転移によりアクア配位子となり触媒が再生する。



Scheme 4-3. A possible reaction mechanism for the dehydration of primary amides to nitriles. In step 1, the ligand exchange between the aqua ligand on TBA-SiW11 and a primary amide proceeds. In step 2, the proton transfer from the coordinated amide to oxo species on the same metals and/or neighboring oxo species takes place to form the corresponding deprotonated species (e.g., imidate, species B). In step 3, the further deprotonation takes place, giving the corresponding nitrile and TBA-SiW11.

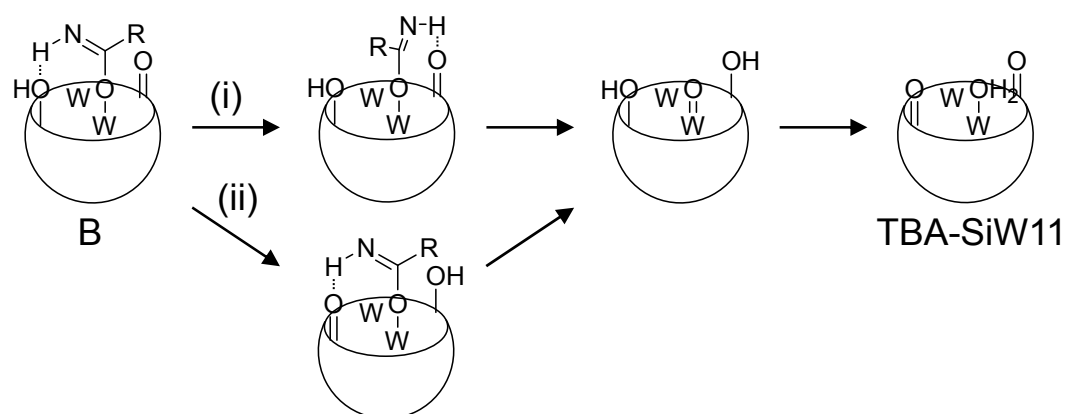


Figure 4-16. Possible reaction pathways for deprotonation of the deprotonated amide-TBA-SiW11 species (e.g., imidate, species B).

4.4 まとめ

第四章では同一分子内にルイス酸点とルイス塩基点とを併せ持つ欠損型 POM を酸・塩基両機能触媒とした第一級アミドの脱水反応を行った。一欠損 α -Keggin 型シリコタングステートのテトラブチルアンモニウム塩 (TBA-SiW11) を触媒とすることで様々な第一級アミドの脱水反応が効率的に進行することを明らかにした。TBA-SiW11 は不均一系触媒として機能し、その活性を維持したまま最低でも 3 回の再使用が可能であった。また、既報の触媒と比較して最大の TON と TOF を達成した。加えて、第一級アミドが TBA-SiW11 のルイス酸・塩基点に配位することにより活性化されていることが示唆された。

4.5 参考文献

- [1] A.J. Fatiadi in *Preparation and Synthetic Applications of Cyano Compounds* (Eds.: S. Patai, Z. Rappaport), Wiley, New York, **1983**.
- [2] J.S. Miller, J.L. Manson, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 563.
- [3] P. Magnus, D.A. Scott, M.R. Fielding, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4127.
- [4] B. Lücke, K.V. Narayana, A. Martin, K. Jähnisch, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1407.
- [5] C.P. Kumar, K.R. Reddy, V.V. Rao, K.V.R. Chary, *Green. Chem.* **2002**, *4*, 513.
- [6] F. Cavani, F. Parrinello, F. Trifirò, *J. Mol. Catal.* **1987**, *43*, 117.
- [7] K.V.R. Chary, C.P. Kumar, D. Naresh, T. Bhaskar, *J. Mol. Catal. A* **2006**, *243*, 149.
- [8] E. Rombi, I. Ferino, R. Monaci, C. Picciau, V. Solinas, R. Buzzoni, *Appl. Catal. A* **2004**, *266*, 73.
- [9] A. Martin, B. Lücke, *Catal. Today* **2000**, *57*, 61.
- [10] A. Martin, V.N. Kalevaru, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1504.
- [11] T. Oishi, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6286.
- [12] T. Oishi, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Top. Catal.* **2010**, *53*, 479.
- [13] T. Ishida, H. Watanabe, T. Takei, A. Hamasaki, M. Tokunaga, M. Haruta, *Appl. Catal. A* **2012**, *425–426*, 85.
- [14] M.T. Schümperli, C. Hammond, I. Hermans, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1108.
- [15] K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1480.
- [16] S.E. Diamond, F.J. Mares, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *142*, C55.
- [17] K. Mori, K. Yamaguchi, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Chem. Commun.* **2001**, 461.
- [18] Y. Zhang, K. Xu, X. Chen, T. Hu, Y. Yu, J. Zhang, J. Huang, *Catal. Commun.* **2010**, *11*, 951.
- [19] J.S.M. Samec, A.H. Éll, J.-E. Bäckvall, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2327.
- [20] K.-N.T. Tseng, A.M. Rizzi, N.K. Szymczak, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16352.
- [21] P. Yan, P. Batamack, G.K.S. Prakash, G.A. Olah, *Catal. Lett.* **2005**, *101*, 141.
- [22] D.C. Barman, A.J. Thakur, D. Prajapati, J.S. Sandhu, *Chem. Lett.* **2000**, *29*, 1196.
- [23] N. Iranpoor, B. Zeynizadeh, *Synth. Commun.* **1999**, *29*, 2747.
- [24] O. Attanasi, P. Palma, F. Serra-Zanetti, *Synthesis* **1983**, 741.
- [25] K. Yamaguchi, H. Fujiwara, Y. Ogasawara, M. Kotani, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3922.
- [26] E. Choi, C. Lee, Y. Na, S. Chang, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2369.
- [27] H.M.S. Kumar, P.K. Mohanty, M.S. Kumar, J.S. Yadav, *Synth. Commun.* **1997**, *27*, 1327.
- [28] B. Movassagh, S. Shokri, *Synth. Commun.* **2005**, *35*, 887.
- [29] Y.-T. Li, B.-S. Liao, H.-P. Chen, S.-T. Liu, *Synthesis* **2011**, 2639.

- [30] H.M. Meshram, *Synthesis* **1992**, 943.
- [31] S. Patai in *The Chemistry of Functional Groups: Amides* (Ed.: J. Zabicky), Wiley, New York, **1970**.
- [32] R.E. Kent, S.M. McElvain, *Org. Synth.* **1945**, 25, 61.
- [33] D.T. Mowry, *Chem. Rev.* **1948**, 42, 189.
- [34] B. Rickborn, F.R. Jensen, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 4608.
- [35] W. Lehnert, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 12, 1501.
- [36] S.E. Ellzey, C.H. Mack, W.J. Connick, Jr. *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 846.
- [37] O. Sugimoto, M. Mori, K. Moriya, K. Tanji, *Helvetica Chimica Acta* **2001**, 84, 1112.
- [38] F. Campagna, A. Carotti, G. Casini, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 18, 1813.
- [39] Y. Watanabe, F. Okuda, Y. Tsuji, *J. Mol. Catal.* **1990**, 58, 87.
- [40] M.-P. Heck, A. Wagner, C. Mioskowski, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 6486.
- [41] S.I. Maffioli, E. Marzorati, A. Marazzi, *Org. Lett.* **2005**, 7, 5237.
- [42] A.V. Narsaiah, K. Nagaiah, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 1271.
- [43] S. Zhou, K. Junge, D. Addis, S. Das, M. Beller, *Org. Lett.* **2009**, 11, 2461.
- [44] S. Zhou, D. Addis, S. Das, K. Junge, M. Beller, *Chem. Commun.* **2009**, 4883.
- [45] D. Bézier, G.T. Venkanna, J.-B. Sortais, C. Darcel, *ChemCatChem* **2011**, 3, 1747.
- [46] C. Blankenship, S.E. Cremer, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 371, 19.
- [47] D.S. Bose, B. Jayalakshmi, P.R. Goud, *Synthesis* **1999**, 1724.
- [48] D.S. Bose, B. Jayalakshmi, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 1713.
- [49] K. Ishihara, Y. Furuya, H. Yamamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2983.
- [50] Y. Furuya, K. Ishihara, H. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, 80, 400.
- [51] S. Sueoka, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 8243.
- [52] A. Proust, R. Thouvenot, P. Gouzerh, *Chem. Commun.* **2008**, 1837.
- [53] Y. Kikukawa, K. Suzuki, M. Sugawa, T. Hirano, K. Kamata, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 3686.
- [54] K. Suzuki, M. Sugawa, Y. Kikukawa, K. Kamata, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 6953.
- [55] K. Sugahara, T. Kimura, K. Kamata, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8422.
- [56] K. Sugahara, S. Kuzuya, T. Hirano, K. Kamata, N. Mizuno, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 7932.
- [57] K. Kamata, K. Yonehara, Y. Sumida, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, *Science* **2003**, 300, 964.
- [58] K. Kamata, M. Kotani, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 639.

- [59] A. Tézé, G. Hervé, *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 85.
- [60] E. Radkov, R.H. Beer, *Polyhedron* **1996**, 14, 2139.
- [61] S. Himeno, M. Hashimoto, T. Ueda, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 284, 237.
- [62] Y. Nakagawa, K. Kamata, M. Kotani, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5136.
- [63] A.B. Pangborn, M.A. Giardello, R.H. Grubbs, R.K. Rosen, F.J. Timmers, *Organometallics* **1996**, 15, 1518.
- [64] Gaussian 09, Revision B.01, 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, and D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
- [65] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1372.
- [66] P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270.
- [67] N. Laronze, J. Marrot, G. Hervé, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 5857.
- [68] H. Chiba, A. Wada, T. Ozeki, *Dalton Trans.* **2006**, 1213.
- [69] M.-P. Heck, A. Wagner, C. Mioskowski, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 6486.
- [70] S.I. Maffioli, E. Marzorati, A. Marazzi, *Org. Lett.* **2005**, 7, 5237.

第五章

総括

5. 総括

ポリオキソメタレート (POM) は骨格構造が厳密に規定されたアニオン性の金属酸化物クラスターであり, (i) 構成元素や対カチオンによりその物性を系統的に制御可能である, (ii) 耐熱・耐酸化性に優れる, (iii) 構造を維持したまま可逆的な多電子酸化還元が可能である, (iv) オキソ種由来の塩基性による求核的な基質の活性化や酸 (プロトンやカチオン性中間体) の受容が可能である, (v) 対カチオンにプロトンを有する POM (ヘテロポリ酸, HPA) が高いプロトン伝導性を示すといった特長を有する。本研究では POM の特長の組み合わせによる POM の新たな機能の発現を目的として, POM の酸受容能を基盤とした分子変換反応の開発を行い, 以下の点を明らかにした。

第二章では, POM による可逆的なプロトンの吸放出とポリ原子の酸化還元を利用した水素をプロトンと電子として吸蔵する新しい形式の水素吸蔵材料の開発を目的として, 高いプロトン伝導性を有する HPA と水素分子を水素原子に解離可能な貴金属ナノ粒子との複合体 (metal/HPA) を設計した。Pt/HPA が 35°C, 水素圧 40 kPa という非常に温和な条件で水素を吸蔵可能なことを明らかにした。水素の吸蔵量は HPA の酸化還元電位の序列と一致した。特に, 酸化還元電位が 0 V [vs. NHE] 付近にあるケイタングステン酸 (SiW) と白金ナノ粒子との複合体 (Pt/SiW) は 35°C において可逆的な水素吸蔵・放出特性を示した。水素はすべて SiW のバルク内に吸蔵され, 吸蔵された水素はすべて水素分子として放出可能であった。また, 各種分光測定の結果から, 水素がプロトンと電子として SiW バルク内に吸蔵されていることを明らかにした。速度論解析により, Pt/SiW による水素吸蔵が白金上での水素の解離とそれに続く SiW バルク内へのプロトンと電子の拡散により進行することを明らかにした。

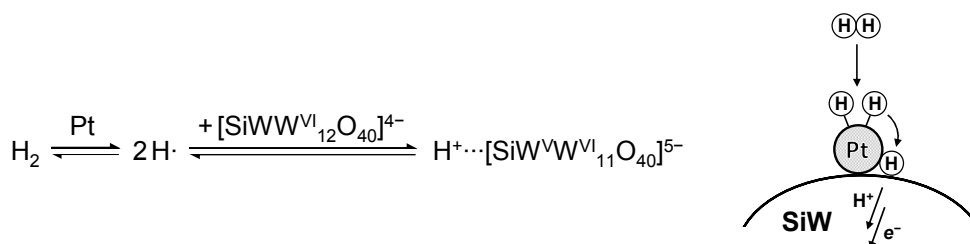


Figure 5-1. Summary of chapter 2.

第三章では, POM の酸受容能を利用した有機合成反応への展開を目指し, POM が受容したケイ素求電子種を利用したシリル化とヒドロシリル化反応の開発をおこなった。POM のオキソ種由来の塩基性によるヒドロシランの求核的な活性化と生成したケイ素求電子種の受容を期待し, POM 触媒の中でも高い塩基性を示すことが知られている単核タングステート (TBA₂WO₄) を触媒として利用した。モデル反応としてヒドロシランによるインドールの *N*-シリル化を検討したところ, 酢酸ロジウムを触媒として用いることで反応は効率的に進行した。本触媒系は様々なヒドロシランやインドール誘導体に

適用可能であった。反応機構の検討により、単核タングステートによるヒドロシランとインドールの同時活性化により反応が促進されていることを明らかにした。加えて、本触媒は *N*-シリル化反応だけではなく、ケトンやアルデヒド、アルケン、ニトリル、フラン、二酸化炭素などの様々な基質のヒドロシリル化反応にも適用可能であった。二酸化炭素のヒドロシリル化生成物であるギ酸シリルはホルミル基等価体として利用可能であり、求核剤との反応により様々なカルボニル化合物を与えた。また、本触媒系の有するシリル化とヒドロシリル化能を利用することで第一級アミドの脱水反応による第一級アミンのワンポット合成を達成した。

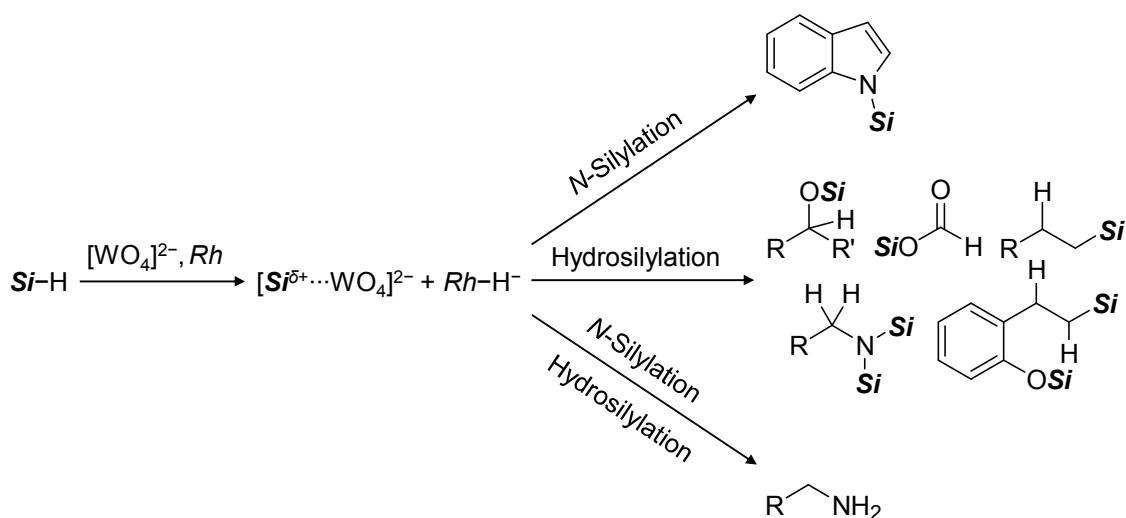


Figure 5-2. Summary of chapter 3 (*Si*-H = hydrosilane, *Rh* = rhodium acetate).

第四章では、POM の酸受容とオキソ種由来の塩基性を利用した触媒系のさらなる高機能化を目的として、同一分子内にルイス塩基点に加えてルイス酸点をも併せもつ欠損型 POM を設計した。一欠損 α -Keggin 型シリコタングステートのテトラブチルアンモニウム塩 (TBA-SiW11) を触媒とすることで様々な第一級アミドの脱水反応が効率的に進行することを明らかにした。TBA-SiW11 は不均一系触媒として機能し、その活性を維持したまま最低でも 3 回の再使用が可能であった。また、既報の触媒と比較して最大の TON と TOF を達成した。加えて、第一級アミドが TBA-SiW11 のルイス酸・塩基点に配位することにより活性化されていることが示唆された。

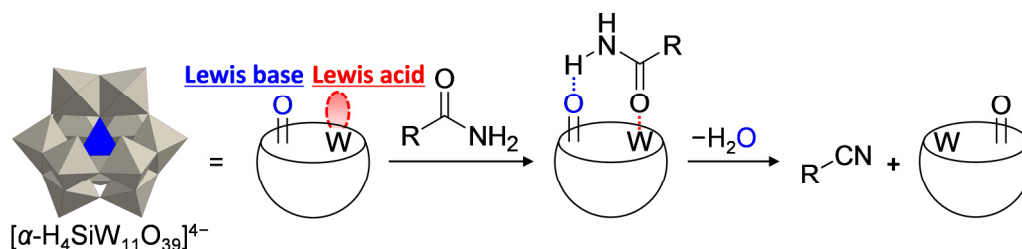


Figure 5-3. Summary of chapter 4.

本研究で明らかにした POM の新しい機能に関する知見を活かして、さらなる高機能デバイスの創製が期待される。例えば、POM のプロトン・電子貯蔵・伝導特性を活かした応用には水素透過膜・膜反応装置への利用がある。SiW を成膜し、その表面に白金ナノ粒子を担持することにより常温で十分な分離性能を示す水素透過膜となると考えられる。この装置は (i) 製膜材料に適切な酸化還元電位を有する POM を利用することと (ii) 膜の透過側に適切な触媒を担持することで膜反応装置としても利用可能であると考えられる (Figure 5-4)。また、metal/HPA は触媒としても利用可能である。実際に、SiW の酸特性と白金ナノ粒子の水素化能を利用することで、Pt/SiW が (i) セルロースからソルビトールへのワンポット合成や (ii) ケトンからアルカンへの脱酸素反応に対する優れた触媒として機能することを明らかにしている (Scheme 5-4)。今後も POM の機能を利用した新たな機能の発現とその応用が期待される。

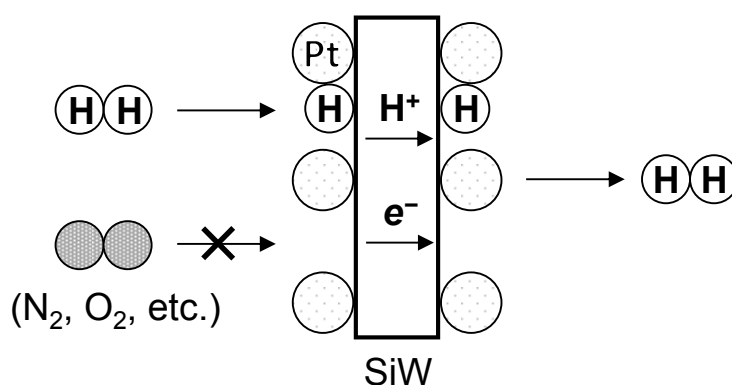
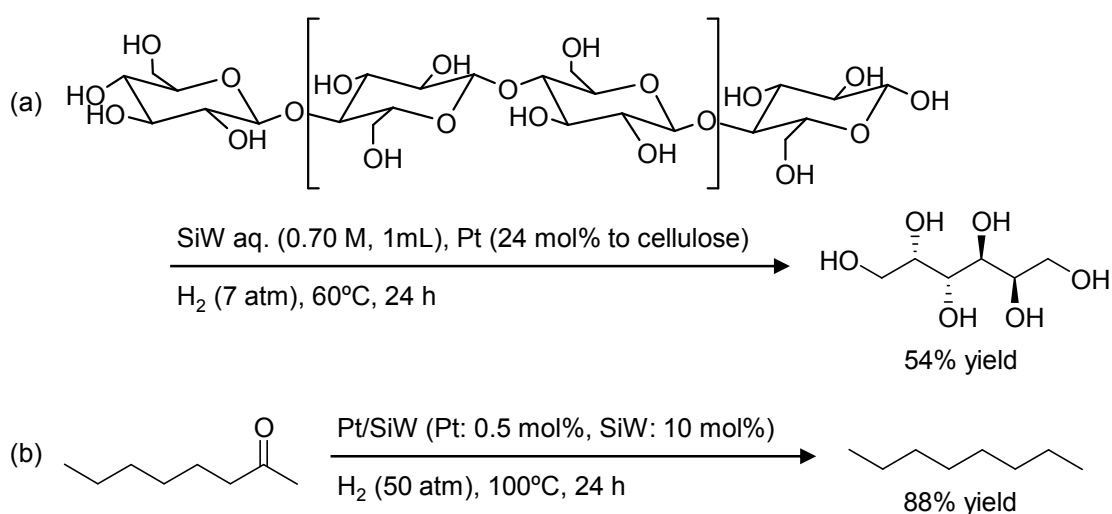


Figure 5-4. Representative scheme of Pt/SiW-based membrane for selective hydrogen permeation.



Scheme 5-4. Composite Pt/SiW-catalyzed (a) direct one-pot synthesis of sorbitol from cellulose and (b) deoxygenation of 2-octanone to octane.

発表状況

原著論文

1. “Heteropoly Acid-Based Materials for Reversible H₂ Storage as Protons and Electrons under Mild Conditions”
S. Itagaki, K. Yamaguchi, N. Mizuno
Chem. Mater. **2011**, *23*, 4102.
2. “Rhodium acetate/base-catalyzed N-silylation of indole derivatives with hydrosilanes”
S. Itagaki, K. Kamata, K. Yamaguchi, N. Mizuno
Chem. Commun. **2012**, *48*, 9269.
3. “Catalytic synthesis of silyl formates with 1 atm of CO₂ and their utilization for synthesis of formyl compounds and formic acid”
S. Itagaki, K. Yamaguchi, N. Mizuno
J. Mol. Catal. A, **2013**, *366*, 347.
4. “A Monovacant Lacunary Silicotungstate as an Efficient Heterogeneous Catalyst for Dehydration of Primary Amides to Nitriles”
S. Itagaki, K. Kamata, K. Yamaguchi, N. Mizuno
ChemCatChem, **2013**, *5*, 1725.
5. “Hydrosilylation of Various Multiple Bonds by a Simple Combined Catalyst of a Tungstate Monomer and Rhodium Acetate”
S. Itagaki, H. Sunaba, K. Kamata, K. Yamaguchi, N. Mizuno
Chem. Lett. **2013**, *42*, 980.

関連論文

1. “Saccharification of Natural Lignocellulose and Polysaccharides by Highly Negatively Charged Heteropoly Acids in the Concentrated Aqueous Solution”
Y. Ogasawara, S. Itagaki, K. Yamaguchi, N. Mizuno
ChemSusChem, **2011**, *4*, 519.

謝辭

本論文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で行った研究をまとめたものです。本論文を作成するにあたり、お世話になった方々に深く感謝いたします。

水野教授には本研究を進めるにあたり、コロキウムやディスカッションの場で多くのご助言やご指導を頂きました。また、お忙しい中、研究内容についてのみならず、これからの研究者としてのあるべき姿勢や考え方について直接ご教授頂きました、今後の人生においても、先生に頂いた言葉の数々を真摯に受け止め、精進したいと思います。

本論文の副査をして頂いた藤田教授、瀬川教授、山下准教授、山口准教授には鋭いご指摘とご助言を頂きました。先生方の貴重なご助言により自分の研究を見つめなおし、より深い考察を行うことができました。また、山口准教授には、本論文を作成するにあたり、直接指導して頂き大変お世話になりました。普段のディスカッションの際には、その都度的確かつ明瞭なアドバイスと指針を与えて頂きました。ここまで研究をすすめられたのも山口准教授のおかげです。ありがとうございました。

上原助教にはNMRやX線回折の測定法を教えて頂きました。忙しい時も嫌な顔ひとつせず、やさしく接して頂き感謝しております。鈴木助教には実験中のトラブルから研究の方針に関することまで色々と相談にのって頂きました。ありがとうございました。

秘書の梅津さんには研究室生活を円滑に送れるように支えて頂きました。おかげで安心して実験に打ち込むことが出来ました。

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。現東京工業大学大学院応用セラミックス研究所鎌田准教授には、ポリオキシメタレートの構造解析や触媒作用について度々ディスカッションをさせて頂きました。鎌田准教授の鋭いご指摘により研究を円滑に進めることが出来ました。ありがとうございました。現東北大学大学院工学系研究科中川准教授には修士課程の2ヶ月間直接ご指導頂きました。非常に短い期間でしたが、装置の使い方から資料の作成法まで研究室生活の基礎を徹底的に教えて頂きました。深謝いたします。現東京大学大学院総合文化研究科内田准教授には、ポリ酸の基礎から吸着の速度論解析、ガラス細工に至るまで様々なことを教えていただきました。ありがとうございました。

水野研究室の諸先輩、同輩、後輩の皆様にもお世話になりました。小笠原研究員にはヘテロポリ酸によるバイオマス変換反応の研究について直接ご指導して頂きました。また、後輩の砂場氏には共同研究者として本研究に多大な貢献を頂きました。

最後になりましたが、9年間の大学生活を支えて頂き、暖かく見守って頂いた家族に心からの感謝の意を述べ、ここに謝辞とさせていただきます。

板垣 真太郎