

論文の内容の要旨

論文題目 ポリオキソ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

氏名 板垣 真太郎

1. 緒言

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る。POMは、(i) 構成元素や対カチオンによりその物性 (例えば、酸化還元特性や酸・塩基特性、溶解性など) 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といった特長を有する。また、ポリアニオンは種々のカチオンと塩を形成し、一般的な無機塩にはない特徴的な挙動を示す。例えば、対カチオンとしてプロトンをもつ POM (ヘテロポリ酸 = HPA) は、(iv) その還元体が安定に存在し、(v) 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。さらに、POMはその表面が酸素原子 (M=OやM-O-M種) により覆われており、(vi) オキソ基由来の塩基性による求核的な基質の活性化や (vii) カチオン性中間体の受容が可能である。本研究では、上記 (i) - (vii) の POM の特長、特に酸受容能を利用した分子変換反応の開発を目的とした。具体的には、**(1)** POMの可逆的なプロトン吸放出能とポリ原子の酸化還元を利用した新しいコンセプトの水素吸蔵法の提案、**(2)** ポリアニオンにより受容されたケイ素求電子種を利用した高効率シリル化とヒドロシリル化反応の開発、**(3)** 欠損型 POM が有する特異的なプロトン受容能を利用した第一級アミドの脱水反応の開発を行った。

2. 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

第2章では、新しい水素吸蔵法として水素をプロトンと電子として吸蔵する方法に着目した。水素をプロトンと電子として吸蔵する方法は既存の吸蔵法と比較して、プロトンと吸蔵材料 (ポリアニオン) とのクーロン相互作用により水素の吸蔵に過酷な条件を必要としない、水素原子やヒドリドと比較してプロトンのイオン半径が小さいために高いサイクル特性を有するという利点があると期待される。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・放出可能な複合材料の設計を行った。HPA の **特長 (i, iii, iv, v)** を利用することで HPA バルク内に水素をプロトンと電子として貯蔵することが可能であると考えた。その結果、HPA の表面に水素解離サイトとして貴金属ナノ粒子を担持させた複合体 (metal/HPA) が温和な条件で可逆的に水素の吸蔵・放出が可能で優れた材料となることを見出した。

様々な貴金属ナノ粒子を担持した metal/SiW ($\text{SiW} = \text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) を用いて、その水素吸蔵能を検討した。35°C、水素圧 40 kPa という非常に温和な条件において metal/SiW は速やかに水素を吸蔵した。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 $\text{Au/SiW} < \text{Ru/SiW} <$

Pd/SiW < Rh/SiW < Ir/SiW < 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と概ね一致した。また、SiW のみではまったく水素を吸蔵しなかった。

複合体 Pt/SiW は吸蔵した水素を水分子ではなく、すべて水素分子として放出することが可能であった。TPD-MS より、水素放出量 ($0.46 \pm 0.03 \text{ mol mol}^{-1}$) は Pt/SiW の水素吸蔵量 (0.46 mmol) とよく一致することが明らかとなった。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。Pt/SiW の水素吸蔵・放出サイクルは、性能の低下なしに 6 回繰り返すことが可能であった (Figure 1)。

水素吸蔵・放出サイクル中の Pt/SiW の IR, XRD, UV-Vis 分析より、水素吸蔵・放出前後において SiW の相と格子定数および α -Keggin 構造が完全に保持されていること、水素吸蔵により SiW の 1 電子還元体 ($\text{H}_5\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) が生成することを確認した。以上の結果から、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が明らかとなった。

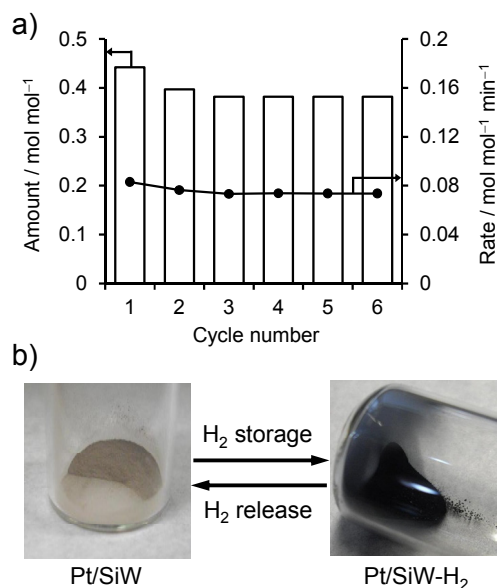


Figure 1. a) Repeated H₂ storage-release performance of Pt/SiW and b) pictures of Pt/SiW and H₂ stored Pt/SiW (Pt/SiW-H₂).

3. 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

N-シリルインドールは様々な天然物や医薬品の中間体となる重要な化合物である。一般的に *N*-シリルインドールの合成には当量の強塩基とクロロシランが用いられており、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、環境調和型の *N*-シリルインドール合成法の開発が切望されている。本研究では、ヒドロシランをシリル化剤としたインドール誘導体の *N*-シリル化反応の開発を行った。ポリアニオンによるケイ素求電子種を受容とインドールの *N*-H 結合の求核的な活性化により反応が効率的に進行すると考えた (**特長 (vi, vii)**)。様々な POM とヒドロシランを活性化可能な金属錯体を組み合わせて反応を検討したところ、単核タングステート (TBA₂WO₄ (TBA = tetra-*n*-butylammonium)) と酢酸ロジウムを触媒としたときに本反応が効率的に進行することを見出した。

TBA₂WO₄ と酢酸ロジウムを触媒とした

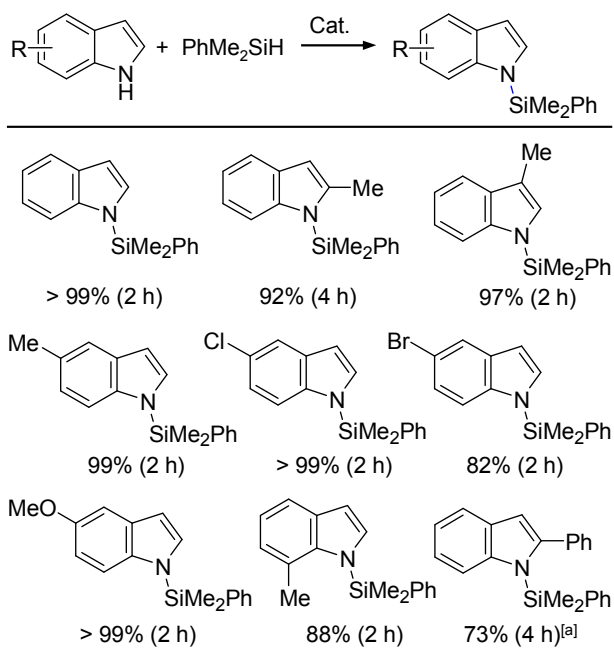


Figure 2. *N*-Silylation of various indoles with dimethylphenylsilane. Reaction conditions: Rh₂(OAc)₄ (1 mol% with respect to indoles), TBA₂WO₄ (2 mol%), indole (0.5 mmol), dimethylphenylsilane (2.5 mmol), acetonitrile (2 mL), Ar (1 atm), 50°C. Yields were based on indoles and determined by GC analysis. [a] Rh₂(OAc)₄ (2 mol%), TBA₂WO₄ (4 mol%).

ジメチルフェニルシランによるインドールの N-シリル化反応では対応する N-シリルインドールが 99%以上の収率で得られた (Figure 2)。他の金属酢酸塩やロジウム錯体を用いた場合にはほとんど反応は進行しなかった。種々の POM を反応に適用したところ、TBA₂WO₄が最も高い活性を示した。反応は TBA₂WO₄と酢酸ロジウムを単独で用いた場合にはまったく進行しなかった。

種々のインドール誘導体を用いて反応を行ったところ、本触媒系は様々な置換インドール類に適用可能であることが明らかとなった (Figure 2)。また、ピロールやカルバゾールも効率的に対応する N-シリル化合物に変換可能であった。

TBA₂WO₄、酢酸ロジウムおよびヒドロシランのアセトニトリル溶液の CSI-MS スペクトルから単核タングステートにより受容されたケイ素求電子種の生成が示唆された。また、¹H NMR スペクトルから単核タングステートによりインドールの N-H 結合が活性化されていることが明らかとなった。以上の結果から、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ることが示唆された。


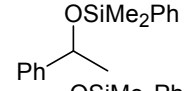

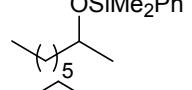

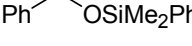

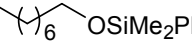
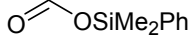

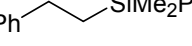

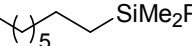

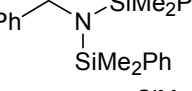

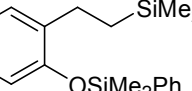
次に、単核タングステートにより受容されたケイ素求電子種を利用したヒドロシリル化反応を検討した (Table 1)。ケトンやアルデヒド、二酸化炭素、アルケン、ニトリルといった様々な基質を用いて反応を行ったところ、反応は効率的に進行し対応するヒドロシリル化生成物を高収率で与えた。興味深いことに、ベンゾフランの反応では対応する O-シリル化アルキルフェノールが選択的に得られた。

4. 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

ニトリルは医薬品、農薬および染料の合成中間体として利用される有用な化合物である。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。一般的に、この反応には五酸化二リンなどの反応性の高い量論脱水剤が必要であり化学量論量の有害な副生成物が生じるといった問題点がある。もし、この反応を量論脱水剤なしで達成できれば、副生成物が水のみでのクリーンなニトリル合成法となる。本研究では、欠損型 POM を触媒とした第一級アミドの脱水反応の開発を目的とした。欠損型 POM の欠損部位のオキソ基由来のルイス塩基点 (**特長 (vi)**) とタングステン由来のルイス酸点により第一級アミドの協奏的な活性化が可能であると考えた。

種々の触媒を用いてベンズアミドの脱水反応を検討した。一欠損シリコタングステート (TBA₄[α-H₄SiW₁₁O₃₉] = TBASiW11) を触媒として反応を行ったところ、反応は効率的に進行し対応するニトリルを 77%の収率で与えた。一方、欠損部位がカリウムイオンにより塞がれてい

Table 1. Hydrosilylation of various substances with dimethylphenylsilane using a combined catalyst of TBA₂WO₄ and Rh₂(OAc)₄.^[a]

Entry	Substrate	Product	Yield [%]
1			96
2			91
3			>99
4			>99
5	CO ₂		63
6			99
7			77
8			88
9			92

[a] Reaction conditions: TBA₂WO₄ (2 mol% with respect to substrate), Rh₂(OAc)₄ (1 mol%), substrate (0.5 mmol), dimethylphenylsilane (1 mmol), acetonitrile (2 mL), 50°C, Ar (1 atm), 2 h. [b] TBA₂WO₄ (0.5 mol% with respect to dimethylphenylsilane), Rh₂(OAc)₄ (0.25 mol%), dimethylphenylsilane (1 mmol), CO₂ (1 atm). [c] Dimethylphenylsilane (2 mmol). [d] 1,4-Dioxane (2 mL).

る $K_8[\alpha\text{-H}_4\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]$ や欠損がない POM である $\text{TBA}_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ を触媒として用いたところ、反応はまったく進行しなかった。以上の結果から、欠損型 POM の欠損部位が本反応の活性点となっている可能性が示唆された。

TBASiW11 は反応溶媒であるトルエンにはほとんど溶解しない。そこで TBASiW11 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、反応途中で TBASiW11 をろ過により取り除いた後にろ液をさらに 130°C で攪拌した。その結果、さらなるベンズニトリルの生成は確認されなかった。加えて、反応終了後の溶液の ICP-AES 分析からタングステンの溶出量は 0.02% 以下であることが明らかとなった。以上の結果から、TBASiW11 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。また、TBASiW11 はろ過により容易に回収が可能であり、回収した触媒は活性を維持したまま少なくとも 3 回の再使用が可能であった。

TBASiW11 を用いて種々の第一級アミドの脱水反応を検討した (Figure 3)。TBASiW11 は様々な第一級アミドに適用可能であり、対応するニトリルを高い収率で与えた。

TBASiW11 が可溶性アセトニトリル- d_3 溶液中において TBASiW11 とアセトアミドとの相互作用を $^1\text{H NMR}$ により検討したところ、アセトアミドが TBASiW11 のルイス酸および塩基点に配位していることが示唆された。また、TBASiW11 の CSI-MS 分析により TBASiW11 が置換活性なアクア配位子を有していることを明らかとした。以上の結果から、TBASiW11 による第一級アミドの脱水反応が Scheme 1 のように進行すると考えた。まず、第一級アミドとアクア配位子との配位子交換により複合体 A が形成する。次にオキソ種のプロトン引き抜きによりイミデート種 B が形成する。最後にさらなるプロトン引き抜きによるニトリルの生成と触媒の再生により触媒サイクルが完結する。

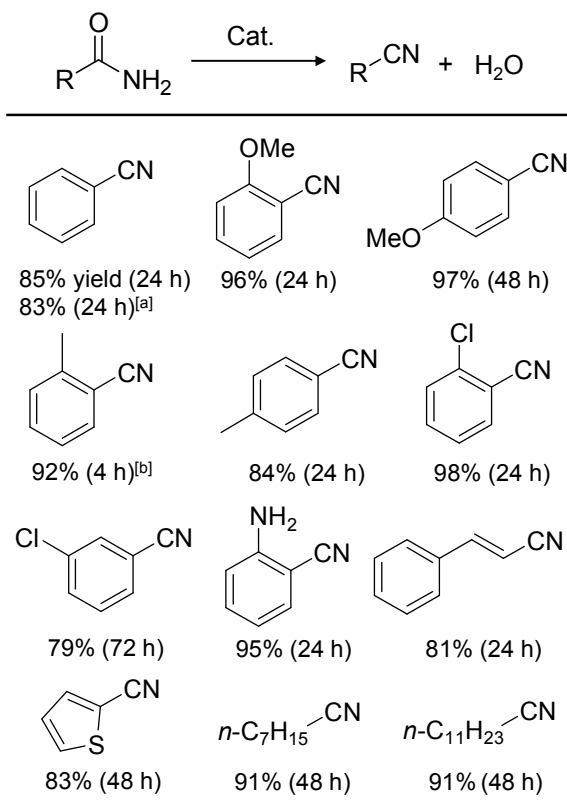
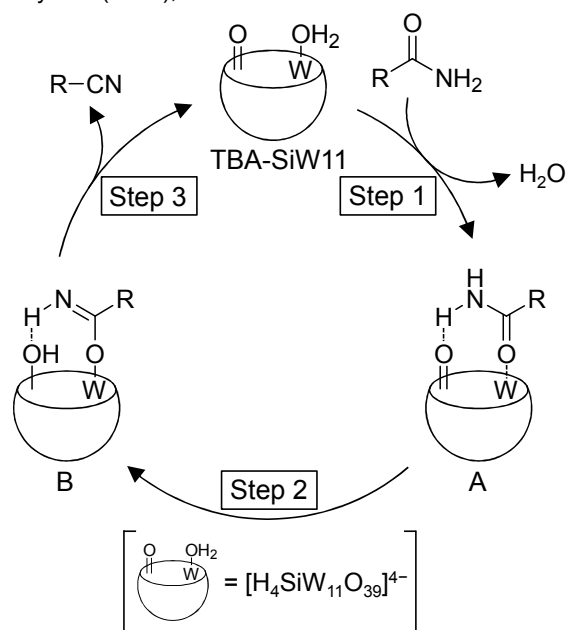


Figure 3. Dehydration of various primary amides catalyzed by TBA-SiW11. Reaction conditions: TBA-SiW11 (2.5 mol%), amide (0.5 mmol), toluene (2 mL), reflux. The reactor was equipped with a basket containing molecular sieves 3A (0.5 g) at the upper. [a] The 3rd reuse. [b] TBA-SiW11 (0.5 mol%), *o*-xylene (2 mL), reflux.



Scheme 1. A possible reaction mechanism for the dehydration of primary amides to nitriles.