

博士論文

タングステート触媒による過酸化水素を
酸化剤とした不均一系エポキシ化反応の開発

2015 年

東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻

野島 晋

目次

第一章 序論	1
1.1 酸化反応におけるグリーンケミストリー	2
1.2 アルケン類のエポキシ化反応	5
1.2.1 エポキシドの重要性と工業的製造法	5
1.2.2 均一系触媒による H ₂ O ₂ を酸化剤としたエポキシ化反応	7
1.2.3 不均一系触媒による H ₂ O ₂ を酸化剤としたエポキシ化反応	16
1.3 ポリオキシメタレート・ペルオキシメタレート	23
1.3.1 ポリオキシメタレート	23
1.3.2 ペルオキシメタレート	24
1.4 本研究の目的	25
1.5 参考文献	26
第二章 欠損型タングステート固体化触媒による形状選択的エポキシ化反応	33
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 触媒合成	38
2.2.4 反応条件	39
2.2.5 吸着実験	40
2.3 結果と考察	41
2.3.1 TBASiW10 の合成	41
2.3.2 溶媒効果・カチオン効果の検討	46
2.3.3 基質及び H ₂ O ₂ 吸着実験	47
2.3.4 酢酸エチルのモビリティー観測	48
2.3.5 不均一触媒作用の確認・再利用実験	52
2.3.6 形状選択性の検討	54
2.4 結論	58
2.5 参考文献	58
第三章 多核タングステート固定化触媒によるエポキシ化反応	60
3.1 緒言	61
3.2 実験	62
3.2.1 試薬	62
3.2.2 分析	62
3.2.3 触媒調製	63
3.2.4 反応条件	64
3.3 結果と考察	66
3.3.1 W/SnO ₂ の調製・調製条件最適化	66
3.3.2 W-Zn/SnO ₂ の調製・調製条件最適化	68
3.3.3 溶媒効果・触媒効果の検討	75

3.3.4	基質適用性の検討	76
3.3.5	不均一触媒作用の確認・再利用実験	82
3.3.6	Raman・IR 分光法による分子構造の検討	85
3.3.7	H ₂ O ₂ 処理	92
3.3.8	イソポリタングステート固定化触媒の検討	93
3.4	結論	94
3.5	参考文献	95
第四章 ペルオキシタングステート固定化触媒によるエポキシ化反応		98
4.1	緒言	99
4.2	実験	100
4.2.1	試薬	100
4.2.2	分析	100
4.2.3	触媒調製	101
4.2.4	反応条件	102
4.3	結果と考察	106
4.3.1	PW4-Zn/SnO ₂ の調製	106
4.3.2	溶媒効果・触媒効果の検討	114
4.3.3	Solid-state ³¹ P NMR による検討	115
4.3.4	Raman による検討	120
4.3.5	不均一触媒作用の確認・再利用実験	123
4.3.6	基質適用性の検討	126
4.4	結論	129
4.5	参考文献	129
第五章 総括		131
発表状況		135
謝辞		

第一章

序論

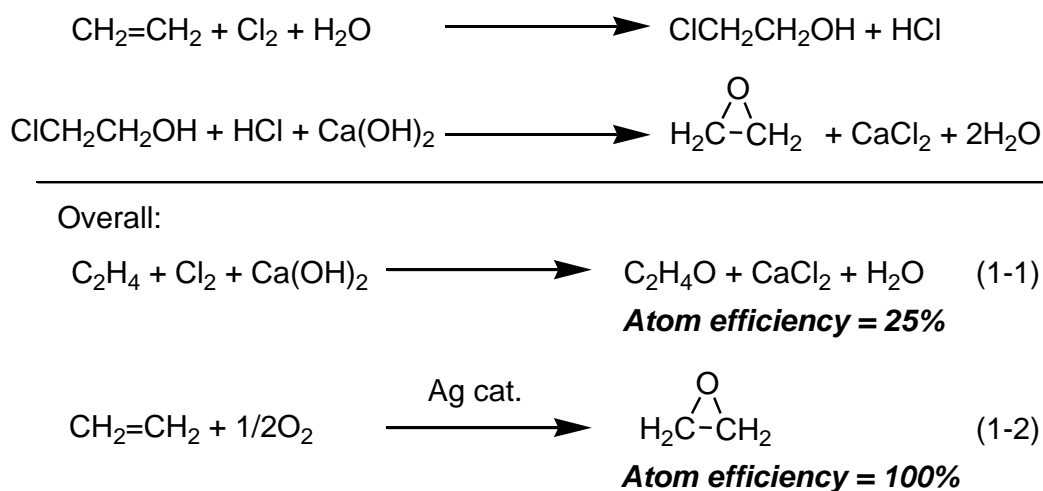
1.1 酸化反応におけるグリーンケミストリー

グリーンケミストリー

現在の高度な文明社会は化学産業のめざましい進歩の賜物であるが、化学物質が引き起こす環境汚染問題、エネルギー・物質の大量消費による資源の枯渇問題が深刻になってきている。このまま大量生産・大量消費型の社会を続けていけば、現在の豊かな生活を維持できなくなる恐れがある。持続的発展の可能な社会の実現には、省資源、省エネルギー、低環境負荷のものづくりが不可欠である。そのような、“環境にやさしいものづくりの化学”がグリーンケミストリーであり、国際的な活動として展開されている。^[1] Table 1-1 に Anastas らが提唱するグリーンケミストリーの 12 原則を示す。^[2] これらの原則に従い、より良い合成・製造プロセスを研究・開発するためには、全体の環境調和性を評価することが重要である。化学プロセスの環境調和性の評価方法として、原子効率と E-ファクターの二つの概念が広く用いられている。

原子効率

原子効率 (= 原子経済) は生成系全分子の分子量に占める目的生成物の分子量の割合である。^[3] 例えば昔用いられていたクロロヒドリン法を用いてエチレンオキシドを合成した場合 (Eq. 1-1) と、現在工業的に用いられている酸素を酸化剤とした手法で合成した場合 (Eq. 1-2) とを比較すると、これ以外の反応は起こらず、反応転化率を 100% とした場合、原子効率はそれぞれ 25%, 100% となる。



Scheme 1-1. クロロヒドリン法と酸素酸化法の原子効率の比較。

Table 1-1. グリーンケミストリーの 12 原則.^[2]

1. 廃棄物は、生成してから処理するのではなく、生成しないようにする。
2. 合成は、使った原料をできるだけ製品の中に取り込むよう設計する。
3. 合成は、人の健康や環境に対して毒性が少ない物質を使い、また、有毒物質が生成しないよう設計する。
4. 化学製品は、その機能・効用を損なわず、毒性を下げるよう設計する。
5. 溶媒、分離剤などの反応補助物質は、できる限り使わないか、もし使っても無害なものを使う。
6. エネルギー消費は、環境や経済への影響を考慮して最小にする。合成は室温、大気圧で行う。
7. 原料物質は、技術的、経済的に実行可能な限り、枯渇性ではなく再生可能なものを使う。
8. 保護基の着脱、一次的修飾など反応分子の不要な修飾は可能な限り避ける。
9. 量論反応よりも選択的な触媒反応がよい。
10. 化学製品は、使用后、環境中に残留せず無害物質に分解するよう設計する。
11. 進んだ計測技術により、プロセスのリアルタイムモニタリングを行い、有害物質の生成を抑制する。
12. 化学物質の排出、爆発、火災などの化学事故の可能性を最小にするよう選択する。

E-ファクター

E-ファクターは化学製品の合成プロセスにおける副生成物と目的生成物の重量比である。E-ファクターが大きいことはその化学合成プロセスにおいて大量の廃棄物が出ることを意味し、環境的負荷が大きい。従って Table 1-2 の下段のファインケミカルズ合成や医薬品合成では、生産量は少ないものの非常に大量の副生成物が生じる。最終製品が省エネルギーで利便性が高くても、その製造過程で多くの有害廃棄物を生成するようでは意味がない。一方で石油精製ではE-ファクターの値は小さいが生産量が多いため、副生成物は無視できない量となる。理想的なE-ファクターの値は0であり、E-ファクターが0に近いプロセスの開発が重要である。

Table 1-2. E-ファクターの比較.^[2,3]

	生産量	副生物/目的生成物
石油精製	$10^6 \sim 10^8$	<0.1
基礎化学品	$10^4 \sim 10^6$	<1~5
ファインケミカル	$10^2 \sim 10^4$	5~50
医・農薬	$10 \sim 10^3$	25~100

酸化剤

酸化反応に用いられる酸化剤は、酸素、過酸化水素 (H_2O_2)、有機過酸化物、過ハロゲン酸塩など多岐にわたる。理想的な酸化剤は分子状酸素であり様々な触媒を用いた酸素酸化はバルクケミカルの合成には大規模に利用されている。 H_2O_2 は高い活性酸素量と副生成物が水のみであることからクリーンな酸化剤と言える。過酢酸、過ホウ酸、ヒドロペルオキシ硫酸カリウムなどは H_2O_2 を原料として合成されるため、これらの酸化剤を用いるよりは、 H_2O_2 を直接用いることができれば、ステップ数が少なくなる点で有利である。オゾンも酸化後は副生成物が酸素のみという利点はあるが、特殊な発生装置及び毒性のために取り扱いが難しい。硝酸は亜酸化窒素をはじめとする窒素酸化物や廃酸の処理に問題がある。過ハロゲン酸塩は活性酸素量が低く、酸化後は塩を副生する。重クロム酸カリウム、過マンガン酸カリウム、四酢酸鉛などの重金属塩の酸化剤は、価格、廃棄物の処理の問題が大きい、ファインケミカルの合成にはまだ多く使用されている。^[1]

Table 1-3. 各種酸化剤の有効酸素量と反応後の副生成物.

酸化剤	有効酸素量 [wt%]	副生成物
O_2	100/50	Nothing/ H_2O
H_2O_2 (100 %として)	47.0	H_2O
N_2O	36.4	N_2
O_3	33.3	O_2
HNO_3 (100 %として)	25.4	NO_x
NaClO	21.6	NaCl
CH_3COOOH	21.1	CH_3COOH
<i>t</i> -BuOOH (100 %として)	17.8	<i>t</i> -BuOH
NaBO_3 (水和水を含む)	16.0	NaH_2BO_3
KHSO_5	10.5	KHSO_4
<i>m</i> -CPBA ^[a]	9.3	<i>m</i> -CBA ^[b]
PhIO	7.3	PhI
NaIO_4	7.2	NaIO_3

[a] *m*-chloroperoxybenzoic acid. [b] *m*-chlorobenzoic acid.

1960年代にエチレンオキシドの製造がクロロヒドリン法からアルミナ担持銀触媒による直接酸化法へと置き換えられた。^[4] しかしながらプロピレンにおいては、アリル位の C-H 結合の脱水素反応が進行しやすい問題を有するため、エチレンオキシドと同様の触媒反応系を用いることは難しい。そのためプロピレンのエポキシ化反応においてはクロロヒドリン法や有機過酸化物を酸化剤とした反応系が用いられており、グリーンケミストリーの観点から H_2O_2 などのクリ

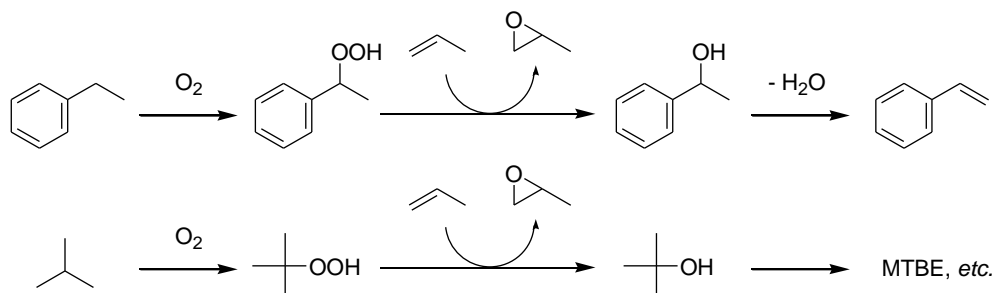
ーな酸化剤を使用した触媒的手法を確立する必要がある。

1.2 アルケン類のエポキシ化反応

1.2.1 エポキシドの重要性と工業的製造法

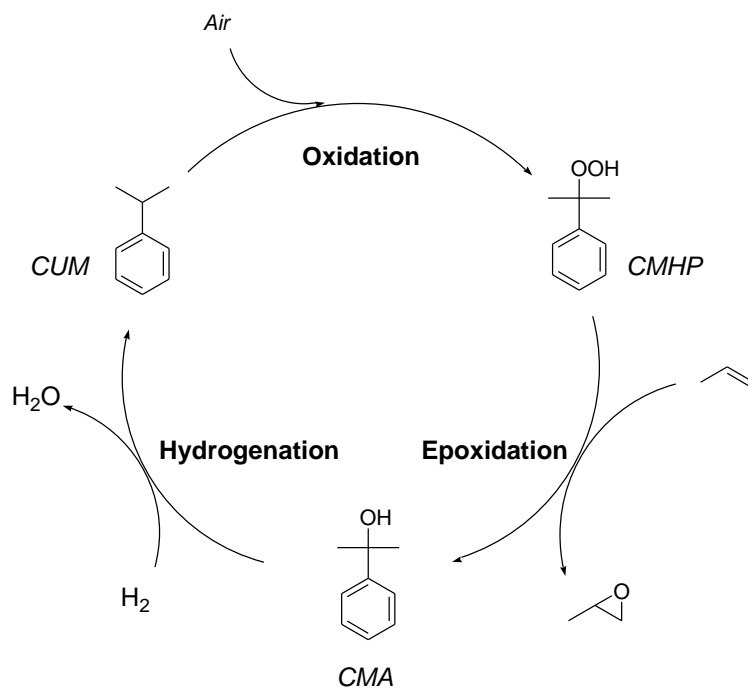
エポキシドは様々な生活必需品、ファインケミカルや薬剤の合成中間体として工業社会における重要な役割を担っている。工業生産のスケールは数百万 t/year のものから数 g/year のものまで多岐に渡る。^[4] エチレンのエポキシ化反応で得られるエチレンオキシドは、世界で 1470 万 t (2002 年) 消費されている主要工業製品である。^[5] 用途は多岐に亘り、様々な化学製品がエチレンオキシドを原料として合成されている他、エチレングリコールとしてポリエステル繊維やフィルム、ペットボトル原料、溶剤、不凍液などとして利用されている。エチレングリコールの世界生産量は 2009 年には 2430 万 t となっている。^[5] また、プロピレンオキシドも世界で 785 万 t (2009 年) 生産されている主要工業製品であり、ポリプロピレングリコールとしてウレタン原料に、またプロピレングリコールとして不飽和ポリエステル原料や、食品添加剤、化粧品などに使用される。^[12] エポキシドはその他、エポキシ樹脂や接着剤に用いられる。

Eq. 1-1 に示したクロロヒドリン法はもともとエチレンオキシドの製造法として使用されていた。1960 年代にエチレンオキシドの製造が担持銀触媒による直接酸化法へと転換され、遊休プラント活用によりプロピレンオキシドの製造法として使用されるようになった。^[4] エチレンオキシドの製造ではもはや経済的でないクロロヒドリン法が、プロピレンオキシドの製造では今なお重要な方法となっている。しかしながら Eq. 1-1 に示したように、クロロヒドリン法は原子効率が低く環境負荷の大きい手法であり、塩素を含む多量の廃液の処理の問題を有している。^[6] ヒドロペルオキシド (有機過酸化物) 法は 1970 年代に Halcon 社と Atlantic Richfield 社により開発された。^[7,8] ラジカル酸化により有機過酸化物の生成と、液相での均一触媒反応によるペルオキシド酸素のプロピレンへの移動により、プロピレンオキシドを合成する方法である。エチルベンゼン法とイソブタン法があり、それぞれエチルベンゼンヒドロペルオキシド、*tert*-ブチルヒドロペルオキシド (TBHP) を有機過酸化物として用いる (Scheme 1-2)。ヒドロペルオキシド法は塩素を使用せず多量の排水処理の必要のない点でクロロヒドリン法と比較して環境負荷は大きく低減している。しかしながら、エチルベンゼン法、イソブタン法ではそれぞれスチレンまたはイソブチレンやメチル-*tert*-ブチルエーテル (MTBE) が併産されこれら併産物の市況の影響を強く受ける問題がある。また設備投資の費用が大きいという問題点も有している。^[6]



Scheme 1-2. エチルベンゼン法及びイソブタン法によるプロピレンオキシド合成.^[6]

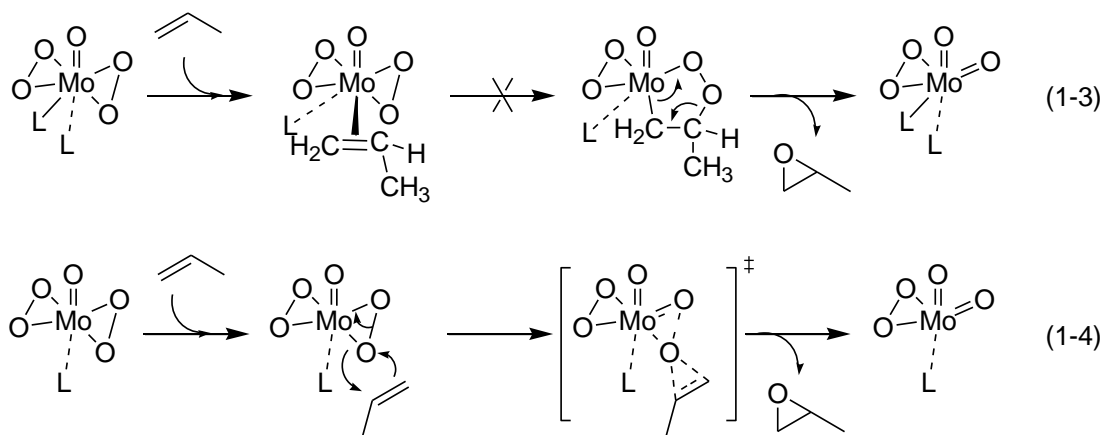
2000年代から工業化された住友化学のクメンを用いたプロセスは、副生する α,α -ジメチルベンジルアルコールを水素化することにより再利用可能という点で新規である (Scheme 1-3).^[9,10] クメンを空気酸化によりクメンヒドロペルオキシドとし、Ti 含有メソポーラスシリカ触媒存在下での反応によりプロピレンオキシドを生成し α,α -ジメチルベンジルアルコールとなる。水素化によりクメンとし、精製工程を経ることによりクメンの再利用が可能なプロセスである。併産物の市況に左右されない点で優れたプロセスであるが、クメンの再生に多段プロセスを必要とする点で改善点が存在する。



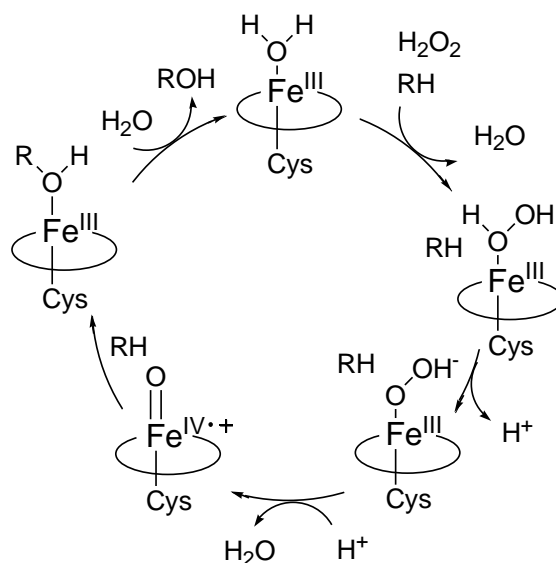
Scheme 1-3. クメン法によるプロピレンオキシド合成.^[10]

1.2.2 均一系触媒による H_2O_2 を酸化剤としたエポキシ化反応

触媒的酸化反応に用いられる有機量論試薬や有機ヒドロペルオキシドには、量論量の副生成物が生じる問題がある。一方で、 H_2O_2 は活性酸素の割合が高く副生成物が水のみであるため、クリーンな酸化剤として注目されている。^[11] H_2O_2 を酸化剤とした酸化反応系では様々な触媒が報告されており、その反応機構の違いから二種類に大きく分類される。 H_2O_2 により付加体 $\text{M}-\text{OOH}$ や $\text{M}-(\eta^2-\text{O}_2)$ を形成し、金属はルイス酸として機能する反応機構は、前周期遷移金属の W , Mo , Ti , Re , V で報告されている。この系では反応中に遷移金属の酸化数の変化はない。活性化からエポキシ化までの機構としては、これまで二つの機構が提唱されており、Mimoun らによるアルケンの金属への配位及び五員環中間体を經由する逐次反応機構 (Eq. 1-3), Sharpless らによる直接挿入機構 (Eq. 1-4), が挙げられる。^[4] 様々な議論がなされてきたが、実験的手法によっては結論は得られていない。近年の DFT 計算により、Eq. 1-3 の Sharpless らの直接挿入機構が支持されている。^[12] 一方、酸化数の変化を伴い高酸化状態の金属オキソ種 $\text{M}=\text{O}$ が形成し反応が進行する反応機構が、後周期遷移金属の Mn , Fe で報告されている。^[4] シトクロム P-450 では高原子価のオキソ種が活性種と推定されおり、活性種の生成には酸化数の変化を伴う。^[13] 分子状酸素に代えて H_2O_2 を用いれば還元剤を必要とせずに反応が進行する (Scheme 1-5).



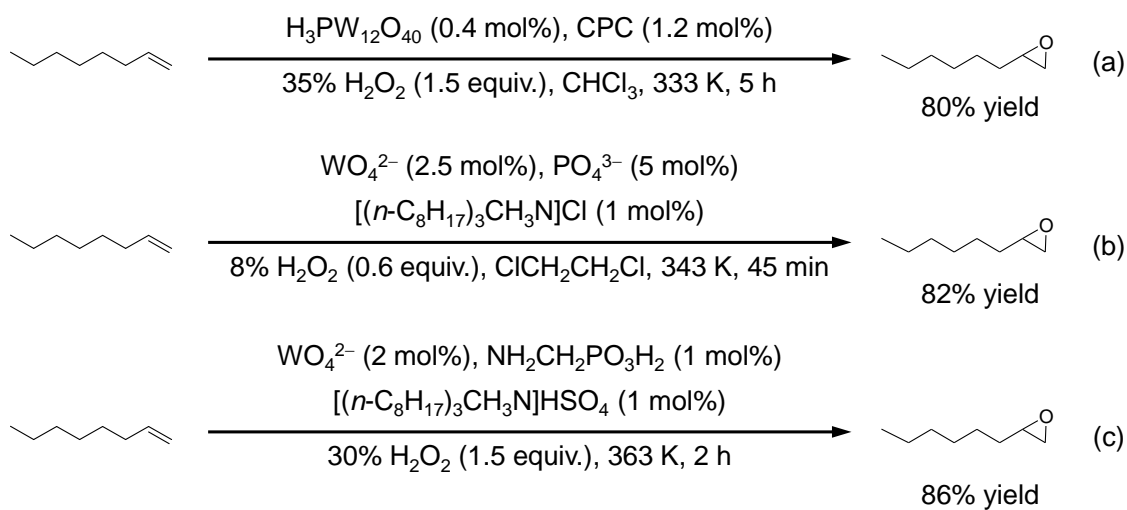
Scheme 1-4. Mo触媒における酸素添加反応の提唱機構. (1-3) Mimoun らによる提唱機構, (1-4) Sharpless らによる提唱機構.^[4]



Scheme 1-5. シトクローム P-450 を触媒とした H_2O_2 酸化反応機構.^[13]

W 触媒による H_2O_2 を酸化剤としたエポキシ化反応

タングステンをベースとしたエポキシ化反応系は、その高い反応活性及び低い H_2O_2 分解能から注目されてきた。Ishii らは $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ が塩化セチルピリジニウム (CPC) を相間移動剤とした二相反応系で、 H_2O_2 を酸化剤とした末端アルケンのエポキシ化反応に高い活性を示すことを報告している (Scheme 1-6(a)).^[14] Venturello らによってリン中心四核ペルオキシタングステート $[\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4]^{3-}$ (PW4, Figure 1-1(a)) が単離され、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{H}_2\text{O}_2$ 反応系と非常によく似た触媒活性を示すことが報告されており (Scheme 1-6(b)), $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{H}_2\text{O}_2$ 反応系においても $[\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4]^{3-}$ が触媒活性種であることが明らかとなった。^[15-17] Noyori らはこれらの二相反応系を改良し、ハロゲン化物及び有機溶媒を用いない基質適用性の高い反応系を報告している (Scheme 1-6(c)).^[18] この反応系ではアミノメチルリン酸と硫酸メチルトリオクチルアンモニウムを添加剤として加えている。Mizuno らは二核ペルオキシタングステート $[\{\text{W}(\text{=O})(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-O})]^{2-}$ (W2, Figure 1-1(b)) が水中で H_2O_2 を酸化剤としたアリルアルコールのエポキシ化反応に高活性を示すことを見出した (Scheme 1-7).^[19] また γ -Keggin 型二欠損シリコデカタングステート $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ をプロトン化した $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ (SiW10, Figure 1-1(c)) のテトラブチルアンモニウム塩が、 H_2O_2 を酸化剤としたアルケンのエポキシ化反応に高い活性・ H_2O_2 利用率を示し、基質に対して等量の H_2O_2 により高収率で対応するエポキシドが得られることを報告している。^[20,21]



Scheme 1-6. 二相反応系での1-オクテンのエポキシ化反応.

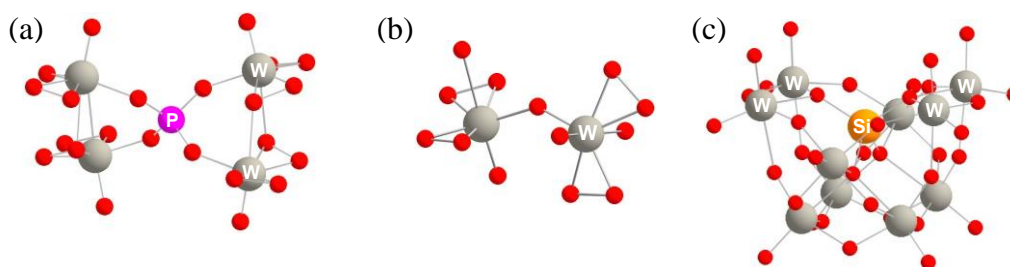
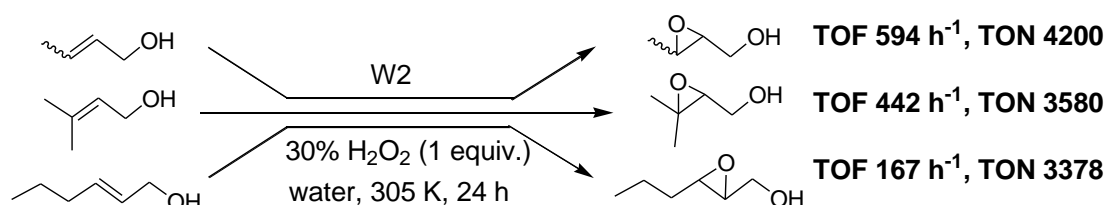
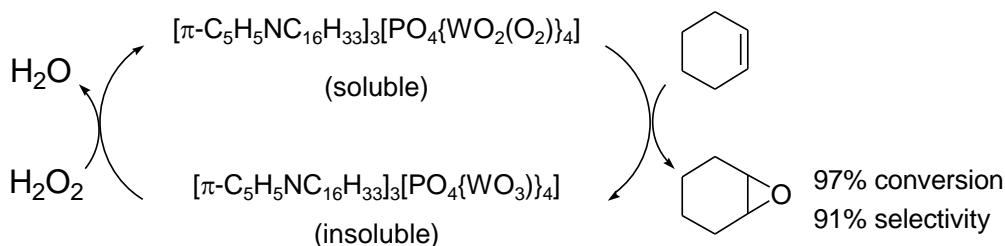


Figure 1-1. (a) PW4, (b) W2, (c) SiW10 のアニオン構造.



Scheme 1-7. W2によるアリルアルコールのエポキシ化反応.^[19]

Zuwei らは $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3[\text{PO}_4(\text{WO}_3)_4]$ を触媒としたエポキシ化反応を報告している。^[22] この反応系では Scheme 1-8 のような触媒サイクルを形成する。溶媒に可溶性な活性種 $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3[\text{PO}_4\{\text{WO}_2(\text{O}_2)\}_4]$ が生成し、アルケンとの反応後に再び溶媒に不溶性な $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3[\text{PO}_4(\text{WO}_3)_4]$ に戻り沈殿するため、触媒の回収が容易であるという利点をもつ。



Scheme 1-8. $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}][\text{PO}_4(\text{WO}_3)_4]$ による H_2O_2 を酸化剤としたエポキシ化反応機構.^[22]

Mo 触媒による H_2O_2 を酸化剤としたエポキシ化反応

モリブデンは H_2O_2 との反応によりペルオキシ錯体を形成する。これらは有機ヒドロペルオキシ種と比較してエポキシ化反応に対する活性は低いと報告されている。^[4,23] Mimoun らにより反応機構の検討がなされている (Scheme 1-4)。Kühn らにより $[\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_2\text{Ph})_5\text{MoO}_2\text{Cl}]$ が TBHP を酸化剤としたシクロオクテンのエポキシ化反応に 20000 h^{-1} 以上の高 TOF (turn over frequency, 触媒回転頻度) を示すことが報告されている。^[24] しかし系中の僅かな水により分解し失活してしまふ問題を有している。 H_2O_2 を酸化剤としたエポキシ化反応系では、活性はタングステン錯体と比較して高くない。^[25-27]

V 触媒による H_2O_2 を酸化剤としたエポキシ化反応

Mimoun らによってバナジウム触媒を用いたプロピレンの TBHP によるエポキシ化の反応機構が検討され、モリブデンと類似点が多いことが報告されており、反応活性種はバナジウムペルオキシドとされている。^[28] バナジウムペルオキシドによる酸化反応としてはラジカル的及び非ラジカル的な反応機構が提案されている。Mimoun

らにより報告されている $\text{VO}(\text{O}_2)(\text{Pic})\text{LL}'$ (Pic = ピリジン-2-カルボキシレート, L, L' = H_2O , MeOH)(Figure 1-2(a)) は, *cis*-2-ブテンの量論的酸化反応において, *cis* 体と *trans* 体の混合物が生成することなどからラジカル的に反応が進行するとされており, 活性種は $\text{V}^{\text{IV}}\text{-OO}\cdot$ と推定されている。^[29] $\text{VO}(\text{OOR})(\text{R}'\text{-OPrsal-R}'')$ (R = CMe_2Ph , R'-OPrsal-R'' = *N*-(2-oxidophenyl) salicylidenaminate tridentate ligand)(Figure 1-2(b)) では, *cis*-2-ブテン及び *trans*-2-ブテンの量論的酸化反応において, 立体特異的に反応が進行することから非ラジカル的に反応が進行する

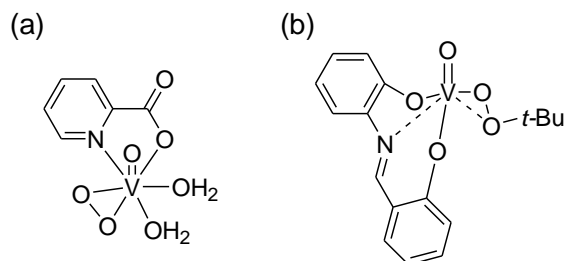
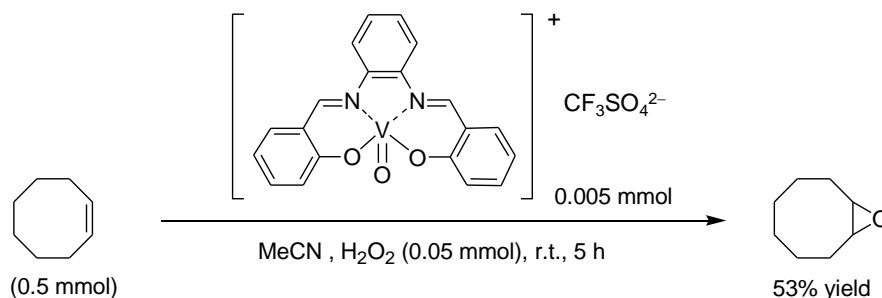


Figure 1-2. (a) $\text{VO}(\text{O}_2)(\text{Pic})$, (b) $\text{VO}(\text{OOR})(\text{R}'\text{-OPrsal-R}'')$ の構造。^[28]

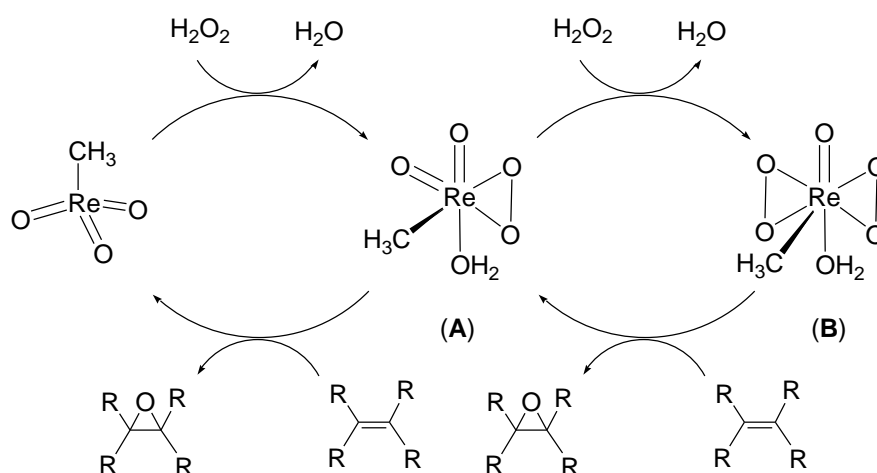
とされている。^[28] 他に H_2O_2 を酸化剤としたバナジウム触媒として, salen 錯体などを配位子とした錯体が報告されている (Scheme 1-9)^[30]. また, SiW_{10} の欠損部位をバナジウムで置換した触媒 $[\gamma\text{-H}_2\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{4-}$ が, H_2O_2 を酸化剤としたアルケンのエポキシ化反応に高活性を示すことが報告されている.^[31]



Scheme 1-9. V-salen 錯体触媒によるシクロオクテンのエポキシ化反応.^[30]

Re 触媒による H_2O_2 を酸化剤としたエポキシ化反応

メチルトリオキソレニウム (MeReO_3 , MTO) は H_2O_2 を用いたアルケンのエポキシ化反応に高活性を示す.^[32-40] MTO は H_2O_2 との反応によりモノペルオキシ体 (A) 及びジペルオキシ体 (B) を生成する (Scheme 1-10). モノペルオキシ体及びジペルオキシ体のどちらもエポキシ化反応に活性を示すが, ジペルオキシ体は強い Brønsted 酸性を持つためエポキシの開環反応が進行してしまうため, エポキシド選択性は高くない. 均一反応系においては, ピリジン, ピラゾールなどのルイス塩基を反応系中に加えることにより, 開環反応が抑制されエポキシド選択性が向上することが報告されている.^[35-40]



Scheme 1-10. MTO による H_2O_2 を酸化剤としたアルケンのエポキシ化反応機構.

Ti 触媒による H₂O₂ を酸化剤としたエポキシ化反応

Katsuki らのグループによって Ti-salalen 錯体が、H₂O₂ を酸化剤とした不斉エポキシ化反応に高い活性・選択性を示すことが報告されている (Figure 1-3).^[41-45] 様々な基質に対し対応するエポキシドを高収率で得られ、不斉エポキシ化が難しいとされる末端アルケンにおいても高 ee を達成している (Scheme 1-11).^[41] また 1,2-ジヒドロナフタレンのエポキシ化反応において H₂O₂ の逐次添加条件において TON (turn over number, 触媒回転数) 4600

を達成している。^[41] 活性種はアミノ基のプロトンと作用したペルオキシ種と推定されている。特に Ti-salalen 錯体では構造異性体により活性種 (Figure 1-4(a)) へのプロセスが異なり、 μ -oxo- μ -peroxo complex (Figure 1-4(b)) 若しくは μ -oxo- μ - η^2 : η^2 -peroxo complex (Figure 1-4(c)) を経由すると推定されている。^[44] Ti を SiW10 の欠損部位に置換したポリオキシメタレートにおいても H₂O₂ を酸化剤としたエポキシ化反応が報告されている。^[46]

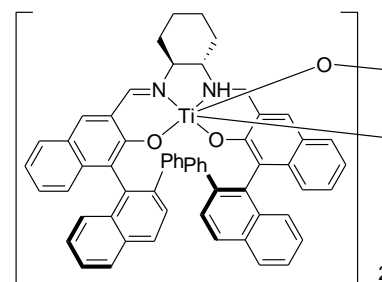
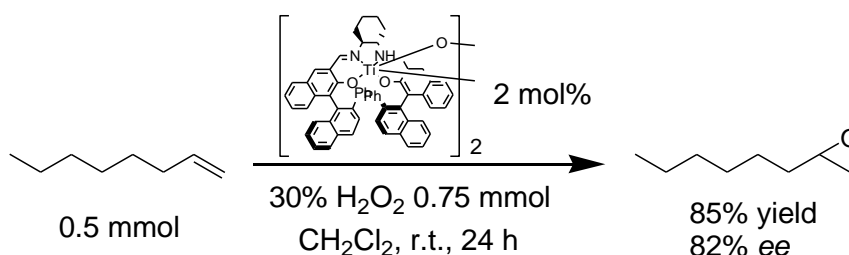


Figure 1-3. Di- μ -oxo Ti-salalen 錯体.^[43]



Scheme 1-11. Ti-salalen 錯体による 1-オクテンの不斉エポキシ化反応.^[41]

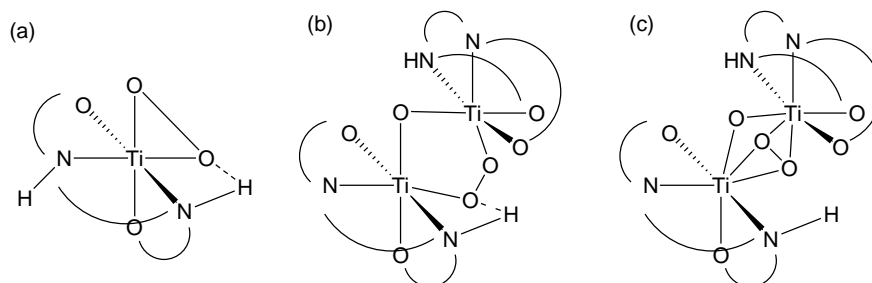


Figure 1-4. (a) Ti-salalen 錯体における推定活性種, (b) μ -oxo- μ -peroxo complex, (c) μ -oxo- μ - η^2 : η^2 -peroxo complex.^[44]

Mn 触媒による H₂O₂ を酸化剤としたエポキシ化反応

Jacobsen らと Katsuki らにより, Mn-salen 錯体が NaOCl などの有機過酸化物を酸化剤とした不斉エポキシ化反応に活性を示すことが報告された (Figure 1-5)^[47-49] しかしながら Ti-salen の系と同様に配位子が酸化される問題を有している. NaOCl や有機過酸化物などの酸化剤が用いられてきたが, H₂O₂ を酸化剤とした系も報告されている.^[49-51] 反応機構としては金属の酸化還元を伴うラジカル的な反応機構とともに, ルイス酸による反応機構でも進行するとされており, 特異な立体選択性の要因とされている (Scheme 1-12).^[4]

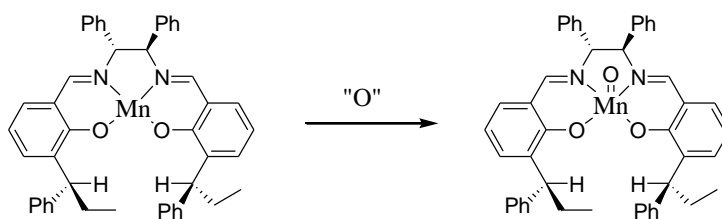
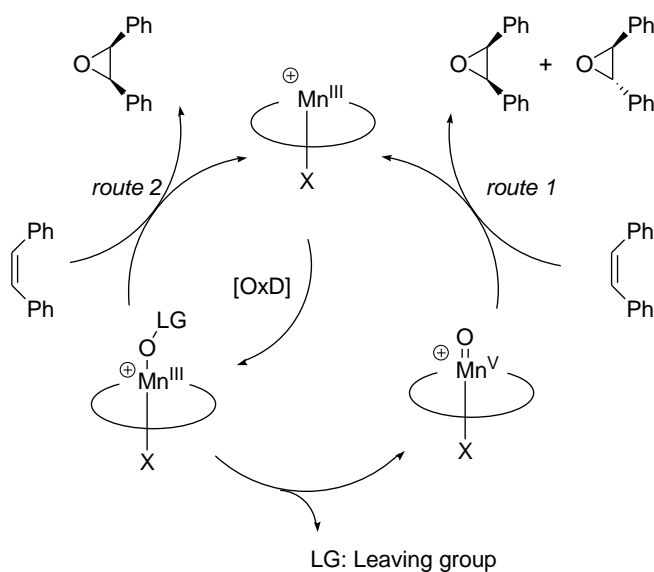


Figure 1-5. Mn-salen 錯体と推定活性種.^[45-47]

ながら Ti-salen の系と同様に配位子が酸化される問題を有している. NaOCl や有機過酸化物などの酸化剤が用いられてきたが, H₂O₂ を酸化剤とした系も報告されている.^[49-51] 反応機構としては金属の酸化還元を伴うラジカル的な反応機構とともに, ルイス酸による反応機構でも進行するとされており, 特異な立体選択性の要因とされている (Scheme 1-12).^[4]



Scheme 1-12. Mn-salen 錯体による *cis*-スチルベンのエポキシ化反応機構.^[4]

バイカーボネート系溶媒中で硫酸塩などの Mn 無機塩による反応系が報告されており, 添加剤の効果が検討されている.^[52] しかしながら基質に対して 10 当量の H₂O₂ を用いており有効利用率は高くない. TACN (1,4,7-triazacyclononane) 及びその誘導体を配位子とした Mn 錯体 (Figure 1-6) が H₂O₂ を用いたアルケンのエポキシ化反応に高活性を示すことが報告されている.^[53-57] 低温で反応が良好に進行

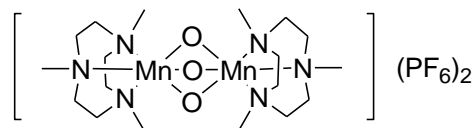
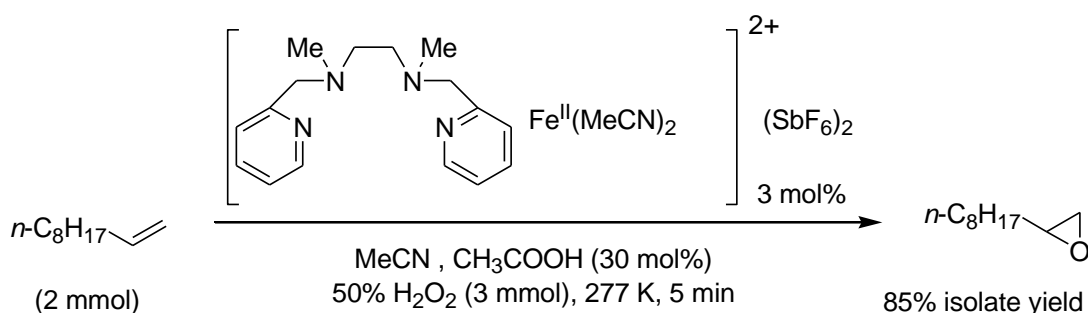


Figure 1-6. Mn-TMTACN 錯体の構造.^[54]

する利点がある一方、基質に対し H_2O_2 過剰の条件下で行われており、また *cis*-ジオールの生成反応が進行するためエポキシド選択性は低い。TMTACN (*N,N',N''*-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane) を用いた系では、 H_2O_2 を基質に対し 1.3 当量としながら TON は 2000 に達することが報告されているが、やはり *cis*-ジオールの生成比率が高くなっている。^[56] *cis*-ジオールが選択的に生成する理由としては、活性酸素種の挿入と同時に Mn-TACN に配位した水がアルケンに導入される機構が考えられている。高選択的に *cis*-ジオールが生成することより、高コストなオスmium触媒の代替として注目されている。また、シュウ酸などの配位性の添加剤によりエポキシド選択性が向上することが報告されている。^[58]

Fe による H_2O_2 を酸化剤としたエポキシ化反応

Jacobsen らにより、Fe 錯体が H_2O_2 を酸化剤としたアルケンのエポキシ化反応に高い活性を示すことが報告されている (Scheme 1-13).^[59] Fe^{II} と *mep* 配位子 (*mep* = *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-bis(2-pyridylmethyl)-ethane-1,2-diamine) を用いた反応では副生成物の生成によりエポキシ収率は低いが、酢酸の添加により収率が向上することが報告されている。^[59] 酢酸の添加により *in situ* で μ -oxo 架橋 Fe^{III} 二核錯体が生成していることが単結晶構造解析及び UV-vis スペクトルより示唆されている。また添加した酢酸が過酢酸となり反応が進行することが示唆されている。^[60] 報告されている Fe 錯体の一部を Table 1-4 に示す。 H_2O_2 の分解反応が進行するため、基質に対し過剰量の H_2O_2 を用いている報告が多い。副反応の進行抑制のために反応は低温で行われているが、エポキシドの開環反応が進行しジオールの生成が見られる。233 K で低スピン状態の Fe^{III} が観測されたこと、 ^{18}O のラベリングによる検討より系中の H_2O 由来の O が *cis*-ジオール中に観測されたこと、また電子豊富なアルケンの反応が速く活性種が親電子的であることから、 $\text{Fe}[(\text{tpa})(\text{OTf})_2]$ (*tpa* = tris(2-pyridylmethyl)amine) による $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{V}}$ による反応機構は Scheme 1-14 のように推定されている。^[65]

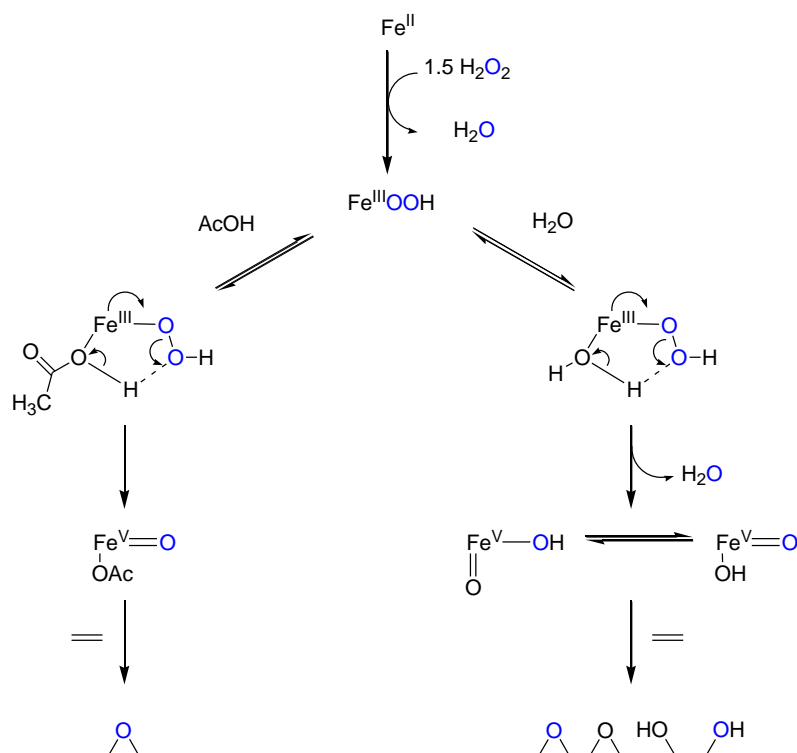


Scheme 1-13. $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mep})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{SbF}_6)_2$ による1-デセンのエポキシ化反応。^[60]

Table 1-4. Fe 錯体によるシクロオクテンのエポキシ化反応.

Catalyst	H ₂ O ₂ equiv. ^[a]	Temp. [K]	Total yield [%]	Epoxide/diol ^[b]	Ref.
[Fe(tpa)(OTf) ₂]	14.5	–	96	13.1/0.8	60
[Fe(bpmen)(OTf) ₂] ^[c]	14.5	–	105	14.8/0.4	60
[Fe ₂ O(pb) ₂ (H ₂ O)](ClO ₄) ₄	25	r.t.	36	9/–	61
[Fe(tpa)(CH ₃ CN) ₂](ClO ₄) ₂	10	–	–	2.3/2.6	62
[Fe(bph)(CH ₃ CN) ₂](ClO ₄) ₂	10	–	–	2.5/0	62
[Fe(Ph-dpah) ₂](OTf) ₂	10	298	–	0.5/7.0	63
[Fe(OTf) ₂ (MeHPy-tacn)]	0.3	298	77	129/123	64
[Fe(Me ₂ EBC)(OTf) ₂]	0.01	293	23	20/26	65
[Fe(Me ₂ EBC)(OTf) ₂] ^[d]	0.01	293	63	124/2	65
[Fe(tpa)(OTf) ₂]	0.01	273	–	64/74	65
[Fe(tpa)(OTf) ₂] ^[d]	0.01	273	–	80/4	65
[Fe(bpmen)(CH ₃ CN) ₂](ClO ₄) ₂	10	303	8	7.5/0.9	66
[Fe(6-Me ₂ bpmen)(OTf) ₂]	10	303	8	1.5/6.4	66

[a] Equiv. for substrate. [b] TON. [c] bpmen = *N,N'*-bis-(2-pyridylmethyl)-*N,N'*-dimethyl-1,2-ethylenediamine. [d] 0.7 M HOAc.



Scheme 1-14. Fe[(tpa)(OTf)₂]による H₂O₂ を酸化剤としたアルケンのエポキシ化反応機構.^[65]

1.2.3 不均一系触媒による H_2O_2 を酸化剤としたエポキシ化反応

不均一系触媒

グリーンケミストリーの観点から、触媒は反応後の除去が容易であり、再利用可能な不均一系触媒が望ましい。^[67] 均一系触媒と不均一系触媒の特徴比較を Table 1-5 に示す。不均一系触媒は、触媒と基質が異なる相に存在するため、基質の拡散過程や固相への吸着過程を律速段階として含むことがあり活性は均一系触媒と比較して一般的に高くない。一般に触媒が固体、基質が気相若しくは液相に存在するため、不均一系触媒と固体触媒はほぼ同義語と見なせる。固体触媒の調製法としては、結晶構造のはっきりとした物質は無機合成の手順に従って合成されるが、実用触媒として用いられるものは粒径・細孔・比表面積の制御、担体への固定化など特有の合成プロセスによる。活性金属種の有効利用が可能な担持触媒に関しては、含浸法により担体を金属塩水溶液に浸し活性金属種を担体表面に分散担持し、その後の焼成により塩素や有機物などが除去され調製される。しかしながらこれらの手法では、焼成時に担持成分の凝集が進行し、すべての担持金属成分が活性点とはならず、また活性点構造の制御は困難である。

Table 1-5 均一系触媒と不均一系触媒の特徴比較.

	不均一系触媒	均一系触媒
反応後の分離・回収	容易	困難
触媒再利用	容易	困難
反応活性	低い	高い
活性点の制御	困難	可能
基質適用制限	一部あり	なし

金属錯体などを構造を保持し担体上に固定化した固定化触媒は、前駆体の構造を反映した活性点構造を有し、目的とする反応に合わせた活性点を構築可能な不均一系触媒である。固定化触媒の調製法には均一系錯体触媒を担体に共有結合により固定化する方法、イオン交換サイトを持つ担体や樹脂を用い静電相互作用により固定化する方法、ゼオライトなどの多孔性担体の空孔への閉じ込めによる方

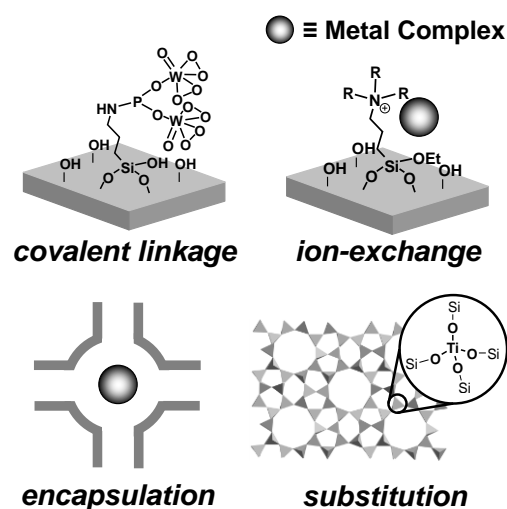
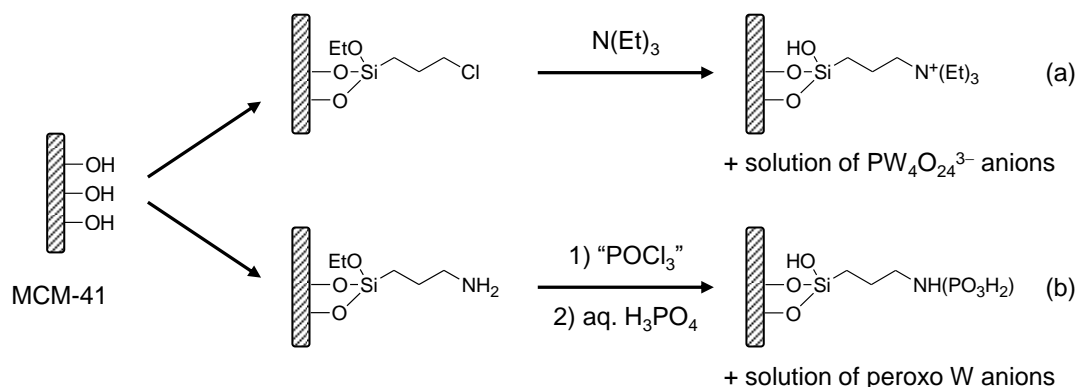


Figure 1-7. 固定化触媒の調製方法.

法、ゼオライト骨格への同形置換による方法などが挙げられる (Figure 1-7).^[68-71] 固定化触媒の問題点としては、固定化に伴う活性の低下や、低い熱安定性・酸化耐性、反応系への活性成分の溶出が挙げられる。またカプセル化やゼオライト骨格への同形置換による触媒は嵩高い基質への制限がある。このためこれらの問題を解決する不均一系エポキシ化触媒の開発が望まれている。以下に報告されているエポキシ化固体触媒について分類別に記述する。

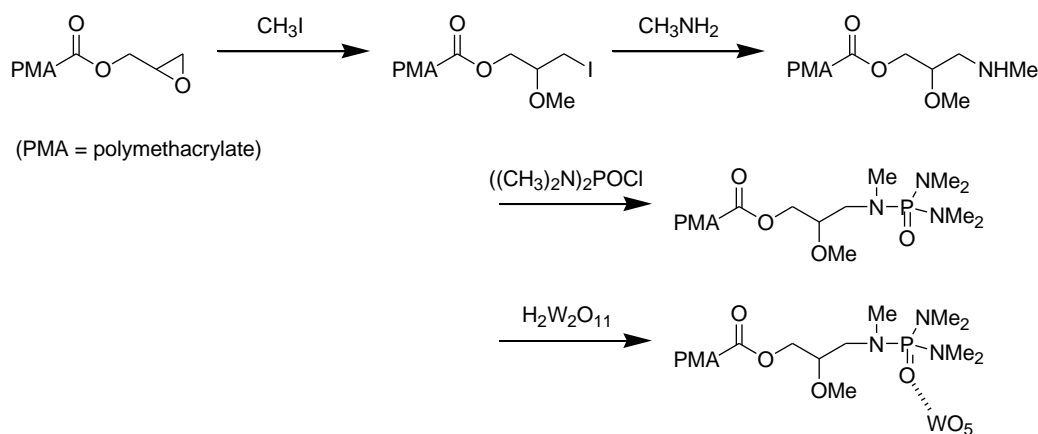
修飾担体への固定化触媒

1970年代から固定化による不均一系触媒の調製は行われており、1976年に Jacobson らによりポリスチレン上へ配位子として利用されるフェニルホスフィン を担持し、Pd 錯体を固定化した触媒が報告されている。^[72] エポキシ化反応系においては、均一反応系で高活性を示すペルオキシタングステートを修飾担体やイオン交換樹脂へ固定した不均一系触媒が多数報告されている。1995年に Neumann らにより修飾シリカ担体へタングステートを固定化した不均一系触媒が報告されている。^[73,74] PW4 をイオン交換樹脂上へ固定化した PW4/IRA-900 (Scheme 1-15)^[75,76] や、W2 をイオン性液体で修飾したシリカ上に固定した W2/IL-SiO₂^[77]、高分子担体へホスホアミド誘導体を導入し W ペルオキシ種を固定化した触媒 (Scheme 1-16) などの報告例がある。^[78] これらの触媒では担体や修飾子として有機化合物を使用しており、耐熱性・耐酸化性に問題点を有していることが考えられる。実際にリーチングが観測され再利用の際に活性の低下が観測される固定化触媒も報告されている。^[79,80] MCM-41 上へアミノ基を導入し PW4 を固定化した触媒 (Scheme 1-15(a)) においては、固体 ³¹P NMR で複数のシグナルが観測されたことより、単一種として固定化されていないことが示唆されている。^[75] 一方で、ホスホアミド基を導入し *in situ* で PW ペルオキシ種を形成・固定化した触媒 (Scheme 1-15(b)) において、シクロオクテンやノルボルネンといった嵩高いアルケンに対し、より高いエポキシ化活性を示すことが報告されている。^[75]



Scheme 1-15. 表面修飾担体による W ペルオキシ種の固定化手法。^[74]

高分子担体へホスホアミド誘導体を導入し W ペルオキシ種を固定化した触媒ではシクロヘキセンのエポキシ化反応に対し, $\text{TOF } 1000 \text{ h}^{-1}$ の高活性を示すことが報告されており, 均一系触媒よりも高活性を示すことが報告されている。^[78]



Scheme 1-16. 修飾高分子担体への W ペルオキシ種の固定化手法。^[78]

ポリオキソメタレート固定化触媒としては, $[\text{ZnWMn}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$ や $[\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}]$, $[\gamma\text{-H}_2\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{4-}$ などを修飾担体上へ固定化した触媒が報告されている。^[74,81,82] $[\text{ZnWMn}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$ を修飾担体へ固定化した触媒では, 親水性の PEO (ポリエチレンオキシド) と疎水性の PPO (ポリプロピレンオキシド) の比率により活性の変化が観測され, 最適な割合においては基質と H_2O_2 の接触が最適化され, シクロオクテンのエポキシ化反応において均一系を上回る活性を示すことが報告されている。^[81] また, $[\gamma\text{-H}_2\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{4-}$ をイミダゾリウム誘導体で修飾したシリカ担体上へアニオン交換により固定化した触媒 (Figure 1-8) が活性の低下なく再利用可能であることが報告されている。^[82]

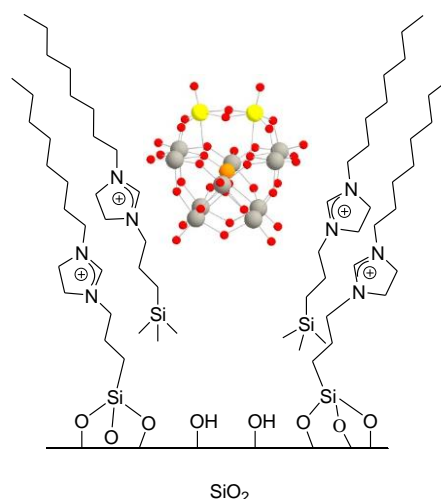


Figure 1-8. $[\gamma\text{-H}_2\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{4-}$ 固定化触媒の模式図。^[82]

Mo 触媒では, ポリベンズイミダゾールやリン修飾メソポーラスシリカ上へ固定化した触媒が報告されているが, TBHP を酸化剤としており, H_2O_2 を酸化剤としたものは活性が低い。^[83,84] Re 触媒では, 塩基性配位子を用いて MTO を担体上に固定化した触媒の報告がされている。均一系反応では塩基添加に代え, 塩基性配位子を用いることで, エポキシドの開環反応の抑制が期待される。Poly(4-vinylpyridine) に MTO を固定した触媒 (PVP-2/MTO, Figure 1-9(a), or

PVP-25/MTO, Figure 1-9(b)) やポリスチレンに MTO を固定化した触媒 (PS-2/MTO, Figure 1-9(c)) は, 塩基の添加なしでエポキシ化反応に高活性・高選択性を示し, 活性の低下なく再利用が可能であることが報告されている (Scheme 1-17).^[85-87]

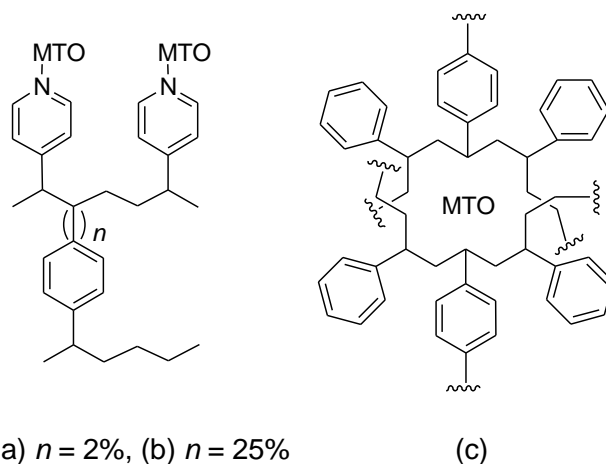
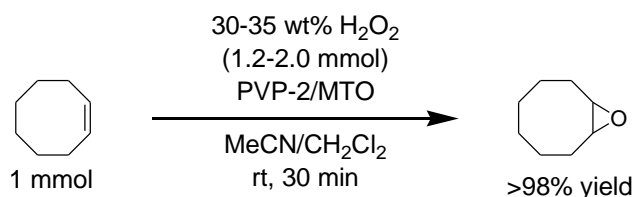
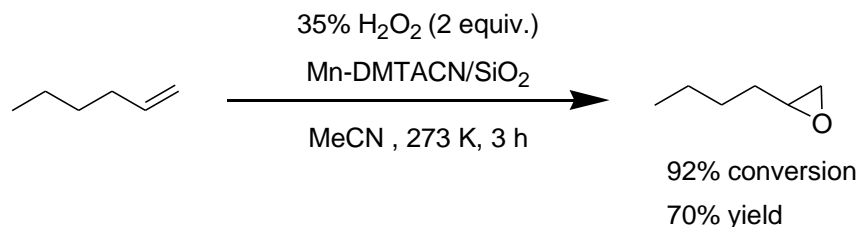


Figure 1-9. MTO 固定化触媒. (a) PVP-2/MTO, (b) PVP-25/MTO, and (c) PS-2/MTO.^[85]



Scheme 1-17. MTO 固定化触媒によるシクロオクテンのエポキシ化反応.^[85]

均一系で高い活性を示す Mn と DMTACN (1,4-dimethyl-1,4,7-triazacyclononane) との錯体をシリカ上に固定化した触媒は, 末端アルケンのエポキシ化反応に高活性を示し, 273 K の低温条件においても反応が進行することが報告されているが, エポキシドへの選択性は高くない (Scheme 1-18).^[54]

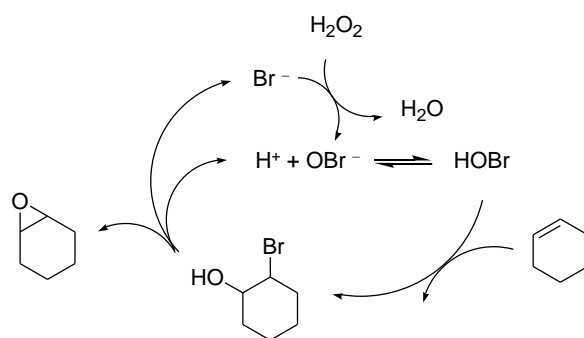


Scheme 1-18. Mn-DMTACN/ SiO_2 による 1-ヘキセンのエポキシ化反応.^[54]

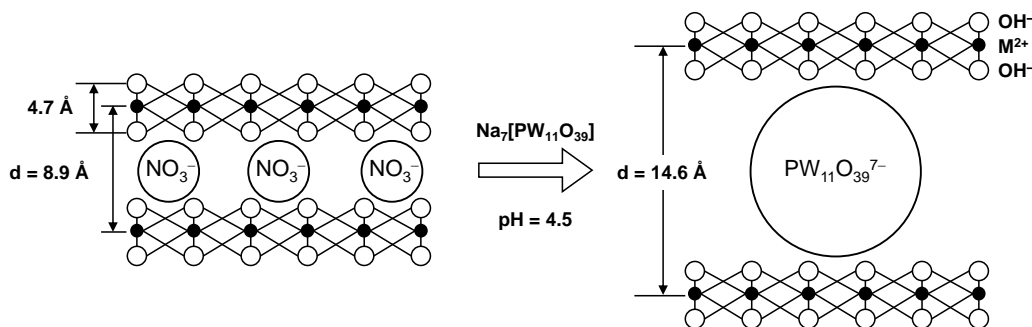
担持ポルフィリン触媒を用いたアルケンのエポキシ化反応が報告されているが、 H_2O_2 を酸化剤として用いた場合には概ね低活性である。^[88] イミダゾール修飾シリカにポルフィリン錯体を固定化した 5, 10, 15-tris(pentafluorophenyl)-20-(3-sulfonatophenyl)porphyrin iron (III) ($[\text{Fe}\{\text{M}(3\text{-SO}_3\text{P})\text{TPFP}\}]$) が、 H_2O_2 を用いたシクロオクテンのエポキシ化に均一系よりも高い活性を示すことが報告されている。^[89] これは電子求引性の担体及びスルホ残基により、 $\text{O}-\text{O}$ のヘテロリテリック開裂が促進されるためと推定されている。

層状水酸化物への固定化触媒

層状水酸化物 (LDH) の層間へアニオン交換により W 種を挿入した固定化触媒も報告されている。Jacobs らによって層状水酸化物へアニオン交換によって固定化した WO_4^{2-} が α -メチルスチレンのエポキシ化反応に高活性を示し、TOF が 380 h^{-1} に達することが報告されている。^[90] 添加した NH_4Br 由来のブロモヒドリンにより Scheme 1-19 のような反応機構が提唱されている。 NH_4Br を添加しない場合には活性は 5 h^{-1} まで低下する。末端アルケンに対しては脱 Br 反応の進行が遅いため活性は低い一方、ブロモヒドリン中間体を經由するため、3-カレンにおいて立体障害の大きい β 体が選択的に生成する特徴を有する。アニオン交換及び直接合成法により、 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 、 $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ 、 $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ 、 $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ などのサイズ及び電荷の大きいポリオキソタングステートが LDH 層間の対アニオンとして存在する触媒が報告されている (Scheme 1-20).^[91-93] しかしながら層間のタングステートは反応に寄与しないため、触媒に含まれる W あたりの活性は高くない。ゼオライト触媒と同様に嵩高い基質に対して立体障害による形状選択性を示す。



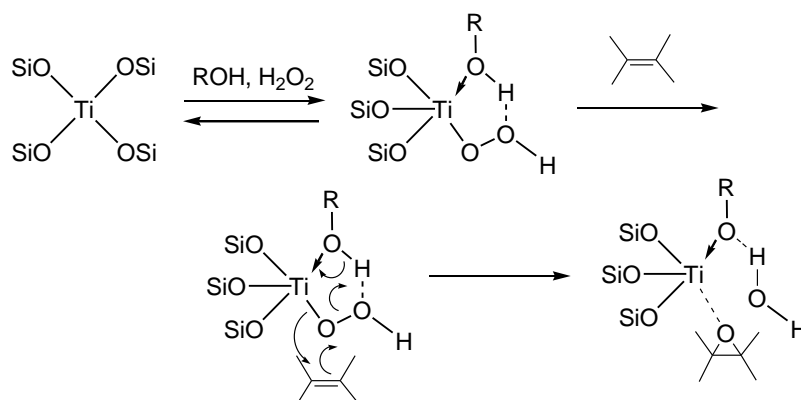
Scheme 1-19. ブロモヒドリン中間体を經由するエポキシ化反応機構。^[90]



Scheme 1-20. LDH 層間へのポリオキソメタレート固定化手法。^[93]

ゼオライトへの同形置換触媒

シリカライト-1 の Si の一部を Ti に置き換えたゼオライトの一種であるチタノシリケート (TS-1) は, H_2O_2 を酸化剤とした液相酸化反応に高い活性を示し, アルケンのエポキシ化反応の他, 芳香族化合物の水酸化反応, アルコール酸化反応, アルカンの酸化反応にも高い活性を有する.^[94-98] 細孔内 ($5.3 \times 5.5 \text{ \AA}$) で反応が進行するため, 直鎖アルカンに比べて分岐アルカンの反応速度が遅いという形状選択性を有する. 一方でシクロヘキセンなどの嵩高い基質では反応が進行しない. Table 1-6 に種々のアルケンのエポキシ化反応結果をまとめた. 触媒活性種はヒドロペルオキシ種であると考えられており, プロトン性溶媒の反応促進効果からアルケンのエポキシ化において Scheme 1-21 のような機構が提案されている. より大きな細孔径を有する Ti-Beta や Ti-MWW, Ti-MCM-41 などが報告されている.^[99,100] 依然嵩高い基質に対しては低活性であり, Brønsted 酸点による開環反応が進行してしまう問題や, Ti 成分の溶出の問題がある. Ti-MWW を剥離し, 嵩高い基質へも適用可能な高活性触媒とした例も報告されている.^[101]



Scheme 1-21. TS-1 による H_2O_2 を酸化剤としたアルケンのエポキシ化反応機構.

Table 1-6. TS-1 による H_2O_2 を酸化剤としたアルケンのエポキシ化反応.^[95-97]

Alkene	Temp. [K]	Time [min]	H_2O_2 conversion [%]	Epoxide selectivity [%]
propylene ^[a]	313	72	90	94
1-pentene ^[b]	298	60	94	91
1-hexene ^[b]	298	70	88	90
1-octene ^[b]	318	45	81	91
cyclohexene ^[b]	298	90	9	n.d.
allyl chloride ^[b]	318	30	98	92
allyl alcohol ^[b]	299	35	81	72

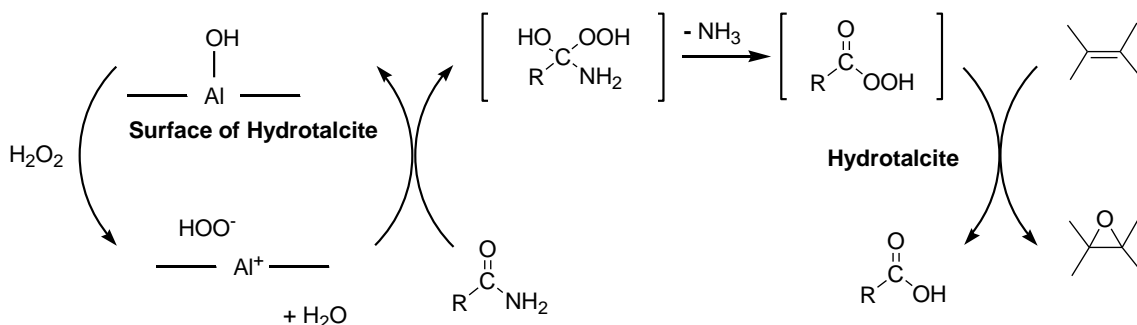
Reaction conditions: [a] TS-1 (4.02 g kg^{-1}), H_2O_2 (0.99 M kg^{-1}), propylene (4.0 atm), MeOH/ H_2O . [b] TS-1 (6.2 g L^{-1}), H_2O_2 (1.8 M), alkene (0.9 M), MeOH.

多孔性担体空孔への包摂触媒

ゼオライトなどのホスト化合物の細孔内で金属錯体などのゲスト化合物を Ship-in-bottle 合成した固体触媒においては、金属錯体は細孔内では自由な挙動を示すが、細孔サイズの制限により細孔外へ溶出できない。このような複合体の長所としては、固定化による活性低下のない点、ホスト化合物により反応性にサイズ及び形状選択性が発現する点が挙げられる。しかしながら、金属種の固定化量を多くできない点や基質の接近性の低い点が短所として挙げられる。H₂O₂ を酸化剤に用いたエポキシ化反応の報告としては、ゼオライト中に内包された Mn 錯体 *cis*-[Mn(bpy)₂]²⁺-Y によるアルケンのエポキシ化及びジカルボン酸への酸化反応が報告されている。^[102] ゼオライト表面の酸点によりエポキシ環の開環反応及び脱水反応が進行するためエポキシドへの選択性は低い。

層状化合物による H₂O₂ を酸化剤としたエポキシ化反応

層状粘土鉱物の hydrotalcite は H₂O₂ を用いたアルケンのエポキシ化反応の固体触媒として利用されている。Kaneda らによって Mg₁₀Al₁₂(OH)₂₄CO₃ が H₂O₂ を酸化剤としたアルケンや α,β -不飽和ケトンのエポキシ化反応に高活性を示し、再利用可能であることが報告されている。^[103-106] これらの系では、系中にニトリルまたはアミドを加えないと反応が進行しない。ニトリルを加えた系では生成する過カルボキシミド酸によって反応が進行するとされており、アミドを加えた系では hydrotalcite の表面水酸基、H₂O₂ 及びアミドによって生成する過酸によるエポキシ化反応の機構が考えられている (Scheme 1-22).^[107] *m*-CPBA を用いた反応において反応速度の向上が観測されたことより、hydrotalcite が HOO⁻種の生成のみならず過酸からアルケンへの酸素挿入反応へも寄与していることが示唆された。hydrotalcite の構成元素を一部 Co や Y へ置換することにより塩基性度の調整し、活性・選択性を向上させた例が報告されている。^[108,109]



Scheme 1-22. Hydrotalcite とアミドによる H₂O₂ を酸化剤としたアルケンのエポキシ化反応機構.

1.3 ポリオキソメタレート・ペルオキソメタレート

1.3.1 ポリオキソメタレート

ポリオキソメタレート (ポリ酸またはポリオキソ酸) は多核縮合オキソ酸の総称であり, MO_6 ($M=\text{W}, \text{Mo}, \text{V}, \text{Nb}, \text{etc.}$) を基本骨格とするアニオン性金属酸化物クラスター分子である。^[110-112] 同種の無機酸が縮合してできた酸素酸をイソポリオキソメタレート, 二種類以上の無機の酸素酸が縮合してできた酸素酸をヘテロポリオキソメタレートと呼ぶ. ポリオキソメタレートの骨格を形成する原子はポリ原子と呼ばれ, 種々の前期遷移金属元素がポリ原子となり, 特にポリ原子がタングステンであるものはポリオキソタングステートと呼ばれる. ヘテロポリオキソメタレートの中心となる元素はヘテロ原子と呼ばれ, I-VIII 族元素に及ぶ多くの元素がヘテロ原子となりうる. ポリオキソメタレートは金属原子に酸素原子が 4 配位あるいは 6 配位した四面体や八面体が, 頂点, 稜, あるいは面を介して結合した構造を有している. 金属の種類, 結合様式の相違により多種多様の構造を示し, それとともに物理化学的性質も変化する. Figure 1-10 に X 線単結晶構造解析により構造が決定されているイソポリタングステートを示す.

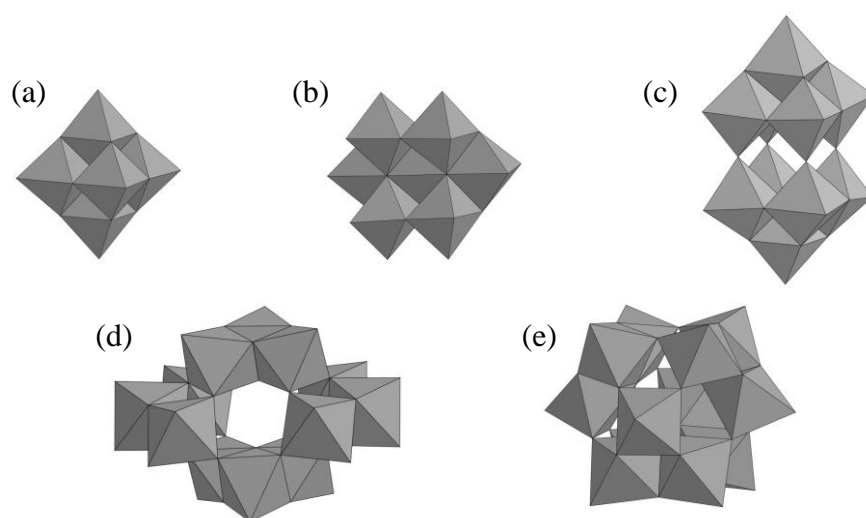


Figure 1-10. イソポリタングステートのアニオン構造. (a) $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$, (b) $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, (c) $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$, (d) $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$, (e) $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$.

これらポリオキソメタレートは, 無機物であり有機金属錯体や酵素などと比較して熱安定性, 酸化雰囲気下での安定性に優れている. また構成元素を変化させることにより化学的性質を制御可能である. 欠損型ヘテロポリオキソメタレートの欠損部位へ, ポリ原子とは異なる金属を導入した金属置換ポリオキシ

メタレートが合成され、触媒としての検討がなされている。^[31,46,113]

1.3.2 ペルオキシメタレート

ペルオキシメタレートはペルオキシド (O_2^{2-}) を配位子とする錯体で、これまで W, Mo, V, Ti, Nb, Ta, Fe, Mn, Cu, Co, Ni などを中心金属とするペルオキシ錯体が知られている。^[114] タングステンを中心金属とするペルオキシ錯体 (ペルオキシタングステート) としては、単核種 ($[\text{W}(\text{O}_2)_4]^{2-}$),^[25,115] 二核種 ($[\{\text{WO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-O})]^{2-}$ (Figure 1-1(b))),^[116] 多核種 ($[\text{W}_4\text{O}_{12}(\text{O}_2)_2]^{4-}$),^[117] $[\text{W}_4\text{O}_8(\text{O}_2)_6(\text{CO}_3)]^{6-}$,^[118] $[\text{W}_4\text{O}_6(\text{O}_2)_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$,^[119] $[\text{W}_7\text{O}_{22}(\text{O}_2)_2]^{6-}$,^[117,120] $[\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_6]^{16-}$ ^[121]), ヘテロ原子を中心元素とする多核種 ($[\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4]^{3-}$ (Figure 1-1(a)),^[15] $[\text{AsO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4]^{3-}$,^[122] $[\text{HPO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_2]^{2-}$,^[123] $[\text{SO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_2]^{2-}$,^[124] $[\text{SeO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_2]^{2-}$ ^[125] (Figure 1-11)) などが報告されている。溶液中でのペルオキシタングステートの構造は主に濃度と pH に依存する。*in situ* IR, Raman, ^{183}W NMR などより溶液中の主なペルオキシタングステートと pH の関係は Figure 1-12 のように考えられている。^[25,117,126]

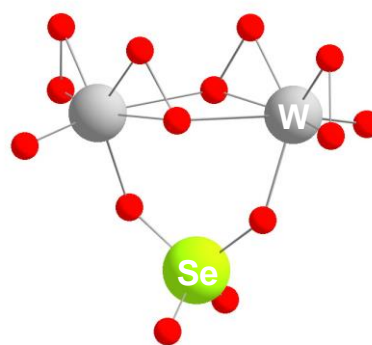


Figure 1-11. $[\text{SeO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_2]^{2-}$ のアニオン構造。^[125]

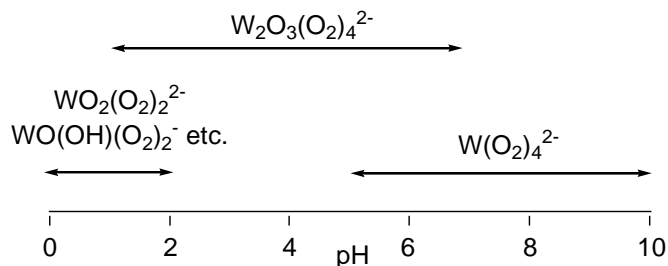


Figure 1-12. 溶液中でのペルオキシタングステートと pH の関係。

ペルオキシタングステートの中心元素の種類によりその触媒活性が変化することが報告されており, $[\text{SO}_4]^{2-}$ や $[\text{SeO}_4]^{2-}$ 配位子により W の Lewis 酸性が向上し, 二核ペルオキシタングステートの反応活性が向上することが報告されている。^[124,125] また, これらペルオキシタングステートは, H_2O_2 を酸化剤とする液相均一系酸化反応において高い活性・ H_2O_2 効利用率を示すことが知られている。また, 触媒としてだけでなく, プロトン伝導体, レジストなどの材料としても注目されている。^[127]

1.4 本研究の目的

エポキシドは樹脂や塗料，ファインケミカルズの合成中間体として重要な化合物である。また，過酸化水素 (H_2O_2) は高い活性酸素量を有し，副生成物が水のみであることから理想的な酸化剤の一つである。これまでに様々な均一系錯体触媒による H_2O_2 を酸化剤としたアルケンのエポキシ化反応系が報告されているが，触媒と生成物の分離・触媒回収が困難である問題を有している。そのため，均一系錯体触媒の固定化や金属種のゼオライト骨格への同形置換による不均一系触媒の開発が行われている。しかしながら，固定化触媒は安定性が低く反応系中への活性種の溶出の問題を有しており，また，ゼオライト触媒は細孔内で反応が進行するため，嵩高い基質への適用性の点で問題がある。そのため，高活性，再利用可能かつ幅広い基質に適用可能な不均一系エポキシ化触媒の開発が今なお強く望まれている。

本研究では， H_2O_2 酸化反応に高い活性及び高い H_2O_2 有効利用率を示すタングステート触媒に着目し，分子性前駆体を用いることにより，構造制御した活性点構造を有する固体触媒の開発を行った。本研究の概念図を Figure 1-13 に示す。欠損型タングステートとアルキルアンモニウムの複合化により，欠損型タングステート固体化触媒の合成を行った。また，アニオン交換無機担体および分子性前駆体を用いることにより，無機物のみからなり活性点構造を制御した多核タングステート固定化触媒，ペルオキシタングステート固定化触媒の調製を行った。

第二章では，均一系において高い活性， H_2O_2 有効利用率を示す $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ のアルキルアンモニウムカチオンとの複合化による固体化により，欠損型タングステート固体化触媒 **TBASiW10** の合成を行った。**TBASiW10** は酢酸エチル溶媒の存在下で基質と H_2O_2 の共吸着が観測された。また，不均一系触媒として機能し，活性の低下なく再利用が可能だった。さらに， H_2O_2 を酸化剤としたポリオキシメタレート触媒としては初の形状選択性を示した。

第三章では，アニオン交換無機担体である亜鉛修飾酸化スズ担体を用いることで， H_2O_2 活性化に高活性を示すジオキシ構造を有する多核種を選択的に構築した多核タングステート固定化触媒 **W-Zn/SnO₂** の調製を行った。**W-Zn/SnO₂** は様々なアルケンのエポキシ化反応に適用が可能であり，アミン，シラン，スルフィドの選択酸化反応にも高い活性を示した。**W-Zn/SnO₂** は不均一系触媒として機能し，反応活性の低下なく再利用が可能だった。

第四章では，均一系での高活性種であるペルオキシタングステート $[\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4]^{3-}$ を構造を保持し亜鉛修飾酸化スズへ固定化することで，活性

点構造を精密制御したペルオキシタングステート固定化触媒 PW4-Zn/SnO₂ の調製を行った. PW4-Zn/SnO₂ は再利用可能な不均一系触媒として機能し, その活性は, 基質に対しほぼ等量の過酸化水素を用いた不均一系タングステン触媒によるシクロオクテンのエポキシ化反応において既報と比較して最も高い活性を示した. またアミンやシラン, スルフィドの選択酸化反応においても, W-Zn/SnO₂ と比較して高い活性を示した.

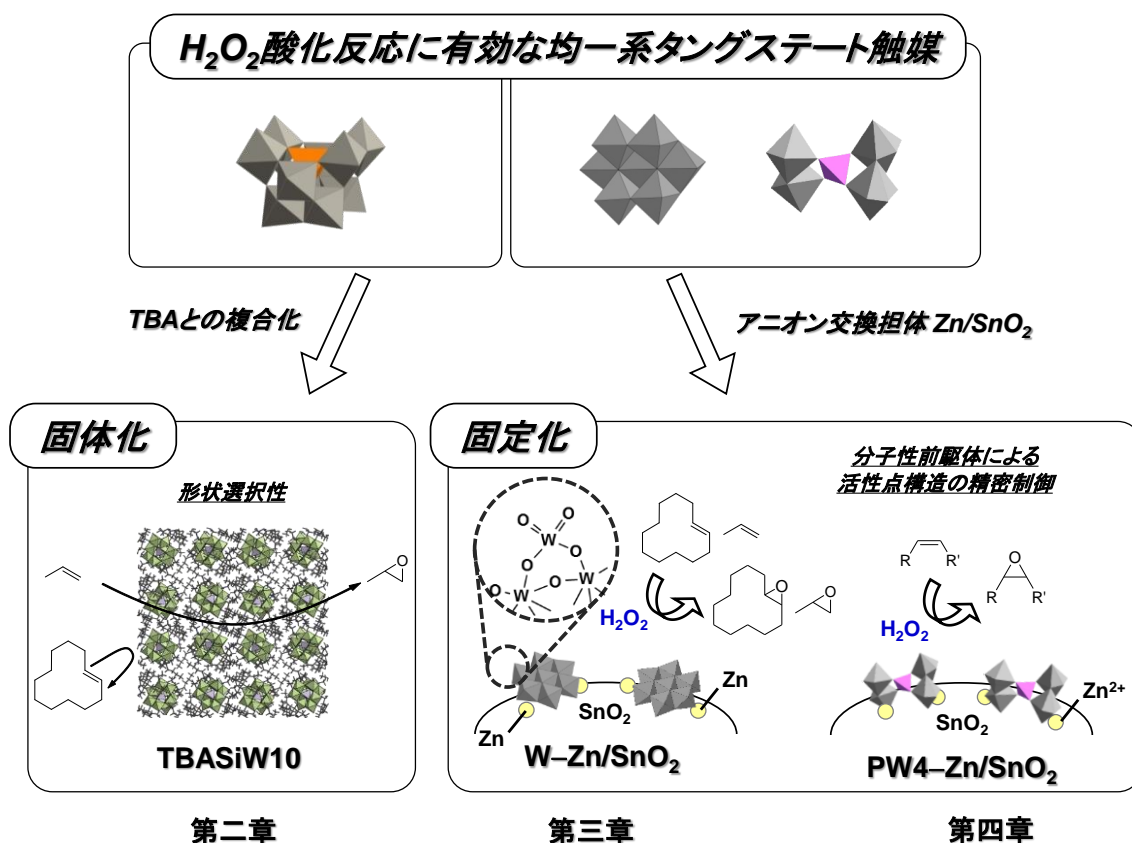


Figure 1-13. 本研究の概念図.

1.5 参考文献

- [1] 御園生 誠, 村橋 俊一, グリーンケミストリー—持続的社会的のための化学, 講談社サイエンティフィク, **2001**.
- [2] M. Poliakov, J. M. Fitzpatrick, T. R. Farren, P. T. Anastas, *Science* **2002**, 297, 807–810.
- [3] R. A. Sheldon, *Green Chem.* **2007**, 9, 1273–1283.

- [4] S. T. Oyama, in *Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis* (Ed. S. T. Oyama), Elsevier, Amsterdam, **2008**, pp. 1–99.
- [5] 化学品ハンドブック, 重化学工業通信社, **2010**.
- [6] N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Kamata, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1944–1956.
- [7] U. S. Patent 3350422, **1966**.
- [8] J. K. F. Buijink, J. J. M. van Vlaanderen, M. Crocker, F. G. M. Niele, *Catal. Today* **2004**, *93–95*, 199–204.
- [9] 特開 2001–31662, **2001**.
- [10] 辻 純平, 山本 純, 石野 勝, 奥 憲章, *住友化学 技術誌 2006 I*, **2006**.
- [11] G. Grigoropoulou, J. H. Clark, J. A. Elings, *Green Chem.* **2003**, *5*, 1–7.
- [12] D. V. Deubel, J. Sundermeyer, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10101–10108.
- [13] S. Hayakawa, H. Matsumura, N. Nakamura, M. Yohda, H. Ohno, *FEBS J.* **2104**, *281*, 1409–1416.
- [14] Y. Ishii, K. Yamawaki, T. Ura, H. Yamada, T. Yoshida, M. Ogawa, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3587–3593.
- [15] C. Venturello, R. D’Aloisio, J. C. J. Bart, M. Ricci, *J. Mol. Catal.* **1985**, *32*, 107–110.
- [16] C. Venturello, R. D’Aloisio, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1553–1557.
- [17] C. Venturello, E. Alneri, M. Ricci, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3831–3833.
- [18] K. Sato, M. Aoki, M. Ogawa, T. Hashimoto, D. Panyella, R. Noyori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 905–915.
- [19] K. Kamata, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4728–4734.
- [20] K. Kamata, K. Yonehara, Y. Sumida, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, *Science* **2003**, *300*, 964–966.
- [21] K. Kamata, M. Kotani, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 639–648.
- [22] X. Zuwei, Z. Ning, S. Yu, L. Kunlan, *Science* **2001**, *292*, 1139–1141.
- [23] M. Herbert, F. Montilla, E. Álvarez, A. Galindo, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 6942–6956.
- [24] M. Abrantes, A. M. Santos, J. Mink, F. E. Kühn, C. C. Romão, *Organomet.* **2003**, *22*, 2112–2118.
- [25] N. J. Campbell, A. C. Dengel, C. J. Edwards, W. P. Griffith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1203–1208.
- [26] B. S. Lane, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2457–2473.
- [27] A. Jimtaisong, R. L. Luck, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10391–10402.

- [28] H. Mimoun, M. Mignard, P. Brechot, L. Saussine, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3711–3718.
- [29] H. Mimoun, L. Saussine, E. Daire, M. Postel, J. Fischer, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3101–3110.
- [30] V. Conte, F. Fabbianesi, B. Floris, P. Galloni, D. Sordi, I. W. C. E. Arends, M. Bonchoio, D. Rehder, D. Bogdal, *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 1265–1277.
- [31] Y. Nakagawa, K. Kamata, M. Kotani, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5136–5141.
- [32] M. Crucianelli, R. Saladino, F. De Angelis, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 524–540.
- [33] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, W. Scherer, M. U. Rauch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1157–1160.
- [34] W. Adam, C. M. Mitchell, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 533–535.
- [35] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, D. W. Marz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1638–1641.
- [36] J. Rudolph, K. L. Reddy, J. P. Chiang, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6189–6190.
- [37] H. Adolfsson, A. Converso, K. B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3991–3994.
- [38] W. A. Herrmann, R. M. Kratzer, H. Ding, W. R. Thiel, H. Glas, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *555*, 293–295.
- [39] H. Adolfsson, C. Copéret, J. P. Chiang, A. K. Yudin, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8651–8658.
- [40] P. Altmann, M. Cokoja, F. E. Kühn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3235–3239.
- [41] K. Matsumoto, Y. Sawada, B. Saito, K. Sakai, T. Katsuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4935–4939.
- [42] Y. Sawada, K. Matsumoto, S. Kondo, H. Watanabe, T. Ozawa, K. Suzuki, B. Saito, T. Katsuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3478–3480.
- [43] Y. Sawada, K. Matsumoto, T. Katsuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4559–4561.
- [44] S. Kondo, K. Saruhashi, K. Seki, K. Matsubara, K. Miyaji, T. Kudo, K. Matsumoto, T. Katsuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 10195–10198.
- [45] A. Berkessel, T. Günther, Q. Wang, J.-M. Neudörfl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8467–8471.
- [46] Y. Goto, K. Kamata, K. Yamaguchi, K. Uehara, S. Hikichi, N. Mizuno, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2347–2356.
- [47] W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**,

112, 2801–2803.

- [48] R. Irie, K. Noda, Y. Ito, N. Matsumoto, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7345–7348.
- [49] L. Cavallo, H. Jacobsen, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6202–6207.
- [50] R. Irie, N. Hosoya, T. Katsuki, *Synlett* **1994**, 255–256.
- [51] A. Berkessel, M. Frauenkron, T. Schwenkreis, A. Steinmetz, G. Baum, D. Fenske, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *113*, 321–342.
- [52] B. S. Lane, M. Vogt, V. J. DeRose, K. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11946–11954.
- [53] R. Hage, J. E. Iburg, J. Kerschner, J. H. Koek, E. L. M. Lempers, R. J. Martens, U. S. Racherla, S. W. Russell, T. Swarthoff, M. R. P. van Vliet, J. B. Warnaar, L. van der Wolf, B. Krijnen, *Nature* **1994**, *369*, 637–639.
- [54] D. E. De Vos, S. de Wildeman, B. F. Sels, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 980–983.
- [55] J. Brinksma, L. Schmieder, G. van Vliet, R. Boaron, R. Hage, D. E. De Vos, P. L. Alsters, B. L. Feringa, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 2619–2622.
- [56] J. W. de Boer, W. R. Browne, J. Brinksma, P. L. Alsters, R. Hage, B. L. Feringa, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6353–6372.
- [57] N. J. Schoenfeldt, A. W. Korinda, J. M. Notestein, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1640–1642.
- [58] D. E. De Vos, B. F. Sels, M. Reynaers, Y. V. S. Rao, P. A. Jacobs, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3221–3224.
- [59] M. C. White, A. G. Doyle, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7194–7195.
- [60] M. Fujita, L. Que, Jr., *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 190–194.
- [61] C. Duboc-Toia, S. Ménage, C. Lambeaux, M. Fontecave, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3727–3730.
- [62] K. Chen, L. Que, Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2227–2229.
- [63] P. D. Oldenburg, A. A. Shteinman, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15672–15673.
- [64] A. Company, L. Gómez, X. Fontrodona, X. Ribas, M. Costas, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5727–5731.
- [65] Y. Feng, J. England, L. Que, Jr., *ACS Catal.* **2011**, *1*, 1035–1042.
- [66] M. Costas, A. K. Tipton, K. Chen, D-H. Jo, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6722–6723.
- [67] 小林 修, 小山田 秀和, 固定化触媒のルネッサンス, シーエムシー出版,

2007.

- [68] 御園生 誠, 斉藤 泰和, *触媒化学*, 丸善, **1999**.
- [69] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol 1*, Verlag Chemie, Weinheim, **1997**.
- [70] D. E. De. Vos, B. F. Sels, P. A. Jacobs, *Adv. Catal.* **2001**, *46*, 1–87.
- [71] P.-P. Knops-Gerrits, D. De Vos, F. Thibault-Starzyk, P. A. Jacobs, *Nature* **1994**, *369*, 543–546.
- [72] C. U. Pittman, Jr., S. K. Wu, S. E. Jacobson, *J. Catal.* **1976**, *44*, 87–100.
- [73] R. Neumann, H. Miller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2277–2278.
- [74] R. Neumann, M. Cohen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1738–1740.
- [75] D. Hoegaerts, B. F. Sels, D. E. de Vos, F. Verpoort, P. A. Jacobs, *Catal. Today* **2000**, *60*, 209–218.
- [76] B. F. Sels, A. L. Villa, D. Hoegaerts, D. E. De Vos, P. A. Jacobs, *Top. Catal.* **2000**, *13*, 223–229.
- [77] K. Yamaguchi, C. Yoshida, S. Uchida, N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 530–531.
- [78] G. Gelbard, F. Breton, M. Quenard, D. C. Sherrington, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *153*, 7–18.
- [79] L. T. A. Sofia, A. Krishnan, M. Sankar, N. K. K. Raj, P. Manikandan, P. R. Rajamohanam, T. G. Ajithkumar, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 21114–21122.
- [80] T. Kovalchuk, H. Sfihi, V. Zaitsev, J. Fraissard, *J. Catal.* **2007**, *249*, 1–14.
- [81] M. Cohen, R. Neumann, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *146*, 291–298.
- [82] J. Kasai, Y. Nakagawa, S. Uchida, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4176–4184.
- [83] M. M. Miller, D. C. Sherrington, *J. Catal.* **1995**, *152*, 368–376.
- [84] A. Castro, J. C. Alonso, P. Neves, A. A. Valente, P. Ferreira, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 602–607.
- [85] R. Saladino, V. Neri, A. R. Pelliccia, R. Caminiti, C. Sadun, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1323–1332.
- [86] R. Saladino, A. Andreoni, V. Neri, C. Crestini, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 1069–1075.
- [87] R. Saladino, R. Bernini, V. Neri, C. Crestini, *Appl. Catal. A: Gen.* **2009**, *360*, 171–176.
- [88] E. Brulé, Y. R. de Miguel, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 599–609.
- [89] F. S. Vinhado, P. R. Martins, A. P. Masson, D. G. Abreu, E. A. Vidoto, O. R. Nascimento, Y. Iamamoto, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *188*, 141–151.
- [90] B. F. Sels, D. E. De Vos, P. A. Jacobs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8350–8359.

- [91] Y. Watanabe, K. Yamamoto, T. Tatsumi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *145*, 281–289.
- [92] T. Kwon, T. J. Pinnavaia, *J. Mol. Catal.* **1992**, *74*, 23–33.
- [93] Y. Liu, K. Murata, T. Hanaoka, M. Inaba, K. Sakanishi, *J. Catal.* **2007**, *248*, 277–287.
- [94] D. E. De Vos, B. F. Sels, P. A. Jacobs, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 457–473.
- [95] I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, M. Wallau, U. Schuchardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1144–1163.
- [96] M. G. Clerici, G. Bellussi, U. Romano, *J. Catal.* **1991**, *129*, 159–167.
- [97] M. G. Clerici, P. Ingallina, *J. Catal.* **1993**, *140*, 71–83.
- [98] T. Tatsumi, M. Nakamura, S. Negishi, H. Tominaga, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 476–477.
- [99] P. Wu, T. Tatsumi, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 748–753.
- [100] J. C. van der Waal, M. S. Rigutto, H. van Bekkum, *Appl. Catal. A : Gen.* **1998**, *167*, 331–342.
- [101] P. Wu, D. Nuntasri, J. Ruan, Y. Liu, M. He, W. Fan, O. Terasaki, T. Tatsumi, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19126–19131.
- [102] P. P. Knops-Gerrits, D. D. Vos, F. Thibault-Starzyk, P. A. Jacobs, *Nature* **1994**, *369*, 543–546.
- [103] S. Ueno, K. Yamaguchi, K. Yoshida, K. Ebitani, K. Kaneda, *Chem. Commun.* **1998**, 295–296.
- [104] K. Yamaguchi, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2966–2968.
- [105] K. Yamaguchi, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6897–6903.
- [106] I. Kirm, F. Medina, X. Rodríguez, Y. Cesteros, P. Salagre, J. Sueiras, *Appl. Catal. A: Gen.* **2004**, *272*, 175–185.
- [107] G. B. Payne, P. H. Deming, P. H. Williams, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 659–663.
- [108] R. Ionescu, O. D. Pavel, R. Bîrjeca, R. Zăvoianu, E. Angelescu, *Catal. Lett.* **2010**, *134*, 309–317.
- [109] O. D. Pavel, B. Cojocaru, E. Angelescu, V. I. Pârvulescu, *Appl. Catal. A: Gen.* **2011**, *403*, 83–90.
- [110] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, Berlin, **1983**.
- [111] C. F. Baes, Jr., R. E. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, Wiley, New York, **1976**.
- [112] 日本化学会 編, 季刊化学総説 No.20 ポリ酸の化学 金属酸化物分子と集合体の構造と機能, 学会出版センター, **1993**.
- [113] K. Kamata, K. Yonehara, Y. Nakagawa, K. Uehara, N. Mizuno, *Nat. Chem.* **2010**,

2, 478–483.

- [114] M. H. Dichman, M. T. Pope, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 569–584.
- [115] R. Stomberg, *J. Less-Common Metals* **1988**, *143*, 363–371.
- [116] B. Pecquenard, S. Castro-Garcia, J. Livage, P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham, R. Thouvenot, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1882–1888.
- [117] O. W. Howarth, *Dalton Trans.* **2004**, 476–481.
- [118] R. Stomberg, *Acta Chem. Scand. A* **1985**, *39*, 507–514.
- [119] W. P. Griffith, B. C. Parkin, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3131–3138.
- [120] H. Suzuki, M. Hashimoto, S. Okeya, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2632–2634.
- [121] H. Okamoto, A. Ishikawa, T. Kudo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 2723–2724.
- [122] J.-Y. Piquemal, L. Sales, G. Chottard, P. Herson, C. Ahcine, J.-M. Brégeault, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 939–947.
- [123] L. Salles, C. Aubry, R. Thouvenot, F. Robert, C. Dorémieux-Morin, G. Chottard, H. Ledon, Y. Jeannin, J.-M. Brégeault, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 871–878.
- [124] L. Sells, F. Robert, V. Semmer, Y. Jeannin, J.-M. Brégeault, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1996**, *133*, 319–328.
- [125] K. Kamata, T. Hirano, S. Kuzuya, N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6997–7004.
- [126] H. Nakajima, T. Kudo, N. Mizuno, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 691–697.
- [127] 工藤 徹一, 御園生 誠, *グリーンマテリアルテクノロジー*, 講談社サイエンスティフィク, **2002**.

第二章

欠損型タングステート固体化触媒による 形状選択的エポキシ化反応

2.1 緒言

エポキシドは接着剤や塗料原料、合成中間体として有用な化合物である。現行のプロセスでは種々の酸化剤を用いた酸化反応により合成されているが、多くのプロセスにおいて反応性の高い有機過酸化物が用いられており、大量の副生成物が生じる問題がある。^[1,2] そのため環境負荷の小さい効率的なプロセスの開発が望まれている。過酸化水素 (H_2O_2) は活性酸素量が高く副生成物が水のみであるクリーンな酸化剤であり、望ましい酸化剤であるが、有機過酸化物より反応性が低いことに加え、自己分解の副反応の進行の問題を有している。これらの問題に対し、タングステン酸化物がその高い反応性及び低い H_2O_2 分解特性から注目されている。^[3]

ポリオキシメタレートはタングステンなどの前周期遷移金属を基本骨格とするアニオン性金属酸化物クラスターであり、構成元素を変化させることにより構造や化学的性質を制御可能なため、触媒、材料、医薬などの分野で幅広く利用されている。^[4-9] 無機物のみから構成されるため、有機金属錯体や酵素と比較して優れた熱安定性、耐酸化性を示す。^[10-12] これまでに様々なペルオキシメタレート、欠損型ポリオキシメタレート、遷移金属置換ポリオキシメタレートによる、 H_2O_2 及び酸素を酸化剤とした酸化反応系が開発されている。またポリオキシメタレートは不均一系触媒構築のナノビルディングユニットとして適した材料である。近年、ポリオキシメタレート及び関連する化合物の不均一系酸化触媒の開発手法として、固体化及び固定化が挙げられる。固体化は適切な対カチオンとの複合化による不溶性イオン性固体への変換による不均一化であり、固定化は共有結合や静電相互作用によるポリオキシメタレートの担体への構造を保持した担持による不均一化である。しかしながら、前駆体として用いたポリオキシメタレート本来の反応活性及び選択性は、不均一化により低下してしまうため、成功例はほとんど報告されていない。^[13-16]

本章では、 $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ とテトラブチルアンモニウムとの複合化による固体化により、 $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{TBASiW10})$ の合成を行い、その物性及び不均一系触媒としての特性について検討を行った。**TBASiW10** は酢酸エチル存在下において基質と H_2O_2 をその細孔内に共吸着することにより、アルケン、スルフィド及びシランの選択的酸化反応が効率的に進行した。**TBASiW10** は酢酸エチルを溶媒とし H_2O_2 を酸化剤としたエポキシ化反応において、不均一系触媒として機能し、また、ポリオキシメタレート触媒としては初めてとなる形状選択性を示すことが明らかとなった。^[17]

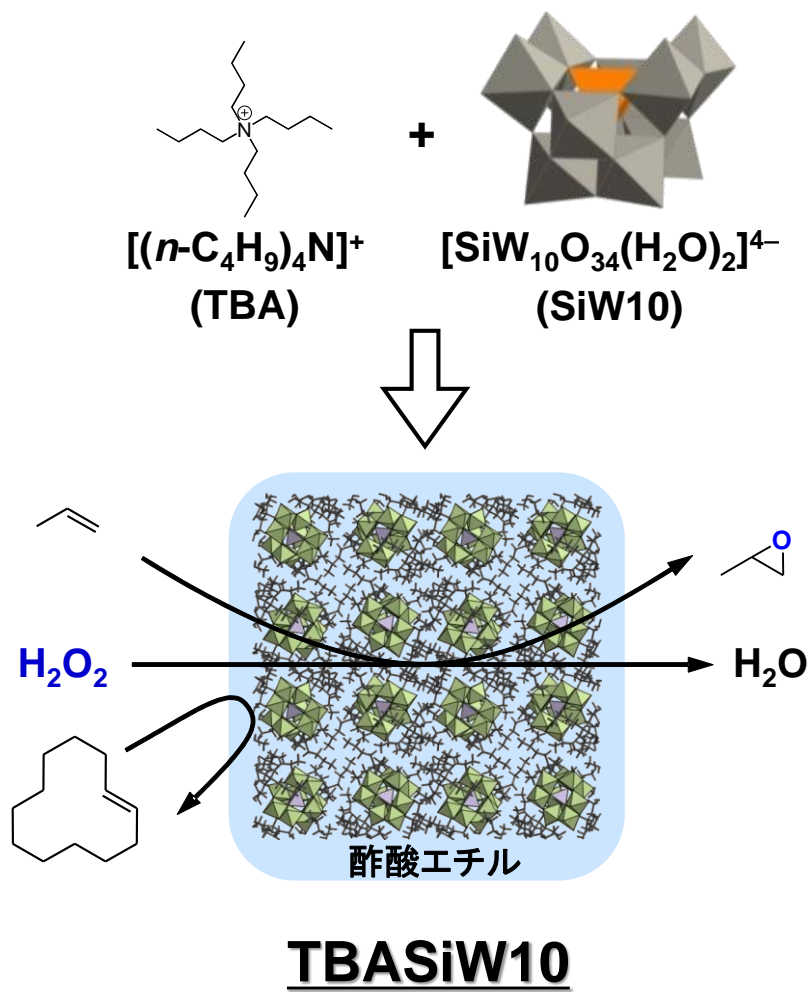


Figure 2-1. 本章における報告内容の概念図.

2.2 実験

2.2.1 試薬

30 % aqueous H₂O₂, 酢酸エチル (EtOAc), 酢酸ブチル, K₂CO₃, 塩酸, 硝酸は関東化学より購入した. 60 % aqueous H₂O₂ は 30 % aqueous H₂O₂ の濃縮によって得た. アセトニトリル, ジクロロメタン及びトルエンは溶媒精製装置によって精製を行った. Na₂WO₄·2H₂O は日本無機化学工業より購入した. Na₂SiO₃·2H₂O, 臭化テトラブチルアンモニウム ([*n*-C₄H₉)₄N]Br, TBABr), シクロオクテン, 1-ヘキセンは東京化成工業より購入した. KCl, KBr はナカライテスクより購入した. ナフタレンは和光純薬より購入した. 重ジメチルスルホキシドは Aldrich より購入した. プロピレンは鈴木商館より購入した. その他の溶媒及び試薬は, 関東化学, 東京化成工業または Aldrich より購入した.

2.2.2 分析

NMR

装置 : JEOL JNM-EX270

<測定条件>

¹H NMR (270 MHz), ¹³C NMR (67.80 MHz), ²⁹Si NMR (53.45 MHz), ¹⁸³W NMR (11.20 MHz). ¹H NMR は TMS (0 ppm) を内部標準として用いた. ²⁹Si NMR は TMS (0 ppm) を外部標準として用いた. ¹⁸³W NMR は 2 M Na₂WO₄ (0 ppm) を外部標準として用いた. ¹H NMR: パルス幅 (13 μs), 取り込み時間 (4.096 s), 待ち時間 (7 s), 観測幅 (4000 Hz), ポイント数 (32768). ¹³C NMR: パルス幅 (10.0 μs), 取り込み時間 (1.790 s), 待ち時間 (1.21 s), 観測幅 (18306 Hz), ポイント数 (32768). ²⁹Si NMR: パルス幅 (13.5 μs), 取り込み時間 (2.048 s), 待ち時間 (1.952 s), 観測幅 (16000 Hz), ポイント数 (32768). ¹⁸³W NMR: パルス幅 (15 μs), 取り込み時間 (0.511 s), 待ち時間 (0.2 s), 観測幅 (16025.6 Hz), ポイント数 (8192).

Solid-state ¹³C MAS NMR

装置 : Chemagnetics CMX-300 Infinity

試料を 7.5 mm ジルコニアローターへ充填し, 測定を行った.

<測定条件>

¹H NMR (300.5 MHz), ¹³C NMR (75.57 MHz), 90°(H) pulse width = 5 μs, pulse delay (5 or 20 s), MAS rate (3 kHz), 積算回数 2048 回.

IR

装置：日本分光 FT/IR-460 spectrometer Plus

錠剤法によって測定した。約 1 mg のサンプルと約 70 mg の KCl または KBr をメノウ乳鉢にとり、よく磨り潰し混合した。Φ=10 mm 用の錠剤成型器に移し、真空引きを行いながら 10 分間加圧し測定用のペレットを成型した。ブランクのスペクトルを測定後、ペレットを装置に乗せ測定を行った。

<測定条件>

分解能 2 cm^{-1} 、積算回数 64 回、測定範囲 $250\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ 。

GC

装置：Shimadzu GC-2014, GC-17A

各反応で溶媒、基質、生成物、内標準物質がしっかりと分離されるようにそれぞれ昇温条件を設定した。反応溶液をよく洗浄したマイクロシリンジで採取し、約 $0.5\text{ }\mu\text{L}$ を注入し、FID 検出器で検出し、インテグレーターで記録した。カラムはキャピラリーカラム (DB-WAX, カラム内径: 0.25 mm , カラム長: 30 m) を用いた。

GC-MS

装置：Shimadzu GC-2010, GCMS-QP 2010

測定する試料をアセトニトリルなどの溶媒に希釈して試料溶液とし、マイクロシリンジで約 $0.2\text{ }\mu\text{L}$ を注入した。キャピラリーカラム (TC-5HT) を通じて成分を分離し、四重極型質量分析器で質量分析を行った。

BET 比表面積

装置：Micromeritics ASAP 2010

試料を吸着用セル内に入れ、室温で 3 時間以上真空排気して前処理を実施した。N₂ を吸着質として 77 K で吸着等温線を測定し BET 比表面積を求めた。

粉末 X 線回折

装置：Rigaku XRD-DSC II

試料をメノウ乳鉢で粉砕し、ふるいを用いて配向が起こらないよう Al パン上に調整し測定した。

<測定条件>

X 線源 Cu K α 線 $\lambda=1.5405\text{ \AA}$ 、印加電圧 50 kV、電流 300 mA、

測定範囲 4–25 deg., 測定間隔 0.01 deg, 測定速度 5 s/step.

粉末 XRD パターンの解析は、Accelrys Inc.製の Materials Studio を用いて行った。

Pawley 法によるピークプロファイルフィッティング, Rietveld 法によるピークプロファイルフィッティングを行った。また, アルキルアンモニウムの位置は分子動力学計算により最適化を行った。

2.2.3 触媒合成

$K_8[\beta_2\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ の合成^[18]

- 1) $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (181.4 g, 0.55 mol) を純水 300 mL に溶解させた。
 - 2) 激しく攪拌しながら 4 M HCl 165 mL を 15 秒程度で一度に加えた。
 - 3) 一方, $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (14.2 g, 0.05 mol) を純水 100 mL に溶解させた。
 - 4) 3)の溶液を 2)の溶液に加えた。
 - 5) 4 M HCl 80 mL を一度に加えた。 (pH = 3.2)
 - 6) 2 M K_2CO_3 水溶液を用いて pH を 6~7 に調製した。 (pH = 6.9)
 - 7) 攪拌速度を落とし, KCl (90 g, 1.2 mol) を加えた。
 - 8) 30 分間攪拌した。 (白色沈殿生成)
 - 9) 沈殿を濾過により回収した。 (Kiryama 5C)
 - 10) 2 M KCl 水溶液 100 mL で回収した沈殿を洗浄した。
 - 11) 真空乾燥を 1.5 時間行った。
- ◇ 収量 54.0 g (収率 33.4 %)
- ◇ FT-IR (KBr): 989, 948, 880, 859, 808, 740, 539, 365 cm^{-1} .

$K_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ の合成^[18]

- 1) $K_8[\beta_2\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (50 g, 15.4 mmol) を純水 500 mL に溶解させた。 (白濁)
 - 2) 吸引濾過により不溶物を除いた。 (Kiryama 5C)
 - 3) 2 M K_2CO_3 水溶液を用いて pH を 9.10 に合わせた。
 - 4) pH = 9.10 を 16 分間保った。
 - 5) KCl (133.3 g, 1.8 mol) を加え, 10 分間攪拌した。 (水温低下~263 K, 白色沈殿生成)
 - 6) 沈殿を濾過により回収した。 (Kiryama 5C)
 - 7) 1 M KCl 水溶液 150 mL で回収した沈殿を洗浄した。
 - 8) 終夜で吸引乾燥を行った。
- ◇ 収量 20.8 g (収率 45.3 %)
- ◇ FT-IR (KBr): 987, 942, 906, 866, 819, 751, 667, 595, 557, 531, 481, 361 cm^{-1} .

$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (TBASiW10·H₂O)の合成^[19]

- 1) $K_8[\beta_2\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (6.0 g, 2 mmol) を純水 60 mL に溶解させた。

- 2) HNO_3 aq を用いて pH を 2.0 に合わせた.
 - 3) 5 分間攪拌後, $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Br}$ (6.46 g, 20 mmol) を一度に加えた.
 - 4) さらに 10 分間攪拌後, 生じた沈殿を濾過により回収した. (Kiriyama 5C)
 - 5) 純水 1 L で回収した沈殿を洗浄し, 乾燥を行った.
- ◇ 収量 5.2 g (収率 75.0 %)
 - ◇ FT-IR (KBr): 998, 957, 922, 878, 783, 695 cm^{-1} (Figure 2-2).
 - ◇ ^{29}Si NMR (溶媒: $\text{DMSO-}d_6$): -83.2 ppm (Figure 2-3).
 - ◇ ^{183}W NMR (溶媒: $\text{DMSO-}d_6$): -95.7, -98.9, -118.2, -119.6, 195.7 ppm (Figure 2-4).
 - ◇ 元素分析 (実測値 (wt%) (計算値 (wt%))): C, 22.14 (22.38); H, 4.45 (4.40); N, 1.70 (1.63); Si, 0.80 (0.80); W, 53.2 (53.2).

(A) $_n$ [γ -SiW $_{10}$ O $_{34}$ (H $_2$ O) $_2$] の合成

$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Br}$ に代え種々のアンモニウム塩, ホスホニウム塩を用い, **TBASiW $_{10}$ ·H $_2$ O** と同様の手順により合成を行った. $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl}$, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{Br}$, $[(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]\text{Br}$, $[(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}]\text{Br}$, $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3(\text{CH}_3)\text{N}]\text{Cl}$, $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{N}]\text{Cl}$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Cl}$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_3\text{N}]\text{Cl}$, $[(n\text{-C}_7\text{H}_{15})\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{N}(n\text{-C}_7\text{H}_{15})]\text{Br}_2$, $[(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)]\text{Br}_2$, $[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{12})\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}_2$ を用いた.

2.2.4 反応条件

調製した触媒による酸化反応はキャップ付きガラス製試験管を用いて行った. 各実験における標準的な反応条件は以下の通り.

均一系反応: シクロオクテン (5 mmol), アセトニトリル (6 mL), 60 % aqueous H_2O_2 (1 mmol), 内標準物質 (ナフタレン) を反応管に入れ混合した. 次に試験管を所定の反応温度の反応装置に入れ, 反応溶液の予熱を行った. 最後に **TBASiW $_{10}$** (8 μmol) を入れ反応を開始した.

不均一系反応: シクロオクテン (5 mmol), 酢酸エチル (6 mL), 60 % aqueous H_2O_2 (1 mmol), 内標準物質 (ナフタレン) を反応管に入れ混合した. 次に試験管を所定の反応温度の反応装置に入れ, 反応溶液の予熱を行った. 最後に **TBASiW $_{10}$** (8 μmol) を入れ反応を開始した. プロピレン及び 1-ブテンのエポキシ化反応にはテフロン製オートクレーブを用いた.

再利用実験: (a) プロピレン; **TBASiW $_{10}$** (2 μmol), プロピレン (6 atm), 60 % aqueous H_2O_2 (1 mmol), 酢酸エチル (6 mL), 333 K, 3 h. (b) エチルプロピルスルフィド; **TBASiW $_{10}$** (7 μmol), エチルプロピルスルフィド (3 mmol), 60 % aqueous H_2O_2 (1 mmol), 酢酸エチル (6 mL), 313 K, 2 h. (c) エチルジメチルシラン; **TBASiW $_{10}$** (7 μmol), エチルジメチルシラン (3 mmol), 60 % aqueous H_2O_2

(1 mmol), 酢酸エチル (6 mL), 333 K, 3 h.

競争エポキシ化反応: 基質, 酢酸エチル (6 mL), 60 % aqueous H₂O₂ (1 mmol), 内標準物質 (ナフタレン) を反応管に入れ混合した. 次に試験管を所定の反応温度の反応装置に入れ, 反応溶液の予熱を行った. 最後に **TBASiW10** (7.3 μmol) を入れ反応を開始した. プロピレン及び 1-ブテンのエポキシ化反応にはテフロン製オートクレーブを用いた. 基質と反応時間は以下の通り. (a) 1-ヘキセン (20 mmol), プロピレン (6 atm), 24 h. (b) 1-ヘキセン (20 mmol), 1-ブテン (2.4 atm), 12 h. (c) 1-ヘキセン (10 mmol), 1-ペンテン (10 mmol), 3 h. (d) 1-ヘキセン (10 mmol), 1-オクテン (10 mmol), 8 h. (e) 1-ヘキセン (5 mmol), 1-デセン (5 mmol), 12 h. (f) 1-ヘキセン (5 mmol), 1-ドデセン (5 mmol), 17 h. また 1-オクテンとの競争反応は溶媒を炭酸ジメチル, 酢酸フェニル, 安息香酸エチルを用いて同様の条件でも行った. さらに, 溶媒に酢酸エチルまたはアセトニトリルを用い以下の条件で反応を行った. (g) プロピレン (5 atm), シクロドデセン (5 mmol), 溶媒 (8 mL), 60 % aqueous H₂O₂ (1 mmol), **TBASiW10** (7 μmol), 333 K, 24 h. (h) エチルプロピルスルフィド (1.5 mmol), ジ-*n*-ブチルアミン (1.5 mmol), 溶媒 (3 mL), 60 % aqueous H₂O₂ (1 mmol), **TBASiW10** (7 μmol), 333 K, 3 h (酢酸エチル) or 1 h (アセトニトリル). (i) エチルジメチルシラン (3 mmol), トリ-*n*-プロピルシラン (3 mmol), 溶媒 (6 mL), 60 % aqueous H₂O₂ (1 mmol), **TBASiW10** (10 μmol), 333 K, 12 h (酢酸エチル) or 1 h (アセトニトリル).

2.2.5 吸着実験

1-ヘキセンの吸着実験は以下の条件により行った.

- 1) キャップ付きガラス製試験管に **TBASiW10** 0.5 g (1.46×10^{-1} mmol), テフロン製攪拌子, 酢酸エチル (6 mL), 1-ヘキセン (2 mmol), ナフタレン (1 mmol) を入れ混合し, 333 K で 3 時間攪拌した.
- 2) GC (GC-17A) により 1-ヘキセンの定量を行った.
1-ヘキセンと 1-ドデセンの競争吸着実験は以下の条件により行った.
 - 1) キャップ付きガラス製試験管に **TBASiW10** 1.0 g (2.93×10^{-1} mmol), テフロン製攪拌子, 酢酸エチル (12 mL), 1-ヘキセン (4 mmol), 1-ドデセン (4 mmol), ナフタレン (2 mmol) を入れ混合し, 333 K で 3 時間攪拌した.
 - 2) GC (GC-17A) により 1-ヘキセン, 1-ドデセンの定量を行った.
H₂O₂ の吸着実験は以下の条件により行った.
 - 1) キャップ付きガラス製試験管に **TBASiW10** 0.125 g (3.66×10^{-2} mmol), テフロン製攪拌子, 酢酸エチル (3 mL), 60 % aqueous H₂O₂ (0.5 mmol) を入れ混合し, 333 K で 3 時間攪拌した.
 - 2) セリウム滴定によって, H₂O₂ 量の定量を行った.^[20]

2.3 結果と考察

2.3.1 TBASiW10 の合成

TBASiW10·H₂O の合成

既報に従い, [SiW₁₀O₃₆]⁸⁻のプロトン化によって合成を行った. HNO₃ を加えた溶液に [(*n*-C₄H₉)₄N]Br (TBABr) を加えることにより, 白色沈殿として回収した. [(CH₃)₄N]⁺ (TMA) を対カチオンとしたものに関して単結晶の作成及び結晶構造の解析がなされている.^[19]

合成した[(*n*-C₄H₉)₄N]₄[γ -SiW₁₀O₃₄(H₂O)₂·H₂O (TBASiW10·H₂O) の IR スペクトル, ²⁹Si NMR 及び ¹⁸³W NMR スペクトルは既報と一致した (Figure 2-2, 2-3, 2-4). IR スペクトルでは, 3000 cm⁻¹ に TBA 由来のバンドが観測されカチオン交換が適切に行われたことが示唆された. TBASiW10·H₂O の XRD パターンを Figure 2-5(a) に示す. 解析により得られた結晶学的パラメータを Table 2-1 に示す. 結晶系は正方晶であり, 組成式あたりの格子体積は 2605 Å³ だった. TBASiW10·H₂O の構造を Figure 2-6 に示す.

Table 2-1. TBASiW10·H₂O, TBASiW10·EtOAc の結晶学的パラメータ.

	TBASiW10·H ₂ O	TBASiW10·EtOAc
Crystal system	Tetragonal	Cubic
Space group	<i>P</i> 4 ₂	<i>Pn</i> $\bar{3}$ <i>m</i>
<i>a</i> [Å]	25.5217	17.6757
<i>c</i> [Å]	15.9978	—
<i>V</i> / <i>Z</i> [Å ³]	2605	2761

ゲストフリー体 TBASiW10 への転換

TBASiW10·H₂O の脱水により結晶水を脱離させ, ゲストフリー体 TBASiW10 への転換を行った. 脱水は 298–333 K での乾燥ヘリウム気流下で行った. TBASiW10 の XRD パターンを Figure 2-5(c) に示す. XRD パターンは TBASiW10·H₂O と同様であり, 脱水に伴う構造変化は観測されなかった.

酢酸エチル吸着体 TBASiW10·EtOAc への転換

TBASiW10 への酢酸エチルの吸着により, 酢酸エチル吸着体 TBASiW10·EtOAc への転換を行った. TBASiW10·EtOAc の XRD パターンを Figure 2-5(d) に示す. 解析により算出された結晶学的パラメータを Table 2-1 に

示す. 酢酸エチル吸着に伴い結晶系は正方晶から立方晶へ変化していた. また **TBASiW10·EtOAc** の構造を Figure 2-7 に示す. **TBASiW10** 1 mol あたり 1 mol 程度の酢酸エチルが吸着されることが報告されている.^[21] 酢酸エチル吸着に伴い組成式あたりの格子体積が+150 Å³ 程度変化し, この変化量は, **TBASiW10** 1 mol あたり 1 mol の酢酸エチルが吸着するとして計算した酢酸エチルの体積 (162 Å³) とおおよそ一致した.

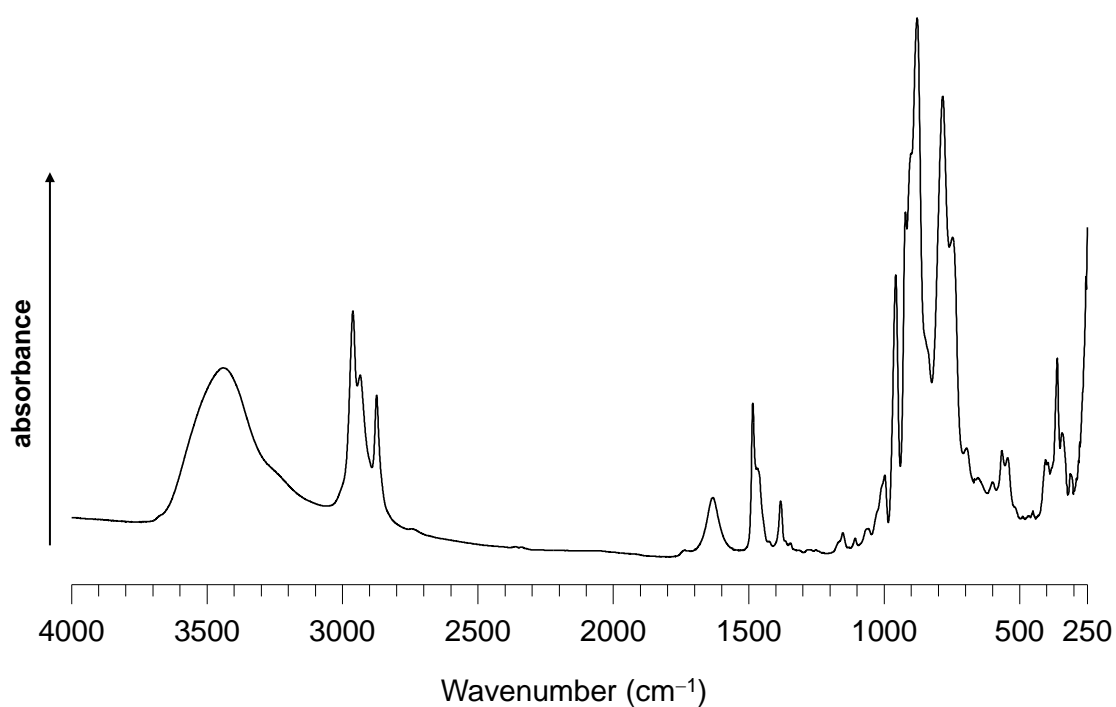


Figure 2-2. **TBASiW10·H₂O** の IR スペクトル.

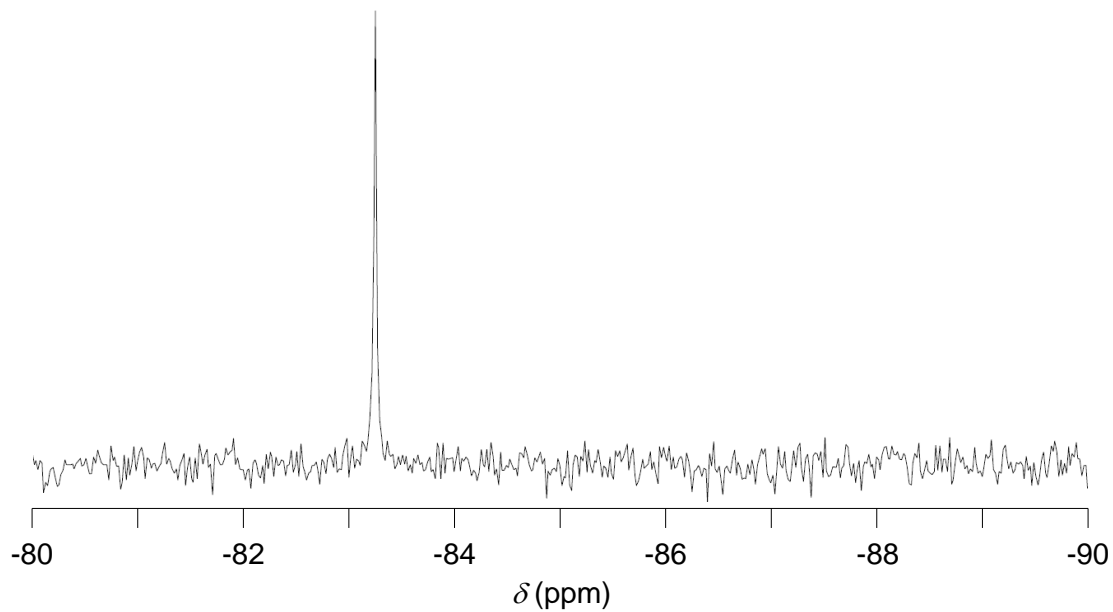


Figure 2-3. TBASiW10·H₂O の ^{29}Si NMR スペクトル.

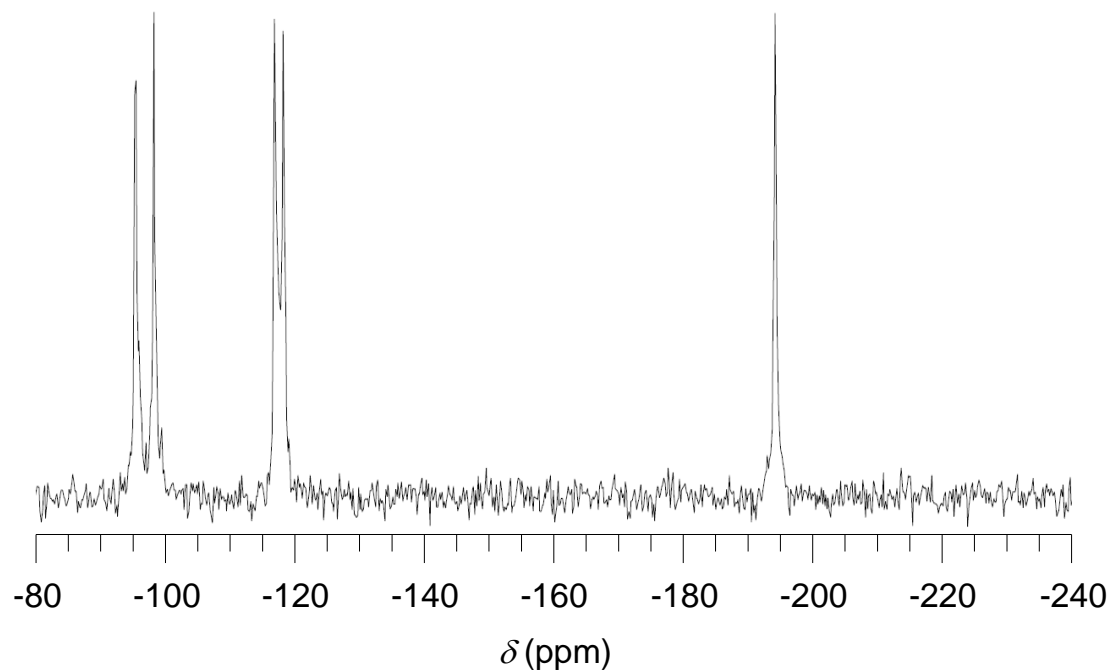


Figure 2-4. TBASiW10·H₂O の ^{183}W NMR スペクトル.

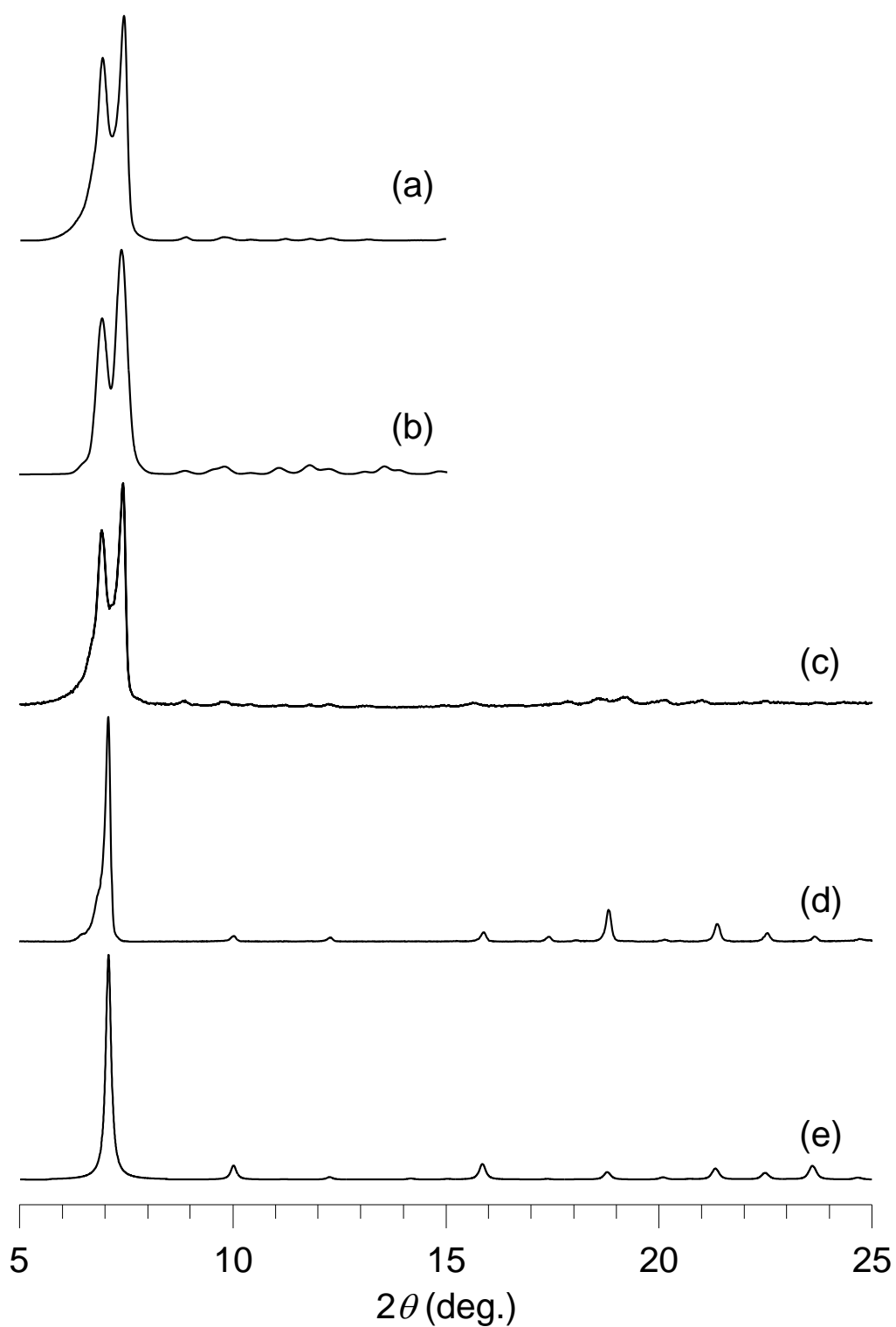


Figure 2-5. TBASiW10·H₂O, TBASiW10, TBASiW10·EtOAc の XRD パターン.
 (a) TBASiW10·H₂O, (b) TBASiW10·H₂O の解析結果. (c) TBASiW10, (d)
 TBASiW10·EtOAc, (e) TBASiW10·EtOAc の解析結果.

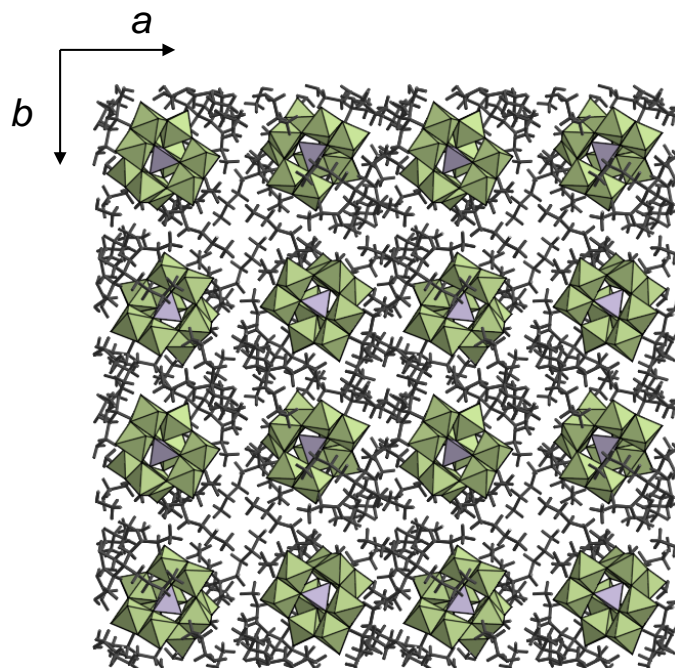


Figure 2-6. TBASiW10·H₂O の構造.

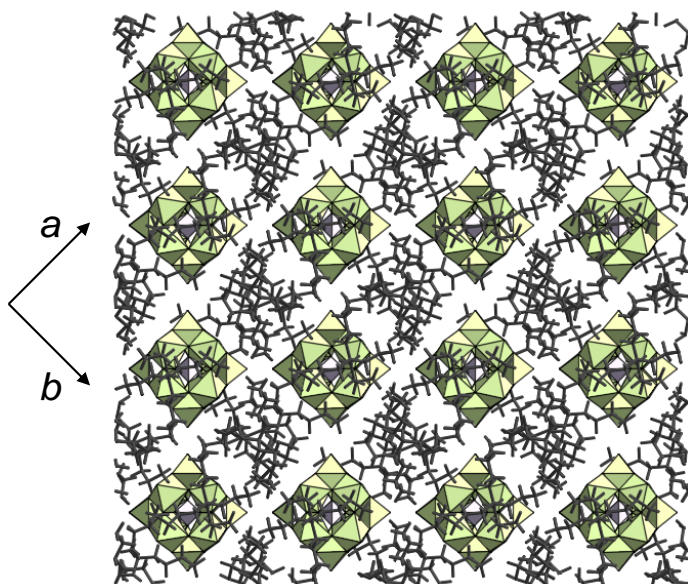


Figure 2-7. TBASiW10·EtOAc の構造.

2.3.2 溶媒効果・対カチオン効果の検討

溶媒効果の検討

TBASiW10 による H_2O_2 を酸化剤とした 1-ヘキセンのエポキシ化反応において **TBASiW10** が不溶な溶媒を用い溶媒効果の検討を行った (Table 2-2). 酢酸エチルを溶媒とした時に最も反応は効率的に進行した (Table 2-2, entry 1).

Table 2-2. **TBASiW10** による H_2O_2 を酸化剤とした 1-ヘキセンのエポキシ化反応における溶媒効果.

Entry	Solvent	R_0 [mM min^{-1}]	Yield [%]
1	EtOAc	0.51	78
2	1,2-dimethoxy ethane	0.34	44
3	without	0.33	28
4	CHCl_3	0.44	23
5	benzene	0.24	18
6	tetrahydrofuran	0.13	10
7	<i>n</i> -hexane	0.12	13
8	EtOH	0.02	2
9	H_2O	–	<1
10	<i>tert</i> -BuOH	0.06	2

Reaction conditions: **TBASiW10** (7.3 μmol), 1-hexene (20 mmol), 60 % aqueous H_2O_2 (1 mmol), solvent (6 mL), 333 K, 200 min.

対カチオン効果の検討

合成時に臭化テトラブチルアンモニウムに代えて種々のアルキルアンモニウム塩を用いることにより $(\text{A})_n[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]$ の合成を行い, 1-ヘキセンのエポキシ化反応活性に対する対カチオンの効果の検討を行った (Table 2-3). 反応活性はアルキルアンモニウムのアルキル鎖長に大きく依存し, テトラメチルアンモニウムを対カチオンとしたもの (**C1**) やテトラエチルアンモニウムを対カチオンとしたもの, テトラプロピルアンモニウムを対カチオンとしたもの (**C3**) では活性は低かったが, この順に活性の向上が見られた (Table 2-3, entries 1-3). テトラブチルアンモニウムを対カチオンとしたもの (**TBASiW10**) もしくはテトラペンチルアンモニウムを対カチオンとしたもの (**C5**) で高い活性を示した (Table 2-3, entries 4 and 5). テトラブチルアンモニウムのブチル基の一つをメチル基やベンジル基としたものでは活性は低かった (Table 2-3, entries 6 and 7). テト

ラフェニルホスホニウムやトリメチルフェニルアンモニウム, 2 価カチオンを対カチオンとしたものでは活性は低かった (Table 2-3, entries 8-12). 酢酸エチルの吸着量が $C1 \ll C3 < TBASiW10 \approx C5$ と報告されており, 酢酸エチルの吸着能が活性に影響していると考えられる.^[21]

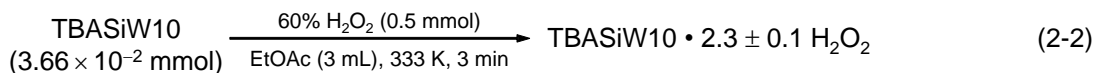
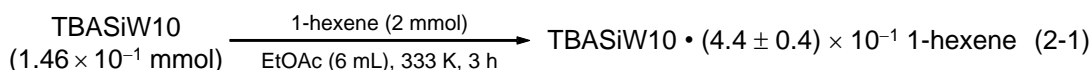
Table 2-3. $(A)_n[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]$ の 1-ヘキセンのエポキシ化反応における対カチオン効果の検討.

Entry	Cation (A)	R_0 [mM min ⁻¹]	Yield [%]
1	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$	–	<1
2	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+$	0.02	4
3	$[(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]^+$	0.08	19
4	$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$	0.51	92
5	$[(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}]^+$	0.43	94
6	$[(\text{CH}_3)\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3]^+$	0.01	3
7	$[\text{BnN}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3]^+$	0.06	16
8	$[\text{Ph}_4\text{P}]^+$	–	<1
9	$[\text{PhN}(\text{CH}_3)_3]^+$	–	<1
10	1,1'-Diheptyl-4-4'-bipyridinium	0.04	8
11	1,1'-Diethyl-4-4'-bipyridinium	–	<1
12	hexamethonium	0.02	3

Reaction conditions: Catalyst $((A)_n[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2])$: $n = 4$ (entries 1–9) and $n = 2$ (entries 10–12), 7.3 μmol , 1-hexene (20 mmol), 60 % aqueous H_2O_2 (1 mmol), EtOAc (6 mL), 333 K, 300 min.

2.3.3 基質及び H_2O_2 吸着実験

溶媒効果検討により酢酸エチルの優位性が確認され, 酢酸エチルの存在下で反応が促進されている可能性が示唆された. 酢酸エチル存在下での 1-ヘキセン及び H_2O_2 の吸着量の測定を行った. **TBASiW10** 1 mol あたり, 1-ヘキセンは $4.4 \pm 0.4 \times 10^{-1}$ mol, H_2O_2 は 2.3 ± 0.1 mol の吸着が観測された. 1-ヘキセンの吸着量は表面吸着量 (4.0×10^{-3} mol mol⁻¹) と比較して 100 倍程度大きく, **TBASiW10** のバルク内部に 1-ヘキセンが吸着されていることが示唆された. **TBASiW10** は酢酸エチルとともにアルケンや H_2O_2 を **TBASiW10** バルク内部に吸着し, 擬液相, 固体バルク内で反応が進行したことが高い活性の要因と考えられた.^[22]



2.3.4 酢酸エチルのモビリティ観測

$I(t)$, I_0 , T_{CH} , $T_{1\rho(\text{H})}$ をそれぞれ contact time t におけるシグナル強度, シグナル強度の理論最大値, 交差分極接触時定数, プロトン-スピン格子緩和時間とすると, $T_{\text{CH}} \ll T_{1\rho(\text{H})}$ の仮定の下で $I(t)$ は以下の式より算出され, 交差分極過程によるシグナル強度を算出できる.

$$I(t) = I_0 \left(1 - \frac{T_{\text{CH}}}{T_{1\rho(\text{H})}}\right)^{-1} \left\{ \exp\left(\frac{-t}{T_{1\rho(\text{H})}}\right) - \exp\left(\frac{-t}{T_{\text{CH}}}\right) \right\} \quad (2-3)$$

モビリティの低い炭素原子のシグナル強度はより短い contact time で極大値に到達する. **TBASiW10-EtOAc** の TBA 分子をホスト, 酢酸エチル分子をゲストとして, ^{13}C CPMAS NMR において様々な contact time によるシグナル強度の変化を測定し T_{CH} の算出を行った. 333 K における **TBASiW10-EtOAc** の ^{13}C CPMAS NMR のシグナル強度の contact time による変化を Figure 2-8 に示す. 5 ms までの短い contact time の領域では, TBA の C1 から C4 由来のシグナルのみが観測された. Contact time が 10 ms となると TBA 由来のシグナルはほぼ観測されなくなり, 酢酸エチル由来のシグナルが観測され始める. さらに contact time が 100 ms の領域となると酢酸エチル由来のシグナルのみが観測されそのシグナル強度の増大のみが観測されるようになる. TBA 由来の C1 から C4 の各交差分極接触時定数は, それぞれ, 0.11, 0.12, 0.16, 0.22 ms と求められた (Figure 2-9). これらの値はメソポーラスシリカ内の界面活性剤分子の値とよく一致した.^[23] 一方, 酢酸エチル分子の各 C 原子の時定数は概ね 60 ms 程度となり, 酢酸エチル分子が高い mobility を有していることが明らかとなった (Figure 2-10).

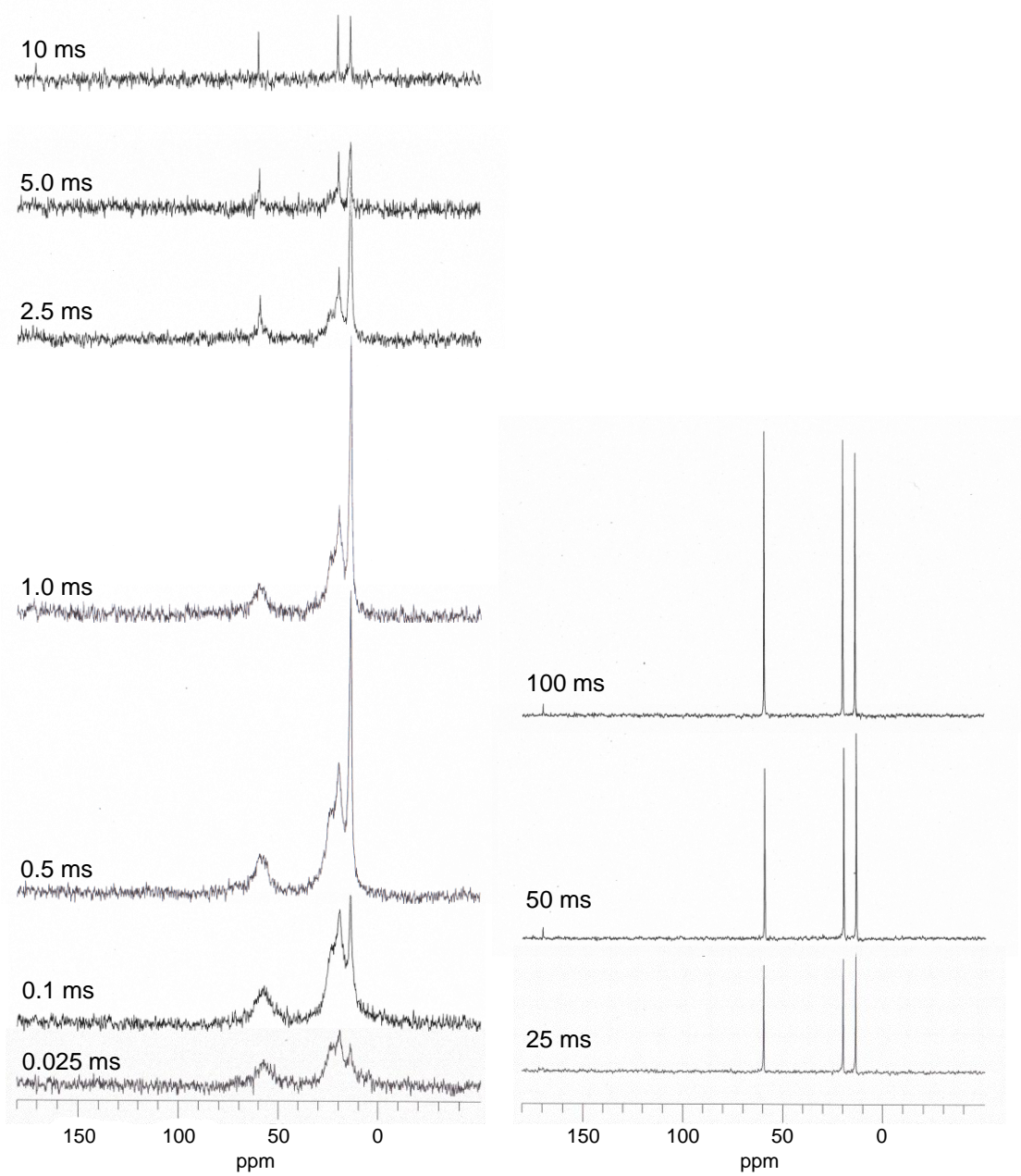


Figure 2-8. Contact time を変えた TBASiW10·EtOAc の ^{13}C CPMAS NMR スペクトル (333 K).

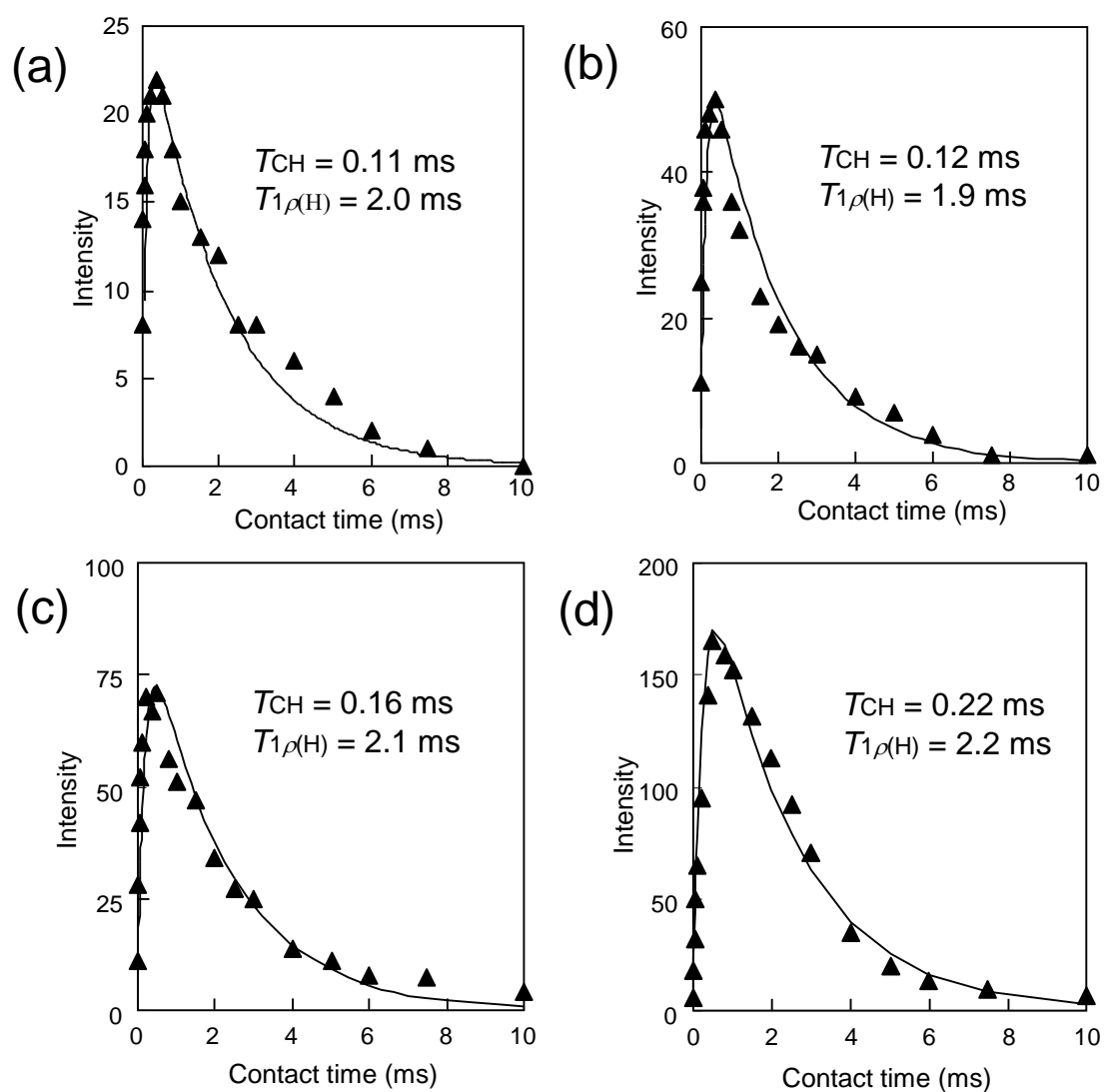


Figure 2-9. TBASiW10·EtOAc の ^{13}C CPMAS NMR スペクトルにおける TBA の各シグナルの強度の contact time に対する変化. それぞれ TBA の (a) C1 ($\delta = 57.9$ ppm), (b) C2 ($\delta = 24.6$ ppm), (c) C3 ($\delta = 20.3$ ppm), (d) C4 ($\delta = 14.9$ ppm).

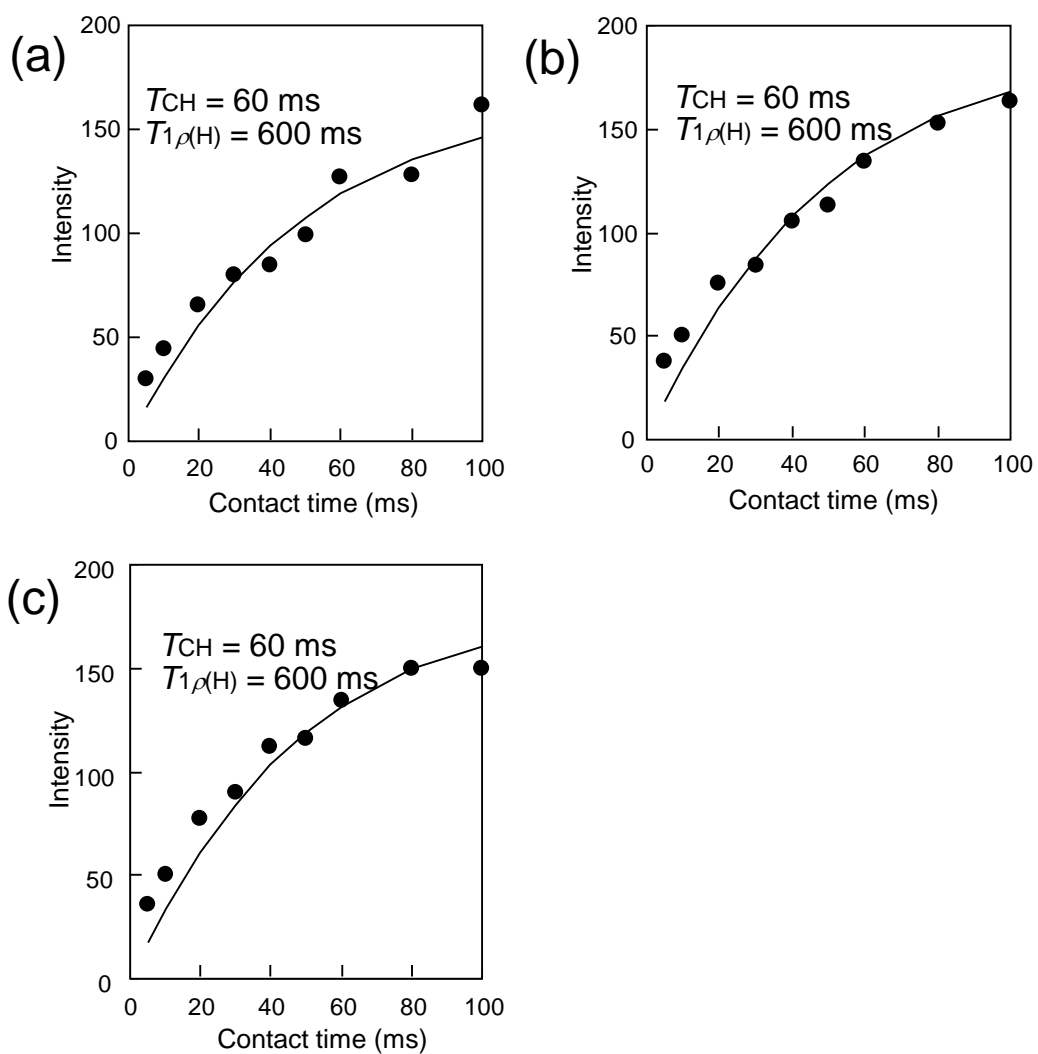


Figure 2-10. TBASiW10·EtOAc の ^{13}C CPMAS NMR スペクトルにおける酢酸エチルの各シグナルの強度の contact time に対する変化. それぞれ酢酸エチルの (a) エチル基の CH_2 ($\delta = 60.0 \text{ ppm}$), (b) メチル基の CH_3 ($\delta = 20.0 \text{ ppm}$), (c) エチル基の CH_3 ($\delta = 14 \text{ ppm}$).

2.3.5 不均一触媒作用の確認・再利用実験

TBASiW10 のリーチングテスト

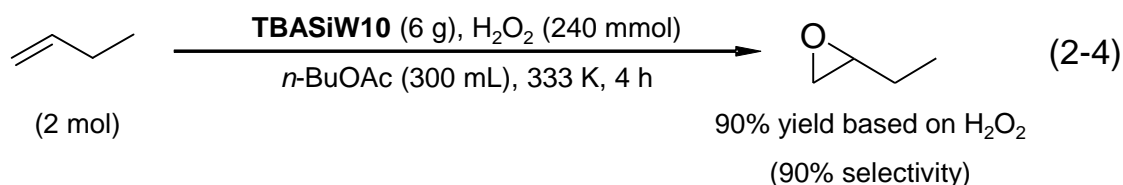
TBASiW10 が酢酸エチル中で不均一系触媒として機能していることを確認するため、リーチングテストを行った。1-ヘキセンのエポキシ化反応中において濾過による TBASiW10 の除去により反応は完全に停止した (Figure 2-11)。また、反応溶液への活性種の溶出は 0.2 % 以下であることが濾液の ICP-AES による分析により明らかとなった。これらより、TBASiW10 は不均一系触媒として機能していることが明らかとなった。

TBASiW10 の再利用実験

TBASiW10 による H₂O₂ を酸化剤としたプロピレンのエポキシ化反応を行った。反応は酢酸エチル中での不均一系反応で行った。1 回目の反応では 1,2-エポキシプロパンが 89 % 収率で得られた。反応後に濾過により触媒の回収を行い、その再利用可能性の検討を行った。再利用 1 回目から 3 回目のエポキシドの収率はそれぞれ 95, 86, 91 % となり、TBASiW10 は反応活性の低下なく少なくとも 4 回の利用が可能であった (Figure 2-12)。同様にエチルプロピルスルフィドやエチルジメチルシランにおいても再利用時に活性の低下なく、対応するスルホキシド及びシラノールが高収率で得られた。

240 mmol スケールでの 1-ブテンのエポキシ化反応

TBASiW10 による H₂O₂ を酸化剤とした 1-ブテンの 240 mmol スケールのエポキシ化反応を行った。反応は酢酸ブチル (*n*-BuOAc) を溶媒として用い、反応条件は Eq. 2-4 の条件で行った。反応は良好に進行し、大スケールの反応条件においても高い活性を示すことが明らかとなった。



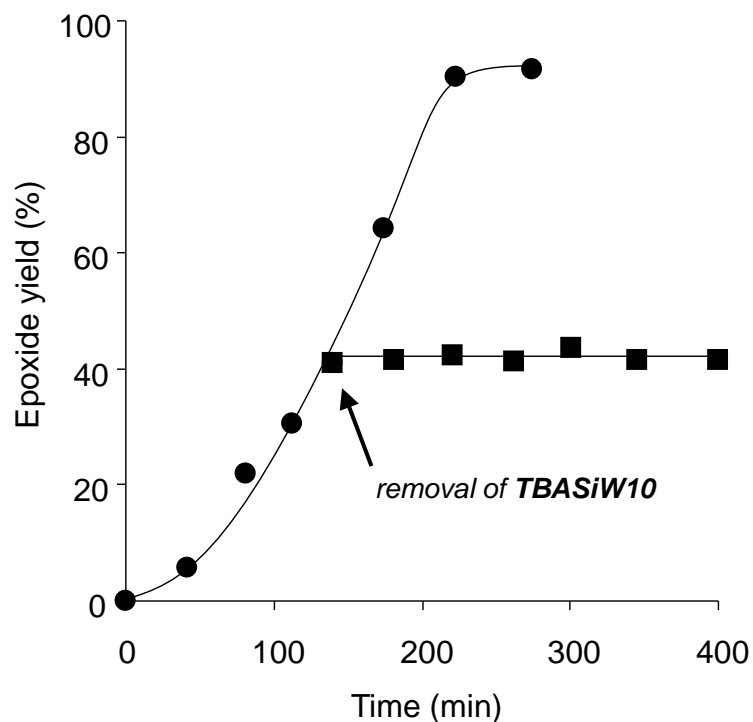


Figure 2-11. TBASiW10 のリーチングテスト. (●) TBASiW10 除去なし, (■) TBASiW10 除去あり. Reaction conditions: TBASiW10 (7.3 μmol), 1-hexene (20 mmol), 60 % aqueous H_2O_2 (1 mmol), EtOAc (6 mL), 333 K.

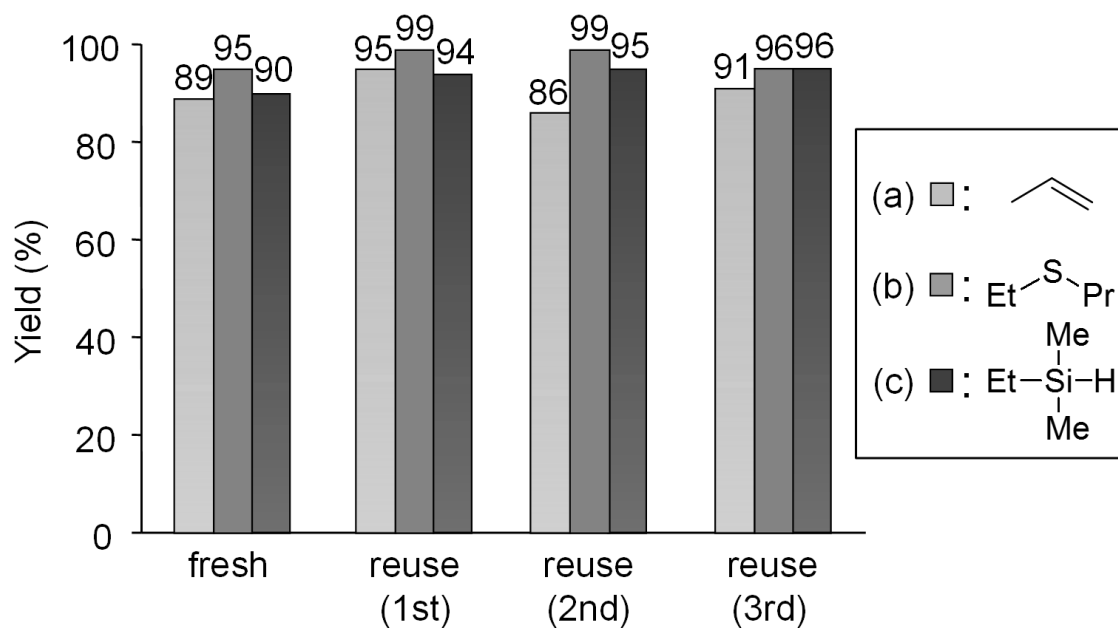
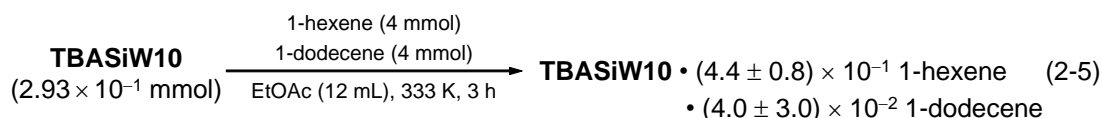


Figure 2-12. TBASiW10 の再利用実験. 反応条件は実験項参照.

2.3.6 形状選択性の検討

均一系及び不均一系での競争エポキシ化反応

炭素数の異なる種々の末端アルケンを用いて競争エポキシ化反応を行った。それぞれ均一系と不均一系反応条件において行った。反応は C6 の 1-ヘキセンと C3 から C12 のアルケンの二種アルケンによる競争的な反応条件で行った。1,2-エポキシヘキサンの収率に対する、C3 から C12 のエポキシド収率の比率を、各アルケンの分子断面積によりプロットしたものを Figure 2-13 に示す。均一系反応条件においてはアルケンの分子断面積による生成物の比率に大きな変化は見られなかったが、不均一系反応条件では C3 から C12 まで分子断面積の増大に伴い、1,2-エポキシヘキサンに対する C3 から C12 のアルケンのエポキシドの生成比率は 3.9 から 0.04 まで単調に減少した。特に比率が顕著となった C12 では、それぞれの基質の酢酸エチル中における **TBASIW10** への吸着量は、 $(4.4 \pm 0.8) \times 10^{-1} \text{ mol mol}^{-1}$ (C6; 1-ヘキセン), $(4.0 \pm 3.0) \times 10^{-2} \text{ mol mol}^{-1}$ (C12; 1-ドデセン) であり、1-ヘキセンの吸着量は 1-ドデセンの吸着量と比較して 10 倍程度大きくなった (Eq. 2-5)。このことは不均一系反応において、C6 のエポキシドに対し、C12 のエポキシドの生成比率が 0.04 となる要因と推察された。

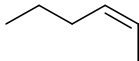
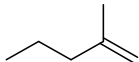
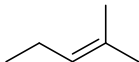
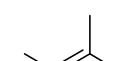
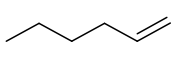
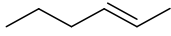


時間変化による生成比率への影響はほぼ観測されなかった (Figure 2-14)。また溶媒による生成比率への影響もほぼ観測されなかった (Figure 2-15)。また、対カチオンを $[(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}]$ とした $[(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}]_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]$ において **TBASIW10** と同様に競争エポキシ化反応を行ったが、大きな差異はなく同様の傾向を示した (Figure 2-13)。

枝分かれアルケンの活性比較

C6 の様々なアルケンのエポキシ化反応を均一系及び不均一系反応条件で行い、反応活性の比較検討を行った (Table 2-4)。1-ヘキセンの反応初速度を基準とすると、末端アルケンでは均一系反応条件と速度比はほとんど変化が見られなかったのに対し (Table 2-4, entries 2 and 5), 内部アルケンでは速度比に低下が見られ立体障害の影響が考えられた。このような形状選択性は遷移状態の立体障害によると考えられ、チタノシリケートなどでも報告されている。^[24]

Table 2-4. TBASiW10 による種々の C6 アルケンのエポキシ化反応における反応初速度比較.

Entry	Alkene	R_0 [mM min ⁻¹] ^[a]	
		Heterogeneous ^[b] (in EtOAc)	Homogeneous ^[c] (in CH ₃ CN)
1		4.55 (6.69)	3.08 (10.27)
2		1.36 (2.00)	0.68 (2.27)
3		0.78 (1.15)	0.68 (2.27)
4		0.88 (1.29)	0.47 (1.57)
5		0.68 (1.00)	0.30 (1.00)
6		0.27 (0.40)	0.22 (0.73)

[a] R_0 values were determined from the reaction profiles at low conversion of H₂O₂. The values in the parentheses are ratios of R_0 (alkene)/ R_0 (1-hexene) [b] Reaction conditions: TBASiW10 (7.3 μmol), substrate (5 mmol), 60 % aqueous H₂O₂ (1 mmol), EtOAc (6 mL), 333 K. [c] Reaction conditions: TBASiW10 (8 μmol), substrate (5 mmol), 30 % aqueous H₂O₂ (1 mmol), CH₃CN (6 mL), 305 K.^[25]

様々な基質における形状選択性の検討

アルケン・スルフィド・シランの形状選択的酸化反応を競争反応条件で行った (Eq. 2-6, 2-7, 2-8). それぞれ不均一系と均一系において競争反応を行い, その選択性の比較を行った. 酢酸エチルを溶媒としたプロピレンとシクロドデセンの不均一系反応では, 1,2-エポキシプロパンと 1,2-エポキシシクロドデカン の収率はそれぞれ 82 %, 3 % となりプロピレンのエポキシ化が選択的に進行した. 一方, アセトニトリルを溶媒に用いた均一系反応では, 1,2-エポキシシクロドデカンが 97 % と優先的に得られた. アルケンのみならずスルフィドやシランにおいてもより小さい基質の酸化反応が優先的に進行することが明らかとなった. TBASiW10 は H₂O₂ を酸化剤としたポリオキシメタレート触媒として, 形状選択性を示す初めての報告例となった.

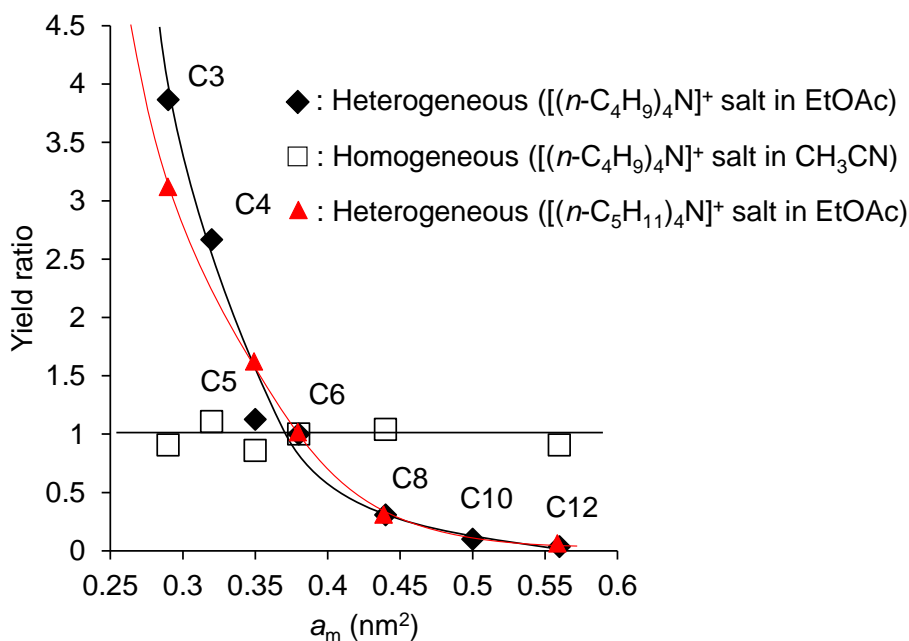
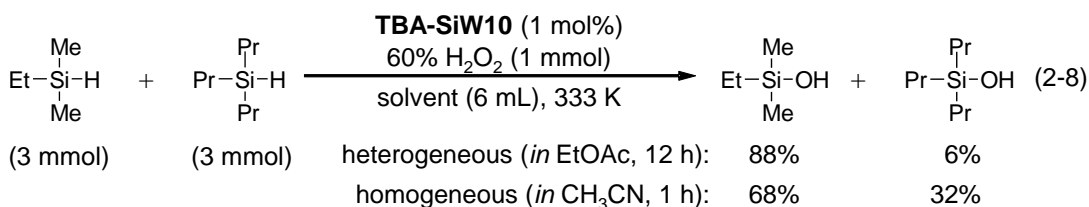
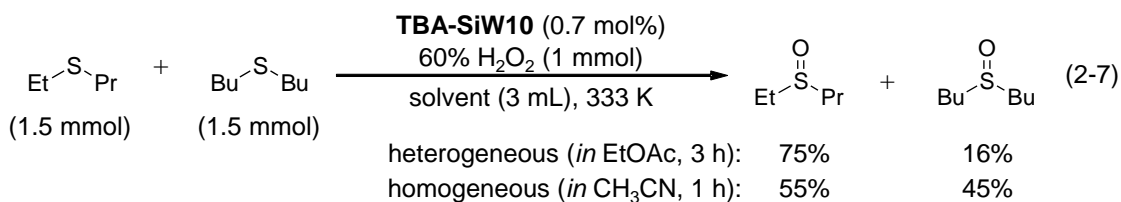
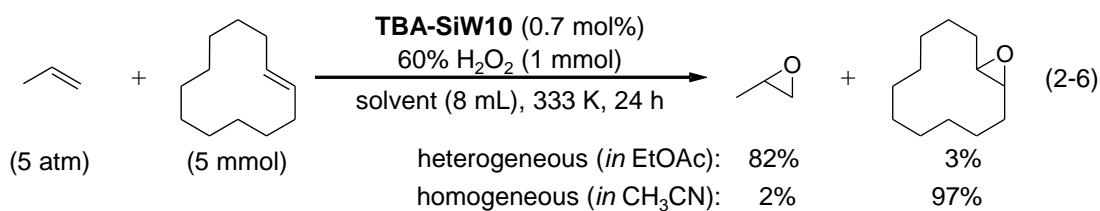


Figure 2-13. 競争エポキシ化反応における 1,2-エポキシヘキサンに対する C3 から C12 のエポキシドの比率の各アルケンの分子断面積に対するプロット. (□) **TBASiW10** 均一系反応条件. (◆) **TBASiW10** 不均一系反応条件. (▲) [(*n*-C₅H₁₁)₄N]₄[γ -SiW₁₀O₃₄(H₂O)₂]不均一系反応条件. 反応条件は実験項参照.

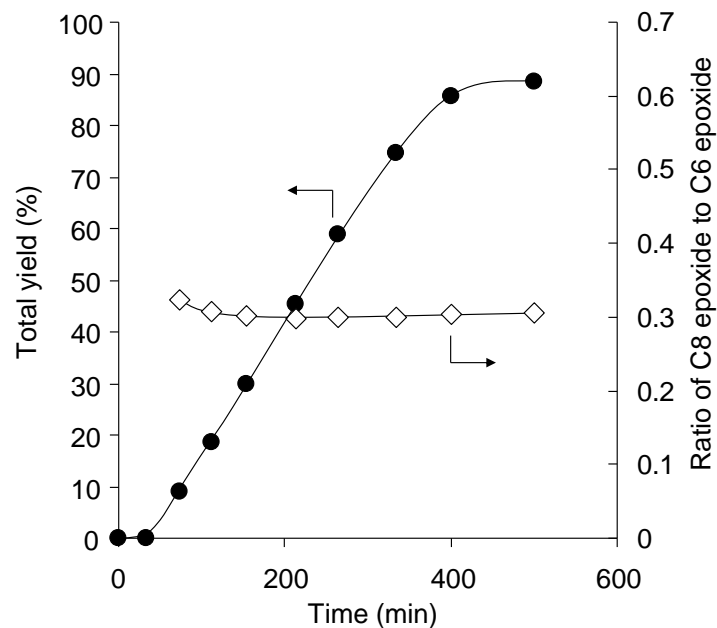


Figure 2-14. TBASiW10 による 1-ヘキセンと 1-オクテンの競争エポキシ化反応における総エポキシド収率の、反応プロファイル (●) および 1,2-エポキシヘキサンに対する 1,2-エポキシオクタン比率の時間変化のプロット (◇).

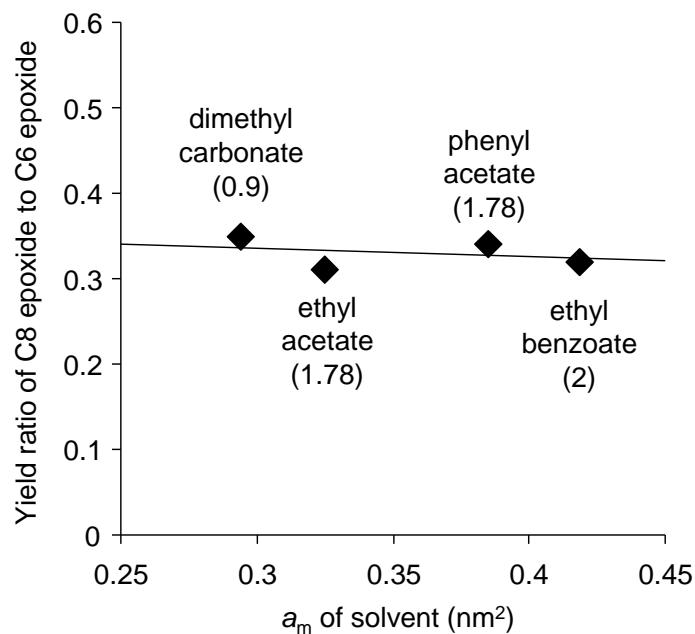


Figure 2-15. TBASiW10 による 1-ヘキセンと 1-オクテンの競争エポキシ化反応における 1,2-エポキシヘキサンに対する 1,2-エポキシオクタン比率の溶媒の分子断面積に対するプロット. 括弧内は溶媒の双極子モーメント. 反応条件は実験項参照.

2.4 結論

本章では, $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ と TBA との複合化による固体化により, $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{TBASiW10})$ の合成を行い, その物性及び不均一系触媒としての特性について検討を行った. **TBASiW10** は **TBASiW10·H₂O** から結晶水の脱離による合成の際には構造変化を伴わなかった. また酢酸エチルの吸着による構造変化が XRD パターンの変化により観測され, 解析により, 吸着した酢酸エチル相当の格子体積の増加が見られた. **TBASiW10** は酢酸エチルとともにアルケンや H₂O₂ を **TBASiW10** バルク内部に吸着し, 擬液相, 固体バルク内で反応が進行したことが考えられた. また, より小さい基質が選択的に吸着された. **TBASiW10** は酢酸エチルを溶媒とし H₂O₂ を酸化剤としたアルケンのエポキシ化反応に不均一系触媒として機能した. またアルケンのみならず, シラン及びスルフィドの選択的酸化反応にも高活性を示し, 活性の低下なく再利用が可能だった. さらに, **TBASiW10** は小さい基質が選択的に酸化される形状選択性を示した. これまでにポリオキソメタレート触媒による H₂O₂ を酸化剤とした形状選択的酸化反応系の報告はされておらず, 本報告が初の報告となった.

2.5 参考文献

- [1] K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 431–458.
- [2] 御園生 誠, 村橋 俊一, *グリーンケミストリー—持続的社会的のための化学*, 講談社サイエンティフィク, **2001**.
- [3] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal.* **1996**, *41*, 113–252.
- [4] R. Neumann, *Prog. Inorg. Chem.* **1998**, *47*, 317–370.
- [5] *Special Thematic Issue on Polyoxometalates* (Ed.: C. L. Hill), *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1–390.
- [6] I. V. Kozhevnikov, *Catalysts for Fine Chemical Synthesis: Catalysis by Polyoxometalates*, Wiley, Chichester, **2002**.
- [7] M. T. Pope in *Comprehensive Coordination Chemistry II, Vol. 4* (Eds. J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Elsevier Pergamon, Amsterdam, **2004**, pp. 635–678.
- [8] C. L. Hill in *Comprehensive Coordination Chemistry II, Vol. 4* (Eds. J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Elsevier Pergamon, Amsterdam, **2004**, pp. 679–758.
- [9] N. Mizuno, K. Kamata, S. Uchida, K. Yamaguchi, *Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis* (Ed.: N. Mizuno), Wiley, Weinheim, **2009**, pp. 185–216.

- [10] C. F. Baes, Jr., R. E. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, Wiley, New York, **1976**.
- [11] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, Berlin, **1983**.
- [12] 日本化学会 編, 季刊化学総説 No.20 ポリ酸の化学 金属酸化物分子と集合体の構造と機能, 学会出版センター, **1993**.
- [13] J. T. Rhule, W. A. Neiwert, K. I. Hardcastle, B. T. Do, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12101–12102.
- [14] K. Yamaguchi, C. Yoshida, S. Uchida, N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 530–531.
- [15] R. Neumann, H. Miller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2277–2278.
- [16] B. Sels, D. De Vos, M. Buntinx, F. Pierard, A. K.-De Mesmaeker, P. Jacobs, *Nature* **1999**, *400*, 855–857.
- [17] N. Mizuno, S. Uchida, K. Kamata, R. Ishimoto, S. Nojima, K. Yonehara, Y. Sumida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9972–9976.
- [18] A. Tézé, G. Hervé, *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 85–96.
- [19] K. Kamata, K. Yonehara, Y. Sumida, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, *Science* **2003**, *300*, 964–966.
- [20] A. I. Vogel, *A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis Including Elementary Instrumental Analysis*, Longman, New York, **1978**.
- [21] S. Uchida, K. Kamata, Y. Ogasawara, M. Fujita, N. Mizuno, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9979–9983.
- [22] T. Okuhara, M. Misono, *Sekiyu Gakkaishi*, **1991**, *34*, 115–124.
- [23] L.-Q. Wang, J. Liu, G. J. Exarhos, B. C. Bunker, *Langmuir* **1996**, *12*, 2663–2669.
- [24] M. G. Clerici, P. Ingallina, *J. Catal.* **1993**, *140*, 71–83.
- [25] K. Kamata, Y. Nakagawa, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *J. Catal.* **2004**, *224*, 224–228.

第三章

多核タングステート固定化触媒による エポキシ化反応

3.1 緒言

第二章で **TBASiW10** が再利用可能な不均一系エポキシ化触媒として機能することを示した。しかしながら、嵩高い基質への適用が困難であり、また、有機物を含有するために熱安定性及び耐酸化性の点で向上の余地がある。これらの問題解決のため、全て無機物からなる担持触媒に着目した。担持触媒開発はこれら問題を解決できる手法の一つである。^[1-3] 本章では SnO_2 に亜鉛及びタングステンを担持した多核タングステート固定化触媒 (W-Zn/SnO_2) の調製を行った。 H_2O_2 を酸化剤としたアルケンのエポキシ化反応に対し、 W-Zn/SnO_2 の調製条件の最適化、反応性や再利用可能性について検討を行った。 W-Zn/SnO_2 は、有機物を含まないため高い安定性を有し、また、細孔径に由来する基質の制限がないため、嵩高い環状アルケンなどの基質に対し広い基質適用性を有することが期待される。 W-Zn/SnO_2 は様々なアルケンのエポキシ化反応に高い活性を示し、アミンやシラン、スルフィドの含酸素化合物への選択酸化反応に対しても高い活性を示した。本触媒系は不均一系として機能しており、触媒の再利用も可能であることが確認された。特にプロピレンのエポキシ化反応に対し再利用可能な担持触媒として初の報告例となった。 H_2O_2 活性化に有効なジオキソ構造を持つ多核種が、本反応系において重要な役割を果たしていることが Raman スペクトルの解析より示唆された。^[4]

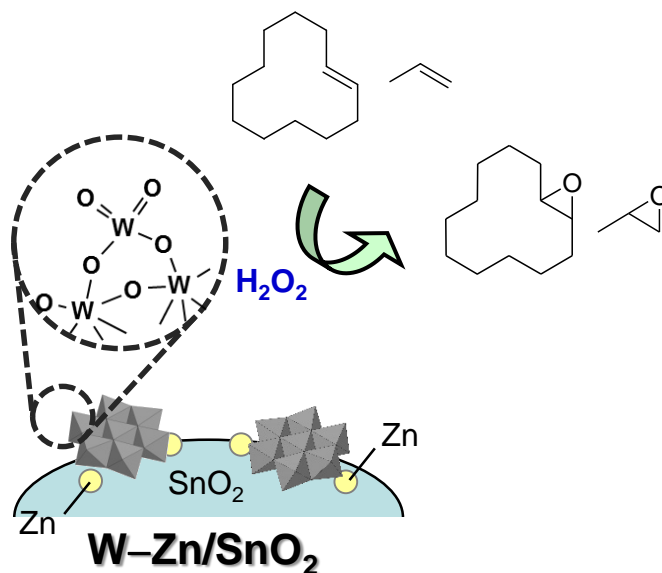


Figure 3-1. 本章における報告内容の概念図.

3.2 実験

3.2.1 試薬

第二章で用いた試薬に加え以下の試薬を用いた。28% アンモニア水, SnO_2 ($51 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 炭酸ジメチル (DMC), モノクロロベンゼン, *tert*-ブタノール, アセトン は関東化学, H_2WO_4 は和光純薬より購入した。*tert*-ブタノールは CaH_2 存在下での蒸留により精製を行った。その他の溶媒及び試薬は, 関東化学, 東京化成工業または Aldrich より購入した。 ZnWO_4 は既報に従って合成した。^[5]

3.2.2 分析

GC

装置 : Shimadzu GC-2014

各反応で溶媒, 基質, 生成物, 内標準物質が十分に分離されるようにそれぞれ昇温条件を設定した。反応溶液をよく洗浄したマイクロシリンジで採取し, 約 $0.5 \mu\text{L}$ を注入し, FID 検出器で検出し, インテグレーターで記録した。カラムはキャピラリーカラム (DB-WAX, TC-5, TC-1) を用いた。例として 1-ヘキセンのエポキシ化 (溶媒: DMC, 内標準物質: モノクロロベンゼン) では DB-WAX を用い, 333 K で 3 分保持, 513 K まで 20 K min^{-1} で昇温した。

BET 比表面積

装置 : Micromeritics ASAP 2010

試料を吸着用セル内に入れ, 473 K で 5 時間以上真空排気して前処理を実施した。 N_2 を吸着質として 77 K で吸着等温線を測定し BET 比表面積を求めた。

粉末 X 線回折

装置 : Rigaku MultiFlex HRC

試料をメノウ乳鉢で粉碎し, 摺り付きガラスホルダーに充填した。ガラス板で表面を平らにして測定した。

<測定条件>

X 線源 Cu $K\alpha$ 線 $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$, 印加電圧 40 kV , 電流 50 mA ,

測定範囲 $5\text{--}70 \text{ deg.}$, 測定速度 10 deg. min^{-1} , 測定間隔 0.02 deg.

ICP-AES

装置 : Shimadzu ICPS-8100

溶液を蒸発乾固後、28 % アンモニア水を加え希釈してメスアップし試料溶液を調製した。定性分析を行い、検量線溶液で検量線を作成後、定量分析を行った。

Raman

装置：日本分光 NRS-1000

試料をスライドガラス上に乗せ表面を平らにして測定した。

<測定条件>

照射光 532 nm (エッジフィルタ使用), 対物レンズ 20 倍, 測定範囲 200–1400 cm^{-1} , 減光器・フィルタ 10 %, 0.1 mW, 露光時間 30 sec, 積算回数 2 回, 分解能 2.73 cm^{-1} .

カーブフィッティングは、日本分光スペクトルマネージャ付属のカーブフィッティングソフトを用いた。

3.2.3 触媒調製

多核タングステート固定化触媒 (W–Zn/SnO₂) の調製

- 1) メノウ乳鉢でよく粉碎した SnO₂ (1.0 g, 51 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) と Zn(NO₃)₂ aq (65 μmol in 20 mL H₂O) を混合し、室温で 1 時間攪拌した。
 - 2) この分散液をエバポレーションにより蒸発乾固し、573 K で 2 時間焼成した。
 - 3) 得られた Zn 修飾担体を Zn/SnO₂ と表記する。
 - 4) Zn/SnO₂ をメノウ乳鉢で軽く擦り、H₂WO₄ 水溶液 (H₂O 10 mL 中に H₂WO₄ を 0.10 g (0.2 mmol) 含む混合液を 28 % アンモニア水で pH 7 に調整したもの) 10 mL と混合し、333 K で 1 時間攪拌した。
 - 5) この分散液をエバポレーションにより蒸発乾固し、673 K で 3 時間焼成した。
- ◇ 担持量 (理論値) W: 3.5 wt%, Zn: 0.8 wt%.

また W 及び Zn 担持量, それぞれの担持時の焼成温度を変更した触媒の調製を行った (W: 0, 0.7, 1.4, 2.1, 2.8, 3.5, 4.8, 5.7 wt%, Zn: 0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 wt%, calcination Temp.: 373–973 K).

担体を変えたタングステート固定化触媒 (W–Zn/support) の調製

γ -Al₂O₃ (NKHD-24, Sumitomo Chemical, 300 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), SiO₂ (CARiACT G-3CN, Fuji Silysia Chemical, 335 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), TiO₂ (ST-01, Ishihara Sangyo, 129 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), ZrO₂ (RC-100, Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo, 89 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), ZnO (12 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) を用いて触媒の調製を行った。ZnO は既報に従って合成した。¹⁶⁾ 担体は前処理として 673 K で 3 時間焼成したものを用いた。担持量や焼成温度は W–Zn/SnO₂ の場合と同様にして調製を行った。

添加元素を変えたタングステート固定化触媒 (W-X/SnO₂) の調製

種々の添加元素を用いて W-X/SnO₂ (X = Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Y, La, Ce, Pr, Sm, Eu, Dy, Yb, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Cd, Al, Ga, In, and Pb) の調製を行った. 添加元素源としては硝酸塩を用い, Eu に関しては Eu(OAc)₃·4H₂O を用いて調製を行った. 担持量や焼成温度は W-Zn/SnO₂ の場合と同様にして調製を行った.

イソポリタングステート固定化触媒の調製

Na₂WO₄·2H₂O, Na₆[W₇O₂₄]·16H₂O, Na₁₀[H₂W₁₂O₄₂]·12H₂O, (NH₄)₆[H₂W₁₂O₄₀]·4H₂O を用いて調製を行った. 調製法は以下に示す通り. Na₆[W₇O₂₄]·16H₂O は既報を参考に,^[7-9] Na₁₀[H₂W₁₂O₄₂]·12H₂O は既報に従い合成を行った.^[10]

- 1) イソポリタングステートを W が 34 mM となるように調製した水溶液 5 mL と Zn/SnO₂ 0.5 g とを混合し, 室温で 1 時間攪拌した.
- 2) 懸濁液を濾過し, 固体を回収した. (PTFE メンブレンフィルター)
- 3) 純水 ~400 mL で回収した固体を洗浄した.
- 4) 真空乾燥を 2 時間行った.

◇ W 担持量 (ICP-AES): 1.2 wt% ([WO₄]²⁻-Zn/SnO₂), 2.8 wt% ([W₇O₂₄]⁶⁻-Zn/SnO₂), 1.6 wt% ([H₂W₁₂O₄₂]¹⁰⁻-Zn/SnO₂), 0.9 wt% ([H₂W₁₂O₄₀]⁶⁻-Zn/SnO₂).

3.2.4 反応条件

エポキシ化反応

調製した触媒によるエポキシ化反応はガラス製試験管を用いて行った. プロピレンのエポキシ化反応にはテフロン製オートクレーブを用いた. エポキシ化反応は触媒 (H₂O₂ に対し 3.5 mol% の W), 基質 (1-5 mmol), 溶媒 (3 mL), 60 % aqueous H₂O₂ (1 mmol) を混合し, 333 K で行った. 反応生成物の定性は GC-MS, GC により行った. 触媒は反応に使用する前に 2 時間真空乾燥を行って用いた. 反応生成物の定量は GC を用いて行い, 収率は全生成物量に対して加えた H₂O₂ 量を基準に求めた. 各反応終了時には半定量試験紙を用いて残存 H₂O₂ の有無を確認した. また H₂O₂ 有効利用率はセリウム滴定によって, 反応後の残存 H₂O₂ 量を求め算出した.^[11] 反応溶媒には炭酸ジメチル, 酢酸エチルまたは *tert*-ブタノールを用いた.

触媒の再利用実験

シクロオクテン (1 mmol), 60 % aqueous H₂O₂ (1 mmol), W-Zn/SnO₂ (W: 35 μmol), 炭酸ジメチル (3 mL), 攪拌子をガラス製試験管に入れ, 333 K で 4 時間反応を行った. 反応後濾過によって触媒を回収し, 炭酸ジメチル (10 mL) またはアセトン (25 mL) によって洗浄を行った. 回収した触媒による再利用実験は

回収した触媒量に応じてスケールを変えて行った。

20 mmol スケールでのシクロオクテンのエポキシ化反応

シクロオクテン (20 mmol), 60 % aqueous H_2O_2 (20 mmol), W-Zn/SnO₂ (W: 33 μmol , H_2O_2 に対し 0.17 mol% の W), 炭酸ジメチル (20 mL), 攪拌子をシュレンク反応管に入れ, 353 K で攪拌した。反応時間は6時間で行った。反応生成物の定量は GC によって行った。反応後に触媒を濾過し, エバポレーションによって溶媒を除去し, 生成物の単離を行った。

触媒の H_2O_2 処理

W-Zn/SnO₂ (W: 35 μmol) を 60 % aqueous H_2O_2 48 μL を含む炭酸ジメチル 3 mL 中で 333 K で 10 分間攪拌した。攪拌後, 濾過及び炭酸ジメチル 1 mL による洗浄を行った。また, 洗浄を行わなかったもの, 及び 30 % aqueous H_2O_2 中で攪拌を行ったものを調製した。

量論反応条件下でのエポキシ化反応

シクロオクテン (0.1 mmol), H_2O_2 処理を行った W-Zn/SnO₂ (W: 31 μmol), 炭酸ジメチル (3 mL), 攪拌子をガラス製試験管に入れ, 333 K で攪拌した。反応時間は 1 時間で行った。

3.3 結果と考察

3.3.1. W/SnO₂ の調製・調製条件最適化

SnO₂にWのみを担持したタングステート固定化触媒W/SnO₂の調製を行った。W 担持量および焼成温度を変えて調製を行い、触媒活性の変化を検討した。触媒活性の検討は全て 1-ヘキセンのエポキシ化反応の反応活性の比較により行った。

W 担持量の検討

調製時の H₂WO₄ 水溶液の量を変えることにより、W 担持量を 0.7, 2.1, 3.5, 4.8, 6.7 wt% とした W/SnO₂ の調製を行った。1-ヘキセンのエポキシ化反応における反応時間 4 時間後の収率・選択率を Table 3-1 に示す。反応溶媒には酢酸エチルまたは炭酸ジメチルを用いた。

Table 3-1. W 担持量を変化させた W/SnO₂ の 1-ヘキセンのエポキシ化反応における収率・選択率。^[a]

Entry	W loading [wt%]	Solvent	Total yield [%]	Selectivity [%]		
				Epoxide ^[b]	Aldehyde ^[c]	Diol ^[d]
1 ^[e]	0	EtOAc	33	97	2	1
2	0.7	EtOAc	55	89	6	6
3	2.1	EtOAc	55	84	12	5
4	3.5	EtOAc	52	73	17	10
5	4.8	EtOAc	53	49	31	20
6	6.7	EtOAc	31	7	51	41
7 ^[e]	0	DMC	7	99	<1	<1
8	0.7	DMC	19	73	8	19
9	2.1	DMC	53	77	9	14
10	3.5	DMC	59	70	13	17
11	4.8	DMC	63	47	27	25
12	6.7	DMC	36	16	41	42

[a] Reaction conditions: W/SnO₂ (W: 35 μmol, 3.5 mol% relative to H₂O₂), 1-hexene (5 mmol), 60 % aqueous H₂O₂ (1 mmol), solvent (3 mL), 333 K, 4 h. [b] 1,2-Epoxyhexane. [c] Pentanal. [d] 1,2-Hexanediol. [e] SnO₂ 845 mg.

副生成物として酸化開裂反応によるペンタナール、エポキシドの開環反応に

よる 1,2-ヘキサンジオールが検出された。W 担持量が多い場合においてエポキシド選択性が低下する傾向が見られた。酢酸エチルを用いた場合 W 担持量が少ないものでも収率は高かったが、酢酸エチルが加水分解して生成したエタノール及び酢酸の生成が観測された。酵素固定化触媒によるエポキシ化反応において、酢酸エチルの分解によって生成した酢酸が過酢酸となり反応が進行する例が報告されており、本反応系においても過酢酸が生じエポキシ化反応が進行している可能性が考えられた。^[12]

焼成温度の検討

W 担持量を 3.5 wt% に固定し、焼成温度による反応活性への影響を検討した。溶媒には *tert*-ブタノールを用いた。焼成温度を 373–1073 K と変えて調製を行ったところ、873 K で焼成したものが反応時間 2 時間で 40 % 収率と最も高い活性を示した (Table 3-2, Entry 6)。焼成温度が上昇することにより担体表面積は焼結によって減少し表面 W 密度は大きくなることが想定される。また表面 W 種も焼結により表面 W 密度を反映して縮合すると考えられ、本反応系において縮合度に最適値が存在することが示唆された。エポキシド選択率は焼成温度の上昇に伴って減少した。W 種の縮合により酸点や WO₃ 相が形成されたことが原因と推測された。

Table 3-2. 焼成温度を変化させた W/SnO₂ を用いた 1-ヘキセンのエポキシ化反応における収率・選択率。^[a]

Entry	Calcination Temp. [K]	Total yield [%]	Selectivity [%]		
			Epoxide ^[b]	Aldehyde ^[c]	Diol ^[d]
1	373	23	92	7	1
2	473	16	82	18	<1
3	573	16	79	21	<1
4	673	13	76	24	<1
5	773	23	72	25	3
6	873	40	59	31	10
7	973	28	54	34	13
8	1073	25	32	52	16

[a] Reaction conditions: W/SnO₂ (175 mg, W: 35 μmol, 3.5 mol% relative to H₂O₂), 1-hexene (5 mmol), 60 % aqueous H₂O₂ (1 mmol), *tert*-BuOH (3 mL), 333 K, 2 h.

[b] 1,2-Epoxyhexane. [c] Pentanal. [d] 1,2-Hexanediol.

3.3.2 W-Zn/SnO₂の調製・調整条件最適化

SnO₂にZn及びWを担持したタングステート固定化触媒W-Zn/SnO₂の調製を行った。種々の調製条件を変更しW-Zn/SnO₂の調製を行い、調製条件の最適化の検討を行った。炭酸ジメチルを反応溶媒に用いた1-ヘキセンのエポキシ化活性により評価を行った。

W 担持量の検討

W 担持量を 0, 0.7, 1.4, 2.1, 2.8, 3.5, 4.8, 5.7 wt% と変化させて調製を行った。なお、Zn 担持量を 0.8 wt%, Zn 担持時の焼成温度を 573 K, W 担持時の焼成温度を 673 K として調製を行った。1-ヘキセンのエポキシ化反応において W 担持量とエポキシド収率は山型の関係を示し、W 担持量が 3.5 wt% のときに最大となった (Figure 3-2)。またエポキシド選択率は W 担持量の増加に伴って減少した。通常、触媒表面に露出した原子・分子のみが活性点として有効に機能し、その割合は担持種の大きさや形状で決まる。そのため、一般に活性種が高分散であるほど活性は増大する。一方、W-Zn/SnO₂ においては W 担持量が 3.5 wt% のものが 2.1 wt% のものと比較して活性が高くなったため、高分散に担持された単核またはそれに近い W 種よりも、W 原子が複数個集まって形成されるクラスターの方が高活性である可能性が考えられ、表面 W 種の縮合度に最適値が存在することが示唆された。W 担持量が多い場合の収率・選択率の低下に関しては、W 種の縮合により不活性な WO₃ 相が形成されたためではないかと考えられた。この結果より最適 W 担持量を 3.5 wt% とした。

Zn 担持量の検討

Zn 担持量を 0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 wt% と変化させて調製を行った。W 担持量を 3.5 wt%, Zn 担持時の焼成温度を 573 K, W 担持時の焼成温度を 673 K として調製を行った。1-ヘキセンのエポキシ化反応において Zn 担持量とエポキシド収率は山型の関係を示し、Zn 担持量が 0.8 wt% のときに最大となった (Figure 3-3)。また選択性は Zn 担持量が多いほど高くなった。一方、Zn 担持量が 0.8 wt% 以上では選択性は向上するものの、収率は低下した。以上より、最適 Zn 担持量を 0.8 wt% とした。

Zn 担持時の焼成温度の検討

Zn 担持時の焼成・熱処理温度を、室温から 873 K まで変化させ W-Zn/SnO₂ の調製を行った。W 担持時の焼成温度は 673 K に固定した。収率・選択性は焼成温度の上昇に伴って僅かに減少したが、773 K 以下ではほぼ一定だった (Figure 3-4)。873 K で焼成して調製した触媒の活性低下の理由としては、担持した Zn の

凝集や比表面積の低下などが考えられた。Zn 担持時の最適焼成温度を 573 K とした。773 K 以下であれば特に活性への影響はないと考えられる。

W 担持時の焼成温度の検討

W 担持時の焼成・熱処理温度を 343 K から 973 K まで変化させて W-Zn/SnO₂ の調製を行った。Zn 担持時の焼成温度は 573 K に固定した。443 K 以上ではほぼ一定の収率・選択性となった (Figure 3-5)。343 K での焼成では反応活性の低下が見られた。以上より、W 担持時の最適焼成温度を 673 K とした。

W 及び Zn 担持量の検討

さらなる最適化の検討のため、W 及び Zn 担持量をともに変化させた W-Zn/SnO₂ の調製について検討を行った。担持量と結果を Table 3-3 に示す。調製条件の変更による活性向上は見られなかった。以上の検討により、最適調製条件を、Zn 担持量 0.8 wt%, Zn 担持時の焼成温度 573 K, W 担持量 3.5 wt%, W 担持時の焼成温度 673 K とした。

Table 3-3. W 担持量及び Zn 担持量を変化させた W-Zn/SnO₂ による 1-ヘキセンのエポキシ化反応における収率・選択率。^[a]

Entry	W loading [wt%]	Zn loading [wt%]	Total yield [%] (Selectivity to epoxide [%])
1	3.5	0.8	93 (95)
2	1.8	0.4	49 (95)
3	5.1	1.2	84 (97)
4	6.6	1.5	63 (99)
5	4.6	0.4	74 (87)
6	2.4	1.2	55 (99)

[a] Reaction conditions: W-Zn/SnO₂ (W: 35 μmol, 3.5 mol% relative to H₂O₂), 1-hexene (5 mmol), 60 % aqueous H₂O₂ (1 mmol), DMC (3 mL), 333 K, 4 h. Yield (%) = products (mol) / H₂O₂ used (mol) × 100.

Zn 以外の添加元素の検討

添加元素を変えたタングステート固定化触媒 W-X/SnO₂ の調製を行い、その効果を検討した (Table 3-4)。Zn 添加時に最も高活性だった。(Table 3-4, entry 24) アルカリ金属及びアルカリ土類金属を添加時には低活性だった。活性が比較的高くなった Zn や Cd, Ga を添加した触媒では調製時の pH が 2-3 となった一方で、

低活性だったアルカリ金属やアルカリ土類金属を添加した触媒では 3-5 と、比較して高くなり、調製時の pH と活性との相関の可能性が考えられた。

Table 3-4. W-X/SnO₂による 1-ヘキセンのエポキシ化反応.^[a]

Entry	Catalyst	Total yield [%] (Selectivity to epoxide [%])	
		2 h	4 h
1	W-Li/SnO ₂	15 (99)	32 (97)
2	W-Na/SnO ₂	13 (99)	27 (99)
3	W-K/SnO ₂	11 (99)	24 (99)
4	W-Rb/SnO ₂	9 (99)	21 (99)
5	W-Cs/SnO ₂	16 (99)	32 (99)
6	W-Mg/SnO ₂	28 (99)	55 (99)
7	W-Ca/SnO ₂	9 (99)	20 (99)
8	W-Sr/SnO ₂	11 (99)	21 (99)
9	W-Ba/SnO ₂	15 (99)	18 (99)
10	W-Y/SnO ₂	13 (99)	18 (99)
11	W-La/SnO ₂	8 (99)	10 (99)
12	W-Ce/SnO ₂	2 (99)	2 (99)
13	W-Pr/SnO ₂	7 (99)	8 (99)
14	W-Sm/SnO ₂	8 (99)	10 (99)
15	W-Eu/SnO ₂	11 (99)	13 (99)
16	W-Dy/SnO ₂	11 (99)	13 (99)
17	W-Yb/SnO ₂	19 (99)	25 (98)
18	W-Cr/SnO ₂	<1 (30)	2 (30)
19	W-Fe/SnO ₂	24 (92)	25 (77)
20	W-Co/SnO ₂	<1 (99)	<1 (99)
21	W-Ni/SnO ₂	39 (95)	69 (95)
22	W-Cu/SnO ₂	45 (95)	45 (91)
23	W-Ag/SnO ₂	28 (93)	33 (89)
24	W-Zn/SnO ₂	66 (96)	93 (95)
25	W-Cd/SnO ₂	37 (98)	67 (96)
26	W-Al/SnO ₂	29 (95)	54 (94)
27	W-Ga/SnO ₂	38 (93)	63 (90)
28	W-In/SnO ₂	38 (93)	64 (90)
29	W-Pb/SnO ₂	26 (99)	25 (99)

[a] Reaction conditions: W-X/SnO₂ (175 mg, W = 35 μmol), 1-hexene (5 mmol), 60 % aqueous H₂O₂ (1 mmol), DMC (3 mL), 333 K. Yield (%) = products (mol) / H₂O₂ used (mol) × 100.

Zn 担持時の pH の検討

Zn 担持時に pH 調整を行うことにより触媒活性の向上を試みた。pH 調整は硝酸またはアンモニア水を用いて行った。pH 調整を行わない場合、Zn 担持時の懸濁液の pH はおよそ 3 となる。pH を 0.5, 1.0, 1.5, 5, 10 とした W-Zn/SnO₂ の調製を行い活性および選択性の検討を行った (Table 3-5)。低い pH に調整したものに関しては収率の低下及び選択性の向上が見られた。また高い pH に調整したものでは収率の向上及び選択性の低下が見られたものの、いずれの場合においても pH 調整による差異は僅かだった。

Table 3-5. Zn 担持時の pH と 1-hexene のエポキシ化反応の収率・選択率.^[a]

Entry	pH	Total yield (%)	Selectivity to epoxide (%)
1	0.5	82	95
2	1.0	84	91
3	1.5	85	93
4	3	85	88
5	5	85	92
6	10	88	90

[a] Reaction conditions: Catalyst (175 mg, W = ca. 35 μ mol, 3.5 mol% relative to H₂O₂), 1-hexene (5 mmol), 60 % aqueous H₂O₂ (1 mmol), EtOAc (3 mL), 333 K, 4 h.

担体の検討

SnO₂ 以外の担体を用いてタングステート固定化触媒 (W-Zn/support) を調製し、担体効果の検討を行った。担体には Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, ZnO を用いた。W や Zn の担持量、それぞれ担持時の焼成温度などの調製条件は W-Zn/SnO₂ と同様とした。1-ヘキセンのエポキシ化反応において、いずれの担体を用いた触媒でも反応はほとんど進行しなかった (Table 3-6)。担体表面における W 種の分散状態が触媒活性に影響を与えていると考えられるため、担体の比表面積あたりの W 量が W-Zn/SnO₂ と等しくなるように、W 及び Zn の担持量を変更した触媒を調製し反応を行った。しかしいずれも反応活性は低かった。これらに関する考察は 3.3.6 で述べる。

Table 3-6. W-Zn/support による 1-ヘキセンのエポキシ化反応の収率・選択率.^[a]

Entry	Catalyst	Total yield [%] (Selectivity to epoxide [%])		
		2 h	4 h	6 h
1	W-Zn/Al ₂ O ₃	2 (99)	2 (99)	1 (99)
2 ^[b]	W-Zn/Al ₂ O ₃	6 (99)	10 (99)	12 (99)
3	W-Zn/SiO ₂	5 (99)	6 (99)	9 (99)
4 ^[c]	W-Zn/SiO ₂	5 (99)	11 (99)	15 (99)
5	W-Zn/TiO ₂	4 (99)	3 (99)	3 (99)
6 ^[d]	W-Zn/TiO ₂	9 (99)	15 (94)	15 (94)
7	W-Zn/ZrO ₂	<1 (-)	<1 (-)	<1 (-)
8 ^[e]	W-Zn/ZrO ₂	5 (99)	5 (99)	5 (99)
9	W-Zn/ZnO	<1 (-)	<1 (-)	<1 (-)

[a] Reaction conditions: W-Zn/support (175 mg, W = ca. 35 μ mol, 3.5 mol% relative to H₂O₂), 1-hexene (5 mmol), 60 % aqueous H₂O₂ (1 mmol), DMC (3 mL), 333 K. Yield (%) = products (mol) / H₂O₂ used (mol) \times 100. [b] W: 13.1 wt%, Zn: 6.1 wt%. [c] W: 13.7 wt%, Zn: 6.1 wt%. [d] W: 7.0 wt%, Zn: 3.3 wt%. [e] W: 5.5 wt%, Zn: 2.6 wt%.

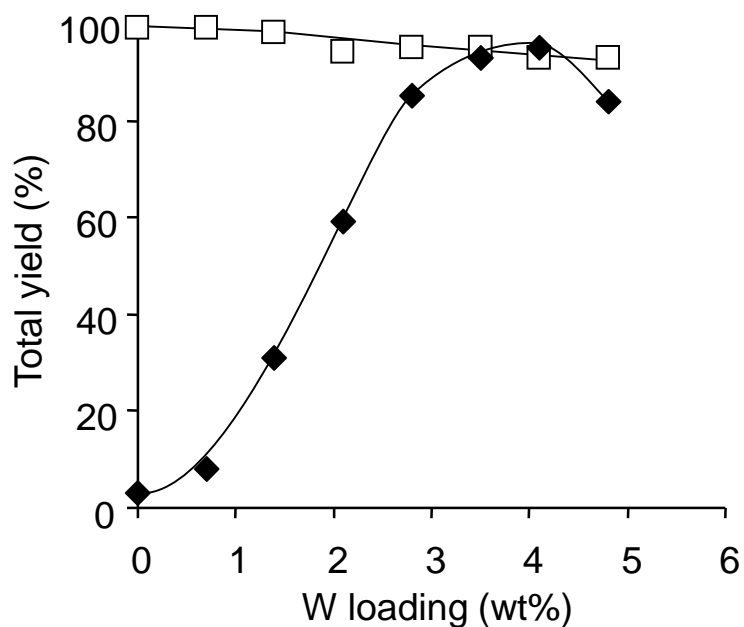


Figure 3-2. W-Zn/SnO₂ の W 担持量に対する 1-ヘキセンのエポキシ化反応の収率(◆) 及び選択率(□) の変化. Reaction conditions: W-Zn/SnO₂ (W: 35 μ mol, 3.5 mol% relative to H₂O₂), 1-hexene (5 mmol), 60 % aqueous H₂O₂ (1 mmol), DMC (3 mL), 333 K, 4 h.

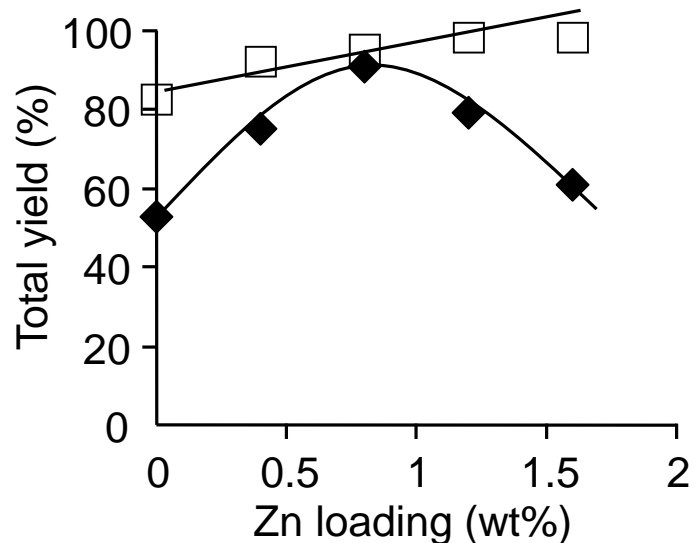


Figure 3-3. W-Zn/SnO₂ の Zn 担持量に対する 1-ヘキセンのエポキシ化反応の収率(◆) 及び選択率(□) の変化. Reaction conditions: W-Zn/SnO₂ (W: 35 μmol, 3.5 mol% relative to H₂O₂), 1-hexene (5 mmol), 60 % aqueous H₂O₂ (1 mmol), DMC (3 mL), 333 K, 4 h.

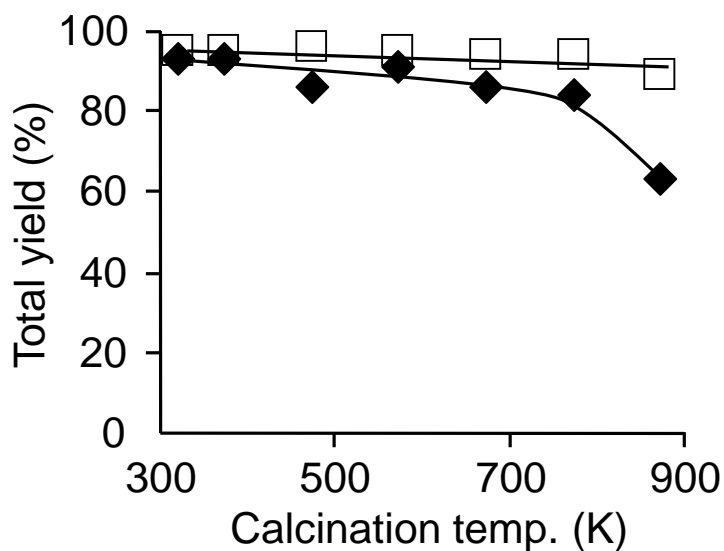


Figure 3-4. W-Zn/SnO₂ の Zn 担持時の焼成温度に対する 1-ヘキセンのエポキシ化反応の収率(◆) 及び選択率(□) の変化. Reaction conditions: W-Zn/SnO₂ (175 mg, W: 35 μmol, 3.5 mol% relative to H₂O₂), 1-hexene (5 mmol), 60 % aqueous H₂O₂ (1 mmol), DMC (3 mL), 333 K, 4 h.

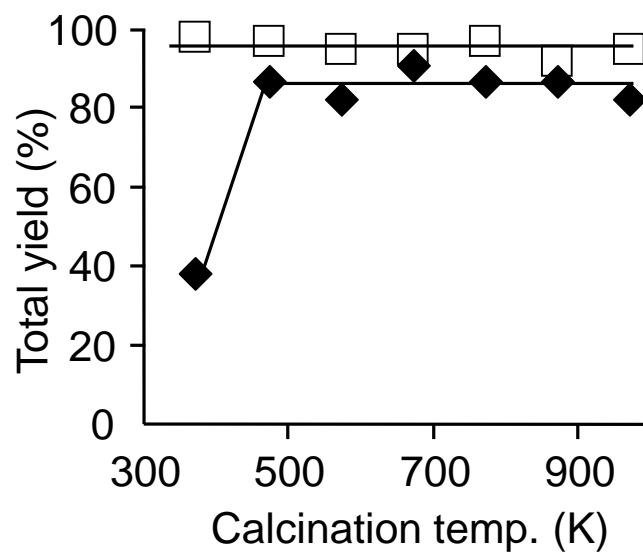


Figure 3-5. W-Zn/SnO₂ の W 担持時の焼成温度に対する 1-ヘキセンのエポキシ化反応の収率(◆) 及び選択率(□) の変化. Reaction conditions: W-Zn/SnO₂ (175 mg, W: 35 μmol, 3.5 mol% relative to H₂O₂), 1-hexene (5 mmol), 60 % aqueous H₂O₂ (1 mmol), DMC (3 mL), 333 K, 4 h.

3.3.3 溶媒効果・触媒効果の検討

溶媒効果の検討

1-ヘキセンのエポキシ化反応に関して、溶媒効果の検討を行った (Table 3-7). W-Zn/SnO₂ は炭酸ジメチルを用いた時に最も高い活性を示し、反応時間 4 時間で収率 93 %, 選択率 95 % でエポキシドが得られた (Table 3-7, entry 4). 反応は酢酸エチル中でも効率よく進行したが、酢酸エチルの加水分解反応が進行し、分解生成物のエタノール及び酢酸が H₂O₂ に対しそれぞれ 6 % 生成していた. 生じた過酢酸により反応が進行することが示唆される.^[12] 無極性のクロロホルムやプロトン性極性溶媒の *tert*-ブタノールを用いたときには活性は高くなかった.

Table 3-7. W-Zn/SnO₂ による 1-ヘキセンのエポキシ化反応における溶媒効果.^[a]

Entry	Solvent	Total yield [%] (Selectivity to epoxide [%])		
		2 h	4 h	6 h
1	<i>tert</i> -BuOH	25 (97)	49 (97)	69 (96)
2	EtOAc	53 (98)	88 (95)	86 (94)
3	butyl acetate	63 (96)	82 (94)	80 (93)
4	DMC	66 (96)	93 (95)	90 (92)
5	methyl ethyl ketone	33 (97)	54 (97)	52 (97)
6	CHCl ₃	40 (99)	53 (99)	59 (98)
7	1-BuOH	26 (99)	49 (98)	57 (98)
8	1,2-dimethoxy ethane	22 (97)	44 (97)	60 (97)
9	ethyl benzoate	72 (95)	72 (95)	71 (94)
10	benzotrile	55 (99)	70 (99)	71 (99)
11	diethyl carbonate	52 (98)	81 (96)	79 (95)
12	propylene carbonate	44 (98)	79 (98)	81 (97)
13	EtOH	19 (>99)	37 (>99)	48 (>99)
14	CH ₃ CN	23 (99)	29 (98)	33 (99)
15	tetrahydrofuran	12 (98)	29 (97)	31 (96)
16	<i>n</i> -hexane	1 (99)	13 (96)	26 (94)
17	<i>N,N</i> -dimethylformamide	2 (99)	1 (99)	2 (99)
18	toluene	1 (99)	20 (96)	31 (94)

[a] Reaction conditions: W-Zn/SnO₂ (175 mg, W = ca. 35 μmol, 3.5 mol% relative to H₂O₂), 1-hexene (5 mmol), 60 % aqueous H₂O₂ (1 mmol), solvent (3 mL), 333 K. Yield (%) = products (mol) / H₂O₂ used (mol) × 100.

触媒効果の検討

W-Zn/SnO₂ 原料や担持成分の酸化物単体を触媒として 1-ヘキセンのエポキシ化反応を行い、触媒効果の検討を行った (Table 3-8). 触媒前駆体の H₂WO₄ は活性が低く、生成したエポキシドの水和反応によってジオールが生成したためエポキシド選択性は低かった (Table 3-8, entry 2). SnO₂ や WO₃ はほとんど活性を示さなかった (Table 3-8, entries 3 and 4). Zn(NO₃)₂ や ZnO, ZnWO₄, また SnO₂ に Zn のみを担持した Zn/SnO₂ でも反応はほとんど進行しなかった (Table 3-8, entries 5-7 and 9). W/SnO₂ ではエポキシ化反応が進行したが、活性・選択性ともに低かった (Table 3-8, entry 8). また担体を SnO₂ から他の金属酸化物に替えた各触媒においても、活性が低いことが分かっている (Table 3-6).

Table 3-8. 1-ヘキセンのエポキシ化反応における触媒効果の検討.^[a]

Entry	Catalyst	Total yield [%]	Selectivity [%]		
			Epoxide ^[b]	Aldehyde ^[c]	Diol ^[d]
1	W-Zn/SnO ₂	93	95	2	3
2	H ₂ WO ₄	23	32	–	68
3 ^[e]	SnO ₂	7	99	–	–
4	WO ₃	4	99	–	–
5 ^[f]	Zn(NO ₃) ₂	<1	–	–	–
6 ^[e]	ZnO	<1	99	–	–
7	ZnWO ₄	4	99	–	–
8	W/SnO ₂	59	70	13	17
9 ^[e]	Zn/SnO ₂	3	99	–	–
10	without	<1	–	–	–

[a] Reaction conditions: Catalyst (W = 3.5 mol% with respect to H₂O₂), 1-hexene (5 mmol), DMC (3 mL), 60 % aqueous H₂O₂ (1 mmol), 333 K, 4 h. Yield (%) = products (mol) / H₂O₂ used (mol) × 100. [b] 1,2-Epoxyhexane. [c] Pentanal. [d] 1,2-Hexanediol. [e] 175 mg. [f] 6.2 mg.





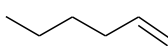
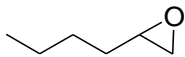
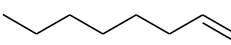
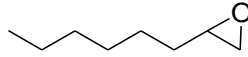
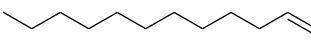
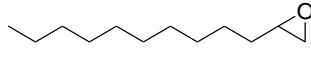
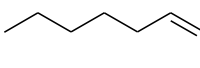
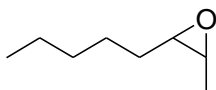
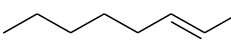
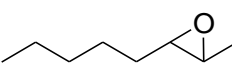
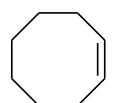
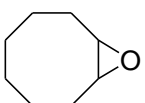
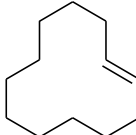
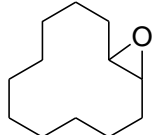
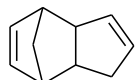
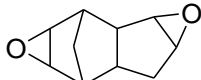
3.3.4 基質適用性の検討

アルケンの適用性の検討

W-Zn/SnO₂ を用いて様々なアルケンのエポキシ化反応を行い、基質適用性の検討を行った (Table 3-9). 反応性の低い末端アルケン (Table 3-9, entries 1-5) では、高収率・高選択率で対応するエポキシドが得られた. *cis*-及び *trans*-2-オクテ

ンのエポキシ化反応は、立体特異的に反応が進行し、反応がラジカル的には進行していないことが示唆された (Table 3-9, entries 6 and 7). 嵩高い環状アルケンでも反応は効率的に進行し、基質と H_2O_2 が等量の条件においても対応するエポキシド・ジエポキシドが高収率・高選択率で得られた (Table 3-9, entries 8-10). 30 % H_2O_2 を用いたプロピレンのエポキシ化反応においても反応は良好に進行し、エポキシド選択性は 93 % だった (Table 3-9, entry 2).

Table 3-9. W-Zn/SnO₂ を触媒とした種々のアルケンのエポキシ化反応.^[a]


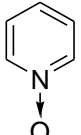
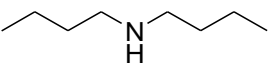
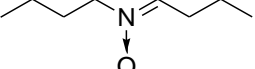
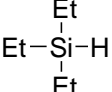
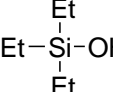
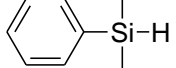
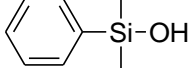
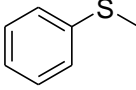
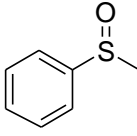
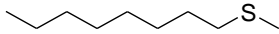
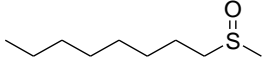
Entry	Substrate	Time [h]	Yield [%]	Product	Selectivity [%]
1 ^[b]		5	84		89
2 ^[b,c]		6	75		93
3		4	93		95
4		4	81		93
5		4	80		93
6 ^[d]		2	85		96
7 ^[d]		4	89		99
8 ^[e]		4	99		99
9 ^[e]		4	96		99
10 ^[f]		6	76		87

[a] Reaction conditions: W-Zn/SnO₂ (W = 3.3 mol% with respect to H₂O₂), substrate (5 mmol), DMC (3 mL), 60 % aqueous H₂O₂ (1 mmol), 333 K. [b] 6 atm. [c] DMC (6 mL), 30 % aqueous H₂O₂ (1 mmol). [d] Substrate (2 mmol). [e] Substrate (1 mmol). [f] Substrate (0.5 mmol).

アルケン以外の基質の適用性の検討

W-Zn/SnO₂ を用いて様々の基質の酸化反応を行い、基質適用性の検討を行った (Table 3-10). ピリジン及びジ-*n*-ブチルアミンでは、対応する *N*-オキシド若しくはニトロンがそれぞれ 92 % 及び 93 % 収率で得られた (Table 3-10, entries 1 and 2). トリエチルシラン及びジメチルフェニルシランでは、対応するシラノールが高収率で得られた. シラノールの縮合により生じるジシロキサンはほとんど確認されなかった (Table 3-10, entries 3 and 4). チオアニソール及びメチル-*n*-オクチルスルフィドについても、基質と H₂O₂ が 1:1 の反応条件において、対応するスルホキシドが高収率で得られた (Table 3-10, entries 5 and 6).

Table 3-10. W-Zn/SnO₂ を触媒とした種々の基質の選択的酸化反応.^[a]

Entry	Substrate	Time [h]	Yield [%]	Product	Selectivity [%]
1		7	92		99
2 ^[b]		0.5	99		93
3 ^[c]		6.5	92		99
4 ^[c]		3.3	94		84
5 ^[d]		1.5	99		81
6 ^[d]		1	99		84

[a] Reaction conditions: W-Zn/SnO₂ (W = 3.3 mol% with respect to H₂O₂), substrate (1 mmol), DMC (3 mL), 60 % aqueous H₂O₂ (1 mmol), 333 K. [b] Substrate (0.5 mmol). [c] 315 K. [d] W-Zn/SnO₂ (W = 0.5 mol% with respect to H₂O₂), DMC (1 mL), 293 K.

20 mmol スケールでのシクロオクテンのエポキシ化反応

W-Zn/SnO₂ によるシクロオクテンのエポキシ化反応を種々の条件及び 20 mmol スケールで行った. 各反応の条件及び TON・TOF を Table 3-11 に示す. シクロオクテン及び H₂O₂ を 20 mmol とした反応条件において TON は 650 に達し, TOF は 108 h⁻¹ となった (Table 3-11, entry 4). これらの値は, 報告されている不均一系 W 触媒を用い, シクロオクテンあたりほぼ量論量の H₂O₂ (1 当量から 1.5 当量) を用いた反応系の中でも高い値だった (TON: 19–650, TOF: 1–175, Table 3-12). 反応後に触媒の濾過, 脱水を行い, エバポレーションにより溶媒を除去し生成物の単離を行った. 1,2-エポキシシクロオクタンが単離収率 79 % で得られた. ¹H NMR から純度は 98 % 以上だった.

Table 3-11. W-Zn/SnO₂ によるシクロオクテンのエポキシ化反応.

Entry	Sub. [mmol]	H ₂ O ₂ [mmol]	Catalyst [mol%]	DMC [mL]	Temp. [K]	Time [h]	Yield [%]	TON [-]	TOF [h ⁻¹]
1	1	1	3.5	3	333	1	78	23	23
						4	99	29	7
2	1	1	3.5	1	333	0.5	66	19	37
						2	97	28	14
3	3	3	0.17	3	333	1	1	13	77
						42	96	573	14
4	20	20	0.17	20	353	6	99	650	108

Table 3-12. 不均一系タングステート触媒による H₂O₂ を酸化剤としたシクロオクテンのエポキシ化反応の既報のまとめ.

Entry	Catalyst	S/H ₂ O ₂ /cat(W) ^[a]	Solvent	Temp. [K]	Time [h]	Yield ^[b] [%]	Selec. ^[c] [%]	TON ^[d]	TOF ^[d] [h ⁻¹]	Leaching	Reuse	Ref.
1	[PO ₄ {WO(O ₂) ₂ } ₄] ³⁻ /modified silica xerogel	50/100/1	none	r.t.	24	~84 ^[e]	–	42	2	–	–	13
2 ^[f]	Q ₃ [PO ₄ {WO(O ₂) ₂ } ₄]/PEO-PPO-SiO ₂	50/100/1	none	296	24	99	>99	49	2	No	Yes	14
3	[PO ₄ {WO(O ₂) ₂ } ₄] ³⁻ /IRA-900	100/120/1	CH ₃ CN	323	16	85 ^[e]	>95	85	5	No	Yes	15
4 ^[g]	[PO ₄ {WO(O ₂) ₂ } ₄] ³⁻ /MCM-N ⁺	100/120/1	CH ₃ CN	323	16	20 ^[e]	>95	19	1	–	–	15
5 ^[h]	W/MCM-NH(PO ₃ H ₂)	84/126/1	CH ₃ CN	323	12	70 ^[e]	>90	56	5	2 ppm	–	15
6	[PO ₄ {WO(O ₂) ₂ } ₄] ³⁻ /IRA-900	47/47/1	acetone	305	24	78 ^[e]	>99	37	2	No	Yes	16
7 ^[i]	(CP) ₃ [PW ₁₂ O ₄₀]/hydrophobic mesoporous silica gel	17/33/1	none	343	2	>97	–	16	8	–	–	17
8 ^[j]	PW/silica-grafted phosphoramides	–	–	–	–	88	88	–	210	–	–	18
9	PW/silanized silica gel	1200/200/1	none	338	2.5	16 ^[e]	99	195	78	2-60 %	Yes	19
10 ^[k]	[HPO ₄ {WO(O ₂) ₂ } ₂] ²⁻ /functionalized silica	25-125/80-402/1	<i>t</i> -BuOH	333	24	12-100	>99	14-88	<1-4	Yes	Yes	20
11 ^[l]	[PW ₁₂ O ₄₀] ³⁻ /Imid-SiO ₂	1/1/–	CH ₃ CN	333	4	90 ^[e]	>99	54	14	35 %	Yes	21
12 ^[m]	BTE-[PW ₁₁ O ₃₉] ⁷⁻	63/13/1	CH ₃ CN	333	1.5	99 ^[e]	>99	12	8	–	Yes	22
13 ^[m]	BTE-[PW ₁₁ O ₃₉] ⁷⁻	63/13/1	CH ₃ CN	303	7	96 ^[e]	95	11	2	–	Yes	22
14 ^[m]	BTE-[PW ₁₁ O ₃₉] ⁷⁻	3392/678/1	CH ₃ CN	333	10	99 ^[e]	>99	664	66	–	Yes	22
15	[PW ₁₂ O ₄₀] ³⁻ /MIL-101	17/34/1	CH ₃ CN	323	3	76 ^[e]	99	13	4 (23)	–	–	23
16 ^[n]	MimAm-[PW ₁₂ O ₄₀] ³⁻	26/11/1	CH ₃ CN	343	4	38	>99	10	3	–	Yes	24
17	PW/functionalized silica (KIT-N ⁺ -PW _x O _y)	4/1/–	EtOAc	338	6	98	–	–	–	No	Yes	25
18 ^[o]	[PO ₄ {WO(O ₂) ₂ } ₄] ³⁻ /PIILP	50/100/1	CH ₃ CN	323	4	98 ^[e] 91 ^[p]	–	46	11	No	Yes	26
19	[PO ₄ {WO(O ₂) ₂ } ₄] ³⁻ /poly(ampholytic) polymeric matrix	17/83/1	CH ₃ CN	323	5	95	99	16	3.2 (7)	No	Yes	27
20	PW-BzPN	105/15/1	toluene	323	0.5	>14	>99	15	30	–	Yes	28
21	nano-WO ₃ /MCM-48	50/100/1	<i>t</i> -BuOH	313	12	>99 ^[e]	>98	49	4	No	Yes	29
22 ^[q]	[W ₂ O ₃ (O ₂) ₄] ²⁻ /IL-SiO ₂	50/10/1	CH ₃ CN	333	1	>19	>95	10	10 (~20)	No	Yes	30
23	WO ₃ -SiO ₂	930/930/1	<i>t</i> -BuOH	333	20	16	–	148	7	–	–	31

Table 3-12. (続き)

Entry	Catalyst	S/H ₂ O ₂ /cat(W) ^[a]	Solvent	Temp. [K]	Time [h]	Yield ^[b] [%]	Selec. ^[c] [%]	TON ^[d]	TOF ^[d] [h ⁻¹]	Leaching	Reuse	Ref.
24	WO ₃ (Cl)-SiO ₂	1/2/-	CH ₃ OH	338	24	57	>99	-	-	No	-	32
25	WO ₃ (Cl)-SiO ₂	1/2/-	<i>t</i> -BuOH	338	24	20	>99	-	-	No	-	32
26	WO ₃ -SiO ₂	1/2/-	CH ₃ OH	338	24	3	>99	-	-	-	-	32
27 ^[r]	TsO ⁻ -WO ₄ ²⁻ /LDH	300/750/1	CH ₃ OH	r. t.	-	64 ^[e]	>99	192	-	-	-	33
28 ^[r]	Cl ⁻ -WO ₄ ²⁻ /LDH	300/750/1	CH ₃ OH	r. t.	-	47 ^[e]	88	130	-	0.3 %	-	33
29 ^[r]	[α -SiW ₁₁ O ₃₉] ⁸⁻ /LDH	100/100/1	(BuO) ₃ PO	343	3	6	60	6	2	-	No	34
30	W(CO) ₆ /aminated polystyrene	28/139/1	CH ₃ CN	reflux	1.5	94	-	26	18	-	Yes	35
31	W/pyrazolylpyridine modified SBA-15	137/137/1	CH ₃ CN	55	10	76 ^[e]	>99	104	10 (17)	-	Yes	36
32 ^[s]	H ₂ WO ₄ /FAP	10/25/1	<i>none</i>	r.t.	8	90	-	9	1	-	-	37
33 ^[k]	(CP) ₁₀ [H ₂ W ₁₂ O ₄₂]/FAP	8/21/1	<i>none</i>	298	24	86 ^[p]	97	7	<1	-	-	38
34 ^[k]	(CP) ₁₀ [H ₂ W ₁₂ O ₄₂]/FAP	3/6/1	<i>none</i>	298	5	85 ^[p]	-	3	1	-	Yes	38
35 ^[k]	(CP) ₁₀ [H ₂ W ₁₂ O ₄₂]/FAP	8/21/1	<i>none</i>	298	6	96	-	8	1	-	Yes	39
36 ^[k,t]	WO _x -MCM-41	63/311/1	<i>t</i> -BuOH	r.t.	24	98 ^[e]	>99	63	3	12 %	-	40
37	WO ₃ nanoparticles	667/667/1	1-BuOH	353	4	84	>98	560	140	No	Yes	41
38	WO ₃ xerogel	20000/1000/1	CH ₃ CN	333	-	11	-	110	-	-	-	42
39	WO ₃ -SBA-15	4376/~21880/1	CH ₃ CN	303	3	94	>99	4113	1362	No	Yes	43
40	PW11@MIL-101	30/30/1	CH ₃ CN	348	10 min	98	>99	29	175	No	Yes	44
41	SBA/HW	43/~855/1	CH ₂ Cl ₂	reflux	12	90 ^[e]	99	38	3	-	-	45
42	[SBA/NH ₂]/HMPAW	34/~671/1	CH ₂ Cl ₂	reflux	12	88 ^[e]	98	29	2	-	Yes	45
43	[(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₄ N] ₄ [γ -SiW ₁₀ O ₃₄ (H ₂ O) ₂]	274/14/1	EtOAc	333	3	>5	-	14	5	-	-	46
44	PW/SBA-15	20/20/1	CH ₃ CN	333	5	99	98	20	4	Yes	Yes	47
45	W-Zn/SnO₂	650/650/1	DMC	353	6	99	>99	650	108	No	Yes	
46	PW4-Zn(0.8)/SnO₂	2000/2300/1	DMC	333	24	81	>99	1620	68	No	Yes	this work
47	PW4-Zn(0.8)/SnO₂	100/120/1	DMC	353	25 min	99	>99	100	240	No	Yes	

[a] S/H₂O₂/cat(W) = molar ratio of substrate/H₂O₂/catalyst (tungsten). [b] Yield (%) = products (mol)/initial substrate (mol) × 100. The values in the parentheses were the TOFs which were determined from the initial rates at low conversions. [c] Selectivity to epoxide. [d] TON = yield of epoxide (mol)/tungsten (mol). TOF = TON /reaction time (h). [e] Conversion of substrate [%]. [f] Q = [(*n*-C₆H₁₃)₄N]⁺. PEO-PPO-SiO₂ = polyethylene oxide (PEO) and polypropylene oxide (PPO) anchored SiO₂. [g] MCM-N⁺ = MCM-41 with grafted quaternary ammonium groups. [h] MCM-NH(PO₃H₂). [i] CP = cetylpyridinium. [j] Reaction conditions were not shown. [k] A *t*-BuOH solution of 30% aqueous H₂O₂ was pretreated with MgSO₄. [l] Imid-SiO₂ = imidazole-functionalized SiO₂. Leaching amount of tungsten was determined after third recycle experiment. [m] BTE = benzene-1,3,5-[tris(phenyl-4-carboxylic acid)] tris(2-trimethyl-ammonium ethyl) ester. [n] MimAM = 1-aminoethyl-3-methylimidazolium. [o] PIILP = polymer-immobilised ionic liquid phase. [p] Isolated yield. [q] IL-SiO₂ = ionic liquid-modified SiO₂. [r] LDH = layered double hydroxide. [s] FAP = fluoroapatite. Urea-H₂O₂ adduct (UHP) was used as an oxidant. [t] Leaching amount of tungsten was determined after 145 h.

3.3.5 不均一触媒作用の確認・再利用実験

W-Zn/SnO₂ のリーチングテスト

1-ヘキセンのエポキシ化反応において、反応途中で濾過により W-Zn/SnO₂ を除去したところ、反応は完全に停止した (Figure 3-6). ICP-AES により濾液中の W, Zn の定量を行ったところ、それぞれ 0.06 ppm 以下, 0.003 ppm 以下となり、濾液への活性成分の溶出はほとんどなかった。反応溶液中に溶出していた W は担持量の 0.04 % 以下と計算された。これにより本触媒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。

触媒再利用実験

W-Zn/SnO₂ の再利用について検討を行った。シクロオクテンのエポキシ化反応後に触媒を濾過によって回収し、炭酸ジメチルで洗浄を行った。回収した触媒を用いて再度反応を行ったところ、5 回目の再利用時においても活性及び選択性の低下は見られなかった (Figure 3-7)。W-Zn/SnO₂ はシクロオクテンのエポキシ化反応において、溶媒による洗浄のみで活性及び選択性の低下なく少なくとも 5 回の再利用が可能だった。また別にアセトン洗浄による触媒再利用について検討を行ったところ、同様に活性及び選択性の低下はなく少なくとも 5 回の再利用が可能だった (Figure 3-8)。さらにプロピレンのエポキシ化に関しても触媒再利用の検討を行ったところ、活性の低下なく少なくとも 4 回の再利用が可能であり (Figure 3-9)、W-Zn/SnO₂ は末端アルケンのエポキシ化においても再利用が可能だった。また、再利用時の反応初速度は $4.55 \pm 0.17 \text{ mM min}^{-1}$ となり、これは調製後の触媒を用いた反応での初速度 $4.60 \pm 0.40 \text{ mM min}^{-1}$ とほぼ変化はなく、触媒の高い安定性が示唆された。

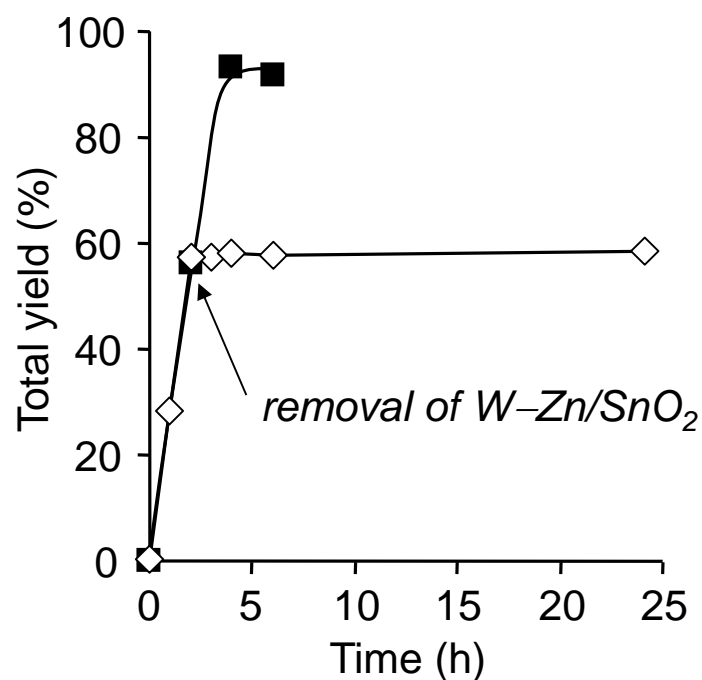


Figure 3-6. W-Zn/SnO₂ のリーチングテスト. (■) W-Zn/SnO₂ 除去なし, (◇) W-Zn/SnO₂ 除去あり. Reaction conditions: W-Zn/SnO₂ (175 mg, W: 35 μmol, 3.5 mol% relative to H₂O₂), 1-hexene (5 mmol), 60 % aqueous H₂O₂ (1 mmol), DMC (3 mL), 333 K.

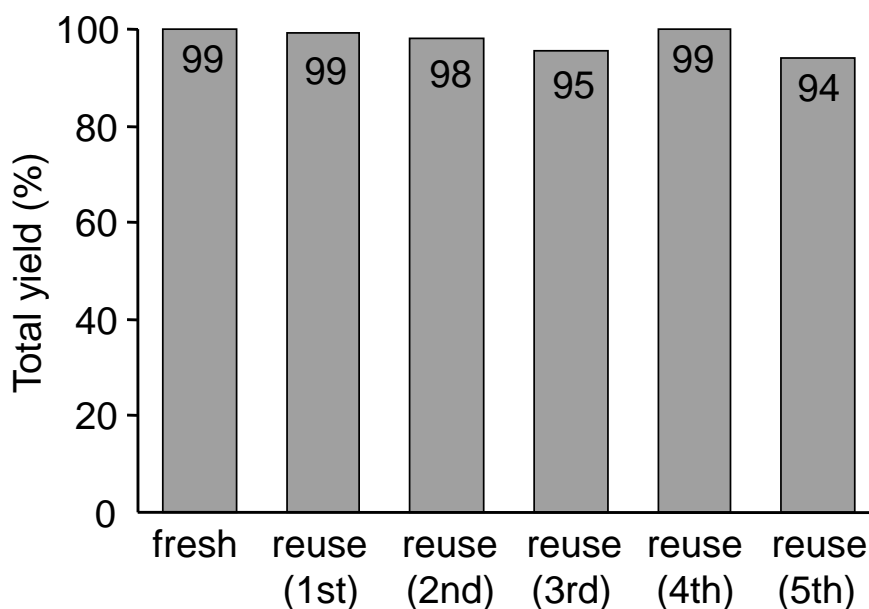


Figure 3-7. W-Zn/SnO₂ の再利用実験 (炭酸ジメチル洗浄) におけるシクロオクテンのエポキシ化反応での収率. Reaction conditions: W-Zn/SnO₂ (W: 35 μmol, 3.5 mol% relative to H₂O₂), cyclooctene (1 mmol), 60 % aqueous H₂O₂ (1 mmol), DMC (3 mL), 333 K, 4 h.

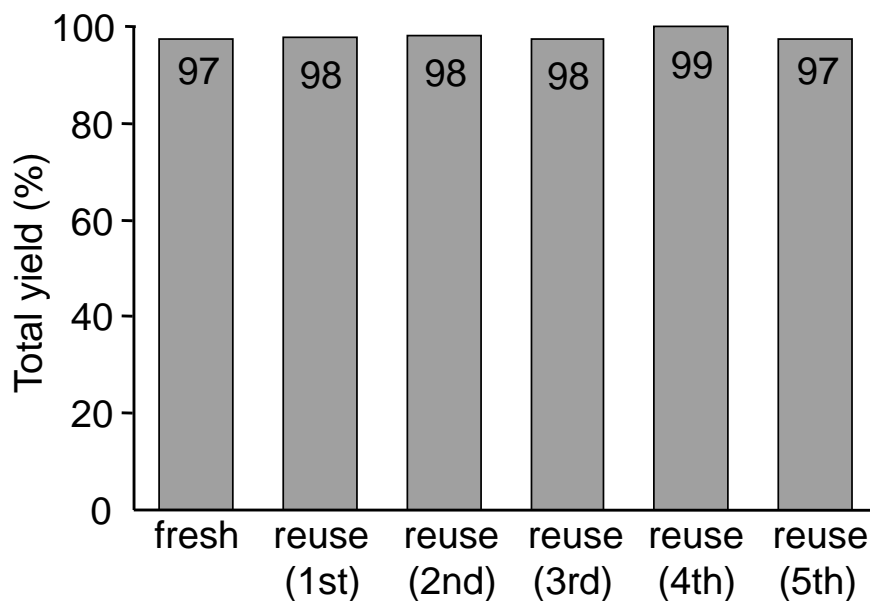


Figure 3-8. W-Zn/SnO₂ の再利用実験 (アセトン洗浄) におけるシクロオクテンのエポキシ化反応での収率. Reaction conditions: W-Zn/SnO₂ (W: 35 μmol, 3.5 mol% relative to H₂O₂), cyclooctene (1 mmol), 60 % aqueous H₂O₂ (1 mmol), DMC (3 mL), 333 K, 4 h.

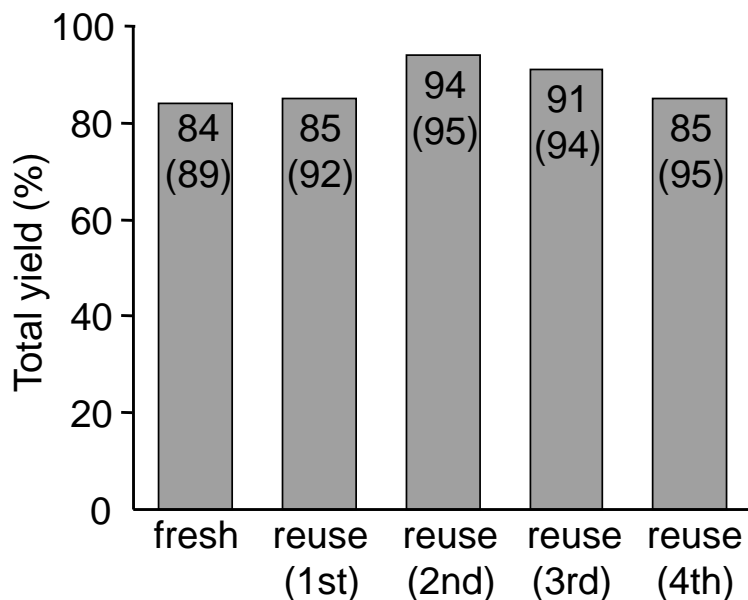


Figure 3-9. W-Zn/SnO₂ の再利用実験におけるプロピレンのエポキシ化反応での収率 (エポキシド選択率). Reaction conditions: W-Zn/SnO₂ (W: 35 μmol, 3.5 mol% relative to H₂O₂), propylene (6 atm), 60 % aqueous H₂O₂ (1 mmol), DMC (3 mL), 333 K, 5 h.

3.3.6 Raman・IR 分光法による分子構造の検討

W-Zn/SnO₂ の検討

W-Zn/SnO₂ (Zn: 0.8 wt%, W: 0.7–5.7 wt%) の分子構造を Raman・IR 分光法を用いて検討した. W(0.7 wt%)–Zn/SnO₂ の Raman スペクトルは 936 cm⁻¹ に $\nu(\text{W}=\text{O})$ バンドを示し (Figure 3-10(a)), このバンド位置は水溶液中の [WO₄]²⁻ の $\nu(\text{W}-\text{O})$ (932 cm⁻¹) と近かった.^[48,49] W 担持量の増加と共に, 新たな $\nu(\text{W}=\text{O})$ バンドが高波数側に現れ, 多核種の $\delta(\text{W}-\text{O}-\text{W})$ と $\nu(\text{W}-\text{O})$ にそれぞれ帰属される 230 cm⁻¹ 付近の Raman バンドと 880 cm⁻¹ 付近の IR バンドの強度が増加した (Figure 3-11(a)). W 担持量が 4.8 wt% 以上の時に, 815, 715, 270 cm⁻¹ に結晶性 WO₃ に帰属される Raman バンドが観測された.^[50] 以上より, W-Zn/SnO₂ は W 担持量に応じて, 単核種 (≤ 0.7 wt%), 多核種 (0.7–4.1 wt%), 多核種+結晶性 WO₃ (4.8 wt%) という分子構造をとることが明らかとなった. また, $\nu(\text{W}=\text{O})$ バンドは 936, 959, 980 cm⁻¹ の三つのバンドを用いて良く再現できた (Figure 3-12). SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ 上の担持酸化タングステンは 932–951, 950–973, 981–984 cm⁻¹ に単核種, ジオキソ構造をもつ多核種, モノオキソ構造をもつ多核種に帰属される $\nu(\text{W}=\text{O})$ バンドを示すことが報告されている.^[48–57] したがって, W-Zn/SnO₂ の 936, 959, 980 cm⁻¹ の Raman バンドはそれぞれ単核種, ジオキソ構造をもつ多核種, モノオキソ構造をもつ多核種に帰属されると考えられる. W 量で基準化した各ピーク面積を W 担持量に対してプロットすると, ジオキソ構造をもつ多核種のピーク面積が 1-ヘキセンのエポキシ化反応の収率 (Figure 3-2) と同様に 4.1 wt% で最大値に達した (Figure 3-13). これらのことから, H₂O₂ 活性化に有効なジオキソ構造を有する多核種が, 本反応系において重要な役割を担っていることが示唆された.

W-Zn/Support の検討

SnO₂ に変えて他の担体を用いたタングステート固定化触媒 W-Zn/Support の活性と分子構造の検討を行った. 担体には Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, ZnO を用い, W 担持量を W-Zn/SnO₂ と同様に 3.5 wt% として調製した. それぞれの触媒の担体のみでの H₂O₂ 分解活性, 推定表面種を Table 3-13, Table 3-14 に, Raman スペクトルを Figure 3-14 に示す. W-Zn/Support では既に 3.3.2, Table 3-4 で示したように, 1-ヘキセンのエポキシ化反応に対する活性は低かった. この理由として, 担体による H₂O₂ 分解のための活性低下と, 表面タングステート種の違いによる活性低下が考えられた. Table 3-13 に示すように, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ では担体のみで H₂O₂ の分解反応が進行し, 反応時においても H₂O₂ の分解により反応が停止していることが示唆された. 実際, これらの担体を用いた触媒では, 反応後 6 時間の時点で H₂O₂ の残存はなかった. W-Zn/SiO₂ で活性の低い原因としてはエポキシ化反

応に対し活性の低いモノオキソ構造をもつ多核種の形成が考えられた。ν(W=O) に帰属されるバンドのトップ位置は, 3.5 wt% で 972 cm⁻¹ (Table 3-14, entry 3), 13.7 wt% では 1002 cm⁻¹ と高波数に観測され, 低活性のモノオキソ構造をもつ多核種の形成が示唆された。W-Zn/ZnO では, 低活性の ZnWO₄ に帰属される 909 cm⁻¹ のバンドが観測された。^[58] また ν(W=O) に帰属されるバンドのトップ位置は, 939 cm⁻¹ に観測され, 低活性の単核種の形成が示唆された (Table 3-12, entry 6).

Table 3-13. 担体による H₂O₂ 分解量.^[a]

Entry	Support	H ₂ O ₂ decomposition activity [%]
1	SnO ₂	0
2	Al ₂ O ₃	59
3	SiO ₂	0
4	TiO ₂	99
5	ZrO ₂	99
6	ZnO	–

[a] Reaction conditions: Support (50 mg), 60 % aqueous H₂O₂ (0.5 mmol), DMC (1.5 mL), 333 K, 1 h.

Table 3-14. W-Zn/Support (Zn: 0.8 wt%) の ν(W=O) と推定表面種.

Entry	Catalyst	ν(W=O) [cm ⁻¹]	WO _x structural assignment
1	W-Zn/SnO ₂	950	Polytungstate with dioxo group
2	W-Zn/Al ₂ O ₃	950	Polytungstate with dioxo group
3	W-Zn/SiO ₂	972	Polytungstate with monoxo group
4	W-Zn/TiO ₂	954	Polytungstate with dioxo group
5	W-Zn/ZrO ₂	932	monotungstate
6	W-Zn/ZnO	939	monotungstate

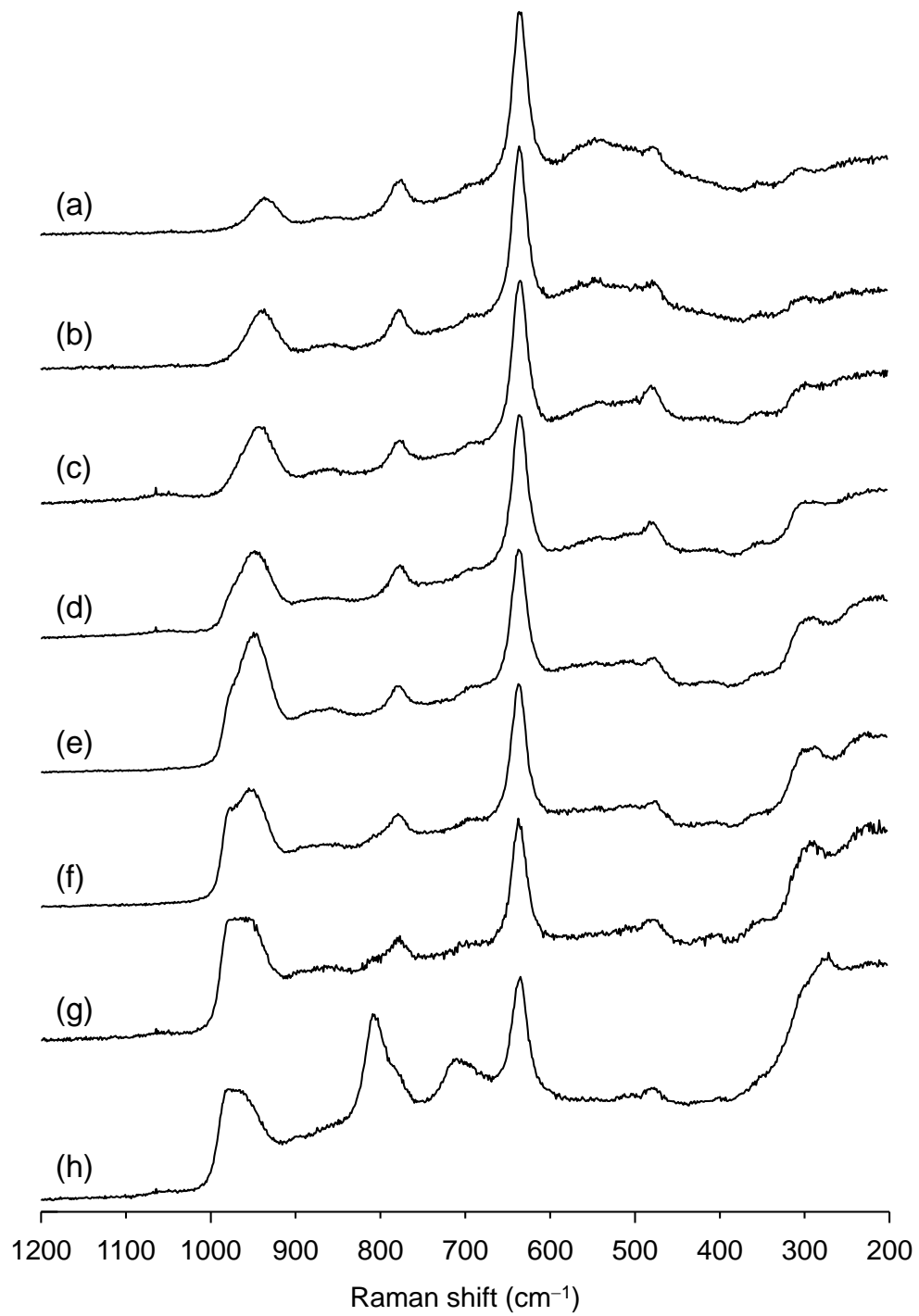


Figure 3-10. W-Zn/SnO₂ の Raman スペクトル (Zn: 0.8 wt%, W 担持量: (a) 0.7, (b) 1.4, (c) 2.1, (d) 2.8, (e) 3.5, (f) 4.1, (g) 4.8, (h) 5.7 wt%).

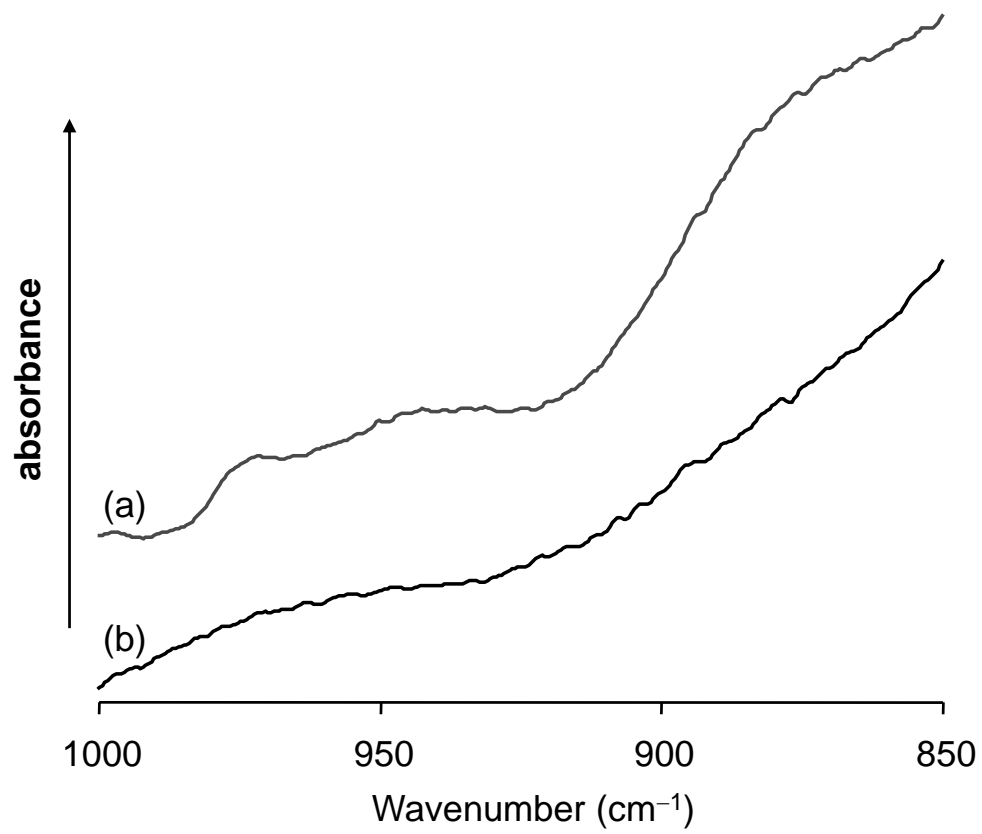


Figure 3-11. (a) W-Zn/SnO₂, (b) SnO₂ の IR スペクトル.

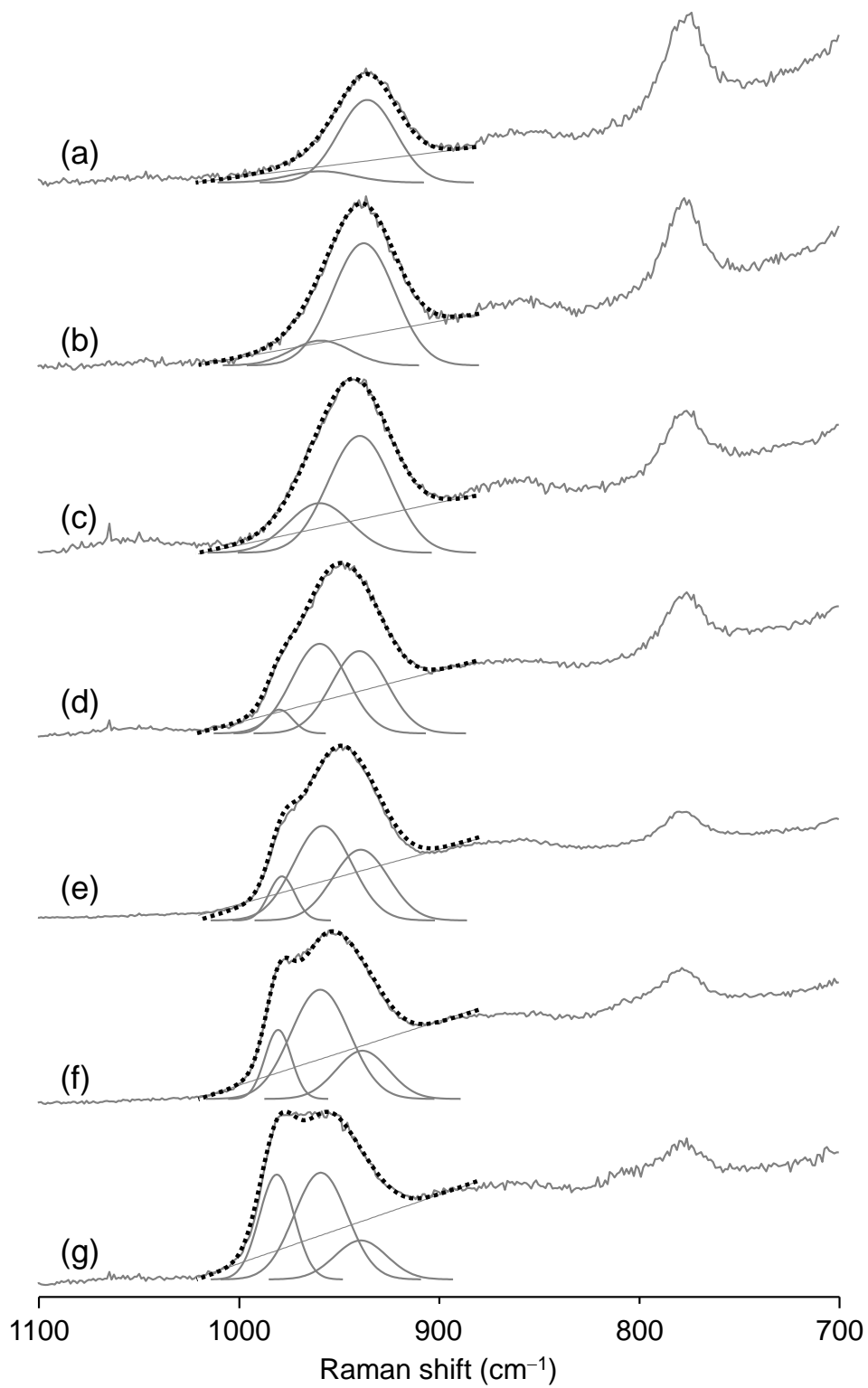


Figure 3-12. W-Zn/SnO₂ の Raman スペクトルのフィッティング結果. W 担持量: (a) 0.7, (b) 1.4, (c) 2.1, (d) 2.8, (e) 3.5, (f) 4.1, (g) 4.8 wt%. 再現したスペクトルを破線で示す.

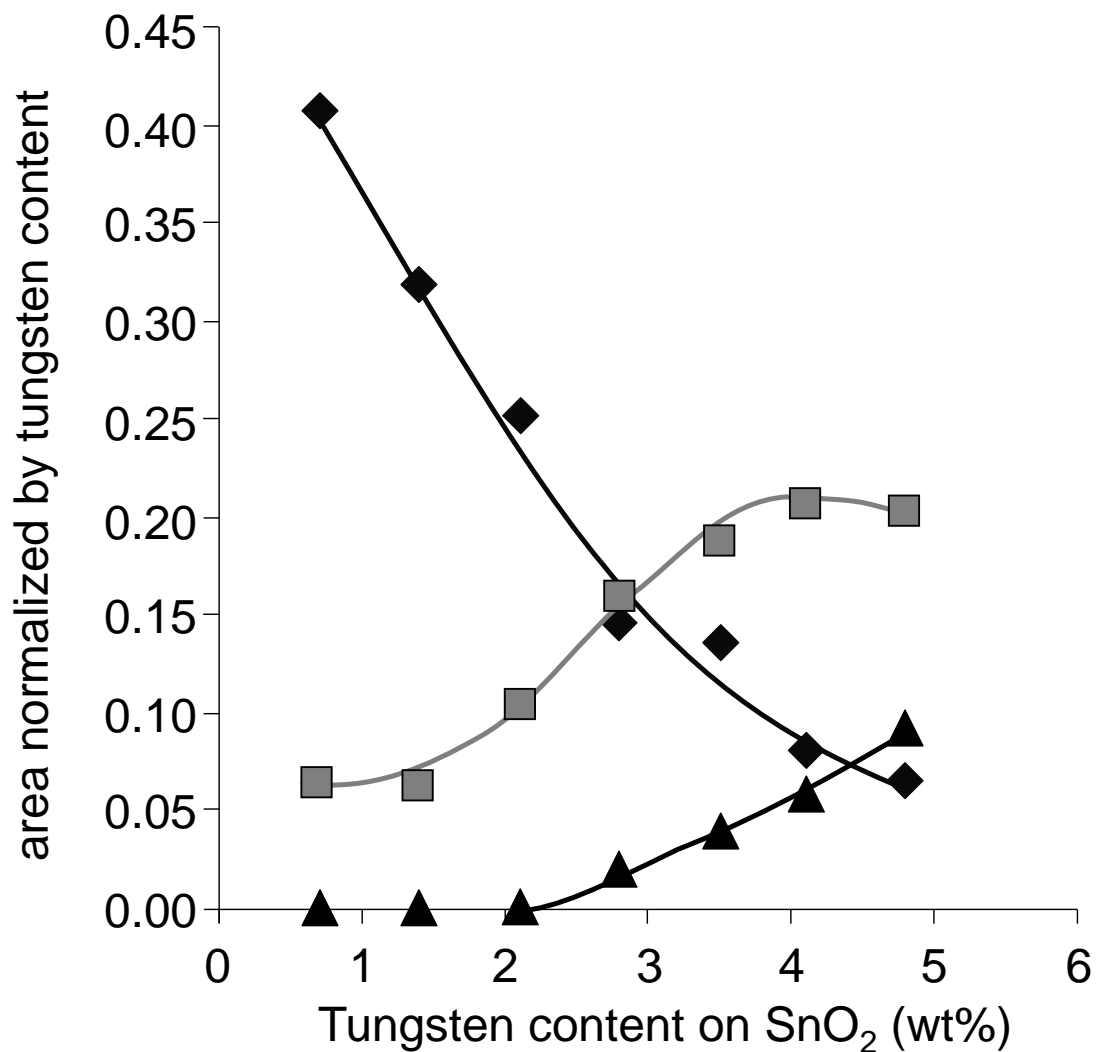


Figure 3-13. W 担持量に対する各表面 W 種のバンド面積のプロット. (◆) monotungstate (936 cm^{-1}), (■) polytungstate with dioxo groups (959 cm^{-1}), (▲) polytungstate with monoxo groups (980 cm^{-1}). 各バンド面積は各バンド面積の, SnO₂ の 635 cm^{-1} のバンド面積に対する比率, W 担持量により規格化を行った.

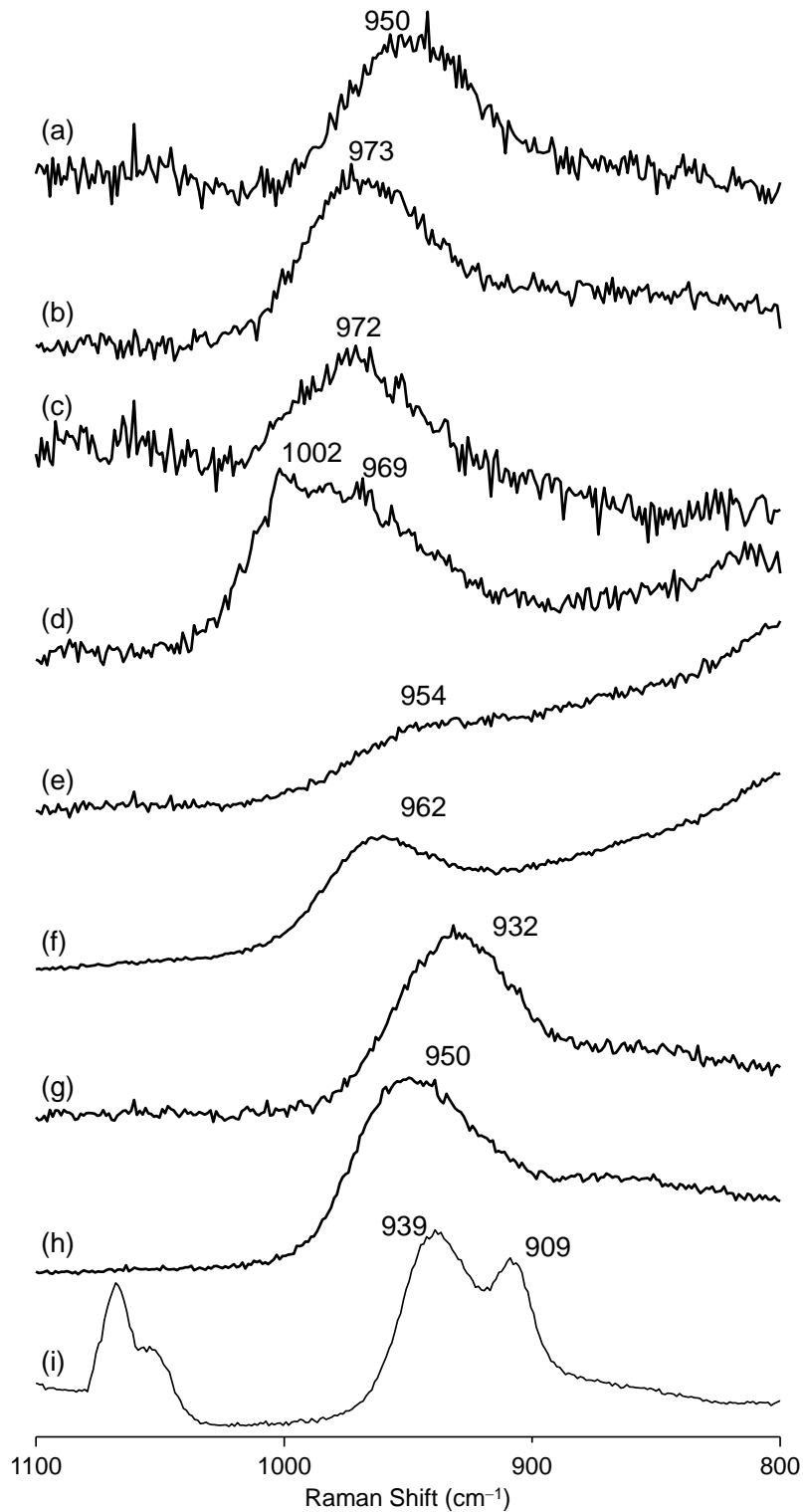


Figure 3-14. Raman スペクトル. (a) W-Zn/Al₂O₃ (W: 3.5 wt%), (b) W-Zn/Al₂O₃ (W: 13.1 wt%), (c) W-Zn/SiO₂ (W: 3.5 wt%), (d) W-Zn/SiO₂ (W: 13.7 wt%), (e) W-Zn/TiO₂ (W: 3.5 wt%), (f) W-Zn/TiO₂ (W: 7.0 wt%), (g) W-Zn/ZrO₂ (W: 3.5 wt%), (h) W-Zn/ZrO₂ (W: 5.5 wt%), (i) W-Zn/ZnO (W: 3.5 wt%).

3.3.7 H₂O₂ 処理

基質だけを除いた反応条件下で W-Zn/SnO₂ の H₂O₂ 処理を行い、シクロオクテンのエポキシ化反応を量論反応条件で行った。W-Zn/SnO₂ の H₂O₂ 処理後には 860, 550 cm⁻¹ にそれぞれ $\nu(\text{O-O})$, $\nu(\text{W}(\text{O})_2)$ に帰属可能なバンドが観測された (Figure 3-15(b)). ZnO₂ の $\nu(\text{O-O})$ は 830–840 cm⁻¹ 付近に観測されると報告されているため、850–870 cm⁻¹ のバンドはタングステート種のペルオキシ基由来であると考えられる。^[59–61] H₂O₂ 処理 (基質以外を混合し 333 K で 10 分間攪拌) を行い、基質を加えることにより反応を開始すると、処理なしの場合に観測された誘導期が消失した (Figure 3-16). このことは H₂O₂ 処理によりエポキシ化反応に活性なペルオキシ種が生成したことを示している。量論反応条件でのシクロオクテンのエポキシ化反応では、13% (W 31 μmol に対して 4 μmol) のエポキシドが生成し、W-Zn/SnO₂ 表面のタングステン種の W 原子のうちおよそ 13% がエポキシ化反応に活性を示すペルオキシ種となっていると考えられた。H₂O₂ 処理による $\nu(\text{W}=\text{O})$ に帰属されるバンドの形状・強度の変化はほとんど観測されず、タングステンペルオキシ種は、W-Zn/SnO₂ 表面のタングステン種の構造変化を伴わずに生成していることが示唆され、W-Zn/SnO₂ の高い安定性が示唆された。

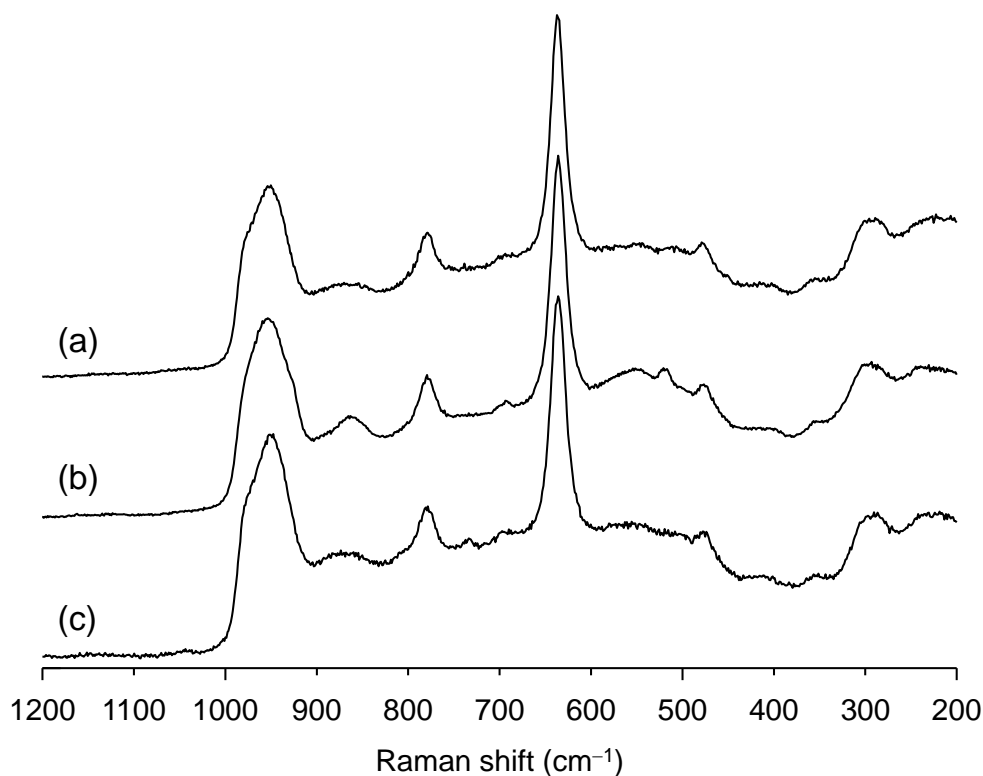


Figure 3-15. W-Zn/SnO₂ (W: 3.5 wt%, Zn: 0.8 wt%) の Raman スペクトル. (a) 調製後, (b) H₂O₂ 処理後, (c) 量論反応後.

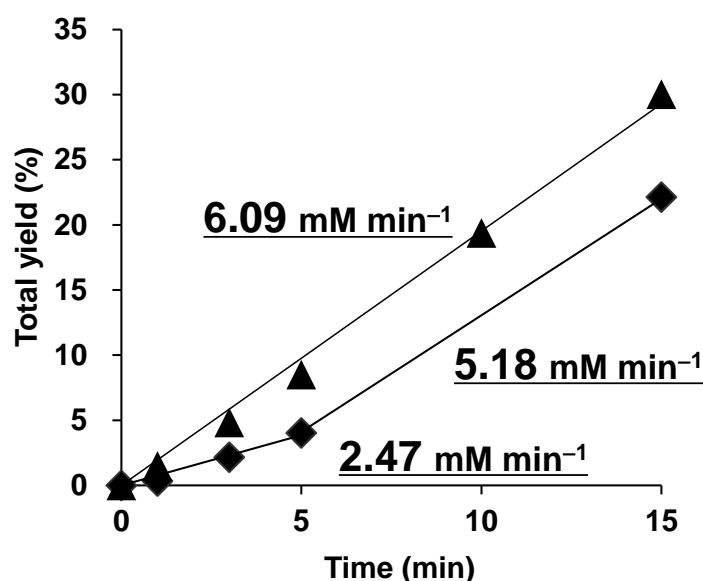


Figure 3-16. W-Zn/SnO₂ によるシクロオクテンのエポキシ化反応の反応プロフィール. (◆) H₂O₂ 処理なし. (▲) H₂O₂ 処理あり. Reaction conditions: W-Zn/SnO₂ (3.5 mol% with respect to cyclooctene), cyclooctene (0.5 mmol), DMC (1.5 mL), 60 % aqueous H₂O₂ (0.6 mmol), 333 K.

3.3.8 イソポリタングステート固定化触媒の検討

二重結合性の末端酸素が一つの W 原子に二つ結合したジオキソ構造を持つイソポリタングステートとしては、[W₇O₂₄]⁶⁻や[H₂W₁₂O₄₂]¹⁰⁻が挙げられる (Figure 3-17). [H₂W₁₂O₄₀]⁶⁻はジオキソ構造を持たない. これらを含むタングステートを Zn/SnO₂ 上にイオン交換した触媒を調製し、1-ヘキセンのエポキシ化反応を行ったところ、ジオキソ構造を持つイソポリタングステートを固定した触媒が高活性を示し (Table 3-15, entries 1 and 2), ジオキソ構造を持たないイソポリタングステート及びモノオキソタングステートを固定した触媒は低活性だった (Table 3-15, entries 3 and 4). Ichihara らによっても、ジオキソ構造を有するイソポリタングステートがモノオキソ構造のみを有するイソポリタングステートと比較してエポキシ化反応に高い活性を示すことが報告されている.^[39] W-Zn/SnO₂ の調製条件である pH=7 付近では、溶存種は主に[W₇O₂₄]⁶⁻であり、表面タングステート種は主に[W₇O₂₄]⁶⁻であることが考えられた.^[4,7-9] これは Raman の結果に一致し、H₂O₂ 活性化に有効なジオキソ構造を有する多核種が、本反応系において重要な役割を担っていることを強く支持した.

Table 3-15. イソポリタングステート固定触媒による 1-ヘキセンのエポキシ化反応の収率.^[a]

Entry	Catalyst	Total yield [%]	Selectivity to epoxide [%]
1	$[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}\text{-Zn/SnO}_2$	84	89
2	$[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}\text{-Zn/SnO}_2$	78	95
3	$[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}\text{-Zn/SnO}_2$	30	96
4	$[\text{WO}_4]^{2-}\text{-Zn/SnO}_2$	28	95

[a] Reaction conditions: Catalyst (W = 35 μmol , 3.5 mol% relative to H_2O_2), 1-hexene (5 mmol), 60 % aqueous H_2O_2 (1 mmol), solvent (3 mL), 333 K, 4 h. Yield (%) = products (mol) / H_2O_2 used (mol) \times 100.

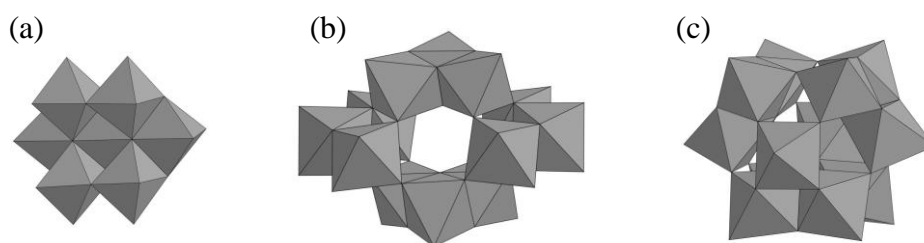


Figure 3-17. イソポリタングステートのアニオン構造. (a) $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, (b) $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$, (c) $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$.

3.4 結論

本章では、 SnO_2 に Zn 及び W を担持した多核タングステート固定化触媒 (W-Zn/SnO_2) の調製を行った。 W-Zn/SnO_2 は、 H_2O_2 を酸化剤としたアルケンのエポキシ化反応に対し再利用可能な不均一系触媒として機能した。 W-Zn/SnO_2 は様々なアルケンのエポキシ化反応に適用が可能であり、また、アミンやシラン、スルフィドの選択的酸化反応に対しても高い活性・選択性を示した。調製条件の検討により、表面タングステン種の縮合度に最適値が存在することが明らかとなった。担体の検討では SnO_2 を用いた場合に特異的に高活性を示すことが明らかとなった。また添加元素の検討では、Zn 添加時に最も高い活性を示した。Raman スペクトルの解析より、 H_2O_2 活性化に有効なジオキソ構造を持つ多核種の割合が、1-ヘキセンのエポキシ化反応における反応活性と同様の挙動を示した。ジオキソ構造を持つ多核種が本反応系において重要な役割を果たしていることが示唆された。

3.5 参考文献

- [1] D. E. De. Vos, B. F. Sels, P. A. Jacobs, *Adv. Catal.* **2001**, *46*, 1–87.
- [2] R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, U. Hanefeld, *Green Chemistry and Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [3] *Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis* (Ed.: N. Mizuno), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [4] K. Kamata, K. Yonehara, Y. Sumida, K. Hirata, S. Nojima, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12062–12066.
- [5] T. Montini, V. Gombac, A. Hameed, L. Felisari, G. Adami, P. Fornasiero, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *498*, 113–119.
- [6] T. García, B. Solsona, S. H. Taylor, *Appl. Catal. B: Environ.* **2006**, *66*, 92–99.
- [7] K. G. Burtseva, T. S. Chernaya, M. I. Sirota, *Sov. Phys. Dokl.* **1978**, *23*, 784–786.
- [8] J. Fuchs, E.-P. Flindt, *Z. Naturforsch* **1979**, *34b*, 412–422.
- [9] R. I. Maksimovskaya, K. G. Burtseva, *Polyhedron* **1985**, *4*, 1559–1562.
- [10] S. Himeno, K. Nakajima, K. Eda, *Polyhedron* **2010**, *29*, 2595–2599.
- [11] A. I. Vogel, *A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis Including Elementary Instrumental Analysis*, Longman, New York, **1978**.
- [12] E. G. Ankudey, H. F. Olivo, T. L. Peeples, *Green Chem.* **2006**, *8*, 923–926.
- [13] R. Neumann, H. Miller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2277–2278.
- [14] R. Neumann, M. Cohen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1738–1740.
- [15] D. Hoegaerts, B. F. Sels, D. E. de Vos, F. Verpoort, P. A. Jacobs, *Catal. Today* **2000**, *60*, 209–218.
- [16] B. F. Sels, A. L. Villa, D. Hoegaerts, D. E. De Vos, P. A. Jacobs, *Top. Catal.* **2000**, *13*, 223–229.
- [17] T. Sakamoto, C. Pac, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 10009–10012.
- [18] G. Gelbard, T. Gauducheau, E. Vidal, V. I. Parvulescu, A. Crosman, V. M. Pop, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *182–183*, 257–266.
- [19] J. Li, G. Z Yao, S. Gao, Y. Lv, J. Li, Z. Xi, *Org. Process Res. Dev.* **2006**, *10*, 876–880.
- [20] T. Kovalchuk, H. Sfihi, V. Zaitsev, J. Fraissard, *J. Catal.* **2007**, *249*, 1–14.
- [21] L. T. A. Sofia, A. Krishnan, M. Sankar, N. K. K. Raj, P. Manikandan, P. R. Rajamohanan, T. G. Ajithkumar, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 21114–21122.
- [22] Z. Zhang, W. Zhao, B. Ma, Y. Ding, *Catal. Commun.* **2010**, *12*, 318–322.

- [23] N. V. Maksimchuk, K. A. Kovalenko, S. S. Arzumanov, Y. A. Chesalov, M. S. Melgunov, A. G. Stepanov, V. P. Fedin, O. A. Kholdeeva, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2920–2930.
- [24] Y. Leng, J. Wang, D. Zhu, M. Zhang, P. Zhao, Z. Long, J. Huang, *Green Chem.* **2011**, *13*, 1636–1639.
- [25] W. Zhao, B. Ma, Y. Ding, W. Qiu, *Reac. Kinet. Mech. Cat.* **2011**, *102*, 459–472.
- [26] S. Doherty, J. G. Knight, J. R. Ellison, D. Weekes, R. W. Harrington, C. Hardacre, H. Manyar, *Green Chem.* **2012**, *14*, 925–929.
- [27] C. Swalus, B. Farin, F. Gillard, M. Devillers, E. M. Gaigneaux, *Catal. Commun.* **2013**, *37*, 80–84.
- [28] M. Craven, R. Yahya, E. Kozhevnikova, R. Boomishankar, C. M. Robertson, A. Steiner, I. Kozhevnikov, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 349–351.
- [29] D. H. Koo, M. Kim, S. Chang, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5015–5018.
- [30] K. Yamaguchi, C. Yoshida, S. Uchida, N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 530–531.
- [31] R. Neumann, M. Chava, M. Levin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1685–1687.
- [32] R. Neumann, M. Levin-Elad, *J. Catal.* **1997**, *166*, 206–217.
- [33] B. F. Sels, D. E. De Vos, P. A. Jacobs, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8557–8560.
- [34] Y. Watanabe, K. Yamamoto, T. Tatsumi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *145*, 281–289.
- [35] S. Tangestaninejad, M. H. Habibi, V. Mirkhani, M. Moghadam, G. Grivani, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *255*, 249–253.
- [36] J. Tang, L. Wang, G. Liu, Y. Liu, Y. Hou, W. Zhang, M. Jia, W. R. Thiel, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *313*, 31–37.
- [37] J. Ichihara, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 695–697.
- [38] J. Ichihara, A. Kambara, K. Iteya, E. Sugimoto, T. Shinkawa, A. Takaoka, S. Yamaguchi, Y. Sasaki, *Green Chem.* **2003**, *5*, 491–493.
- [39] J. Ichihara, Y. Sasaki, *Catal. Today* **2006**, *117*, 120–125.
- [40] a) J.-M. Brégeault, J.-Y. Piquemal, E. Briot, E. Duprey, F. Launay, L. Salles, M. Vennat, A.-P. Legrand, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, *44–45*, 409–417; b) E. Briot, J.-Y. Piquemal, M. Vennat, J.-M. Brégeault, G. Chottard, J.-M. Manoli, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 953–958.
- [41] C. Hammond, J. Starus, M. Righettoni, S. E. Pratsinis, I. Hermans, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 321–327.

- [42] A. T. Bolsoni, J. S. dos Santos, M. D. Assis, H. P. Oliveira, *J. Non-Cryst. Solids* **2011**, 357, 3301–3306.
- [43] R. Bera, S. Koner, *Inorg. Chim. Acta* **2012**, 384, 233–238.
- [44] C. M. Granadeiro, A. D. S. Barbosa, P. Silva, F. A. A. Paz, V. K. Saini, J. Pires, B. de Castro, S. S. Balula, L. Cunha-Silva, *Appl. Catal. A: Gen.* **2013**, 453, 316–326.
- [45] Z. Karimi, A. R. Mahjoub, S. M. Harati, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 376, 1–9.
- [46] S. Uchida, K. Kamata, Y. Ogasawara, M. Fujita, N. Mizuno, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 9979–9983.
- [47] A. Zhang, Y. Zhang, P. Wang, J. Li, Y. Lv, S. Gao, *Res. Chem. Intermed.* **2011**, 37, 975–984.
- [48] M. M. Ostromecki, L. J. Burcham, I. E. Wachs, N. Ramani, J. G. Ekerdt, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, 132, 43–57.
- [49] M. M. Ostromecki, L. J. Burcham, I. E. Wachs, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, 132, 59–71.
- [50] E. I. Ross-Medgaarden, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 15089–15099.
- [51] D. Gazzoli, M. Valigi, R. Dragone, A. Marucci, G. Mattei, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 11129–11135.
- [52] E. L. Lee, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 6487–6498.
- [53] M. A. Vuurman, I. E. Wachs, A. M. Hirt, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 9928–9937.
- [54] D. S. Kim, M. Ostromecki, I. E. Wachs, S. D. Kohler, J. G. Ekerdt, *Catal. Lett.* **1995**, 33, 209–215.
- [55] N. Vaidyanathan, D. M. Hercules, M. Houalla, *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, 373, 547–554.
- [56] G. D. Panagiotou, T. Petsi, K. Bourikas, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, *J. Catal.* **2009**, 262, 266–279.
- [57] J. A. Horsley, I. E. Wachs, J. M. Brown, G. H. Via, F. D. Hardcastle, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 4014–4020.
- [58] H. Wang, F. D. Medina, Y. D. Zhou, Q. N. Zhang, *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 10356–10362.
- [59] H. Bai, X. Liu, *Mater. Lett.* **2010**, 64, 341–343.
- [60] M. Sun, W. Hao, C. Wang, T. Wang, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 443, 342–346.
- [61] Q. A. Drmosh, M. A. Gondal, Z. H. Yamani, T. A. Saleh, *Appl. Surf. Sci.* **2010**, 256, 4661–4666.

第四章

ペルオキシタンゲストレート固定化触媒
によるエポキシ化反応

4.1 緒言

前章までで述べたように、クリーンな酸化剤である過酸化水素 (H_2O_2) を酸化剤とした環境調和性の高い選択酸化反応系の開発が必要とされている。第三章で W-Zn/SnO_2 の高い活性及び広い基質適用性を報告した。しかしながら活性点構造は担持量及び焼成温度によって制御されているため、不均質であることが想定される。本章では、より精密な活性点構造の制御によるさらなる高活性触媒の開発を目的とし、ペルオキソタングステート固定化触媒 (PW4-Zn/SnO_2) の開発を行った。活性点構造を担持タングステート種の分子構造の担持量や焼成温度による制御ではなく、高活性な分子性タングステートの直接固定化により制御することで、更なる高活性・高機能性を期待した。これまでに様々な手法により高活性な均一系触媒の不均一化の検討がなされているが、不均一化に際し、その活性や選択性の低下が問題となっている。^[1-11] 欠損型ポリオキシメタレート SiW_{10} では、活性点である欠損部位を起点として固定化されることが考えられたため他のタングステートの検討を行った。

本章では、アニオン交換担体 Zn/SnO_2 に着目し、ペルオキソタングステート $[\text{PO}_4(\text{WO}(\text{O}_2)_2)_4]^{3-}$ (PW4) を有機溶媒中でのアニオン交換により、ペルオキソタングステート固定化触媒 (PW4-Zn/SnO_2) の調製を行った。 PW4-Zn/SnO_2 はシクロオクテンのエポキシ化反応において、均一系 $\text{THA}_3\text{PW4}$ ($\text{THA} = [(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_4\text{N}]^+$) と比較して約 12 倍の活性を示したことから、 PW4-Zn/SnO_2 は特異な高活性を示す触媒であることが明らかとなった。触媒の創製、基質適用性の検討に加え、 ^{31}P MAS NMR による固定化された PW4 種に関する考察を行い、その高い活性発現についての考察を行った。

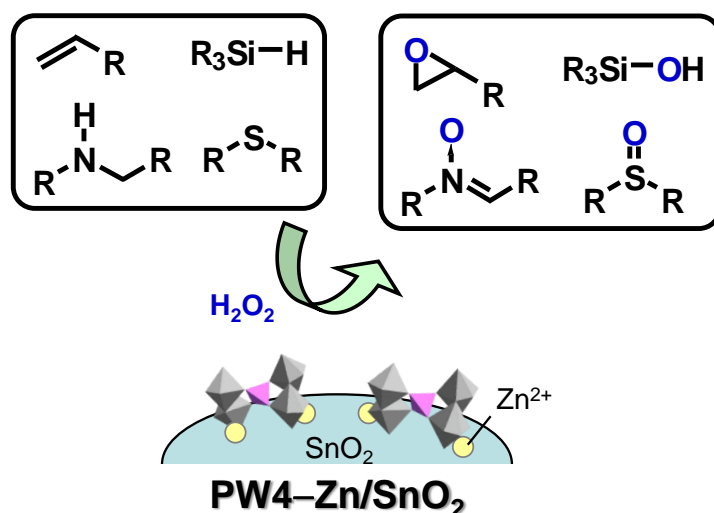


Figure 4-1. 本章における報告内容の概念図.

4.2 実験

4.2.1 試薬

前章までで用いた試薬に加え以下の試薬を用いた。塩化テトラヘキシルアンモニウムは Aldrich より購入した。85 % リン酸, ジエチルエーテルは関東化学より購入した。

4.2.2 分析

GC

装置 : Shimadzu GC-2014

カラムはキャピラリーカラム (TC-1 または Stabilwax) を用いた。基質ごとにカラムの選択及び昇温プログラムの設定を適切に行った。シクロオクテンのエポキシ化反応に際しては, TC-1 (カラム内径: 0.25 mm, カラム長: 30 m) を用い 343 K で 7 分保持, 613 K まで 20 K min^{-1} で昇温し分析を行った。

Raman

装置 : 日本分光 NRS-5100

試料をスライドガラス上に乗せ表面を平らにして測定を行った。

<測定条件>

照射光 532 nm (エッジフィルタ使用), 対物レンズ 20 倍, 測定範囲 $200\text{--}1400 \text{ cm}^{-1}$, 減光器・フィルタ 10 %, 露光時間 120 sec, 積算回数 2 回, 分解能 2.1 cm^{-1} 。

カーブフィッティングは, 日本分光スペクトルマネージャ付属のカーブフィッティングソフトを用いた。

Solid-state ^{31}P MAS NMR

装置 : JEOL ECA-500 spectrometer

試料を 8 mm ジルコニアローターへ充填し, 測定を行った。

<測定条件>

^{31}P (200.4 MHz), 45° pulse (pulse width = $4.25 \mu\text{s}$), pulse delay (60 s), MAS rate (5 kHz), 積算回数 1000 回, 外部標準 ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (1.00 ppm))。

PW4-Zn/SnO₂ 触媒の緩和時間 T_1 を反転回復法により算出した。スペクトル強度への影響を避けるためデカップリングなしの条件で測定を行った。また, FID からの変換の際に window 関数をかけずに処理を行った。

元素分析

C, H, N の元素分析は東京大学理学部化学科有機元素分析室に依頼した.

ICP-AES

装置 : Shimadzu ICPS-8100

28 % アンモニア水を用いて試料溶液・標準溶液を調製した. 測定試料中 W の濃度がおおよそ 30 ppm となるように希釈し, 先に定性分析を行った. 検量線溶液で検量線を作成後, 定量分析を行った.

4.2.3 触媒調製

[(*n*-C₆H₁₃)₄N]₃[PO₄{WO(O₂)₂}₄] (THA₃PW₄) の合成

THA₃PW₄ の合成は既報に従って行った.^[12]

- 1) H₂WO₄ (7.50 g, 30 mmol) を 30 % aqueous H₂O₂ 21 mL (210 mmol) と混合し, 333 K で 1 時間攪拌した.
 - 2) ひだ折り濾紙で懸濁液を濾過し, 85 % リン酸 (865 mg, 7.5 mmol), 純水 69 mL を加えた.
 - 3) 2)の溶液に, [(*n*-C₆H₁₃)₄N]Cl (4.68 g, 12 mmol) をベンゼン 120 mL に溶解させた溶液を 5 分間かけて激しく攪拌しながら滴下した. (白色沈殿生成)
 - 4) そのまま 15 分間攪拌した.
 - 5) 沈殿を濾過により回収した. (Kiryama 4)
 - 6) 純水 50 mL, ベンゼン 50 mL, ジエチルエーテル 50 mL で回収した沈殿を洗浄した.
 - 7) 真空乾燥により十分に乾燥を行った. (収率 98 %)
 - 8) ジクロロメタン 25 mL に回収した THA₃PW₄ (4.02 g, 1.82 mmol) を溶解させ, 濾過により不溶物を除去した. (PTFE メンブレンフィルター)
 - 9) ジエチルエーテル 21.6 mL を加え, 253 K で一晩静置した.
 - 10) 濾過により生成した結晶を回収した.
- ◇ 収量 2.88 g (収率 70.2 %)
 - ◇ ³¹P NMR (溶媒: CD₃CN): 4.59 ppm, ²J_{W-P} = 18.6 Hz (Figure 4-2)
 - ◇ Solid-state ³¹P MAS NMR: 1.84 ppm (Figure 4-3)
 - ◇ Raman: 986, 894, 859, 817, 652, 592, 576, 538, 330, 300 cm⁻¹. (Figure 4-4)
 - ◇ FT-IR (KCl): 1486, 1466, 1380, 1094, 1049, 1033, 853, 844 cm⁻¹. (Figure 4-5)
 - ◇ 元素分析 (実測値 (計算値)): W, 31.8 wt% (33.2 wt%).

PW4 固定化触媒 (PW4-Zn/SnO₂) の調製

- 1) メノウ乳鉢でよく粉碎した SnO₂ (1.0 g, 51 m² g⁻¹) と Zn(NO₃)₂ aq (130 μmol in 20 mL H₂O) を混合し, 室温で 1 時間攪拌した.
 - 2) この分散液をエバポレーションにより蒸発乾固し, 473 K で 2 時間焼成した.
 - 3) 得られた Zn 修飾担体を Zn/SnO₂ と表記する.
 - 4) THA₃PW4 (188 mg, 85 μmol) をアセトニトリル 10 mL に溶解させ 60 % aqueous H₂O₂ (30 μL, 680 μmol) を加えた溶液に, Zn/SnO₂ (1.0 g) を加え 1 時間激しく攪拌した.
 - 5) 懸濁液を濾過し, 固体を回収した. (PTFE メンブレンフィルター)
 - 6) 冷却したアセトニトリル 400 mL で回収した固体を洗浄した.
 - 7) 20 分間真空乾燥を行った.
- ◇ 担持量 (ICP-AES): W: 1.85 wt%, P: 0.065 wt%.
 - ◇ Raman: 1051, 956, 857 cm⁻¹. (Figure 4-6(a))
 - ◇ Solid-state ³¹P MAS NMR: (Figure 4-14(c))
- Zn 担持量を 0, 0.4, 1.2, 1.6, 2.4, 4.9 wt% と変えた触媒, Zn/SnO₂ 担体の焼成温度を r.t., 373, 423, 473, 623, 573, 673 K と変えた触媒, 担体を SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, ZnO とした触媒も同様に調製を行った.

4.2.4 反応条件

エポキシ化反応

調製した触媒によるエポキシ化反応はガラス製試験管を用いて行った. プロピレンのエポキシ化反応にはテフロン製オートクレーブを用いた. エポキシ化反応は触媒 (基質に対し 3.5 mol% の W), 基質 (1–2 mmol), DMC (3 mL), 60 % aqueous H₂O₂ (1 mmol), 内標準物質 (モノクロロベンゼン) を混合し, 278–333 K, またはそのハーフスケールで行った. 反応溶液の予熱を行い, 触媒の混合により反応を開始した. 反応生成物の定性は GC-MS, GC, NMR により行った. 反応生成物の定量は GC を用いて行い, 収率は全生成物量に対して加えた基質量を基準に求めた. プロピレンに関しては加えた H₂O₂ 量を基準に求めた.

触媒の再利用実験

シクロオクテン (1 mmol), 60 % aqueous H₂O₂ (1.2 mmol), PW4-Zn/SnO₂ (W: 35 μmol), DMC (3 mL), 内標準物質 (モノクロロベンゼン), 攪拌子をガラス製試験管に入れ, 333 K で 15 分間反応を行った. 反応後濾過によって触媒を回収し, アセトン (40 mL) で洗浄を行った. 回収した触媒による再利用実験は回収した触媒量に応じスケールを変更して行った.

スケールを変えたシクロオクテンのエポキシ化反応

触媒回転数 (turnover number, TON) 及び触媒回転頻度 (turnover frequency, TOF) の算出のため, 触媒当量などを変更して反応を行った.

- 1) シクロオクテン (2 mmol), 60 % aqueous H_2O_2 (2.3 mmol), PW4-Zn/SnO₂ (W: 1.0 μmol , 基質に対し 1.0 mol% の W), DMC (3 mL), 333 K, 24 h.
- 2) シクロオクテン (1 mmol), 60 % aqueous H_2O_2 (1.2 mmol), PW4-Zn/SnO₂ (W: 10 μmol , 基質に対し 0.05 mol% の W), DMC (3 mL), 353 K, 25 min.

トリフェニルホスフィンの量論酸化反応

トリフェニルホスフィン (250 μmol), PW4-Zn/SnO₂ (W: 5.0 μmol), DMC (4 mL), 内標準物質 (モノクロロベンゼン) をスクリー瓶に入れ, 内部を Ar 置換し 303 K で反応を行った.

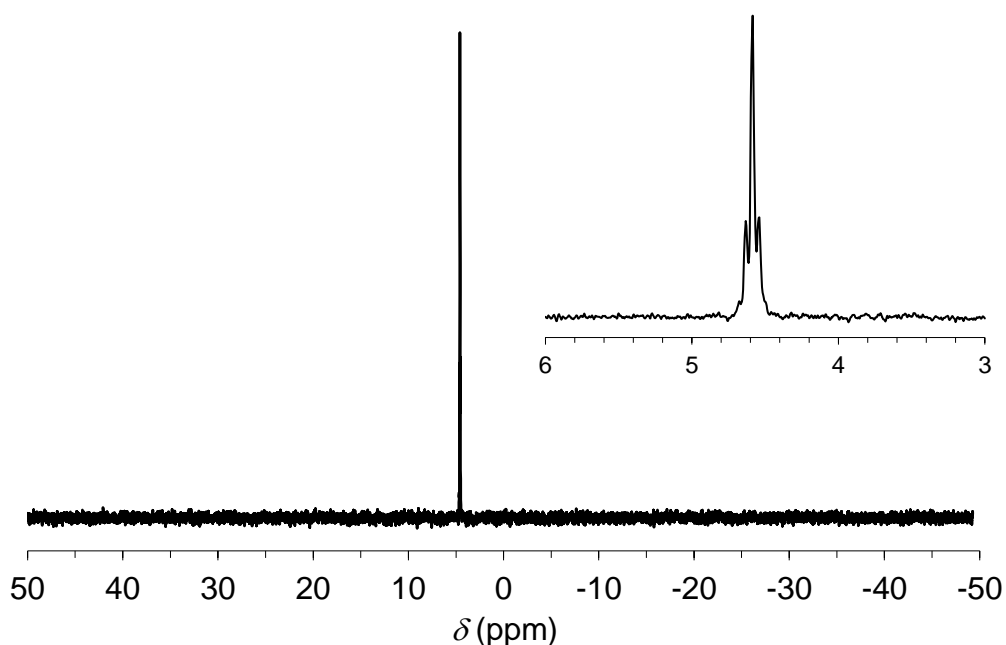


Figure 4-2. THA₃PW4 の ³¹P NMR スペクトル.

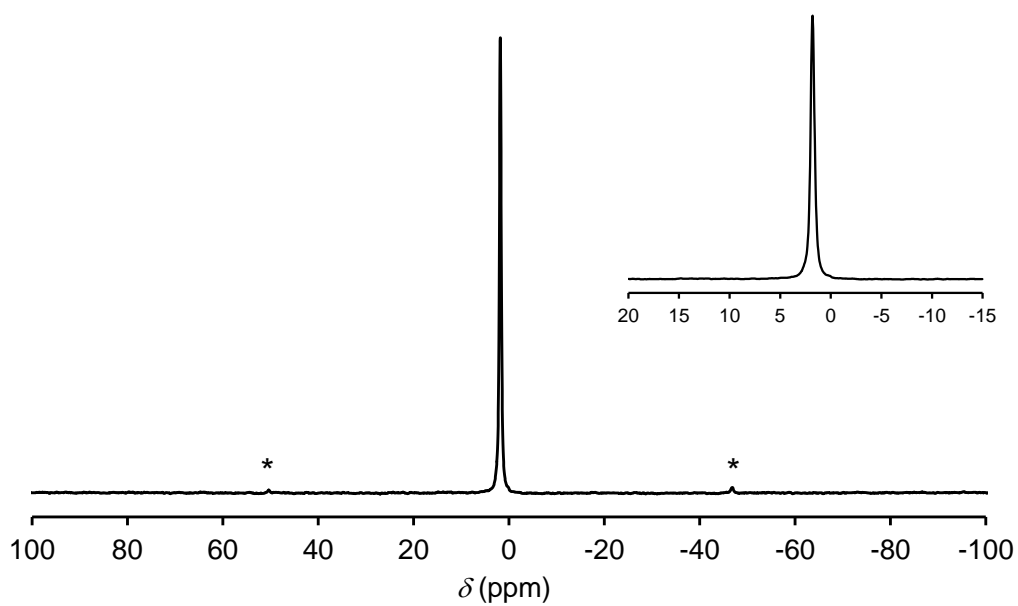


Figure 4-3. THA₃PW₄ の Solid-state ³¹P MAS NMR スペクトル. *spinning side band.

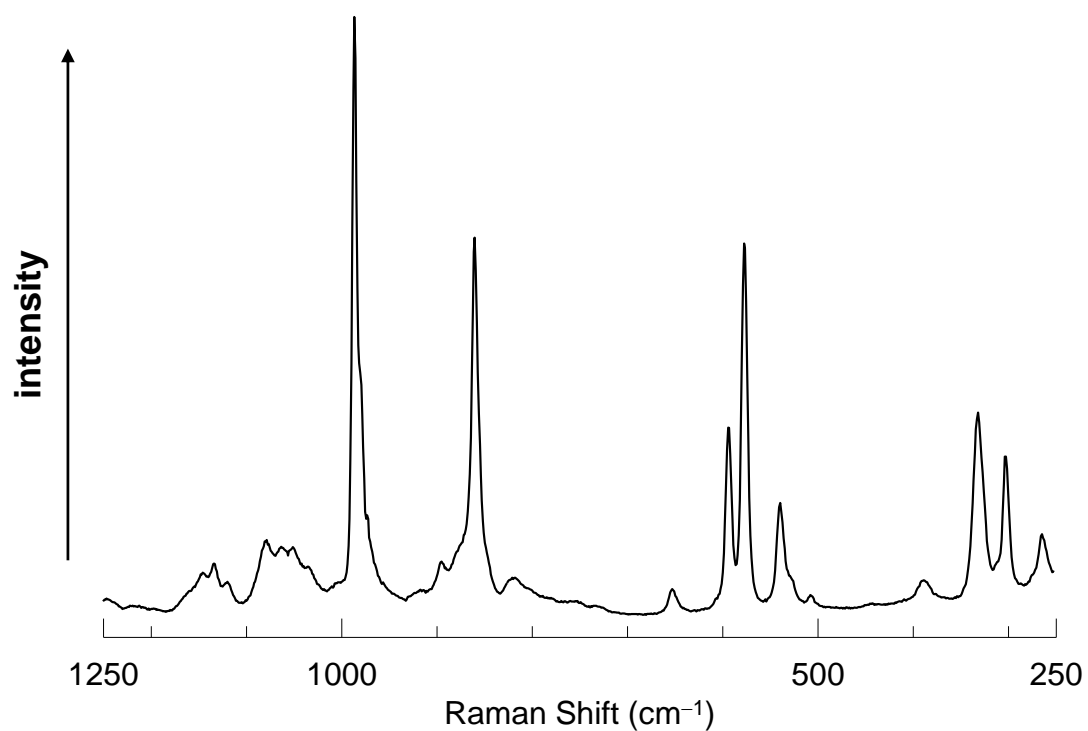


Figure 4-4. THA₃PW₄ の Raman スペクトル.

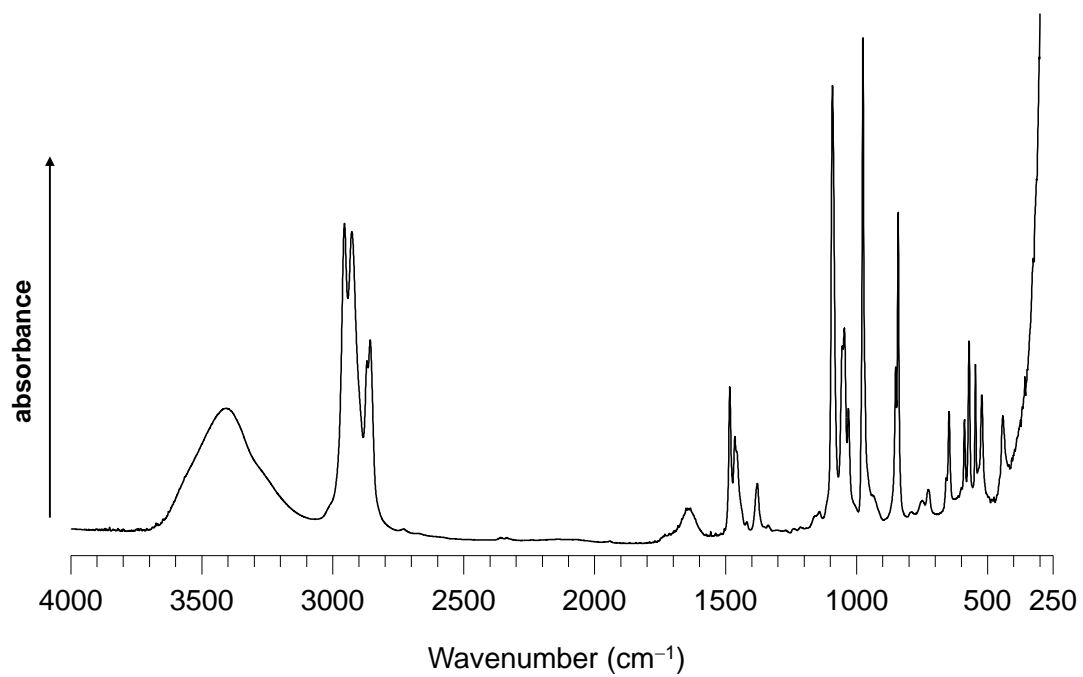


Figure 4-4. THA₃PW₄ の IR スペクトル.

4.3 結果と考察

4.3.1 PW4-Zn/SnO₂ の調製

PW4 の安定性

[PO₄{WO(O₂)₂}₄]³⁻ (PW4) のアルキルアンモニウム塩は単一種として有機溶媒中に存在することが報告されている。^[2-5] 合成した THA₃PW4 もアセトニトリル中での ³¹P NMR で単一種として存在していることが確認された (Figure 4-2). 一方で, [PO₄]³⁻, [WO₄]²⁻, H₂O₂ の存在する水溶液中では複数の核種の平衡状態にあることが報告されている。^[13-15] PW4 をその構造を保ち担体上へ固定化するには, 有機溶媒中での取り扱いが不可欠であると考えられた. また触媒調製に際しては, 調製中に PW4 のペルオキシ基が分解し分解生成物が生成した場合には反応活性の低下が考えられた。^[16,17] そのため触媒調製は H₂O₂ を加えて行った.

PW4-Zn/SnO₂ のキャラクタリゼーション

Zn/SnO₂ の Raman スペクトルを Figure 4-6(a) に, PW4-Zn/SnO₂ の Raman スペクトルを Figure 4-6(b) に示す. PW4-Zn/SnO₂ では, Zn/SnO₂ で観測された NO₃⁻ に帰属される 1051 cm⁻¹ 付近のバンド強度が大きく減少し, 950 cm⁻¹ 付近に ν (W=O) に帰属されるバンド及び 860 cm⁻¹ 付近に ν (O-O) に帰属されるバンドが新たに観測された. このことにより担体表面でのアニオン交換による PW4 の固定化が示唆された. なお顕微 Raman の測定箇所により NO₃⁻ のバンド強度にはばらつきがあった. THA₃PW4 では ν (W=O) のバンドは 986 cm⁻¹ に観測され (Figure 4-4), 約 30 cm⁻¹ のシフトが観測された. 担体や Zn との相互作用が要因の一つと考えられる. また ν (O-O) のバンドが 857 cm⁻¹ に観測された. THA 由来のバンドはほとんど観測されず, アニオン交換により W 種が固定化されていることが示唆された. 元素分析により触媒中の P/W はおよそ 1/4 となり, CHN は, ほとんど検出されなかった. また, トリフェニルホスフィンの量論酸化反応を行い PW4-Zn/SnO₂ の含有ペルオキシ基の定量を検討した. 6 時間の反応で 5 μ mol の PW4-Zn/SnO₂ により 9.4 μ mol のトリフェニルホスフィンオキシドが得られたことより, PW4-Zn/SnO₂ は W あたり二つのペルオキシ基を有している事が示唆された. 以上より PW4 はその構造を保持し Zn/SnO₂ 上へ固定化されたことが示唆された.

調製条件の検討

PW4-Zn/SnO₂ 調製条件の最適化の検討を行った。初めは Zn/SnO₂ の焼成温度を 573 K とし PW4-Zn/SnO₂ の調製を行った。PW4 とのアニオン交換時の攪拌時間を 5 分として調製した PW4-Zn/SnO₂ に NO₃⁻ に帰属される 1051 cm⁻¹ の Raman バンドが観測され、NO₃⁻ と PW4 との交換が完全には完了していないことが考えられた (Figure 4-7(a))。攪拌時間を 60 分とした場合には、NO₃⁻ に帰属されるバンドは観測されず、アニオン交換が完了したと考えられた (Figure 4-7(b))。W 担持量は 5 分の攪拌では 1.24 wt% であったものが、30 分では 1.55 wt%、60 分の攪拌では 1.70 wt% となり攪拌時間の延長によるアニオン交換の進行が示唆された。攪拌時間を伸ばしたことにより、調製中の PW4 のペルオキシ基の分解が懸念された。分解抑制のため調製時に H₂O₂ を加えて調製したところ、1-ヘキセンの 30 分のエポキシド収率が 51 % から 65 % となり、反応活性の向上が見られた。なお、Zn/SnO₂ 調製時に加えた Zn(NO₃)₂ 量より求めた最大のアニオン交換量に相当する THA₃PW4 をアニオン交換時に加えている。Zn/SnO₂ の焼成時に NO₃⁻ の脱離が進行していると考えられ、実際の調製時には NO₃⁻ 由来のアニオン交換サイトに対し過剰量の PW4 を加えていると考えられる。W 担持量が 1.86 wt% の場合には、加えた PW4 の約 30 % が固定化されている計算となる。

Zn 量の検討 (Zn/SnO₂ 焼成温度: 573 K)

PW4-Zn/SnO₂ における担持 Zn 量の検討を行った。Zn/SnO₂ の焼成温度を 573 K に固定し、Zn 担持量を 0, 0.4, 0.6, 0.8, 1.2, 1.6, 2.4 wt% とした Zn/SnO₂ を調製し、PW4-Zn/SnO₂ の調製を行った。Zn 担持量の評価は 1-ヘキセンのエポキシ化反応における活性により行った。Zn 担持量に対する W 担持量の変化を Figure 4-8(a) に示す。Zn 担持量に伴い W 担持量の増加が観測された。これは Zn 担持量の増加によりアニオン交換サイトが増大したためと考えられる。W 量を揃え 1-ヘキセンのエポキシ化反応を行ったところ、Zn 担持量に対して山型のプロファイルとなった (Figure 4-8(b))。Zn 担持量が 0.8 wt% の PW4-Zn/SnO₂ が最も高活性を示した。

Zn/SnO₂ 焼成温度の検討 (Zn 担持量: 0.8 wt%)

PW4-Zn/SnO₂ における Zn/SnO₂ の焼成温度の最適化の検討を行った。Zn 担持量は 0.8 wt% に固定した。焼成温度の評価は Zn 担持量と同様に 1-ヘキセンのエポキシ化反応における活性により行った。Zn/SnO₂ 焼成温度に対する W 担持量の変化を Figure 4-9(a) に示す。焼成温度の上昇に伴い W 担持量の僅かな減少が観測され、焼成温度が 673 K において W 担持量は 0.63 wt% と大きく減少していた。これは焼成温度の上昇によりアニオン交換サイトが減少したためと考えられる。

673 K で焼成した Zn/SnO₂ では NO₃⁻に帰属されるバンドは観測されなかったことも、アニオン交換サイトの減少による W 担持量の減少を支持した。なお焼成温度が 673 K のものの Raman スペクトルでは ZnO に帰属される 385, 438, 578, 1148 cm⁻¹ のバンドは観測されなかった (Figure 4-10).^[18,19] 473 K で焼成を行った Zn/SnO₂ を用いて調製した PW4-Zn/SnO₂ が最も高活性を示した (Figure 4-9(b)). 焼成温度が 473 K の時に 1-ヘキセンのエポキシ化反応において 30 分後のエポキシド収率が最大 (79 %) となった。

Zn 量の検討 (Zn/SnO₂ 焼成温度: 473 K)

Zn/SnO₂ の焼成温度を 473 K に固定し、Zn 担持量の最適化検討を再度行った。Zn 担持量の評価はシクロオクテンのエポキシ化反応における反応初速度 R_0 により行った。Zn/SnO₂ の焼成温度を 473 K に固定し、Zn 担持量を 0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.4, 4.9 wt% とした Zn/SnO₂ を調製し、PW4-Zn/SnO₂ の調製を行った。各触媒における W 担持量及び Zn 担持量を Table 4-1 に示す。シクロオクテンのエポキシ化反応における R_0 は Zn 担持量により大きく変化した (Figure 4-11)。Zn 担持量に対する R_0 のプロットは山型のプロファイルとなり、Zn 担持量 0.8 wt% とした PW4-Zn/SnO₂ で最大となった (47.7 mM min⁻¹)。Zn 担持量が 4.9 wt% では R_0 は 4.7 mM min⁻¹ だった。1-ヘキセンの反応活性も山型のプロファイルとなった (Figure 4-12)。担体上に担持された Zn が本系において重要な役割を果たしていることが推測された。反応活性に関する考察は、Solid-state ³¹P NMR の測定結果と併せて 4.3.4 で述べる。

Table 4-1. PW4 固定化触媒の元素分析値。

Entry	Catalyst	Zn content [wt%]	W content ^[a] [wt%]	P content ^[a] [wt%]
1	PW4-Zn/SnO ₂	0.4	1.61	0.055
2	PW4-Zn/SnO ₂	0.8	1.85	0.065
3	PW4-Zn/SnO ₂	1.2	1.95	0.08
4	PW4-Zn/SnO ₂	1.6	1.97	0.08
5	PW4-Zn/SnO ₂	2.4	2.36	0.11
6	PW4-Zn/SnO ₂	4.9	2.26	0.10
7	PW4/SnO ₂	0	0.84	0.035

[a] Determined by ICP-AES.

担体効果の検討

Zn/SnO₂担体に代えて種々の酸化物担体を Zn 修飾した担体を用い PW4 固定化触媒の調製を行い、担体効果の検討を行った。担体には Zn/SiO₂, Zn/Al₂O₃, Zn/TiO₂, Zn/ZrO₂ を用い、PW4-Zn/SiO₂ と同様に調製を行った。Zn 担持量は 0.8 wt%とした。また ZnO を担体として PW4/ZnO の調製を行った。調製した種々の触媒を用いシクロオクテンのエポキシ化反応を行ったところ、いずれの担体を用いた触媒でも反応活性は低かった (Table 4-2)。比表面積を考慮し担体表面における Zn 密度が Zn/SnO₂ と同等となるように Zn 担持量を変更し Zn 担持量を 4.5 wt%とした PW4-Zn/SiO₂ の調製を行ったが、活性は高くはなかった (Table 4-2, entry 6)。

Table 4-2. ペルオキシタングステート固定化触媒のエポキシ化反応活性。^[a]

Entry	Catalyst	Zn content [wt%]	W content ^[b] [wt%]	Yield of epoxide [%]
1	PW4-Zn/SnO ₂	0.8	1.85	99
2	PW4-Zn/SiO ₂	0.8	1.94	6
3	PW4-Zn/Al ₂ O ₃	0.8	5.89	13
4	PW4-Zn/TiO ₂	0.8	4.04	26
5	PW4-Zn/ZrO ₂	0.8	3.62	14
6	PW4-Zn/SiO ₂	4.5	4.88	8
7	PW4/ZnO ₂	–	1.35	1

[a] Reaction conditions: Catalyst (W: 3.5 mol% with respect to substrate), cyclooctene (0.5 mmol), DMC (1.5 mL), 60 % aqueous H₂O₂ (0.6 mmol), 333 K, 15 min. [b] Determined by ICP-AES.

添加元素の検討

Zn に代えて Ni, Cd を修飾した担体 Ni/SnO₂ 及び Cd/SnO₂ の調製を行い、PW4 固定化触媒の調製を行った。Ni 及び Cd は W-Zn/SnO₂ において Zn に次いで高い活性を示した金属種であり、これらを用いて添加元素の効果の検討を行った。シクロオクテンのエポキシ化反応における反応プロファイルを Figure 4-13 に示す。PW4-Ni/SnO₂ は R₀: 32.4 mM min⁻¹, PW4-Cd/SnO₂ では R₀: 31.8 mM min⁻¹ と高い R₀ を示し、反応は良好に進行したが、これらの値は PW4-Zn/SnO₂ の R₀: 47.7 mM min⁻¹ よりも低かった。

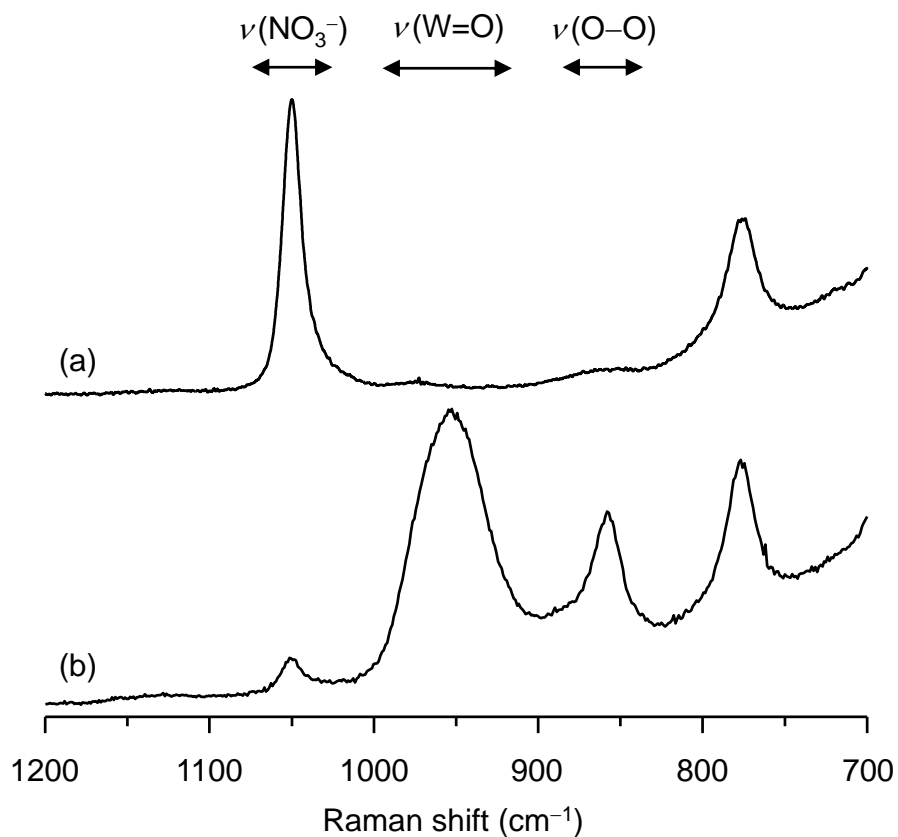


Figure 4-6. (a) Zn/SnO₂ の Raman スペクトル, (b) PW4-Zn/SnO₂ の Raman スペクトル.

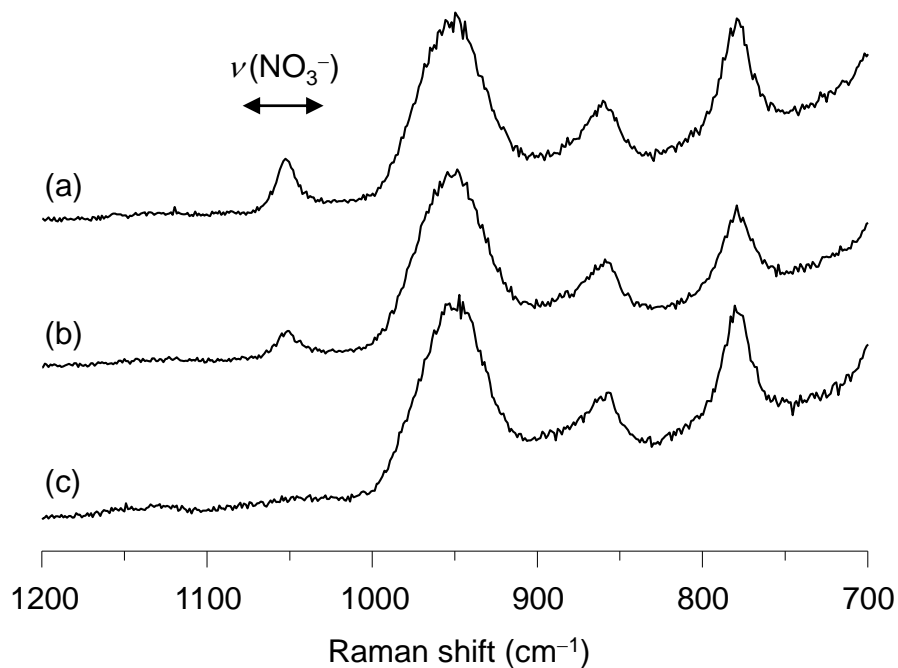


Figure 4-7. PW4-Zn/SnO₂ の Raman スペクトル. 調製時のイオン交換時間; (a) 5 min, (b) 30 min, (c) 60 min.

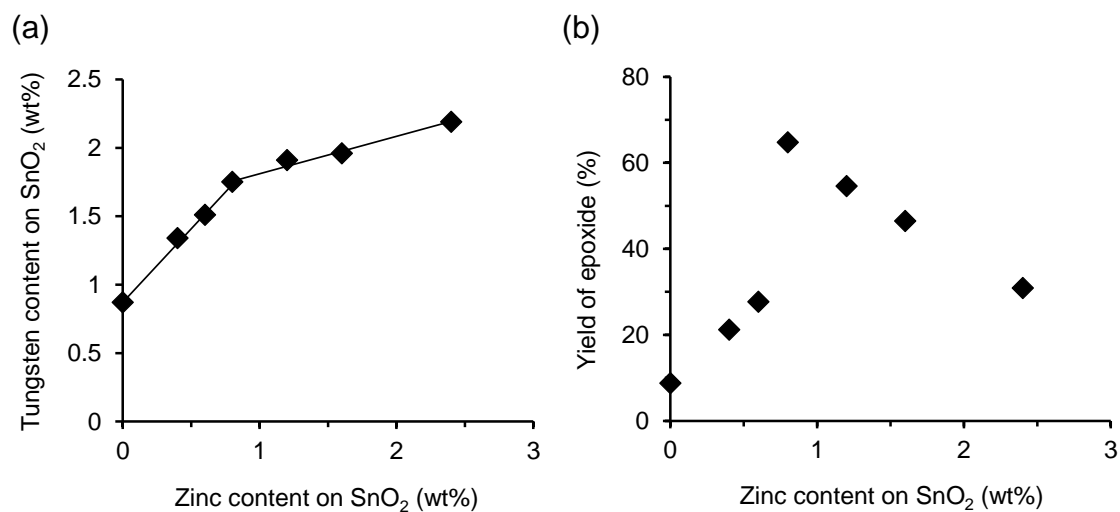


Figure 4-8. PW4-Zn/SnO₂ (573 K 焼成 Zn/SnO₂) の Zn 担持量に対する (a) W 担持量, (b) 1-へキセンのエポキシド収率. Reaction conditions: Catalyst (3.5 mol% with respect to 1-hexene), 1-hexene (2.5 mmol), DMC (1.5 mL), 60 % aqueous H₂O₂ (0.5 mmol), 333 K, 30 min.

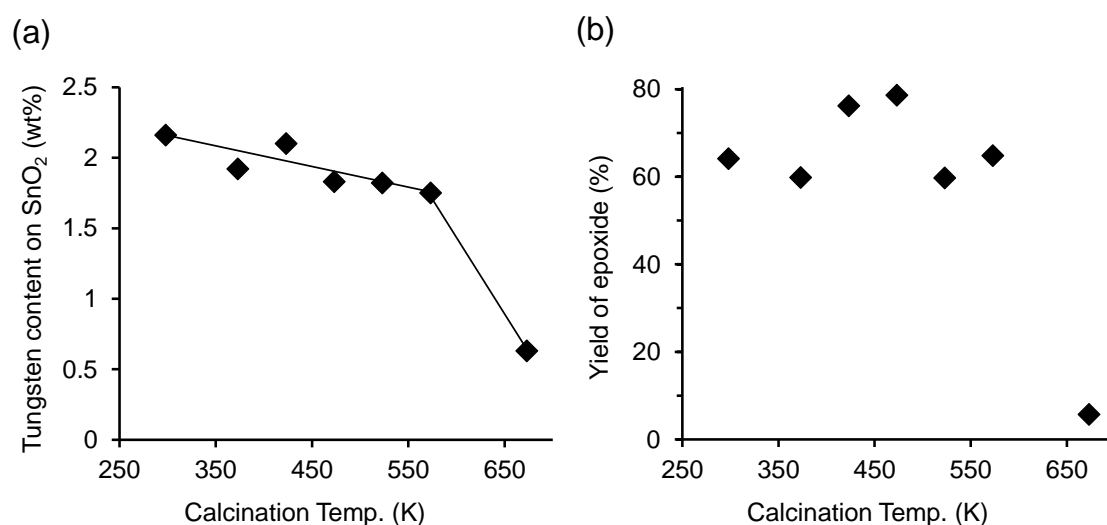


Figure 4-9. PW4-Zn/SnO₂ (Zn: 0.8 wt%) の Zn/SnO₂ 焼成温度に対する (a) W 担持量, (b) 1-へキセンのエポキシド収率. Reaction conditions: Catalyst (3.5 mol% with respect to 1-hexene), 1-hexene (2.5 mmol), DMC (1.5 mL), 60 % aqueous H₂O₂ (0.5 mmol), 333 K, 30 min.

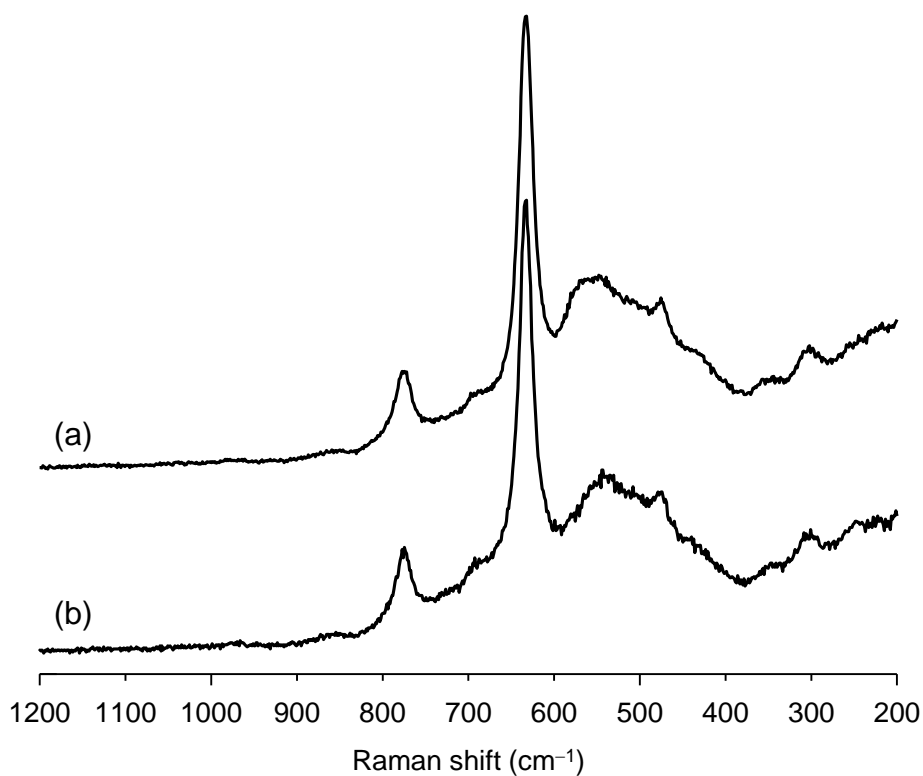


Figure 4-10. (a) SnO₂, (b) Zn/SnO₂ (焼成温度: 673 K) の Raman スペクトル.

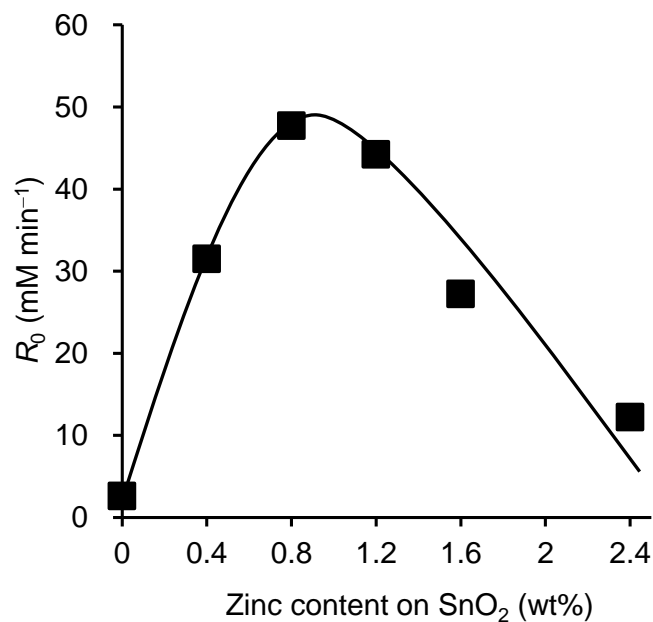


Figure 4-11. PW4-Zn/SnO₂ (473 K 焼成 Zn/SnO₂) の Zn 担持量に対するシクロオクテンのエポキシ化反応の R₀ プロット. Reaction conditions: Catalyst (3.5 mol% with respect to cyclooctene), cyclooctene (0.5 mmol), DMC (1.5 mL), 60 % aqueous H₂O₂ (0.6 mmol), 333 K.

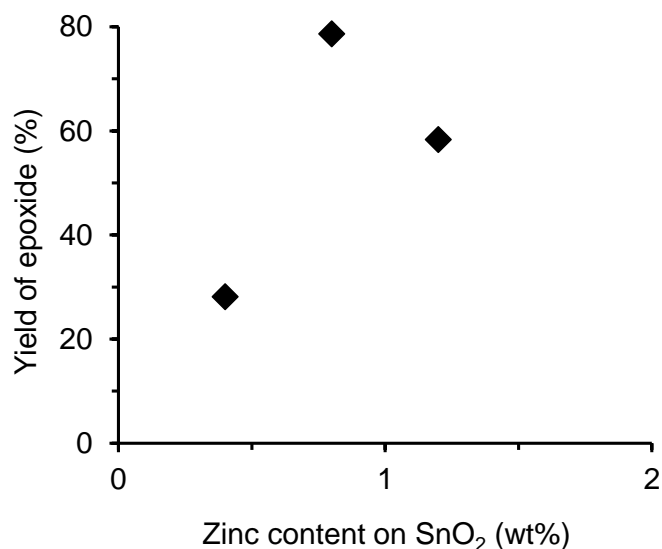


Figure 4-12. PW4-Zn/SnO₂ (473 K 焼成 Zn/SnO₂) の Zn 担持量に対する 1-ヘキセンのエポキシド収率. Reaction conditions: Catalyst (3.5 mol% with respect to 1-hexene), 1-hexene (2.5 mmol), DMC (1.5 mL), 60 % aqueous H₂O₂ (0.5 mmol), 333 K, 30 min.

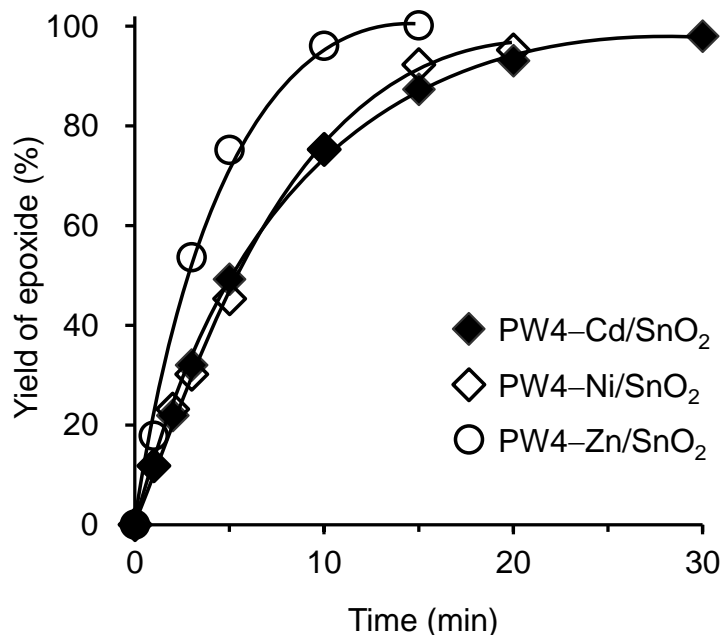


Figure 4-13. PW4-Cd/SnO₂ (◆), PW4-Ni/SnO₂ (◇), PW4-Zn/SnO₂ (○) による H₂O₂ を酸化剤としたシクロオクテンのエポキシ化反応の反応プロファイル. Reaction conditions: Catalyst (3.5 mol% with respect to cyclooctene), cyclooctene (0.5 mmol), DMC (1.5 mL), 60 % aqueous H₂O₂ (0.6 mmol), 333 K.

4.3.2 溶媒効果・触媒効果の検討

溶媒効果の検討

溶媒効果の検討を行った (Table 4-3). これまで反応は W-Zn/SnO₂ のエポキシ化反応系における最適溶媒である DMC を用いて反応を行ってきた. DMC 中では Table 4-3 における反応条件下でシクロオクテンのエポキシ化反応は 15 分で完了し, エポキシドが 99 % 収率で得られる (Table 4-3, entry 1). 反応溶媒にアセトニトリル (Table 4-3, entry 2) や酢酸エチル (Table 4-3, entry 3) を用いた場合も反応は速やかに進行し, エポキシドがそれぞれ 99, 96 % 収率で得られた. アセトニトリルを溶媒に用いた場合, R_0 は 64.9 mM min⁻¹ に達した. 1-ブタノールを用いた場合も反応は良好に進行したが (Table 4-3, entry 4), 非極性溶媒であるクロロホルムを用いた場合には活性は低かった.

Table 4-3. PW4-Zn/SnO₂ によるシクロオクテンのエポキシ化反応における溶媒効果.

Entry	Solvent	Yield of epoxide [%]	R_0 [mM min ⁻¹]
1	DMC	99	47.7
2	CH ₃ CN	99	64.9
3	EtOAc	96	32.5
4	1-BuOH	86	28.5
5	CH ₃ Cl	21	6.4

Reaction conditions: PW4-Zn/SnO₂ (W: 3.5 mol% with respect to substrate), cyclooctene (0.5 mmol), solvent (1.5 mL), 60 % aqueous H₂O₂ (0.6 mmol), 333 K, 15 min.

触媒効果の検討

シクロオクテンのエポキシ化反応を行い, 触媒効果の検討を行った (Table 4-4). 303 K の低温での反応, 及び 30 % H₂O₂ を用いた反応においても反応速度の低下は見られたが良好に反応は進行した (Table 4-4, entries 2 and 3). PW4-Zn/SnO₂ でシクロオクテンのエポキシ化反応が 99 % 進行する反応条件下において, W-Zn/SnO₂ では 22 % 収率となり (Table 4-4, entry 4), PW4-Zn/SnO₂ は高い活性を有することが確認された. またアセトニトリルを溶媒とした均一系 THA₃PW4 の反応ではエポキシドは 24 % 収率となり (Table 4-4, entry 5), また R_0 は 5.2 mM min⁻¹ だった. 同じくアセトニトリルを溶媒とした不均一系 PW4-Zn/SnO₂ の反応結果 (R_0 : 64.9 mM min⁻¹, Table 4-3, entry 2) と比較すると,

同一条件下において不均一系 PW4-Zn/SnO₂ は均一系 THA₃PW4 よりもおよそ 12 倍大きい R₀ となった.

Table 4-4. シクロオクテンのエポキシ化反応における触媒効果.^[a]

Entry	Catalyst	Yield of epoxide [%]	R ₀ [mM min ⁻¹]
1	PW4-Zn/SnO ₂	99	47.7
2 ^[b]	PW4-Zn/SnO ₂	95	5.8
3 ^[c]	PW4-Zn/SnO ₂	98	10.7
4	W-Zn/SnO ₂	22	5.2
5 ^[d]	THA ₃ PW4	24	5.2
6 ^[e]	Zn/SnO ₂	<1	–
7 ^[e]	SnO ₂	1	–
8	without	<1	–

[a] Reaction conditions: Catalyst (W: 3.5 mol% with respect to substrate), cyclooctene (0.5 mmol), DMC (1.5 mL), 60 % aqueous H₂O₂ (0.6 mmol), 333 K, 15 min. [b] 305 K, 3 h. [c] 30 % aqueous H₂O₂ (0.6 mmol), 2 h. [d] CH₃CN (1.5 mL). [e] Catalyst (187 mg).

4.3.3 Solid-state ³¹P MAS NMR による検討

PW4-Zn/SnO₂ の検討

Zn 担持量を変えた PW4-Zn/SnO₂ 及び種々の触媒について, solid-state ³¹P MAS NMR の測定を行い, Zn 担持量によるスペクトル変化について考察し, 高活性種の推察を行った. Figure 4-14 に Zn 担持量を変えた PW4-Zn/SnO₂ 及び, PW4/SnO₂, PW4/ZnO のスペクトルを示す. PW4/SnO₂ 及び PW4/ZnO ではそれぞれ単一のシグナルが -1.29, 4.96 ppm に観測された (Figure 4-14(a), (h)). それぞれ, Gauss 関数割合を 0, 100 % とした時に単一のシグナルとしてよく再現可能だった. PW4/SnO₂ のスペクトルについては, シグナルの裾野部分の再現ができず差異が大きくなる問題があった. Gauss 関数割合や半値幅の変更による改善はされなかった. これは SnO₂ 表面における固定化状態の差異や, 残存しているテトラヘキシルアンモニウムによる影響の可能性が考えられた. PW4-Zn/SnO₂ のスペクトルではそのような大きな差異はなかった. Zn を 4.9 wt% 担持した PW4-Zn/SnO₂ のスペクトル (Figure 4-14(g)) については, シグナル位置, 半値幅 (FWHM = full width at the half maximum) はそれぞれ, 4.96 ppm, 1.69 kHz であり, これは PW4/ZnO のスペクトル (Figure 4-14(h)) の値 (4.96 ppm, 1.48 kHz) とよく一致した. Zn の理論

単層担持量は、およそ 5.3 wt% であることより、4.9 wt% の Zn 担持により SnO₂ 表面を Zn がほぼ被覆し、ZnO が生成したためと考えられる。ZnO は XRD 及び Raman では検出できなかった。

Zn 担持量が 0.4 から 2.4 wt% の PW4-Zn/SnO₂ の NMR スペクトルは、SnO₂ 上の PW4 に帰属可能な -1.29 ppm のシグナル、ZnO 上の PW4 に帰属可能な 4.96 ppm のシグナルの二つのシグナルによる再現はできなかった。二つのシグナルに加え、新たに 0.60 ppm にシグナルを追加することにより、全ての PW4-Zn/SnO₂ の NMR スペクトルは再現が可能だった (Figure 4-14(b)-(f))。それぞれのシグナルの面積割合の Zn 担持量に対するプロットを Figure 4-15 に示す。なお、フィッティングに際して各シグナルのシグナル位置、半値幅、Gauss 関数割合は固定して行った。-1.29 ppm のシグナルの面積割合は、Zn 担持量の増加に伴い単調に減少し、Zn 担持量が 1.6 wt% で消失していた (Figure 4-15(a))。4.96 ppm のシグナルは Zn 担持量 0.4 wt% では観測されず、0.8 wt% からその面積割合の増加が観測された (Figure 4-15(c))。SnO₂ 上に高分散担持されていると考えられる Zn²⁺種は、Zn 担持量 0.8 wt% から凝集し、ZnO を形成すると考えられた。これら -1.29 ppm 及び 4.96 ppm のシグナルの面積割合は、Zn 担持量に対する R₀ のプロットとの関連はなかった。一方、0.60 ppm のシグナルの面積割合は、Zn 担持量の増加に伴い増加し、Zn 担持量が 1.2 wt% で最大値となり、その後は減少していた (Figure 4-15(b))。この挙動は Zn 担持量に対する R₀ の挙動 (Figure 4-11) と類似していた。したがって、0.60 ppm の成分が本触媒における高活性に対応していることが示唆された。ZnO 上に固定化されたと推定した PW4 の ³¹P NMR のシグナルは SnO₂ 上の PW4 よりも低磁場側に観測され、PW4 の Lewis 酸性の向上が期待される。しかしエポキシ化反応に対し活性は高くないことから、P の電子密度は低下する一方で W の電子密度への影響は強くないことが想定される。

また、H₂O₂ を酸化剤とした均一系 THA₃PW4 によるシクロオクテンのエポキシ化反応において、Zn²⁺種の添加により反応速度が飛躍的に向上することを別途見出した (Table 4-5)。これらより、高活性成分であるとした 0.60 ppm のシグナルは、SnO₂ 上に高分散担持された Zn²⁺と相互作用した PW4 であることが強く示唆された。Zn²⁺を対カチオンとする PW4 の合成・構造解析により、活性化機構の解明が期待される。

Table 4-5. THA₃PW4 によるシクロオクテンのエポキシ化反応における添加効果.^[a]

Entry	Catalyst	Additive	R_0 [mM min ⁻¹]	Yield of epoxide [%]
1	THA ₃ PW4	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	26.7	99
2 ^[b]	THA ₃ PW4	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	20.1	99
3 ^[c]	THA ₃ PW4	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	27.3	99
4	THA ₃ PW4	Zn(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	22.8	99
5	THA ₃ PW4	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	14.1	97
6	THA ₃ PW4	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	5.3	73
7	THA ₃ PW4	–	2.9	50
8	–	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	–	<1
9	–	–	–	<1

[a] Reaction conditions: THA₃PW4 (W: 1.75 mol% with respect to cyclooctene), additive (17.5 μmol), cyclooctene (1.0 mmol), CH₃CN (3 mL), 60 % aqueous H₂O₂ (1.2 mmol), 333 K, 1 h. Yield (%) = epoxide (mol)/initial cyclooctene (mol) × 100. [b] Additive (8.75 μmol). [c] Additive (35.0 μmol).

PW4–Zn/SiO₂ の検討

Zn 担持量を変えた PW4–Zn/SiO₂ 二種について, solid-state ³¹P MAS NMR の測定を行った. なおこれらの触媒はシクロオクテンのエポキシ化反応における反応活性は低い (Table 4-2, entries 2 and 6). シグナル位置は Zn 担持量に関わらずほとんど変化は観測されなかった (Figure 4-16). Zn 担持量が 0.8 wt% の PW4–Zn/SiO₂ では高活性種と考えられた 0.60 ppm のシグナル成分はほとんどなく, ZnO 上の PW4 に帰属できる 4.9 ppm 付近にシグナルが観測された. SiO₂ 上では担持した Zn が凝集し, 生成した ZnO 上に PW4 が固定化された可能性が考えられた. Zn 修飾を行わない SiO₂ 担体への PW4 固定化を検討したところ, W 担持量は 0.29 wt% となり, solid-state ³¹P MAS NMR の測定には不適だった.

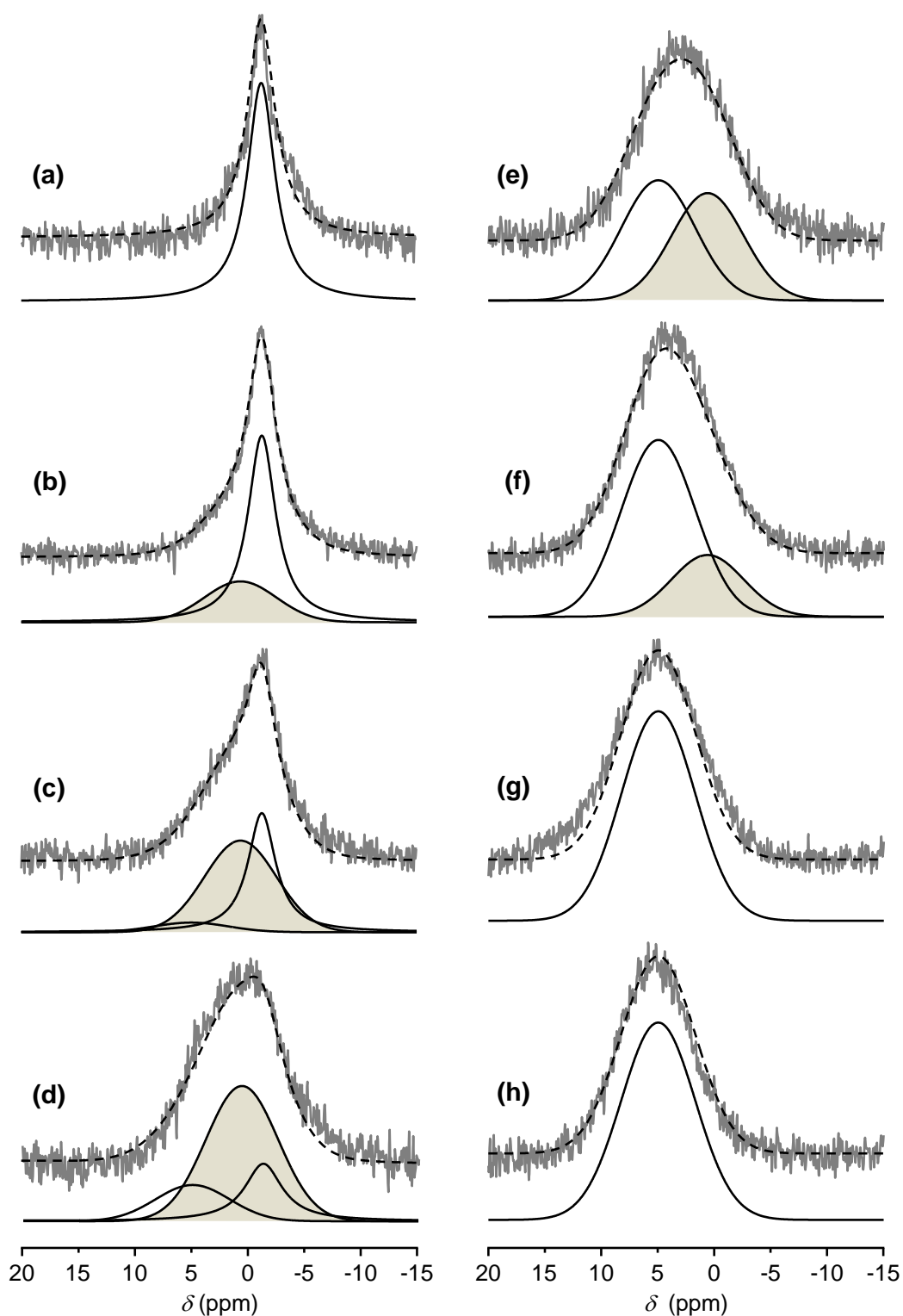


Figure 4-14. (a) PW4/SnO₂, PW4-Zn/SnO₂ (Zn 担持量: (b) 0.4, (c) 0.8, (d) 1.2, (e) 1.6, (f) 2.4, (g) 4.9 wt%), (h) PW4/ZnO の ³¹P MAS NMR スペクトル. 実線及び破線はそれぞれ、分離したシグナル及びシグナルの総和を示す. 0.60 ppm のシグナルを色付きで示す.

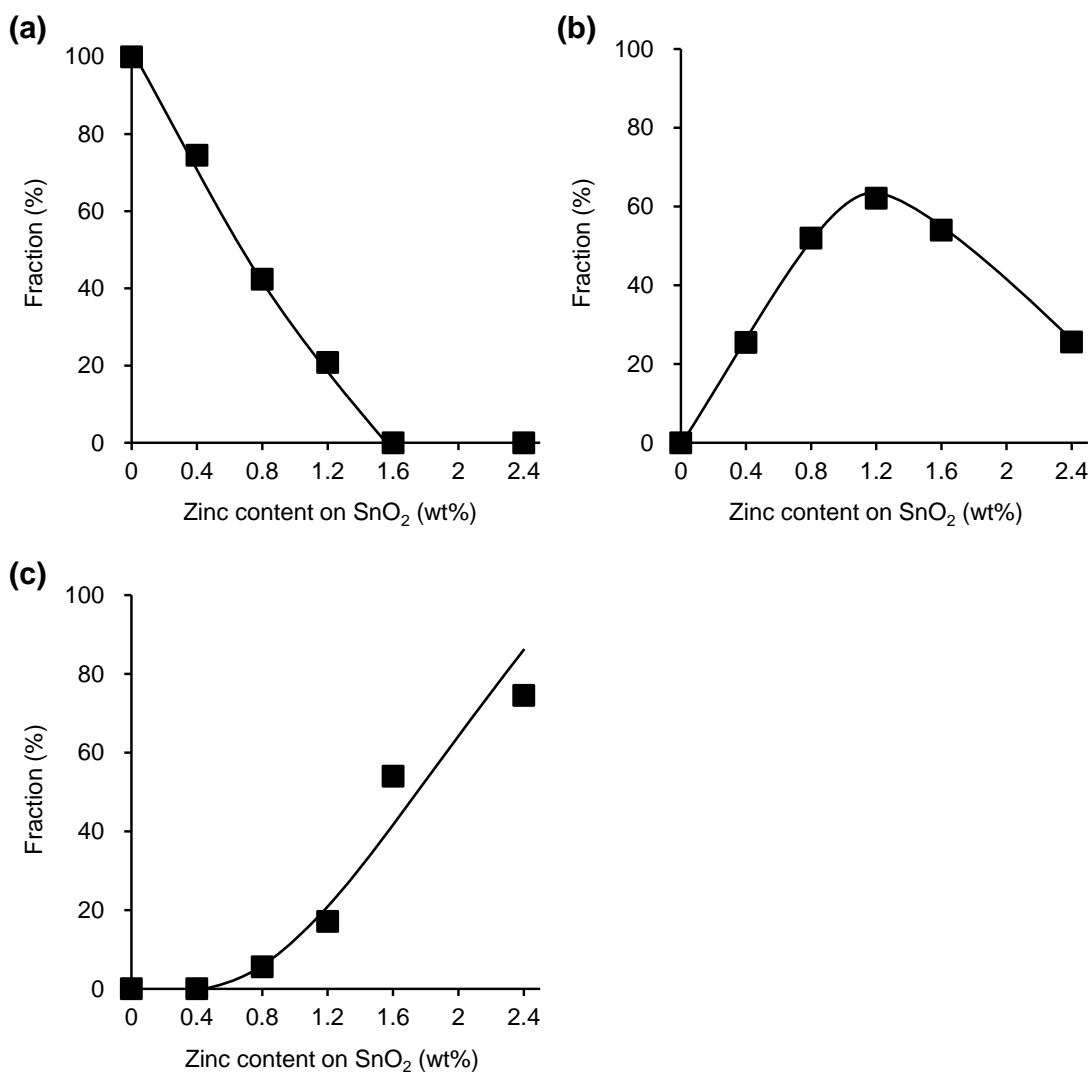


Figure 4-15. PW4-Zn/SnO₂ の Zn 担持量に対する (a) -1.29 ppm (PW4 on SnO₂), (b) 0.60 ppm (PW4 interacting with Zn²⁺ dispersed on SnO₂), (c) 4.96 ppm (PW4 on ZnO) の各シグナルの面積割合のプロット.

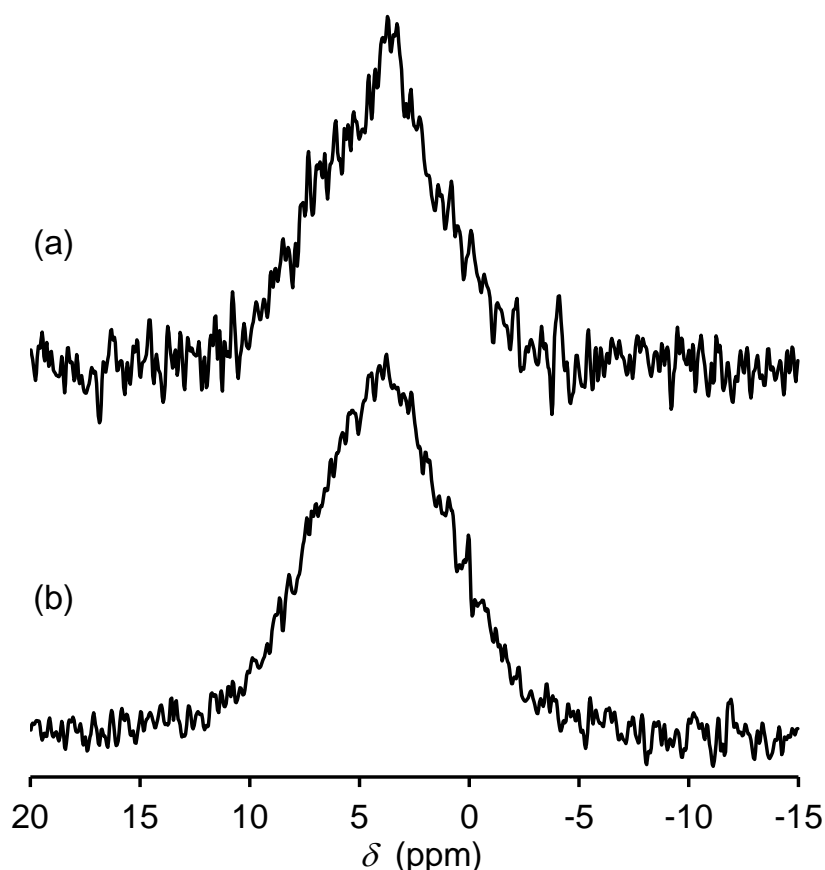


Figure 4-16. PW4-Zn/SiO₂ (Zn 担持量: (a) 0.8, (b) 4.5 wt%) の ³¹P MAS NMR スペクトル.

4.3.4 Raman による検討

Zn 担持量を変えた PW4-Zn/SnO₂ の Raman スペクトルの測定を行った (Figure 4-17). PW4/SnO₂, PW4-Zn/SnO₂ (Zn: 0.4 wt%) では, 1100, 900 cm⁻¹ 付近に THA 由来のバンドが観測された (Figure 4-17(a) and (b)). Zn 担持量の増加による, NO₃⁻ に帰属される 1051 cm⁻¹ のバンド強度の変化, 及び $\nu(\text{W}=\text{O})$, $\nu(\text{O}-\text{O})$ に帰属されるバンドのシフトが観測された (Figure 4-17(c)–(e)). NMR では単一のシグナルが観測された PW4/SnO₂, PW4-Zn/SnO₂ (Zn: 4.9 wt%) の $\nu(\text{W}=\text{O})$ バンドは, ともに単一のバンドによるフィッティングができず, 複数のバンドの重ね合わせと推察された. 担体表面において担体表面の環境により固定化状態の異なる PW4 が存在する可能性, PW4 の固定化により環境の異なる W=O が存在する可能性が考えられた. $\nu(\text{W}=\text{O})$, $\nu(\text{O}-\text{O})$ に帰属されるバンドのトップ位置を, Zn 担持量に対してプロットしたものを Figure 4-18 に示す. $\nu(\text{W}=\text{O})$ バンドのトップ位置は Zn: 1.6 wt% まで低波数シフトして最小値をとり, その後は高波数シフトしていた (Figure 4-18(a)). $\nu(\text{O}-\text{O})$ バンドのトップ位置は Zn 担持量に伴う低波数シフ

トが観測された (Figure 4-18(b)). 観測されたバンドシフトは, それぞれの結合の伸長に対応していると考えられ, Zn による PW4 の活性化が考えられた.^[20] Zn 担持量の増加により $\nu(\text{W=O})$ バンドの高波数シフトが観測され, ZnO 上の PW4 の $\nu(\text{W=O})$ は高波数側に観測されることが考えられた. 実際に PW4/ZnO の $\nu(\text{W=O})$ バンドは 955 cm^{-1} に観測された. これらの挙動は NMR での結果と同様であった. SnO_2 上の PW4, Zn^{2+} と相互作用した PW4, ZnO 上の PW4 を仮定しフィッティングによるピーク分離を試みたが, この分解能 (2.1 cm^{-1}) では任意性が高く, 分離は困難だった.

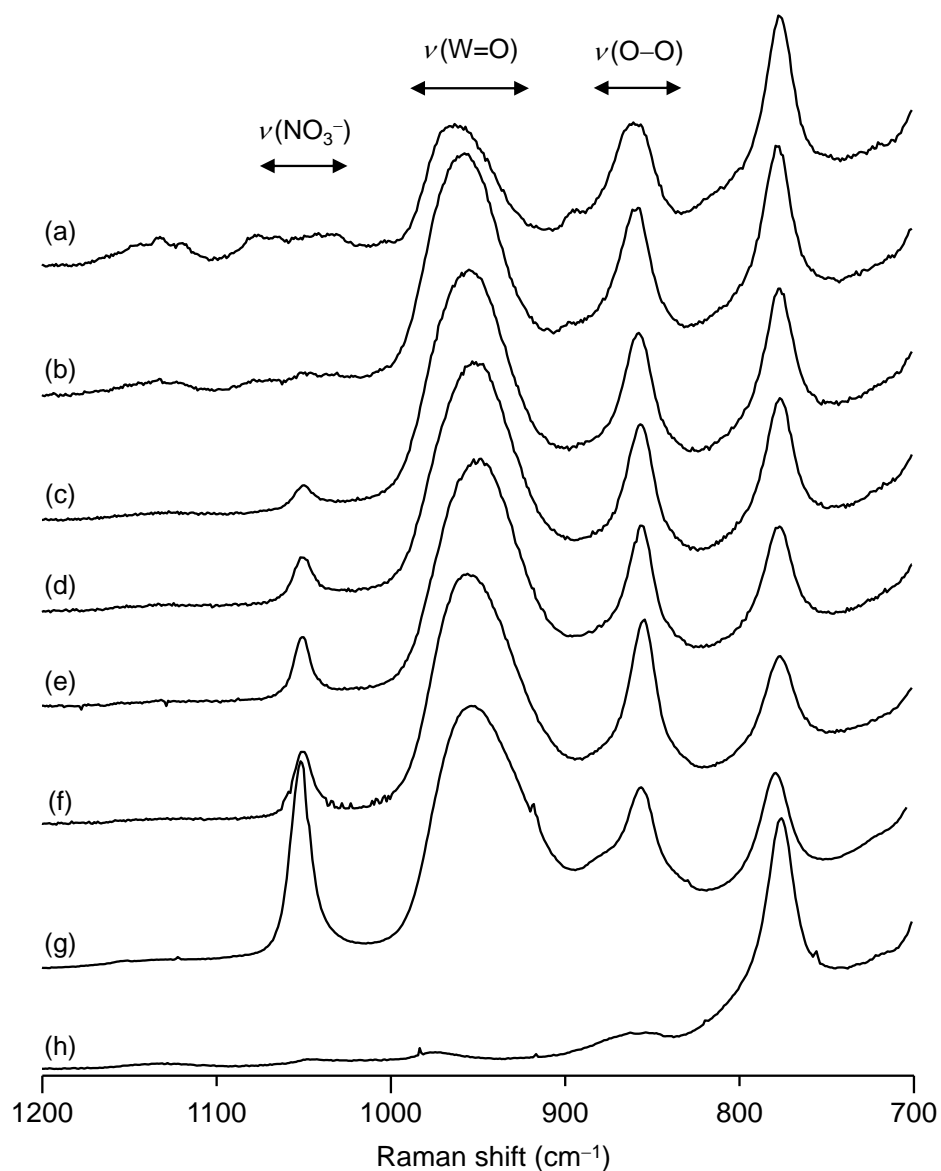


Figure 4-17. (a) PW4/SnO₂, PW4-Zn/SnO₂ (Zn 担持量: (b) 0.4, (c) 0.8, (d) 1.2, (e) 1.6, (f) 2.4, (g) 4.9 wt%), (h) SnO₂ の Raman スペクトル.

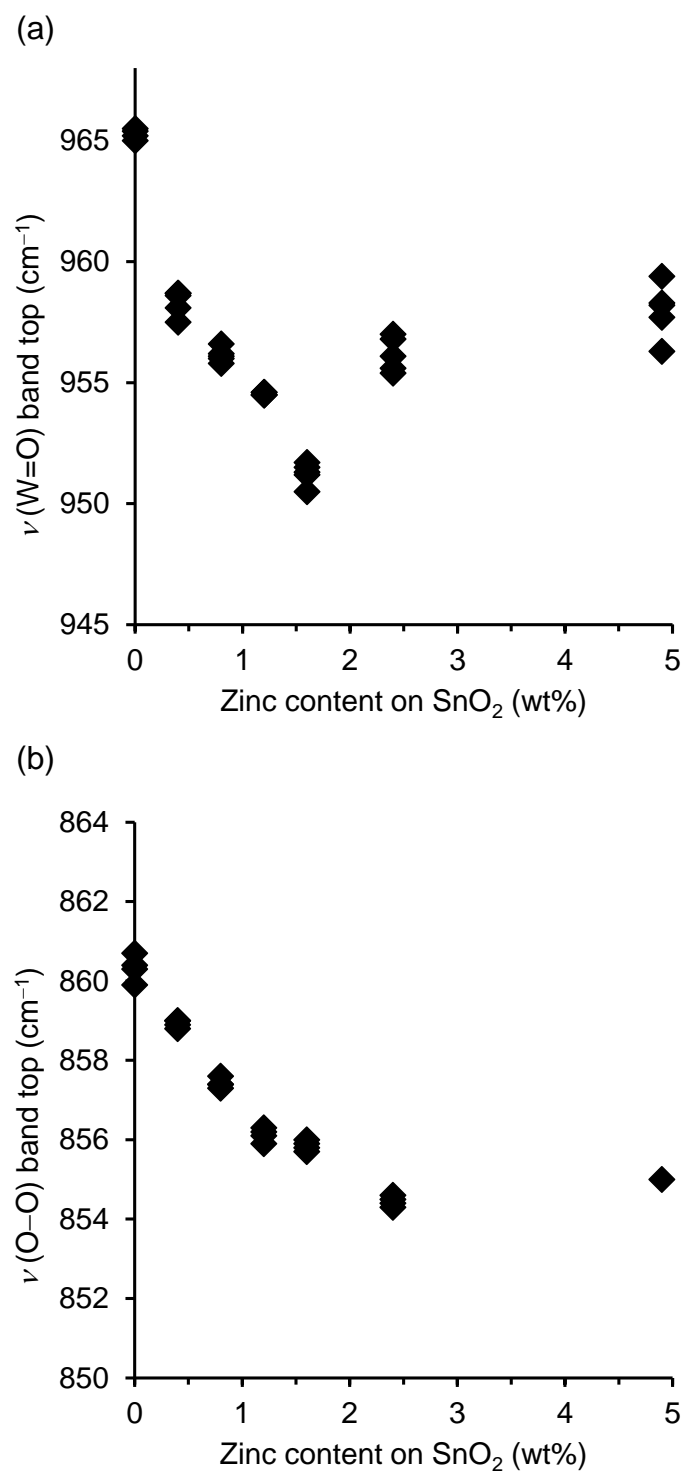


Figure 4-18. Raman バンド位置の Zn 担持量に対するプロット. (a) $\nu(\text{W=O})$, (b) $\nu(\text{O-O})$.

4.3.5 不均一触媒作用の確認・再利用実験

PW4-Zn/SnO₂ のリーチングテスト

PW4-Zn/SnO₂ についてその不均一性の確認を行った。シクロオクテンのエポキシ化反応において反応途中で濾過により触媒の除去を行い、濾液を再び 333 K で攪拌し反応が進行するか検討を行った。触媒の濾過はエポキシド収率がおよそ 40 % の時点 (3 分後) に行った。反応プロファイルを Figure 4-19 に示す。濾過により反応は完全に停止し、120 分後でもエポキシド収率に変化はほとんど観測されなかった。また、濾液中へ溶出した W 量の測定を ICP-AES により行ったところ、ほとんど溶出は確認されなかった (PW4-Zn/SnO₂ の含有 W 量の 0.4 % 以下)。また、アセトニトリルを溶媒に用いた同様の実験においても反応は停止した (Figure 4-20)。さらに、用いる触媒量を変えた反応では、 R_0 と触媒量に一次の関係が見られた (Figure 4-21)。以上より、PW4-Zn/SnO₂ は不均一系触媒として機能し、また反応系中への活性種の溶出のないことが確認された。

PW4-Zn/SnO₂ の再利用実験

PW4-Zn/SnO₂ の再利用の検討を行った。再利用 2 回目の触媒は調製後のものと比較して大きな活性低下はなかった (Table 4-6)。また、再利用 2 回後の触媒の Raman スペクトルでは、調製直後の触媒のものとの差異は観測されなかった (Figure 4-22)。以上より PW4-Zn/SnO₂ は濾過により容易に回収が可能であり、活性の低下なく少なくとも 2 回の再利用が可能であった。

Table 4-6. PW4-Zn/SnO₂ によるシクロオクテンのエポキシ化反応における再利用実験.^[a]

Entry	Catalyst	Yield of epoxide [%]	R_0 [mM min ⁻¹]
1	fresh	99	53.0
2 ^[b]	1st reuse	97	50.2
3 ^[c]	2nd reuse	99	48.6

[a] Reaction conditions: PW4-Zn/SnO₂ (W: 3.5 mol% with respect to cyclooctene), cyclooctene (1.0 mmol), DMC (3 mL), 60 % aqueous H₂O₂ (1.2 mmol), 333 K, 15 min.

[b] × 0.9 scale. [c] × 0.8 scale.

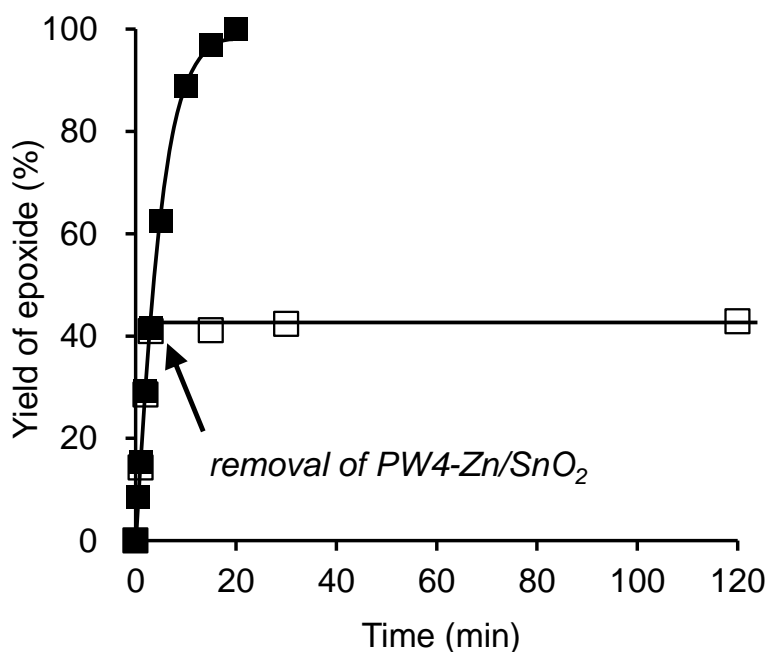


Figure 4-19. PW4-Zn/SnO₂ のリーチングテスト. (■) PW4-Zn/SnO₂ 除去なし, (□) PW4-Zn/SnO₂ 除去あり. Reaction conditions: PW4-Zn/SnO₂ (3.5 mol% with respect to cyclooctene), cyclooctene (0.5 mmol), DMC (1.5 mL), 60 % aqueous H₂O₂ (0.6 mmol), 333 K.

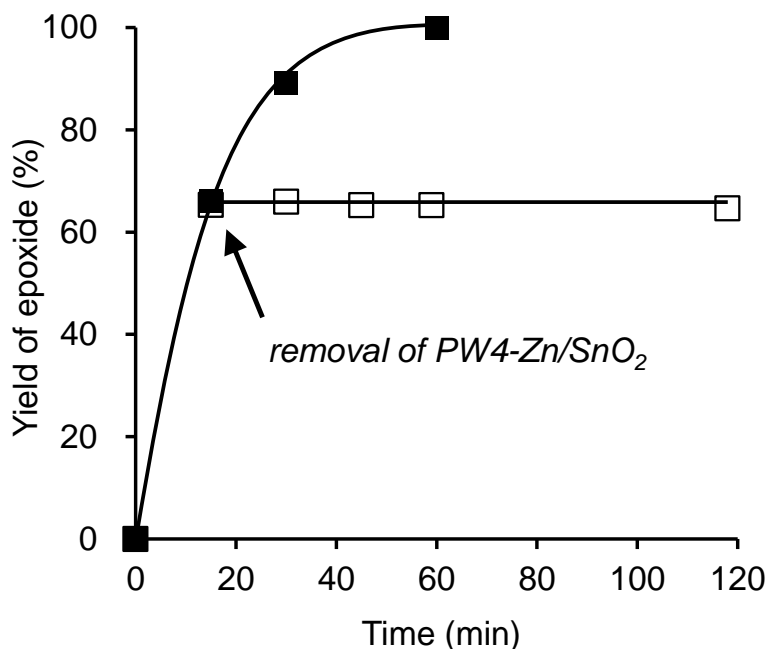


Figure 4-20. PW4-Zn/SnO₂ のリーチングテスト. (■) PW4-Zn/SnO₂ 除去なし, (□) PW4-Zn/SnO₂ 除去あり. Reaction conditions: PW4-Zn/SnO₂ (1.75 mol% with respect to cyclooctene), cyclooctene (1.0 mmol), CH₃CN (3 mL), 60 % aqueous H₂O₂ (1.2 mmol), 333 K.

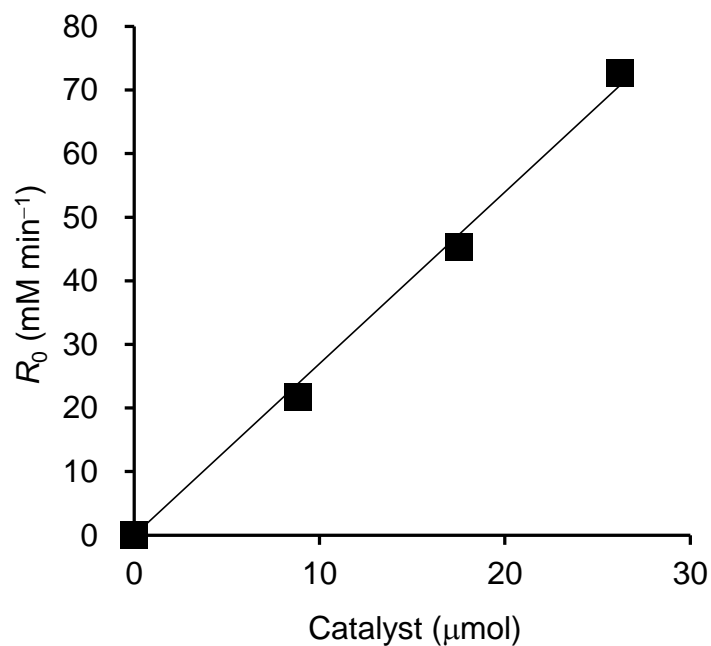


Figure 4-21. PW4-Zn/SnO₂によるH₂O₂を酸化剤としたシクロオクテンのエポキシ化反応における触媒量依存性. Reaction conditions: PW4-Zn/SnO₂ (1.75, 3.5, or 5.25 mol% with respect to cyclooctene), cyclooctene (0.5 mmol), DMC (1.5 mL), 60 % aqueous H₂O₂ (0.6 mmol), 333 K.

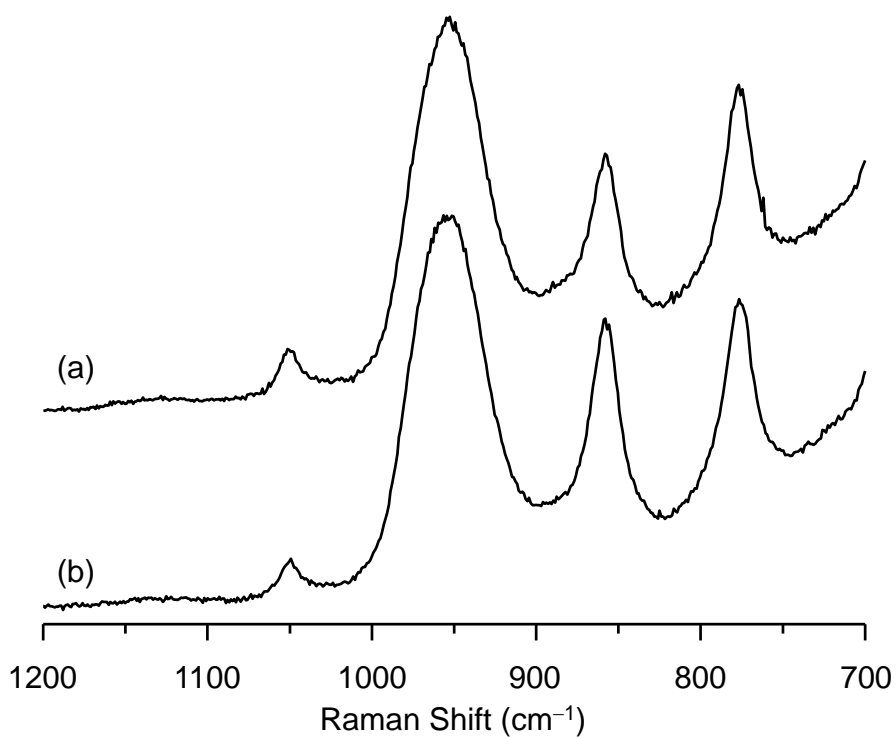
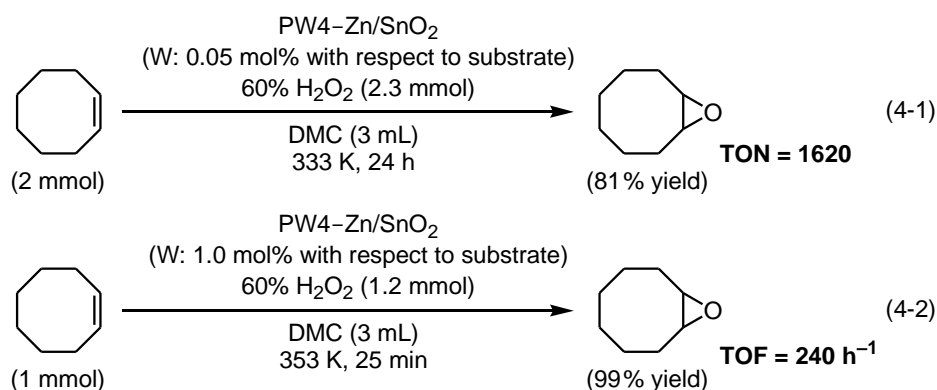


Figure 4-22. PW4-Zn/SnO₂のRaman スペクトル. (a) 調製後, (b) 再利用2回後.

4.3.6 基質適用性の検討

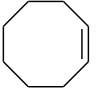
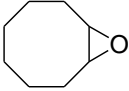
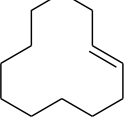
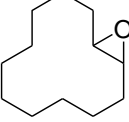


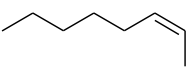
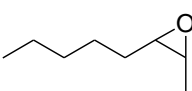
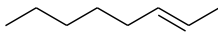
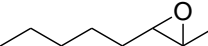
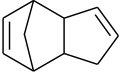
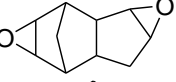

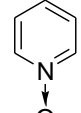
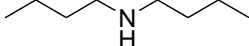
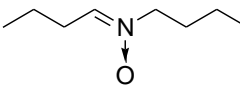
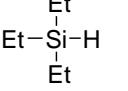
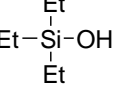
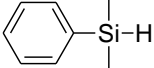
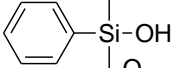
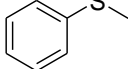
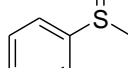
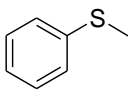
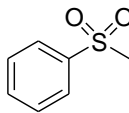

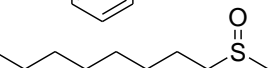
PW4-Zn/SnO₂ の基質適用性について検討を行った (Table 4-7). 検討を行った全ての基質・反応条件において, W-Zn/SnO₂ での反応を行い, 比較を行った. 高い環状アルケンにおいて反応は効率的に進行し, 基質に対し H₂O₂ が 1.2 当量の条件において対応するエポキシドが高収率・高選択率で得られた (Table 4-7, entries 1 and 2). 特にシクロオクテンのエポキシ化反応では, 15 分間で収率 99 %, R_0 : 47.7 mM min⁻¹ となり, 同一反応条件での W-Zn/SnO₂ によるシクロオクテンのエポキシ化反応 (収率 22 %, R_0 : 5.2 mM min⁻¹) と比較して高活性を示した (Table 4-7, entry 1). シクロオクテンのエポキシ化反応において触媒量を 0.05 mol% として反応を行ったところ, 反応は良好に進行し, エポキシドが 81 % 収率で得られた (Eq. 4-1). このときの TON は 1620 に達した. Eq. 4-2 の反応条件下では, エポキシドが 99 % 収率で得られ, TOF は 240 h⁻¹ だった. これらの値は, 報告されている不均一系 W 触媒を用い, シクロオクテンあたりほぼ量論量の 1 から 1.5 当量の H₂O₂ を用いた反応系の中で最も高い値だった (TON: 19–650, TOF: 1–175, Table 3-12).



反応性の低い末端アルケンでは, 高収率・高選択率で対応するエポキシドが得られた (Table 4-7, entries 3–5). *cis*-及び *trans*-2-オクテンのエポキシ化反応は, C=C 結合周りの立体構造を保持して反応が進行し, 本反応がラジカル的には進行していないことが示唆された (Table 4-7, entries 6 and 7). *cis* 体の R_0 と *trans* 体の R_0 の比は 3.5 となり, これは PW4 均一系における値 (3.7) とほぼ一致し, PW4-Zn/SnO₂ において PW4 構造が保持されて固定化されていることを支持した.^[21] ジシクロペンタジエンのエポキシ化反応では 2.4 当量の H₂O₂ により対応するジエポキシドが 98 % 収率で得られた (Table 4-7, entry 8). 同一反応条件での W-Zn/SnO₂ による反応では, 反応途中でありモノエポキシドとジエポキシドの混合物だった. ピリジンやジ-*n*-ブチルアミンの酸化反応も効率的に進行し, それぞれ対応する *N*-オキシド及びニトロンが 98 %, 89 % で得られた (Table 4-7,

entries 9 and 10). トリエチルシラン及びジメチルフェニルシランの酸化反応も選択的に進行し, 対応するシラノールが高効率で得られた (Table 4-7, entries 11 and 12). シラノールの脱水縮合によるジシロキサンの生成反応はほとんど進行しなかった. 特にジメチルフェニルシランの酸化反応において, 同一反応条件での W-Zn/SnO₂ による反応と比較して収率・選択率が高かった. 基質に対して等量の H₂O₂ を用いたチオアニソール及びメチル-*n*-オクチルスルフィドの酸化反応では, 対応するスルホキシドが高収率・高選択率で得られた (Table 4-7, entries 13 and 15). 2.4 当量の H₂O₂ を用いることによりチオアニソールの酸化反応において対応するスルホンが 99 % 収率で得られた (Table 4-7, entry 14).

Table 4-7. Selective oxidation of various substrates with H₂O₂ catalyzed by PW4–Zn/SnO₂.^[a]

Entry	Substrate	Time [min]	Product	Yield [%] (selectivity [%])	
				PW4-Zn/SnO ₂	W-Zn/SnO ₂
1		15		99 (99) 47.7 mM min ⁻¹	22 (99) 5.2 mM min ⁻¹
2		90		99 (99) 17.7 mM min ⁻¹	58 (99) 2.5 mM min ⁻¹
3 ^[b,c]	R = CH ₃	60	R = CH ₃	91 (96)	22 (99)
4	 R = n-C ₆ H ₁₃	180	 R = n-C ₆ H ₁₃	79 (90) 2.8 mM min ⁻¹	26 (93) 0.5 mM min ⁻¹
5	R = n-C ₁₀ H ₂₁	240	R = n-C ₁₀ H ₂₁	75 (86)	32 (95)
6		30		97 (94) 24.9 mM min ⁻¹	18 (99) 7.2 mM min ⁻¹
7		180		98 (98) 7.1 mM min ⁻¹	50 (99) 0.9 mM min ⁻¹
8 ^[d]		60		98 (99)	80 (31)
9		90		99 (99)	32 (99)
10 ^[d]		20		89 (99)	79 (98)
11 ^[e,f]		240		98 (99)	59 (99)
12 ^[e,f]		120		99 (97)	33 (94)
13 ^[c,g]		7		87 (84)	26 (98)
14 ^[f,h]		1		99 (99)	19 (3)
15 ^[c,g]		5		85 (86)	23 (98)

[a] Reaction conditions: PW4–Zn/SnO₂ (W: 3.5 mol% with respect to substrate), substrate (0.5 mmol), DMC (1.5 mL), 60 % aqueous H₂O₂ (0.6 mmol), 333 K. Yield (%) = sum of oxygenated products (mol)/initial substrate (mol) × 100. Selectivity (%) = desired products (mol)/sum of oxygenated products (mol) × 100. [b] Propylene (6 atm), DMC (3 mL). Yield was based on initial H₂O₂. [c] 60 % aqueous H₂O₂ (1 mmol). [d] Catalyst (W: 7 mol% with respect to substrate), substrate (0.25 mmol). [e] 60 % aqueous H₂O₂ (0.5 mmol). [f] 315 K. [g] Catalyst (W: 0.7 mol% with respect to substrate), substrate (1 mmol), DMC (1 mL), 293 K. [h] 60 % aqueous H₂O₂ (1.2 mmol).

4.4 結論

H₂O₂を酸化剤とした選択的酸化反応に対し、高活性・高選択性・高H₂O₂有効利用率を示すペルオキシタングステート固定化触媒PW4-Zn/SnO₂の調製を行った。調製はアセトニトリル中でPW4をアニオン交換担体Zn/SnO₂へ固定化することにより行った。PW4の構造は固定化後も保持されていることが示唆された。PW4-Zn/SnO₂はH₂O₂を酸化剤としたアルケンのエポキシ化反応においてPW4均一反応系よりも高い活性を示した。様々な基質の選択的酸化反応に適用が可能であり、アミン、シラン、スルフィドの選択的酸化反応に高い活性を示した。またPW4-Zn/SnO₂は不均一系触媒として機能し、反応系中への活性種の溶出はなく、活性の低下なく再利用可能だった。TON (1620) 及びTOF (240 h⁻¹) は高い値となり、基質に対しほぼ等量のH₂O₂ (基質に対し1当量から1.5当量) を酸化剤とした不均一系タングステン触媒では最も高い値となった。Solid-state ³¹P MAS NMR 及びPW4均一反応系への添加元素効果の検討より、PW4-Zn/SnO₂において担体上に高分散担持されたZn²⁺種がその反応活性に重要な役割を担っていることが強く示唆された。PW4-Zn/SnO₂は三章で報告したW-Zn/SnO₂よりも高活性を示し、活性点構造の精密制御による高活性不均一触媒の創製に成功した。

4.5 参考文献

- [1] B. S. Lane, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2457–2473.
- [2] *Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis* (Ed. S. T. Oyama), Elsevier, Amsterdam, **2008**.
- [3] M. Uyanik, K. Ishihara, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 513–520.
- [4] G. B. Shul'pin, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 12794–12818.
- [5] O. A. Kholdeeva, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 1869–1889.
- [6] D. E. de Vos, B. F. Sels, P. A. Jacobs, *Adv. Catal.* **2001**, *46*, 1–87.
- [7] R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, U. Hanefeld, *Green Chemistry and Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [8] *Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis* (Ed.: N. Mizuno), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [9] G. J. Hutchings, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1222–1235.

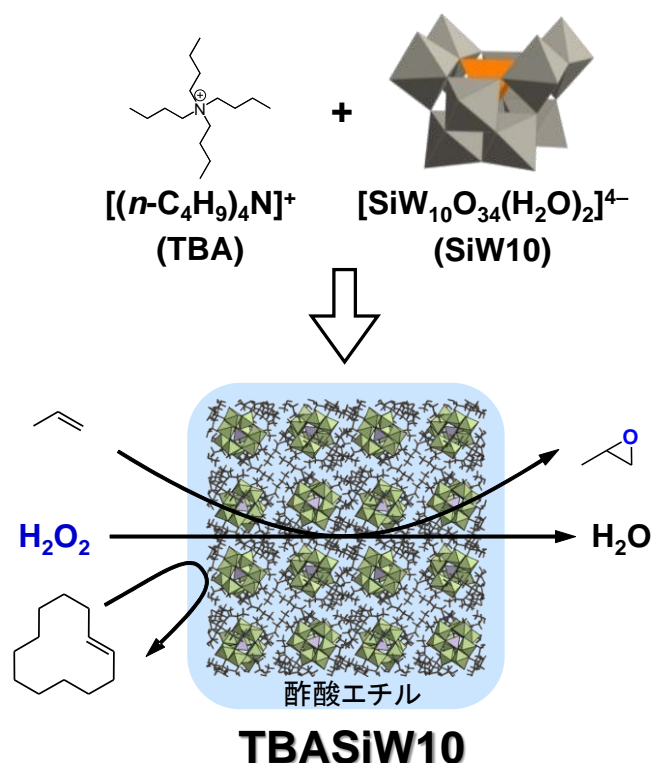
- [10] *Liquid Phase Oxidation via Heterogeneous Catalysis: Organic Synthesis and Industrial Applications* (Eds. M. G. Clerici, O. A. Kholdeeva), Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [11] Z. Guo, B. Liu, Q. Zhang, W. Deng, Y. Wang, Y. Yang, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3480–3524.
- [12] C. Venturello, R. D'Aloisio, J. C. J. Bart, M. Ricci, *J. Mol. Catal.* **1985**, *32*, 107–110.
- [13] C. Aubry, G. Chottard, N. Platzter, J.-M. Brégeault, R. Thouvenot, F. Chauveau, C. Huet, H. Ledon, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4409–4415.
- [14] A. C. Dengel, W. P. Griffith, B. C. Parkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2683–2688.
- [15] L. Salles, C. Aubry, R. Thouvenot, F. Robert, C. Dorémieux-Morin, G. Chottard, H. Ledon, Y. Jeannin, J.-M. Brégeault, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 871–878.
- [16] D. C. Duncan, R. C. Chambers, E. Hecht, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 681–691.
- [17] K. Kamata, R. Ishimoto, T. Hirano, S. Kuzuya, K. Uehara, N. Mizuno, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2471–2478.
- [18] H. Bai, X. Liu, *Mater. Lett.* **2010**, *64*, 341–343.
- [19] M. Sun, W. Hao, C. Wang, T. Wang, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *443*, 342–346.
- [20] F. D. Hardcastle, I. E. Wachs, *J. Raman Spectrosc.* **1995**, *26*, 397–405.
- [21] K. Kamata, K. Yonehara, Y. Sumida, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, *Science* **2003**, *300*, 964–966.

第五章

総括

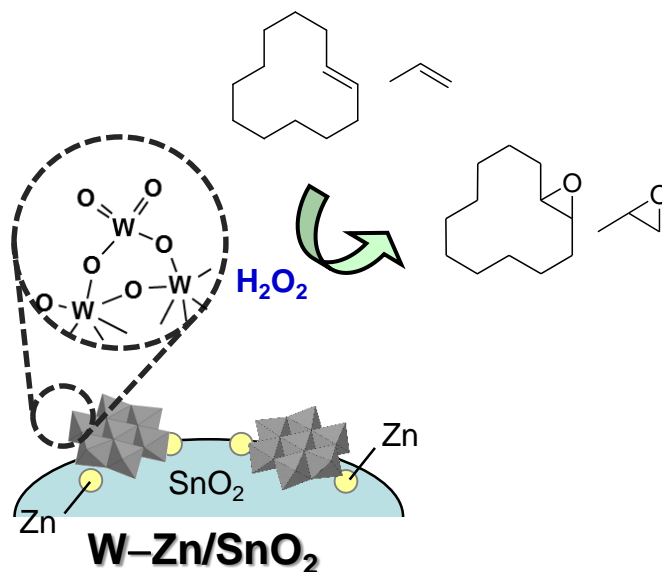
本研究では、 H_2O_2 酸化反応に高い活性及び高い H_2O_2 有効利用率を示すタングステート触媒に着目し、分子性前駆体を用いることにより、構造制御した活性点構造を有する固体触媒の開発を行った。開発した触媒は、クリーンな酸化剤である過酸化水素を酸化剤としたアルケンのエポキシ化反応、種々の基質の選択的酸化反応に高い活性を示し、再利用可能な不均一系触媒として機能した。

第二章では、 $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ を TBA との複合化により固体化した **TBASiW10** による不均一系エポキシ化反応系の開発を行った。**TBASiW10** は酢酸エチル存在下において過酸化水素及びアルケンをバルク内部に共吸着した。より小さい基質の選択的な吸着により、小さい基質が選択的に酸化される形状選択性を示した。またアルケンのみならず、シラン及びビスルフィドの選択的酸化反応にも高活性を示し、活性の低下なく再利用が可能だった。ポリオキシメタレート触媒による過酸化水素を酸化剤とした形状選択的酸化反応系の初の報告となった。

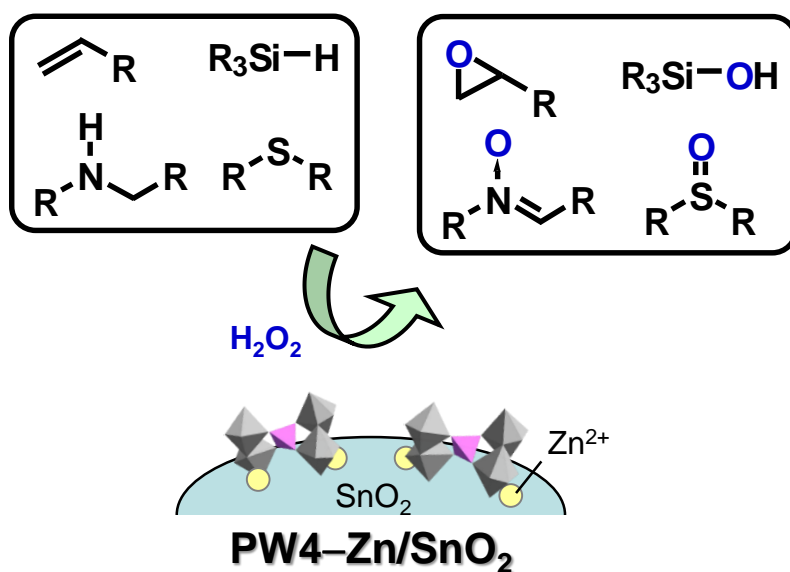


第三章では、 SnO_2 に亜鉛及びタングステンを担持した W-Zn/SnO_2 による過酸化水素を酸化剤とした高効率エポキシ化反応系の開発を行った。 W-Zn/SnO_2 は様々なアルケンのエポキシ化反応に適用可能であり、アミンやシラン、スルフ

イドの含酸素化合物への転換反応に対しても高い活性を示した。また、 $W-Zn/SnO_2$ は不均一系触媒として機能し、活性及び選択性の低下なく再利用が可能だった。特にプロピレンのエポキシ化反応に対し再利用可能な担持触媒として初の報告例となった。Raman スペクトルの解析により、過酸化水素の活性化に有効なジオキソ構造を持つ多核種が、本反応系において重要な役割を果たしていることが示唆された。



第四章では、 $PW4-Zn/SnO_2$ による過酸化水素を酸化剤とした高効率エポキシ化反応系の開発を行った。 $PW4$ の構造は固定化後も保持されていることが示唆された。 $PW4-Zn/SnO_2$ は過酸化水素を酸化剤としたアルケンのエポキシ化反応において高い活性を示し、その活性は $PW4$ 均一反応系よりも高かった。様々な基質の選択的酸化反応に適用が可能であり、アミン、シラン、スルフィドの選択的酸化反応に高い活性を示した。また $PW4-Zn/SnO_2$ は不均一系触媒として機能し、反応系中への活性種の溶出はなく、活性の低下なく再利用可能だった。TON (1620) 及び TOF (240 h^{-1}) は高い値となり、基質に対しほぼ等量の H_2O_2 (基質に対し 1 当量から 1.5 当量) を酸化剤とした不均一系タングステン触媒では最も高い値となった。Solid-state ^{31}P MAS NMR 及び $PW4$ 均一反応系への添加元素効果の検討より、 $PW4-Zn/SnO_2$ において担体上に高分散担持された Zn^{2+} 種が重要な役割を担っていることが強く示唆された。 $PW4-Zn/SnO_2$ は $W-Zn/SnO_2$ よりも高活性を示し、活性点構造の精密制御による高活性不均一触媒の創製に成功した。



本研究では，“固体化”もしくは“固定化”により分子性固体触媒の開発を行った。分子性前駆体を用いることにより，構造制御した活性点構造の構築を志向し，開発した触媒はそれぞれ前駆体の構造を保持・反映していたことから無機物のみからなる固体触媒において活性点構造の制御に成功した。固定化触媒では，SnO₂担体へ担持した亜鉛により，高活性種の選択的構築 (W-Zn/SnO₂), PW4の活性化 (PW4-Zn/SnO₂) が示唆された。PW4均一系においても亜鉛添加による活性化が観測されたことにより，均一系での知見を適用可能な分子性固体触媒であることが示唆された。

Zn²⁺による活性化機構の検討・解明により，さらなる高活性触媒反応系の開発が期待される。また目的とする反応に合わせ，固定化する均一系触媒及び添加元素の検討により，過酸化水素酸化反応のみならず様々な触媒反応系への適用可能な，無機物のみからなる分子性固体触媒の開発が期待される。

発表状況

原著論文

[1] “A Flexible Nonporous Heterogeneous Catalyst for Size-Selective Oxidation through a Bottom-Up Approach”

Noritaka Mizuno, Sayaka Uchida, Keigo Kamata, Ryo Ishimoto, Susumu Nojima, Koji Yonehara, Yasutaka Sumida

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

[2] “Efficient Heterogeneous Epoxidation of Alkenes by a Supported Tungsten Oxide Catalyst”

Keigo Kamata, Koji Yonehara, Yasutaka Sumida, Kazuhisa Hirata, Susumu Nojima, Noritaka Mizuno

Angew. Chem. Int. Ed. **2011**, *50*, 12062–12066.

[3] “Selective Oxidation with Aqueous Hydrogen Peroxide by $[\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4]^{3-}$ Supported on Zinc-Modified Tin Dioxide”

Susumu Nojima, Keigo Kamata, Kosuke Suzuki, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno

ChemCatChem DOI: 10.1002/cctc.201402975

関連論文

[4] “Highly Selective Epoxidation of Cycloaliphatic Alkenes with Aqueous Hydrogen Peroxide Catalyzed by $[\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4]^{3-}$ /Imidazole”

Keigo Kamata, Kosei Sugahara, Ryo Ishimoto, Susumu Nojima, Motoya Okazaki, Takaya Matsumoto, Noritaka Mizuno

ChemCatChem **2014**, *6*, 2327–2332.

謝辭

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

水野哲孝教授には指導教員として大変お世話になりました。研究の方法論や理論的な考え方を教えていただいたことで現在の私があるのだと思います。細かいことに拘泥しがちな私に対し、広い視野を持ち、物事の本質を捉えることの重要性を何度も論じてくださいました。お忙しい中時間を割いて私と何度もディスカッションをしていただき感謝しています。先生から受けた薫陶を胸にこれからも精進していきたいと思えます。

本論文の主査をしていただいた宮山勝教授、副査をしていただいた石井和之教授、S. Ted Oyama 教授、小倉賢准教授、菊地隆司准教授、山口和也准教授、鎌田慶吾准教授には、多くの助言をいただき深く感謝いたします。

山口和也准教授にはコロキウムなどでのディスカッションで常に前向きな意見をいただきました。大変お世話になりました。山口先生の柔軟な発想力と行動力に研究者として在るべき姿を見ました。まだ足元にも及びませんが、メリハリをしっかりとつけた生活を心掛け少しでも近づけていけたならと思えます。副査もしていただき深く感謝しております。

鎌田慶吾准教授にはこれまで直接ご指導いただき、様々なことを教えていただきました。私の理解が遅いためにご迷惑ばかりをおかけしてしまいました。実験手法やデータ整理の方法、研究に関することは勿論の事、常識や礼儀までも丁寧に教えていただき、人として成長できたと思えます。鎌田先生を尊敬しています。私がここまで研究を進めてこれたのはひとえに鎌田先生の優しく、時には厳しい励ましがあったからと思えます。鎌田先生のもとでの研究生生活は、かけがえのないものです。副査もしていただき感謝の念に堪えません。

鈴木康介助教にはNMR 関連やディスカッションでお世話になりました。また研究室での問題で何度も相談に乗っていただきありがとうございます。3号館に移ってからは、一番身近なところで様々なことを学ばせていただきました。ありがとうございます。

小笠原助教には扱っている物質が近く、実験に関する質問や装置の使用方法などお聞きすることが多かったと思えます。ありがとうございます。

日比野光宏博士には直接お話しすることは多くはありませんでしたが、コロキウムなどで大変お世話になりました。鋭いご意見にいつも感服していました。

秘書の梅津さんには様々な申請や手続きにおいて大変お世話になりました。またお伺いした際には雑談にも快く応じてくださり感謝しています。

また水野研究室に在籍されていた方々にも大変お世話になりました。内田さやか東京大学准教授には固体 NMR 関連で多くの助言をいただきました。上原博士、菊川博士、黒田博士にも大変お世話になりました。平野博士には挫けそうな時に励ましの言葉をいただき大変感謝しています。誠心誠意の言葉を見聞きすると平野さんを思い出します。

また諸先輩方や同期、後輩の研究室の皆様のおかげで充実した研究生活を送ることができました。ありがとうございます。

最後に、こんな私を支え、暖かく見守ってくれた両親に感謝します。

平成 27 年 1 月
野島 晋