

論文の内容の要旨

論文題目 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

氏名 野島 晋

1. 序論

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。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、触媒の安定性や嵩高い基質への適用性などに問題があるため、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、高活性・高 H_2O_2 有効利用率を示すタングステート触媒の分子性に着目し、“固体化”あるいは“固定化”による高機能不均一系触媒の開発を行った。(1) 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る形状選択性を示す固体触媒開発、(2) アニオン交換無機担体の設計と担体上への多核タングステートの構築による多核タングステート固定化触媒の開発と、(3) ペルオキソタングステート固定化触媒の開発を行った。これらの触媒が H_2O_2 を酸化剤とした幅広い基質の選択酸化反応に有効かつ再利用可能な不均一系触媒として機能することを見出した (Figure 1)。

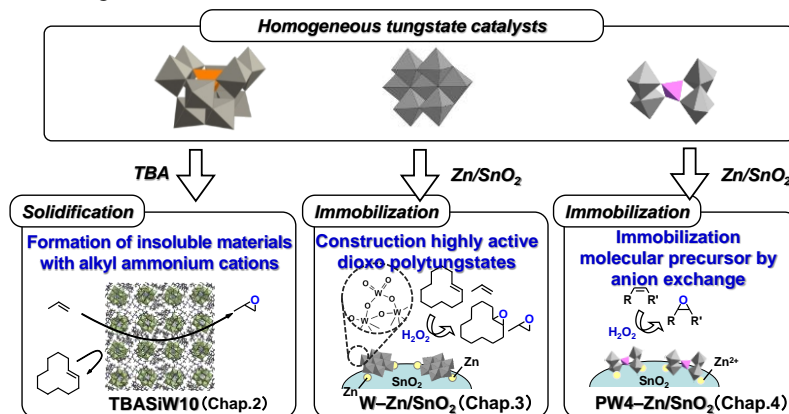


Figure 1. 本研究における不均一系触媒の開発戦略の概略図.

2. 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

欠損型タングステート $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ は H_2O_2 を酸化剤とした優れた均一系エポキシ化触媒であるため、不均一系触媒構築におけるナノビルディングユニットとして適した材料である。欠損型タングステートとテトラブチルアンモニウムとの複合化により $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**TBAsiW10**) を合成した (Figure 2)。粉末 X 線構造解析より、**TBAsiW10** は組成式当たり 2605 \AA^3 の体積を有する正方晶構造をとり、細孔は観察されなかった。**TBAsiW10** を真空排気または乾燥ガス気流下におくと、結晶水が脱離したゲストフリー体 $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**TBAsiW10**) が生成し、結晶水の脱離に伴う構造変化は確認されなかった。**TBAsiW10** の分子吸着特性を検討した結果、酢酸エチル等の中極性分子をバルク内に吸着し、酢酸エチル共存下でアルケン類や H_2O_2 も吸着した。また、**TBAsiW10** の結晶格子は酢酸エチルの吸着に伴い正方晶から立方晶へと変化し、組成式あたりの格子体積の変化 (156 \AA^3) は吸着された酢酸エチルの体積とおおよそ合致した。このような分子吸着能により、

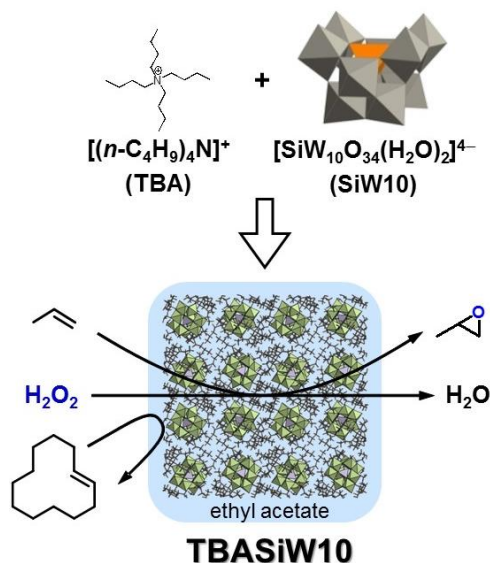
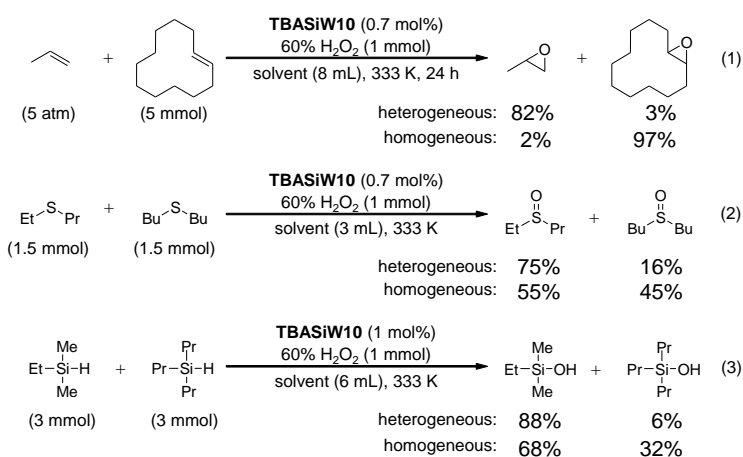


Figure 2. **TBAsiW10** の固体化及び形状選択性の概念図。

TBAsiW10 は H_2O_2 を酸化剤としたアルケン・スルフィド・シランなど様々な基質に対し特異的な形状選択性を示す不均一系酸化触媒として機能した (Eqs. (1-3))。ポリオキソメタレート触媒による H_2O_2 を酸化剤とした形状選択的酸化反応系の初の報告例となった。



3. 多核タングステート固定化触媒によるエポキシ化反応

ポリオキソタングステートの固定化に有効なアニオン交換担体 Zn/SnO_2 を設計し、それらを用いて多核タングステート固定化触媒 $\text{W-Zn}/\text{SnO}_2$ の調製を行い、 H_2O_2 を酸化剤としたアルケンのエポキシ化反応について検討を行った。 $\text{W-Zn}/\text{SnO}_2$ 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、スルフィドの含酸素化合物への転換反応に対しても高い活性を有することを見出した (Figure 3)。また、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。 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添加剤について検討では、種々の添加剤 X を含む触媒 W-X/SnO_2 のエポキシ化反応活性は添加剤に大きく依存し、 W-Zn/SnO_2 が最も高い活性を示した。タングステン担持量依存性の検討を行ったところ、エポキシド収率は担持量 4.1 wt% の時に最大となった。溶媒効果の検討では炭酸ジメチルが最適溶媒であった。基質適用性の検討では W-Zn/SnO_2 は反応性の低い末端アルケンにおいて対応するエポキシドが高収率で得られた。また *cis*-及び *trans*-2-オクテンのエポキシ化反応は立体特異的に進行した。基質と H_2O_2 が等量の条件において、嵩高い環状アルケンの反応は効率的に進行した。またアルケンのみならず、アミン・シラン・スルフィドの選択酸化反応も効率的に進行し、対応する *N*-オキシド・シラノール・スルホキシドを高収率で得た。触媒は濾過により容易に分離・回収が可能であり、触媒活性の低下なく少なくとも4回は再利用可能であった。反応中に触媒を除去した濾液では反応の進行はなく、溶液中への活性種の溶出がないことが確認されたことより、本触媒が固体触媒として機能していることが明らかとなった。また反応の前後で Raman スペクトルに大きな変化は観測されず、触媒の高い安定性が示唆された。このように H_2O_2 水溶液を酸化剤として幅広い基質に適用可能かつ再使用可能な担持触媒の報告例はこれまでになく、本研究が世界初の例となった。シクロオクテンのエポキシ化反応における触媒回転数 (TON) は 650 に達し、触媒回転頻度 (TOF) は 108 h^{-1} であり、既報のタングステートベースの不均一系触媒と比較して同程度の値となった。 W-Zn/SnO_2 の分子構造を Raman・IR 分光法を用いて検討を行ったところ、 W-Zn/SnO_2 はタングステン担持量に応じて、単核種 ($\leq 0.7 \text{ wt}\%$)、多核種 (0.7–4.1 wt%)、多核種 + 結晶性 WO_3 (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、 $\nu(\text{W=O})$ バンドは 936、959、980 cm^{-1} 付近の3つのバンドを用いて良く再現できこれらは単核種、モノオキソ構造をもつ多核種、ジオキソ構造をもつ多核種に帰属された。

タングステン量で基準化した各ピーク面積を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収率と同様に 4.1 wt% で最大値に達したことより、ジオキソ構造有する多核種が本エポキシ化反応において重要な役割を担っていることが示唆された (Figure 4)。

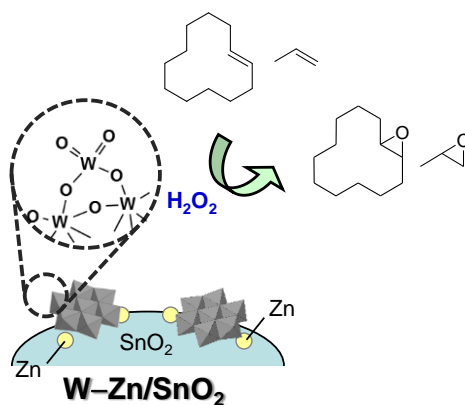


Figure 3. W-Zn/SnO_2 によるエポキシ化反応の概念図。

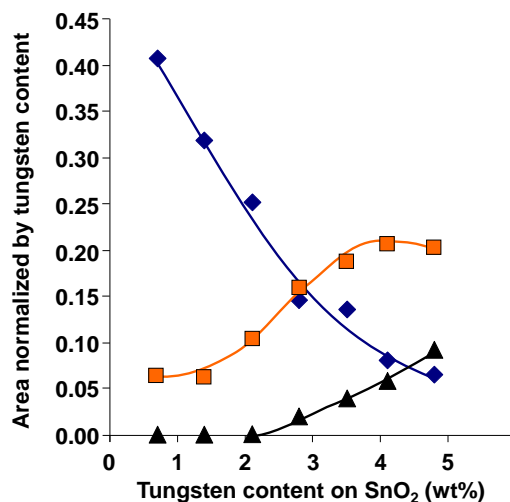


Figure 4. W 担持量に対する各表面 W 種のバンド面積のプロット. (◆) 単核種, (■) ジオキソ構造をもつ多核種, (▲) モノオキソ構造をもつ多核種。

4. ペルオキソタングステート固定化触媒によるエポキシ化反応

タングステン元素の有効利用及び活性点構造のより精密な制御を目的として、アニオン交換担体 Zn/SnO₂ へペルオキソタングステート [PO₄{WO(O₂)₂}]₄³⁻ (PW4) を有機溶媒中でのアニオン交換により固定化することでペルオキソタングステート固定化触媒 PW4-Zn/SnO₂ 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/SnO₂ は H₂O₂ を酸化剤としたアルケンのエポキシ化反応のみならず様々な基質の選択酸化反応に高い活性を示し、その活性は検討した全ての基質において W-Zn/SnO₂ よりも高かった。また PW4 均一系よりも高い活性を示した。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。固体 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 W-Zn/SnO₂ よりも高活性を示し、タングステン元素の有効利用及び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。以上のようにポリオキソタングステートの特性を生かした高機能分子性固体触媒の開発を行い、種々の基質に適用可能な高機能酸化反応系の開発に成功した。

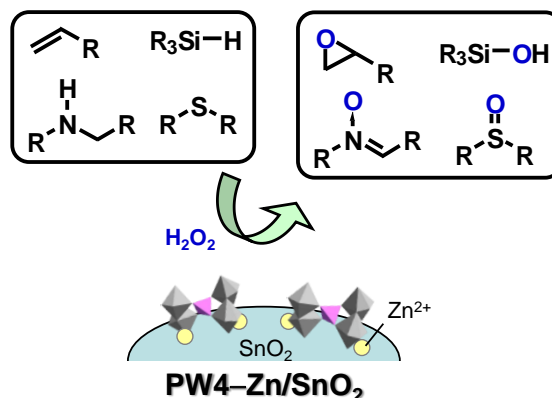


Figure 5. PW4-Zn/SnO₂ による選択酸化反応の概念図.

Table 1. PW4-Zn/SnO₂ による選択酸化反応.

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		180		79 (90) 2.8 mM min ⁻¹	26 (93) 0.5 mM min ⁻¹
5		240		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).