

博士論文

ポリオキシメタレートの構造制御に立脚した
塩基触媒設計と触媒反応開発に関する研究

2015 年

東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻

菅原 紘成

目次

第1章 序論.....	1
1-1. 触媒の社会的役割.....	2
1-2. 塩基触媒.....	2
1-2-1. 固体塩基触媒.....	3
1-2-2. 有機塩基触媒.....	8
1-3. ポリオキシメタレートの構造と化学的性質・触媒作用.....	10
1-3-1. 欠損型ポリオキシメタレート.....	15
1-3-2. 遷移金属置換型ポリオキシメタレート.....	23
1-3-3. 混合配位型ポリオキシメタレート.....	24
1-3-4. 有機-無機ハイブリッド型ポリオキシメタレート.....	25
1-3-5. ペルオキシメタレート.....	25
1-4. 本研究の目的.....	27
1-5. 参考文献.....	28
第2章 二原子欠損 γ -Keggin 型シリコタングステートの 可逆的プロトン化・脱プロトン化挙動.....	35
2-1. 緒言.....	36
2-2. 実験.....	37
2-2-1. 試薬.....	37
2-2-2. 分析.....	37
2-2-3. 二原子欠損 γ -Keggin 型シリコタングステートの合成.....	38
2-2-4. 触媒反応.....	39
2-2-5. DFT 計算.....	39
2-3. 結果と考察.....	40
2-3-1. NMR を用いた <i>in situ</i> での各溶存種の生成確認.....	40
2-3-2. -6 価の二原子欠損 γ -Keggin 型シリコタングステートの合成と キャラクターゼーション.....	46
2-3-3. プロトン化状態の異なる二原子欠損 γ -Keggin 型シリコタングステートの アニオン構造.....	52
2-3-4. 可逆的なプロトン化・脱プロトン化挙動.....	57
2-4. 結論.....	62
2-5. 参考文献.....	62
第3章 二原子欠損 γ -Keggin 型ゲルマノタングステートによる Knoevenagel 縮合反応.....	65
3-1. 緒言.....	66

3-2. 実験.....	69
3-2-1. 試薬.....	69
3-2-2. 分析.....	69
3-2-3. 二原子欠損 γ -Keggin 型ゲルマノタングステートの合成.....	70
3-2-4. 触媒反応	72
3-3. 結果と考察	75
3-3-1. 二原子欠損 γ -Keggin 型ゲルマノタングステートの合成と キャラクタリゼーション.....	75
3-3-2. 二原子欠損 γ -Keggin 型ゲルマノタングステートを触媒とした Knoevenagel 縮合反応.....	83
3-4. 結論.....	93
3-5. 参考文献	93
第4章 高負電荷ゲルマノタングステートによる 第一級アルコールの官能基選択的アシル化反応	99
4-1. 緒言.....	100
4-2. 実験.....	102
4-2-1. 試薬.....	102
4-2-2. 分析.....	102
4-2-3. 高負電荷 γ -Keggin 二原子欠損型ポリオキソタングステートの合成	103
4-2-4. 触媒反応	103
4-2-5. DFT 計算.....	106
4-3. 結果と考察	108
4-3-1. 高負電荷ゲルマノタングステートの合成とキャラクタリゼーション	108
4-3-2. 高負電荷ゲルマノタングステートの塩基触媒作用.....	112
4-3-3. アルコールのアシル化反応における反応機構.....	121
4-4. 結論.....	127
4-5. 参考文献	127
第5章 総括.....	131

発表状況

謝辞

第 1 章

序論

1-1. 触媒の社会的役割

現在の文明社会は多くの科学技術に支えられ、科学技術の著しい発展により多大な恩恵を受けてきた。化学もまた高分子・医薬品等の製造や電子・自動車材料の供給を通して大きく貢献してきた。しかし、エネルギー・資源の大量消費や副生物の廃棄による資源の枯渇・環境汚染が問題になってきている。また、化学物質が引き起こす環境悪化や健康被害も無視できない。このような問題を受けて、近年では持続可能社会の実現が可能であり、且つ環境にやさしいものづくりが強く望まれている。化学産業においては、副生する廃棄物を削減し、毒性の高い危険な物質を使用しない効率的なプロセスの構築が不可欠である。そのため、量論反応より触媒反応が好ましく、エネルギー効率及び原子効率の高い反応系の構築が求められている。また、高効率・高選択的な反応系実現のため、触媒の高活性化・高機能化も重要であり、活性点構造を厳密に制御した触媒の開発が望まれている。

1-2. 塩基触媒

異性化反応、Aldol 反応、アルキル化反応、エステル化反応など塩基反応は工業的にも重要な反応であり広く利用されている (Table 1-1)。¹ 近年、その重要性が増している医・農薬品、機能性ポリマー等のファインケミカルズは、炭素骨格に複数の官能基を有しており、多彩な化学変換反応を多段階に組み合わせることで合成される。塩基反応は、炭素-炭素結合形成、官能基導入・変換等が可能であることから、ファインケミカルズ合成においても有用な手法と言える。しかし、量論量の塩基を用いた反応系では、反応後に多量の塩が生成し廃棄物が多くなる。また、水酸化ナトリウムや金属アルコキシドのような無機塩基は効率的な塩基触媒として機能し非常に有用であるが、最終的に中和が必要となる。現代の化学合成プロセスで求められる、(i) 中和塩物質などの廃棄物を減らす、(ii) 毒性が高いなどの危険な

Table 1-1. 工業化された塩基触媒反応プロセスの例¹

Reaction	Catalyst
Knoevenagel condensation of benzyl acetone with ethyl cyanoacetate	amine
Cyanoethylation of acetone with acrylonitrile	isopropylamine
Bailis-Hilman reaction of α,β -unsaturated carbonyl compound with aldehyde	DABCO
Aldol reaction of heptanal with benzaldehyde	NaOH or KOH
Claisen-Schmidt reaction of 2'-hydroxyacetophenone with benzaldehyde	NaOH, EtONa
Michael addition of methyl crotonate	alkoxides
Wittig reaction of phosphonium ylide and aldehyde	NaH, <i>t</i> BuOK
Tishchenko reaction of acetaldehyde	Al(OEt) ₃
Alkylation of <i>o</i> -xylene with butadiene	Na/K ₂ CO ₃
Cyclization of imine with sulfur dioxide	Cs-zeolite
Dehydrotrimerization of isobutyraldehyde	BaO-CaO
Esterification of ethylene oxide with alcohol	hydrotalcite
Isomerization of 1,2-propadiene to propyne	K ₂ O/Al ₂ O ₃

物質を用いない, 排出しない, (iii) エネルギー消費を削減するといったグリーンケミストリーの観点から, 塩を生成せず且つ高活性な塩基触媒系が望まれる. これまでに固体塩基, 有機塩基など数多くの塩基触媒系の研究が行われている.

1-2-1. 固体塩基触媒

固体表面が塩基性を示し, 塩基触媒として機能する固体を固体塩基触媒と呼ぶ. 固体酸触媒と比較するとその研究例は少ないが, これまでに様々な固体塩基触媒が研究・開発されている.² 代表的な固体塩基触媒を Table 1-2 に示す. 一般に固体触媒の表面構造は一様でないため, 均一系触媒と異なり固体塩基触媒の活性点構造の設計・構築が難しい. また, 固体塩基触媒は二酸化炭素や水による被毒を受けやすいことが欠点として挙げられる. しかし, (i) 反応後の触媒の分離・回収が容易である, (ii) 耐熱性に優れる, (iii) 溶媒や相関移動触媒が必須ではないといった利点を有する. また, 固体塩基特有の表面を反応場として利用できる可能性も考えられている. さらに, 反応容器の腐食や量論量の塩 (廃棄物) の生成がないことから, 固体塩基触媒を用いた種々の塩基反応への展開や実用化が行われている.^{1,2}

Table 1-2. 代表的な固体塩基触媒²

metal oxides	MgO, CaO, Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , rare earth oxides, alkali metal oxides
mixed oxides	SiO ₂ -MgO, SiO ₂ -CaO, MgO-La ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ -MgO (calcined hydrotalcite)
metal oxynitrides and metal nitrides	AIPON, partially nitrated zeolites
alkali or alkaline earth oxides on support	Cs ₂ O on zeolites, Na ₂ O/SiO ₂ , MgO/SiO ₂
alkali compounds on support	KF/Al ₂ O ₃ , K ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃ , KNO ₃ /Al ₂ O ₃ , KNH ₂ /Al ₂ O ₃ , NaOH/Al ₂ O ₃ , KOH/Al ₂ O ₃
alkali metals on support	Na/Al ₂ O ₃ , K/Al ₂ O ₃ , K/MgO, Na/zeolite
amides, imines on support	KNH ₂ /Al ₂ O ₃ , K, Y, Eu supported on zeolites from ammoniacal solution
anion exchangers	anion exchange resins, hydrotalcite and modified hydrotalcites
zeolites	K, Rb, Cs-exchanged X, Y-zeolites, ETS-10
clays	sepiolite, talc
phosphates	hydroxyapatite, metal phosphates, natural phosphates
amines or ammonium ions tethered to support	aminopropyl group/silica, MCM-41, SBA-15 alkylammonium group/MCM-41

1-2-1-1. 固体塩基触媒による基質の活性化

固体塩基触媒による基質の活性化は以下の2通りに大別することができる。^{2a}

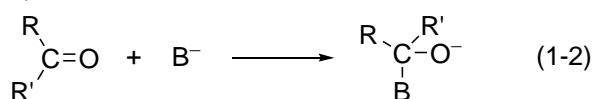
i) プロトン引き抜きによる活性化

基質 (HA) からプロトンを引き抜くことで、カルバニオン (A^-) を生成する (Eq 1-1). この時、塩基点 (B^-) は Brønsted 塩基として機能している. より強い塩基を用いることで、 pK_a の大きい基質からもプロトン引き抜きが可能となる.



ii) プロトン引き抜きを伴わない活性化

ケトンやアルデヒドといった基質では、 B^- がカルボニル炭素に付加することで活性化する (Eq 1-2). この時、 B^- は Lewis 塩基として機能している.



1-2-1-2. 固体触媒による酸・塩基協同触媒作用

一般に均一系では、系中に酸と塩基が存在した場合、中和されるため酸と塩基が共存することは難しい. 一方、固体表面では酸点と塩基点が中和されにくく、酸・塩基が共存し得る. そのため、固体触媒は酸触媒、または塩基触媒としてだけでなく、酸点と塩基点の両者により酸・塩基二元機能触媒として機能する. これら触媒による基質の活性化は以下の3つに大別できる。^{2a} なお、基質を"同時"に活性化している i) と ii) を同時活性化としてひとつとみなすこともできる.

i) 基質1分子の同時活性化

酸点・塩基点が同じ基質分子の異なる部位に作用し活性化する. このような活性化機構は協奏機構とも呼ばれる. 代表的な例として、アルミナによる1-ブタノールの脱水素反応が挙げられる (Figure 1-1).³

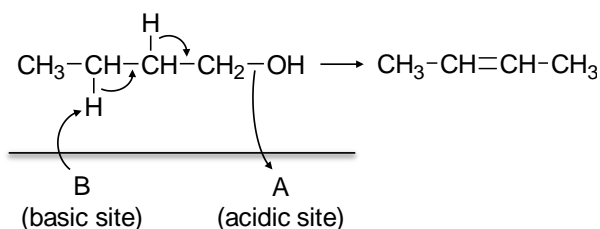


Figure 1-1. 1-ブタノールの脱水素反応.

ii) 多分子同時活性化

酸点・塩基点がそれぞれ別の基質と作用し活性化する. Aldol 反応や Tishchenko 反応などでみられ、塩基点で活性化された基質 (中間体) と、酸点で活性化された基質 (中間体) とが反応する. 例えば CaO による Tishchenko 反応では、塩基点 (O^{2-}) で活性化されたアルデヒドが、Lewis 酸点 (Ca^{2+}) で活性化された別のアルデヒドに求核攻撃することで反応が始まることが知られている (Figure 1-2).⁴

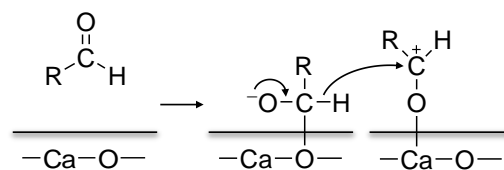


Figure 1-2. Tishchenko 反応における CaO による同時活性化.

iii) 逐次的な基質の活性化

ある活性点で生成した中間体が別の活性点でさらに反応し、生成物または中間体を与える。異なる活性点がそれぞれ別の反応段階に関与する。SiO₂-MgO によるエタノールからのブタジエン合成が例として挙げられる (Figure 1-3).⁵

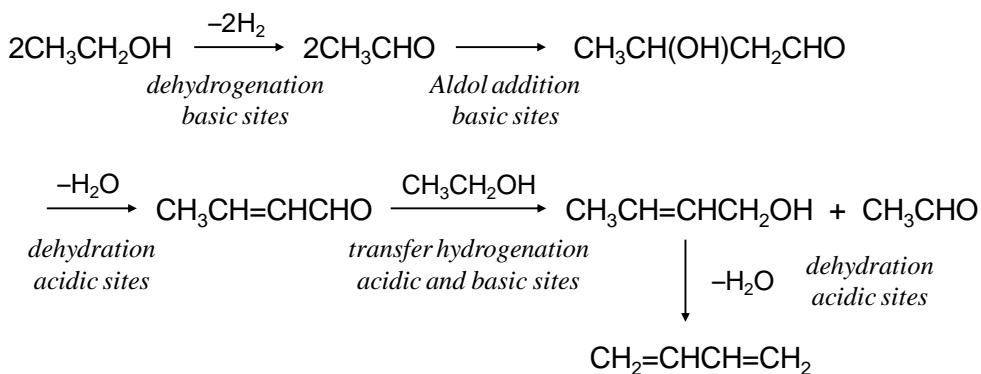


Figure 1-3. エタノールからのブタジエン合成.

1-2-1-3. 代表的な固体塩基触媒

金属酸化物

様々な金属酸化物が研究されているが、特にアルカリ土類酸化物 (MgO, CaO, SrO, BaO) は古くから用いられてきた代表的な固体塩基触媒であり、種々の塩基触媒反応に用いられている。² これら化合物の塩基点は表面酸素原子であり、その塩基性の序列は, MgO < CaO < SrO < BaO となっている。⁶ 表面積の大きい触媒の調製が他のものより容易であることから, MgO が最も広く研究されている。MgO は Mg(OH)₂ を高真空下で焼成することで得られる。触媒表面の塩基点は二酸化炭素や水により被毒されやすいため、前処理による吸着した二酸化炭素や水の除去が重要となる。強い塩基点ほど二酸化炭素や水が強く吸着するため、触媒活性は前処理温度に依存し、高活性な触媒を調製するためには高温での前処理が必要となる。ただし、高温では表面構造が変化するため、最適温度が存在する。MgO においては 1-ブテンの異性化反応に対する活性が 800 K で、メタンの H/D 交換反応に対する活性が 973 K で、1,3-ブタジエンの水素化反応に対する活性が 1300 K で最大となる。² このことは強さが異なる 3 種類の塩基点が存在することを示唆している。

MgO に関して表面モデルが提案されている (Figure 1-4).⁷ 内部では Mg²⁺ も O²⁻ も 6 配位となる。一方、表面では異なる配位数のイオン対 (Mg²⁺-O²⁻) が存在し、

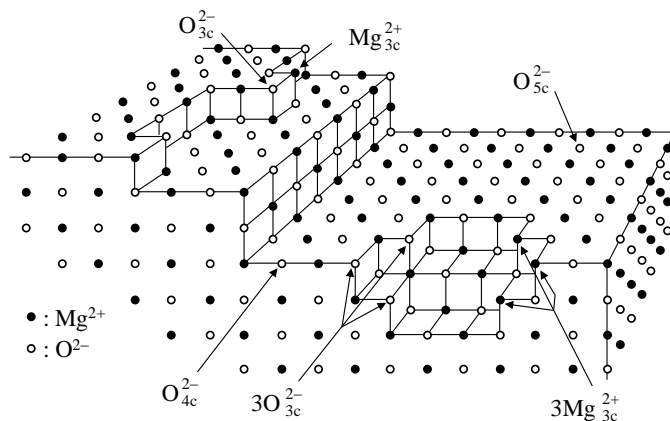
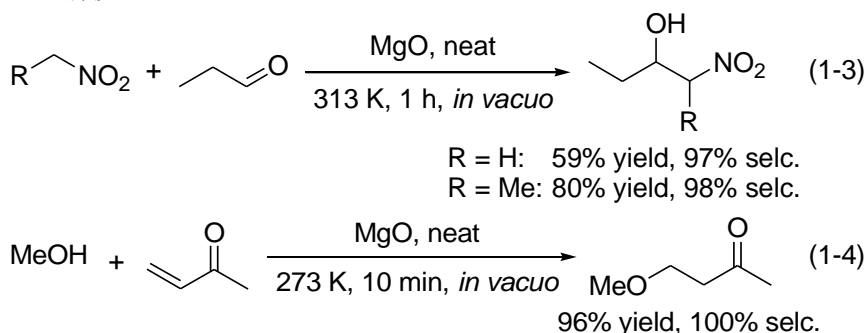


Figure 1-4. MgO の表面モデル.⁷

コーナーやエッジでは配位不飽和な Mg^{2+} と O^{2-} がイオン対を形成している。最も反応性の高いイオン対は 3 配位 Mg^{2+} と 3 配位 O^{2-} のイオン対 ($Mg_{3c}^{2+}-O_{3c}^{2-}$) と考えられている。

MgO は塩基触媒反応へ適用されており、例えば Henry 反応に活性を示す (Eq 1-3)。IR による検討から、 O^{2-} サイトでのプロトン引き抜きにより生成したカルバニオンが、 Mg^{2+} サイトで活性化されたカルボニル化合物へ求核攻撃することが明らかとなっている。⁸ また、不飽和ケトンへのメタノールの共役付加反応にも活性を示し、273 K でも効率的に反応が進行する (Eq 1-4)。⁹ 通常、固体塩基触媒では空気に曝すことで二酸化炭素や水により被毒されるが、これらの反応において MgO では空気に曝しても活性がほとんど低下しない。これはニトロメタンやメタノールが二酸化炭素よりも塩基点に吸着しやすいためである。⁸ これらの他にもアルケンの異性化反応、Michael 反応、Aldol 反応、Knoevenagel 縮合反応、Tishchenko 反応など様々な塩基触媒反応へ適用されている。²



ハイドロタルサイト

ハイドロタルサイトは組成式 $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ で表される層状粘土鉱物の一種である。ブルサイト構造中の Mg^{2+} の一部が Al^{3+} に置換した $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]^{2+}$ を主骨格とし、OH 基に囲まれた八面体構造の金属イオンが互いに稜共有することで形成された層状の金属水酸化物である (Figure 1-5)。主骨格が複水酸化物であるため層状複水酸化物 (LDH: Layered Double Hydroxide) と呼ばれることもある。水酸化物層は正に荷電しており、層間にアニオン (CO_3^{2-} 等) を保持することで全体として電気的中性を保っている。層間距離は層間のアニオンサイズと一致し、 CO_3^{2-} では 0.34 nm となる。

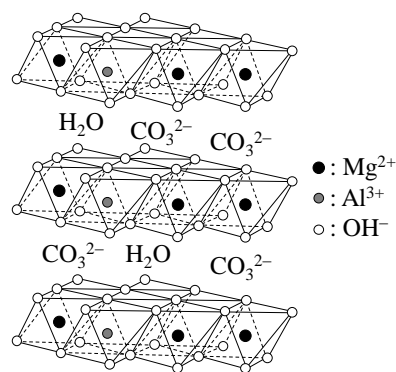


Figure 1-5. ハイドロタルサイトの模式図。

ハイドロタルサイトでは $Mg/(Mg+Al)$ 比を変更した $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2]^{x+}[CO_3^{2-}]_{x/2} \cdot nH_2O$ ($0.1 \leq x \leq 0.34$) を合成可能である。また、Mg を Zn, Fe, Co, Ni, Cu に、Al を Cr や Fe に置換可能であり、層間アニオンとしては CO_3^{2-} だけでなく、 OH^- , NO_3^- , RO^- 等を導入することができる。これら化合物群は組成式 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}[A^n]_{x/n} \cdot mH_2O$ で示され、ハイドロタルサイト様化合物とも呼ばれる。ハイドロタルサイトを含めハイドロタルサイト様化合物を用いた触媒反応は広く研究されている。²

ハイドロタルサイトを高温焼成すると Mg-Al 複合酸化物が生成する. この複合酸化物を水和すると層構造が復元し, 層間アニオンとして OH⁻が導入されたハイドロタルサイト (**HT-OH**) が得られる (Figure 1-6). **HT-OH** は元のハイドロタルサイトよりも強い塩基性を示し, Aldol 反応, Knoevenagel 縮合反応, Michael 反応等に高い活性を示すことが報告されている.¹⁰ 塩基点は表面の OH⁻と考えられている. また, Kaneda らにより, Al³⁺サイトが Lewis 酸として機能し, ニトリルを活性化していることが IR による検討から示されている.¹⁰

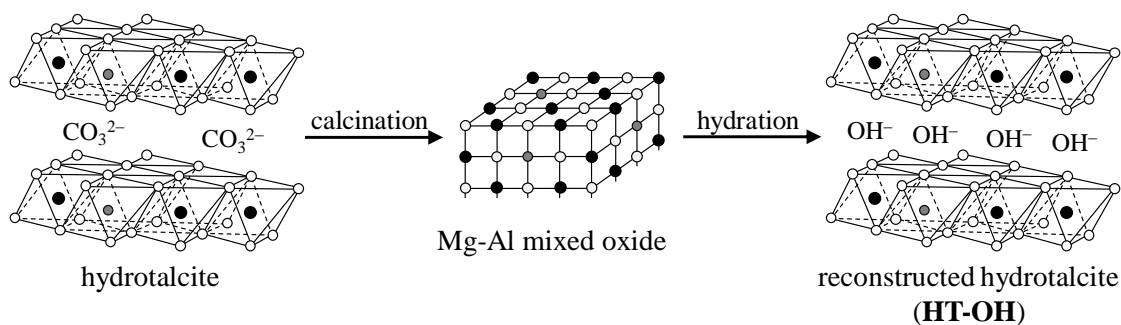
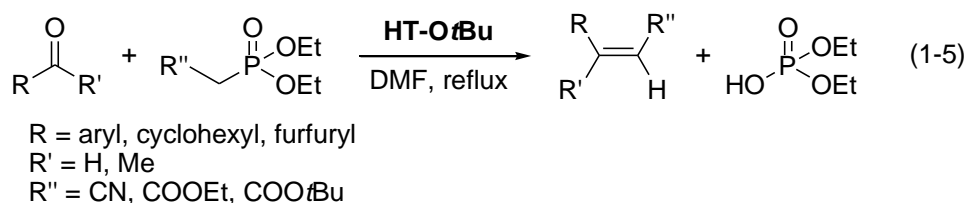


Figure 1-6. ハイドロタルサイトの焼成・水和による **HT-OH** の調製.

層間アニオンを *t*BuO⁻に交換したハイドロタルサイト (**HT-O*t*Bu**) は Wadsworth-Emmons 反応に対して塩基触媒として機能することが報告されている (Eq 1-5).¹¹ この反応では通常, 副生するリン酸エステル中和により量論量の塩基を必要とする. しかし, **HT-O*t*Bu**-DMF 溶媒系では, 塩基として機能する層間 *t*BuO⁻と生成するリン酸エステルアニオンとのアニオン交換が起きないため, 塩基触媒として機能すると考えられている.



イオン交換ゼオライト

ゼオライトは均一な細孔構造を有する結晶性アルミノケイ酸塩等の総称であり, 百を超える骨格構造が報告されている. Si⁴⁺の一部を低原子価の Al³⁺で同型置換しているため負電荷が生じるが, カチオンを微細孔中に取り込むことで電気的中性を保っている. ゼオライトはイオン交換能を有しており, プロトン型は強い Brønsted 酸性を示す. 一方, アルカリ金属イオンを交換したゼオライト (例えばフォージャサイト構造の X 型ゼオライトや Y 型ゼオライト) は塩基触媒作用を示すことが知られている. X 型ゼオライトは Y 型ゼオライトより強い塩基性を示し, また, 塩基性の強さは交換したカチオンに依存し, その序列は



となることが XPS, IR, MAS NMR を用いた検討により明らかとなっている.¹²

イオン交換ゼオライトの塩基性の強さは, Knoevenagel 縮合反応における活性からも評価が行われている. シアノ酢酸エチルとベンズアルデヒドとの反応における活性序列は,

X型ゼオライト > Y型ゼオライト

ピペリジン ($pK_b = 11.12$) > CsX > KX > NaX > ピリジン ($pK_b = 8.8$) > LiX

となることが Corma らにより報告されている.¹³ この序列は XPS 等で求められた序列と一致している. 反応速度は基質の pK_a に依存し, pK_a の増加とともに反応性は低下した (シアノ酢酸エチル ($pK_a = 13.1$) > アセト酢酸エチル ($pK_a = 14.2$) > マロン酸ジエチル ($pK_a = 16.4$)). また, Corma らは骨格中に Ge を導入することで塩基性が向上し, Knoevenagel 縮合反応における活性が向上することを見出している.¹⁴ Ge 置換ゼオライトにおける強い塩基性の発現は, T-O-T の結合角度の違いに由来すると考えられている.

イオン交換ゼオライトにおける塩基点はゼオライト骨格中の酸素原子と考えられている. この骨格酸素原子の結合はやや共有結合性を帯びているため, アルカリ土類酸化物等と比較し塩基性が弱くなる. 塩基強度の観点からは短所となるが, その塩基性の弱さゆえ二酸化炭素や水の吸着が弱く, イオン交換ゼオライトでは比較的低い前処理温度で吸着した二酸化炭素や水の除去が可能となる. また, 二酸化炭素や水が脱離する温度であれば, 水等が生成する反応にも適用可能である.

イオン交換ゼオライトの塩基性はそれほど強くないことから, これまでに塩基性の向上に関する検討がなされている. アルカリ金属を担持する, アルカリ金属酸化物・アルカリ土類酸化物を担持する, Yb や Eu を担持するといった手法により, 塩基性の向上が示唆されている.¹⁵

1-2-2. 有機塩基触媒

有機塩基は一般にプロトン受容能が高く, Brønsted 塩基として機能する. そのため有機合成化学において様々な変換反応に用いることができ, 重要な役割を果たしている. これら有機塩基の多くはアミンあるいは窒素原子を含む複素環式化合物であり, 窒素原子上でプロトンを受容する. トリエチルアミンやピリジン等は溶媒を兼ねて用いられるが, 有機物であるため, 無機物と比較し耐熱性・耐酸化性の観点で劣る. しかし近年, 耐熱性・耐酸化性が向上した有機塩基や有機リチウム化合物等に匹敵する強塩基性を示す有機塩基が開発され, 様々な触媒反応に利用されてきている.

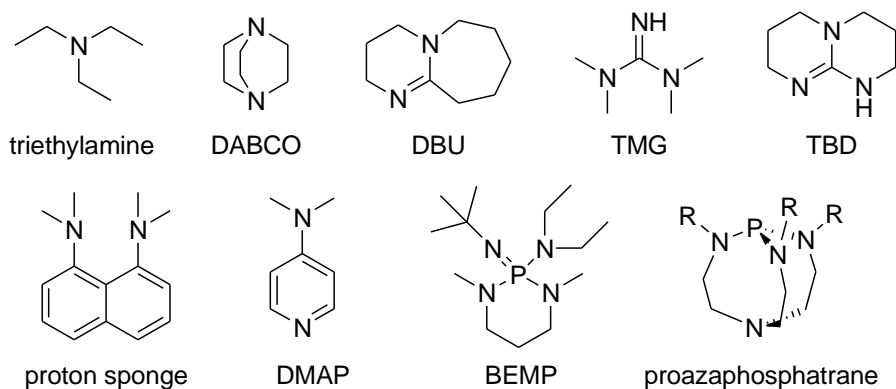


Figure 1-7. 様々な有機塩基.

DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene)

DBUは無色ないし淡黄色の透明液体の二環式アミジンの一種である。水、メタノール、ベンゼン、アセトン、DMSO、エーテル、酢酸エチル等ほとんどの有機溶媒に可溶だが、石油エーテルには難溶である。アミジン部位に由来する強塩基性を示し、共役酸の pK_a は13.9 (in DMSO), 24.3 (in CH_3CN) となる。¹⁶ また、求核性が比較的弱いことから、副反応として求核置換反応が起こる可能性のある反応にも適用可能である。脱ハロゲン化水素反応、縮合反応、活性メチレン化合物を用いた反応、ホスゲン反応等における触媒や重合触媒として用いられる。¹⁷

フォスファゼン塩基

フォスファゼン塩基は窒素原子が 5 個のリン原子に二重結合した構造を有する非常に強い塩基性を示す有機塩基である (Figure 1-8)。¹⁸ 塩基点はFigure 1-8において置換基 R_1 が結合するイミン窒素である。フォスファゼン塩基にはトリアミノイミノフォスホラン単位の数によりP1からP7まで存在し、基本的にユニット数が増えるに従い塩基性が向上するが、4個以上ではほぼ閾値に達する。同じユニット数では、プロトン化するイミン窒素が結合したリン原子により多くのユニットが接続したもののほうが強い塩基性を示す。市販されている試薬の中では最も強い塩基性を示す部類に属する非金属性有機塩基であり、*t*Bu-P4 ($R_1 = tBu$, $R_2 = NMe_2$, Figure 1-8) では共役酸の pK_a が 30.2 (in DMSO), 42.7 (in CH_3CN) となることが報告されている。フォスファゼン塩基は有機物でありながら、親電子剤の攻撃を受けにくく、酸化反応や加水分解に対しても比較的安定である。また、ユニット数により塩基性の強さが異なるため、その塩基性に応じた反応への適用が検討されている。¹⁸

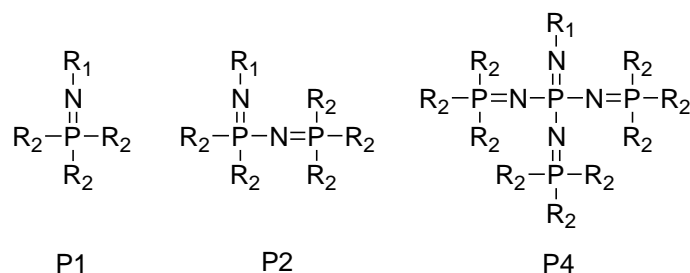


Figure 1-8. フォスファゼン塩基.

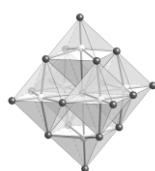
また、P2 塩基に相当する塩基性を示すプロアザフォスファトラン塩基が Verkade らにより報告され、精力的に研究されている。^{19,20} リン原子の対極に位置する窒素原子からリン原子への電子供与により強塩基性を示すと考えられている。なお、リン原子が塩基点として機能する。

1-3. ポリオキシメタレートの構造と化学的性質・触媒作用

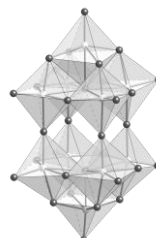
ポリオキシメタレート (POM) は MO_6 ($\text{M} = \text{W}^{\text{VI}}, \text{Mo}^{\text{VI}}, \text{Nb}^{\text{V}}, \text{etc.}$) を基本骨格としたアニオン性金属酸化物クラスターの総称であり、高い熱安定性・耐酸化性、高い酸強度・酸化力、可逆的多電子酸化還元能といった特長を有する。^{21,22} これまでに様々な構造を有する POM が合成され、その多様な構造・特性に着目し、触媒化学、構造化学、医薬、光化学、電気化学など極めて広範な分野で研究が行われている。^{21,22} 特に、POM では構成元素や対カチオンを変化させることで酸化力・酸性質を原子・分子レベルで制御することが可能であるため、POM の触媒作用は広く研究され、工業プロセスとして実用化された例もある。このように POM はその構造・組成に特有な化学的性質を示し、それらの性質を原子・分子レベルで制御可能であることから、POM を基盤とした高機能触媒の設計・開発が可能である。

単一の酸素酸から構成される POM をイソポリオキシメタレート、2種類以上の酸素酸から構成される POM をヘテロポリオキシメタレートという。ヘテロポリアニオンの中心となる原子は中心元素またはヘテロ原子と呼ばれ、Si, Ge, P をはじめ I-VIII 族におよぶ多くの元素が可能であり、縮合形態・物性を決める因子となる。これに対し、ヘテロ原子に酸素原子を介して配位する原子は構成元素またはポリ原子と呼ばれ、Mo, W, V などの遷移金属元素で構成される。ヘテロ原子とポリ原子の組み合わせ・構成比を変えることで、異なる物性を持つ様々な骨格構造の POM を形成することが可能である。これまでに数多くのアニオン構造が報告されている (Figure 1-9)。

isopolyoxometalates

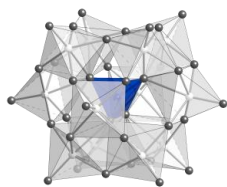


Lindqvist type
 $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{n-}$

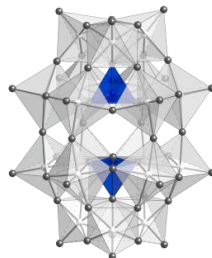


$[\text{M}_{10}\text{O}_{32}]^{n-}$

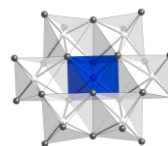
heteropolyoxometalates



Keggin type
 $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$



Dawson type
 $[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{n-}$



Anderson type
 $[\text{XM}_6\text{O}_{24}]^{n-}$

Figure 1-9. 代表的な POM のアニオン構造.

i) Keggin型

Keggin型POMは $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ で表され、12個の MO_6 八面体がそれぞれ M_3O_{13} ユニットを4個形成し、中心の XO_4 四面体を取り囲んだ構造を有する。 M_3O_{13} ユニット同士及び M_3O_{13} ユニットと XO_4 四面体は頂点共有することで接続されている。この接続の仕方により、 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ϵ 型の5つの異性体が存在する (Figure 1-10)。 α 型では4つの M_3O_{13} ユニットが全て等価であり、高い対称性を有している。この α 型から1、2、3、4個の M_3O_{13} ユニットが、それぞれ3回回転軸(C3軸) 周りに60度回転した構造をそれぞれ β 、 γ 、 δ 、 ϵ 型と呼ぶ。対称性の高い α 型が最も安定であり、 α -Keggin型構造を有するPOMは多数報告されている (Table 1-3).^{21a,23}

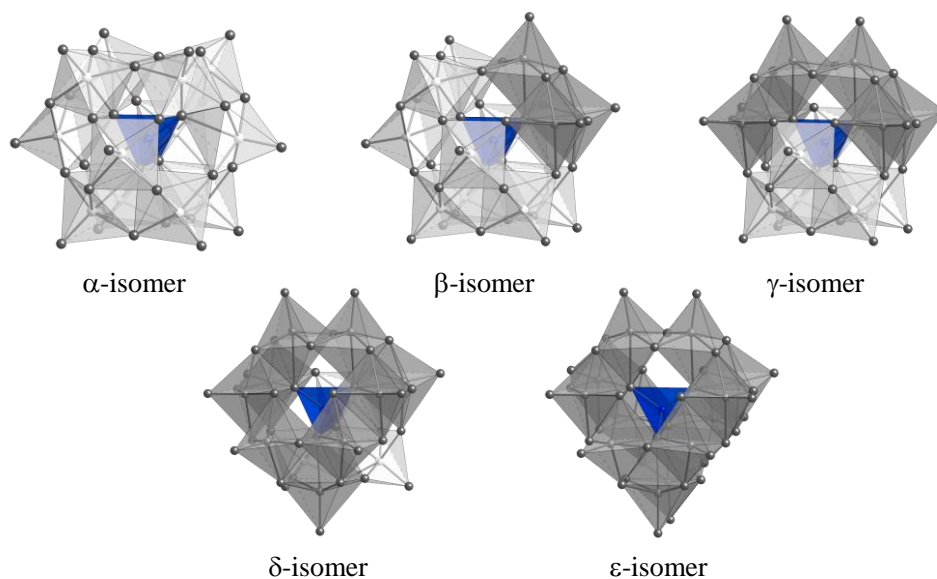


Figure 1-10. Keggin 型 POM における異性体のアニオン構造。60 度回転した M_3O_{13} ユニットの濃灰色で示した。

Table 1-3. α -Keggin 型構造を有する POM の報告例^{21a,24}

Compound	Hetero atom
$[\alpha-XM_{12}O_{40}]^{n-}$	Si^{IV} , Ge^{IV} , P^V , As^V , V^V , H_2 , S^{VI} , Co^{II} , Ni^{II} , Al^{III} ^a
$[\alpha-XW_{12}O_{40}]^{n-}$	H, H_2 , B, Al, Si^{IV} , Ge^{IV} , P^V , As^V , V^V , Cr^{III} , Fe^{III} , Co^{III} , Co^{II} , Cu^{II} , Cu^I , Zn, Se^{VI} , S^{VI}
$[\alpha-XV_{12}O_{40}]^{n-}$	P^{Vb} , As^{Vb}
$[\alpha-XNb_{12}O_{40}]^{n-}$	Si^{IV} , Ge^{IV}

^a Bimolybdenum-capped Keggin structure. ^b Bivanadium-capped Keggin structure.

ii) Dawson 型

Dawson 型は Wells-Dawson 型とも呼ばれ、2つの三欠損 Keggin 型構造が縮合してできた構造であり、化学式は $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ と表される。Dawson 型構造においても異性体が存在し、2つの $[A-\alpha-XM_9O_{34}]^{n-}$ が縮合したものを α 型、1または2個の M_3O_{13} ユニットが60度回転したも

のをそれぞれ β , γ 型という (Figure 1-11). また, これらの異性体において, 一方の $[\text{XM}_9\text{O}_{34}]^{n-}$ ユニットが 60 度回転した異性体も存在し, それらは α^* 型, β^* 型, γ^* 型と呼ばれる.

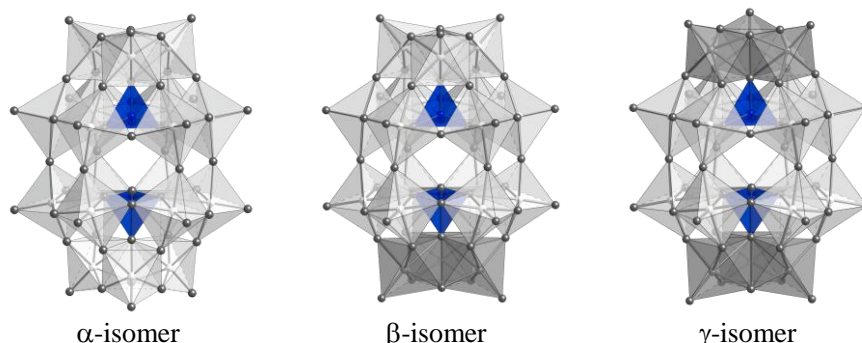


Figure 1-11. Dawson 型 POM における異性体のアニオン構造. 60 度回転した M_3O_{13} ユニットを濃灰色で示した.

iii) Anderson 型

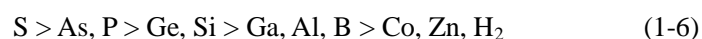
Anderson 型は Figure 1-9 のように 6 個の MO_6 八面体が稜共有することで平面的な M_6O_{18} ユニットを形成し, その中心を XO_6 八面体が占有した構造である. ヘテロ原子の価数が小さい場合には, XO_6 八面体の酸素原子がプロトン化された構造となる (Table 1-4).^{21a}

Table 1-4. 種々のヘテロ原子を有する Anderson 型 POM^{21a}

Compound	Hetero atom
$[\{\text{X}(\text{OH})_6\}\text{M}_6\text{O}_{18}]^{n-}$	$\text{Mn}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Al}^{\text{III}}, \text{Ga}^{\text{III}}, \text{Cr}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{III}}, \text{Rh}^{\text{III}}$
$[\{\text{X}(\text{OH})_6\}\text{W}_6\text{O}_{18}]^{n-}$	Ni^{II}
$[\{\text{XO}_6\}\text{M}_6\text{O}_{18}]^{n-}$	$\text{Te}^{\text{VI}}, \text{I}^{\text{VII}}$
$[\{\text{XO}_6\}\text{W}_6\text{O}_{18}]^{n-}$	$\text{Mn}^{\text{IV}}, \text{Ni}^{\text{IV}}, \text{Te}^{\text{VI}}, \text{I}^{\text{VII}}$

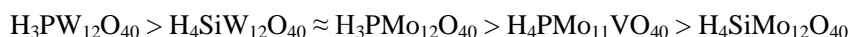
POM の酸化還元特性

POM では還元体が比較的安定に存在し, 構造を保持したまま段階的な多電子酸化還元が可能である. また, 構成元素や対カチオンを変更することで, 系統的に酸化還元電位を制御することができる.²⁴ POM の還元電位はアニオン電荷との相関が確認されている.²⁵ アニオン電荷が大きくなるに従い, 還元電位は卑になる (Eq 1-6). これは価数が大きいほど, 溶媒和によるアニオンの安定化が困難になるためと考えられる. また, 還元電位はポリ原子にも依存し, その序列は Eq 1-7 のようになる. 単一のポリ原子からなる POM の還元体では, 電子が分子全体に非局在化しているが, 2種類の POM では, 還元されやすいポリ原子に電子が非局在化する. ヘテロ・ポリ原子以外にも, 還元電位は pH や溶媒の影響を受けることが知られている.



POM の酸・塩基性

POM は溶存状態及び固体状態において強い Brønsted 酸性を示すことが知られており、均一系・不均一系酸触媒として用いられている。なかでも Keggin 型 POM の酸性質に関する研究は広く行われている。H₃[PW₁₂O₄₀]などの酸型 POM は水溶液中でプロトンが完全に解離し、強酸として機能する。^{22b} 酸型 POM は水以外にも低級アルコール、ケトン、エステル、エーテル等の極性溶媒に可溶である。このような溶媒中における POM の酸強度は、解離定数や Hammett の酸度関数を用いて評価することができる。例えば、酢酸中における pK_a 値から、Keggin 型 POM は H₂SO₄, HBr, HCl, HNO₃, HClO₄ よりも強い酸であることが示されている。²⁶ また、非プロトン性極性溶媒であるアセトン中における解離定数より酸強度の序列は、



となることが報告されている。²⁶ 酸強度は構成成分により変化し、ポリ原子については Mo, V よりも W が、ヘテロ原子については Si より P が強い酸性を示している。ヘテロ原子の効果はアセトニトリル中での Hammett の酸度関数から検討されている。²⁷ ヘテロ原子の価数が増加するに従い、POM のアニオン電荷は減少し、それとともに酸強度は P > Si, Ge > B > Co の序列で低下している (Figure 1-12)。[XW₁₂O₄₀]ⁿ⁻ではヘテロ原子が異なる場合でもアニオンサイズはほとんど変化しないことから、アニオン電荷が減少することでポリアニオンとプロトンとの相互作用が弱くなったためと考えられる。

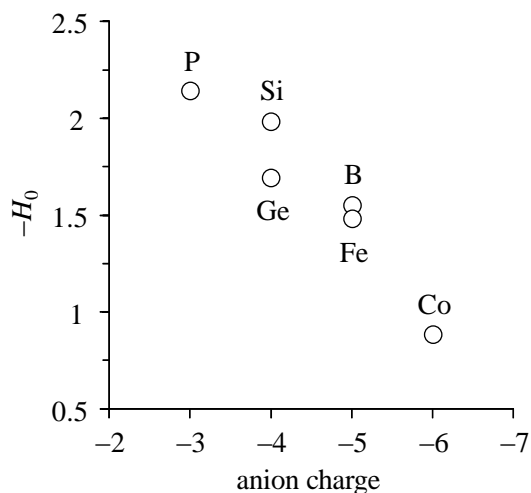


Figure 1-12. Keggin 型 [XW₁₂O₄₀]ⁿ⁻のアニオン電荷と酸強度 (-H₀) との相関。²⁷

一方、POMの塩基性に着目すると、同じサイズのPOMではアニオン電荷が大きいほど構成酸素原子の電荷密度が大きくなるため、強い塩基性を示すと考えられる。しかし、強酸として機能する酸型POMアニオンをはじめ、飽和型POMやプロトン化したPOMのアニオン電荷は小さく塩基性は弱い。そのため、POMの酸触媒作用に関する多くの研究がなされているのに対し、塩基触媒作用についての報告例は非常に少ない。²⁸ これまでに [(n-C₄H₉)₄N]₄[γ-SiW₁₀O₃₄(H₂O)₂], [(n-C₄H₉)₄N]₂[W₆O₁₉], [(n-C₄H₉)₄N]₈[α-Si₂W₁₈O₆₂]などによるシアノシリル化反応またはKnoevenagel縮合反応が報告されているが、その基質は弱塩基触媒でも反応が進行するものに限られている。

POM の塩基性を向上させる指針として、アニオンサイズの変更も挙げられる。POM のアニオンサイズを小さくすることで、サイズあたりのアニオン電荷が増大し、塩基性が向上する。実際、単核タングステート [(n-C₄H₉)₄N]₂[WO₄]が二酸化炭素の固定化反応に高活性を示すことなどが報告されている。²⁹

POM におけるプロトン化

単一の構成原子からなるイソポリオキシメタレートでは、一般に架橋酸素原子がプロトン化される (Figure 1-13(a)). Maltbie らは単結晶 X 線構造解析及び ^{17}O NMR により, $[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{3-}$ のプロトン化位置は架橋酸素原子 (OV_2 と OV_3) であることを明らかとした.³⁰ また, Bénard らは静電ポテンシャルを計算し, 架橋酸素原子 (OV_2 と OV_3) の塩基性が強く, 計算からも実験結果が支持されることを報告した.³¹ Lindqvist 型 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ においても, 同様に静電ポテンシャルを計算することで架橋酸素原子が最もプロトン化しやすいことが示されている.³² タングステート $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$, $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ についても, DFT 計算により求めた分子静電ポテンシャル及びプロトン化エネルギーから, 架橋酸素原子の塩基性が強く, この酸素原子でプロトン化することが報告されている.³³

ヘテロポリオキシメタレートにおいても, 欠損の無い飽和 Keggin 型では, 一般に末端酸素原子と比較し, 架橋酸素原子の方が電荷密度が大きく塩基性が強い. そのため, 架橋酸素原子でプロトン化し $\mu\text{-OH}$ 基を形成する (Figure 1-13(b)).³⁴

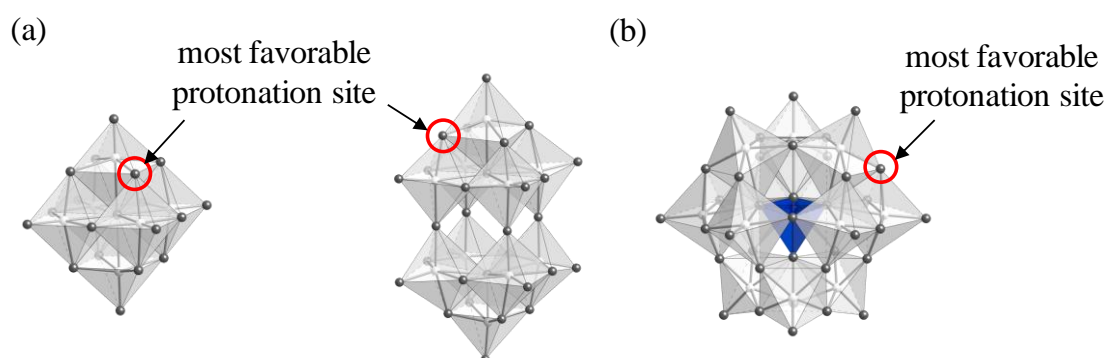


Figure 1-13. (a) イソポリオキシメタレート ($[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{n-}$, $[\text{M}_{10}\text{O}_{32}]^{n-}$), (b) Keggin 型ヘテロポリオキシメタレート ($[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$) におけるプロトン化.

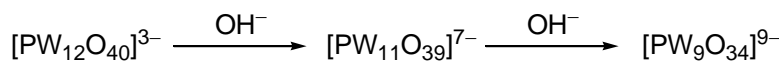
飽和型 POM の触媒作用

プロトンを対カチオンとした酸型 POM は非常に高い酸強度を示すことから酸触媒として広く用いられている. 一般に, POM は水や極性溶媒への溶解度が大きいことから, 均一系触媒として用いられる. これまでにアセタール化反応, Prins 反応, 異性化反応, Mannich 反応等種々の反応に適用され, アルケンの水和反応やテトラヒドロフランの重合反応は実用化されている.^{22b,35} 触媒の分離・再利用の観点から不均一系触媒としての利用も検討されている. 例えば, ホスホタングステートのセシウム塩 $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ は不均一系酸触媒として機能する. 特に, セシウム含有量を制御することで高比表面積を有する $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ ($x = 2.5$) は, 種々の酸触媒反応に高活性を示す. また, $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ ではセシウム含有量により細孔サイズをミクロ孔からメソ孔まで制御可能である. POM の担体への固定化も検討されており, 担体としては SiO_2 や活性炭等の中性のものが適している.

1-3-1. 欠損型ポリオキシメタレート

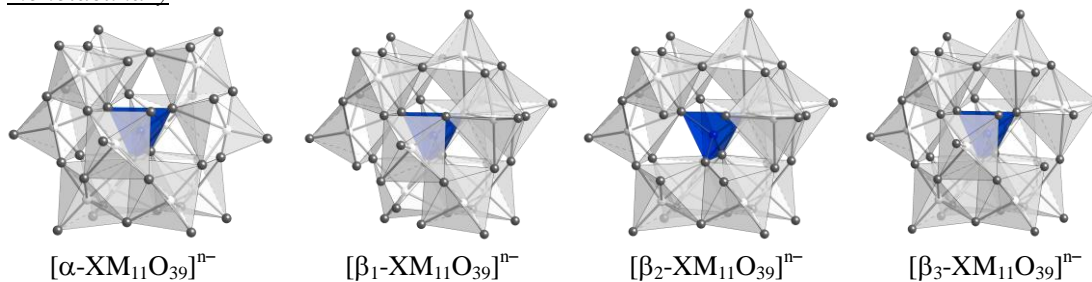
POMではポリ原子の一部が欠落した欠損型POMを合成することができる。欠損型POMのアニオンサイズは飽和型POMと同程度であるが、そのアニオン電荷は飽和型POMと比較し増大する。欠損部位の求核性が向上することで特異的な反応性を示し、欠損部への種々の遷移金属や有機物の導入、POM同士の縮合が可能となる。そのため、欠損型POMはこれら化合物合成の前駆体として重要と言える。

欠損型POMの合成経路としては、(i) pH・反応温度制御等により原料から直接合成、(ii) 他のPOMを前駆体とした合成の2通りがある。いずれの経路においても、水中での合成がほとんどであり、pH・反応温度制御が重要となる。例えば、Keggin型ホスホタングステートではpHの上昇に伴いPOMが加水分解され、以下のように欠損種が生成する。

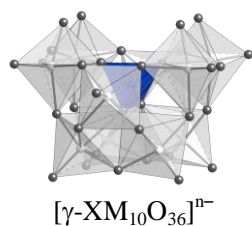


Keggin型構造を有する欠損種は数多く報告されており、単量体としては一欠損種、二欠損種、三欠損種が知られている (Table 1-5, Figure 1-14).³⁶⁻³⁹ 一欠損種において、 α 型ではその母体POMの高い対称性のため異性体は存在しない。一方、 M_3O_{13} ユニットが60度回転したことで対称性が減少した β 型では、欠損位置に応じて3種類の異性体が存在し、それぞれ β_1 、 β_2 、 β_3 型と呼ばれる。三欠損種においても欠損位置により異性体が存在し、欠損部位が近接した異なる M_3O_{13} ユニットにある場合にはA型、同一の M_3O_{13} ユニットである場合にはB型と呼ばれる。二欠損種は γ 型のみ報告されており、60度回転した M_3O_{13} ユニットからそれぞれ1つずつ欠損した構造となる。

monolacunary



dilacunary



trilacunary

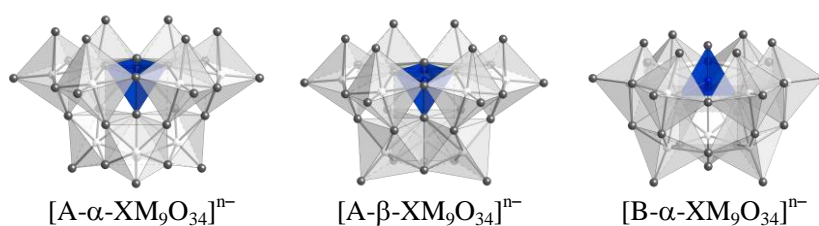


Figure 1-14. Keggin 型構造における欠損種の構造。

Table 1-5. Keggin 型ポリオキソメタレート (単量体) の欠損種

Entry	Compound	X-ray	Source (conditions)	Ref.
1	$K_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ <i>monovacant</i>	–	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (pH = 5-6/boiling)	36a
2	$\text{Na}_8[\beta\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot \text{solvent}$	–	$\text{Na}_9[\text{A-}\beta\text{-HSiW}_9\text{O}_{34}] \cdot 23\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (pH = ~6)	36a
3	$K_8[\beta_2\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	–	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (pH = 5-6)	36a
4	$K_8[\beta_3\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	–	$K_8[\beta_2\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (pH = 5.0/4.5 h)	36a
5	$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)\text{N}]_4[\alpha\text{-H}_4\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]$	–	$K_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 13\text{H}_2\text{O} / \text{acetate buffer}$ [pH = 4.7]/ $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)\text{N}]\text{Br}$ (15 min)	36b
6	$K_6\text{Na}_2[\alpha\text{-GeW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	–	$\text{GeO}_2 / \text{NaOH} / \text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{HCl}$ (boiling/1 h)	36c-e
7	$K_8[\beta_2\text{-GeW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	–	$\text{GeO}_2 / \text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{HCl}$ (pH = 5.2-5.8/100 min)	36f
8	$K_7[\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	–	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{H}_3\text{PO}_4 / \text{gracial acetic acid} / \text{KCl}$ (reflux/1 h)	36g
9	$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$	–	$\text{Na}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 13\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{KCl}$ (pH = 4.9/90°C)	36h
10	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4\text{Na}_2[\alpha\text{-HPW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	○	$\text{H}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] / \text{KCl} / \text{KHCO}_3$ (hot water/pH = 5)	36e
11	$K_8[\text{HBW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	–	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{TiCl}_4 / [(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl}$ (pH = 6.0/reflux/1 h)	36j,k
12	$(\text{NH}_4)_7\text{Na}_2[\text{H}_2\text{GaW}_{11}\text{O}_{40}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	○	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{H}_3\text{BO}_3 / \text{HCl} / \text{KCl}$ (boiling water/pH = 6/boiling/1 h)	36l,m
13	$\text{Na}_9[\alpha\text{-GaW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	–	–	36n,o
14	$\text{K}_9[\alpha\text{-GaW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	–	$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 / \text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{acetic acid} / \text{NaOAc}$ (boiling water)	36p-r
15	$\text{K}_9[\alpha\text{-Co}^{\text{III}}\text{W}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	–	$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 / \text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{acetic acid} / \text{KOAc}$ (boiling water)	36p-r
16	$\text{Na}_9[\alpha\text{-AlW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	–	$\text{K}_5[\alpha\text{-CoW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 20\text{H}_2\text{O} / \text{KOAc}$	36s
17	$\text{K}_9[\alpha\text{-AlW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	–	$\text{Na}_5[\alpha\text{-AlW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 13\text{H}_2\text{O} / \text{D}_2\text{O} / \text{NaOH}$ (4°C/pH < 9.5/15 min)	36t
18	$\text{Na}_9[\beta\text{-AlW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	–	$\text{H}_5[\text{AlW}_{12}\text{O}_{40}] / \text{K}_2\text{CO}_3$ (60°C/pH < 8 → 8-8.25/5°C)	36t
19 ^a	$\text{Na}_6[\text{SbW}_{11}\text{O}_{38}\text{H}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	–	$\text{NaOH} / \text{Na}_5[\beta\text{-AlW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ / (cold water/4°C/pH < 9.5)	36t
20 ^b	$\text{Na}_6[\text{BiW}_{11}\text{O}_{38}\text{H}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	–	$\text{Sb}_2\text{O}_3 / \text{conc. HCl} / \text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{NaNO}_3$ / (boiled water/pH = 3.0)	36u,v
21	$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{H}_3\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]$	–	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 / \text{HNO}_3 / \text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{boiled acetate buffer}$ [pH = 4] (boiled/2 h)	36u,v
22	$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{H}_4\text{AsMo}_{11}\text{O}_{39}]$	–	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} / \text{HCl} / [(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Br}$ (pH = 3.1)	36w
		–	$\text{H}_3[\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}] / \text{LiCO}_3 / [(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Br}$ (pH = 4.3)	36x
		–	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{As}_2\text{O}_3 / [(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Br}$ (water/ $\text{CH}_3\text{CN}/\pi/30$ min)	36y

Table 1-5. Keggin 型ポリオキシメタレート (単量体) の欠損種 (続き)

Entry	Compound	X-ray	Source (conditions)	Ref.
	<i>divacant</i>			
23	$K_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-	$K_8[\beta_2\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (pH = 9.1/16 min)	37a
24	$\text{Rb}_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	○	$K_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}/\text{RbCl}$	37a
25	$\text{Cs}_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	○	$K_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}/\text{CsCl}$	37b
26	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	○	$K_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}/[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl}$ (pH = 2.0/5 min)	37c
27	$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	$K_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}/[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Br}$ (pH = 2.0/5 min)	37c
28	$[\text{R}_4\text{N}]_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]$	-	$K_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}/[\text{R}_4\text{N}]\text{Br}$ (pH = 2.0/5 min)	37d
	$[\text{R}_4\text{N}]^+ = [(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+, [(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]^+$	-	$K_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}/[(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]\text{Br}$ aq (pH = 2.0/5 min)	37d
	$[\text{R}_4\text{N}]^+ = [(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3(\text{CH}_3)\text{N}]^+$	-	$K_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}/[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3(\text{CH}_3)\text{N}]\text{Cl}$ aq (pH = 2.0/5 min)	37d
	$[\text{R}_4\text{N}]^+ = [(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{N}]^+, [(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]^+, [(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_3\text{N}]^+$	-	$K_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}/[\text{R}_4\text{N}]\text{Cl}$ (pH = 2.0/5 min)	37d
29	$[(n\text{-C}_7\text{H}_{15})\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}(n\text{-C}_7\text{H}_{15})_2][\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]$	-	$K_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}/[(n\text{-C}_7\text{H}_{15})\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}(n\text{-C}_7\text{H}_{15})]\text{Br}_2$ (pH = 2.0/5 min)	37d
30	$[(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]$	-	$K_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}/[(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)]\text{Br}_2$ (pH = 2.0/5 min)	37d
31	$[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{14})\text{N}(\text{CH}_3)_3][\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]$	-	$K_8[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}/[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{14})\text{N}(\text{CH}_3)]\text{Br}_2$ (pH = 2.0/5 min)	37d
32	$K_8[\gamma\text{-GeW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	$K_8[\beta_2\text{-GeW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (pH = 8.8/16 min)	36f
33	$\text{Cs}_7[\gamma\text{-GeW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	○	$K_8[\gamma\text{-GeW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{CsCl}$	36f
34	$\text{Cs}_6[\gamma\text{-H}_2\text{GeW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	○	crystallization of precipitate from $\text{Na}_{10}[\text{A}-\beta\text{-GeW}_9\text{O}_{34}] \cdot 23\text{H}_2\text{O}/\text{PhSnCl}_3$	37e
35	$\text{Cs}_7[\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	○	$\text{Cs}_6[\text{P}_2\text{W}_5\text{O}_{23}]$ (reflux)	37f
	<i>Trivacant</i>			
36	$\text{Na}_{10}[\text{A}-\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	-	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (boiled/1 h)	38a
37	$\text{Na}_7[\text{A}-\alpha\text{-H}_3\text{SiW}_9\text{O}_{34}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	○	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{CuSO}_4/\text{HCl}$ (pH = 7/warming)	38b
38	$\text{K}_{10}[\text{A}-\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	○	$\text{K}_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{CO}_3$ (50°C/pH = ~9.4/20 min)	38c
39	$\text{Na}_9[\text{A}-\beta\text{-HSiW}_9\text{O}_{34}] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$	○	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ (crystallization at 5°C)	38d
40	$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{A}-\alpha\text{-H}_6\text{SiW}_9\text{O}_{34}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	$\text{Na}_{10}[\text{A}-\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{TBABr}$ (1 M acetate buffer [pH = 3.7]/3°C/2 min)	38e
41 ^c	$\text{Na}_{8.5}\text{H}_{1.5}[\text{GeW}_9\text{O}_{34}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	○	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{GeO}_2/\text{NaOH}/\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (pH = 7/reflux/1 h)	38f
42	$\text{K}_8\text{Na}_2[\text{A}-\alpha\text{-GeW}_9\text{O}_{34}] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$	-	$\text{K}_8\text{Na}_2[\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{CO}_3$ (50 min)	38g

Table 1-5. Keggin 型ポリオキソメタレート (単量体) の欠損種 (続き)

Entry	Compound	X-ray	Source (conditions)	Ref.
43	Na ₁₀ [α-GeW ₉ O ₃₄]·18H ₂ O	-	GeO ₂ /NaOH/Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O/HCl/Na ₂ CO ₃ (boiled/1 h)	38a
44	Na ₉ [β-HGeW ₉ O ₃₄]·23H ₂ O	-	GeO ₂ /NaOH/Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O/HCl	38a
45	Na ₈ [β-HPW ₉ O ₃₄]·24H ₂ O	-	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O/H ₃ PO ₄ /concentrated acetic acid	38h
46	Na ₉ [A-PW ₉ O ₃₄]·7H ₂ O	-	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O/H ₃ PO ₄ /glacial acetic acid (pH = 8.9-9.0)	38i
47	K ₉ [A-α-PW ₉ O ₃₄]·16H ₂ O	-	K _{7-x} Na _x [PW ₁₁ O ₃₉]/K ₂ CO ₃	36g
48	K ₈ [A-β-HPW ₉ O ₃₄]·18H ₂ O	-	K ₉ [A-α-PW ₉ O ₃₄]·16H ₂ O (boiling water)	36g
49	Na ₁₂ H ₄ [A-β-PW ₉ O ₃₄ Na(H ₂ O)] ₂ ·38H ₂ O	○	Na ₉ [A-PW ₉ O ₃₄]·19H ₂ O/HCl (10 min/stand on rt for several days)	38j
50	Na _{9-x} H _x [B-PW ₉ O ₃₄]	-	Na ₉ [A-PW ₉ O ₃₄] (150°C)	38k
51	Na ₉ [B-PW ₉ O ₃₄]·7H ₂ O	-	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O/85% H ₃ PO ₄ /HCl (pH = 7.1/4 h)	38l
52	Na ₈ [A-HAsW ₉ O ₃₄]·11H ₂ O	-	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O/H ₃ AsO ₄ /glacial acetic acid	38m
53	Na ₈ [B-HAsW ₉ O ₃₄]·11H ₂ O	-	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O/As ₂ O ₅ /glacial acetic acid (pH = 8.4/30 min)	38n
54	Na ₉ [A-α-AsW ₉ O ₃₄]·18H ₂ O	-	Na ₈ [A-HAsW ₉ O ₃₄] (aspirated at rt for 24 h and then 140°C for 6h)	38m
55	Na ₉ [A-β-AsW ₉ O ₃₄]·15H ₂ O·2.5NaCl	-	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O/1 M H ₃ AsO ₄ /37% HCl/NaCl (boiled/30 min)	38o
56	K ₉ [A-α-AsW ₉ O ₃₄]·14H ₂ O	-	K _{7-x} Li _x [α-AsW ₁₁ O ₃₉]·12H ₂ O/2 M K ₂ CO ₃	38o
57	K ₈ H[A-β-AsW ₉ O ₃₄]·21H ₂ O	-	K ₉ [A-α-AsW ₉ O ₃₄]·14H ₂ O (boiling water)	38o
58	Na ₉ [B-α-SbW ₉ O ₃₃]·19.5H ₂ O	○	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O/Sb ₂ O ₃ /HCl (boiling water/reflux/1 h)	38p
59	Na ₉ [BiW ₉ O ₃₃]·16H ₂ O	-	Bi(NO ₃) ₃ /HCl/Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O (80°C/1 h/pH = 7.5)	38q
60	Na ₉ [α-H ₂ GaW ₉ O ₃₄]·14H ₂ O	-	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O/Ga(NO ₃) ₃ (pH = 6.0-6.5/heated/40 min/pH = 8.6/EtOH)	38r,s
61	Na ₁₀ [β-HGaW ₉ O ₃₃]·12H ₂ O	-	Na ₂ EDTA·2H ₂ O/Ga(NO ₃) ₃ /Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O (pH = 8.4-8.6/0.5 h/EtOH)	38t
62	H ₃ Na ₃ [PMo ₉ O ₃₁ (OH) ₃]·10H ₂ O	○	NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O/Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O/HCl	38u
63	Na ₃ [A-α-PMo ₉ O ₃₁ (H ₂ O) ₃]·12-13H ₂ O	○	NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O/Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O/HClO ₄	38v,w
64	Na ₃ [A-α-AsMo ₉ O ₃₁ (H ₂ O) ₃]·12-13H ₂ O	-	75% H ₃ PO ₄ /Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O/HCl (pH = 1.1)	38x
65 ^d	EDA ₂ (H ₃ O) ₂ As ^{III} [A-β-AsMo ₉ O ₃₄]	○	Na ₂ HAsO ₄ ·2H ₂ O/Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O/HClO ₄	38y
66	Na ₁₅ [(PO ₂) ₃ PNb ₉ O ₃₄]·22H ₂ O	○	As ₂ O ₃ /H ₂ MoO ₄ /EDA/HCl (pH = 4.4/130°C/96 h/cooled at 5°C h ⁻¹)	38z

^a Potassium salt was obtained by addition of KCl. ^b Potassium salt was obtained by addition of KNO₃. ^c A-α:A-β- = 1:9. ^d EDA = ethylenediamine.

欠損型 POM におけるプロトン化

プロトン化された欠損型 POM で構造解析が行われている例は少なく、そのほとんどで欠損部の末端酸素原子が選択的にプロトン化され aqua 配位子を形成している。^{37c,38v,w,y} 固体状態の一欠損 POM $[\text{HXW}_{10}\text{O}_{36}]^{n-}$ ($X = \text{B}, \text{P}$) のプロトン化位置は明らかになっていないが、 $[\text{HBW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ のプロトンは水溶液中で欠損部の 4 つの末端酸素原子のうち 2 つの酸素原子に非局在化していることが ^{17}O NMR より示唆されている。^{36m} 二欠損 POM では、シリコタングステートにおけるプロトン化状態について実験的・計算的検討がなされている。Mizuno らは 4 プロトンと体 $[\gamma\text{-H}_4\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{4-}$ の単結晶 X 線構造解析を行い、(i) 欠損部の末端酸素原子のうち 2 つの酸素原子の BVS (Bond Valence Sum) 値が他の酸素原子の値よりも小さい (0.52, 0.54 vs. 1.58–2.11), (ii) それら酸素原子とタングステンとの結合距離が他の $\text{W}=\text{O}$ 結合距離よりも長い (2.16(1), 2.14(1) Å vs. 1.69(1)–1.75(1) Å) ことから、欠損部の酸素原子が 2 プロトン化され aqua 配位子を形成しているとした (Figure 1-16).^{37c} 一方、Hill らは DFT 計算に基づき $[\gamma\text{-H}_4\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{4-}$ は 4 つの OH 基を有した構造 $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{32}(\text{OH})_4]^{4-}$ であり、欠損部の $\text{W}-\text{O}$ 結合距離の長短は欠損部の OH 基間の水素結合によるものとした (Figure 1-16).⁴⁰ しかし、Bonchio らの相対論を考慮した DFT 計算では、 $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ の方がエネルギー的に安定であった。⁴¹ そのため現在は、aqua 配位子を有した $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ と考えられている。

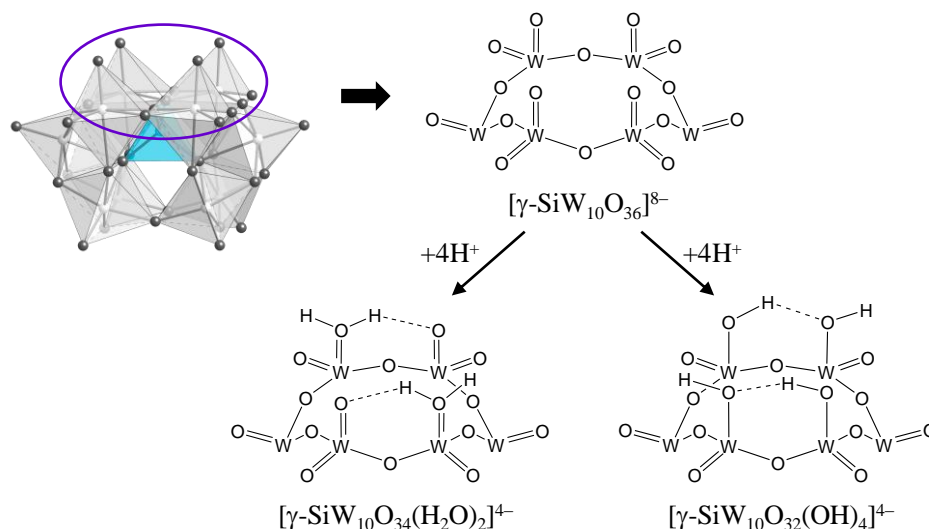


Figure 1-16. 二欠損シリコタングステートにおけるプロトン化.

Bonchio らは $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ の分子静電ポテンシャルも計算しており、架橋酸素原子の塩基性が最も強いことが示されている。さらに、種々の位置でプロトン化した $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{35}(\text{OH})]^{7-}$ の最適化構造のエネルギー値を比較すると、架橋酸素原子でプロトン化した構造が最も安定であり、架橋酸素原子が最もプロトン化しやすいことが示唆された。しかし、欠損部の末端酸素原子間での水素結合を考慮した場合、水素結合により安定化されるため欠損部の末端酸素原子でプロトン化した方がエネルギー的に有利となった。そのため、 $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ では欠損部の末端酸素原子でプロトン化すると考えられている。

$[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ に関しては、 ^{183}W NMR を用いて脱プロトン化挙動の検討が行われている。⁴¹ 水酸化テトラブチルアンモニウム (TBAOH) との反応において、1 当量では C_1 対称の $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^{5-}$ 、2 当量では C_{2v} 対称の $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{OH})_2]^{6-}$ の生成が示唆された。3 及び 4 当量の TBAOH を反応させても、2 当量反応させた際の ^{183}W NMR スペクトルと一致したことから、酸性プロトンは 2 つと考えられている。生成する $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{OH})_2]^{6-}$ は、DFT 計算から欠損部の末端酸素原子でプロトン化し OH 基を形成していると推測されている。しかし、OH 基を有する二原子欠損 γ -Keggin 型 POM の合成及び構造解析報告例はない。

欠損型 POM の触媒作用

欠損型 POM は、後述する遷移金属置換型 POM や有機-無機ハイブリッド型 POM、ペルオキシメタレート合成の重要な前駆体であるだけでなく、それ自身も触媒として機能する。以下、欠損型 POM を用いた触媒反応例を示す。

i) 過酸化水素を酸化剤とした酸化反応

二原子欠損 γ -Keggin 型シリコタングステート $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ は、過酸化水素を酸化剤としたアルケンのエポキシ化反応、スルフィドの酸化反応、シランの酸化反応に高い触媒活性を示し、高選択性・高過酸化水素有効利用率が報告されている (Figure 1-17).^{37c,42} エポキシ化反応では活性点周りの嵩高さによる位置選択性の発現も確認されている。スルフィドを基質とした場合にも酸化反応は効率的に進行し、スルホキシドが選択的に得られている。シランの酸化反応では、シラノールが高選択的に生成する。アルコキシシランにも適用可能であり、触媒的アルコキシシラノール合成の初めての報告例となっている。

NMR 及び CSI-MS から $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ と過酸化水素が反応することで、ペルオキシ種 $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{32}(\text{O}_2)_2]^{4-}$ が生成することが明らかになっている。酸添加による誘導期の消滅や速度論及び分光学的検討から、ペルオキシ種がプロトンと反応することで生成するヒドロペルオキシ種のような高い求電子性を有する酸素種が活性種と推定されている。Figure 1-18 に $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ を触媒とした酸化反応における推定反応機構を示す。

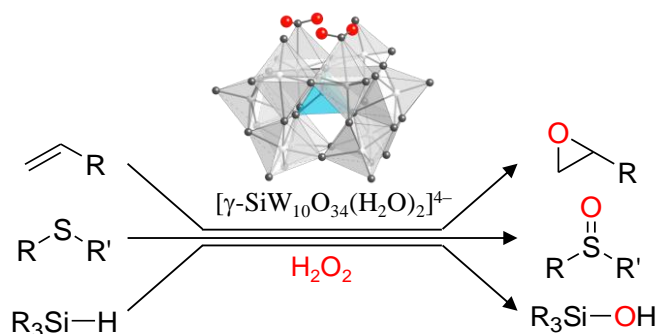


Figure 1-17. $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ による過酸化水素を酸化剤とした酸化反応。

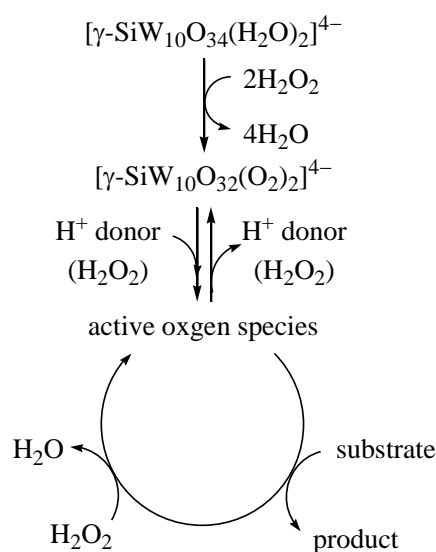
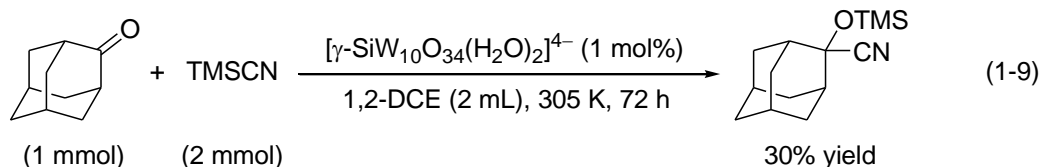
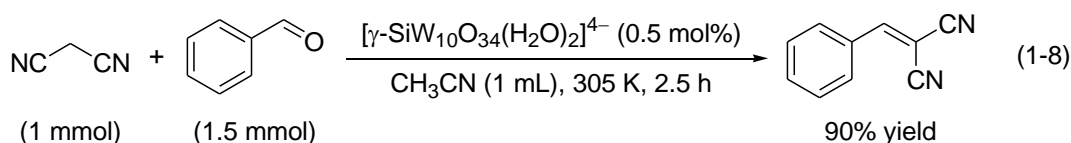


Figure 1-18. 推定反応機構。

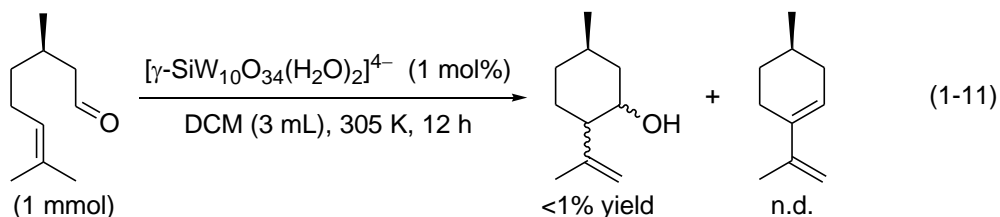
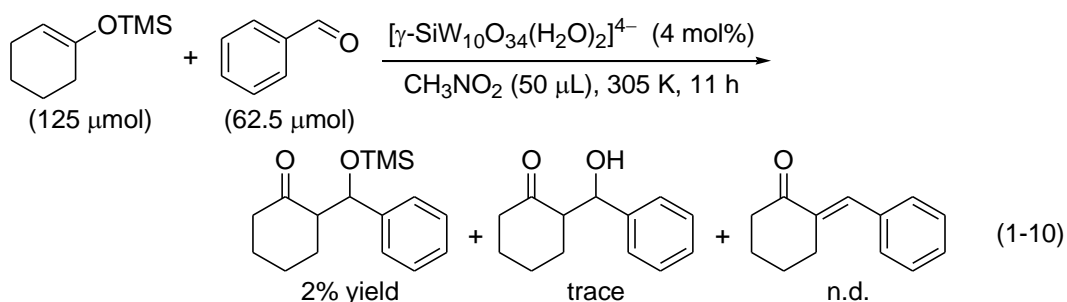
ii) 酸触媒・塩基触媒反応

これまでにマロノニトリルとベンズアルデヒドとの Knoevenagel 縮合反応が検討されている (Eq 1-8).^{28a} 効率的に反応が進行していることから, $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ による活性メチレン化合物のプロトン引き抜きが示唆された. しかし, 活性メチレン化合物として用いられているのは, 非常に弱い塩基でも反応が進行する $\text{p}K_{\text{a}}$ の小さいマロノニトリルだけであり, 他の基質への適用性は検討されていない. また, アダマンタンとトリメチルシリルシアニド (TMSCN) とのシアノシリル化反応も検討されている (Eq 1-9).^{28a} 対応する生成物が 72 時間で収率 30% で得られているが, Knoevenagel 縮合反応と比較し低活性であった. こ



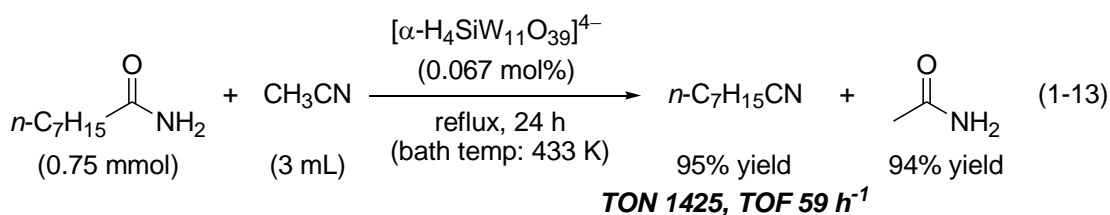
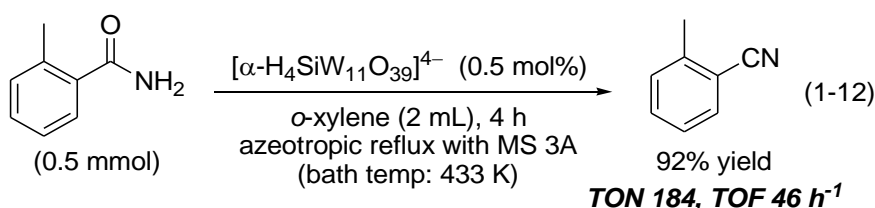
れは, 活性点 (塩基点) 周りの嵩高さや塩基性の強さによると考えられている. シアノシリル化反応に関しては, 活性化のメカニズムが検討されている.⁴³ TMSCN の重ジクロロエタン溶液に $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ を加えると, ¹³C NMR スペクトルにおいて TMSCN のメチル基のシグナル (-1.95 ppm) が消失し, トリメチルシラノールに帰属されるシグナル (1.01 ppm) が観測された. また, CSI-MS スペクトルでは $[\text{TBA}_5\text{TMS}_4\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]^+$ ($m/z = 3947$) に帰属されるピークが観測された. これらの結果より, $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ による TMSCN の求核的活性化が示唆されている.

以上のように塩基触媒反応には一定の活性を示す一方で, 酸触媒反応 (向山-Aldol 反応や carbonyl-ene 反応) にはほとんど活性を示さない (Eqs 1-10 and 1-11).^{28a}



iii) 第一級アミドの脱水反応

近年、一欠損シリコタングステート $[\alpha\text{-H}_4\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{4-}$ を触媒とした第一級アミドの脱水反応が報告された.^{36b} 種々の第一級アミドに適用可能であり、2-メチルベンズアミドを基質とした場合、対応するニトリルを92%収率で与えた。この時、TONは184、TOFは 46 h^{-1} に達し、既報の触媒系よりも大きい値であった (Eq 1-12)。 $[\alpha\text{-H}_4\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{4-}$ は不均一系触媒として機能し、少なくとも3回の再利用が可能であった。また、均一系となるアセトニトリル中ではアセトニトリルが水補足剤として機能し、アセトアミドの生成とともに効率的に反応が進行した (Eq 1-13)。本反応における TOF と TON の値は、アセトニトリルを水補足剤とした従来系の値より大きいものであった。



欠損型 POM の aqua 配位子は置換活性であり、この aqua 配位子が脱離することでタングステン由来の Lewis 酸点が発現する。第一級アミドの脱水反応では、アミドのカルボニル酸素原子が $[\alpha\text{-H}_4\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{4-}$ の Lewis 酸点に配位し、隣接するオキソ種由来の塩基点とアミドの NH プロトンが水素結合することで活性化されることが示唆されている (Figure 1-19)。

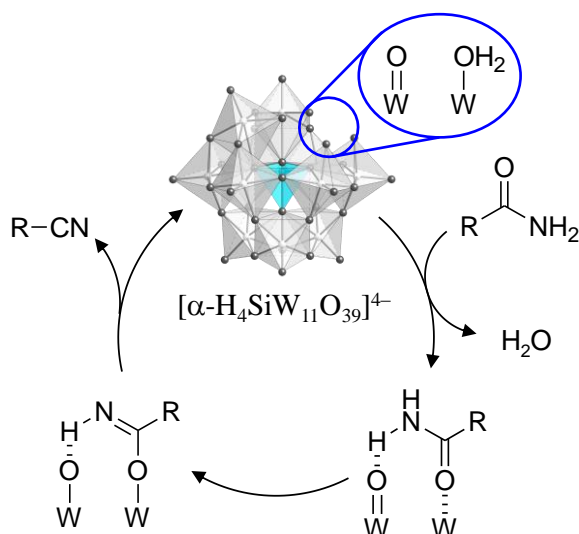


Figure 1-19. $[\alpha\text{-H}_4\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{4-}$ を触媒とした第一級アミドの脱水反応における推定反応機構。

1-3-2. 遷移金属置換型ポリオキシメタレート

欠損型 POM の欠損部に種々の遷移金属を導入することで、遷移金属置換型 POM を合成することができる。前駆体の欠損数や合成条件を変更することで、1 置換体または多置換体を合成することができ、活性点構造の設計が可能である。また、置換金属の特性・多核構造由来の機能の発現が期待できる。遷移金属置換 POM では活性点制御が可能であるだけでなく、有機金属錯体に比べ耐酸化性・耐熱安定性に優れるため、遷移金属置換型 POM の触媒特性に関して多くの研究がなされている。

これら遷移金属置換型 POM が他の金属に配位した遷移金属担持 POM を合成することもできる。このような POM は、担持触媒の活性点モデルとみなせる。また、遷移金属置換型 POM と比較し金属中心の配位不飽和度が高く、ポリアニオンに起因する立体効果により単核有機金属錯体とは異なる反応性・選択性が発現する。⁴⁴

遷移金属置換型 POM におけるプロトン化

遷移金属を置換した Lindqvist 型 POM $[M_2W_4O_{19}]^{n-}$ ($M = Nb, V, Ta, Ti$) では、置換金属によりプロトン化位置が異なる。³³ Poblet らは DFT 計算によりプロトン化エネルギーを計算することでプロトン化位置の検討を行い、 $M = Nb, Ti$ では $M-O-M$ の架橋酸素原子が、 $M = V$ では $M-O-W$ の架橋酸素原子が、 $M = Ta$ では $M=O$ の末端酸素原子がプロトン化しやすいことを報告した。プロトン化位置は同一ではないものの、いずれの金属においても置換金属に隣接した酸素原子の塩基性が強く、その酸素原子でプロトン化しやすいと言える (Figure 1-20(a)).

また、 V^V, Nb^V, Ti^V といった遷移金属を置換した Keggin 型 POM については、Poblet らが DFT 計算により検討している。^{33,45} Keggin 型三置換 POM $[SiM_3W_9O_{40}]^{n-}$ ($M = Mo, V$) の分子静電ポテンシャル図から、 $M-O-M$ の架橋酸素原子が最もプロトン化しやすいことが示唆された。また、プロトン化における相対エネルギーの計算結果から $[SiM_3W_9O_{40}]^{n-}$ ($M = Mo, V$) における酸素原子の塩基性の序列は $V-O-V > Mo-O-Mo > W-O-W > V=O > W=O > Mo=O$ となることが示されている。 $[XM_3W_9O_{40}]^{n-}$ ($X = Si, P, M = V, Nb, Ti$) においてもプロトン化エネルギーから、プロトン化位置は $M-O-M$ の架橋酸素原子であることが示唆されている。

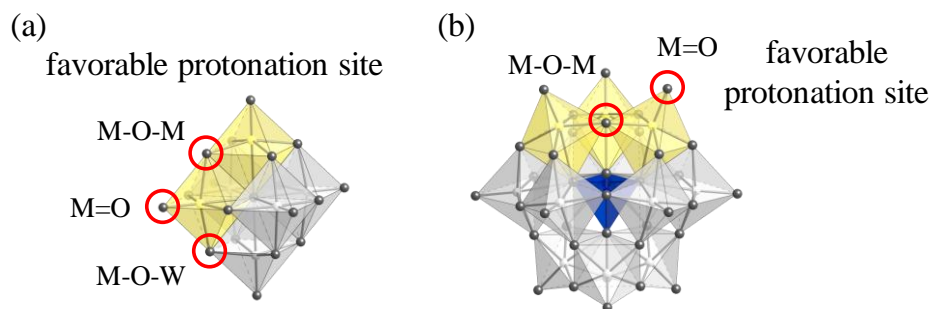
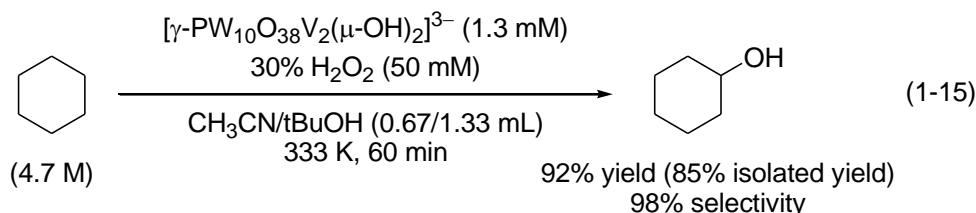
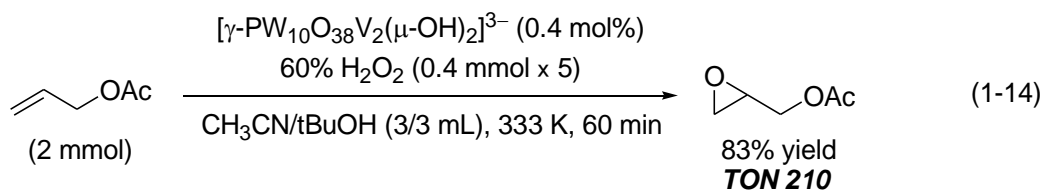


Figure 1-20. (a) 金属を置換した $[M_2W_4O_{19}]^{n-}$, (b) Keggin 型三置換 POM $[XM_3W_9O_{40}]^{n-}$ におけるプロトン化.

ただし, $[\text{AlM}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{n-}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ti}$) では, 末端酸素原子 $\text{M}=\text{O}$ でのプロトン化が有利となっている. これまでに $[\gamma\text{-XW}_{10}\text{O}_{36}\{\text{V}(\text{O})\}_2(\text{OH})_2]^{n-}$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{P}$), $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-OH})_2]^{4-}$, $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}\{\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\}_2(\text{OH})(\text{OAc})_2]^{5-}$, $[\{\text{Fe}_6(\text{OH})_9(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OAc})_2\}(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_3]^{17-}$, $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}\{\text{Al}(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-OH})_2]^{4-}$ 等において $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ の架橋酸素原子がプロトン化されていることが実験的に確認されているため,⁴⁶ 遷移金属置換型 POM では置換した遷移金属に隣接する酸素原子 (一般には架橋酸素原子) の塩基性が増加し, その酸素原子でプロトン化しやすいと言える (Figure 1-20(b)).

遷移金属置換型 POM の触媒作用

これまでに様々な遷移金属置換型 POM の触媒作用が研究されている. 金属二置換 γ -Keggin 型 POM では, 金属二核構造に由来する特異的な分子活性化・協奏的触媒作用が報告されている. バナジウム二置換 POM では特異的な過酸化水素活性化能が発現し, 種々の基質の選択酸化反応に活性を示す.⁴⁷ 特にリンをヘテロ原子とした $[\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{38}\text{V}_2(\mu\text{-OH})_2]^{3-}$ は, 電子不足アルケンのエポキシ化反応やアルケンの水酸化反応に高活性を示す (Eqs 1-14 and 1-15). 銅二置換 POM $[\gamma\text{-H}_2\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2]^{4-}$ は, ジアゾ化合物とアルケンとのシク



ロプロパン化反応を効率的に進行させる触媒として機能する.⁴⁸ パラジウム二置換 POM $[\gamma\text{-H}_2\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}\text{Pd}_2(\text{OAc})_2]^{4-}$ では, パラジウム二核部位が活性点として機能し, それぞれのパラジウム上でニトリルと水を協奏的に活性化し, ニトリルの水和反応に高活性を示した.⁴⁹ 他にも, Ru 四核構造を有する遷移金属置換型 POM 等が多電子酸化還元を伴う水の酸化反応に活性を示すことが報告されている.⁵⁰

1-3-3. 混合配位型ポリオキシメタレート

合成時に二種類以上の構成元素を量論比導入し縮合させることで混合配位型 POM が得られる. 置換金属の位置が制御された遷移金属置換型 POM と異なり, 置換サイトが骨格中にランダムに存在し, 構造異性体の混合物となる. 特定の異性体のみを選択的に得ることは困難であるが, 反応に適した酸性質・酸化力を有する混合配位型 POM を容易に調製できる.

混合配位型 POM の触媒作用

広く研究されている混合配位型 POM として $H_{3+n}[PV_nMo_{12-n}O_{40}]$ が挙げられる. この POM は酸化力が強く, その酸化還元電位 (ca. 0.7 V vs SHE) は分子状酸素 (1.23 V) よりも低く, 多くの炭化水素よりも高い. そのため, 分子状酸素を酸化剤とした選択酸化反応に活性を示す.⁵¹ また, $H_{3+n}[PV_nMo_{12-n}O_{40}]$ は Pd と組み合わせることで二元触媒としても機能する. この場合, Pd が基質を酸化し, 還元された Pd を $H_{3+n}[PV_nMo_{12-n}O_{40}]$ が再酸化する. 還元された $H_{3+n}[PV_nMo_{12-n}O_{40}]$ は酸素により酸化される. このサイクルは $CuCl_2-PdCl_2$ を触媒とした Wacker 反応と同様であるが, 反応器の腐食の原因となる Cl^- が少ない点が長所となる.

1-3-4. 有機-無機ハイブリッド型ポリオキソメタレート

水素結合, ファンデルワールス力, クーロン力, 共有結合, 配位結合等の相互作用により有機物と複合体を形成させることで有機-無機ハイブリッド型ポリオキソメタレートが得られる. 例えば, アセテート配位子を有する遷移金属置換型 POM を用いてジカルボキシレート配位子へと配位子交換することで, 2つの POM が有機部位に架橋された有機-無機ハイブリッド型 POM が合成されている.⁵² 用いるジカルボキシレート配位子を変更することで, POM を架橋する有機部位の長さを変更可能である.

1-3-5. ペルオキソメタレート

ペルオキシ基 (O_2^{2-}) を有する酸化物クラスターをペルオキソメタレートという. タングステートやモリブデートに過酸化水素を反応させることで合成する. Venturello 錯体と呼ばれるリン中心四核ペルオキソメタレートが有名であり, 中心元素やタングステンの核数を変更したペルオキソメタレートも広く研究されている (Figure 1-21).⁵³

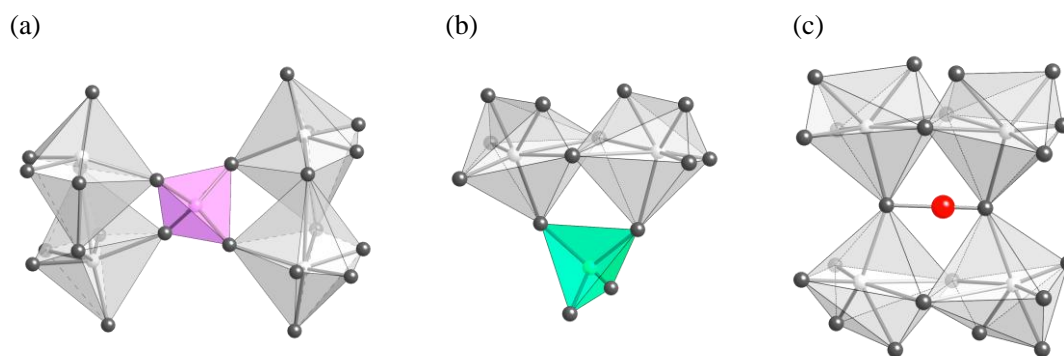
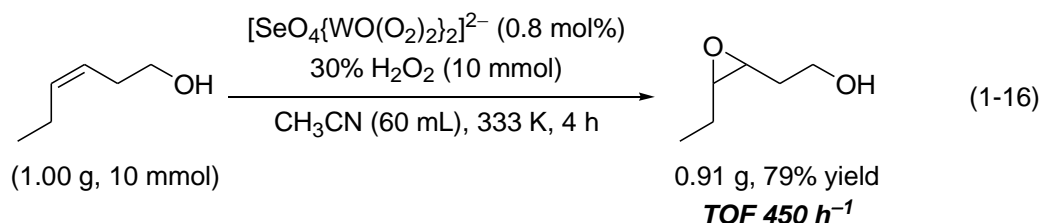


Figure 1-21. (a) Venturello 錯体 $[PO_4\{WO(O_2)_2\}_4]^{3-}$, (b) セレン中心二核ペルオキソメタレート $[SeO_4\{WO(O_2)_2\}_2]^{2-}$, (c) 四核ペルオキソメタレート $[H\{W_2O_2(O_2)_4(\mu-O)\}_2]^{3-}$ の分子構造.

ペルオキシメタレートの触媒作用

これらペルオキシメタレートは、過酸化水素を酸化剤とした酸化反応に触媒活性を示すことが報告されており、特にセレン中心二核ペルオキシメタレートは高活性を示すことが見出されている (Eq 1-16).⁵⁴ ヘテロ原子の変更によりタングステンの Lewis 酸性が向上するため、ペルオキシ基が高い求電子性が発現し、酸化反応に対する活性が向上することが示されている。



また、近年 Figure 1-21(c) に示す四核ペルオキシメタレート $[\text{H}\{\text{W}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_4(\mu\text{-O})\}_2]^{3-}$ が合成され、過酸化水素を酸化剤とするシクロオクテンのエポキシ化反応に対して種々のペルオキシタングステートの中で最高の触媒活性を示すことが報告されている (Figure 1-22).⁵⁵

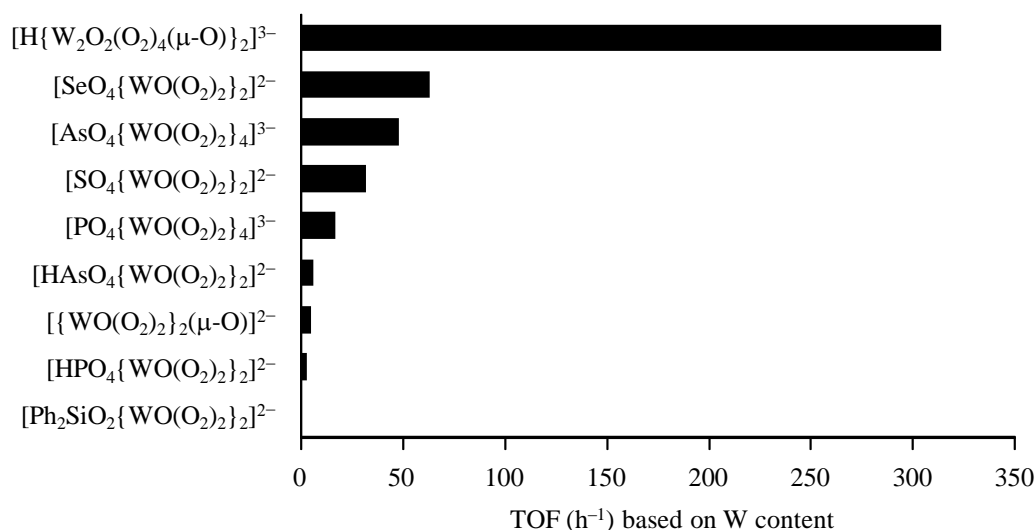


Figure 1-22. 種々のペルオキシタングステートによる過酸化水素を酸化剤としたシクロオクテンのエポキシ化反応における初期速度から求めたタングステンあたりの触媒回転頻度 (TOF). 反応条件: 触媒 (過酸化水素に対し W: 1 mol%), シクロオクテン (5 mmol), 30% 過酸化水素 (1 mmol), CH₃CN (6 mL), 305 K.^{55a}

1-4. 本研究の目的

POM は構成元素を変化させることで、その化学的性質を原子・分子レベルで制御可能である。また、耐熱性・耐酸化性に優れることから、酸・酸化触媒として広く研究されているが、POM の塩基触媒作用についての報告例はほとんどない。POM の塩基性は構成酸素原子の電荷密度が大きいほど強くなるため、アニオンサイズに変化はないもののアニオン電荷が増大する欠損型 POM では塩基性の向上が示唆される。また、欠損部の末端酸素原子は容易にプロトン化することが知られている。そのため、高負電荷な欠損型 POM はこれまでの POM では不可能であった基質にも適用可能な塩基触媒として機能することが期待される。しかし、プロトン化していない欠損型 POM は、一般にアルカリ金属塩であるため有機溶媒に不溶である。また、アルカリ金属が塩基点となり得る酸素原子と結合している、といった問題点を有する。そのため、有機溶媒に可溶なアルキルアンモニウム塩でかつプロトン化状態を制御した欠損型 POM の分子設計をすることで、従来の固体塩基触媒では困難であった高度に塩基点が制御された POM 塩基触媒の開発が可能であると考えられる。

本研究では、POM の構造制御に立脚した塩基触媒設計と塩基触媒反応への適用を目的とした。プロトン化した二原子欠損 γ -Keggin 型 POM を出発物質とし、(i) 二原子欠損 γ -Keggin 型 POM の可逆的プロトン化・脱プロトン化挙動の解明とプロトン化状態を制御した POM の合成、(ii) プロトン化状態を制御することで塩基点を構築した POM の特異的塩基性を利用した Knoevenagel 縮合反応や第一級アルコールの官能基選択的アシル化反応への適用を行った (Figure 1-23)。

第2章では、塩基点を構築するために二原子欠損 γ -Keggin 型シリコタングステートにおける詳細なプロトン化・脱プロトン化挙動の検討を行った。NMR や電位差滴定により可逆的プロトン化・脱プロトン化挙動を明らかとし、プロトン化状態を制御することでアニオン電荷を増大させた $\text{TBA}_6[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{OH})_2]$ ($\text{TBA}_6\cdot\text{H}_2\text{SiW}_{10}$) を単離した。構造解析より $\text{H}_2\text{SiW}_{10}$ では欠損部酸素原子はプロトン化されず、2つの架橋酸素原子がそれぞれ1プロトン化し、 $\mu\text{-OH}$ 基を形成していることが明らかとなった。

第3章では、ヘテロ原子を Si から Ge に変更することで塩基性が向上した $\text{TBA}_6[\gamma\text{-GeW}_{10}\text{O}_{34}(\text{OH})_2]$ ($\text{TBA}_6\cdot\text{H}_2\text{GeW}_{10}$) を合成し、活性メチレン化合物とカルボニル化合物との Knoevenagel 縮合反応に対し高い活性を示すことを見出した。 $\text{H}_2\text{GeW}_{10}$ のプロトン化していない欠損部酸素原子が塩基点として機能したと考えられる。 $\text{TBA}_6\cdot\text{H}_2\text{GeW}_{10}$ は反応性の低いフェニルアセトニトリルやケトンを含む種々の基質に適用可能であり、Knoevenagel 縮合反応に高い触媒活性・広い基質適用性を示す POM 塩基触媒の開発に初めて成功した。

第4章では、非水条件へと合成法を改良することで、さらなる高負電荷化により塩基性が向上した $\text{TBA}_7[\gamma\text{-GeW}_{10}\text{O}_{35}(\text{OH})]$ ($\text{TBA}_7\cdot\text{H}_1\text{GeW}_{10}$) の合成に成功し、第一級アルコールの選択的アシル化反応に非常に高い活性を示すことを見出した。ゲルマノタングステートのアニオン電荷が-6 価から-7 価に増大することで塩基触媒活性が大幅に向上した。 $\text{TBA}_7\cdot\text{H}_1\text{GeW}_{10}$ は第一級アルコールのアシル化反応に対し非常に高活性を示し、量論反応

条件下においても、アセトニド等酸に弱い官能基を有するアルコールを含む種々のアルコールに適用可能であった。本系では、第二級アルコール存在下、第一級アルコールが選択的にアシル化された。塩基点は脱プロトン化された架橋酸素原子である可能性が示唆され、 $\text{H}_1\text{GeW}_{10}$ と水素結合することで活性化された第一級アルコールがエノールエステルに求核攻撃する反応機構が推定された。

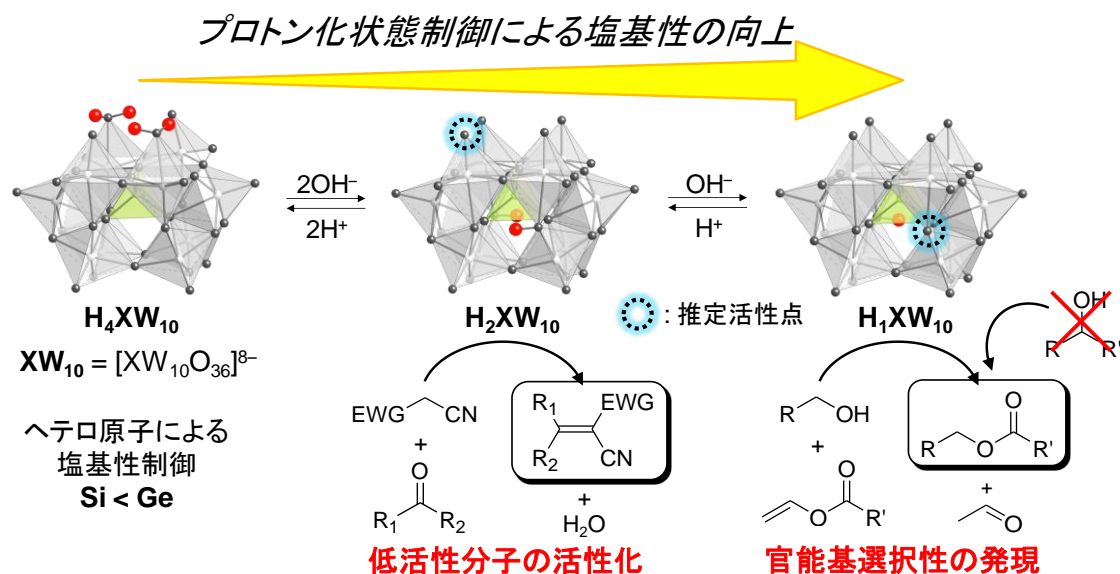


Figure 1-23. POM の構造制御に立脚した塩基触媒設計と塩基触媒反応への適用。

1-5. 参考文献

- 1 a) G. Busca, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48, 6486–6511; b) H. Hattori, *J. Jpn. Petrol. Inst.* **2004**, 47, 67–81.
- 2 a) Y. Ono, H. Hattori, *Solid Base Catalysis*, Tokyo Institute of Technology Press, Tokyo, Springer, Heidelberg, **2011**; b) H. Hattori, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 537–558; c) Y. Ono, T. Baba, *Catal. Today* **1997**, 38, 321–337; d) Y. Ono, T. Baba in *Catalysis*, Vol. 15 (Ed: J. J. Spivey), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2000**, pp. 1–39; e) H. Hattori, *Appl. Catal. A* **2001**, 222, 247–259; f) F. Figueras, *Topics Catal.* **2004**, 29, 189–196.
- 3 H. Pines, J. Manassen, *Adv. Catal.* **1966**, 16, 49–93.
- 4 K. Tanabe, K. Saito, *J. Catal.* **1974**, 35, 247–255.
- 5 H. Niiyama, S. Morii, E. Echigoya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, 45, 655–659.

- 6 G. Zhang, H. Hattori, K. Tanabe, *Appl. Catal.* **1988**, *36*, 189–197.
- 7 S. Coluccia, A. J. Tench, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1981**, *7*, 1154–1169.
- 8 K. Akutsu, H. Kabashima, T. Seki, H. Hattori, *Appl. Catal. A* **2003**, *247*, 65–74.
- 9 H. Kabashima, T. Katou, H. Hattori, *Appl. Catal. A* **2001**, *214*, 121–124.
- 10 a) K. Ebitani, K. Motokura, K. Mori, T. Mizugaki, K. Kaneda, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5440–5447; b) T. Hara, S. Kanai, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7455–7462.
- 11 B. M. Choudary, M. L. Kantam, C. R. V. Reddy, B. Bharathi, F. Figueras, *J. Catal.* **2003**, *218*, 191–200.
- 12 a) Y. Okamoto, M. Ogawa, A. Maezawa, T. Imanaka, *J. Catal.* **1988**, *112*, 427–436; b) T. L. Barr, *Zeolites* **1990**, *10*, 760–765; c) M. Huang, A. Adnot, S. Kaliaguine, *J. Catal.* **1992**, *137*, 322–332; d) M. Huang, A. Adnot, S. Kaliaguine, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10005–10010; e) M. Huang, S. Kaliaguine, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 751–758; f) M. Sánchez-Sánchez, T. Blasco, *Catal. Today* **2009**, *143*, 293–301 and references cited therein.
- 13 A. Corma, V. Fornés, R. M. Martín-Aranda, H. García, J. Primo, *Appl. Catal.* **1990**, *59*, 237–248.
- 14 A. Corma, R. M. Martín-Aranda, F. Sánchez, *J. Catal.* **1990**, *126*, 192–198.
- 15 a) L. R. Martens, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, *Nature* **1985**, *315*, 568–570; b) P. E. Hathaway, M. E. Davis, *J. Catal.* **1988**, *116*, 263–278; c) T. Baba, R. Koide, Y. Ono, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 691–692.
- 16 I. Kaljurand, A. Kütt, L. Sooväli, T. Rodima, V. Mäemets, I. Leito, I. A. Koppel, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1019–1028.
- 17 a) K. Nakatani, S. Hashimoto, *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi* **1975**, *33*, 925–935; b) N. Ghosh, *Synlett* **2004**, *3*, 574–575.
- 18 Y. Kondo, M. Ueno, Y. Tanaka, *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi* **2005**, *63*, 453–463 and references cited therein.
- 19 C. Lensink, S. K. Xi, L. M. Daniels, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3478–3479.
- 20 J. G. Verkade, P. B. Kisanga, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 7819–7858 and references cited therein.
- 21 a) M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, Berlin, Germany, **1983**; b) Thematic issue on "POMs" *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1–389; c) M. T. Pope in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol. 4 (Eds.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Elsevier, Pergamon, Amsterdam, **2004**, pp. 635–678; d) P. Mialane, A. Dolbecq, F. Sécheresse, *Chem. Commun.* **2006**, 3477–3485; e) A. Proust, R. Thouvenot, P. Gouzerh, *Chem. Commun.* **2008**, 1837–1852; f) D.-L. Long, R. Tsunashima, L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1736–1758; g) P. Kögerler, B. Tsukerblat, A. Müller, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 21–36; h) B. S. Bassil, U. Kortz, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9649–9661.
- 22 a) C. L. Hill, C. Chrisina, M. Prosser-McCartha, *Chem. Rev.* **1995**, *143*, 407–455; b) T. Okuhara,

- N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal.* **1996**, *41*, 113–252; c) I. V. Kozhevnikov, *Catalysts for Fine Chemical Synthesis, Catalysis by Polyoxometalates*, Vol. 2, Wiley, Chichester, **2002**; d) C. L. Hill in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol. 4 (Eds.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Elsevier Science, New York, **2004**, pp. 679–759; e) N. Mizuno, K. Kamata, S. Uchida, K. Yamaguchi, *In Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis*, (Ed.: N. Mizuno), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2009**, pp. 185–216.
- 23 a) S. W. Zhang, G. Q. Huang, Y. G. Wei, M. C. Shao, Y. Q. Tang, *Acta Cryst.* **1993**, *C49*, 1446–1448; b) T. Hori, S. Himeno, O. Tamada, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2083–2087; c) G.-G. Gao, L. Xu, W.-J. Wang, X.-S. Qu, H. Liu, Y.-Y. Yang, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2325–2333; d) Z.-G. Han, X.-Q. Chang, J.-S. Yan, K.-N. Gong, C. Zhao, X.-L. Zhai, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 670–672; e) M. I. Khan, S. Cevik, R. Hayashi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1651–1654; f) J. Wang, P. Ma, J. Niu, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 1049–1052; g) S. Himeno, M. Takamoto, M. Hoshiba, A. Higuchi, M. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 519–524; h) R. Kato, A. Kobayashi, Y. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6572–6574; i) G.-Q. Huang, S.-W. Zhang, Y.-G. Wei, M.-C. Shao, *Polyhedron* **1993**, *12*, 1483–1485; j) M. Nyman, F. Bonhomme, T. M. Alam, J. B. Parise, G. M. B. Vaughan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2787–2792.
- 24 M. Sadakane, E. Steckhan, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 219–237.
- 25 K. Nakajima, K. Eda, S. Himeno, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5212–5215.
- 26 I. V. Kozhevnikov, *Russ. Chem. Rev.* **1987**, *56*, 811–825.
- 27 T. Okuhara, C. Hu, M. Hashimoto, M. Misono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 1186–1188.
- 28 a) A. Yoshida, S. Hikichi, N. Mizuno, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 455–459; b) A. Davoodnia, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem.* **2012**, *42*, 1022–1026; c) T. Minato, K. Suzuki, K. Kamata, N. Mizuno, *Chem. Eur.-J.* **2014**, *20*, 5946–5952; d) S. Zhao, Y. Chen, Y.-F. Song, *Appl. Catal. A* **2014**, *475*, 140–146.
- 29 a) T. Kimura, K. Kamata, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6700–6703; b) T. Kimura, H. Sunaba, K. Kamata, N. Mizuno, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 13001–13008; c) K. Kamata, T. Kimura, H. Sunaba, N. Mizuno, *Catal. Today* **2014**, *226*, 160–166; d) H. Sunaba, K. Kamata, N. Mizuno, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 2333–2338.
- 30 V. W. Day, W. G. Klemperer, D. J. Maltbie, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2991–3002.
- 31 J.-Y. Kempf, M.-M. Rohmer, J.-M. Poblet, C. Bo, M. Bénard, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1136–1146.
- 32 A. Dolbecq, A. Guirauden, M. Fourmigué, K. Boubekour, P. Batail, M.-M. Rohmer, M. Bénard, C. Coulon, M. Sallé, P. Blanchard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1241–1248.
- 33 J. A. Fernández, X. López, J. M. Poblet, *J. Mol. Catal. A* **2007**, *262*, 236–242.
- 34 a) T. Ueda, T. Tatsumi, T. Eguchi, N. Nakamura, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5391–5396; b) S.

- Ganapathy, M. Fournier, J. F. Paul, L. Delevoye, M. Guelton, J. P. Amoureux, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7821–7828; c) J. Yang, M. J. Janik, D. Ma, A. Zheng, M. Zhang, M. Neurock, R. J. Davis, C. Ye, F. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18274–18280.
- 35 a) M. Misono, *Chem. Commun.* **2001**, 1141–1152; b) E. J. L. Lana, K. A. Da S. Rocha, I. V. Kozhevnikov, E. V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A* **2006**, *259*, 99–102; c) N. Azizi, L. Torkiyani, M. R. Saidi, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2079–2082; d) V. R. Kartashov, K. V. Malkova, A. V. Arkhipova, T. N. Sokolova, *Russ. J. Org. Chem.* **2006**, *42*, 966–968; e) E. J. L. Lana, K. A. Da S. Rocha, I. V. Kozhevnikov, E. V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A* **2006**, *243*, 258–263.
- 36 a) A. Tézé, G. Hervé, *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 85–96; b) S. Itagaki, K. Kamata, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 1725–1728; c) C. M. Tourné, G. F. Tourné, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 1124–1136; d) A. Tézé, G. Hervé, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, *39*, 999–1002; e) N. Haraguchi, Y. Okaue, T. Isobe, Y. Matsuda, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1015–1020; f) N. H. Nsouli, B. S. Bassil, M. H. Dickman, U. Kortz, B. Keita, L. Nadjo, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3858–3860; g) R. Contant, *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 568–573; h) S. Aoki, T. Kurashina, Y. Kasahara, T. Nishijima, K. Nomiya, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1243–1253; i) E. Radkov, R. H. Beer, *Polyhedron* **1995**, *14*, 2139–2143; j) J. Fuchs, A. Thiele, R. Palm, *Z. Naturforsch.* **1981**, *36b*, 544–550; k) N. Honma, K. Kusakabe, T. Ozeki, *Chem. Commun.* **2002**, 2896–2897; l) A. Tézé, M. Michelon, G. Hervé, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 505–509; m) R. I. Maksimovskaya, G. M. Maksimov, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4725–4731; n) L. C. W. Baker, V. S. Baker, K. Eriks, M. T. Pope, M. Shibata, O. W. Rollins, J. H. Fang, L. L. Koh, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2329–2331; o) H. T. Evans. Jr. in *Perspectives in Structural Chemistry*, Vol. 4, eds. J. D. Dunitz and J. A. Ibers, Wiley, New York, 1971, pp. 1–59; p) O. W. Rollins, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1971**, *33*, 75–80; q) F. Zonnevjlle, Thèse d'Etat 1976 U. S. T. L. Montpellier; r) C. Brevard, R. Schimpf, G. Tourné, C. M. Tourné, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7059–7063; s) J. Bas-Serra, I. Todorut, N. Casañ-Pastor, J. Server-Carrió, L. C. W. Baker, R. Acerete, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1995**, *25*, 869–882; t) I. A. Weinstock, J. J. Cowan, E. M. G. Barbuzzi, H. Zeng, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4608–4617; u) P. Souchay, M. Leray, G. Hervé, *C. R. Acad. Sci. Ser. C* **1970**, *271*, 1337–1340; v) R. Contant, J. Fruchart, G. Hervé, *C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci. Paris C* **1974**, *278*, 199–202; w) T. Osakai, S. Himeno, A. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 1313–1317; x) L. A. Combs-Walker, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4016–4026; y) K. Maeda, S. Himeno, A. Saito, T. Hori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 1693–1698.
- 37 a) J. Canny, A. Tézé, R. Thouvenot, G. Hervé, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2114–2119; b) H. Hartl, V. Hubert, *Acta Cryst.* **1996**, *C52*, 757–759; c) K. Kamata, K. Yonehara, Y. Sumida, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, *Science* **2003**, *300*, 964–966; d) N. Mizuno, S. Uchida, K. Kamata, R. Ishimoto, S. Nojima, K. Yonehara, Y. Sumida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9972–9976; e) S. Reinoso, L. F. Piedra-Garza, M. H. Dickman, A. Praetorius, M. Biesemans, R. Willem, U. Kortz,

- Dalton Trans.* **2010**, *39*, 248–255; f) W. H. Knoth, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1865–1867.
- 38 a) G. Hervé, A. Tézé, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2115–2117; b) V. Hubert, H. Hartl, *Z. Naturforsch. Teil B* **1996**, *51*, 969–974; c) N. Laronze, J. Marrot, G. Hervé, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5857–5862; d) F. Robert, A. Tézé, *Acta Cryst.* **1981**, *B37*, 318–322; e) T. Minato, K. Suzuki, K. Kamata, N. Mizuno, *Chem. Eur.-J.* **2014**, *20*, 5946–5952; f) X. Cao, H. Naruke, T. Yamase, *Acta Cryst.* **2003**, *E59*, i116–i118; g) L.-H. Bi, U. Kortz, S. Nellutla, A. C. Stowe, J. van Tol, N. S. Dalal, B. Keita, L. Nadjo, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 896–903; h) R. Massart, R. Contant, J.-M. Fruchart, J.-P. Ciabrini, M. Fournier, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2916–2921; i) P. J. Domaille *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 96–104; j) J. He, Y. Chen, X. Wang, X. Fang, J. Liu, *J. Mol. Struct.* **2002**, *641*, 159–164; k) W. H. Knoth, P. J. Domaille, R. D. Farlee, *Organometallics* **1985**, *4*, 62–68; l) P. J. Domaille, G. Watunya, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1239–1242; m) L.-H. Bi, R.-D. Huang, J. Peng, E.-B. Wang, Y.-H. Wang, C.-W. Hu, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 121–129; n) F. Hussain, L.-H. Bi, U. Rauwald, M. Reicke, U. Kortz, *Polyhedron* **2005**, *24*, 847–852; o) R. Contant, R. Thouvenot, Y. Dromzée, A. Proust, P. Gouzerh, *J. Clust. Sci.* **2006**, *17*, 317–331; p) M. Bösing, I. Loose, H. Pohlmann, B. Krebs, *Chem. Eur.-J.* **1997**, *3*, 1232–1237; q) B. Botar, T. Yamase, E. Ishikawa, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 579–584; r) Q. Lunyu, B. Lihua, C. Yaguang, P. Jun, Y. Ming, *Chem. J. Chin. Univ.* **1992**, *13*, 1494–1497; s) B. Lihua, P. Jun, C. Yaguang, L. Jingfu, Q. Lunyu, *Polyhedron* **1994**, *13*, 2421–2424; t) J. Liu, X. Zhan, Y. Chen, G. Li, J. Wang, *Transition Met. Chem.* **1995**, *20*, 327–329; u) H. D'Amour, R. Allmann, *Naturwissenschaften* **1974**, *61*, 31; v) R. Strandberg, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1974**, *28*, 217–225; w) B. Hedman, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1978**, *32*, 439–446; x) C. Marchal-Roch, E. Ayrault, L. Lisnard, J. Marrot, F.-X. Liu, F. Sécheresse, *J. Cluster Sci.* **2006**, *17*, 283–290; y) G. Johansson, L. Pettersson, N. Ingri, *Acta Chem. Scand.* **1978**, *A32*, 681–688; z) Q. He, E. Wang, W. You, C. Hu, *J. Mol. Struct.* **1999**, *508*, 217–221.
- 39 M. Nyman, A. J. Celestian, J. B. Parise, G. P. Holland, T. M. Alam, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1043–1052.
- 40 D. G. Musaev, K. Morokuma, Y. V. Geletii, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7702–7708.
- 41 a) A. Sartorel, M. Carraro, A. Bagnò, G. Scorrano, M. Bonchio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3255–3258; b) A. Sartorel, M. Carraro, A. Bagnò, G. Scorrano, M. Bonchio, *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, *21*, 596–602.
- 42 a) K. Kamata, M. Kotani, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, *Chem. Eur.-J.* **2007**, *13*, 639–648; b) K. Kamata, Y. Nakagawa, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *J. Catal.* **2004**, *224*, 224–228; c) R. Ishimoto, K. Kamata, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8900–8904.
- 43 Y. Kikukawa, K. Suzuki, M. Sugawa, T. Hirano, K. Kamata, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3686–3690.

- 44 H. Weiner, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9831–9842.
- 45 X. López, C. Bo, J. M. Poblet, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12574–12582.
- 46a) J. Canny, R. Touvenot, A. Tézé, G. Hervé, M. Leparulo-Loftus, M. T. Pope, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 976–981; b) X.-Y. Zhang, C. J. O'connor, G. B. Jameson, M. T. Pope, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 30–34; c) K. Wassermann, H.-J. Lunk, R. Palm, J. Fuchs, N. Steinfeldt, R. Stösser, M. T. Pope, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3273–3279; d) B. Botar, P. Kögerler, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5398–5403; e) Y. Kikukawa, S. Yamaguchi, Y. Nakagawa, K. Uehara, S. Uchida, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15872–15878.
- 47 a) Y. Nakagawa, K. Kamata, M. Kotani, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5136–5141; b) K. Kamata, K. Yonehara, Y. Nakagawa, K. Uehara, N. Mizuno, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 478–483; c) K. Kamata, T. Yamaura, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7275–7278; d) T. Yamaura, K. Kamata, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Catal. Today* **2013**, *203*, 76–80; e) K. Kamata, K. Sugahara, K. Yonehara, R. Ishimoto, N. Mizuno, *Chem. Eur.-J.* **2011**, *17*, 7549–7559.
- 48 K. Kamata, T. Kimura, N. Mizuno, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 702–703.
- 49 T. Hirano, K. Uehara, K. Kamata, N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6425–6433.
- 50 H. Lv, Y. V. Geletii, C. Zhao, J. W. Vickers, G. Zhu, Z. Luo, J. Song, T. Lian, D. G. Musaev, C. L. Hill, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7572–7589.
- 51 R. Neumann, A. M. Khenkin, *Chem. Commun.* **2006**, 2529–2538.
- 52 T. Hirano, K. Uehara, S. Uchida, M. Hibino, K. Kamata, N. Mizuno, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2662–2670.
- 53 a) C. Venturello, R. D'aloisio, J. C. J. Bart, M. Ricci, *J. Mol. Catal.* **1985**, *32*, 107–110; b) L. Salles, C. Aubry, R. Thouvenot, F. Robert, C. Dorémieux-Morin, G. Chottard, H. Ledon, Y. Jeannin, J.-M. Brégeault, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 871–878; c) J.-Y. Piquemal, L. Salles, C. Bois, F. Robert, J.-M. Brégeault, *C. R. Acad. Sci. Paris Série II* **1994**, 1481–1484; d) L. Salles, F. Robert, V. Semmer, Y. Jeannin, J.-M. Brégeault, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1996**, *133*, 319–328; e) J.-Y. Piquemal, C. Bois, J.-M. Brégeault, *Chem. Commun.* **1997**, 473–474; f) J.-Y. Piquemal, L. Salles, G. Chottard, P. Herson, C. Ahcine, J.-M. Brégeault, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 939–947.
- 54 a) K. Kamata, T. Hirano, S. Kuzuya, N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6997–7004; b) K. Kamata, T. Hirano, N. Mizuno, *Chem. Commun.* **2009**, 3958–3960; c) K. Kamata, R. Ishimoto, T. Hirano, S. Kuzuya, K. Uehara, N. Mizuno, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2471–2478; d) K. Kamata, T. Hirano, R. Ishimoto, N. Mizuno, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5509–5518.
- 55 a) R. Ishimoto, K. Kamata, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4662–4665; b) R. Ishimoto, K. Kamata, N. Mizuno, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 1943–1950.

第 2 章

二原子欠損 γ -Keggin 型シリコタングステートの 可逆的プロトン化・脱プロトン化挙動

2-1. 緒言

有機溶媒に可溶性二原子欠損 γ -Keggin 型シリコタングステート $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ ($\text{H}_4\text{SiW}_{10}$) のテトラブチルアンモニウム (TBA) 塩 $\text{TBA}_4\cdot\text{H}_4\text{SiW}_{10}$ は、過酸化水素を酸化剤とした酸化反応に高い触媒活性を示すことが報告されている。¹ $\text{H}_4\text{SiW}_{10}$ のプロトン化状態についてこれまでに様々な議論が行われている。² $\text{H}_4\text{SiW}_{10}$ では欠損部酸素原子が 2 プロトン化されて aqua 配位子を形成しており、脱プロトン化することで欠損部に OH 基を有する 2 プロトン和体 $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{OH})_2]^{6-}$ が生成すると考えられている。しかし、 $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{OH})_2]^{6-}$ は実験的に単離・構造解析されておらず、詳細なプロトン化・脱プロトン化挙動および生成する各溶存種のプロトン化位置は明らかになっていない。

本章では、欠損型 POM の酸・塩基的性質を明らかにし塩基触媒への適用を行うための基礎的知見として、二原子欠損 γ -Keggin 型シリコタングステートにおける詳細なプロトン化状態の検討を行った。NMR や電位差滴定により可逆的プロトン化・脱プロトン化挙動を明らかにした (Figure 2-1)。また、プロトン化状態を制御することでアニオン電荷を増大させた $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{OH})_2]^{6-}$ ($\text{H}_2\text{SiW}_{10}$) の TBA 塩 $\text{TBA}_6\cdot\text{H}_2\text{SiW}_{10}$ を単離し、構造解析より欠損部酸素原子はプロトン化されず、架橋酸素原子が 1 プロトン化され $\mu\text{-OH}$ 基を形成していることを明らかにした。

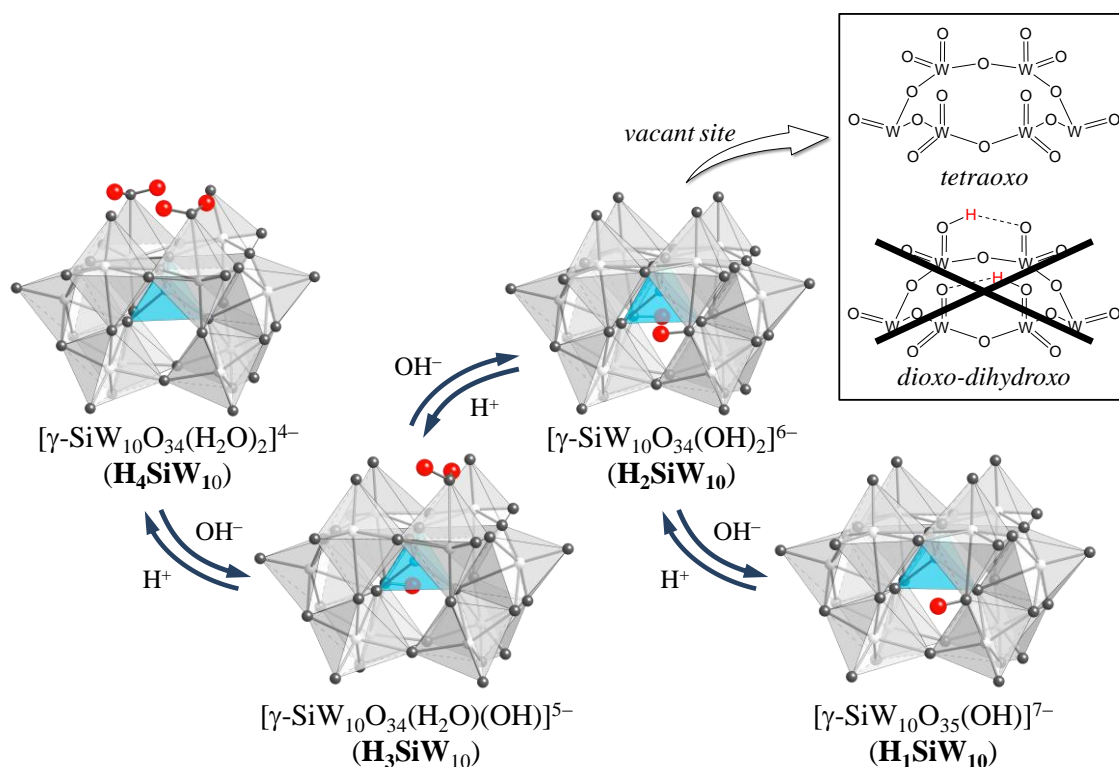


Figure 2-1. 二原子欠損 γ -Keggin 型シリコタングステートの可逆的プロトン化・脱プロトン化挙動。

2-2. 実験項

2-2-1. 試薬

アセトニトリル, ジメチルスルホキシド (DMSO), ジエチルエーテル, メタケイ酸ナトリウム九水和物 ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 30% 過酸化水素水は関東化学から購入した. タングステン酸ナトリウム二水和物 ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) は日本無機化学工業から購入した. 臭化テトラブチルアンモニウム (TBABr), 塩化テトラメチルアンモニウム (TMACl) は東京化成から購入した. 水酸化テトラブチルアンモニウム三十水和物 (TBAOH \cdot 30H $_2$ O) は Aldrich から購入した. 重溶媒 (D_2O , CDCl_3 , $\text{DMSO-}d_6$) は ACROS から購入した. シクロオクテンは東京化成から購入した. アセトニトリル, シクロオクテンは既報に従い精製した後に使用した.³

2-2-2. 分析

IR スペクトル

IR は JASCO 製 FT/IR-460 を用いて KBr 錠剤法により測定した. 分解能 2 cm^{-1} , 積算回数 64 回とした.

元素分析

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

NMR

NMR スペクトルは JEOL 製 JEOL JNM-EX-270 を用いて測定した. ^1H 及び ^{13}C NMR は TMS (溶媒: CDCl_3) を内標準として, 5 mm 管を用いて測定した. ^{29}Si NMR は TMS (溶媒: CDCl_3) を内標準として, 10 mm 管を用いて測定した. ^{183}W NMR は 2 M Na_2WO_4 (溶媒: D_2O) を外標準として, 10 mm 管を用いて測定した. 測定条件は, ^1H NMR: 共鳴周波数 (270.0 MHz), パルス幅 (5.3 μs), 取り込み時間 (6.066 s), 待ち時間 (0.934 s), 観測幅 (5401.8 Hz), ポイント数 (32768); ^{13}C NMR: 共鳴周波数 (67.80 MHz), パルス幅 (5.7 μs), 取り込み時間 (1.790 s), 待ち時間 (1.210 s), 観測幅 (18306.6 Hz), ポイント数 (32768); ^{29}Si NMR: 共鳴周波数 (53.45 MHz), パルス幅 (13.5 μs), 取り込み時間 (1.024 s), 待ち時間 (1.000 s), 観測幅 (16000.0 Hz), ポイント数 (16384); ^{183}W NMR: 共鳴周波数 (11.20 MHz), パルス幅 (15.0 μs), 取り込み時間 (0.511 s), 待ち時間 (0.200 s), 観測幅 (16025.6 Hz), ポイント数 (8192)とした. いずれの測定も 6 時間以内に完了した.

CSI-MS スペクトル

CSI-MS スペクトルは JEOL 製 JMS-T100CS を用いて測定した. 試料導入流量 (0.05 mL min^{-1}), スプレー温度 (263 K) とし, 溶媒にはアセトンを用いた.

単結晶 X 線構造解析

X 線源としてグラファイトで単色化した Mo K α 線 ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) を用い、検出器は Rigaku AFC-10 Saturn 724 CCD detector を使用した。TBA₆·H₂SiW₁₀ の回折データは CrystalClear⁴を用いて 153 K で収集した。指数付け、規格化、吸収補正、ローレンツ補正、偏光補正などのデータ処理は HKL2000⁵で行った。構造解析はソフトウェアに CrystalStructure⁶ 及び Win-GX⁷を用い、SHELXS-97 (direct methods) 及び SHELXH-97 (Fourier and least squares refinement)⁸を用いて行った。タングステン、ケイ素、酸素原子は異方性温度因子を、炭素、窒素原子は等方性温度因子を用いて精密化を行った。溶媒分子は SQUEEZE プログラムを用いて除去した後構造解析を行った。⁹

生成物分析

生成物の定性・定量は島津製 GC-2014 を用いて行った。GC には FID 検出器を用い、カラムには DB-WAX キャピラリーカラム (内径: 0.25 mm, カラム長: 30 m)。マススペクトルは島津製 GCMS-QP2010 を用いて測定した。カラムには TC-5HT キャピラリーカラムを用い、イオン化電圧は 70 eV とした。

2-2-3. 二原子欠損 γ -Keggin 型シリコタングステートの合成

二原子欠損型シリコタングステート K₈[γ -SiW₁₀O₃₆] \cdot 12H₂O は既報に従い合成した。¹⁰

[(*n*-C₄H₉)₄N]₄[γ -SiW₁₀O₃₄(H₂O)₂] (TBA₄·H₄SiW₁₀) の合成

K₈[γ -SiW₁₀O₃₆] \cdot 12H₂O (6.0 g, 2 mmol) を純水 (60 mL) に溶解させ、HNO₃を用いて pH = 2.0 に調整した。293 K で 5 分間攪拌した後、TBABr (6.46 g, 20 mmol) を加えた。生成した白色沈殿を吸引濾過 (KIRIYAMA 5C) により回収し、多量の純水 (1 L) で洗浄後、乾燥させ白色粉末を得た。

◇ 収量 (収率): 5.2 g (75%).

◇ 元素分析 calcd (%) for C₆₄H₁₄₈N₄O₃₆SiW₁₀ ([(*n*-C₄H₉)₄N]₄[γ -SiW₁₀O₃₄(H₂O)₂]): Si 0.82, W 53.81, C 22.50, H 4.37, N 1.64; found: Si 0.80, W 53.20, C 22.14, H 4.45, N 1.70.

[(*n*-C₄H₉)₄N]₆[γ -SiW₁₀O₃₄(OH)₂] (TBA₆·H₂SiW₁₀) の合成

TBA₄[γ -SiW₁₀O₃₄(H₂O)₂] (0.34 g, 0.10 mmol) をアセトニトリル (2 mL) に溶解させ、273 K で TBAOH \cdot 30H₂O (162 mg, 0.20 mmol) を加えた。273 K で 2 時間攪拌した後、ジエチルエーテル (60 mL) を加えた。室温で 1 日静置した後、デカンテーションにより白色沈殿を回収した。真空乾燥することで白色粉末を得た。単結晶 X 線構造解析を行える結晶は、TBA₆·H₂SiW₁₀ (50 mg) をアセトニトリル (1 mL) に溶解させ、室温でジエチルエーテルを蒸気拡散することで得た。

◇ 収量 (収率): 0.19 g (48%).

◇ FT-IR (KBr): 990, 951, 904, 878, 746, 555, 394, 379, 360, 337, 307 cm⁻¹.

◇ positive ion MS (CSI, アセトン): *m/z* 2192 ([(TBA)₈H₂SiW₁₀O₃₆]²⁺), 4142

$[(\text{TBA})_7\text{H}_2\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]^+$.

- ◇ 元素分析 calcd (%) for $\text{C}_{96}\text{H}_{218}\text{N}_6\text{O}_{36}\text{SiW}_{10}$ ($[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_6[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{OH})_2]$): Si 0.72, W 47.15, C 29.57, H 5.64, N 2.16; found: Si 0.72, W 46.79, C 29.39, H 5.84, N 2.38.
- ◇ ^{183}W NMR (11.20 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 298 K, Na_2WO_4): $\delta = -117.3$ ($\Delta\nu_{1/2} = 5.9$ Hz), -140.0 ($\Delta\nu_{1/2} = 4.8$ Hz), -185.1 ($\Delta\nu_{1/2} = 5.3$ Hz) ppm.
- ◇ ^{29}Si NMR (53.45 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 298 K, TMS): $\delta = -85.4$ ($\Delta\nu_{1/2} = 3.2$ Hz) ppm.
- ◇ ^1H NMR (270.0 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 298 K, TMS): $\delta = 5.06$ ($\Delta\nu_{1/2} = 1.9$ Hz) ppm.
- ◇ UV-Vis (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) 268 nm ($19480 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$).

2-2-4. 反応

過酸化水素によるシクロオクテンのエポキシ化反応

触媒反応は攪拌子を入れたバイアルを用いて以下の方法で行った。触媒 (8 μmol), アセトニトリル (6 mL), シクロオクテン (5 mmol) 及び内標準物質 (ナフタレン) を加えて攪拌し, 30%過酸化水素水 (1 mmol) を加えることで反応を開始した。定期的にサンプリングし GC を用いて反応の進行を確認した。生成物は GC, GC-MS, NMR (^1H 及び ^{13}C) により定性・定量を行った。エポキシド収率は加えた過酸化水素に基づき算出した。

2-2-5. DFT 計算

Gaussian09 プログラム¹¹を用いて計算を行った。構造最適化は B3LYP 汎関数法¹²を用いて行い, 基底関数として H, O に対しては 6-31++G**, Si に対しては 6-31G**, W に対しては LanL2DZ¹³を使用した。United Atom 半径 (UAHF) のパラメータを使用した CPCM (conductor-like polarizable continuum model)¹⁴を用いて DMSO の溶媒和を考慮し最適化を行った。

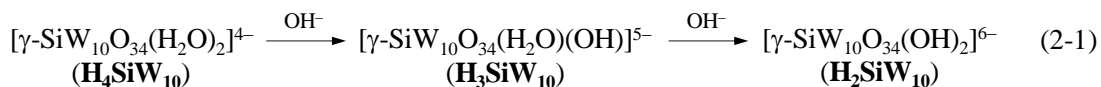
2-3. 結果と考察

2-3-1. NMR を用いた *in situ* での各溶存種の生成確認

TBAOH による $\text{TBA}_4 \cdot \text{H}_4\text{SiW}_{10}$ の電位差滴定曲線を Figure 2-2 に示す。TBAOH を加えることで電位が徐々に低下し、 $\text{TBA}_4 \cdot \text{H}_4\text{SiW}_{10}$ に対し 2 及び 3 当量で変曲点が観測された。これらの点では、それぞれ $\text{H}_2\text{SiW}_{10}$ 、 $\text{H}_1\text{SiW}_{10}$ が生成していると考えられる。そこで ^{29}Si 、 ^{183}W 及び ^1H NMR を用いて *in situ* での $\text{H}_2\text{SiW}_{10}$ 及び $\text{H}_1\text{SiW}_{10}$ の生成確認を行った (Figure 2-3 and 2-4)。 $\text{TBA}_4 \cdot \text{H}_4\text{SiW}_{10}$ に対し 2 当量の TBAOH を添加した場合、 ^{29}Si NMR では -85.4 ppm に単一のシグナルが観測された (Figure 2-3(a), entry 5 in Table 2-1)。 ^{183}W NMR では $\text{H}_4\text{SiW}_{10}$ のシグナルが消失し、3 本のシグナルが -122.9 , -156.8 , -191.7 ppm に強度比 2:2:1 で観測された (Figure 2-3(b), entry 5 in Table 2-1)。これは Bonchio らの結果とも一致している。^{2c} *in situ* で生成した $\text{H}_2\text{SiW}_{10}$ の ^{183}W NMR スペクトルは、298 K で 48 時間静置した後も変化しなかったことから、 $\text{H}_2\text{SiW}_{10}$ は安定であることが示唆された。さらに 1 当量 (合計 3 当量) の TBAOH を加えた際の ^1H NMR スペクトルでは、 5.00 ppm の $\text{H}_2\text{SiW}_{10}$ のシグナル強度が大幅に減少し、 6.43 ppm に新たなシグナルが観測された (Figure 2-4(c), entry 7 in Table 2-1)。 ^{183}W NMR においても -122.9 , -156.8 , -191.7 ppm に観測された $\text{H}_2\text{SiW}_{10}$ のシグナルはほとんど観測されず、新たに等しい強度比を持つ 5 本のシグナルが -81.3 , -129.3 , -155.1 , -157.9 , -174.1 ppm に観測された (Figure 2-4(b), entry 7 in Table 2-1)。同様に、 ^{29}Si NMR においても -86.1 ppm に新たなシグナルが観測された (Figure 2-4(a), entry 7 in Table 2-1)。これら ^{29}Si 、 ^{183}W 、 ^1H NMR の結果より C_s 対称の 1 プロトン和体の生成が示唆された。ここで、さらに 1 当量 (合計 4 当量) の TBAOH を加えても、6 時間以内には ^{29}Si 及び ^{183}W NMR スペクトルに変化はなく、 $\text{H}_1\text{SiW}_{10}$ に帰属されるシグナルのみが観測された。これら NMR の結果から、 $\text{H}_4\text{SiW}_{10}$ では 3 つのプロトンが TBAOH により脱離可能であることが示された。このことは $[\gamma\text{-HSiW}_{10}\text{O}_{36}]^{7-}$ の水溶液中での安定性と一致する。¹⁰

続いて、TBAOH 添加量が 2 当量未満における溶存状態について検討した。 $\text{TBA}_4 \cdot \text{H}_4\text{SiW}_{10}$ に対し 1 当量の TBAOH を添加した ^{29}Si NMR スペクトルでは、 $\text{H}_4\text{SiW}_{10}$ 及び $\text{H}_2\text{SiW}_{10}$ の弱いシグナルに加え、 -84.4 ppm に新たなシグナルが強く観測された (Figure 2-5(a), entry 4 in Table 2-1)。同様に ^{183}W NMR でも、 $\text{H}_4\text{SiW}_{10}$ 及び $\text{H}_2\text{SiW}_{10}$ の弱いシグナルに加え、等しい強度比で -78.0 , -98.0 , -98.9 , -131.8 , -133.3 , -146.4 , -158.2 , -160.8 , -183.0 , -197.6 ppm に 10 本のシグナルが観測された (Figure 2-5(b), entry 4 in Table 2-1)。また、 ^1H NMR スペクトルでは、ポリアニオンに対し 1 当量分に相当するシグナルが 4.74 ppm に観測された (Figure 2-5(c), entry 4 in Table 2-1)。 $\text{H}_4\text{SiW}_{10}$ では DMSO と aqua 配位子が配位子交換を起こすため、 ^1H NMR において $\text{H}_4\text{SiW}_{10}$ の aqua 配位子のシグナルは観測されない。したがって、新たに生成した種 $\text{H}_3\text{SiW}_{10}$ は 1 つの aqua 配位子と 1 つの OH 基を有していると考えられる。以上の結果より、非対称の 3 プロトン和体 $\text{H}_3\text{SiW}_{10}$ の生成が示唆された。Figure 2-6 に各 NMR より算出した TBAOH 添加量に対する $\text{H}_4\text{SiW}_{10}$ 、 $\text{H}_3\text{SiW}_{10}$ 、 $\text{H}_2\text{SiW}_{10}$ の存在比または濃度を示す。 ^{29}Si 、 ^{183}W 、 ^1H のいずれの核

種により算出した存在比または濃度の変化は類似しており、 $\text{H}_3\text{SiW}_{10}$ の増加とともに $\text{H}_4\text{SiW}_{10}$ は減少している。 $\text{H}_3\text{SiW}_{10}$ はTBAOHが1当量で最大となり、 $\text{H}_3\text{SiW}_{10}$ と $\text{H}_4\text{SiW}_{10}$ はともに2当量で完全に消失した。一方、 $\text{H}_2\text{SiW}_{10}$ は0.5当量付近から増加し始め、2当量で存在比が100%に達した。これらの結果より、逐次的な脱プロトン化反応が示唆された (Eq 2-1)。



なお、滴定曲線においてTBAOHを1当量添加した点で変曲点が観測されなかったが、これはEq 2-2及びEq 2-3の平衡定数 K_1 及び K_2 が同程度であるためと思われる。

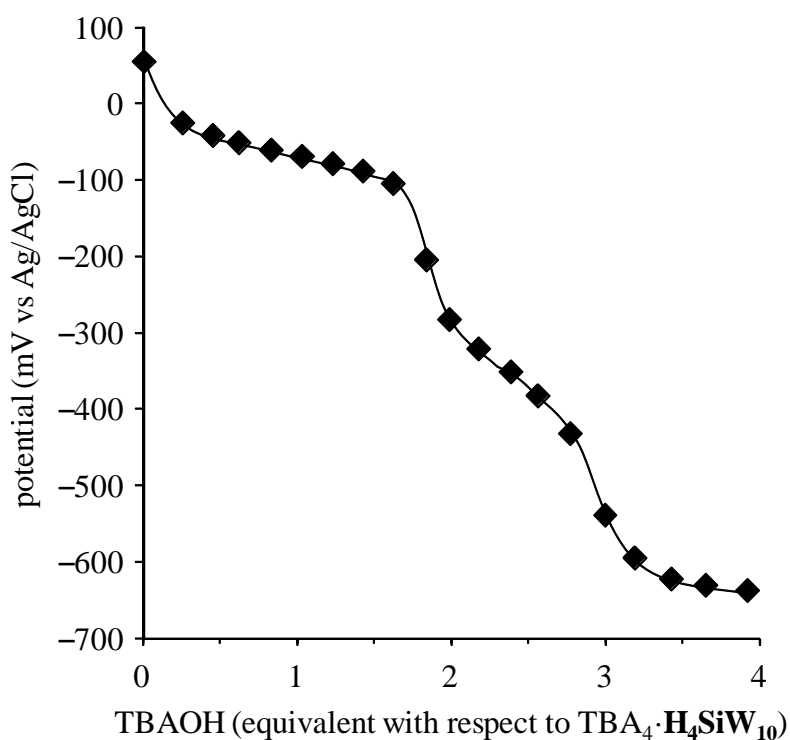
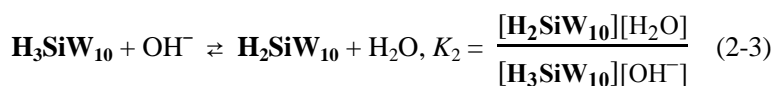
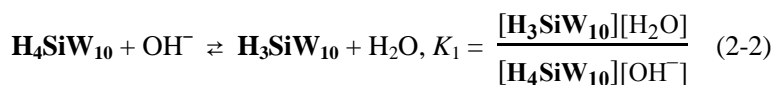


Figure 2-2. $\text{TBA}_4\cdot\text{H}_4\text{SiW}_{10}$ (0.01 M) の 1 M TBAOH 水溶液による電位差滴定曲線 (溶媒: DMSO/水 (9/1, v/v)).

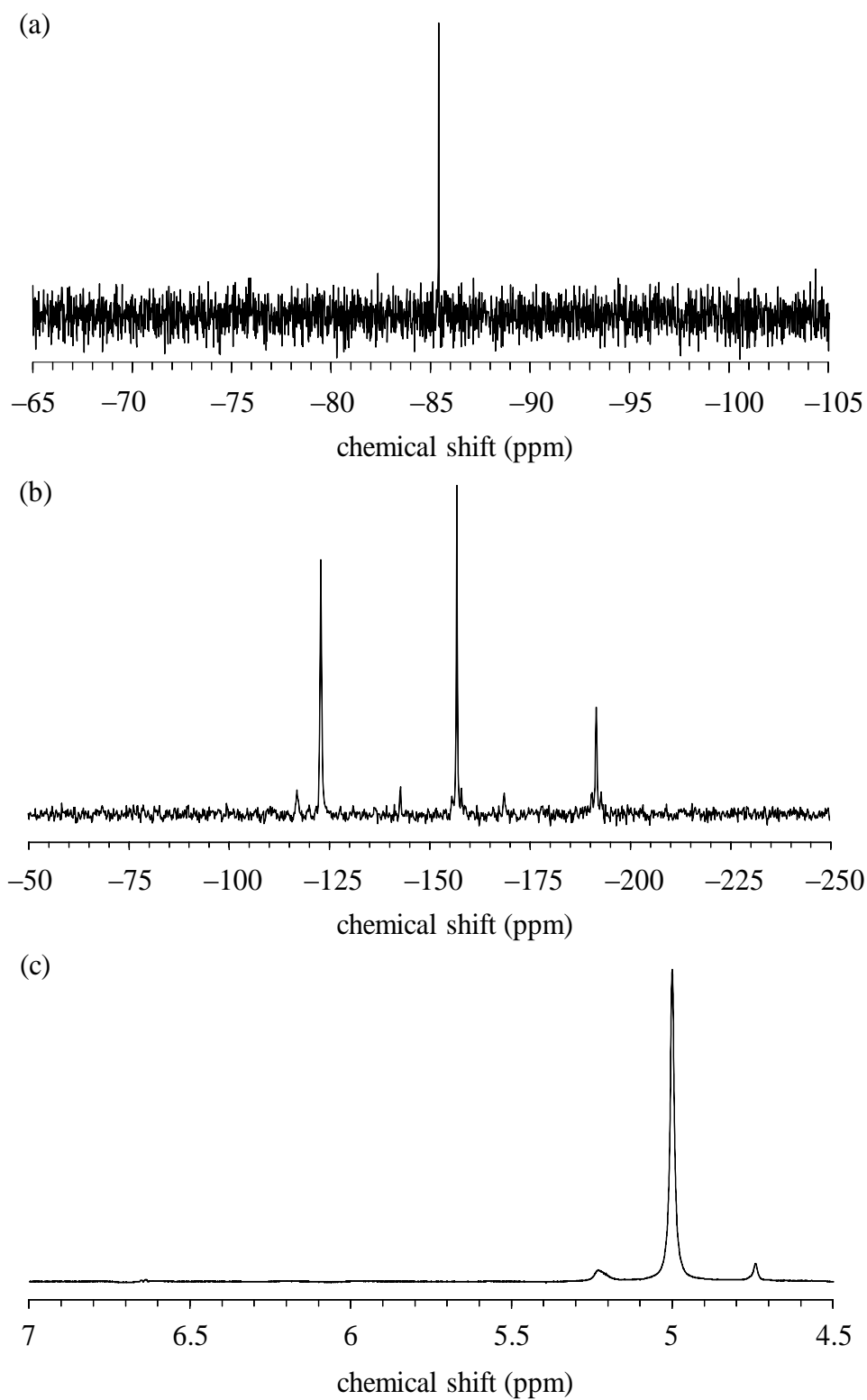


Figure 2-3. $\text{TBA}_4 \cdot \text{H}_4\text{SiW}_{10}$ (0.16 M) に2当量のTBAOHを添加した時の (a) ^{29}Si , (b) ^{183}W 及び (c) ^1H NMR スペクトル (溶媒: $\text{DMSO-}d_6$, 298 K).

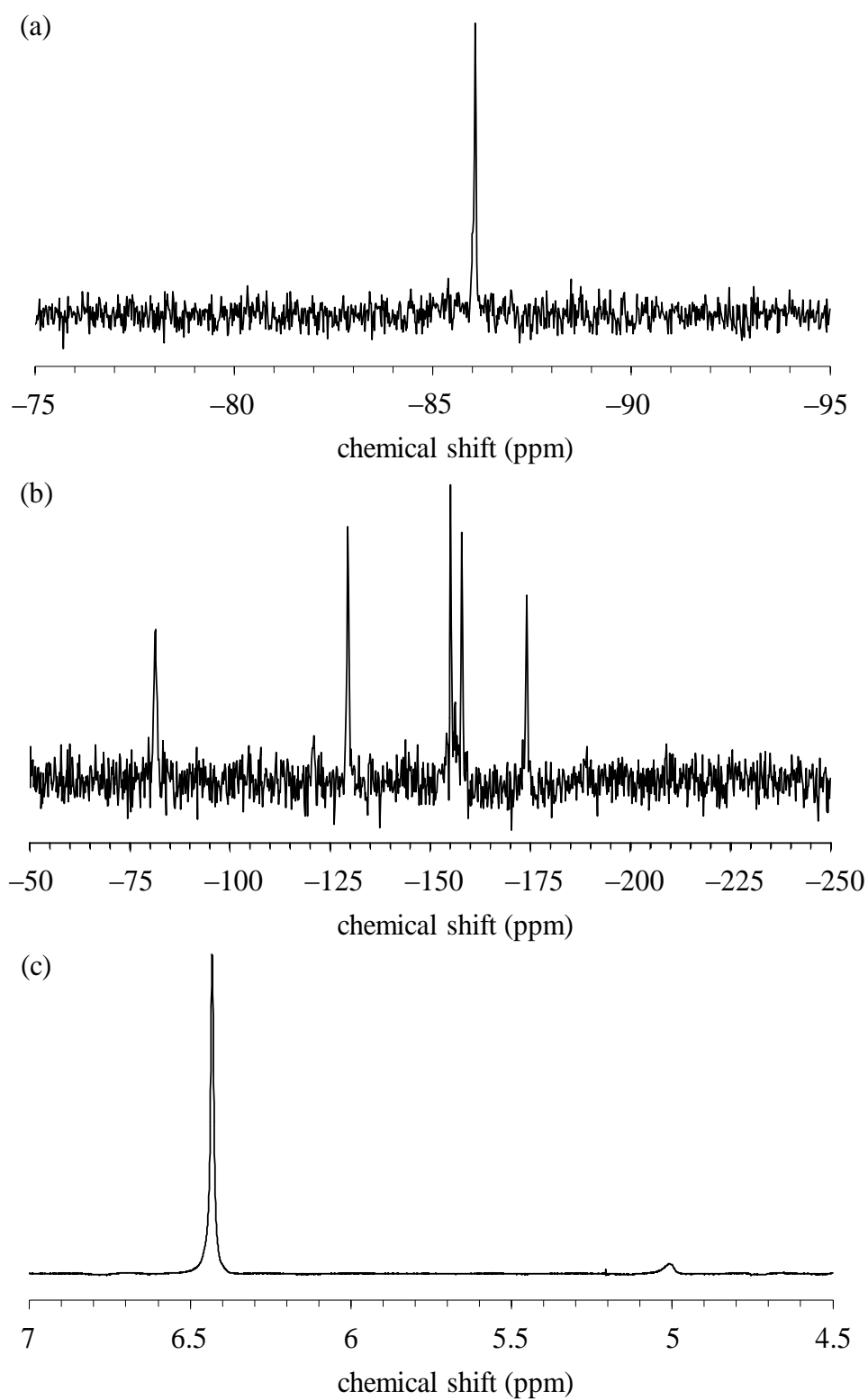


Figure 2-4. $\text{TBA}_4 \cdot \text{H}_4\text{SiW}_{10}$ (0.16 M) に3当量のTBAOHを添加した時の (a) ^{29}Si , (b) ^{183}W 及び (c) ^1H NMR スペクトル (溶媒: $\text{DMSO-}d_6$, 298 K).

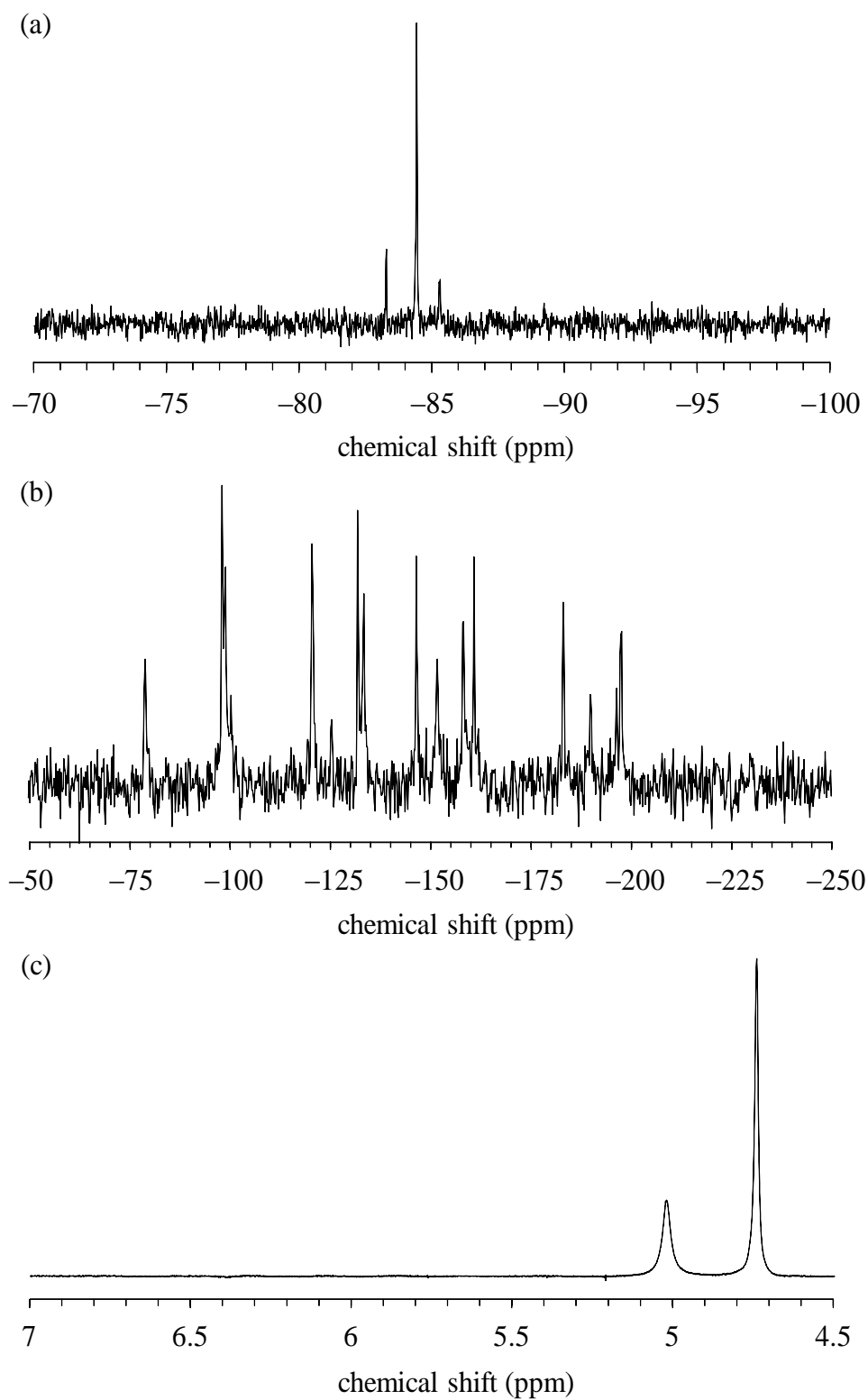


Figure 2-5. $\text{TBA}_4 \cdot \text{H}_4\text{SiW}_{10}$ (0.16 M) に1当量のTBAOHを添加した時の (a) ^{29}Si , (b) ^{183}W 及び (c) ^1H NMR スペクトル (溶媒: $\text{DMSO-}d_6$, 298 K).

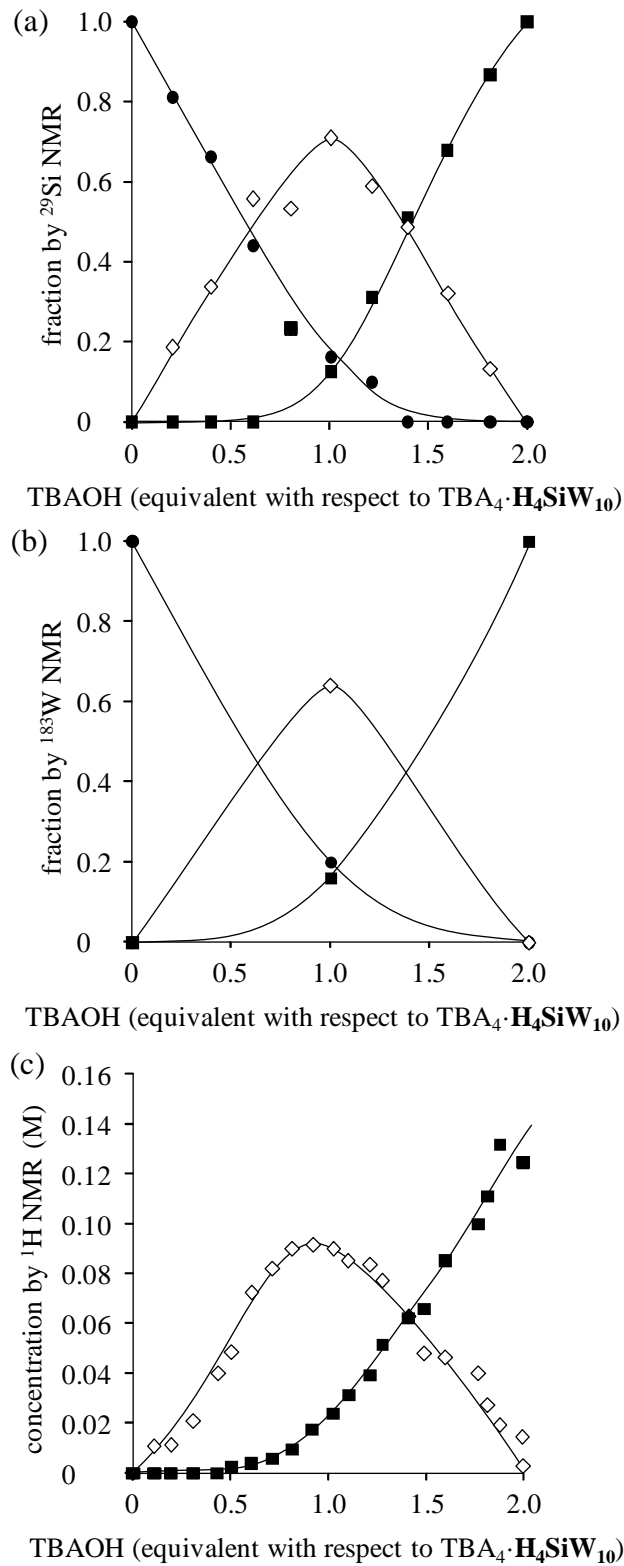


Figure 2-6. (a) ^{29}Si , (b) ^{183}W , 及び(c) ^1H NMR より算出した TBAOH 添加量に対する $\text{H}_4\text{SiW}_{10}$ (\bullet), $\text{H}_3\text{SiW}_{10}$ (\diamond), $\text{H}_2\text{SiW}_{10}$ (\blacksquare) の存在比または濃度 (溶媒: $\text{DMSO-}d_6$, 298 K, $[\text{TBA}_4 \cdot \text{H}_4\text{SiW}_{10}] = 0.16 \text{ M}$).

Table 2-1. 各溶存種の NMR ケミカルシフト^a

Entry	Compound	Chemical shift (ppm)		
		¹ H	²⁹ Si	¹⁸³ W
1	TBA ₄ ·H ₄ SiW ₁₀	–	–83.2	–95.2, –98.2, –116.8, –118.2, –194.3
2	TBA ₆ ·H ₂ SiW ₁₀	5.06	–85.4	–117.3, –140.0, –185.1
3	<i>in situ</i> formed H ₄ SiW ₁₀ (TBA ₆ ·H ₂ SiW ₁₀ + 2 equiv. HNO ₃)	–	–83.4	–98.5, –100.3, –114.0, –121.3, –184.0
4	<i>in situ</i> formed H ₃ SiW ₁₀ (TBA ₄ ·H ₄ SiW ₁₀ + 1 equiv. TBAOH)	4.74	–84.4	–78.0, –98.0, –98.9, –131.8, –133.3, –146.4, –158.2, –160.8, –183.0, –197.6
5	<i>in situ</i> formed H ₂ SiW ₁₀ (TBA ₄ ·H ₄ SiW ₁₀ + 2 equiv. TBAOH)	5.00	–85.4	–122.9, –156.8, –191.7
6	<i>in situ</i> formed H ₂ SiW ₁₀ (<i>in situ</i> formed H ₁ SiW ₁₀ + 1 equiv. HNO ₃)	5.01	–85.4	–122.0, –157.7, –190.1
7	<i>in situ</i> formed H ₁ SiW ₁₀ (TBA ₄ ·H ₄ SiW ₁₀ + 3 equiv. TBAOH)	6.43	–86.1	–81.3, –129.3, –155.1, –157.9, –174.1

^a カチオン: TBA, 溶媒: DMSO-*d*₆.**2-3-2. –6 価の二原子欠損γ-Keggin 型シリコタングステートの合成とキャラクタリゼーション**

TBA₄·H₄SiW₁₀に2または3当量のTBAOHを反応させた後、ジエチルエーテルを加えることで、TBA₆·H₂SiW₁₀及びTBA₇·H₁SiW₁₀の単離を検討した。3当量のTBAOHを反応させ、ジエチルエーテルを加えることで生成した白色沈殿の¹H NMRスペクトルでは、H₂SiW₁₀及びH₁SiW₁₀に帰属されるシグナルが観測された。面積強度から算出した存在比は、H₂SiW₁₀:H₁SiW₁₀ = 40:60であり、H₁SiW₁₀のみを単離することは出来なかった。一方、TBA₆·H₂SiW₁₀の単離には成功し、TBA₆·H₂SiW₁₀のアセトニトリル溶液にジエチルエーテルを蒸気拡散することで単結晶を得た。単結晶X線構造解析より、アニオン構造は二原子欠損γ-Keggin型構造であることが明らかとなった (Table 2-2 and Figure 2-7)。対カチオンであるTBAカチオンがアニオンに対し6個確認されたことから、アニオン部は–6価といえる。元素分析結果はTBA:Ge:W = 6:1:10であり、構造解析結果と一致した。H₂SiW₁₀における結合距離・角度をTable 2-3に示す。H₄SiW₁₀の欠損部の末端W=O結合距離では、8つのうち2つが他より長くなっている (2.14, 2.16 Å vs 1.70–1.75 Å)。一方、H₂SiW₁₀ではいずれの末端W=O結合距離も同程度であった (1.72–1.76 Å)。W及びSiのBVS値はそれぞれ5.80–6.16, 3.81であり、H₂SiW₁₀はW⁶⁺とSi⁴⁺からなることが示唆された (Table 2-4)。O20及びO25のBVS値は1.16, 1.16であり、他の酸素原子の値 (1.55–2.10) と比較し小さかった。これらの結果より、O20及びO25は1プロトン化され、μ-OH基を形成していることが示唆された。これまでに構造解析

が行われたプロトン化した欠損型POMでは、欠損部の末端酸素原子が選択的に2プロトン化されaqua配位子を形成しており、OH基を有する欠損型POMが実験的に合成され、構造解析が行われた例はない。^{1a,15}

$\text{TBA}_6\cdot\text{H}_2\text{SiW}_{10}$ の溶存状態についてCSI-MS及びNMRを用いて検討した。アセトンに溶解させCSI-MSを測定すると、 $m/z = 2192$ 及び 4142 にそれぞれ $[(\text{TBA})_8\text{H}_2\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{2+}$ 、 $[(\text{TBA})_7\text{H}_2\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]^+$ に帰属可能なメインピークが観測された (Figure 2-8)。 $\text{TBA}_6\cdot\text{H}_2\text{SiW}_{10}$ の ^{29}Si NMRスペクトル (溶媒: $\text{DMSO}-d_6$) では、 -85.4 ppmに単一のシグナルが観測された (Figure 2-9(b))。また、 ^1H NMRスペクトルでは、 5.06 ppmにOH基のプロトンに帰属可能なシグナルが観測された (Figure 2-9(c))。 $\text{TBA}_6\cdot\text{H}_2\text{SiW}_{10}$ を $\text{DMSO}-d_6$ に溶解させ測定した ^{183}W MNRスペクトルは、*in situ*で生成させた $\text{H}_2\text{SiW}_{10}$ のスペクトルと同様、 -117.3 , -140.0 , -185.1 ppmに強度比2:2:1で3本のシグナルが観測された (Figure 2-9(a), entry 2 in Table 2-1)。この ^{183}W NMRスペクトルにおける強度比から、 $\text{TBA}_6\cdot\text{H}_2\text{SiW}_{10}$ は溶存状態で C_{2v} 対称といえ、このことは、隣接する架橋酸素原子間 (O20/O22及びO25/O27) での素早いプロトン交換を示唆している。なお、 $\text{TBA}_6\cdot\text{H}_2\text{SiW}_{10}$ の ^{183}W NMRシグナルは、*in situ*で生成させた $\text{H}_2\text{SiW}_{10}$ のシグナルより低磁場に観測されている。 $\text{TBA}_6\cdot\text{H}_2\text{SiW}_{10}$ の溶液に62当量の水 ($\text{TBA}_6\cdot\text{H}_2\text{SiW}_{10}$ と2当量の $\text{TBAOH}\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ を反応させた際に生じる水に対応する量の水) を添加すると、 -121.2 , -155.3 , -189.9 ppmに強度比2:2:1で3本のシグナルが観測され、これらケミカルシフトは*in situ*で生成させた $\text{H}_2\text{SiW}_{10}$ とほぼ一致した。そのため、溶液中に存在する水により*in situ*で生成させた $\text{H}_2\text{SiW}_{10}$ の ^{183}W NMRシグナルが高磁場シフトしたと考えられる。以上のNMR及びCSI-MSの結果より、 $\text{TBA}_6\cdot\text{H}_2\text{SiW}_{10}$ は DMSO 中で C_{2v} 対称の2プロトン和体であり、溶存状態でも固体構造を保持していることが明らかとなった。

$\text{TBA}_6\cdot\text{H}_2\text{SiW}_{10}$ と $\text{TBA}_4\cdot\text{H}_4\text{SiW}_{10}$ の酸化反応における触媒活性を比較するため、過酸化水素を用いたシクロオクテンのエポキシ化反応を行った。2時間における1,2-エポキシシクロオクタン¹の収率が $\text{TBA}_6\cdot\text{H}_2\text{SiW}_{10}$ では15%であり、 $\text{TBA}_4\cdot\text{H}_4\text{SiW}_{10}$ (>99%) と比較し大きく下回った (Eq 2-4)。そのため、本酸化反応では4プロトン化されることが重要であることが示唆された。

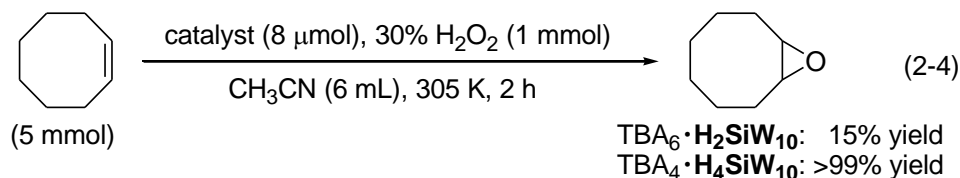


Table 2-2. TBA₆·H₂SiW₁₀ の結晶学的パラメータ

[(n-C ₄ H ₉) ₄ N] ₆ [γ-SiW ₁₀ O ₃₄ (OH) ₂]	
formula	C ₉₆ SiN ₆ O ₃₆ W ₁₀
fw	3679.61
crystal system	Orthorhombic
space group	Pbca(#61)
T, K	153
a, Å	17.68820(10)
b, Å	31.7087(2)
c, Å	47.8925(3)
V, Å ³	26861.5(3)
Z	8
gof	1.196
D _{calcd} , g cm ⁻³	1.820
R [I > 2σ(I)] ^a	0.1064 (for 31174 data)
R _w (all data) ^b	0.2765 (for all 36962data)

$$^a R = \sum \|F_o\| - |F_c| / \sum |F_o|. \quad ^b R_w = \sqrt{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w(F_o)^2}.$$

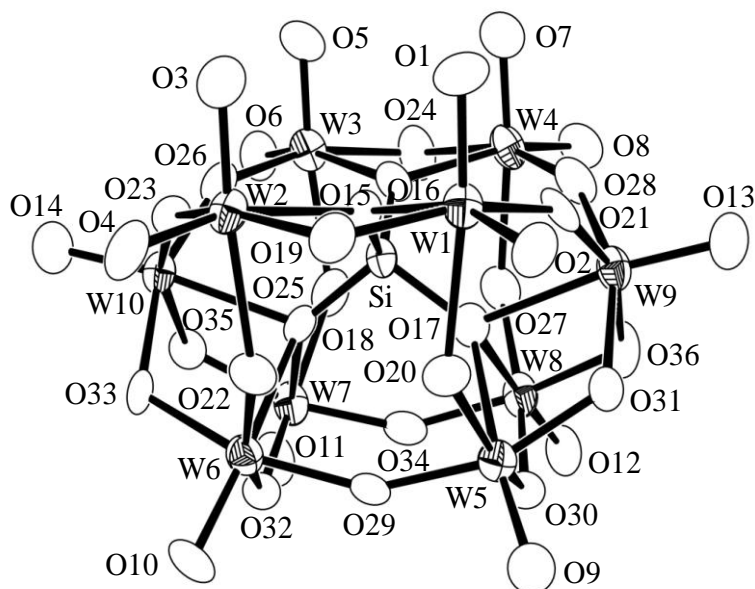


Figure 2-7. TBA₆·H₂SiW₁₀ のアニオン構造 (ORTEP 図).

Table 2-3. $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{OH})_2]^{6-}$ における結合距離 (Å) 及び結合角 (deg) の実験値及び計算値

	Experimental (TBA ₆ ·H ₂ ·Si)	Calculated H ₂ ·Si doubly-protonated at	
		O20 and O25	O1 and O5
W(1)–O(1)	1.726(15)	1.746	1.950
W(1)–O(2)	1.755(13)	1.749	1.733
W(2)–O(3)	1.716(16)	1.748	1.748
W(2)–O(4)	1.743(14)	1.748	1.752
W(3)–O(5)	1.736(15)	1.746	1.950
W(3)–O(6)	1.755(15)	1.749	1.732
W(4)–O(7)	1.746(16)	1.748	1.748
W(4)–O(8)	1.745(15)	1.748	1.752
W(5)–O(9)	1.738(17)	1.734	1.738
W(6)–O(10)	1.742(13)	1.740	1.741
W(7)–O(11)	1.722(14)	1.734	1.738
W(8)–O(12)	1.724(15)	1.740	1.741
W(9)–O(13)	1.736(15)	1.735	1.737
W(10)–O(14)	1.732(15)	1.735	1.737
W(1)–O(20)	2.308(13)	2.377	1.911
W(2)–O(22)	2.240(12)	2.277	2,276
W(3)–O(25)	2.311(15)	2.377	1.911
W(4)–O(27)	2.240(14)	2.277	2,276
W(1)–O(20)–W(5)	136.3(7)	138.38	147.77
W(2)–O(22)–W(6)	139.4(6)	144.45	140.51
W(3)–O(25)–W(7)	137.0(7)	138.38	147.77
W(4)–O(27)–W(8)	141.4(7)	144.45	140.51

Table 2-4. TBA₆·H₂SiW₁₀ における BVS 値

atom	BVS	atom	BVS	atom	BVS	atom	BVS	atom	BVS
W1	5.83	W2	5.99	W3	5.82	W4	5.86	W5	5.84
W6	5.80	W7	6.04	W8	6.05	W9	6.16	W10	5.99
Si	3.81	O1	1.68	O2	1.55	O3	1.72	O4	1.60
O5	1.63	O6	1.55	O7	1.59	O8	1.59	O9	1.62
O10	1.61	O11	1.69	O12	1.68	O13	1.63	O14	1.65
O15	1.78	O16	1.74	O17	1.88	O18	1.91	O19	1.93
O20	1.16	O21	2.10	O22	1.57	O23	2.04	O24	1.89
O25	1.16	O26	2.05	O27	1.63	O28	2.06	O29	1.99
O30	1.82	O31	2.06	O32	1.80	O33	1.89	O34	2.01
O35	1.99	O36	1.96						

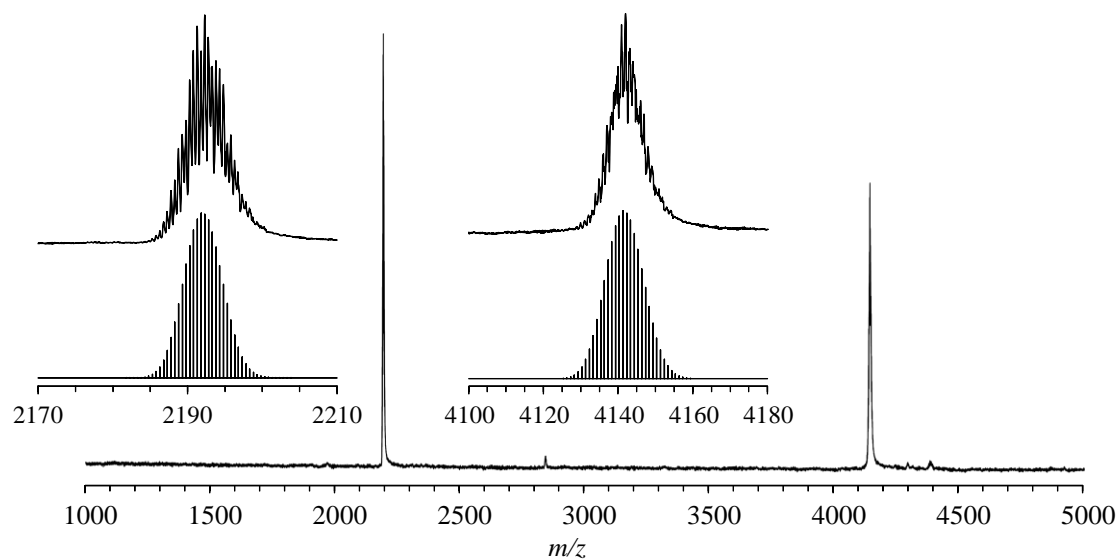


Figure 2-8. TBA₆·H₂SiW₁₀ の CSI-MS スペクトル (溶媒: アセトン). 挿入図: $m/z = 2170-2210$ と $m/z = 4100-4180$ における実測スペクトル (上部) と $[(\text{TBA})_8\text{H}_2\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{2+}$ と $[(\text{TBA})_7\text{H}_2\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]^+$ の同位体シミュレーションパターン (下部).

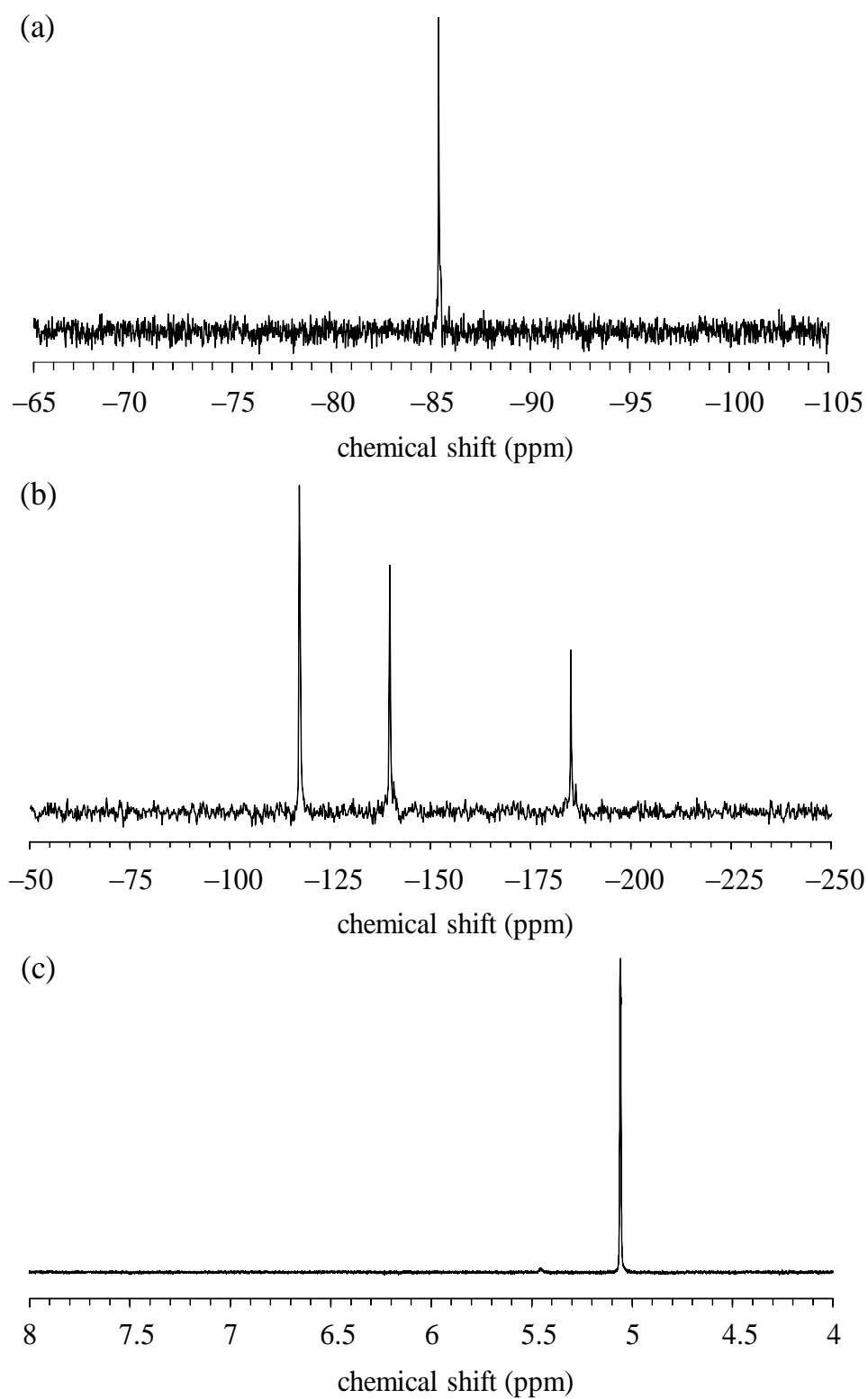


Figure 2-9. $\text{TBA}_6 \cdot \text{H}_2\text{SiW}_{10}$ の (a) ^{29}Si , (b) ^{183}W 及び (c) ^1H NMR スペクトル (溶媒: $\text{DMSO-}d_6$, 298 K).

2-3-3. プロトン化状態の異なる二原子欠損 γ -Keggin 型シリコタングステートのアニオン構造

プロトン化位置を詳細に検討するため、UAHFパラメーターとCPCM (conductor-like polarizable continuum model) 溶媒モデルを用いて溶媒 (DMSO) を考慮したDFT計算を行った。最適化した2プロトン和体 $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{OH})_2]^{6-}$ の構造をFigure 2-10に示す。2つの架橋酸素原子 (O20及びO25) でそれぞれ1プロトン化した構造 (Figure 2-10(a)) が、2つの欠損部の末端酸素原子 (O1及びO5) でプロトン化した構造 (Figure 2-10(b)) より13 kJ mol⁻¹安定であった。また、O20及びO25でそれぞれ1プロトン化した最適化構造は実験結果とよく一致した (Table 2-3)。以上の結果は、O20及びO25でのプロトン化を支持している。さらに、TBA₆·H₂SiW₁₀の動的挙動について、233–333 Kの範囲で²⁹Si NMRを用いて検討した (Figure 2-11)。重アセトニトリル中における単離したTBA₆·H₂SiW₁₀の233 Kにおける²⁹Si NMRスペクトルでは、-85.6 ppm ($\Delta v_{1/2} = 1.2$ Hz) に単一のシグナルが観測された。このシグナルは温度の上昇とともにわずかに低磁場シフトした (-85.5 ppm ($\Delta v_{1/2} = 1.2$ Hz), 293 K; -85.3 ppm ($\Delta v_{1/2} = 1.3$ Hz), 333 K)。なお、温度変化に際し新たなシグナルは観測されなかった。ここで、O20及びO25で2プロトン化した構造とO1及びO5でプロトン化した構造とのエネルギー差を13 kJ mol⁻¹とし、O1及びO5でプロトン化した構造の比率をボルツマン分布 (Eq 2-5) から計算すると、233 K及び333 Kいずれにおいても $N_i/N < 0.01$ となった。このことは²⁹Si NMRの結果と矛盾しない。

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\frac{\Delta E}{kT}}}{1 + e^{-\frac{\Delta E}{kT}}} \quad (2-5)$$

1プロトン和体 H₁SiW₁₀におけるプロトン化位置の検討も行った。プロトン化していない $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ の最適化構造を用いて計算した分子静電ポテンシャル図をFigure 2-12に示す。図中で赤色の部分ほど電位が負であり、プロトン親和性が高いことを示している。したがって、架橋酸素原子の塩基性が強く、架橋酸素原子でプロトン化しやすいことが示唆された。そこで各酸素原子でプロトン化した構造の最適化を行い、そのエネルギー値を比較した (Figure 2-13)。塩基性が強いことが示唆された架橋酸素原子 (O20) でプロトン化した構造 (H) が、他の構造 (A–G, I–K) よりも3–77 kJ mol⁻¹安定であり、O20が最適なプロトン化位置であることが示唆された。

同様に、3プロトン和体 H₃SiW₁₀についても検討した。H₂SiW₁₀の分子静電ポテンシャル図から欠損部の塩基性が強く、H₂SiW₁₀は欠損部でプロトン化しやすいことが示唆された (Figure 2-14)。2つの架橋酸素原子 (O20及びO25) と末端酸素原子 (O3) がそれぞれ1プロトン化した最適化構造 (L, Figure 2-15(a)) と架橋酸素原子 (O20) が1プロトンし末端酸素原子 (O5) が2プロトン化した最適化構造 (M, Figure 2-15(b)) では、Mの方が10 kJ mol⁻¹安定であった。したがって、H₃SiW₁₀はO20で1プロトン化しO2で2プロトン化した構造であり、H₂SiW₁₀がプロトン化することでLが生成した後、分子内でプロトン移動することでエネルギー的に安定なMを与えることが示唆された。Mの方が安定な理由としては、aqua配位子を

形成することでPOM骨格がひずみ、水素結合に関与する酸素原子間距離が短くなり、水素結合による安定化の寄与が大きくなるためと考えられる (Figure 2-15). $\text{H}_4\text{SiW}_{10}$ を脱プロトン化することで $\text{H}_3\text{SiW}_{10}$ が生成する過程では、まず末端酸素原子 (O5) で2プロトン化し末端酸素原子 (O1) で1プロトン化した構造 (N, Figure 2-15(c)) が生成すると考えられる. この構造はMと比較し 9 kJ mol^{-1} 不安定であることから、プロトン移動することでエネルギー的に安定なMを与えることが示唆された. この場合も水素結合による安定化の寄与が大きくなるためと考えられる (Figure 2-15).

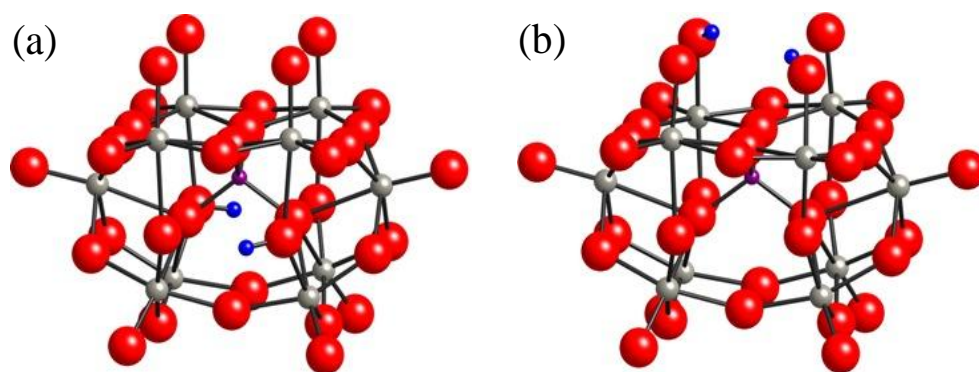


Figure 2-10. DFT 計算により求めた (a) O20 及び O25, (b) O1 及び O5 でプロトン化した $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{OH})_2]^{6-}$ の最適化構造. 灰色, 赤色, 紫色, 青色はそれぞれタングステン, 酸素, ケイ素, 水素原子を示す.

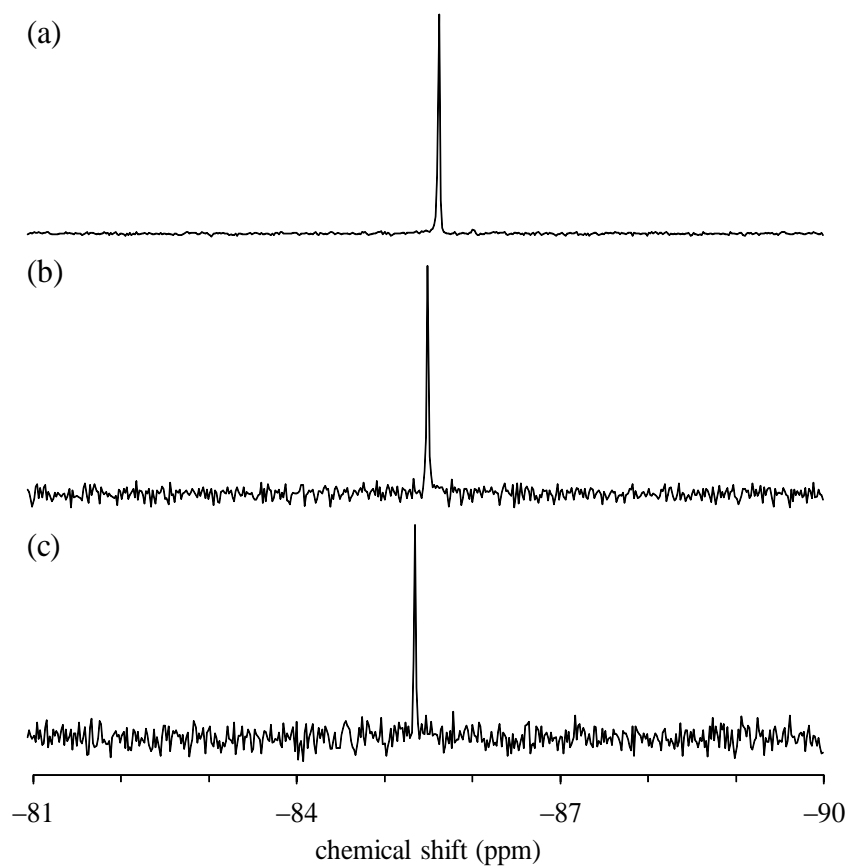


Figure 2-11. (a) 233 K, (b) 293 K, (c) 333 K における $\text{TBA}_6 \cdot \text{H}_2\text{SiW}_{10}$ の ^{29}Si NMR スペクトル (溶媒: CD_3CN).

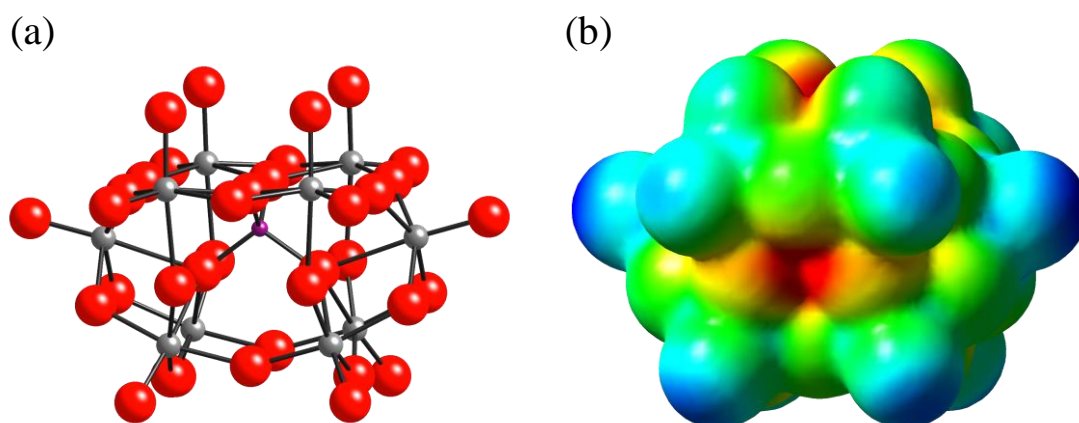


Figure 2-12. $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ の (a) 最適化構造, (b) 分子静電ポテンシャル図. 最適化構造において灰色, 赤色, 紫色はそれぞれタングステン, 酸素, ケイ素原子を示す

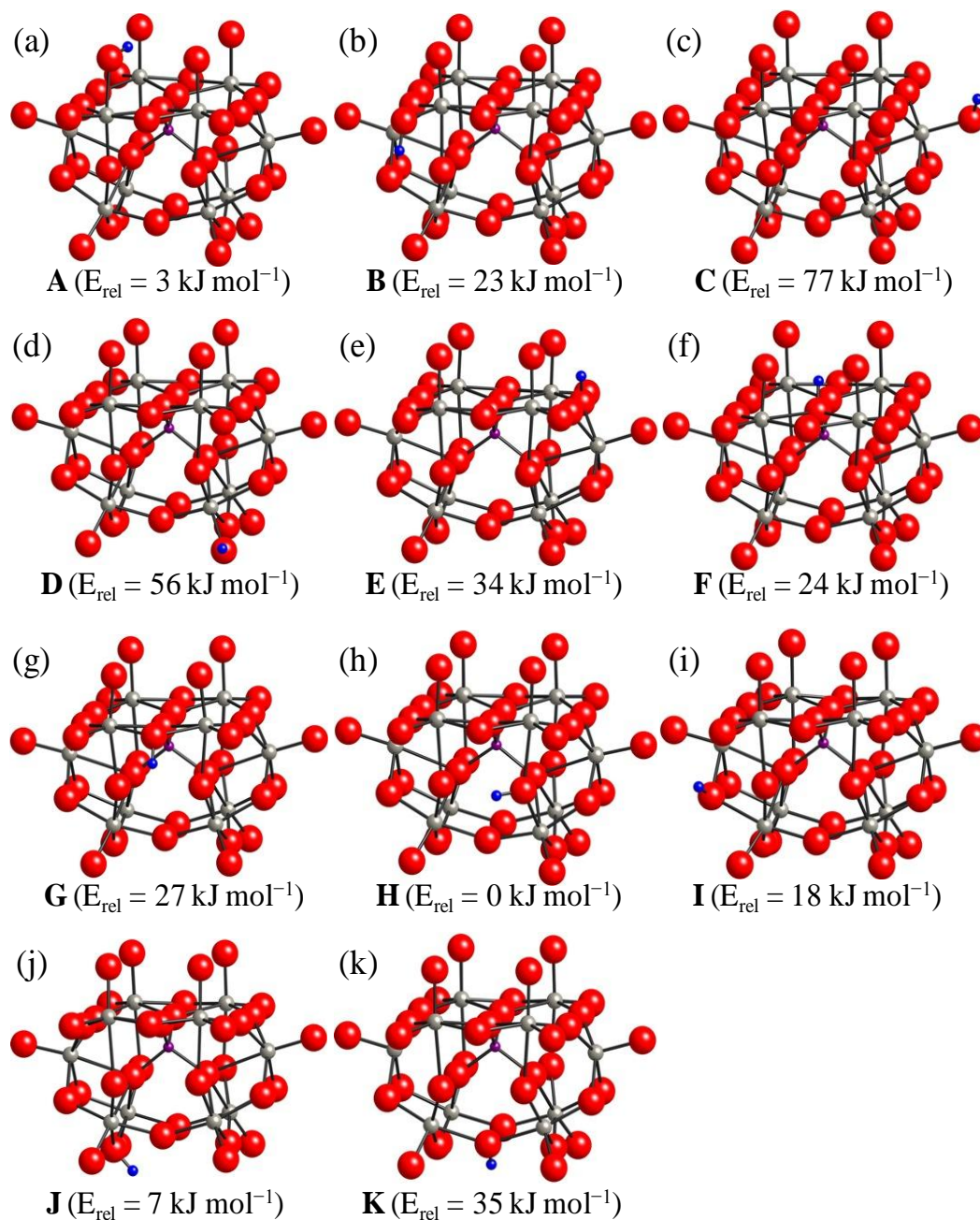


Figure 2-13. DFT 計算により求めた $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{35}(\text{OH})]^{7-}$ の最適化構造 (**A–K**) と **H** に対する相対エネルギー. 灰色, 赤色, 紫色, 青色はそれぞれタングステン, 酸素, ケイ素, 水素原子を示す.

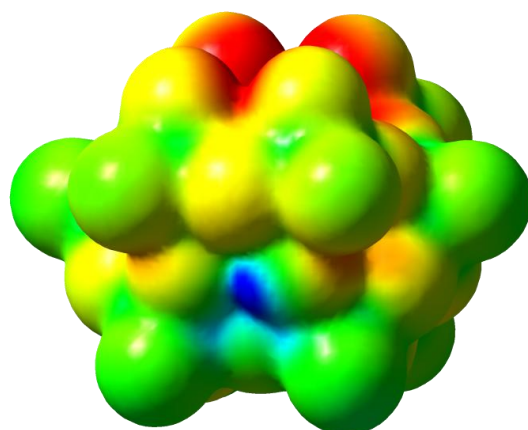


Figure 2-14. $\text{H}_2\text{SiW}_{10}$ の分子静電ポテンシャル図.

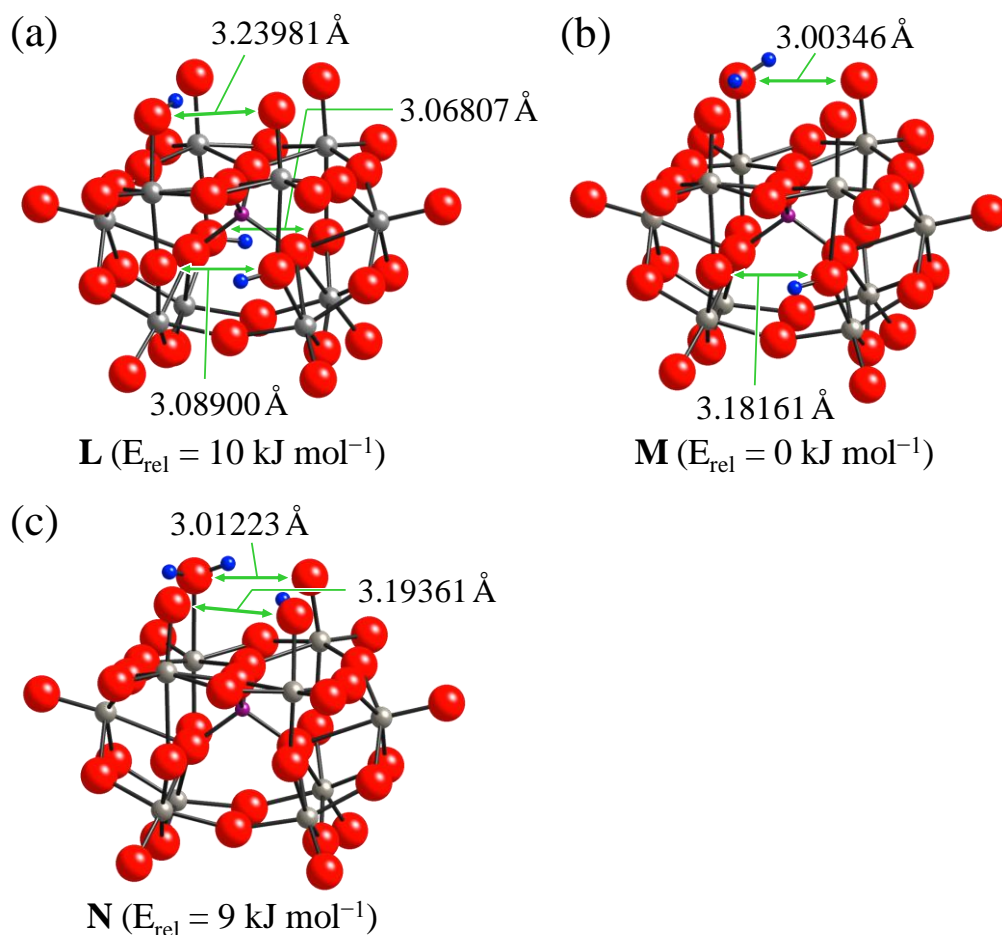


Figure 2-15. DFT 計算により求めた (a) O20, O25 及び O3 でそれぞれ 1 プロトン化, (b) O5 で 2 プロトン化し O20 で 1 プロトン化, (c) O5 で 2 プロトン化し O1 で 1 プロトン化した $[\gamma\text{-H}_3\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{5-}$ の最適化構造 (**L-N**) と **M** に対する相対エネルギー. 灰色, 赤色, 紫色, 青色はそれぞれタングステン, 酸素, ケイ素, 水素原子を示す.

2-3-4. 可逆的なプロトン化・脱プロトン化挙動

TBA₄·H₄SiW₁₀と3当量のTBAOHを反応させ*in situ*で生成させたH₁SiW₁₀の1 M HNO₃溶液による電位差滴定曲線では、1及び3当量において変曲点が観測された (Figure 2-16(a)). H₁SiW₁₀に1当量のHNO₃を添加した¹H NMRスペクトルでは、5.01 ppmにH₂SiW₁₀のシグナルが再度観測された (Figure 2-17(c), entry 6 in Table 2-1). ²⁹Si NMRでは-85.4 ppmに単一のシグナルが、¹⁸³W NMRでは-122.0, -157.7, -190.1 ppmに強度比2:2:1で3本のシグナルが観測された (Figures 2-17(a) and (b), entry 6 in Table 2-1). これらNMRの結果から、H₁SiW₁₀に1当量のHNO₃を反応させることでH₂SiW₁₀が生成することが明らかとなった。

同様に、TBA₆·H₂SiW₁₀の1 M HNO₃溶液による電位差滴定曲線では、2当量において変曲点が観測された (Figure 2-16(b)). TBA₆·H₂SiW₁₀に2当量のHNO₃を添加した¹H NMRスペクトルでは、OH基に帰属可能なシグナルは消失した (Figure 2-18(c), entry 3 in Table 2-1). ²⁹Si NMRでは-83.4 ppmに単一のシグナルが、¹⁸³W NMRでは-98.5, -100.3, -114.0, -121.3, -184.0 ppmに等しい強度比で5本のシグナルが観測された (Figures 2-18(a) and (b), entry 3 in Table 2-1). したがって、TBA₆·H₂SiW₁₀に2当量のHNO₃を反応させることでH₄SiW₁₀が生成することが確認された。また、*in situ*で生成させたH₂SiW₁₀と1当量のHNO₃を反応させることでH₃SiW₁₀が生成することは¹H NMRにより確認した。

以上のNMRの結果より、H₁SiW₁₀、H₂SiW₁₀、H₃SiW₁₀は1当量のプロトンと反応し、それぞれH₂SiW₁₀、H₃SiW₁₀、H₄SiW₁₀を生成し、且つ、これらの反応は可逆であることが明らかとなった (Figure 2-19).

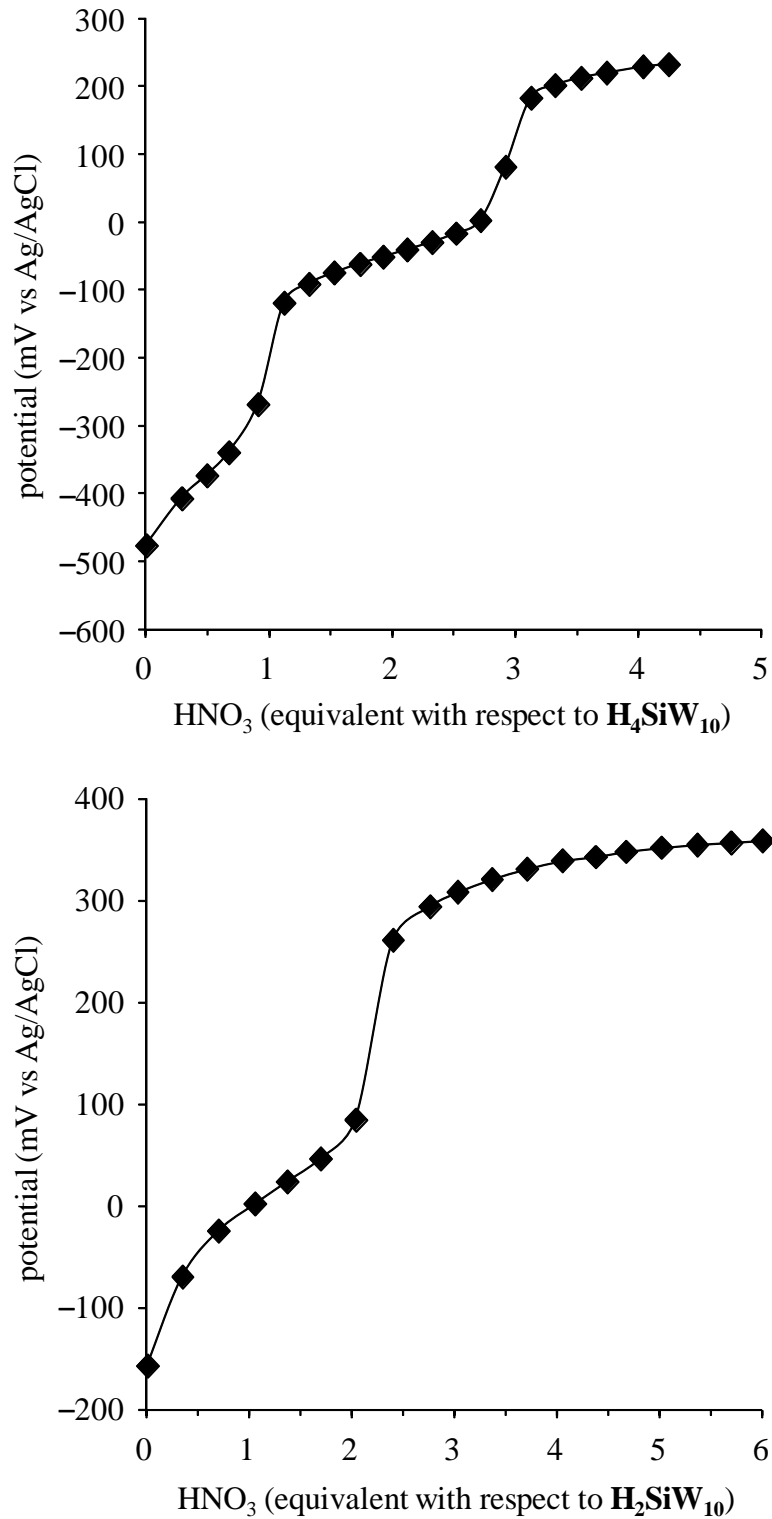


Figure 2-16. (a) TBA₆·H₄SiW₁₀ と 3 当量の TBAOH を反応させ *in situ* で生成させた H₄SiW₁₀ (0.01 M) の 1 M HNO₃ 溶液による電位差滴定曲線 (溶媒: DMSO/水 (9/1,v/v)), (b) TBA₆·H₂SiW₁₀ (0.001 M) の 1 M HNO₃ 溶液による電位差滴定曲線 (溶媒: DMF/水 (9/1,v/v)).

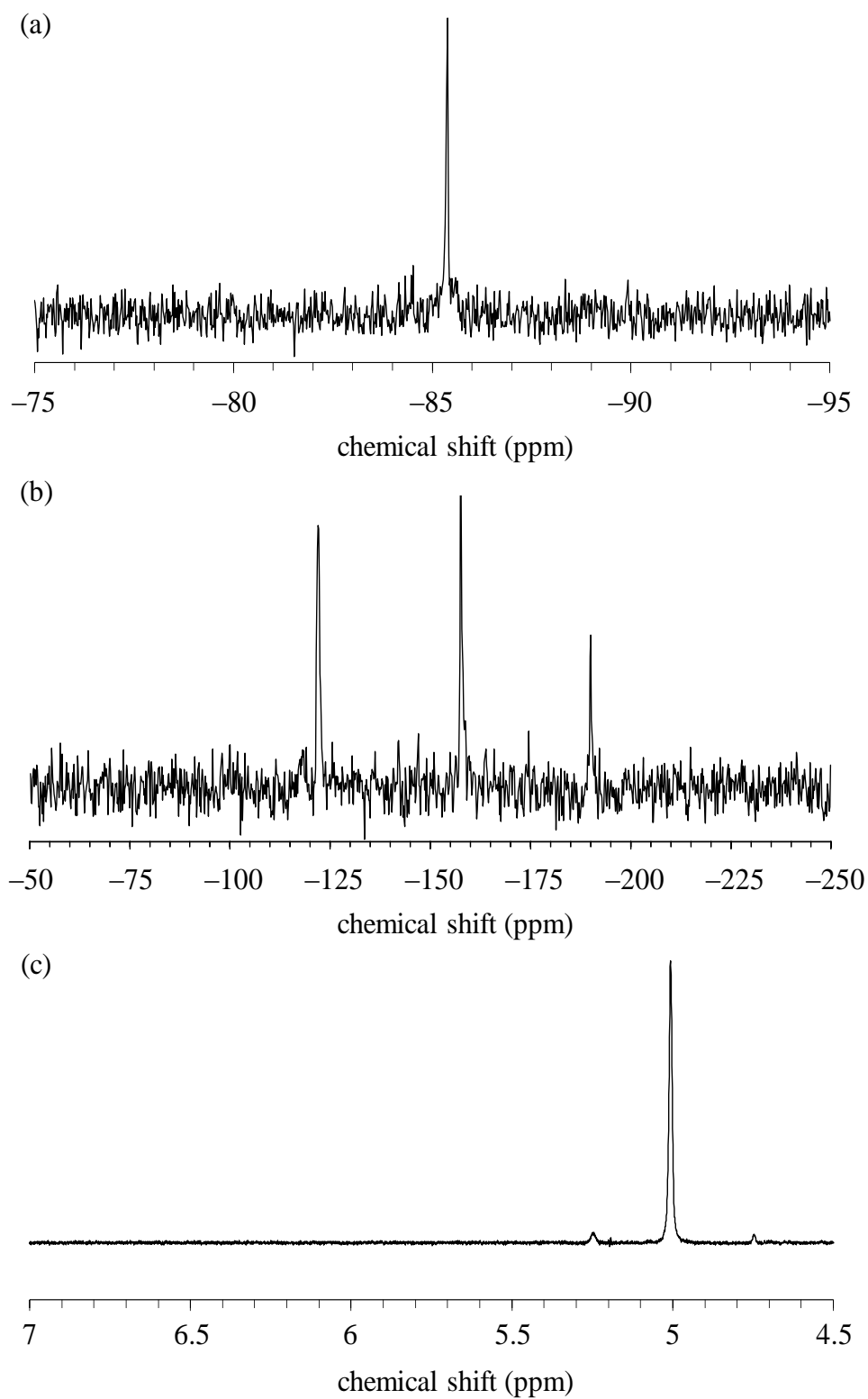


Figure 2-17. *in situ* で生成させた $\text{H}_1\text{SiW}_{10}$ (0.16 M) に 1 当量の HNO_3 を添加した時の (a) ^{29}Si , (b) ^{183}W 及び (c) ^1H NMR スペクトル (溶媒: $\text{DMSO-}d_6$, 298 K).

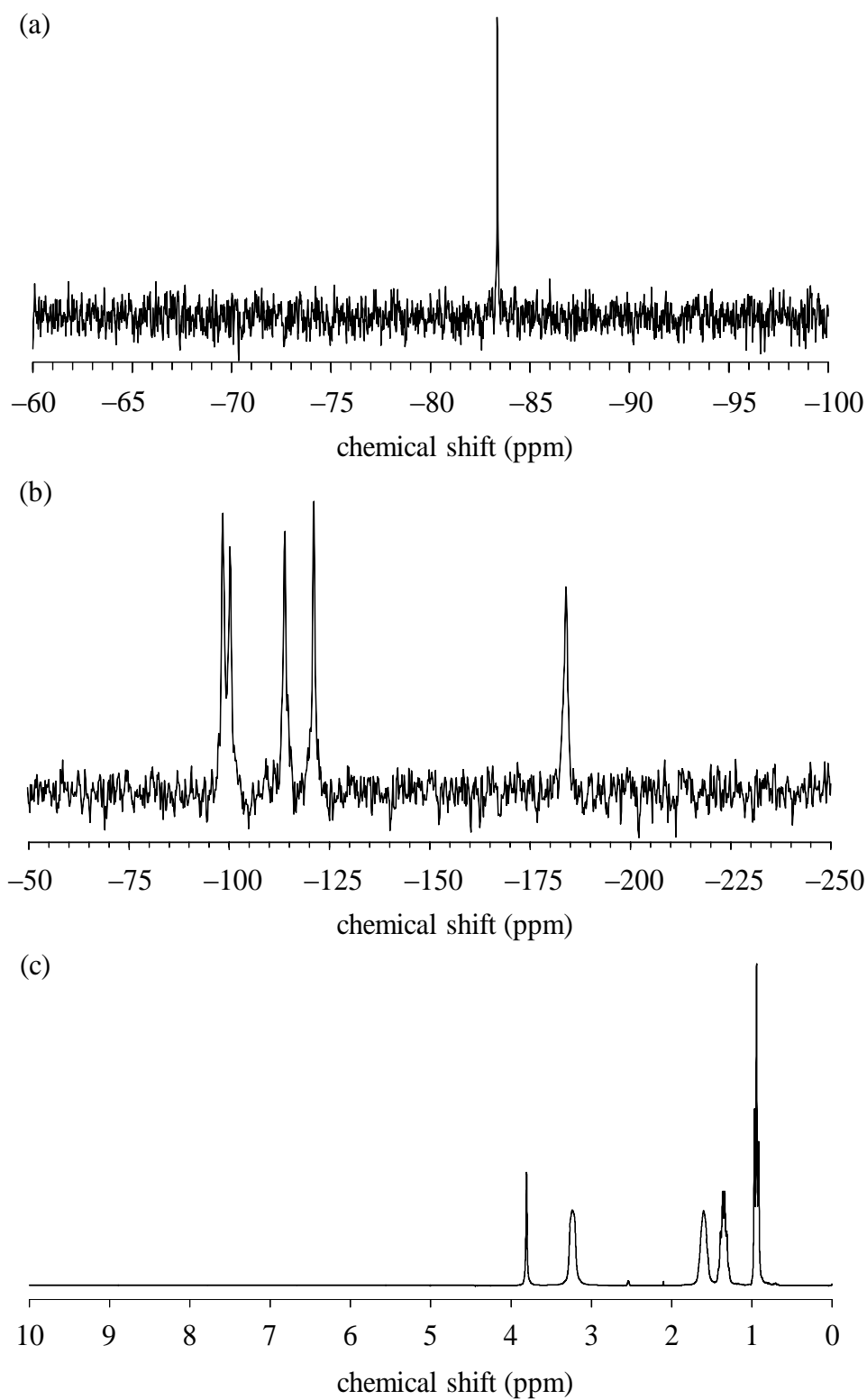


Figure 2-18. $\text{TBA}_6 \cdot \text{H}_2\text{SiW}_{10}$ (0.16 M) に2当量の HNO_3 を添加した時の (a) ^{29}Si , (b) ^{183}W 及び (c) ^1H NMR スペクトル (溶媒: $\text{DMSO}-d_6$, 298 K).

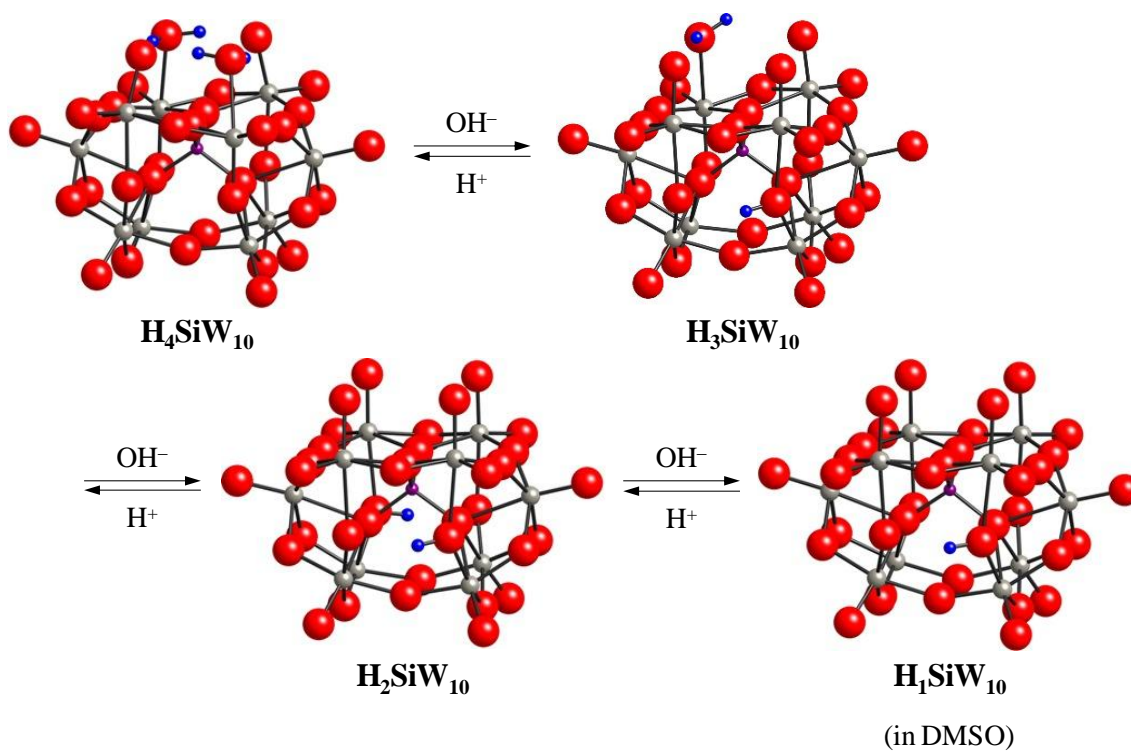


Figure 2-19. $\text{H}_4\text{SiW}_{10}$, $\text{H}_3\text{SiW}_{10}$, $\text{H}_2\text{SiW}_{10}$, $\text{H}_1\text{SiW}_{10}$ における可逆的プロトン化・脱プロトン化挙動.

2-4. 結論

電位差滴定や NMR (^1H , ^{29}Si , ^{183}W) により二原子欠損 γ -Keggin 型シリコタングステート $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ ($\text{H}_4\text{SiW}_{10}$), $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^{5-}$ ($\text{H}_3\text{SiW}_{10}$), $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{OH})_2]^{6-}$ ($\text{H}_2\text{SiW}_{10}$), $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{35}(\text{OH})]^{7-}$ ($\text{H}_1\text{SiW}_{10}$) におけるプロトン化・脱プロトン化挙動の検討を行った。TBA $_4$ · $\text{H}_4\text{SiW}_{10}$ と 1, 2, 3 当量の TBAOH を反応させることで、それぞれ C_1 対称の $\text{H}_3\text{SiW}_{10}$, C_{2v} 対称の $\text{H}_2\text{SiW}_{10}$, C_s 対称の $\text{H}_1\text{SiW}_{10}$ が生成することが明らかとなった。また、 $\text{H}_3\text{SiW}_{10}$, $\text{H}_2\text{SiW}_{10}$, $\text{H}_1\text{SiW}_{10}$ は 1 プロトン化することで、それぞれ $\text{H}_4\text{SiW}_{10}$, $\text{H}_3\text{SiW}_{10}$, $\text{H}_2\text{SiW}_{10}$ を与え、可逆的なプロトン化・脱プロトン化挙動が明らかとなった。

プロトン化状態を制御することでアニオン電荷を増大させた TBA $_6$ · $\text{H}_2\text{SiW}_{10}$ は単離可能であり、単結晶 X 線構造解析より二原子欠損 γ -Keggin 型構造であることが明らかとなった。欠損部酸素原子はプロトン化されず、架橋酸素原子が 1 プロトン化され μ -OH 基を形成していることが示唆された。 $\text{H}_2\text{SiW}_{10}$ は欠損部以外の酸素原子にプロトン化した欠損種で構造決定された初めての例である。NMR 及び CSI-MS により、TBA $_6$ · $\text{H}_2\text{SiW}_{10}$ は溶存状態でも固体構造を保持していることが明らかとなった。

2-5. 参考文献

- 1 a) K. Kamata, K. Yonehara, Y. Sumida, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, *Science* **2003**, 300, 964–966; b) K. Kamata, Y. Nakagawa, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *J. Catal.* **2004**, 224, 224–228; c) N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Kamata, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1944–1956; d) K. Kamata, M. Kotani, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, *Chem.–Eur. J.* **2007**, 13, 639–648; e) R. Ishimoto, K. Kamata, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8900–8904.
- 2 a) D. G. Musaev, K. Morokuma, Y. V. Geletii, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 7702–7708; b) R. Prabhakar, K. Morokuma, C. L. Hill, D. G. Musaev, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 5703–5709; c) A. Sartorel, M. Carraro, A. Bagno, G. Scorrano, M. Bonchio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3255–3258; d) A. Sartorel, M. Carraro, A. Bagno, G. Scorrano, M. Bonchio, *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, 21, 596–602.
- 3 a) A. B. Pangborn, M. A. Giardello, R. H. Grubbs, R. K. Rosen, F. J. Timmers, *Organometallics* **1996**, 15, 1518–1520; b) D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd ed., Pergamon Press, Oxford, U.K., 1988.
- 4 a) *CrystalClear* 1.4.5 SP2; Rigaku and Rigaku/MS: The Woodlands, TX, 1999; b) J. W. Pflugrath, *Acta Crystallogr.* **1999**, D55, 1718–1725.
- 5 Z. Otwinowski, W. Minor, *Processing of X-ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode*. In *Methods of Enzymology*; ed. C. W. Carter, Jr. and R. M. Sweet, Macromolecular Crystallography, Part A; Academic Press: New York, 1997; Vol. 276, pp 307–326.

- 6 CrystalStructure 3.8, Rigaku and Rigaku/MSC, The Woodlands, TX, 2000.
- 7 L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837–838.
- 8 G. M. Sheldrick, SHELX97, *Programs for Crystal Structure Analysis*, Release 97-2, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
- 9 P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 194–201.
- 10 J. Canny, A. Tézé, R. Thouvenot, G. Hervé, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2114–2119.
- 11 Gaussian 09, Revision **B.01**, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- 12 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372–1377.
- 13 P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270–283.
- 14 a) V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995–2001; b) M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 669–681.
- 15 a) B. Hedman, *Acta Chem. Scand.* **1978**, *A32*, 439–446; b) G. Johansson, L. Pettersson, N. Ingri, *Acta Chem. Scand.* **1978**, *A32*, 681–688; c) X. Fang, C. L. Hill, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3877–3880; d) Y.-C. Liu, S.-T. Zheng, G.-Y. Yang, *J. Cluster Sci.* **2009**, *20*, 481–488; e) N. Leclerc-Laronze, M. Haouas, J. Marrot, F. Taulelle, G. Hervé, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 139–142; f) H. Murakami, K. Hayashi, I. Tsukada, T. Hasegawa, S. Yoshida, R. Miyano, C. Kato, K. Nomiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 2161–2169; g) C. M. Tourné, G. F. Tourné, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2411–2420; h) R. Contant, R. Thouvenot, Y. Dromzée, A. Proust, P. Gouzerh, *J. Cluster Sci.* **2006**, *17*, 317–331; i) A. J. Gaunt, I. May, D. Collison, M. Helliwell, *Acta Crystallogr.* **2003**, *C59*, i65–i66; j) N. H. Nsouli, A. H. Ismail, I. S. Helgadottir, M. H. Dickman, J. M. Clemente-Juan, U. Kortz, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5884–5890; k) L.-H. Bi, B. Li, L.-X. Wu, K.-Z. Shao, Z.-M. Su, *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 83–88; l) C. Ritchie, K. G. Alley, C. Boskovic, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8872–8874.

第 3 章

二原子欠損 γ -Keggin 型ゲルマノタングステート による Knoevenagel 縮合反応

3-1. 緒言

活性メチレン化合物とカルボニル化合物との Knoevenagel 縮合反応は、香料・医薬品・高分子材料等の中間体として有用な α,β -不飽和カルボニル化合物合成における重要な炭素-炭素結合生成反応のひとつである。¹ 通常、アンモニア、第二級アミン、金属アルコキシドといった塩基触媒存在下で進行する。これまでにゼオライト、ハイドロタルサイト、複合酸化物、金属有機構造体、イオン性液体など、均一系・不均一系ともに様々な触媒系の研究がなされている。しかし、これら触媒系の多くは、(i) 適用可能な活性メチレン化合物の pK_a の値が限られている、(ii) 触媒活性が低い、(iii) 高い反応温度や長い反応時間が必要といった問題点を有している。特に、 pK_a 値の大きいフェニルアセトニトリルにおいても効率的に反応が進行する触媒系は限られている (Table 3-1)。² さらに、カルボニル化合物は芳香族アルデヒドに限定された例が多く、脂肪族アルデヒドやケトンでも高収率を達成した触媒系は少ない。そのため、これら反応性の低い基質にも適用可能な触媒系の開発が望まれている。

アニオン性金属酸化物クラスターである POM は、耐熱性・耐酸化性に優れ、原子・分子レベルで化学的性質を制御可能であるため、酸・酸化触媒として広く研究されている。一方、塩基触媒作用の報告例はほとんどない。POM の塩基性は構成酸素原子の電荷密度が大きいほど強くなる。そのため、高負電荷な欠損型 POM は強い塩基性を示すことが期待されるが、(i) プロトン化していない欠損型 POM は一般にアルカリ金属塩であるため有機溶媒に不溶である、(ii) アルカリ金属が塩基点となり得る酸素原子と結合している、といった問題点を有していた。

第2章では、有機溶媒に可溶な欠損型 POM の TBA 塩を前駆体とし、プロトン化状態を制御することでアニオン電荷が -6 価に増大した $TBA_6 \cdot H_2SiW_{10}$ の合成に成功した。この $TBA_6 \cdot H_2SiW_{10}$ の欠損部の末端酸素原子はプロトン化しておらず、塩基点として機能することが期待される。また、酸型 POM $H_4[XW_{12}O_{40}]$ では酸強度の序列が $Si > Ge$ であるため、³ 出発物質である欠損型 POM $TBA_4[\gamma-XW_{10}O_{34}(H_2O)_2]$ のヘテロ原子を Si から Ge に変更することで、塩基性が向上し POM 塩基触媒として機能することが期待される。本章では、ヘテロ原子を Ge に変更することで塩基性が向上した $TBA_6[\gamma-GeW_{10}O_{34}(OH)_2]$ ($TBA_6 \cdot H_2GeW_{10}$) を合成し、 $TBA_6 \cdot H_2GeW_{10}$ が Knoevenagel 縮合反応に対し高い活性を示すことを見出した (Figure 3-1)。 $TBA_6 \cdot H_2GeW_{10}$ は反応性の低いフェニルアセトニトリルやケトンを含む種々の基質に適用可能であり、POM 塩基触媒の開発に初めて成功した。

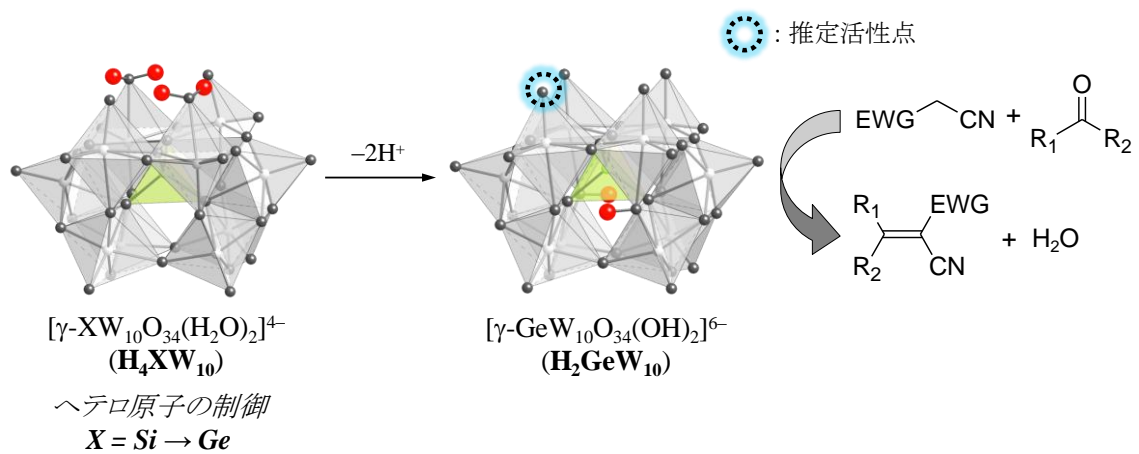



Figure 3-1. ヘテロ原子を変更することで塩基性が向上した $\text{H}_2\text{GeW}_{10}$ による Knoevenagel 縮合反応.

Table 3-1. フェニルアセトニトリルとベンズアルデヒドとの Knoevenagel 縮合反応報告例^a



Entry	Catalyst	D/A/C	Solvent	Temp (K)	Time (min)	Yield (%)	TON	TOF (h ⁻¹)	Ref.
1	NaOCH ₃	10/10/1	ethanol	rt	60	95	10	10	2a
2	NaOH/TBABr	10/10/1/1	toluene	303	20	97	10	29	2b
3	K ₂ CO ₃ /18-crown-6	10/10/1/1	toluene	303	90	80	8	5	2b
4	hydrotalcite	1/1.5/-	toluene	453	420	98	-	-	2c
5	poly- <i>N</i> -isopropyl acrylamide	20/20/1	10% NaOH aq	rt	120	86	15	8	2d
6	reconstructed hydrotalcite	3/6/-	water/DMF	353	60	98	-	-	2e
7 ^b	VAp	1.5/1/-	water	383	72	89	20	2	2f
8	KF/Al ₂ O ₃ /microwave irradiation	2/2/-	-	-	4	90	-	-	2g
9	<i>p</i> -(trimethylammoniummethyl)calyx[n]arene	100/200/1/375	5N NaOH aq	rt	120	91	<0.1	<0.1	2h
10	P(MeNCH ₂ CH ₂) ₃ N	33/33/1	-	323	360	98	33	5	2i
11	cetyltrimethylammonium chloride/NaOH	10/10/1/1.25	0.025 M NaOH aq	rt	60	86	0.7	0.7	2j
12	RuH ₂ (PPh ₃) ₄ /dppe	33/37/1/2	THF	333	overnight	87	29	<5	2k
13	K ₂ CO ₃	-/-/1	-	-	-	95	1	-	2l
14	NaOH/PEG	20/20/20/1	toluene	293	60	71	0.7	0.7	2m

^a D/A/C = molar ratio of phenylacetonitrile/benzaldehyde/catalyst. TOF (h⁻¹) = TON/reaction time (h). ^b VAp = calcium vanadate apatite.

3-2. 実験項

3-2-1. 試薬

アセトニトリル, ジメチルスルホキシド (DMSO), ジエチルエーテルは関東化学から購入した. タングステン酸ナトリウム二水和物 ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) は日本無機化学工業から購入した. 酸化ゲルマニウム (GeO_2) は和光純薬から購入した. 臭化テトラブチルアンモニウム (TBABr), 塩化テトラメチルアンモニウム (TMACl) は東京化成から購入した. 水酸化テトラブチルアンモニウム三十水和物 ($\text{TBAOH} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$) は Aldrich から購入した. 重溶媒 (CDCl_3 , $\text{DMSO}-d_6$) は ACROS から購入した. 活性メチレン化合物及びカルボニル化合物は東京化成から購入した. アセトニトリル, 基質は既報に従い精製した後に使用した.⁴

3-2-2. 分析

IR スペクトル

IR は JASCO 製 FT/IR-460 を用いて KBr 錠剤法により測定した. 分解能 2 cm^{-1} , 積算回数 64 回とした.

元素分析

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

NMR

NMR スペクトルは JEOL 製 JEOL JNM-EX-270 を用いて測定した. ^1H 及び ^{13}C NMR は TMS (溶媒: CDCl_3) を内標準として, 5 mm 管を用いて測定した. ^{183}W NMR は 2 M Na_2WO_4 (溶媒: D_2O) を外標準として, 10 mm 管を用いて測定した. 測定条件は, ^1H NMR: 共鳴周波数 (270.0 MHz), パルス幅 (5.3 μs), 取り込み時間 (6.066 s), 待ち時間 (0.934 s), 観測幅 (5401.8 Hz), ポイント数 (32768); ^{13}C NMR: 共鳴周波数 (67.80 MHz), パルス幅 (5.7 μs), 取り込み時間 (1.790 s), 待ち時間 (1.210 s), 観測幅 (18306.6 Hz), ポイント数 (32768); ^{183}W NMR: 共鳴周波数 (11.20 MHz), パルス幅 (15.0 μs), 取り込み時間 (0.511 s), 待ち時間 (0.200 s), 観測幅 (16025.6 Hz), ポイント数 (8192) とした.

ESI-MS スペクトル

ESI-MS スペクトルは JEOL 製 JMS-T100CS を用いて測定した. 試料導入流量 (0.05 mL min^{-1}), スプレー温度 (263 K) とし, 溶媒にはアセトンまたはアセトニトリルを用いた.

単結晶 X 線構造解析

X 線源としてグラフィイトで単色化した Mo $\text{K}\alpha$ 線 ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) を用い, 検出器は Rigaku AFC-10 Saturn 724 CCD detector を使用した. $\text{TBA}_6 \cdot \text{H}_2\text{GeW}_{10}$ の回折データは CrystalClear⁵ を用いて 153 K で収集した. 指数付け, 規格化, 吸収補正, ローレンツ補正, 偏

光補正などのデータ処理は HKL2000⁶で行った。構造解析はソフトウェアに CrystalStructure⁷ 及び Win-GX⁸を用い、SHELXS-97 (direct methods) 及び SHELXH-97 (Fourier and least squares refinement)⁹を用いて行った。タングステン、ゲルマニウム、酸素原子は異方性温度因子を、炭素、窒素原子は等方性温度因子を用いて精密化を行った。

生成物分析

生成物の定性・定量は島津製 GC-2014 を用いて行った。GC には FID 検出器を用い、カラムには TC-WAX キャピラリーカラム (内径: 0.25 mm, カラム長: 30 m), TC-1 キャピラリーカラム (内径: 0.25 mm, カラム長さ: 30 m) または InertCap 5 キャピラリーカラム (内径: 0.25 mm, カラム長: 30 m) を用いた。マススペクトルは島津製 GCMS-QP2010 を用いて測定した。カラムには TC-5HT キャピラリーカラムを用い、イオン化電圧は 70 eV とした。

3-2-3. 二原子欠損 γ -Keggin 型ゲルマノタングステートの合成

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

既報¹⁰を参考に合成した。

$\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (91.0 g, 276 mmol) を純水 (150 mL) に溶解させ、4 M HCl (82.5 mL) を 15 分かけてゆっくと加えた。純水 (50 mL) に懸濁させた GeO_2 (2.72 g, 26 mmol) を一度に加えた。4 M HCl を用いて pH = 5.5 に調整し、100 分間 pH を保持した。KCl (45 g, 0.6 mol) を加え、生じた白色沈殿を吸引濾過 (KIRIYAMA 5C) により回収し、2 M KCl 水溶液で洗浄した。得られた固体に 10 倍の重量の水を加え、不溶分を吸引濾過 (KIRIYAMA 5C) により取り除いた。無色透明の濾液に KCl (40 g, 0.54 mol) を加えた。生成した白色沈殿を吸引濾過 (KIRIYAMA 5C) により回収し、2M KCl 水溶液で洗浄後、乾燥させ白色粉末を得た。

◇ 収量 (収率): 33.8 g (41%).

◇ FT-IR (KBr): 944, 869, 842, 819, 800, 777, 723, 521, 473, 438, 362, 321 cm^{-1} .

$K_8[\gamma\text{-GeW}_{10}\text{O}_{36}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の合成

既報¹⁰を参考に合成した。

$K_8[\beta_2\text{-GeW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (30.4 g, 9.3 mmol) を純水 (300 mL) に溶解させ、不溶物を吸引濾過 (KIRIYAMA 5C) により取り除いた。濾液を激しく攪拌しながら 2 M K_2CO_3 水溶液を用いて pH = 8.8 に調整した。16 分間 pH を保持した後、KCl (80 g, 1.1 mol) を加えた。2 M K_2CO_3 水溶液を用いて pH = 8.8 に 10 分間保持した。生成した白色沈殿を吸引濾過 (KIRIYAMA 5C) により回収し、1M KCl 水溶液で洗浄後乾燥させた。得られた粗生成物に 10 倍の重量の純水を加え、不溶分を吸引濾過 (KIRIYAMA 5C) により取り除いた。無色透明の濾液に粗生成物の 1.5 倍の重量の KCl を加えた。生成した白色沈殿を吸引濾過 (KIRIYAMA 5C) により回収し、乾燥させ白色粉末を得た。

◇ 収量 (収率): 19.5 g (72%).

◇ FT-IR (KBr): 942, 891, 828, 802, 728, 530, 480, 356 cm^{-1} .

$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\gamma\text{-GeW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2] (\text{TBA}_4\cdot\text{H}_4\text{GeW}_{10})$ の合成

既報¹¹を参考に合成した。

$\text{K}_8[\gamma\text{-GeW}_{10}\text{O}_{36}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6.0 g, 2 mmol) を純水 (60 mL) に溶解させ、 HNO_3 を用いて pH = 2.0 に調整した。30 秒ほど攪拌した後、 TBABr (6.5 g, 20 mmol) を加えた。室温で 3 分間攪拌し、生成した白色沈殿を吸引濾過 (KIRIYAMA 5C) により回収し、多量の純水 (1 L) で洗浄後、乾燥させ白色粉末を得た。

- ◇ 収量 (収率): 2.8 g (39%).
- ◇ FT-IR (KBr): 957, 883, 859, 819, 752, 688, 543, 495, 464, 437, 356 cm^{-1} .
- ◇ ^{183}W NMR (11.20 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 298 K, Na_2WO_4): $\delta = -71.4, -75.4, -82.7, -98.9, -183.1$ ppm.
- ◇ 元素分析 calcd (%) for $\text{C}_{64}\text{H}_{148}\text{N}_4\text{O}_{36}\text{GeW}_{10}$ ($[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\gamma\text{-GeW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]$): Ge 2.10, W 53.12, C 22.21, H 4.31, N 1.62; found: Ge 2.01, W 53.00, C 22.26, H 4.45, N 1.67.
- ◇ positive ion MS (CSI, アセトン): m/z 3667 ($[(\text{TBA})_5\text{GeW}_{10}\text{O}_{34}]^+$), 3927 ($[(\text{TBA})_6\text{GeW}_{10}\text{O}_{34}(\text{OH})]^+$); (CSI, DMSO): m/z 2033 ($[(\text{TBA})_6\text{GeW}_{10}\text{O}_{34}(\text{DMSO})_2]^{2+}$), 3824 ($[(\text{TBA})_5\text{GeW}_{10}\text{O}_{34}(\text{DMSO})_2]^+$).
- ◇ UV-Vis (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) 259 nm ($26200 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$).

$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4[\gamma\text{-GeW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 8\text{H}_2\text{O} (\text{TMA}_4\cdot\text{H}_4\text{GeW}_{10})$ の合成

既報¹⁰を参考に合成した。

$\text{K}_8[\gamma\text{-GeW}_{10}\text{O}_{36}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.77 g, 0.8 mmol) を純水 (8 mL) に溶解させ、 HNO_3 を用いて pH = 1.9 に調整した。あらかじめ $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl}$ (1.08 g, 9.6 mmol) を純水 (0.5 mL) に溶解させておいた溶液を一度に加え、室温で 3 分間攪拌した。生成した白色沈殿をメンブレン濾過により回収し、冷蔵庫で冷やしておいた純水で洗浄後、乾燥させ白色粉末を得た。得られた $\text{TMA}_4\cdot\text{H}_4\text{GeW}_{10}$ (51.6 mg, 18 μmol) を純水 (1 mL) に溶解させ、277 K で静置することで、単結晶 X 線構造解析を行える結晶を得た。

- ◇ 収量 (収率): 0.63 g (24%).
- ◇ FT-IR (KBr): 1484, 1449, 1417, 1384, 1288, 1211, 1154, 957, 859, 809, 787, 744, 696, 653, 593, 546, 493, 480, 460, 435, 396, 354, 325 cm^{-1} .
- ◇ 元素分析 calcd (%) for $\text{C}_{16}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_{44}\text{GeW}_{10}$ ($[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4[\gamma\text{-GeW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$): Ge 2.48, W 62.71, C 6.56, H 2.34, N 1.91; found: Ge 2.45, W 63.74, C 6.74, H 2.09, N 1.79.

$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_6[\gamma\text{-GeW}_{10}\text{O}_{34}(\text{OH})_2] (\text{TBA}_6\cdot\text{H}_2\text{GeW}_{10})$ の合成

$\text{TBA}_4[\gamma\text{-GeW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]$ (0.37 g, 0.10 mmol) をアセトニトリル (2 mL) に溶解させ、273 K で $\text{TBAOH}\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ (162 mg, 0.20 mmol) を加えた。273 K で 2 時間攪拌した後、ジエチルエーテル (60 mL) を加えた。室温で 10 時間静置した後、デカンテーションにより白色沈殿を回収した。真空乾燥することで白色粉末を得た。単結晶 X 線構造解析を行える結晶は、 $\text{TBA}_6\cdot\text{H}_2\text{GeW}_{10}$ (50 mg, 13 μmol) をアセトニトリル (1 mL) に溶解させ、室温でジエチルエーテルを蒸気拡散することで得た。

- ◇ 収量 (収率): 0.27 g (69%).
- ◇ FT-IR (KBr): 949, 891, 860, 806, 736, 540, 466, 443, 354, 292 cm^{-1} .
- ◇ positive ion MS (CSI, アセトン): m/z 2214 ($[(\text{TBA})_8\text{H}_2\text{GeW}_{10}\text{O}_{36}]^{2+}$), 4186 ($[(\text{TBA})_7\text{H}_2\text{GeW}_{10}\text{O}_{36}]^+$).
- ◇ 元素分析 calcd (%) for $\text{C}_{96}\text{H}_{218}\text{N}_6\text{O}_{36}\text{GeW}_{10}$ ($[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_6[\gamma\text{-GeW}_{10}\text{O}_{34}(\text{OH})_2]$): Ge 1.84, W 46.61, C 29.24, H 5.57, N 2.13; found: Ge 1.77, W 46.10, C 28.61, H 5.84, N 2.25.
- ◇ ^{183}W NMR (11.20 MHz, DMSO- d_6 , 298 K, Na_2WO_4): $\delta = -97.8, -114.7, -168.3$ ppm.
- ◇ ^1H NMR (270.0 MHz, DMSO- d_6 , 298 K, TMS): $\delta = 5.37$ ppm.
- ◇ UV-Vis (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) 268 nm ($19500 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$).

3-2-4. 反応

Knoevenagel 縮合反応

触媒反応は撹拌子を入れたバイアルを用いて以下の方法で行った。活性メチレン化合物 (1.0 mmol), カルボニル化合物 (1.5 mmol), アセトニトリル (1 mL) 及び内標準物質 (ナフタレン) を加えて撹拌し, 触媒 (10 μmol) を加えることで反応を開始した。定期的にサンプリングし GC を用いて反応の進行を確認した。生成物は GC, GC-MS, NMR (^1H 及び ^{13}C) により定性・定量を行った。

生成物データ

Ethyl (2E)-2-cyano-3-phenyl-2-propenoate (3a)

^1H NMR (270.0 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 8.26$ (s, 1H), 8.02–7.98 (m, 2H), 7.60–7.47 (m, 3H), 4.39 (q, $J = 7.11$ Hz, 2H), 1.40 (t, $J = 7.16$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (67.80 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 162.4, 155.0, 133.2, 131.4, 131.0, 129.2, 115.4, 103.0, 62.7, 14.1$.

MS (70 eV, EI): m/z (%): 202 (13), 201 (94) [M^+], 200 (67), 173 (59), 172 (82), 157 (14), 156 (100), 146 (11), 129 (41), 128 (87), 127 (18), 107 (11), 102 (55), 101 (33), 78 (10), 77 (54), 76 (13), 75 (15), 51 (36), 50 (13).

2-Benzylidenemalononitrile (3b)

^1H NMR (270.0 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 7.94$ –7.89 (m, 2H), 7.79 (s, 1H), 7.68–7.51 (m, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (67.80 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 159.9, 134.6, 130.9, 130.7, 129.6, 113.7, 112.5, 82.8$.

MS (70 eV, EI): m/z (%): 155 (12), 154 (100) [M^+], 153 (10), 128 (11), 127 (82), 103 (50), 100 (12), 76 (15), 51 (14), 50 (13).

Ethyl (2E)-2-cyano-3-(4-methylphenyl)-2-propenoate (3d)

^1H NMR (270.0 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 8.21$ (s, 1H), 7.92–7.89 (m, 2H), 7.32–7.27 (m, 2H), 4.38 (q, $J = 7.11$ Hz, 2H), 2.44 (s, 3H), 1.40 (t, $J = 7.16$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (67.80 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 162.7, 154.9, 144.6, 131.2, 130.0, 128.8,$

115.7, 101.5, 62.5, 21.8, 14.1.

MS (70 eV, EI): m/z (%): 216 (15), 215 (100) [M^+], 214 (26), 200 (26), 187 (36), 186 (23), 172 (39), 170 (69), 169 (10), 143 (27), 142 (41), 141 (20), 140 (23), 116 (35), 115 (77), 114 (10), 91 (14), 89 (14), 65 (20), 63 (10).

Ethyl (2E)-3-(4-chlorophenyl)-2-cyano-2-propenoate (3e)

^1H NMR (270.0 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): δ = 8.20 (s, 1H), 7.95–7.92 (m, 2H), 7.50–7.27 (m, 2H), 4.39 (q, J = 7.11 Hz, 2H), 1.40 (t, J = 7.16 Hz, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (67.80 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): δ = 162.2, 153.4, 139.6, 132.2, 129.8, 129.6, 115.2, 103.5, 62.8, 14.1.

MS (70 eV, EI): m/z (%): 237 (34), 236 (25), 235 (100) [M^+], 234 (37), 209 (22), 208 (15), 207 (65), 206 (23), 200 (27), 192 (27), 191 (12), 190 (80), 182 (10), 180 (12), 172 (29), 165 (10), 164 (21), 163 (35), 162 (56), 161 (17), 141 (15), 138 (11), 136 (34), 128 (24), 127 (61), 126 (48), 111 (14), 101 (13), 100 (22), 99 (21), 76 (15), 75 (47), 74 (13), 51 (15), 50 (19).

Ethyl (2E)-2-cyano-2-heptenoate (3f)

^1H NMR (270.0 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): δ = 7.66 (t, J = 7.83 Hz, 1H), 4.32 (q, J = 7.11 Hz, 2H), 2.57 (m, 2H), 1.61–1.50 (m, 2H), 1.47–1.33 (m, 5H), 0.95 (t, J = 7.16 Hz, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (67.80 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): δ = 163.8, 161.3, 113.6, 109.7, 62.3, 31.6, 29.7, 22.3, 14.0, 13.6.

MS (70 eV, EI): m/z (%): 181 (1) [M^+], 136 (16), 126 (48), 124 (14), 111 (16), 108 (10), 107 (13), 98 (100), 83 (28), 81 (14), 80 (22), 68 (11), 67 (11), 56 (68), 55 (16), 52 (13).

Ethyl 2-cyano-5-phenyl-2,4-pentadienoate (3g)

^1H NMR (270.0 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): δ = 8.02–8.00 (m, 1H), 7.61–7.57 (m, 2H), 7.44–7.41 (m, 3H), 7.30–7.26 (m, 2H), 4.34 (q, J = 7.11 Hz, 2H), 1.38 (t, J = 7.16 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (67.80 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): δ = 162.3, 155.4, 148.8, 134.6, 131.1, 129.1, 128.5, 123.0, 114.5, 104.5, 62.3, 14.1.

MS (70 eV, EI): m/z (%): 202 (30) [M^+], 173 (36), 159 (11), 158 (100), 157 (68), 156 (12), 130 (28), 129 (40), 128 (18), 103 (26), 102 (28), 79 (17), 78 (17), 76 (25), 75 (25), 51 (29), 50 (16).

Ethyl (2E)-2-cyano-3-(3-pyridinyl)-2-propenoate (3h)

^1H NMR (270.0 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): δ = 8.93–8.92 (m, 1H), 8.78–8.75 (m, H), 8.61–8.56 (m, H), 8.27 (s, H), 7.51–7.46 (m, 1H), 4.42 (q, J = 7.11 Hz, 2H), 1.42 (t, J = 7.16 Hz, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (67.80 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): δ = 161.7, 153.4, 152.9, 151.2, 135.9, 127.5, 124.0, 114.8, 105.6, 63.0, 14.1.

MS (70 eV, EI): m/z (%): 202 (30) [M^+], 159 (11), 158 (100), 157 (68), 156 (12), 130 (28), 129 (40), 128 (18), 103 (26), 102 (28), 79 (17), 78 (17), 76 (25), 75 (25), 51 (29), 50 (16).

Ethyl cyano(cyclopentylidene)acetate (3i)

^1H NMR (270.0 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): δ = 4.27 (q, J = 7.11 Hz, 2H), 2.99 (t, J = 6.62 Hz, 2H),

2.80 (t, $J = 6.48$ Hz, 2H), 1.88–1.78 (m, 4H), 1.34 (t, $J = 7.16$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (67.80 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 187.4, 161.9, 115.6, 100.8, 61.5, 37.7, 35.4, 26.5, 22.3, 14.1$.

MS (70 eV, EI): m/z (%): 179 (15) [M^+], 151 (40), 134 (25), 133 (16), 123 (100), 122 (17), 106 (20), 105 (18), 104 (13), 95 (13), 80 (10), 79 (24), 78 (15), 77 (22), 67 (23), 51 (11).

Ethyl cyano(cyclohexylidene)acetate (3j)

^1H NMR (270.0 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 4.27$ (q, $J = 7.20$ Hz, 2H), 2.98 (t, $J = 6.08$ Hz, 2H), 2.66 (t, $J = 6.21$ Hz, 2H), 1.85–1.61 (m, 6H), 1.35 (t, $J = 7.16$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (67.80 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 179.9, 161.9, 115.5, 102.0, 61.6, 36.8, 31.5, 28.5, 28.2, 25.6, 14.0$.

MS (70 eV, EI): m/z (%): 193 (36) [M^+], 165 (60), 148 (54), 147 (57), 146 (19), 138 (11), 137 (100), 136 (16), 122 (16), 121 (79), 120 (43), 119 (42), 118 (20), 111 (16), 109 (35), 106 (17), 104 (13), 94 (14), 93 (47), 91 (31), 81 (26), 80 (30), 79 (27), 78 (17), 77 (22), 68 (13), 67 (21), 66 (15), 65 (24), 64 (11), 55 (26), 53 (15), 52 (14), 51 (14).

(2-Amino-3-cyano-4*H*-chromene-4-yl)malononitrile

^1H NMR (270.0 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 298 K, TMS): $\delta = 7.54$ – 7.37 (m, 4H), 7.29 (dd, $J = 7.43$ Hz, 1H), 7.15 (d, $J = 8.10$ Hz, 1H), 5.09 (d, $J = 3.78$ Hz, 1H), 4.61 (d, $J = 3.78$ Hz, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (67.80 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 298 K, TMS): $\delta = 163.5, 149.8, 130.2, 128.9, 125.1, 119.4, 118.0, 116.4, 113.1, 112.9, 48.9, 37.1, 32.4$.

3-3. 結果と考察

3-3-1. 二原子欠損 γ -Keggin 型ゲルマノタングステートの合成とキャラクタリゼーション

TMA₄·H₄GeW₁₀ 及び TBA₄·H₄GeW₁₀ の合成とキャラクタリゼーション

TBA₄·H₄GeW₁₀ は, TBA₄·H₄SiW₁₀ と同様の方法で合成した. ただし, シリコタングステートと比較しゲルマノタングステートは酸性溶液中での安定性が低いため, pH 保持時間を 5 分から 30 秒へと短縮した. TBA₄·H₄GeW₁₀ では単結晶が得られなかったため, 単結晶 X 線構造解析は TMA₄·H₄GeW₁₀ を用いて行った (Table 3-2 and Figure 3-2). アニオン構造は γ -Keggin 型であり, アニオン当たり 4 つの TMA カチオンが確認された. そのため, アニオンは -4 価であり 4 プロトン化されていることが示された. このことは元素分析結果と一致した. H₄GeW₁₀ における結合距離を Table 3-3 に示す. 欠損部の末端 W-O 結合距離のうち W(1)-O(1) 及び W(3)-O(5) 結合距離はそれぞれ 2.165(7) Å, 2.151(7) Å であり, 他の W-O 結合距離 (1.696(8)-1.743(7) Å) と比較し長くなっている. また, O(1) 及び O(5) の BVS 値はそれぞれ 0.51, 0.53 であり, 他の酸素原子 (1.60-2.08) よりも小さい. したがって, O(1) 及び O(5) は 2 プロトン化され aqua 配位子を形成していることが示唆された.

溶存状態は TBA₄·H₄GeW₁₀ を用いて検討した. DMSO-*d*₆ 中で TBA₄·H₄GeW₁₀ の ¹⁸³W NMR スペクトルを測定すると, -71.4, -75.4, -82.7, -98.9, -183.1 ppm に等しい強度比で 5 本のシグナルが観測された (Figure 3-3). 溶存状態で C₂ 対称であり, DMSO 中で固体構造を保持していることが明らかとなった. ¹H NMR スペクトルでは, TBA カチオン, 残存する DMSO, 水以外のシグナルは観測されなかった. また, 無水 DMSO-*d*₆ を用いて測定した際には, TBA₄·H₄GeW₁₀ に対して 2 当量の水が確認された. DMSO に溶解させて測定した CSI-MS スペクトルでは, *m/z* = 2033, 3824 にそれぞれ [(TBA)₆GeW₁₀O₃₄(DMSO)₂]²⁺, [(TBA)₅GeW₁₀O₃₄(DMSO)₂]⁺ に帰属可能なメインピークが観測された (Figure 3-4). また, フラグメントピークとして, [(TBA)₅GeW₁₀O₃₄]⁺ (*m/z* = 3667) と [(TBA)₅GeW₁₀O₃₄(DMSO)]⁺ (*m/z* = 3746) に帰属可能なピークも観測された. さらに, DMSO-*d*₆ を用いた場合には, [(TBA)₅GeW₁₀O₃₄]⁺ (*m/z* = 3667), [(TBA)₅GeW₁₀O₃₄(DMSO-*d*₆)]⁺ (*m/z* = 3746+6), [(TBA)₅GeW₁₀O₃₄(DMSO-*d*₆)₂]⁺ (*m/z* = 3824+12) に帰属されるピークが観測され, 対応する重水素分シフトした (Figure 3-4). 以上 NMR 及び CSI-MS の結果より, DMSO 中で H₄GeW₁₀ の aqua 配位子は DMSO と配位子交換していることが示唆された. DMSO が酸素原子を介してタングステンに配位している POM として, [Sb₂W₂₀(OH)₂(DMSO)₂O₆₆]⁸⁻ や [X₂W₂₂(DMSO)₄O₇₂]⁶⁻ (X = Sb, Bi) が報告されており, これらは単結晶 X 線構造解析により確認されている.¹²

Table 3-2. TMA₄·H₄GeW₁₀ の結晶学的パラメータ

[(CH ₃) ₄ N] ₄ [γ-GeW ₁₀ O ₃₄ (H ₂ O) ₂]·8H ₂ O	
formula	C ₁₆ O ₄₄ N ₄ W ₁₀ Ge
fw	2863.27
crystal system	Monoclinic
space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (#14)
<i>T</i> , K	153
<i>a</i> , Å	11.62520(10)
<i>b</i> , Å	22.3313(2)
<i>c</i> , Å	21.6699(2)
β, deg	91.85
<i>V</i> , Å ³	5622.71(9)
<i>Z</i>	4
gof	1.539
<i>D</i> _{calcd} , g cm ⁻³	3.322
<i>R</i> [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^a	0.0493 (for 14389 data)
<i>R</i> _w (all data) ^b	0.1829 (for all 15611 data)

$${}^a R = \sum \| |F_o| - |F_c| \| / \sum |F_o|, \quad {}^b R_w = \sqrt{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w(F_o)^2}.$$

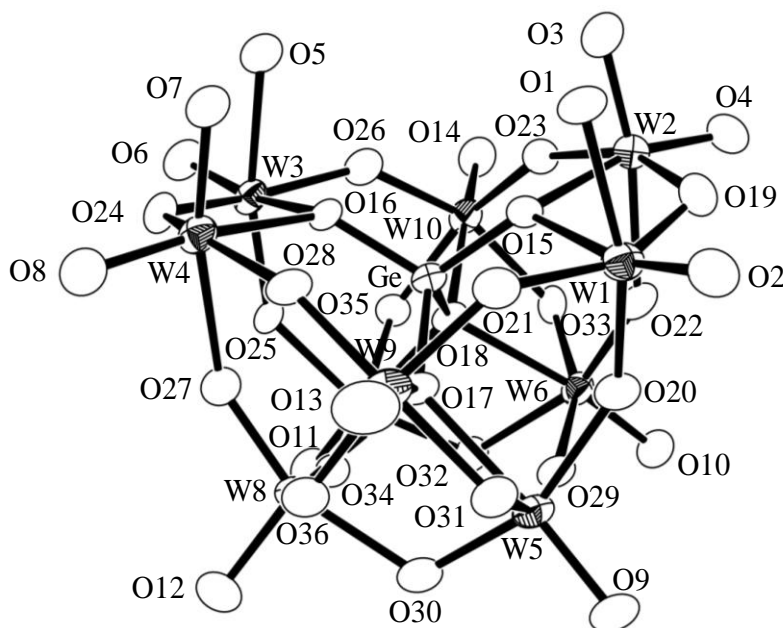


Figure 3-2. TMA₄·H₄GeW₁₀ のアニオン構造 (ORTEP 図).

Table 3-3. TMA₄·H₄GeW₁₀における結合距離 (Å) 及び結合角 (deg)

Bond Lengths (Å)			
W(1)–O(1)	2.165(7)	W(3)–O(5)	2.151(7)
W(1)–O(2)	1.696(8)	W(3)–O(6)	1.729(7)
W(2)–O(3)	1.726(8)	W(4)–O(7)	1.738(7)
W(2)–O(4)	1.733(8)	W(4)–O(8)	1.723(8)
W(5)–O(9)	1.738(7)	W(7)–O(11)	1.700(8)
W(6)–O(10)	1.712(7)	W(8)–O(12)	1.730(7)
W(9)–O(13)	1.743(7)	W(10)–O(14)	1.708(7)
W(1)–O(20)	1.837(7)	W(3)–O(25)	1.827(6)
W(2)–O(22)	2.181(7)	W(4)–O(27)	2.206(7)
Ge–O(15)	1.717(7)	Ge–O(16)	1.718(7)
Ge–O(17)	1.761(6)	Ge–O(18)	1.769(6)
Angles (deg)			
W(1)–O(20)–W(5)	145.1(4)	W(3)–O(25)–W(7)	143.2(4)
W(2)–O(22)–W(6)	142.4(4)	W(4)–O(27)–W(8)	144.0(4)
O(15)–Ge–O(16)	113.7(3)	O(17)–Ge–O(18)	104.8(3)

Table 3-4. TMA₄·H₄GeW₁₀における BVS 値

atom	BVS	atom	BVS	atom	BVS	atom	BVS	atom	BVS
W1	5.97	W2	6.19	W3	5.96	W4	6.10	W5	6.21
W6	5.97	W7	6.15	W8	6.07	W9	5.99	W10	6.04
Ge	4.11	O1	0.51	O2	1.82	O3	1.68	O4	1.65
O5	0.53	O6	1.67	O7	1.62	O8	1.69	O9	1.62
O10	1.74	O11	1.79	O12	1.66	O13	1.60	O14	1.76
O15	2.03	O16	2.00	O17	2.08	O18	2.07	O19	1.95
O20	2.02	O21	1.99	O22	1.81	O23	2.01	O24	2.03
O25	1.99	O26	2.01	O27	1.93	O28	1.99	O29	2.07
O30	1.84	O31	1.95	O32	1.83	O33	1.95	O34	2.06
O35	1.87	O36	1.95						

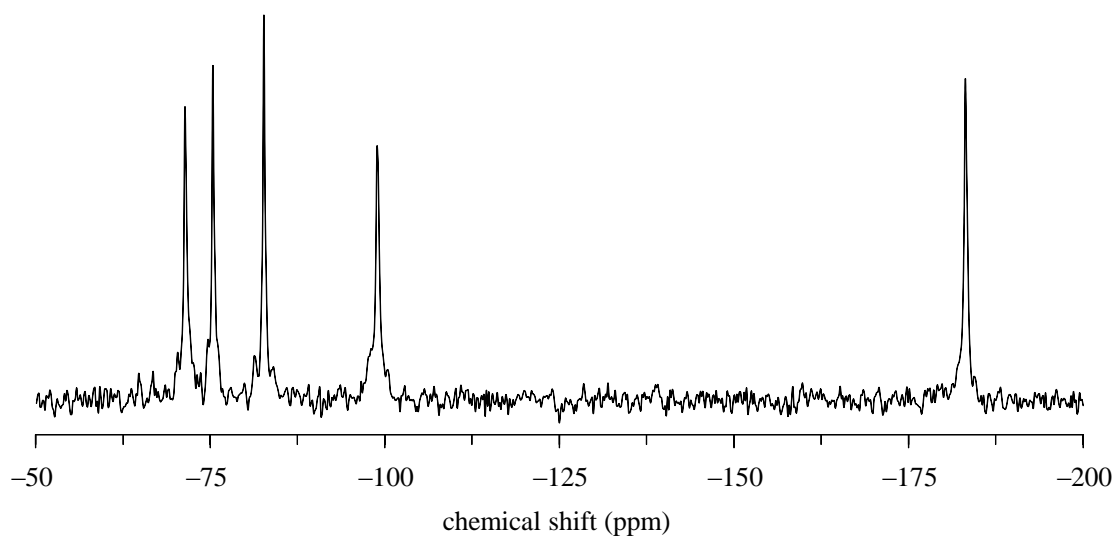


Figure 3-3. $\text{TBA}_4 \cdot \text{H}_4\text{GeW}_{10}$ の ^{183}W NMR スペクトル (溶媒: $\text{DMSO-}d_6$, 298 K).

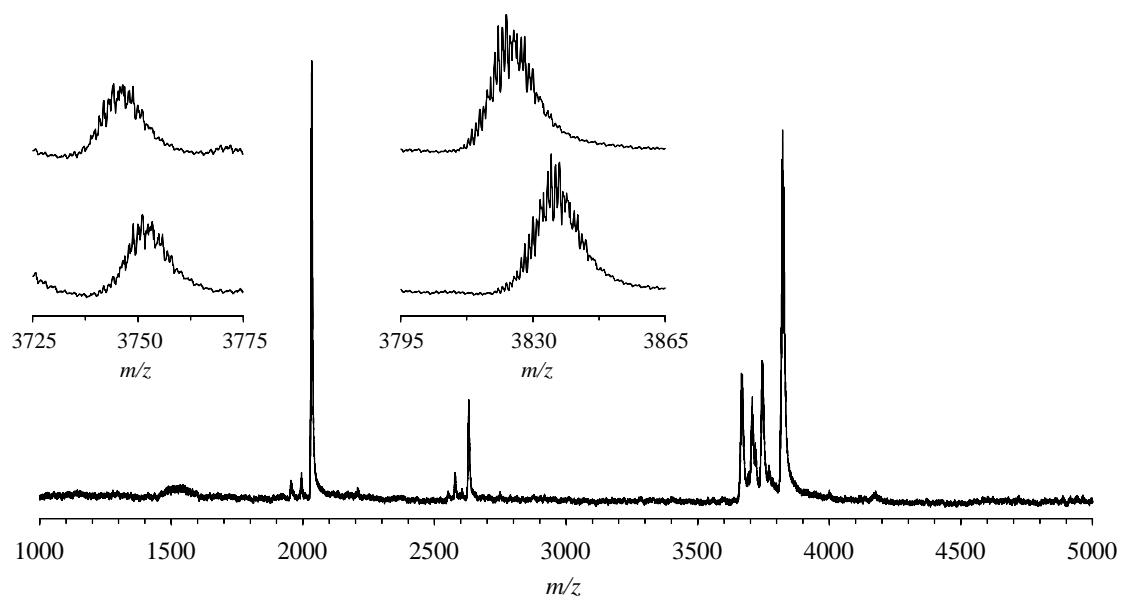


Figure 3-4. $\text{TBA}_4 \cdot \text{H}_4\text{GeW}_{10}$ の ESI-MS スペクトル (溶媒: DMSO). 挿入図: $m/z = 3725\text{--}3775$ と $m/z = 3795\text{--}3865$ における DMSO 中での実測スペクトル (上部) と $\text{DMSO-}d_6$ 中での実測スペクトル (下部).

TBA₆·H₂GeW₁₀の合成とキャラクタリゼーション

2プロトン和体 TBA₆·H₂GeW₁₀はTBA₄·H₄GeW₁₀と2当量のTBAOHを反応させた後、ジエチルエーテルを加えることで合成した。アセトニトリル/ジエチルエーテルで再結晶したTBA₆·H₂GeW₁₀の単結晶X線構造解析より、アニオン構造はγ-Keggin型であることが明らかとなった (Table 3-5 and Figure 3-5)。TBAカチオンがアニオン当たり6つ確認されたことから、アニオン部は-6価と言える。また、元素分析結果はTBA:Ge:W = 6:1:10であり、結晶学的データと一致した。欠損部の酸素原子がプロトン化し aqua配位子を形成している H₄GeW₁₀では、欠損部に面する8つのW=O結合のうち2つが長くなっていた (2.17, 2.15 Å vs. 1.70–1.74 Å)。一方、H₂GeW₁₀における欠損部のW=O結合距離 (1.71–1.75 Å) に相違はなかった (Table 3-6)。したがって、H₂GeW₁₀の欠損部酸素原子はプロトン化しておらず、塩基点として機能することが期待される。各元素のBVS値は、タングステン (5.82–6.07)、ゲルマニウム (4.02) であったことから、それぞれ+6価、+4価であることが示唆された (Table 3-7)。架橋酸素原子 O20及びO25のBVS値は1.19, 1.22であり、他の酸素原子 (1.51–2.04) より小さい値であった。そのため、これら2つの架橋酸素原子 (O20, O25) で1プロトン化し、μ-OHを形成していることが示唆された。

DMSO-*d*₆中におけるTBA₆·H₂GeW₁₀の¹⁸³W NMRスペクトルでは-97.8, -114.7, -168.3 ppmに強度比2:2:1で3本のシグナルが観測され、DMSO中ではC_{2v}対称であることが示唆された (Figure 3-6(a))。¹H NMRスペクトルでは、5.37 ppmにOH基に帰属できるシグナルが観測された (Figure 3-6(b))。また、アセトンに溶解させて測定したESI-MSスペクトルでは、*m/z* = 2214, 4186にそれぞれ[(TBA)₈H₂GeW₁₀O₃₆]²⁺, [(TBA)₇H₂GeW₁₀O₃₆]⁺に帰属可能なピークが観測された (Figure 3-7)。これらNMR及びESI-MSの結果から、TBA₆·H₂GeW₁₀は単一種であり溶存状態においても固体構造を保持していることが明らかとなった。

Table 3-5. TBA₆·H₂GeW₁₀ の結晶学的パラメータ

[(n-C ₄ H ₉) ₄ N] ₆ [γ-GeW ₁₀ O ₃₄ (OH) ₂]	
formula	C ₁₀₂ N ₉ GeO ₃₆ W ₁₀
fw	3838.20
crystal system	Orthorhombic
space group	<i>Pbca</i> (#61)
<i>T</i> , K	153
<i>a</i> , Å	17.74710(10)
<i>b</i> , Å	31.6276(2)
<i>c</i> , Å	48.1971(2)
β, deg	90
<i>V</i> , Å ³	27052.9(3)
<i>Z</i>	8
gof	1.271
λ, Å	0.71069
D _{calcd} , g cm ⁻³	1.885
<i>R</i> [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^a	0.0866 (for 33132 data)
<i>R</i> _w (all data) ^b	0.2543 (for all 37849 data)

$$^a R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \cdot ^b R_w = \sqrt{\frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum w(F_o)^2}}$$

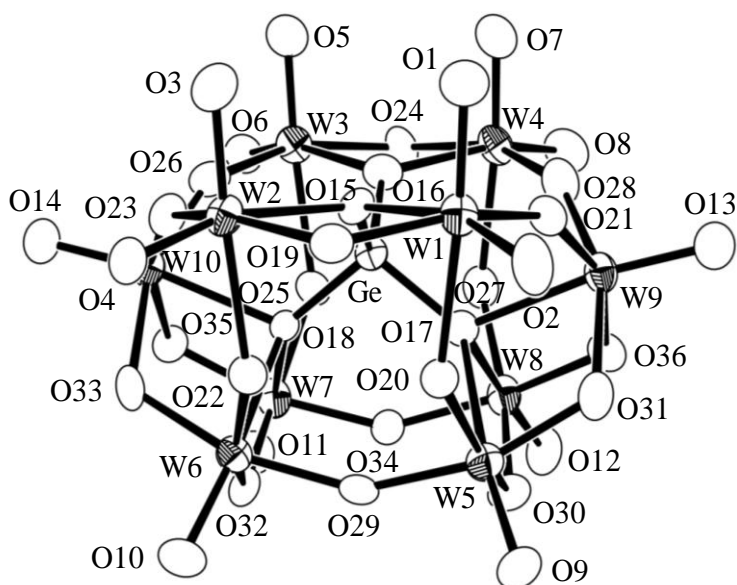


Figure 3-5. TBA₆·H₂GeW₁₀ のアニオン構造 (ORTEP 図).

Table 3-6. TBA₆·H₂GeW₁₀における結合距離 (Å) 及び結合角 (deg)

Bond Lengths (Å)			
W(1)–O(1)	1.747(13)	W(3)–O(5)	1.721(14)
W(1)–O(2)	1.749(13)	W(3)–O(6)	1.725(13)
W(2)–O(3)	1.726(13)	W(4)–O(7)	1.713(14)
W(2)–O(4)	1.740(11)	W(4)–O(8)	1.740(14)
W(5)–O(9)	1.720(12)	W(7)–O(11)	1.731(12)
W(6)–O(10)	1.728(12)	W(8)–O(12)	1.727(12)
W(9)–O(13)	1.736(13)	W(10)–O(14)	1.734(12)
W(1)–O(20)	2.298(11)	W(3)–O(25)	2.302(11)
W(2)–O(22)	2.254(11)	W(4)–O(27)	2.252(12)
Ge–O(15)	1.743(10)	Ge–O(16)	1.728(11)
Ge–O(17)	1.761(10)	Ge–O(18)	1.755(10)
Angles (deg)			
W(1)–O(20)–W(5)	138.2(6)	W(3)–O(25)–W(7)	139.5(6)
W(2)–O(22)–W(6)	140.9(6)	W(4)–O(27)–W(8)	141.2(6)
O(15)–Ge–O(16)	112.8(5)	O(17)–Ge–O(18)	102.1(5)

Table 3-7. TBA₆·H₂GeW₁₀におけるBVS値

atom	BVS	atom	BVS	atom	BVS	atom	BVS	atom	BVS
W1	5.86	W2	5.95	W3	6.06	W4	6.07	W5	5.95
W6	5.94	W7	6.00	W8	5.90	W9	5.82	W10	5.92
Ge	4.02	O1	1.58	O2	1.57	O3	1.68	O4	1.61
O5	1.70	O6	1.68	O7	1.74	O8	1.61	O9	1.70
O10	1.67	O11	1.65	O12	1.67	O13	1.63	O14	1.64
O15	1.88	O16	1.90	O17	2.04	O18	2.04	O19	1.93
O20	1.19	O21	2.04	O22	1.52	O23	2.00	O24	1.88
O25	1.22	O26	2.01	O27	1.51	O28	1.99	O29	1.97
O30	1.78	O31	1.93	O32	1.81	O33	1.89	O34	1.96
O35	1.94	O36	1.91						

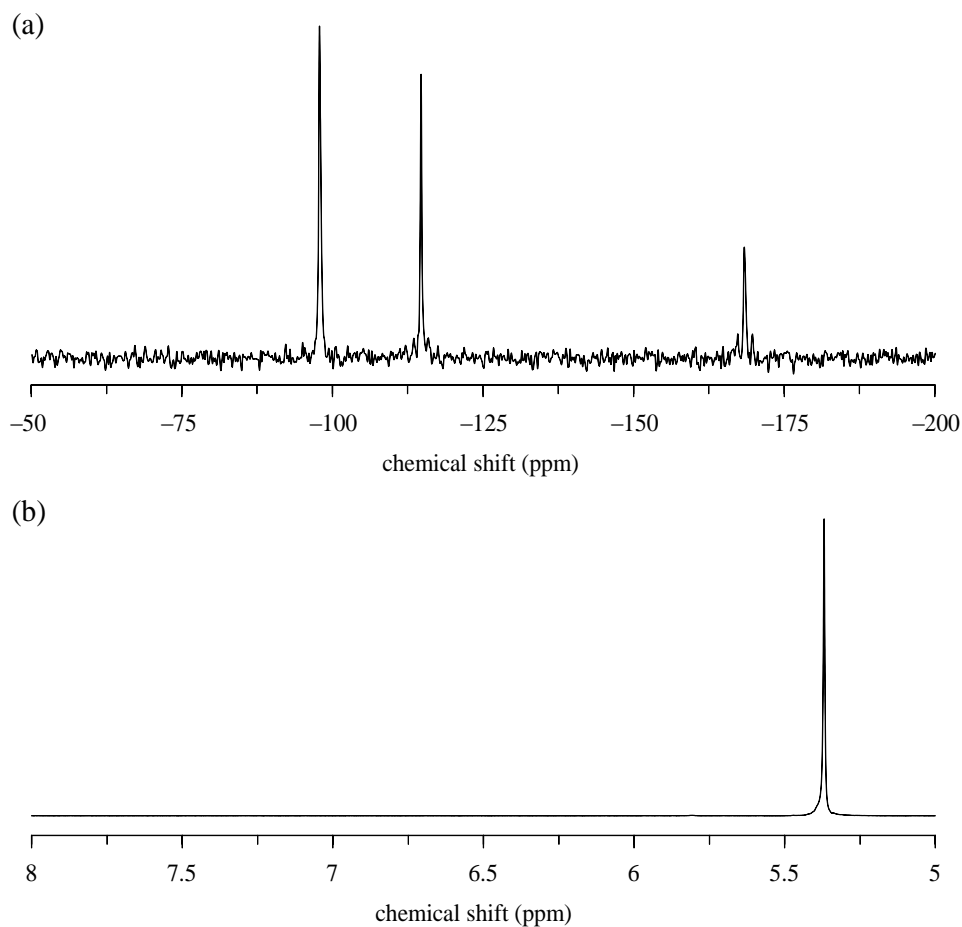


Figure 3-6. $\text{TBA}_6 \cdot \text{H}_2\text{GeW}_{10}$ の (a) ^{183}W , (b) ^1H NMR スペクトル (溶媒: $\text{DMSO-}d_6$, 298 K).

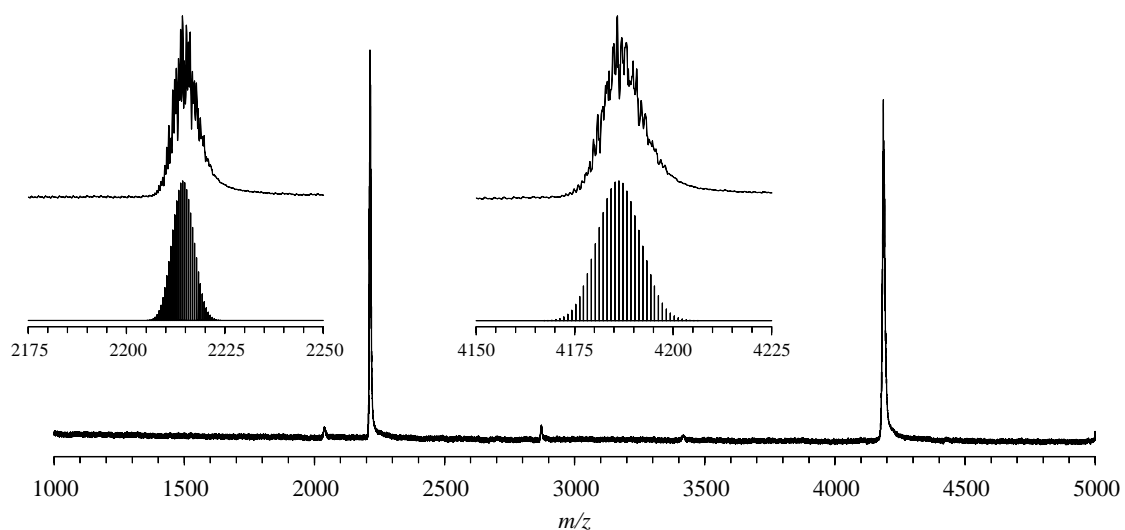


Figure 3-7. $\text{TBA}_6 \cdot \text{H}_2\text{GeW}_{10}$ の CSI-MS スペクトル (溶媒: アセトン). 挿入図: $m/z = 2175\text{--}2250$ と $m/z = 4150\text{--}4225$ における実測スペクトル (上部) と $[(\text{TBA})_8\text{H}_2\text{GeW}_{10}\text{O}_{36}]^{2+}$ と $[(\text{TBA})_7\text{H}_2\text{GeW}_{10}\text{O}_{36}]^+$ の同位体シミュレーションパターン (下部).

3-3-2. 二原子欠損 γ -Keggin 型ゲルマノタングステートを触媒とした Knoevenagel 縮合反応 触媒効果

シアノ酢酸エチル (**1a**) とベンズアルデヒド (**2a**) との Knoevenagel 縮合反応を行った (Table 3-8). 種々の触媒の中で $\text{TBA}_6 \cdot \text{H}_2\text{GeW}_{10}$ が最も高い活性を示し, *trans*- α -シアノケイ皮酸エチル (**3a**) を 98% 収率で与えた (Table 3-8, entry 1). 本系では副生成物は確認されず, **3a** の選択性は 99% であった (Figure 3-8). 欠損の無いシリコタングステート $\text{TBA}_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ や触媒前駆体であるカリウム塩 $\text{K}_8[\gamma\text{-GeW}_{10}\text{O}_{36}]$, Na_2WO_4 , GeO_2 , TBABr は, ほとんど活性を示さなかった (Table 3-8, entries 5–9). 二原子欠損型シリコタングステート $\text{TBA}_4 \cdot \text{H}_4\text{SiW}_{10}$ では 18% 収率であったが, 中心元素をケイ素からゲルマニウムに変更することで収率が 35% に向上した (Table 3-8, entries 3 and 4). この活性序列は, 酸型のポリオキソメタレート $\text{H}_4[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}]$ の酸強度の序列 ($\text{Si} > \text{Ge}$) と一致している.³ $\text{TBA}_6 \cdot \text{H}_2\text{GeW}_{10}$ の反応速度は $\text{TBA}_4 \cdot \text{H}_4\text{GeW}_{10}$ の約 50 倍であり, ゲルマノタングステートの負電荷が−4 価から−6 価に増加したことで, 触媒活性が大幅に向上することが明らかとなった.

反応後における $\text{TBA}_6 \cdot \text{H}_2\text{GeW}_{10}$ の CSI-MS スペクトルでは, $\text{TBA}_6 \cdot \text{H}_2\text{GeW}_{10}$ に帰属されるメインピーク ($m/z = 2214, 4186$) のほかに, $m/z = 2105, 3968$ にそれぞれ $[(\text{TBA})_7\text{HGeW}_{10}\text{O}_{35}(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$, $[(\text{TBA})_6\text{HGeW}_{10}\text{O}_{35}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ に帰属可能な弱いピークが観測された (Figure 3-9). これは反応後も $\text{TBA}_6 \cdot \text{H}_2\text{GeW}_{10}$ はアニオン骨格を保持していること, 及び本反応においてプロトン化・脱プロトン化が関与していることを示唆している. また, 反応前後の IR スペクトルからも構造の保持が示唆された. $\text{TBA}_6 \cdot \text{H}_2\text{GeW}_{10}$ を触媒に用いた場合, 量論条件 (**1a**:**2a** = 1:1) でも効率的に進行し, **3a** を 91% 収率で与えた (Table 3-8, entry 2). また, 本反応は無溶媒でも効率的に進行し, 初期速度から求めた触媒回転頻度 (TOF) は $3,000 \text{ h}^{-1}$ に達した (Eq 3-1). 本系は, 従来の塩基触媒系の中でも 2 番目に高い活性を示した (Table 3-9).^{2c,e,f,14–88}

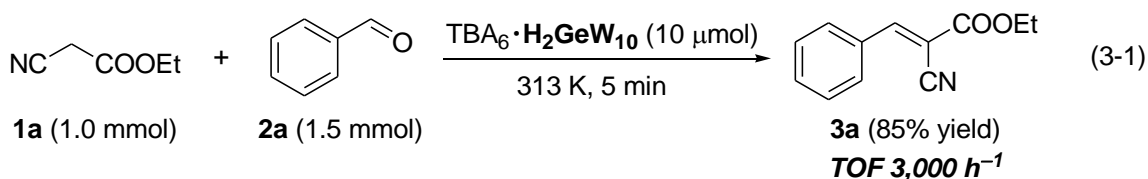


Table 3-8. **1a** と **2a** との Knoevenagel 縮合反応における触媒効果^a

Entry	Catalyst	Yield (%)
1	TBA ₆ ·H ₂ GeW ₁₀	98
2 ^b	TBA ₆ ·H ₂ GeW ₁₀	91
3	TBA ₄ ·H ₄ GeW ₁₀	35
4	TBA ₄ ·H ₄ SiW ₁₀	18
5	TBA ₄ [α-SiW ₁₂ O ₄₀]	1
6	K ₈ [γ-GeW ₁₀ O ₃₆]·6H ₂ O	4
7	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	2
8 ^c	GeO ₂	<1
9 ^d	TBABr	2
10	TBA ₈ H ₂ [(SiYW ₁₀ O ₃₆) ₂]	12
11 ^c	TBAF	81
12 ^c	K ₂ CO ₃	42
13	without	<1

^a Reaction conditions: Catalyst (W: 10 mol% with respect to **1a**), **1a** (1.0 mmol), **2a** (1.5 mmol), CH₃CN (1 mL), 305 K, 2 h. Yield (%) = **3a** (mol)/initial **1a** (mol) × 100. ^b **2a** (1.0 mmol), 4 h.

^c Catalyst (1 mol% with respect to **1a**). ^d TBABr (6 mol% with respect to **1a**).

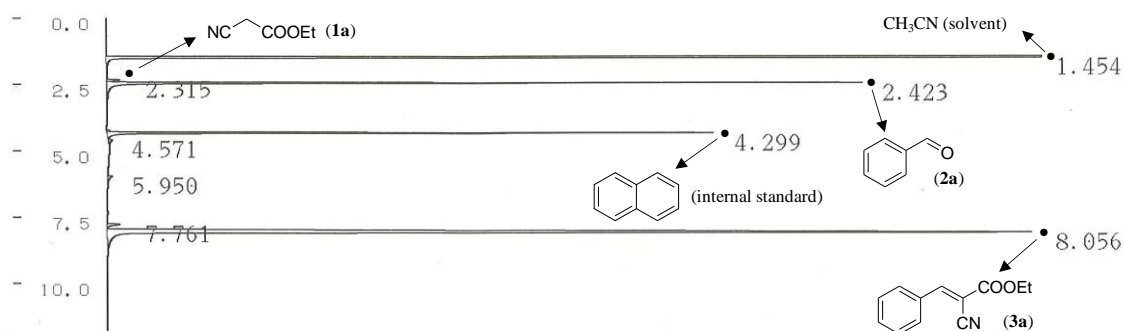


Figure 3-8. **1a** と **2a** との縮合反応における GC チャート. 反応は Table 1 の entry 1 と同様の条件下で行った.

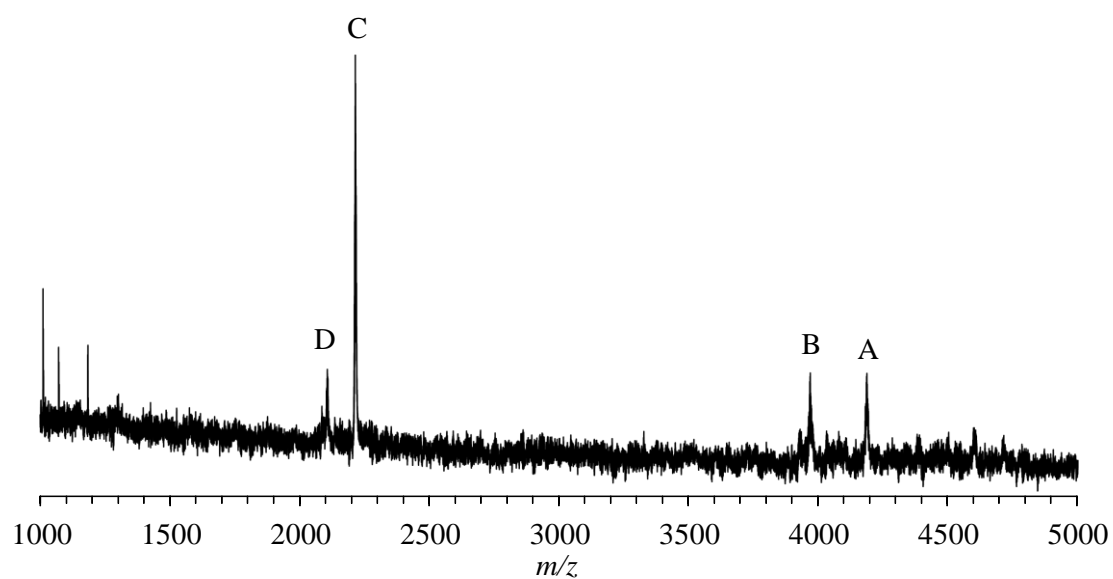


Figure 3-9. **1a**と**2a**との反応後における $\text{TBA}_6 \cdot \text{H}_2\text{GeW}_{10}$ のCSI-MSスペクトル ($m/z = 1000\text{--}5000$). 反応はTable 1のentry 1と同様の条件下で行った. A, B, C, Dのピークはそれぞれ $[(\text{TBA})_7\text{H}_2\text{GeW}_{10}\text{O}_{36}]^+$, $[(\text{TBA})_6\text{HGeW}_{10}\text{O}_{35}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$, $[(\text{TBA})_8\text{H}_2\text{GeW}_{10}\text{O}_{36}]^{2+}$, $[(\text{TBA})_7\text{HGeW}_{10}\text{O}_{35}(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ に帰属可能である.

Table 3-9. 1a と 2a との Knoevenagel 縮合反応報告例^a

Entry	Catalyst	1a/2a/C	Solvent	Temp (K)	Time (min)	Yield (%)	TON	TOF (h ⁻¹)	Ref.
1	<i>TBA</i> ₆ <i>H</i> ₂ <i>GeW</i> ₁₀	100/150/1	–	313	5	85	85	1020 (3000)	<i>This work</i>
2 ^b	LDH-DA	53/53/1	DMF	rt	120	95	50	25	13
3 ^c	bovine serum albumin	1/1/–	[bmim]Br	333	240	93	–	–	14
4 ^d	HAP/BTEAC	1.5/1.5/–0.13	water	rt	60	90	–	–	15
5	Zn ²⁺ ion-exchanged β zeolite	1/1/–	–	433	360	98	–	–	16
6 ^e	ASCPEI	1/1/–	ethanol	316	90	97	–	–	17
7	ZrCl ₄ -SiO ₂	11/10/1	CH ₃ CN	358	180	90	9	3	18
8 ^f	MgBr ₂ ·OEt ₂ /TEA	5/5/1/5	THF	rt	60–120	95	10	–	19
9	Na ₂ CO ₃ /MS 4A	24/24/1/–	–	363	15	93	–	–	20
10 ^g	amine-grafted PE-MCM-41	200/200/1	cyclohexane	355	60	>99 (98)	198	198	21
11	[H ₃ N ⁺ (CH ₂) ₂ OH][CH ₃ COO [–]]	1/1/–	–	rt	12	93	–	–	22
12	poly[N-(6-aminohexyl)acrylamide]	5/5/1	–	353	10	100	5	30	23
13	cyclic guanidinium lactate ionic liquid	0.4/0.4/1	–	rt	2	93	0.4	11	24
14	perfluoroalkylated pyridine	20/20/1	<i>n</i> -octane	353	480	(97)	19	2	25
15	Ni-nanoparticles	12/10/1	ethanol	298	35	(97)	10	17	26
16	KOH/La ₂ O ₃ -MgO	80/80/1	–	rt	180	(95)	76	25	27
17 ^h	[2-aemim]PF ₆	125/125/1	water	rt	180	91	114	38	28
18	aminopropylsilyl-tethered MCM-41	9.5/9.9/1	toluene	rt	60	(99)	9	9	29
19	aminopropyl-functionalized MCM	67/67/1	cyclohexane	355	2160	94	63	2	30
20 ⁱ	polystyryl supported-TBD	10/10/1	–	303	60	93	9	9	31
21	Pd _{nano} /hydrotalcite	1/1/–	toluene	353	60	99	–	–	2c
22 ^j	[diamine-A]BF ₄	5/5/1	–	rt	1	100	5	300	32
23	Ru(C ₂ H ₄)(PPh ₃) ₃	50/50/1	benzene	rt	1020	98	49	3	33

Table 3-9. 1a と 2a との Knoevenagel 縮合反応報告例 (続き)^a

Entry	Catalyst	1a/2a/C	Solvent	Temp (K)	Time (min)	Yield (%)	TON	TOF (h ⁻¹)	Ref.
24 ^k	(HDTMA ⁺)-[Si]-MCM-41	2.6/2.5/-	benzene	293	360	97	-	-	34
25	nano-silica dendrimer	10/10/1	<i>n</i> -hexane	rt	360	90	9	2	35
26	layered Ni-Zn mixed basic salt	1.5/1/-	water	323	360	91	-	-	36
27	urea	10/10/1	-	373	60	96	10	10	37
28	triphenylphosphane/microwave irradiation	6.5/5/1	-	-	3	90	5	90	38
29	[bmim]OH	5/5/1	-	rt	12	(93)	5	23	39
30	polystyrene-supported poly(amidoamine)	200/200/1	ethanol	323	15	(99)	198	792	40
31	sulfonated nitrocoal acid	50/50/1	benzene	reflux	600	91	46	5	41
32	LDH-F	1/1/-	DMF	333	120	92	-	-	42
33	organic-inorganic hybrid silica material	83/92/1	-	403	120	(100)	83	42	43
34 ^l	[C ₄ dabco]BF ₄	6.7/6.7/1	water	373	40	(96)	6	10	44
35 ^m	PAN _p F-3	7/7/1	ethanol	reflux	90	(97)	7	5	45
36	RuH ₂ (PPh ₃) ₄	33/37/1	THF	rt	1440	(91)	30	1	46
37	RuHAP	20/24/1	water	rt	240	>99	20	5	47
38	functionalized (PS(N ₃))-PEG	100/100/1	water	293	1440	97	97	4	48
39	IRMOF-3 _{DEF}	35/40/1	DMSO	313	120	99	35	17 (174)	49
40	CaCl ₂ /Et ₃ N	10/10/0.5/1	ethanol	rt	30	90	9	18	50
41	NaOH	10/10/1	ethanol	rt	30	90	9	18	50
42	L-proline/microwave irradiation	2/1.7/1	-	-	5	100	2	24	51
43	imidazole	4/4/1	DCE	reflux	40	(97)	4	6	52
44 ⁿ	DBU	5/5/1	water	rt	120	(93)	5	2	53
45 ^o	DBU acetate	5/5/1	water	rt	120	(95)	5	2	53
46	diethylamine-modified PEG-600	10/10/1	-	rt	6	(93)	9	93	54
47	silicon oxynitride	1/1/1	toluene	323	1200	100	1	<1	55

Table 3-9. 1a と 2a との Knoevenagel 縮合反応報告例 (続き)^a

Entry	Catalyst	1a/2a/C	Solvent	Temp (K)	Time (min)	Yield (%)	TON	TOF (h ⁻¹)	Ref.
48 ^o	FDU-ED	28/28/1	ethanol	353	60	99	28	28	56
49	diamino-functionalized MCM-41	1/1/-	toluene	323	15	100	-	-	57
50	NbCl ₅	12/10/1	CH ₃ CN	reflux	150	(90)	9	4	58
51	CoFe ₂ O ₄	20/20/1	water/ethanol	323	20	(93)	19	56	59
52	KF	4/4/1	ethanol	298	60	100	4	4	60
53	reconstructed hydrotalcite	17/17/-	water	333	600	94 (90)	-	-	2e
54 ^o	VAp	41667/45833/1 767/843/1	water	303	300	(95)	39583	7917	2f
55	aminopropyl-functionalized SBA-15	55/55/1	cyclohexane	355	60	>99	55	55	61
56	aminopropyl-functionalized MCM-41	9/9/1	toluene	rt	60	(99)	9	9	62
57	aminopropyl-functionalized SBA-1	10/10/1	toluene	rt	60	(99)	9	9	62
58 ^o	AP-IL-SBA-15	9/9/1	toluene	rt	360	(96)	8	1	62
59 ^o	NAP	74/74/1	water	323	60	94	70	70	63
60	3-hydroxyethylammonium- <i>n</i> -propanesulfonat	10/10/1	water	rt	120	(91)	9	5	64
61	LaHAP	50/75/1	toluene	333	1440	>99	50	2	66
62 ^s	DMAN/SiO ₂	10000/11400/1	ethanol	333	360	100	10000	1667 (7680)	67
63 ^o	NPm	1/1/-	methanol	rt	60	(96)	-	-	68
64	2-hydroxyethylammonium formate	1/1/-	-	rt	180	(91)	-	-	69
65	ammonium acetate/microwave irradiation	1/1/1	-	-	5	(97)	1	12	70
66	NaNO ₃ /fluorapatite	2/2/6/1	-	rt	15	(94)	2	7	71
67	Al ₂ O ₃ -OK	12/10/-	ethanol	reflux	30	(98)	-	-	72
68	proline	20/10/1	DMSO	rt	960	(94)	9	<1	73

Table 3-9. 1a と 2a との Knoevenagel 縮合反応報告例 (続き)^a

Entry	Catalyst	1a/2a/C	Solvent	Temp (K)	Time (min)	Yield (%)	TON	TOF (h ⁻¹)	Ref.
69	NaF or LiCl/microwave irradiation	1/1/1	-	-	1.5	94	1	38	74
70	K ₂ O-Al ₂ O ₃	1.05/1/-	-	296	90	(94)	-	-	75
71	N-methylpiperazine	5/5/1	-	rt	45	92	5	6	76
72	MgO	0.3/0.3/1	CH ₃ CN	reflux	10	90	<1	2	77
73 ^u	IL-OPPh ₂	12/10/1	-	333	23	(90)	9	23	78
74	CoHAP	1/1/-	-	353	5	96	-	-	79
75 ^v	morpholine	22/20/1	water	rt	120	90	18	9	80
76 ^v	EDDA	5/5/1	[bmim]BF ₄	rt	10	(95)	5	29	81
77	piperidine/microwave irradiation	50/50/1	-	-	3	(96)	48	960	82
78	Mg-Al-O- <i>t</i> -Bu hydrotalcite	1/1/-	DMF	rt	20	(98)	-	-	83
79 ^w	NaNO ₃ /NP	1/1/-	methanol	rt	60	(94)	-	-	84
80 ^r	hydrotalcite	1/1/-	[bmim]PF ₆	rt	30	(94)	-	-	85
81	ionic liquid functionalized silicagel	1/1/-	-	373	300	95	-	-	86
82	KF-Al ₂ O ₃ /ultrasound irradiation	6/5/-	-	313	120	(99)	-	-	87

^a **1a/2a/C** = molar ratio of **1a/2a**/catalyst. The yield values in the parentheses were the isolated yields. TOF (h⁻¹) = TON/reaction time (h). The TOF values in the parentheses were determined by the initial rates. ^b LDH-DA = layered double hydroxides-supported diisopropylamide. ^c [bmim]Br = 1-butyl-3-methylimidazolium bromide. ^d BTEAC = benzyltriethylammonium chloride. ^e ASCPEI = silica grafted polyethylenimine. ^f TEA = triethylamine. ^g PE-MCM-41 = pore-expanded MCM-41. ^h [2-aemim]PF₆ = 1-aminoethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. ⁱ TBD = 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene. ^j diamine-A = dipiperidinomethane. ^k HDTMA⁺ = hexadecyltrimethylammonium. ^l [C₄dabco]BF₄ = 1-butyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]-octane tetrafluoroborate. ^m PAN_pF-3 = tertiary-amine functionalized polyacrylonitrile fiber. ⁿ DBU = 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-ene. ^o ED = ethylene diamine. ^p VAP = calcium vanadate apatite. ^q AP-IL-SBA-15 = ionic liquid immobilized on SBA-15. ^r NAP = 3-aminopropylated silicagel. ^s DMAN/SiO₂ = 1,8-bis(dimethylamino)naphthalene functionalized SiO₂. ^t NPm = natural microphosphate. ^u IL-OPPh₂ = imidazolium-based phosphinite ionic liquid. ^v EDDA = ethylenediammonium diacetate. ^w NP = natural phosphate.

基質適用性

本系における基質適用性を検討した (Table 3-10). まず, pK_a の異なる活性メチレン化合物とベンズアルデヒド (**2a**) との反応を行った (Table 3-10, entries 1–3). マロノニトリル (**1b**, $pK_a = 11.1$) では, 少ない触媒量 (0.5 mol%) でも効率的に反応が進行し, 0.5時間でベンジリデンマロノニトリル (**3b**) を99%収率で与えた. さらに, pK_a の大きいフェニルアセトニトリル (**3a**, $pK_a = 21.9$) でも, 96%収率で α -フェニルシナモニトリル (**3c**) が得られた. これまで**3c**にも適用可能な系は限られており, それらの系では, 水酸化ナトリウムといった強塩基を多量 (≥ 10 mol%) に用いたり, 高い反応温度 (383–453 K) を必要としていた (Table 3-1). また, Table 3-10のentry 3と同様の反応条件で, マロン酸ジエチル (**1d**), ニトロメタン (**1e**) 及びアセトン (**1f**) と**2a**との反応を行った. しかし, **1d**との反応における生成物の収率は28%であり, **1e**及び**1f**では反応が進行しなかった. **1d**及び**1e**の pK_a はそれぞれ16.4, 17.2であり**1c**よりも小さい値であるものの, **1d**及び**1e**の反応性は**1c**よりも低かった. そのため, $TBA_6 \cdot H_2GeW_{10}$ はシアノ基を有する活性メチレン化合物に対して特異的な反応性を示す可能性が示唆された.

$TBA_6 \cdot H_2GeW_{10}$ は**1a**と種々のアルデヒドとの反応に対しても高い触媒活性を示した (Table 3-10, entries 4–8). p 位に電子供与性基及び電子吸引性基を有するベンズアルデヒド (**2b**, **2c**) では, 対応する生成物が高収率で得られた (Table 3-10, entries 4 and 5). 芳香族アルデヒドだけでなく脂肪族アルデヒド (**2d**) でも対応するアルケンを高収率で与えた (Table 3-10, entry 6). 二重結合やヘテロ原子を有するアルデヒドでも官能基選択的に反応が進行した (Table 3-10, entries 7 and 8). さらに, 環状ケトンであるシクロペンタノン (**2g**) やシクロヘキサノン (**2h**) を用いた場合も良好に反応が進行した (Table 3-10, entries 9 and 10). 一方, **1c**と**2g**の反応は進行しなかった. また, **1b**とサリチルアルデヒドとの反応により, 4*H*-クロメン誘導体が82%収率で得られた (Eq 3-2).

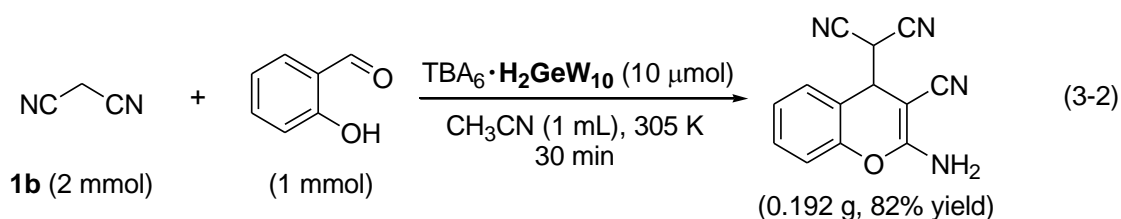
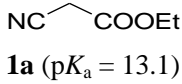
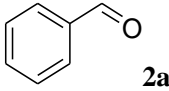
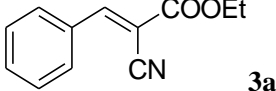
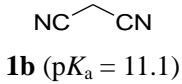
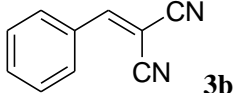
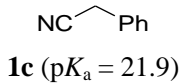
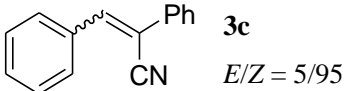
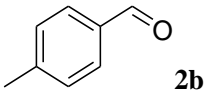
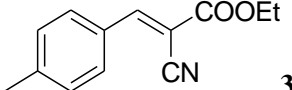
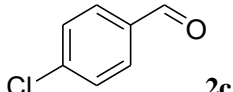
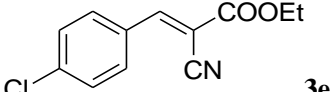
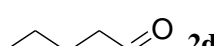
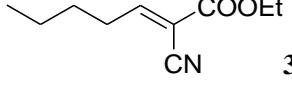
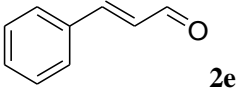
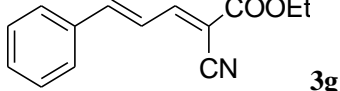
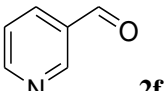
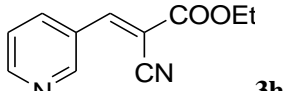
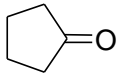
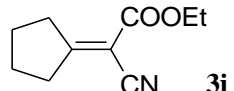
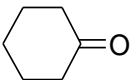
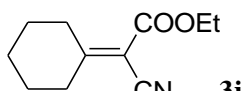


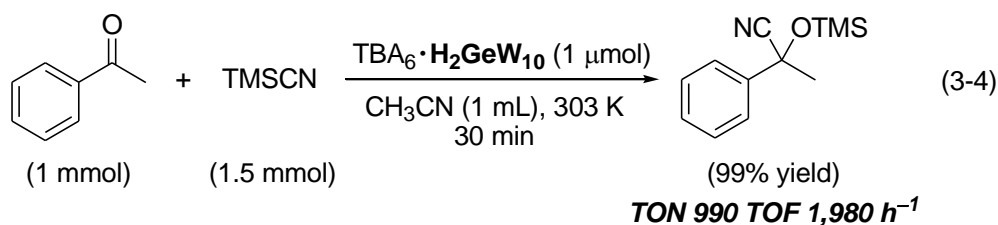
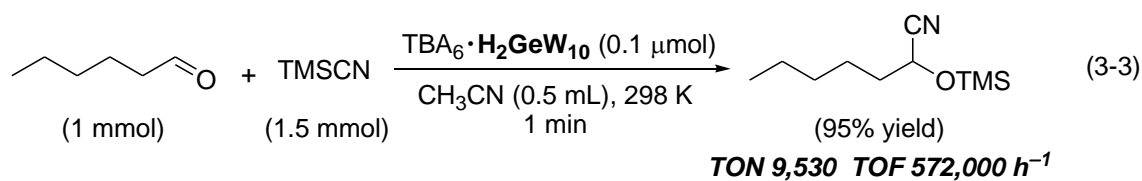
Table 3-10. TBA₆·H₂GeW₁₀ による Knoevenagel 縮合反応^a

Entry	Donor	Acceptor	Time (h)	Product	Yield (%)
1	 1a (p <i>K</i> _a = 13.1)	 2a	2	 3a	98
2 ^b	 1b (p <i>K</i> _a = 11.1)	2a	0.5	 3b	99
3 ^c	 1c (p <i>K</i> _a = 21.9)	2a	2	 3c <i>E/Z</i> = 5/95	96
4	1a	 2b	3	 3d	92
5	1a	 2c	1	 3e	97
6	1a	 2d	2	 3f	82
7 ^d	1a	 2e	0.5	 3g	60
8	1a	 2f	1	 3h	99
9 ^{c,e}	1a	 2g	4	 3i	72
10 ^{c,e}	1a	 2h	2	 3j	86

^a Reaction conditions: TBA₆·H₂GeW₁₀ (1 mol% with respect to donor), donor (1.0 mmol), acceptor (1.5 mmol), CH₃CN (1 mL), 305 K. ^b TBA₆·H₂GeW₁₀ (0.5 mol% with respect to donor). ^c TBA₆·H₂GeW₁₀ (5 mol% with respect to donor), donor (0.5 mmol), acceptor (0.75 mmol), CH₃CN (0.5 mL), 353 K. ^d **2e** (3.0 mmol). ^e Ketone (1.5 mmol).

シアノシリル化反応への適用

$\text{TBA}_6 \cdot \text{H}_2\text{GeW}_{10}$ はトリメチルシリルシアニド (TMSCN) によるカルボニル化合物のシアノシリル化反応にも高い触媒活性を示した (Eqs 3-3 and 3-4). 脂肪族アルデヒドのヘキサナールでは, 0.01 mol% という非常に少ない触媒量でも効率的に反応が進行し, 対応するシアノヒドリントリメチルシリルエーテルを95%収率で与えた. この時, 触媒回転数 (TON) は9,530, TOFは572,000 h^{-1} に達した. また, 反応性の低いアセトフェノンでも効率的に反応が進行した. このように $\text{TBA}_6 \cdot \text{H}_2\text{GeW}_{10}$ はシアノシリル化反応に活性を示す $\text{TBA}_8\text{H}_2[(\gamma\text{-SiYW}_{10}\text{O}_{36})_2]$ と比較しても非常に高い活性を示した.⁸⁸



3-4. 結論

ヘテロ原子を Si から Ge に変更することで塩基性が向上した $\text{TBA}_6[\gamma\text{-GeW}_{10}\text{O}_{34}(\text{OH})_2]$ ($\text{TBA}_6\cdot\text{H}_2\text{GeW}_{10}$) を合成した. 単結晶 X 線構造解析より, アニオン部は γ -Keggin 型構造であり, $\text{H}_2\text{SiW}_{10}$ と同様, 架橋酸素原子がプロトン化した構造であることが明らかとなった. $\text{TBA}_6\cdot\text{H}_2\text{GeW}_{10}$ は活性メチレン化合物とカルボニル化合物との Knoevenagel 縮合反応に高い活性を示した. **1a** と **2a** との Knoevenagel 縮合反応における $\text{TBA}_6\cdot\text{H}_2\text{GeW}_{10}$ の反応速度は $\text{TBA}_4\cdot\text{H}_4\text{GeW}_{10}$ の約 50 倍であり, ゲルマノタングステートの負電荷が-4 価から-6 価に増加したことで, 触媒活性が大幅に向上することが明らかとなった. 本系は反応性の低いフェニルアセトニトリルやケトンを含む種々の基質に適用可能であった. また, $\text{TBA}_6\cdot\text{H}_2\text{GeW}_{10}$ はトリメチルシリルシアニドによるカルボニル化合物のシアノシリル化反応にも高い活性を示した. Knoevenagel 縮合反応に高い触媒活性・広い基質適用性を示す POM 塩基触媒の報告はなく, 本研究が初めての報告例となる.

3-5. 参考文献

- 1 L. F. Tietze, U. Beifuss, in *Comprehensive Organic Synthesis*, eds. B. M. Trost, I. Fleming, C. H. Heathcock, Pergamon Press, Oxford, 1991, Vol. 2, pp. 341–392.
- 2 a) Y. Yue, H. Fang, M. Wang, Z. Wang, M. Yu, *J. Chem. Res.* **2009**, 377–380; b) N. Taha, Y. Sasson, M. Chidambara, *Appl. Catal. A* **2008**, *30*, 217–224; c) K. Motokura, N. Fujita, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem.–Eur. J.* **2006**, *12*, 8228–8239; d) H. Hamamoto, M. Kudoh, H. Takahashi, S. Ikegami, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4015–4018; e) K. Ebitani, K. Motokura, K. Mori, T. Mizugaki, K. Kaneda, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5440–5447 f) T. Hara, S. Kanai, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7455–7462; g) D. Villemin, A. Jullien, N. Bar, *Green Chem.* **2003**, *5*, 467–469; h) S. Shimizu, S. Shirakawa, T. Suzuki, Y. Sakai, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 6169–6173; i) B. A. D'Sa, P. Kisanga, J. G. Verkade, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3961–3967; j) F. Fringuelli, G. Pani, O. Piermatti, F. Pizzo, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 11499–11508; k) T. Naota, H. Taki, M. Mizuno, S. Murahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5954–5955; l) F. Ladhar, E. Gharbi, *Synth. Commun.* **1991**, *21*, 413–417; m) B. Zupancic, M. Kokalj, *Synthesis* **1981**, 913–915.
- 3 T. Okuhara, C. Hu, M. Hashimoto, M. Misono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 1186–1188.
- 4 a) A. B. Pangborn, M. A. Giardello, R. H. Grubbs, R. K. Rosen, F. J. Timmers, *Organometallics* **1996**, *15*, 1518–1520; b) D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd ed., Pergamon Press, Oxford, U.K., 1988.
- 5 a) *CrystalClear 1.4.5 SP2*; Rigaku and Rigaku/MS: The Woodlands, TX, 1999; b) J. W. Pflugrath, *Acta Crystallogr.* **1999**, *D55*, 1718–1725.

- 6 Z. Otwiniski, W. Minor, Processing of X-ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode. In *Methods of Enzymology*, eds. C. W. Carter Jr., R. M. Sweet, Macromolecular Crystallography, Part A, Academic Press, New York, 1997, Vol. 276, pp 307–326.
- 7 CrystalStructure 3.8, Rigaku and Rigaku/MSC, The Woodlands, TX, 2000.
- 8 L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837–838.
- 9 G. M. Sheldrick, SHELX97, *Programs for Crystal Structure Analysis*, Release 97-2, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
- 10 N. H. Nsouli, B. S. Bassil, M. H. Dickman, U. Kortz, B. Keita, L. Nadjo, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3858–3860.
- 11 K. Kamata, K. Yonehara, Y. Sumida, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, *Science* **2003**, *300*, 964–966.
- 12 a) L.-H. Bi, B. Li, L.-X. Wu, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 1184–1186; b) L.-H. Bi, G.-F. Hou, Y.-Y. Bao, B. Li, L.-X. Wu, Z.-M. Gao, T. McCormac, S. S. Mal, M. H. Dickman, U. Kortz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 5259–5266.
- 13 M. L. Kantam, A. Ravindra, C. V. Reddy, B. Sreedhar, B. M. Choudary, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 569–578.
- 14 N. Sharma, U. K. Sharma, R. Kumar, N. Katoch, R. Kumar, A. K. Sinha, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 871–878.
- 15 S. Sebti, R. Tahir, R. Nazih, A. Saber, S. Boulaajaj, *Appl. Catal. A* **2002**, *228*, 155–159.
- 16 S. Saravanamurugan, M. Palanichamy, M. Hartmann, V. Murugesan, *Appl. Catal. A* **2006**, *298*, 8–15.
- 17 S. M. Ribeiro, A. C. Serra, A. M. d'A. R. Gonsalves, *Appl. Catal. A* **2011**, *399*, 126–133.
- 18 M. Vijender, P. Kishire, B. Satyanarayana, *ARKIVOC* **2008**, (*xiii*), 122–128.
- 19 M. S. Abaee, M. M. Mojtahedi, M. M. Zahedi, G. Khanalizadeh, *ARKIVOC* **2006**, (*xv*), 48–52.
- 20 B. Siebenhaar, B. Casagrande, M. Studer, H.-U. Blaser, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 566–569.
- 21 D. D. Das, P. J. E. Harlick, A. Sayari, *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 829–833.
- 22 C. Yue, A. Mao, Y. Wei, M. Lü, *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 1571–1574.
- 23 B. Tamami, A. Fadavi, *Catal. Commun.* **2005**, *6*, 747–751.
- 24 X. Xin, X. Guo, H. Duan, Y. Lin, H. Sun, *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 115–117.
- 25 W.-B. C. Cai, *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 1291–1296.
- 26 A. Kumar, M. Dewan, A. Saxena, A. De, S. Mozumdar, *Catal. Commun.* **2010**, *11*, 679–683.
- 27 Y. Wei, S. Zhang, Shuangfeng, C. Zhao, S. Luo, C.-T. Au, *Catal. Commun.* **2011**, *12*, 1333–1338.
- 28 Y. Cai, Y. Peng, G. Song, *Catal. Lett.* **2006**, *109*, 61–64.
- 29 Y. Kubota, Y. Sugi, T. Tatsumi, *Catal. Surv. Asia* **2007**, *11*, 158–170.
- 30 D. J. Macquarrie, D. B. Jackson, *Chem. Commun.* **1997**, 1781–1782.
- 31 F. Fringuelli, F. Pizzo, C. Vittoriani, L. Vaccaro, *Chem. Commun.* **2004**, 2756–2757.

- 32 M. Boronat, M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, R. Montón, M. J. Sabater, *Chem.–Eur. J.* **2010**, *16*, 1221–1231.
- 33 Y. Mizuho, N. Kasuga, S. Komiya, *Chem Lett.* **1991**, 2127–2130.
- 34 Y. Kubota, Y. Nishizaki, Y. Sugi, *Chem. Lett.* **2000**, 998–999.
- 35 H. Hagiwara, M. Sekifuji, N. Tsubokawa, T. Hoshi, T. Suzuki, *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 926–927.
- 36 T. Hara, J. Kurihara, N. Ichikuni, S. Shimazu, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 304–305.
- 37 Q. Sun, L.-X. Shi, Z.-M. Ge, T.-M. Cheng, R.-T. Li, *Chin. J. Chem.* **2005**, *23*, 745–748.
- 38 J. S. Yadav, B. V. S. Reddy, A. K. Basak, B. Visali, A.V. Narsaiah, K. Nagaiah, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 546–551.
- 39 B. C. Ranu, R. Jana, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 3767–3770.
- 40 G. R. Krishnan, K. Sreekumar, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4763–4768.
- 41 C. K. S. Nair, M. Pardasaradhi, *Fuel* **1995**, *74*, 1531–1532.
- 42 B. M. Choudary, M. L. Kantam, V. Neeraja, K. K. Rao, F. Figueras, L. Delmotte, *Green Chem.* **2001**, *3*, 257–260.
- 43 M. Trilla, R. Pleixats, M. W. C. Man, C. Bied, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1815–1820.
- 44 D.-Z. Xu, Y. Liu, S. Shi, Y. Wang, *Green Chem.* **2010**, *12*, 514–517.
- 45 G. Li, J. Xiao, W. Zhang, *Green Chem.* **2011**, *13*, 1828–1837.
- 46 S. Murakami, T. Naota, H. Taki, M. Mizuno, H. Takaya, S. Komiya, Y. Mizuho, N. Oyasato, M. Hiraoka, M. Hirano, A. Fukuoka, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12436–12451.
- 47 K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11460–11461.
- 48 V. Rodionov, H. Gao, S. Scroggins, D. A. Unruh, A.-J. Avestro, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2570–2572.
- 49 J. Gascon, U. Aktay, M. D. Hernandez-Alonso, G. P. M. van Klink, F. Kapteijn, *J. Catal.* **2009**, *261*, 75–87.
- 50 M. Zhang, A.-Q. Zhang, Z.-H. Deng, *J. Chem. Res.* **2005**, 69–70.
- 51 H. A. Oskooie, E. Roomizadeh, M. M. Heravi, *J. Chem. Res.* **2006**, 246–247.
- 52 M. M. Heravi, M. H. Tehrani, K. Bakhtiari, H. A. Oslooie, *J. Chem. Res.* **2006**, 561–562.
- 53 A.-G. Ying, L.-M. Wang, L.-L. Wang, X.-Z. Chen, W.-D. Ye, *J. Chem. Res.* **2010**, 30–31.
- 54 W. Ye, H. Jiang, X.-C. Yang, *J. Chem. Sci.* **2011**, *123*, 331–334.
- 55 P. W. Lednor, R. de Ruiter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1625–1626.
- 56 R. Xing, H. Wu, X. Li, Z. Zhao, Y. Liu, L. Chen, P. Wu, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4004–4011.
- 57 B. M. Choudary, M. L. Kantam, P. Sreekanth, T. Bandopadhyay, F. Figueras, A. Tuel, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *142*, 361–365.
- 58 P. Leelavathi, S. R. Kumar, *J. Mol. Catal. A* **2005**, *240*, 99–102.
- 59 K. K. Senapati, C. Borgohain, P. Phukan, *J. Mol. Catal. A* **2011**, *339*, 24–31.

- 60 L. Rand, J. V. Swisher, C. J. Cronin, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3505–3507.
- 61 a) X. Wang, K. S. K. Lin, J. C. C. Chan, S. Cheng, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1763–1769; b) S. Cheng, X. Wang, S.-Y. Chen, *Top. Catal.* **2009**, *52*, 681–687.
- 62 Y. Kubota, Y. Nishizaki, H. Ikeya, M. Saeki, T. Hida, S. Kawazu, M. Yoshida, H. Fujita, Y. Sugi, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2004**, *70*, 135–149.
- 63 H. Zhao, N. Yu, Y. Ding, R. Tan, C. Liu, D. Yin, H. Qiu, D. Yin, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2010**, *136*, 10–17.
- 64 K. Isobe, T. Hoshi, T. Suzuki, H. Hagiwara, *Mol. Diversity* **2005**, *9*, 317–320.
- 65 D. Fang, Z.-H. Fei, Z.-L. Liu, *Monatsh. Chem.* **2008**, *139*, 799–803.
- 66 K. Mori, M. Oshiba, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 44–52.
- 67 E. Gianotti, U. Diaz, S. Coluccia, A. Corma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 11702–11709.
- 68 M. Zahouily, B. Bahlaouan, A. Solhy, M. Ouammou, S. Sebti, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2003**, *78*, 129–133.
- 69 A. Ying, H. Liang, R. Zheng, C. Ge, H. Jiang, C. Wu, *Res. Chem. Intermed.* **2011**, *37*, 579–585.
- 70 A. K. Mitra, A. De, N. Karchaudhuri, *Synth. Commun.* **1999**, *29*, 2731–2739.
- 71 S. Sbti, R. Nazih, R. Tahir, A. Saber, *Synth. Commun.* **2001**, *31*, 993–999.
- 72 T.-S. Jin, J.-J. Guo, H.-M. Liu, T.-S. Li, *Synth. Commun.* **2003**, *33*, 783–788.
- 73 G. Cardillo, S. Fabbroni, L. Gentilucci, M. Gianotti, A. Tolomelli, *Synth. Commun.* **2003**, *33*, 1587–1594.
- 74 K. Mogilaiah, M. Prashanthi, G. R. Reddy, Ch. S. Reddy, N. V. Reddy, *Synth. Commun.* **2003**, *33*, 2309–2312.
- 75 S.-X. Wang, J.-T. Li, W.-Z. Yang, Y.-H. Yin, Z.-H. Xie, *Synth. Commun.* **2004**, *34*, 829–834.
- 76 C. Mukhopadhyay, A. Datta, *Synth. Commun.* **2008**, *38*, 2103–2112.
- 77 H. Sheibani, M. Seifi, A. Bazgir, *Synth. Commun.* **2009**, *39*, 1055–1064.
- 78 H. Valizadeh, H. Gholipour, *Synth. Commun.* **2010**, *40*, 1477–1485.
- 79 M. K. Pillai, S. Singh, S. B. Jonnalagadda, *Synth. Commun.* **2010**, *40*, 3710–3715.
- 80 M. N. Gomes, C. M. A. de Oliveira, C. F. D. Garrote, V. de Oliveira, R. Menegatti, *Synth. Commun.* **2011**, *41*, 52–57.
- 81 Z. Zhou, Y. Sun, *Synth. Commun.* **2011**, *41*, 3162–3168.
- 82 S. A.-E. Ayoubi, F. Texier-Boulet, J. Hamelin, *Synthesis* **1994**, *3*, 258–260.
- 83 B. M. Choudary, M. L. Kantam, B. Kavita, Ch. V. Reddy, F. Figueras, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 9357–9364.
- 84 S. Sebti, A. Smahi, A. Sohly, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 1813–1815.
- 85 F. A. Khan, J. Dash, R. Satapathy, S. K. Upadhyay, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3055–3058.
- 86 G. Lai, J. Peng, J. Li, H. Qiu, J. Jiang, K. Jiang, Y. Shen, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6951–6953.

87 S.-X. Wang, J.-T. Yang, T.-S. Li, *Ultrason. Sonochem.* **2002**, *9*, 159–161.

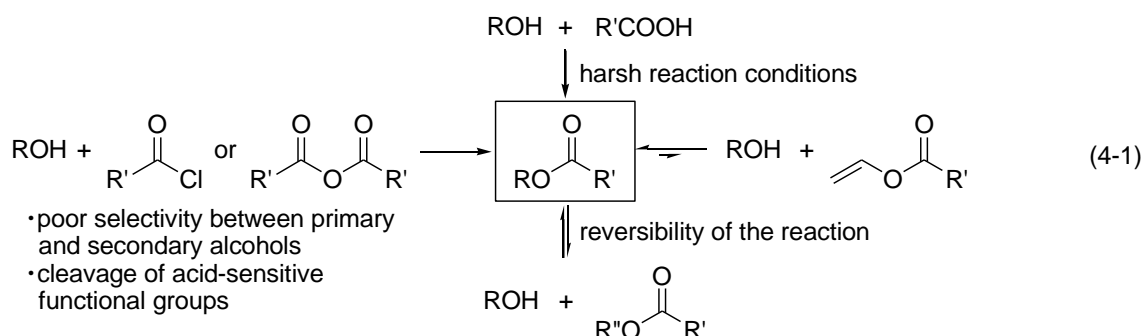
88 Y. Kikukawa, K. Suzuki, M. Sugawa, T. Hirano, K. Kamata, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3686–3690.

第4章

高負電荷ゲルマノタングステートによる 第一級アルコールの官能基選択的アシル化反応

4-1. 緒言

アルコールのアシル化反応は有機合成化学において広範に用いられる重要な反応であり、生成物のエステルは溶媒、可塑剤、香料等として有用である。カルボン酸とアルコールからのエステル合成は、非常に厳しい反応条件を要する。一方、酸または塩基触媒を用いた酸無水物・酸塩化物・エステルによるアルコールのアシル化反応は温和な条件下で進行する。¹ エノールエステルをアシル化剤に用いたエステル交換反応は、生成するエノールがアルデヒ



ドやケトンに変換され平衡が生成系へよるため、これまでに $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{thf})_2$,² distannoxanes,³ iminophosphorane,⁴ I_2 ,⁵ *N*-heterocyclic carbene (NHC),⁶ PdCl_2 ,⁷ $\text{Et}_2\text{Zn}/N$ -phenyldiethanolamine,⁸ lipase,⁹ yttrium alkoxide,¹⁰ nucleophilic Fe(-II) complexes¹¹など、様々な触媒系が開発されている。しかし、これらの系のほとんどは、(i) 反応時間が長い、(ii) アルコールに対しエステルが大過剰が必要である、(iii) 触媒回転数が低い、(iv) 酸に弱い基質 (アセタールやエポキシドを有するアルコール等) には適用できない、(v) 第一級/第二級アルコールの選択性が十分ではない、といった問題点を有する。そのため、量論条件下 (アルコール:エノールエステル = 1:1) でも高活性・高選択性・広い基質適用性を示す触媒系のさらなる開発が望まれている。

POM では高負電荷な POM ほど強い塩基性を示す。そのため、 $\text{H}_2\text{GeW}_{10}$ からさらにアニオン電荷を増大させた $[\gamma\text{-GeW}_{10}\text{O}_{35}(\text{OH})]^{7-}$ ($\text{H}_1\text{GeW}_{10}$) の単一種を合成することができれば、触媒活性の飛躍的向上が期待される。しかし、*in situ* での $\text{H}_1\text{SiW}_{10}$ の生成は確認しているが、これまでのところ $[\gamma\text{-XW}_{10}\text{O}_{35}(\text{OH})]^{7-}$ は単離できていない。本章では、 $\text{TBA}_6\text{-H}_2\text{GeW}_{10}$ と 1 当量の TBAOH との非水条件下での反応により、より大きい負電荷を有する $\text{H}_1\text{GeW}_{10}$ の TBA 塩 ($\text{TBA}_7\text{-H}_1\text{GeW}_{10}$) の単一種の合成に成功し、 $\text{TBA}_7\text{-H}_1\text{GeW}_{10}$ が第一級アルコールの官能基選択的アシル化反応に対し非常に高い触媒活性を示すことを見出した (Figure 4-1)。ゲルマノタングステートのアニオン電荷が -6 価から -7 価に増大することで、塩基触媒反応に対する活性が大幅に向上した。アルコールのアシル化では、量論反応条件下においても、アセトニド等の酸に弱い官能基を有する種々のアルコールに対し高い活性を示した。

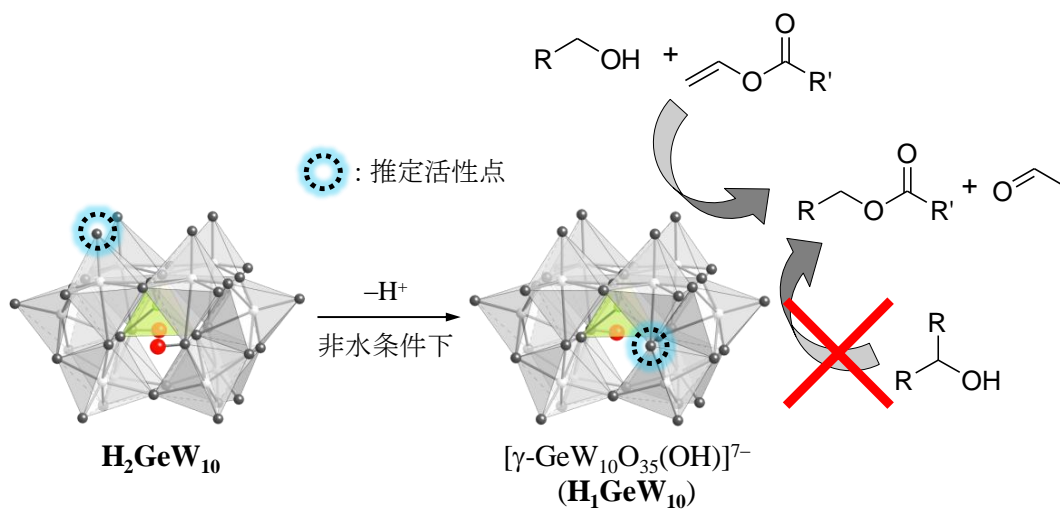


Figure 4-1. ゲルマノタングステートの高負電荷化と第一級アルコールの選択的アシル化反応への適用.

4-2. 実験項

4-2-1. 試薬

アセトニトリル, ジメチルスルホキシド (DMSO) など溶媒は関東化学から購入した. 水酸化テトラブチルアンモニウムメタノール溶液 (TBAOH) は Aldrich から購入した. 重溶媒 (DMSO-*d*₆, CDCl₃, D₂O) は ACROS から購入した. アルコール及びアシル化剤は東京化成・Aldrich から購入した. アセトニトリル, 基質は既報に従い精製した後に使用した.¹²

4-2-2. 分析

IR スペクトル

IR は JASCO 製 FT/IR-460 を用いて KBr 錠剤法により測定した. 分解能 2 cm⁻¹, 積算回数 64 回とした.

元素分析

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

NMR

NMR スペクトルは JEOL 製 JEOL JNM-EX-270 または JEOL 製 JEOL JNM-ECA-500 を用いて測定した. ¹H 及び ¹³C NMR は TMS (溶媒: CDCl₃) を内標準として, 5 mm 管を用いて測定した. ¹⁸³W NMR は 2 M Na₂WO₄ (溶媒: D₂O) を外標準として, 10 mm 管を用いて測定した. 測定条件は, ¹H NMR: 共鳴周波数 (270.0 MHz), パルス幅 (5.3 μs), 取り込み時間 (6.066 s), 待ち時間 (0.934 s), 観測幅 (5401.8 Hz), ポイント数 (32768); ¹³C NMR: 共鳴周波数 (67.80 MHz), パルス幅 (5.7 μs), 取り込み時間 (1.790 s), 待ち時間 (1.210 s), 観測幅 (18306.6 Hz), ポイント数 (32768); ¹⁸³W NMR: 共鳴周波数 (20.84 MHz), パルス幅 (49.77778 μs), 取り込み時間 (1.26878 s), 待ち時間 (12 s), 観測幅 (25826.45 Hz), ポイント数 (32768)とした.

CSI-MS スペクトル

CSI-MS スペクトルは JEOL 製 JMS-T100CS を用いて測定した. 試料導入流量 (0.05 mL min⁻¹), スプレー温度 (298 K) とし, 溶媒には DMSO を用いた.

生成物分析

生成物の定性・定量は島津製 GC-2014 を用いて行った. GC には FID 検出器を用い, カラムには Stabilwax[®]キャピラリーカラム (内径: 0.25 mm, カラム長: 30 m) または InertCap 5 キャピラリーカラム (内径: 0.25 mm, カラム長: 30 m) を用いた. マススペクトルは島津製 GCMS-QP2010 を用いて測定した. カラムには TC-5HT キャピラリーカラムを用い, イオン化電圧は 70 eV とした.

4-2-3. 高負電荷 γ -Keggin 二原子欠損型ポリオキソタンゲステートの合成

$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_7[\gamma\text{-GeW}_{10}\text{O}_{35}(\text{OH})]$ ($\text{TBA}_7\cdot\text{H}_1\text{GeW}_{10}$) の合成

$\text{TBA}_6[\gamma\text{-GeW}_{10}\text{O}_{34}(\text{OH})_2]$ (1.50 g, 0.38 mmol) を溶解させたアセトニトリル溶液 (3 mL) に TBAOH メタノール溶液 (1 M, 338.0 mg, 0.38 mmol) を加えた. 293 K で 1 分間ほど攪拌した後, 293 K で蒸発乾固させた. さらに 293 K で 4 時間真空乾燥させることで白色粉末を得た.

◇ 収量 (収率): 1.37 g (86%).

◇ FT-IR (KBr): 991, 942, 923, 895, 883, 849, 802, 768, 737, 531, 478, 361, 319 cm^{-1} .

◇ positive ion MS (ESI, DMSO): m/z 4426 ($[\text{TBA}_8\text{HGeW}_{10}\text{O}_{36}]^+$).

◇ 元素分析 calcd (%) for $\text{C}_{112}\text{H}_{253}\text{N}_7\text{O}_{36}\text{GeW}_{10}$ ($[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_7[\gamma\text{-HGeW}_{10}\text{O}_{36}]$), C 32.14, H 6.09, N 2.34, Ge 1.73, W 43.93; found, C 32.06, H 6.22, N 2.49, Ge 1.72, W 44.39.

◇ ^{183}W NMR (20.84 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 298 K, Na_2WO_4): $\delta = -51.0, -101.5, -103.2, -105.1, -149.6$ ppm.

◇ ^1H NMR (270.0 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 298 K, TMS): $\delta = 7.00$ ppm.

4-2-4. 反応

エノールエステルによる第一級アルコールのアシル化反応

触媒反応は攪拌子を入れたバイアルを用いて以下の方法で行った. アルコール, エノールエステル, 溶媒及び内標準物質 (ナフタレンまたはモノクロロベンゼン) を加えて攪拌し, $\text{TBA}_7\cdot\text{H}_1\text{GeW}_{10}$ を加えることで反応を開始した. 詳細な反応条件は Table 4-3 及び Table 4-4 の脚注に示した. 定期的にサンプリングし GC を用いて反応の進行を確認した. 生成物の単離はシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより行った (展開溶媒: n -ヘキサン/ジエチルエーテルまたは n -ペンタン/ジエチルエーテル = 4/1-6/1, v/v). 生成物は GC, GC-MS, NMR (^1H 及び ^{13}C) により定性・定量を行った.

酢酸ビニルによるベンジルアルコールのアシル化反応 (10 mmol スケール)

ベンジルアルコール (**4a**, 10 mmol), 酢酸ビニル (**5a**, 10 mmol), アセトニトリル (10 mL) 及び内標準物質 (モノクロロベンゼン) を加えて攪拌し, $\text{TBA}_7\cdot\text{H}_1\text{GeW}_{10}$ (20 μmol) を加えることで反応を開始した. 反応はアルゴン気流下で行った.

酢酸ビニルによる第一級/第二級アルコールの分子間競争アシル化反応

ベンジルアルコール (**4a**, 1 mmol), 第二級アルコール (2-ブタノール (**4m**) または 1-フェニルエタノール (**4n**), 1 mmol), 酢酸ビニル (**5a**, 3 mmol), アセトニトリル (1 mL) 及び内標準物質 (モノクロロベンゼン) を加えて攪拌し, $\text{TBA}_7\cdot\text{H}_1\text{GeW}_{10}$ (10 μmol) を加えることで反応を開始した.

酢酸ビニルによるメチル β -D-グルコピラノシドの選択的アシル化反応

メチル β -D-グルコピラノシド (**4o**, 2 mmol), 酢酸ビニル (**5a**, 1 mmol) 及び DMSO (1 mL) を加えて攪拌し, $\text{TBA}_7\cdot\text{H}_1\text{GeW}_{10}$ (10 μmol) を加えることで反応を開始した. 5 分後, シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより 6-O-アシル化生成物を単離した (展開溶媒: アセト

ン/トルエン = 1/1, v/v). 粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することで目的化合物を 0.149g (収率 63%) で得た (展開溶媒: アセトン/トルエン = 2/1, v/v).

酢酸ビニルによるプレドニゾロンの選択的アシル化反応

プレドニゾロン (**4p**, 0.5 mmol), 酢酸ビニル (**5a**, 0.75 mmol) 及び DMSO (1 mL) を加えて攪拌し, TBA₇·H₁GeW₁₀ (10 μmol) を加えることで反応を開始した. 3 分後, ショートカラムにより触媒を除去した (展開溶媒: アセトン). エバポレーションによりアセトンを除いた後, シリカゲルカラムクロマトグラフィーによりアシル化生成物を 0.187 g (収率 91%) で単離した (展開溶媒: ジクロロメタン/クロロホルム = 9/1, v/v).

生成物データ

Benzyl acetate (**6aa**)

¹H NMR (270 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 7.39–7.32 (m, 5H), 5.11 (s, 2H), 2.10 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (67.8 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 170.9, 135.9, 128.6, 128.3, 66.3, 21.0.

MS (70 eV, EI): *m/z* (%): 150 (39) [*M*⁺], 108 (100), 107 (19), 91 (58), 90 (39), 89 (16), 79 (28), 77 (17), 65 (15), 51 (10), 43 (35).

Benzyl butyrate (**6ab**)

¹H NMR (270 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 7.37–7.34 (m, 5H), 5.12 (s, 2H), 2.34 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 1.67 (tq, *J* = 7.3 and 7.4 Hz, 2H), 0.96 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H).

¹³C{¹H} NMR (67.8 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 173.5, 136.1, 128.5, 128.1, 66.0, 36.2, 30.9, 18.4, 13.6.

MS (70 eV, EI): *m/z* (%): 178 (30) [*M*⁺], 108 (100), 91 (95), 90 (17), 79 (12), 71 (25), 65 (14), 43 (26).

Benzyl benzoate (**6ac**)

¹H NMR (270 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 8.10–8.06 (m, 2H), 7.57–7.38 (m, 8H), 5.36 (s, 2H).

¹³C{¹H} NMR (67.8 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 166.4, 136.1, 133.0, 130.1, 129.7, 128.6, 128.4, 128.2, 128.1, 66.7.

MS (70 eV, EI): *m/z* (%): 212 (28) [*M*⁺], 194 (13), 105 (100), 91 (45), 77 (27), 65 (10), 51 (10).

Benzyl methacrylate (**6ad**)

¹H NMR (270 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 7.39–7.34 (m, 5H), 6.17 (s, 1H), 5.59 (s, 1H), 5.20 (s, 2H), 2.02 (s, 3H).

¹³C{¹H} NMR (67.8 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 167.2, 136.2, 136.1, 128.5, 128.1, 128.0, 125.8, 66.4, 18.3.

MS (70 eV, EI): *m/z* (%): 176 (19) [*M*⁺], 158 (19), 131 (62), 107 (14), 91 (100), 90 (15), 79 (15), 77 (11), 69 (50), 41 (31).

4-Methylbenzyl acetate (**6ba**)

¹H NMR (270 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 7.27–7.16 (m, 4H), 5.06 (s, 2H), 2.39 (s, 3H), 2.09 (s,

3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (67.8 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 170.9, 138.1, 132.9, 129.2, 128.4, 66.2, 21.2, 21.0$.

MS (70 eV, EI): m/z (%): 164 (57) [M^+], 122 (100), 107 (57), 105 (83), 104 (60), 103 (37), 93 (15), 91 (24), 79 (20), 78 (40), 77 (30), 65 (14), 43 (38).

4-Chlorobenzyl acetate (6ca)

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 7.38\text{--}7.32$ (m, 4H), 5.07 (s, 2H), 2.10 (s, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (67.8 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 170.7, 134.4, 134.1, 129.6, 128.7, 65.4, 20.9$.

MS (70 eV, EI): m/z (%): 184 (57) [M^+], 186 (19), 144 (33), 141 (10), 127 (31), 126 (23), 125 (95), 124 (47), 113 (11), 111 (10), 107 (81), 90 (13), 89 (85), 77 (32), 75 (14), 63 (17), 51 (12), 43 (86).

Cinnamyl acetate (6da)

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 7.41\text{--}7.23$ (m, 5H), 6.66 (d, $J = 16.1$ Hz, 1H), 6.29 (m, 1H), 4.73 (dd, $J = 6.5$ and 1.3 Hz, 2H), 2.10 (s, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (67.8 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 170.8, 136.2, 134.2, 128.6, 128.1, 126.6, 123.2, 65.1, 21.0$.

MS (70 eV, EI): m/z (%): 176 (29) [M^+], 134 (47), 133 (47), 117 (33), 116 (42), 115 (94), 105 (38), 103 (12), 92 (38), 91 (20), 78 (12), 77 (19), 51 (11), 43 (100).

3-Pyridylmethyl acetate (6ea)

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 8.63\text{--}8.58$ (m, 2H), 7.72–7.69 (m, 1H), 7.33–7.28 (m, 1H), 5.13 (s, 2H), 2.11 (s, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (67.8 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 170.6, 149.6, 149.5, 135.9, 131.5, 123.4, 63.6, 20.8$.

MS (70 eV, EI): m/z (%): 151 (55) [M^+], 136 (19), 109 (100), 108 (49), 92 (61), 91 (59), 80 (31), 65 (34), 64 (20), 63 (10), 51 (12), 43 (66).

2-Thienylmethyl acetate (6fa)

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 7.32$ (dd, $J = 5.1$ and 1.0 Hz, 1H), 7.09 (dd, $J = 3.5$ and 1.0 Hz, 1H), 6.98 (dd, $J = 5.1$ and 3.5 Hz, 1H), 5.25 (s, 2H), 2.13 (s, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (67.8 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 170.6, 137.9, 128.2, 126.8, 126.7, 60.4, 20.9$.

MS (70 eV, EI): m/z (%): 156 (38) [M^+], 114 (92), 98 (10), 97 (100), 96 (96), 85 (22), 70 (12), 53 (15), 45 (30), 43 (48).

2-Acetoxyethyl-1,4-benzodioxane (6ga)

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 6.89\text{--}6.85$ (m, 4H), 4.43–4.26 (m, 4H), 4.05 (dd, $J = 6.8$ and 11.3 Hz, 1H), 2.12 (s, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (67.8 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): $\delta = 170.6, 142.9, 142.7, 121.8, 121.6, 117.4, 117.2, 70.9, 65.0, 62.6, 20.7$.

MS (70 eV, EI): m/z (%): 208 (63) [M^+], 149 (10), 148 (100), 147 (62), 135 (22), 121 (47), 110 (20),

81(12), 80 (16), 52 (16), 43 (83).

(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl acetate (6ha)

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): δ = 4.37–4.28 (m, 1H), 4.21–4.15 (m, 1H), 4.11–4.02 (m, 2H), 3.77–3.71 (m, 1H), 2.10 (s, 3H), 1.44 (s, 3H), 1.38 (s, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (67.8 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): δ = 170.8, 109.9, 66.3, 64.9, 26.7, 25.4, 20.8.

MS (70 eV, EI): m/z (%): 174 (0) [M^+], 159 (32), 101 (14), 42 (100).

2,3-Epoxypropyl acetate (6ia)

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): δ = 4.42 (dd, J = 17.5 and 4.3 Hz, 1H), 3.91 (dd, J = 17.7 and 9.3 Hz, 1H), 3.25–3.19 (m, 1H), 2.86 (t, J = 6.4 Hz, 1H), 2.65 (dd, J = 7.2 and 3.7 Hz, 1H), 2.11 (s, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (67.8 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): δ = 170.7, 65.0, 49.3, 44.7, 20.8.

MS (70 eV, EI): m/z (%): 116 (0) [M^+], 43 (100).

Bis(2-acetoxyethyl) disulfide (6ja)

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): δ = 4.33 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 2.93 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 2.09 (s, 6H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (67.8 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): δ = 170.8, 62.3, 37.2, 20.9.

MS (70 eV, EI): m/z (%): 238 (0) [M^+], 87 (99), 43 (100).

Methyl 6-O-acetyl- β -D-glucopyranoside (6oa)

^1H NMR (500 MHz, acetone- d_6 , 298 K, TMS): δ = 4.36–4.33 (m, 3H), 4.19–4.17 (m, 2H), 3.42 (s, 3H), 3.48–3.30 (m, 3H), 3.18–3.15 (m, 1H), 2.99 (s, 1H), 2.00 (s, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, acetone- d_6 , 298 K, TMS): δ = 171.1, 104.9, 77.7, 74.62, 74.60, 71.2, 64.3, 56.6, 20.7.

21-Acetoxy-1,4-pregnadiene-11 β ,17 α -diol-3,20-dione (6pa)

^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , 298 K, TMS): δ = 7.33 (d, J = 10.0 Hz, 1H), 6.16 (d, J = 10 Hz, 1H), 5.92 (s, 1H), 5.39 (s, 1H), 5.08 (d, J = 18 Hz, 1H), 4.75 (d, J = 18 Hz, 1H), 4.70 (d, J = 4 Hz, 1H), 4.30 (m, 1H), 2.56–2.47 (m, 2H), 2.31–2.28 (m, 1H), 2.10 (s, 3H), 2.05–2.01 (m, 2H), 1.92–1.89 (m, 1H), 1.67–1.61 (m, 3H), 1.48–1.42 (m, 1H), 1.40 (s, 3H), 1.32–1.30 (m, 1H), 1.07–0.99 (m, 1H), 0.91–0.89 (m, 1H), 0.80 (s, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, DMSO- d_6 , 298 K, TMS): δ = 205.2, 185.1, 170.4, 169.7, 156.6, 127.0, 121.6, 88.6, 68.3, 67.5, 55.3, 51.0, 47.0, 43.7, 38.7, 33.9, 33.1, 31.3, 30.9, 23.5, 20.9, 20.4, 16.5.

4-2-5. DFT 計算

Gaussian09 プログラム¹³を用いて計算を行った。[γ -GeW₁₀O₃₅(OH)]⁷⁻の構造最適化は B3LYP 汎関数法¹⁴を用いて行い、基底関数として H, O に対しては 6-31++G**, W, Ge に対しては LanL2DZ¹⁵を使用した。シングルポイントエネルギー計算では、基底関数として H, O に対しては 6-311++G**, W, Ge に対しては LanL2DZ を使用した。いずれも United Atom 半径

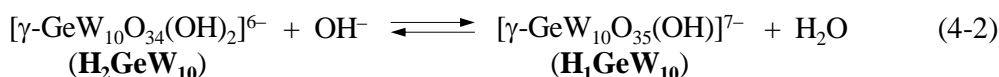
(UAHF) のパラメータを使用した CPCM¹⁶を用いて DMSO の溶媒和を考慮し計算を行った。

H₁GeW₁₀ の核磁気遮蔽定数は理化学研究所 中嶋隆人先生に計算していただいた。まず **H₁GeW₁₀** について C_s 対称で構造最適化を行った。計算は TPSSh 汎関数¹⁷を用いて行い、基底関数として H, O に対しては 6-31++G**, W, Ge に対しては Def2-SVP¹⁸を使用した。UAHF パラメータを使用した CPCM 溶媒モデルを用いて DMSO の溶媒和を考慮し最適化を行った。**H₁GeW₁₀** の ¹⁸³W 核磁気遮蔽定数の計算は NTChem¹⁹で行った。B97D 汎関数²⁰を用いて、H, O に対しては Sapporo-DZP-2012, W, Ge に対しては Sapporo-DKH3-DZP-2012²¹を基底関数に使用し、スピン-軌道 (SO) 相互作用を考慮した IGLO (individual gauge for localized orbital) 法により計算した。SO-IGLO 計算においても CPCM 溶媒モデルを用いて DMSO の溶媒和を考慮した。

4-3. 結果と考察

4-3-1. 高負電荷ゲルマノタングステートの合成とキャラクタリゼーション

-7価のシリコタングステート $\text{H}_1\text{SiW}_{10}$ は単離できなかったものの, *in situ*での生成を第2章で確認したため, ゲルマノタングステートでも同様の検討を行った. DMSO中で $\text{TBA}_4 \cdot \text{H}_4\text{GeW}_{10}$ と3当量の $\text{TBAOH} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ を反応させ, ^1H NMRスペクトルを測定した. $\text{H}_1\text{GeW}_{10}$ (6.83 ppm) と $\text{H}_2\text{GeW}_{10}$ (5.32 ppm) のシグナルが強度比2:3で観測されたことから, *in situ*でも $\text{H}_1\text{GeW}_{10}$ は単一種でないことが示された. これは, 系中に存在する多量の水 (約90当量) により, 脱プロトン化反応の逆反応が促進されるためと考えられる (Eq 4-2). そこで, 合成溶液中に含まれる水を少なくするため, (i) 出発原料を $\text{TBA}_4 \cdot \text{H}_4\text{GeW}_{10}$ から



$\text{TBA}_6 \cdot \text{H}_2\text{GeW}_{10}$ に, (ii) TBAOH を30水和物からメタノール溶液に変更した. $\text{TBA}_6 \cdot \text{H}_2\text{GeW}_{10}$ に1当量の TBAOH メタノール溶液を加えた際の ^1H NMRスペクトルでは, 5.32 ppmの $\text{H}_2\text{GeW}_{10}$ は確認されず, 6.96 ppmに $\text{H}_1\text{GeW}_{10}$ のシグナルが観測され, 非水条件下では $\text{H}_1\text{GeW}_{10}$ が単一種として存在することが明らかとなった (Figure 4-2). また, $\text{TBA}_6 \cdot \text{H}_2\text{GeW}_{10}$ に2当量の TBAOH メタノール溶液を加え更なる脱プロトン化を検討したが, ^1H 及び ^{183}W NMRスペクトルは $\text{H}_1\text{GeW}_{10}$ と一致した. このことは, TBAOH による $\text{H}_1\text{GeW}_{10}$ の更なる脱プロトン化は進行しないことを示しており, $\text{H}_1\text{SiW}_{10}$ と TBAOH との反応性と一致した.

$\text{TBA}_7 \cdot \text{H}_1\text{GeW}_{10}$ は, アセトニトリル中で $\text{TBA}_6 \cdot \text{H}_2\text{GeW}_{10}$ に1当量の TBAOH メタノール溶液を反応させ, 溶媒を除去することで合成した. 得られた $\text{TBA}_7 \cdot \text{H}_1\text{GeW}_{10}$ の元素分析結果より $\text{TBA}:\text{Ge}:\text{W}$ は7:1:10であった. DMSOに溶解させESI-MSを測定すると, $m/z = 4426$ に $[(\text{TBA})_8\text{HGeW}_{10}\text{O}_{36}]^+$ に帰属可能なメインピークが観測された (Figure 4-3). DMSO- d_6 中における $\text{TBA}_7 \cdot \text{H}_1\text{GeW}_{10}$ の ^1H NMRスペクトルでは, 7.00 ppmにOH基に帰属されるシグナルが観測された (Figure 4-4(a)). ^{183}W NMRスペクトルでは, -51.0, -101.5, -103.2, -105.1, -149.6 ppmに強度比1:1:1:1:1で5本のシグナルが観測された (Figure 4-4(b)). 以上より, $\text{H}_1\text{GeW}_{10}$ は C_s 対称の1プロトン和体であることが示唆された. これまでに-7価のKeggin型単量体のTBA塩で単離された例はなく, $\text{TBA}_7 \cdot \text{H}_1\text{GeW}_{10}$ が初めての例である (Table 1-5).

続いて, $\text{H}_1\text{SiW}_{10}$ と同様にプロトン化位置についてDFT計算により検討した (Figure 4-5 and 4-6). 塩基性の強い架橋酸素原子 O_H でプロトン化した構造 (H) が他の構造 (A-G, I-K) より4-75 kJ mol^{-1} 安定であり, $\text{H}_1\text{SiW}_{10}$ と同様, O_H で1プロトン化した構造であることが示唆された. $\text{H}_1\text{GeW}_{10}$ では脱プロトン化された架橋酸素原子が塩基点として機能することが期待される. なお, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+$, $[(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]^+$, $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ を対カチオンとした $\text{H}_1\text{GeW}_{10}$ を溶媒 (アセトニトリル, THF, DMSO, DMF, ベンズニトリル, ジクロロメタン) に溶解させ, 貧溶媒 (ジエチルエーテル, ベンゼン, *n*-ペンタン, トルエン, 四塩化炭素) の蒸気拡散または積層により再結晶を試みたが, 構造解析を行える単結晶は得られなかった.

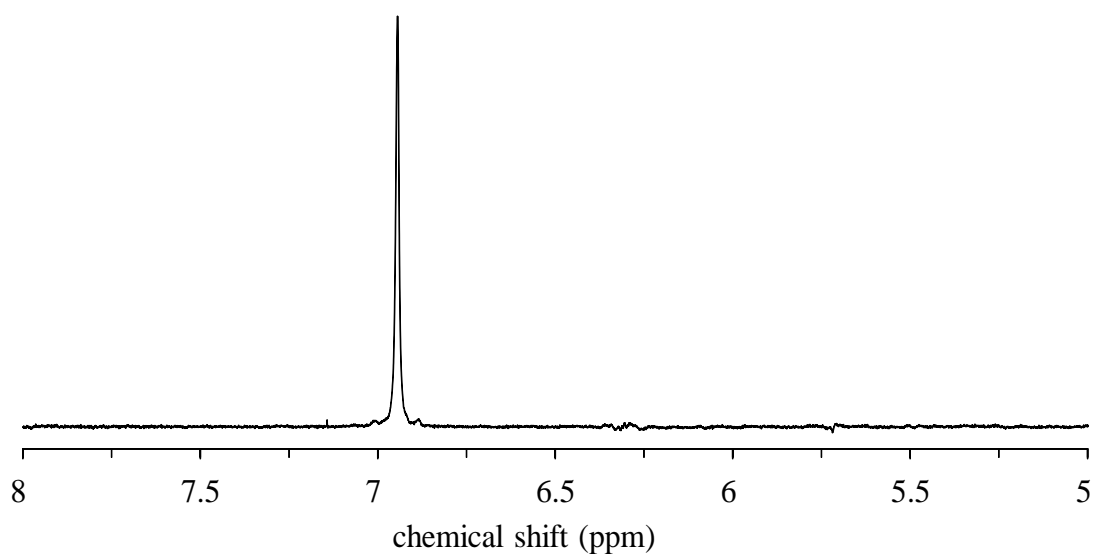


Figure 4-2. $\text{TBA}_6 \cdot \text{H}_2\text{GeW}_{10}$ (0.16 M) に1当量のTBAOHメタノール溶液を加えた ^1H NMRスペクトル (溶媒: DMSO, 298 K).

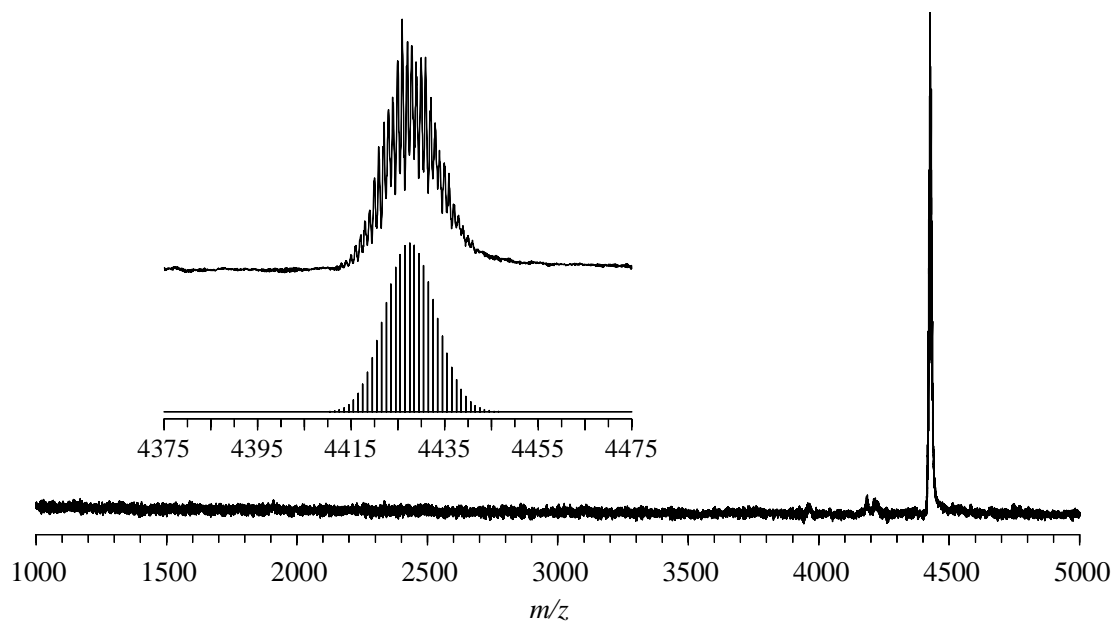


Figure 4-3. $\text{TBA}_7 \cdot \text{H}_1\text{GeW}_{10}$ のESI-MS スペクトル (溶媒: DMSO). 挿入図: $m/z = 4375\text{--}4475$ における実測スペクトル (上部) と $[\text{TBA}_8\text{HGeW}_{10}\text{O}_{36}]^+$ の同位体シミュレーションパターン (下部).

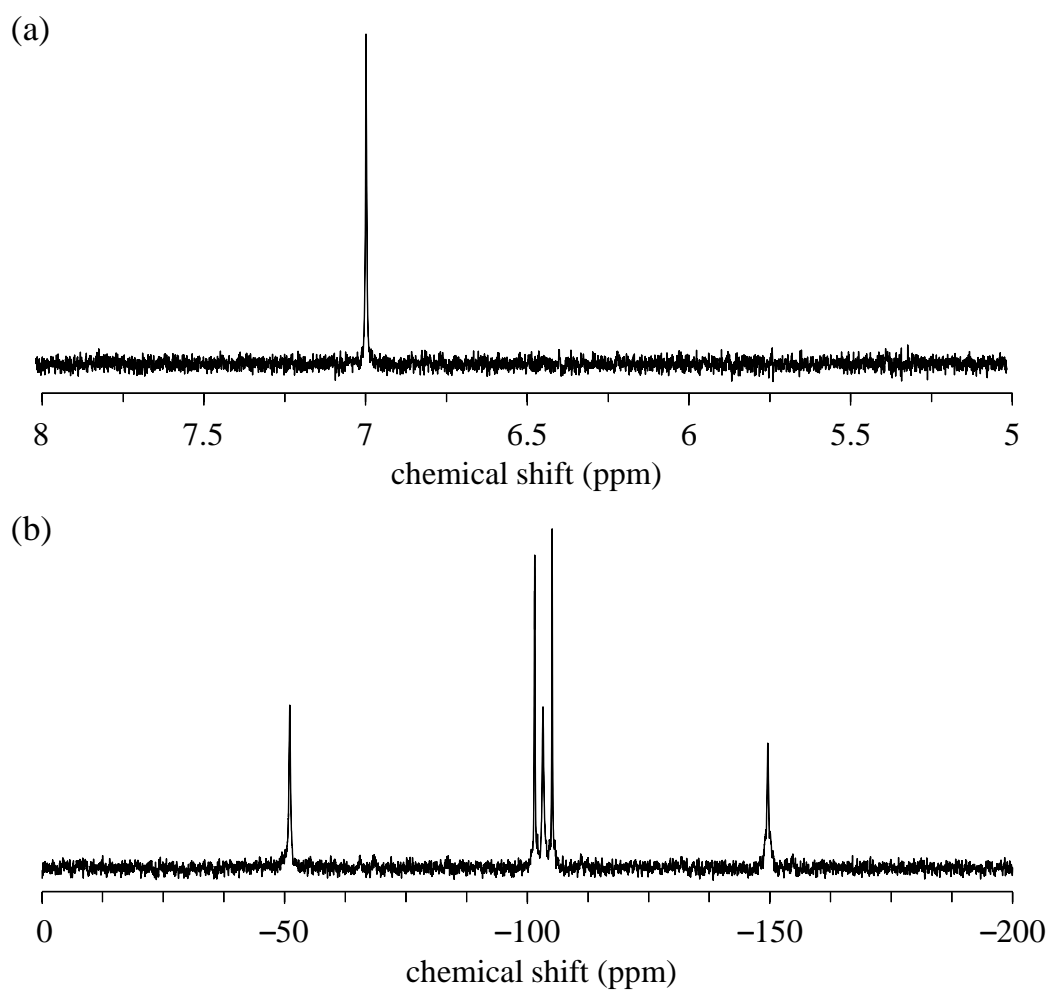


Figure 4-4. $\text{TBA}_7 \cdot \text{H}_1\text{GeW}_{10}$ の (a) ^1H , (b) ^{183}W NMR スペクトル (溶媒: $\text{DMSO-}d_6$, 298 K).

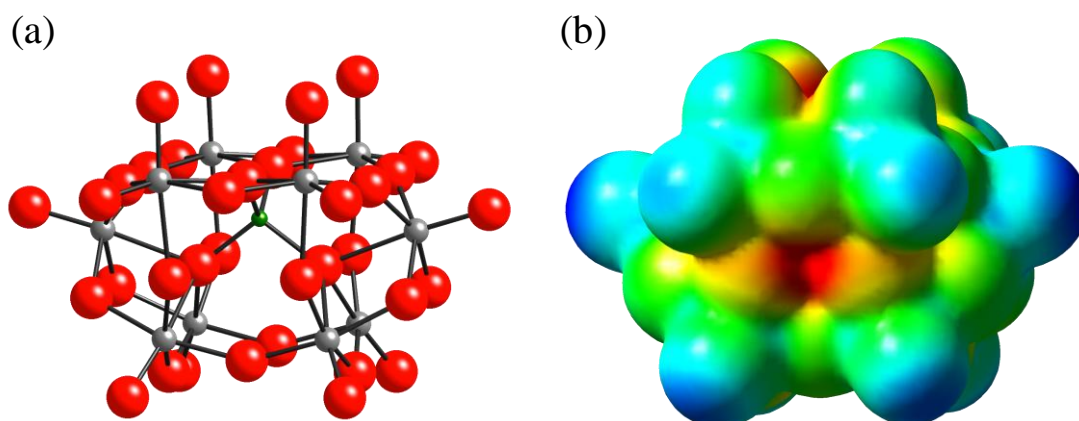


Figure 4-5. $[\gamma\text{-GeW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ の (a) 最適化構造, (b) 分子静電ポテンシャル図. 最適化構造において灰色, 赤色, 緑色はそれぞれタングステン, 酸素, ゲルマニウム原子を示す

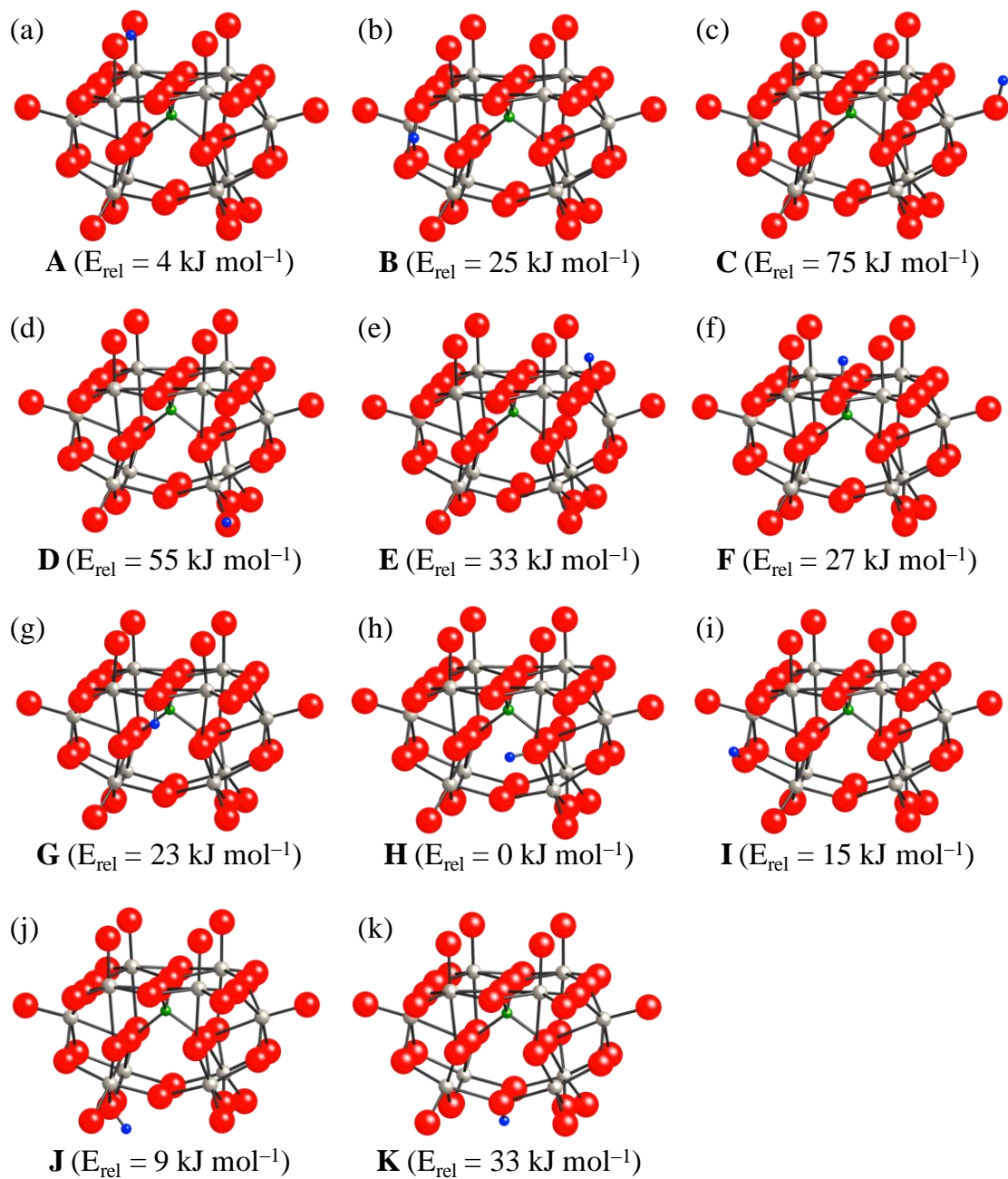
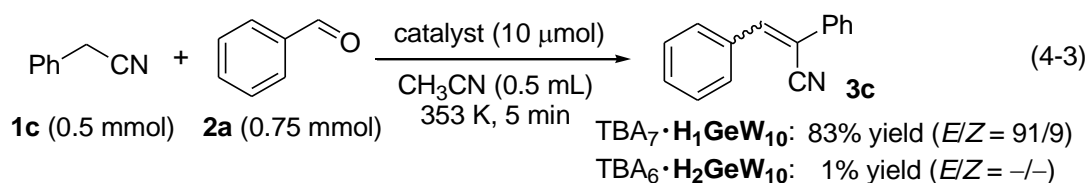


Figure 4-6. DFT 計算により求めた $[\gamma\text{-GeW}_{10}\text{O}_{35}(\text{OH})]^{7-}$ の最適化構造 (**A–K**) と **H** に対する相対エネルギー. 灰色, 赤色, 緑色, 青色はそれぞれタングステン, 酸素, ゲルマニウム, 水素原子を示す.

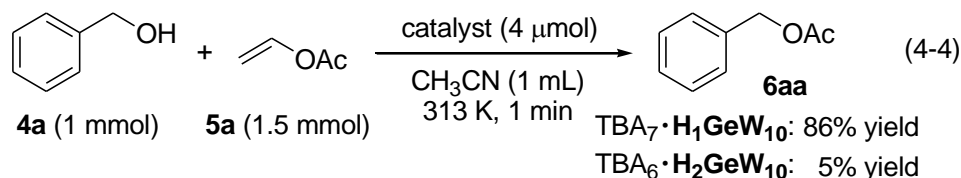
4-3-2. 高負電荷ゲルマノタングステートの塩基触媒作用

触媒活性比較

同じサイズの POM では、アニオン電荷が大きいほど強い塩基性を示すため、アニオン電荷が-6 価から-7 価に向上した $\text{H}_1\text{GeW}_{10}$ では塩基性の向上が期待される。そこで、 $\text{TBA}_7\cdot\text{H}_1\text{GeW}_{10}$ と $\text{TBA}_6\cdot\text{H}_2\text{GeW}_{10}$ の塩基触媒反応の活性を比較するため、フェニルアセトニトリル (**1c**) とベンズアルデヒド (**2a**) との Knoevenagel 縮合反応を行った (Eq 4-3)。 $\text{TBA}_7\cdot\text{H}_1\text{GeW}_{10}$ は生成物である α -フェニルシンナモニトリル (**3c**) を 83% 収率で与えたが、 $\text{TBA}_6\cdot\text{H}_2\text{GeW}_{10}$ を用いた場合、反応はほとんど進行しなかった (1% 収率)。そのため、ゲルマノタングステートのアニオン電荷が-6 価から-7 価に増加することで、触媒活性が大幅に向上したことが示された。



続いて、酢酸ビニル (**5a**) を用いたベンジルアルコール (**4a**) のアシル化反応に適用した (Eq 4-4)。 $\text{TBA}_7\cdot\text{H}_1\text{GeW}_{10}$ を用いた場合、アシル化反応は効率的に進行し酢酸ベンジル (**6aa**) を 86% 収率で与えた。一方、 $\text{TBA}_6\cdot\text{H}_2\text{GeW}_{10}$ では 5% 収率であったことから、アシル化反応においても高負電荷化による高活性化が確認された。



$\text{H}_2\text{GeW}_{10}$ と $\text{H}_1\text{GeW}_{10}$ における推定活性点の NBO 電荷を DFT 計算により算出した (Figure 4-7)。 $\text{H}_2\text{GeW}_{10}$ では-0.680 であったのに対し、 $\text{H}_1\text{GeW}_{10}$ では-0.771 であり電荷密度の増加が示唆された。アニオン電荷の増加・活性点の変更により、活性点となる酸素原子の電荷密度が増加し、塩基性が向上していると考えられ、このことは実験結果と一致した。

本反応における溶媒効果及び触媒効果を検討した (Table 4-1)。アセトニトリルを用いた際に最も高い活性を示した (Table 4-1, entries 1, 5-10)。種々の触媒の中で $\text{TBA}_7\cdot\text{H}_1\text{GeW}_{10}$ が最も高い活性を示した。アニオン電荷の小さい $\text{TBA}_4\cdot\text{H}_4\text{GeW}_{10}$ 、欠損のない $\text{TBA}_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ 、 $\text{TBA}_8\text{H}_2[(\text{SiREW}_{10}\text{O}_{36})_2]$ ($\text{RE} = \text{Y}^{3+}, \text{Nb}^{3+}$)²² など、他の POM は活性を示さなかった (Table 4-1, entries 12-15)。また、 $\text{TBA}_2[\text{WO}_4]$ や $\text{TBA}_3[\text{PO}_4]$ 、強塩基である TBAOH 、*t*-BuOK は、 $\text{TBA}_7\cdot\text{H}_1\text{GeW}_{10}$ よりも低活性であり、N 塩基である DABCO、DBU、 Et_3N 、ピリジン存在下では反応がほとんど進行しなかった (Table 4-1, entries 16-27)。本系は量論条件下

(**4a**:**5a** = 1:1), 10 mmol スケールにも適用可能であり, 少ない触媒量 (0.2 mol%) でも 1 分以内に反応が完結し, **6aa** が 84% 収率で得られた (Eq 4-5). この時, $\text{TBA}_7\cdot\text{H}_1\text{GeW}_{10}$ の触媒回転数 (TON) は 421, 触媒回転頻度 (TOF) は $25,200 \text{ h}^{-1}$ に達し, TOF の値は 1.1–5.0 当量のエステルを用いている従来の触媒系の値 (TOF: $1\text{--}6,000 \text{ h}^{-1}$) より少なくとも 4 倍大きかった (Table 4-2).^{4,5a,c,6c,i,7,8,11,23-32}

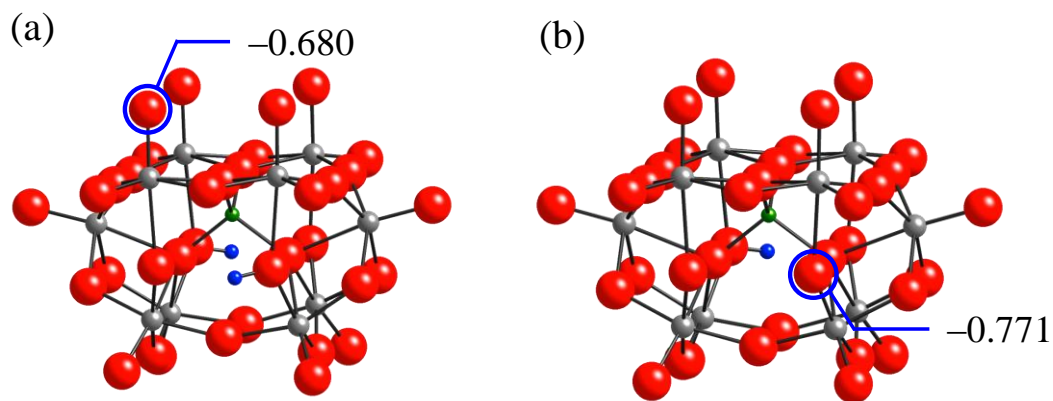
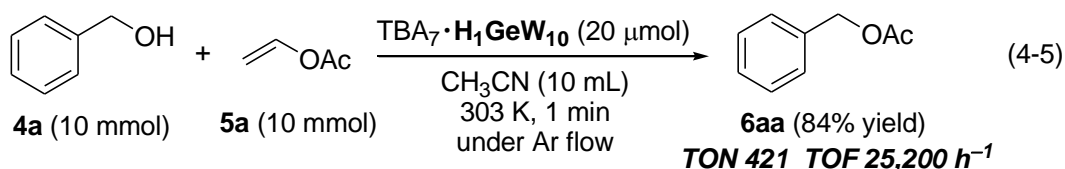


Figure 4-7. (a) $\text{H}_2\text{GeW}_{10}$, (b) $\text{H}_1\text{GeW}_{10}$ における推定活性点の NBO 電荷. 灰色, 赤色, 緑色, 青色はそれぞれタングステン, 酸素, ゲルマニウム, 水素原子を示す.

Table 4-1. **5a** による **4a** のアシル化反応における溶媒及び触媒効果^a

Entry	Catalyst	Solvent	Yield (%)
1	TBA ₇ ·H ₁ GeW ₁₀	CH ₃ CN	86
2 ^b	TBA ₇ ·H ₁ GeW ₁₀	CH ₃ CN	84
3 ^c	TBA ₇ ·H ₁ GeW ₁₀	CH ₃ CN	87
4 ^{b,c}	TBA ₇ ·H ₁ GeW ₁₀	CH ₃ CN	81
5	TBA ₇ ·H ₁ GeW ₁₀	acetone	59
6	TBA ₇ ·H ₁ GeW ₁₀	DMF	53
7	TBA ₇ ·H ₁ GeW ₁₀	DMSO	49
8	TBA ₇ ·H ₁ GeW ₁₀	THF	48
9	TBA ₇ ·H ₁ GeW ₁₀	1,2-dichloroethane	46
10	TBA ₇ ·H ₁ GeW ₁₀	Toluene	29
11	TBA ₆ ·H ₂ GeW ₁₀	CH ₃ CN	5
12	TBA ₄ ·H ₄ GeW ₁₀	CH ₃ CN	<1
13	TBA ₄ [α-SiW ₁₂ O ₄₀]	CH ₃ CN	<1
14 ^d	TBA ₈ H ₂ [(SiYW ₁₀ O ₃₆) ₂]	CH ₃ CN	<1
15 ^d	TBA ₈ H ₂ [(SiNdW ₁₀ O ₃₆) ₂]	CH ₃ CN	<1
16	TBA ₂ [WO ₄]	CH ₃ CN	4
17 ^e	TBA ₂ [WO ₄]	CH ₃ CN	66
18	TBA ₃ [PO ₄]·9H ₂ O	CH ₃ CN	38
19 ^e	TBA ₃ [PO ₄]·9H ₂ O	CH ₃ CN	72
20	TBAOH·30H ₂ O	CH ₃ CN	32
21	TBAOH (methanol solution)	CH ₃ CN	77
22	Cs ₂ CO ₃	CH ₃ CN	<1
23	<i>t</i> -BuOK	CH ₃ CN	64
24	DABCO	CH ₃ CN	<1
25	DBU	CH ₃ CN	2
26	Et ₃ N	CH ₃ CN	<1
27	pyridine	CH ₃ CN	<1
28	without	CH ₃ CN	<1

^a Reaction conditions: Catalyst (0.4 mol% with respect to **4a**), **4a** (1 mmol), **5a** (1.5 mmol), solvent (1 mL), 313 K, 1 min, under Ar (1 atm). Yield was determined by GC. Yield (%) = **6aa** (mol)/initial **4a** (mol) × 100. ^b 293 K. ^c **5a** (1 mmol). ^d Catalyst (W: 4 mol% with respect to **4a**). ^e Catalyst (4 mol% with respect to **4a**).

Table 4-2. **5a** を用いた **4a** のアシル化反応報告例^a

Entry	Catalyst	4a / 5a /cat	Solvent	Temp (K)	Time (min)	Yield (%) ^b	TON	TOF (h ⁻¹)	Ref.
1	<i>TBA-7H₁GeW₁₀</i>	500/500/1	CH ₃ CN	303	1	84	421	25,200	<i>This work</i>
2	PdCl ₂ /CuCl ₂	334/669/1/26	toluene	rt	210	96	320	92	7
3	(C ₅ Me ₅) ₂ Fe(II)/[bmim][SbF ₆]/O ₂	10/5/1/1/-	CH ₂ Cl ₂	rt	1440	50	3	<1	23
4 ^c	ICy·COS	9.66/11.93/1	THF	reflux	120	100	10	5	24
5	P(CH ₃ NCH ₂ CH ₂) ₃ N	10/50/1	THF	rt	120	99	10	5	4a
6	PhCH ₂ N=P(MeNCH ₂ CH ₂) ₃ N	10/50/1	THF	rt	360	99	10	2	4b
7	PhCH ₂ N=P(NMe ₂) ₃	10/50/1	THF	rt	510	99	10	1	4b
8 ^d	IMes	200/240/1	THF	rt	5	97	194	2,328	6c
9 ^e	NHC	1000/1200/1	THF	298	10	(100)	1000	6,000	6i
10	Et ₂ Zn/ <i>N</i> -phenyldiethanolamine	10/50/1/0.5	toluene	rt	60	99	10	10	8
11	poly(NHC)s	2010/12/1	THF	rt	30	100	10	20	25
12	polymeric Ag-NHC complexes/ultrasonic	1287/2167/1/-	-	279	30	(65)	836	1,673	26
13	Y ₅ (O)(OiPr) ₁₃	2000/8680/1	-	rt	1440	96	1920	80	27
		200/868/1	-	rt	5	92	184	2,208	
14	[Bu ₄ N][Fe(CO) ₃ (NO)]/MS 4A	40/60/1/-	<i>n</i> -hexane	353	540	84	34	4	11
15 ^f	IPr*	200/240/1	-	323	1440	74	148	6	28
16 ^g	HPMC-PVA-Lip	1/5/-	<i>n</i> -hexane	318	720	99	-	-	29
17	I ₂	100/110/3	-	358	60	53	18	18	5c
		10/30/1	-	rt	240	97	10	2	5a
18	Lipozyme [®] RM IM	1/1/-	-	318	10	(75)	-	-	30
		8/1/-	-	318	10	(100)	-	-	
19	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (700 U/mL)	5/7/-	water/heptane	303	180	(89)	-	-	31
20	Novozym 435/[Omim][Tf ₂ N]	1/1/-	-	313	~180	(90)	-	-	32


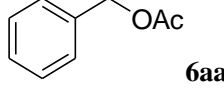
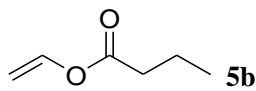
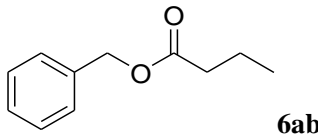
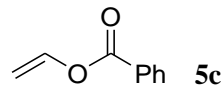
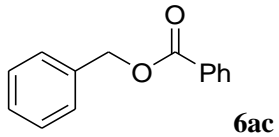
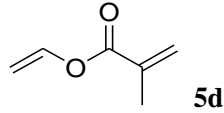
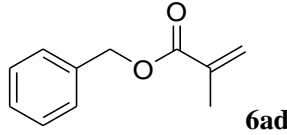
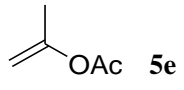
^a **4a**/**5a**/cat = molar ratio of **4a**/**5a**/catalyst. TOF (h⁻¹) = TON/reaction time (h). ^b The values in parenthesis are conversions. ^c ICy·COS = 1,3-dicyclohexylimidazolium-2-thiocarboxylate. ^d IMes = 1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-ylidene. ^e NHC = *N*-heterocyclic carbene. ^f IPr* = 1,3-bis-(2,6-bis-(diphenylmethyl)-4-methylphenyl)imidazol-2-ylidene. ^g HPMC-PVA-Lip = hydroxypropyl methyl cellulose-polyvinyl alcohol film immobilized *Rhizopus oryzae* lipase.

基質適用性

TBA₇·H₁GeW₁₀を触媒とした本系の種々のアシル化剤やアルコールに対する基質適用性について検討した (Tables 4-3 and 4-4). まず, **4a**と種々のアシル化剤との反応を行った (Table 4-3). 脂肪族ビニルエステル (**5a**, 酪酸ビニル (**5b**)) のみならず, 芳香族ビニルエステル (安息香酸ビニル (**5c**)) を用いたアシル化反応も良好に進行し, 対応するベンジルエステル (**6aa–6ac**) を高収率で与えた (Table 4-3, entries 1–3). メタクリル酸ビニル (**5d**) を用いた場合にも, **5d**の分解, 異性化, 重合などの副反応は進行せずに, メタクリル酸ベンジル (**6ad**) を91%収率で与えた (Table 4-3, entry 4). 立体障害のある酢酸イソプロペニル (**5e**) においても, **6aa**を75%収率で与えた (Table 4-3, entry 5). 本系はエノールエステルの代わりにメチルエステルを用いたアシル化反応にも適用可能であった. 従来系では大過剰の酢酸メチルを用いるが, 本系ではモレキュラーシーブ4A (MS 4A) 存在下, 1.5当量の酢酸メチルを用いて**6aa**を81%収率で与えた (Table 4-3, entry 6).^{6a,c,h,33}

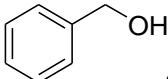
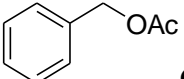
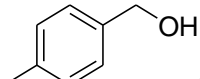
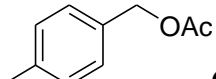
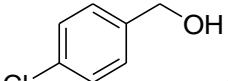
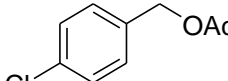
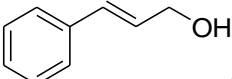
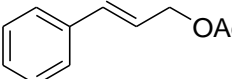
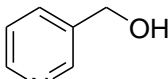
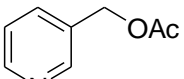
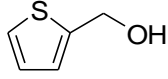
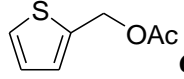
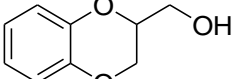
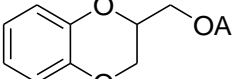
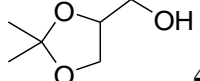
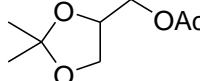
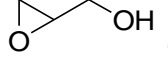
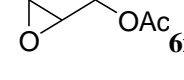
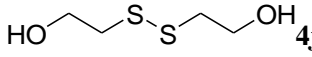
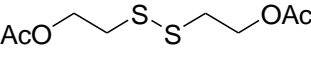
TBA₇·H₁GeW₁₀は**5a**を用いた種々の第一級アルコールのアシル化反応にも高い触媒活性を示した (Table 4-4). *p*位に電子供与性基や電子吸引性基を有するベンジルアルコール (**4b**, **4c**) は, 対応するアシル化生成物 (**6ba**, **6ca**) を高収率で与えた (Table 4-4, entries 3 and 5). 二重結合を有するアルコール (**4d**) やヘテロ環を有するアルコール (**4e**, **4f**) でも効率的に反応が進行し, それぞれ収率83%, 97%, 97%でアシル化生成物 (**6da–6fa**) を与えた (Table 4-4, entries 7, 9, and 11). アセタール, エポキシド, ジスルフィドといった酸に敏感な官能基を有するアルコール (**4g–4j**) を用いた反応も選択的に進行し, C–OやS–S結合が開裂することなく, 対応するアシル化生成物 (**6ga–6ja**) を高収率で与えた (Table 4-4, entries 13, 15, 17, and 19). 脂肪族アルコールのオクタノール (**4k**) を用いた場合にも, 酢酸オクチル (**6ka**) を高収率で与えた (Table 4-4, entry 21). 本系では, 293 K, 量論条件 (アルコール:エノールエステル = 1:1) という極めて温和な反応条件下でも, わずかな触媒量 (0.4–2 mol%) で種々のアルコールのアシル化反応が1–20 min以内に終了し, 対応するエステルを81–94%収率で与えた (Table 4-4, entries 2, 4, 6, 8, 10, 12, 16, 18, and 20).

Table 4-3. TBA₇·H₁GeW₁₀による種々のアシル化剤を用いた **4a** のアシル化反応^a

Entry	Acylating agent	Product	Yield (%)
1	 5a	 6aa	86 (78)
2	 5b	 6ab	75 (70)
3	 5c	 6ac	86 (76)
4	 5d	 6ad	91 (83)
5 ^b	 5e	6aa	75
6 ^c	MeOAc 5f	6aa	81

^a Reaction conditions: TBA₇·H₁GeW₁₀ (0.4 mol% with respect to **4a**), **4a** (1 mmol), acylating agent (1.5 mmol), CH₃CN (1 mL), 313 K, 1 min. The values in parentheses were isolated yields. ^b TBA₇·H₁GeW₁₀ (1 mol% with respect to **4a**), 333 K. ^c TBA₇·H₁GeW₁₀ (2 mol% with respect to **4a**), THF (1 mL), MS 4A (0.50 g), 293 K, 150 min.

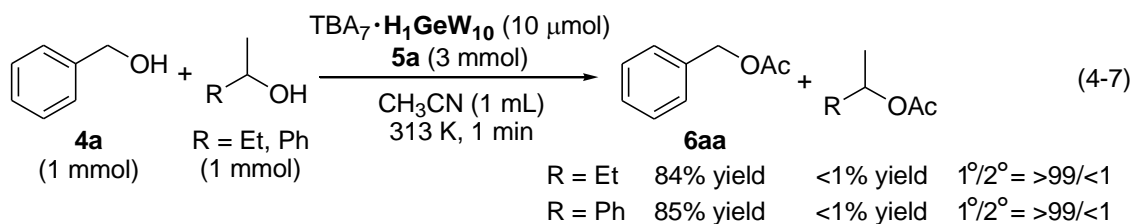
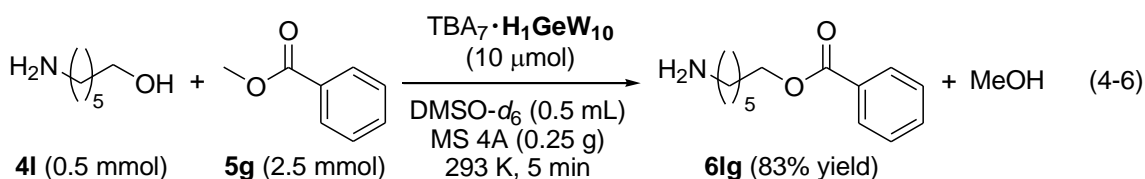
Table 4-4. TBA₇·H₁GeW₁₀ による **5a** を用いた種々の第一級アルコールのアシル化反応^a

Entry	Alcohol	Product	Condition	Yield (%)
1			A	86 (78)
2	4a	6aa	B	81
3			A	85 (75)
4	4b	6ba	B	85
5			A	97 (91)
6	4c	6ca	B	97
7 ^b			A	85 (83)
8 ^b	4d	6da	B	84
9			A	97 (83)
10	4e	6ea	B	94
11 ^c			A	97 (82)
12 ^c	4f	6fa	B	93
13 ^c			A	90 (84)
14 ^d	4g	6ga	B	85
15			A	85 (74)
16	4h	6ha	B	85
17			A	98 (86)
18	4i	6ia	B	93
19 ^e			A	83 (82)
20 ^e	4j	6ja	B	83
21 ^c	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ -OH 4k	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ -OAc 6ka	C	93

^a Reaction conditions for A: TBA₇·H₁GeW₁₀ (0.4 mol% with respect to alcohol), alcohol (1 mmol), **5a** (1.5 mmol), CH₃CN (1 mL), 313 K, 1 min. The values in parentheses were isolated yields. Reaction conditions for B: TBA₇·H₁GeW₁₀ (0.4 mol% with respect to alcohol), alcohol (1 mmol), **5a** (1 mmol), CH₃CN (1 mL), 293 K, 1 min. Reaction conditions for C: TBA₇·H₁GeW₁₀ (2 mol% with respect to **5a**), **4k** (3 mmol), **5a** (1 mmol), CH₃CN (1 mL), 353 K, 30 min. ^b TBA₇·H₁GeW₁₀ (1 mol% with respect to **4d**). ^c 20 min. ^d 313 K, 60 min. ^e TBA₇·H₁GeW₁₀ (2 mol% with respect to **4j**), **4j** (0.5 mmol).

第一級アルコールの選択的アシル化反応

本系の分子内及び分子間競争アシル化反応における選択性を検討した。安息香酸メチル (**5g**) を用いた6-アミノ-1-ヘキサノール (**4l**) のアシル化反応では、酵素, $\text{Zn}_4(\text{OCOFCF}_3)_6\text{O}$, $\text{La}(\text{OiPr})_3/2\text{-}(2\text{-methoxyethoxy})\text{ethanol}$, $\text{Co}_2(\text{OCO}i\text{Bu})_2(\text{bpy})_2(\mu_2\text{-OCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3)_2$ と同様, OH基が選択的にアシル化された (Eq 4-6).³⁴ **5a** をアシル化剤とした第一級アルコール (**4a**) と第二級アルコール (2-ブタノール (**4m**) または1-フェニルエタノール (**4n**)) との分子間競争反応では, **4a** のみが選択的にアシル化され, 第二級アルコールに由来するエステルは生成しなかった (Eq 4-7). 本系の第一級/第二級アルコールの選択性 ($1^\circ/2^\circ$) は $>99/<1$ であり, エノールエステルを用いた他の系の値 ($1^\circ/2^\circ = 65/35\text{--}95/5$) より高く, 最も高い選択性を示した distannoxane ($1^\circ/2^\circ = 99/1$) と同程度であった (Table 4-5).^{3b,4b,6c,8a,11b}



続いて, 複雑かつ合成上有用な基質への適用性を検討するため, **5a** をアシル化剤としたメチルβ-D-グルコピラノシド (**4o**) の選択的アシル化反応を行った。6位のOH基が選択的にアシル化され, 6-O-アシル化生成物がGC収率79%, 単離収率63%で得られた (Eq 4-8)。また, 本系はステロイド誘導体の選択的アシル化反応にも適用可能であった。プレドニゾロン (**4p**) においても第一級アルコールが高選択的にアシル化され, 対応するアシル化生成物を単離収率91%で得た (Eq 4-9)。これまでに過剰量のトリエチルアミン存在下, 無水酢酸による**4p**のアシル化反応の例はあるものの, 酢酸ビニルを用いた触媒系は報告されていない。³⁵

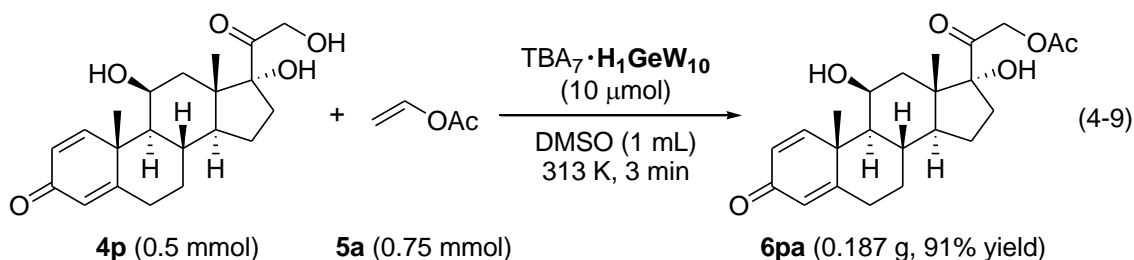
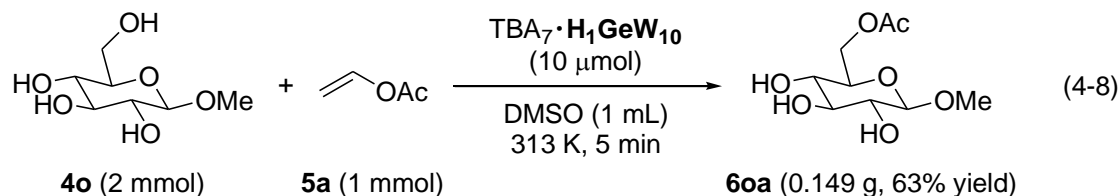
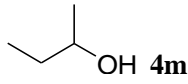
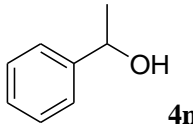
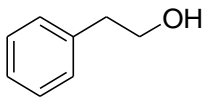
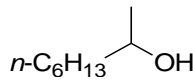


Table 4-5. 5aを用いた第一級/第二級アルコールの競争アシル化反応^a

$$R_1-CH_2-OH + R_2-CH(OH)-CH_3 \xrightarrow[\text{catalyst}]{5a} R_1-CH_2-OAc + R_2-CH(OAc)-CH_3$$

Entry	Catalyst	1° alcohol	2° alcohol	1°/2°	Ref.
1	TBA ₇ ·H ₁ GeW ₁₀	4a	 4m	>99/<1	this work
2	TBA ₇ ·H ₁ GeW ₁₀	4a	 4n	>99/<1	this work
3	distannoxane		4n	99/1	3b
4	distannoxane	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ OH	 <i>n</i> -C ₆ H ₁₃ OH	85/15	3b
5	PhCH ₂ N=P(NMe ₂) ₃	4a	4n	95/5	4b
6 ^a	IMes	4a	4m	90/10	6c
7	Et ₂ Zn/ <i>N</i> -phenyldiethanolamine	4a	4n	90/10	8a
8	nucleophilic Fe(-II) complexes	4a	4n	65/35	11b

^a IMes = 1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-ylidene.

4-3-3. アルコールのアシル化反応における反応機構

TBA₇·H₁GeW₁₀と**4a**及び**5a**との反応性を¹H NMRにより検討した。**5a**では1当量のTBA₇·H₁GeW₁₀を添加しても¹H NMRスペクトルに変化は観測されなかった。一方、**4a**では1当量のTBA₇·H₁GeW₁₀を添加することでOH基のプロトンのシグナルが、3.42 ppmから5.84 ppmに低磁場シフトした (Figure 4-8)。この時、H₂GeW₁₀のシグナルは観測されず、6.67 ppmに観測されるH₁GeW₁₀のシグナル強度に変化はなかった。NHCではアルコールと水素結合することで複合体を形成し、アルコールのOH基のシグナルが低磁場シフトすることが報告されている。³⁶ また、**4a**が水素結合した場合、芳香環の多重線が、低磁場側から*o*位、*m*位、*p*位のプロトンに帰属される3つの多重線へと変化する。³⁷ **4a**に1当量のTBA₇·H₁GeW₁₀を添加した¹H NMRスペクトルにおいても、同様の芳香環シグナルの変化 (7.31–7.21 ppmの多重線 → 7.27–7.25, 7.20–7.15, 7.09–7.04 ppmの3つの多重線) が観測されている。これら¹H NMRの結果より、H₁GeW₁₀と**4a**は水素結合していることが示された。このNMR溶液に**5a**を添加すると、H₁GeW₁₀と**4a**が水素結合した種のシグナルは消失し、**6aa**とアセトアルデヒドのシグナルが観測された。そのため、**4a**はH₁GeW₁₀により活性化されることで、**5a**のカルボニル炭素への求核攻撃が促進されることが示唆された。

TBA₇·H₁GeW₁₀と**4a**の反応性について ¹⁸³W NMR を用いてさらに検討した。TBA₇·H₁GeW₁₀に1当量の**4a**を添加すると、H₁GeW₁₀の5本のシグナルが−56.2, −107.8, −109.2, −113.3, −153.8 ppm から−57.1, −110.5, −110.1, −114.9, −154.2 ppm に高磁場シフトした (Figure 4-9)。4つのWに相当する2本のシグナルのみが他の3本のシグナルと比較して大きくシフト (Δ = −2.71, −2.62 ppm vs. −0.94, −0.92, −0.42 ppm) した。**4a**をさらに添加していくと、いずれの¹⁸³W NMR シグナルも当量に従い高磁場シフトした (Figure 4-10)。以上のNMRの結果より、最も塩基性が強いと考えられる架橋酸素原子間 (O1, Figure 4-11) で**4a**と水素結合していると推定される。また、加えた**4a**の当量に対するケミカルシフトの変化率 (Figure 4-10における傾き) から5本のシグナルは3つのグループに分けることができ、傾き−2.5の−107.8 ppm と−113.3 ppm のシグナルは**4a**と相互作用する酸素原子 O1 に接続する4つのタングステン (W1またはW3) に、傾き−0.9の−56.2 ppm と−109.2 ppm のシグナルはプロトン化した酸素原子に接続する4つのタングステン (W2またはW4) に、傾き−0.4の−154.2 ppm のシグナルはW5に帰属されると推測される。

¹⁸³W NMR スペクトルの帰属について考察するため、DFT 計算による検討を行った。TPSSh 汎関数を用いて最適化した C_s 対称である H₁GeW₁₀ の構造 (Figure 4-11) を用いて、spin-orbit interaction を考慮した SO-IGLO 法により ¹⁸³W NMR におけるケミカルシフト値を計算した (Table 4-6)。DMSO-*d*₆ 中で観測された−51.0, −101.5, −103.2, −105.1, −149.6 ppm のシグナルはそれぞれ W4, W3, W2, W1, W5 に帰属されることが示唆された。したがって、**4a**を添加することで大きくシフトした−107.8 ppm と−113.3 ppm の2本のシグナルはそれぞれ W3, W1 に帰属可能であり、推定機構を支持した。

4a と *p* 位に置換基を有するベンジルアルコールとの競争反応における Hammett プロット ($\log(k_X/k_H)$ versus σ_p) を Figure 4-12 に示す. $\log(k_X/k_H)$ と σ_p により直線性が確認され ($r^2 = 0.96$), その傾き ρ は +0.98 であった. 電子求引基により反応が加速され, 律速段階の遷移状態が負電荷を帯びていることを示唆している. このことは推定機構を支持している. 以上より本系では, $\text{H}_1\text{GeW}_{10}$ と水素結合することで活性化されたアルコールがエノールエステルに求核攻撃することで反応が進行していると考えられる (Figure 4-13).

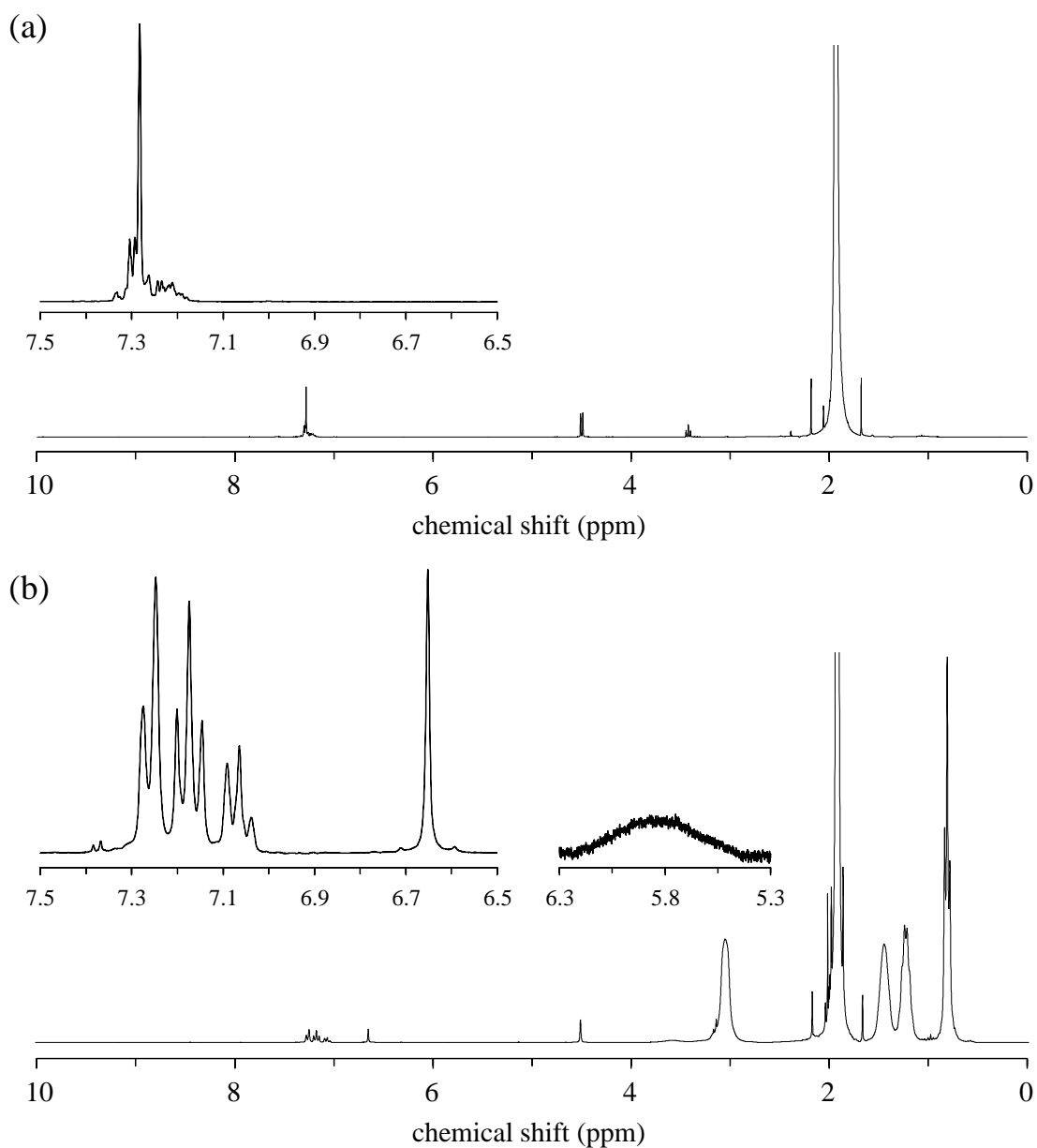


Figure 4-8. (a) 4a (0.15 M), (b) 4a (0.15 M) に 1 当量の $\text{TBA}_7 \cdot \text{H}_1\text{GeW}_{10}$ を添加した ^1H NMR スペクトル (溶媒: CH_3CN , 233 K).

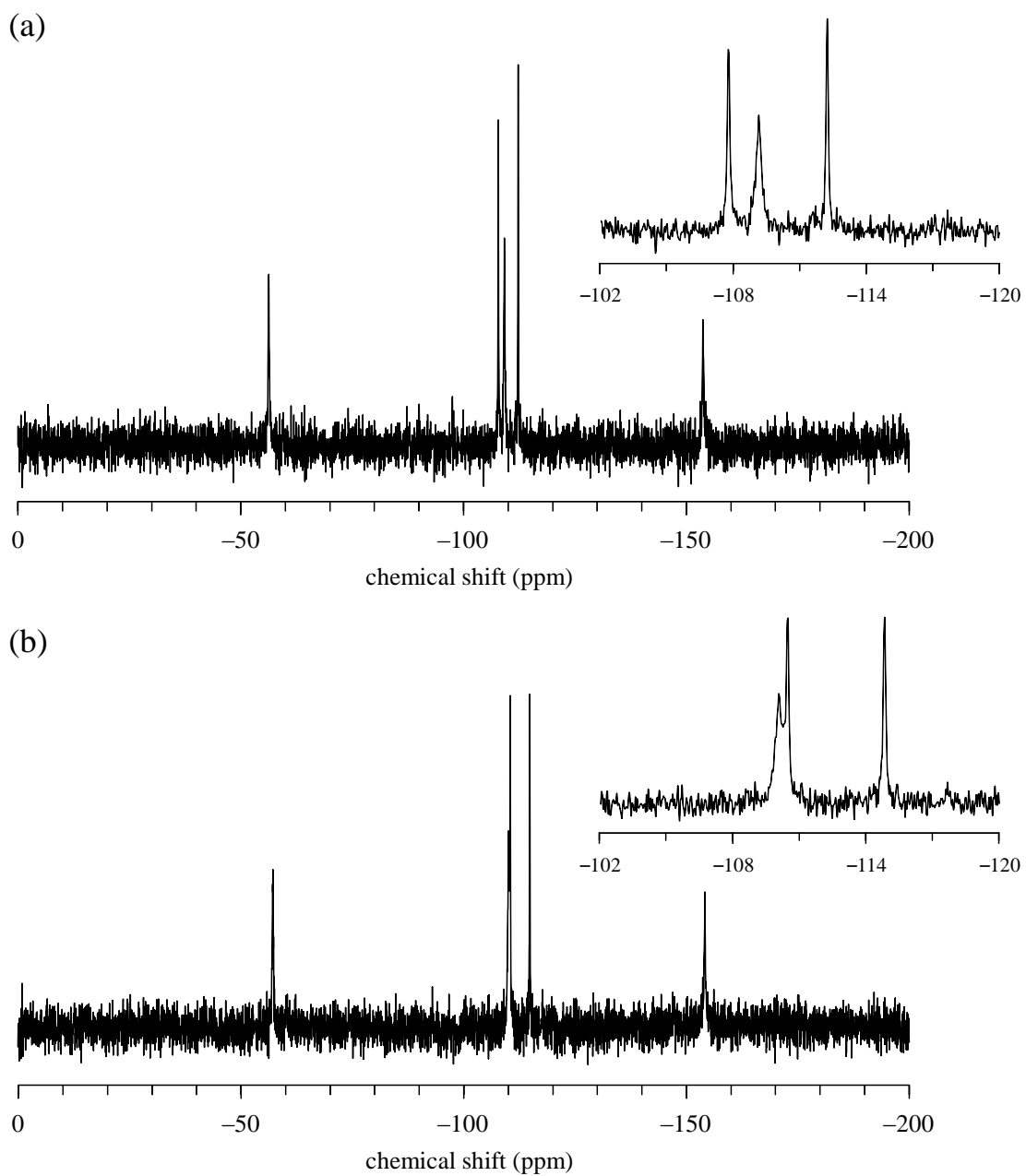


Figure 4-9. (a) $\text{TBA}_7 \cdot \text{H}_1\text{GeW}_{10}$ (0.15 M), (b) $\text{TBA}_7 \cdot \text{H}_1\text{GeW}_{10}$ (0.15 M) に 1 当量の **4a** を添加した ^{183}W NMR スペクトル (溶媒: CD_3CN , 233 K).

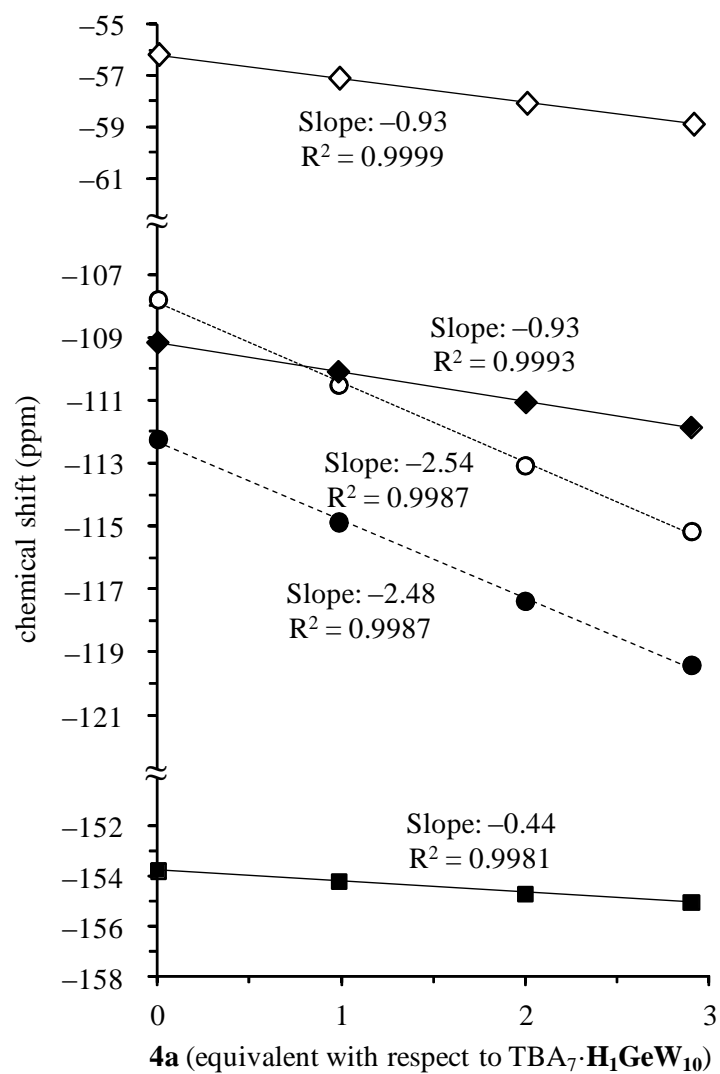


Figure 4-10. 4a を添加した時の ^{183}W NMR における $\text{TBA}_7\cdot\text{H}_1\text{GeW}_{10}$ のケミカルシフトの変化 (溶媒: CD_3CN , 233 K, $[\text{TBA}_7\cdot\text{H}_1\text{GeW}_{10}] = 0.15 \text{ M}$).

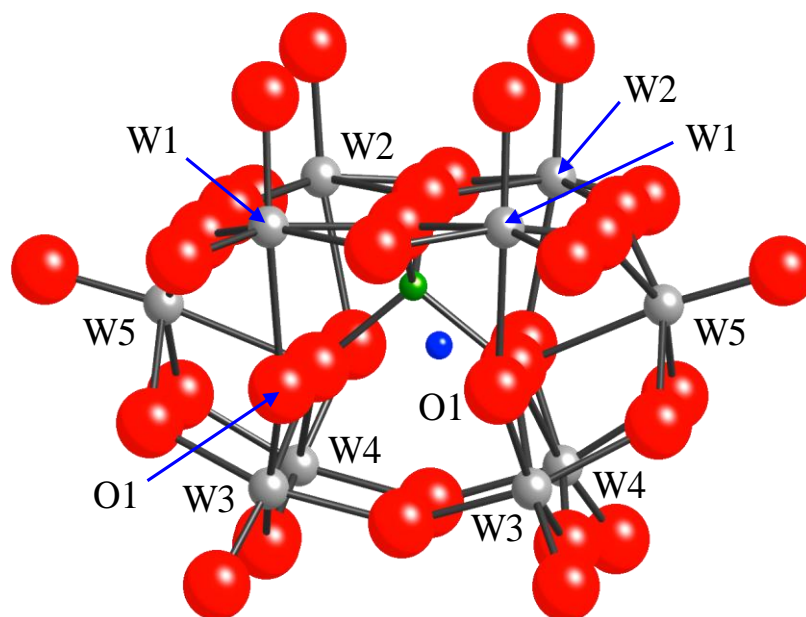


Figure 4-11. C_s 対称で最適化した H_1GeW_{10} の分子構造.

Table 4-6. H_1GeW_{10} の ^{183}W NMR ケミカルシフトの実験値及び計算値^a

Assignments	W4	W3	W2	W1	W5
Chemical shift (ppm)	-51.0	-101.5	-103.2	-105.1	-149.6
Calculated chemical shift (ppm)	-48.2	-82.7	-85.1	-88.8	-203.8

^a 実験値は $DMSO-d_6$ を用いた時の値であり, 計算値は溶媒効果に $DMSO$ を用いた値である.

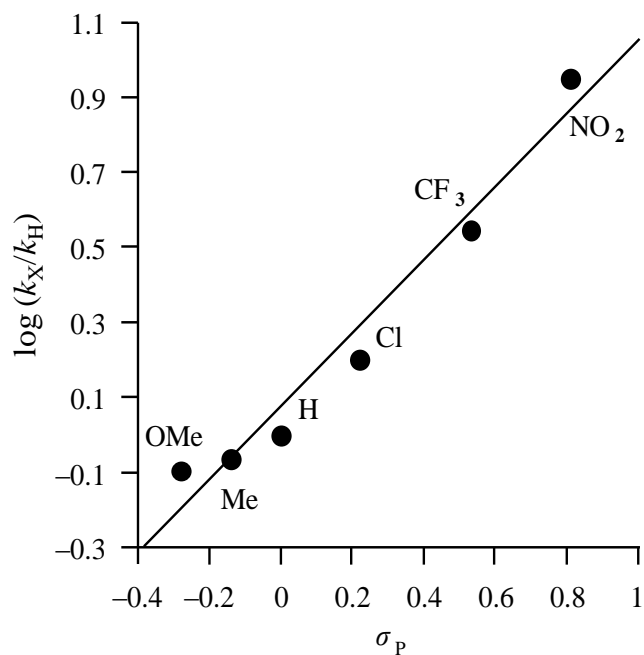


Figure 4-12. 競争アシル化反応における Hammett プロット (反応条件: **4a** (1.0 mmol), *p*-置換ベンジルアルコール (1.0 mmol), **5a** (0.3 mmol), TBA₇-H₁GeW₁₀ (4 μmol), CH₃CN (1 mL), 313 K.).

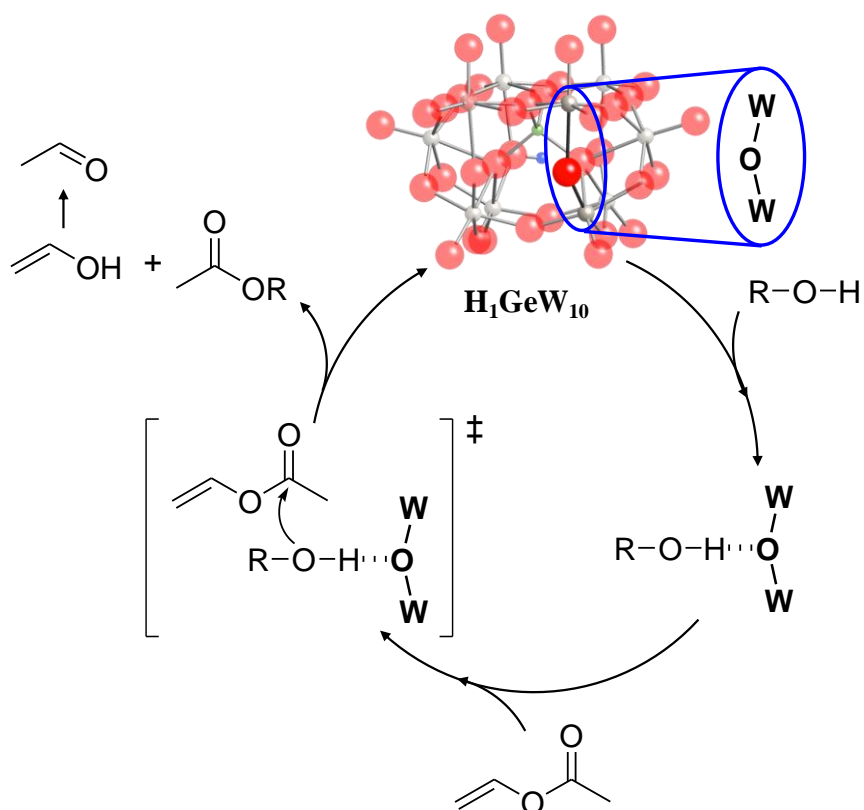


Figure 4-13. TBA₇-H₁GeW₁₀ による **5a** を用いた第一級アルコールのアシル化反応の推定機構.

4-4. 結論

TBA₆·H₂GeW₁₀ と 1 当量の TBAOH との非水条件下での反応により、より大きい負電荷を有する [γ-GeW₁₀O₃₅(OH)]⁷⁻ (H₁GeW₁₀) の TBA 塩の単一種の合成に初めて成功した。元素分析, CSI-MS, ¹H 及び ¹⁸³W NMR から、架橋酸素原子がプロトン化した構造が示唆された。ゲルマノタングステートのアニオン電荷が-6 価から-7 価に増大することで、塩基触媒活性が大幅に向上することを明らかとした。TBA₇·H₁GeW₁₀ は第一級アルコールの選択的アシル化反応に対し非常に高い触媒活性を示すことを見出した。量論反応条件下においても、アセトニド等の酸に弱い官能基を有する種々のアルコールに対し高い活性を示した。第一級アルコールと第二級アルコールの分子間競争反応では、第一級アルコールのみが高選択的 (>99%) にアシル化された。TBA₇·H₁GeW₁₀ による第一級アルコールの選択的アシル化反応は糖やステロイド誘導体にも適用可能であり、第一級アルコールが選択的にアシル化された生成物を高収率で与えた。反応機構の検討により、H₁GeW₁₀ と水素結合することで活性化された第一級アルコールがエノールエステルに求核攻撃することで反応が進行していることが示唆された。

4-5. 参考文献

- 1 a) J. Otera, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1449–1470; b) G. A. Grasa, R. Singh, S. P. Nolan, *Synthesis* **2004**, 971–985 and references cited therein.
- 2 Y. Ishii, M. Takeno, Y. Kawasaki, A. Muromachi, Y. Nishiyama, S. Sakaguchi, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 3088–3092.
- 3 a) A. Orita, A. Mitsutome, J. Otera, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 2420–2421; b) A. Orita, K. Sakamoto, Y. Hamada, A. Mitsutome, J. Otera, *Tetrahedron* **1999**, 55, 2899–2910.
- 4 a) P. Ilankumaran, J. G. Verkade, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 3086–3089; b) P. Ilankumaran, J. G. Verkade, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 9063–9066.
- 5 a) J. W. J. Bosco, A. Agrahari, A. K. Saikia, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 4065–4068; b) N. Ahmed, J. E. van Lier, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 5345–5349; c) M. Jereb, D. Vražič, M. Zupan, *Acta Chim. Slov.* **2009**, 56, 652–658.
- 6 a) G. A. Grasa, R. M. Kissling, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **2002**, 4, 3583–3586; b) G. W. Nyce, J. A. Lamboy, E. F. Connor, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *Org. Lett.* **2002**, 4, 3587–3590; c) G. A. Grasa, T. Güveli, R. Singh, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 2812–2819; d) R. Singh, R. M. Kissling, M. Letellier, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 209–212; e) Y. Suzuki, K. Yamauchi, K. Muramatsu, M. Sato, *Chem. Commun.* **2004**, 2770–2771; f) T. Kano, K. Sasaki, K. Maruoka, *Org. Lett.* **2005**, 7, 1347–1349; g) Y. Suzuki, K. Muramatsu, K. Yamauchi, Y. Morie, M. Sato, *Tetrahedron* **2006**, 62, 302–310; h) T. Zeng, G. Song, C.-J. Li, *Chem. Commun.* **2009**,

- 6249–6251; i) M. Fèvre, P. Coupillaud, K. Miqueu, J.-M. Sotiropoulos, J. Vignolle, D. Taton, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 10135–10144; j) I. Chiarotto, M. Feroci, G. Sotgiu, A. Inesi, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 326–331.
- 7 J. W. J. Bosco, A. K. Saikia, *Chem. Commun.* **2004**, 1116–1117.
- 8 a) Y. Shirae, T. Mino, T. Hasegawa, M. Sakamoto, T. Fujita, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 5877–5879; b) T. Mino, T. Hasegawa, Y. Shirae, M. Sakamoto, T. Fujita, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4389–4396.
- 9 Y. F. Wang, J. J. Lalonde, M. Momongan, D. E. Bergbreiter, C. H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7200–7205.
- 10 M.-H. Lin, T. V. R. Babu, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 997–1000.
- 11 a) S. Magens, M. Ertelt, A. Jatsch, B. Plietker, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 53–56; b) S. Magens, B. Plietker, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3715–3721.
- 12 a) A. B. Pangborn, M. A. Giardello, R. H. Grubbs, R. K. Rosen, F. J. Timmers, *Organometallics* **1996**, *15*, 1518–1520; b) D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd ed., Pergamon Press, Oxford, U.K., 1988.
- 13 Gaussian 09, Revision **B.01**, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- 14 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372–1377.
- 15 P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270–283.
- 16 a) V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995–2001; b) M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 669–681.
- 17 J. M. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- 18 F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- 19 NTChem 2013: http://labs.aics.riken.jp/nakajimat_top/ntchem_e.html.
- 20 S. Grimme, *J. Comp. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
- 21 Quantum chemistry group, Sapporo, Japan. The basis set obtained from website: <http://setani.sci.hokudai.ac.jp/sapporo/Welcome.do>. T. Noro, M. Sekiya, T. Koga, *Theor. Chem.*

- Acc.* **2012**, *131*, 1124.
- 22a) Y. Kikukawa, K. Suzuki, M. Sugawa, T. Hirano, K. Kamata, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3686–3690; b) K. Suzuki, M. Sugawa, Y. Kikukawa, K. Kamata, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6953–6961.
- 23D. S. Choi, D. H. Kim, U. S. Shin, R. R. Deshmukh, S.-g. Lee, C. E. Song, *Chem. Commun.* **2007**, 3467–3469.
- 24 M. Hans, J. Wouters, A. Demonceau, L. Delaude, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 7083–7091.
- 25 J. Pinaud, J. Vignolle, Y. Gnanou, D. Taton, *Macromolecules* **2011**, *44*, 1900–1908.
- 26 A. Piermattei, S. Karthikeyan, R. P. Sijbesma, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 133–137.
- 27 M.-H. Lin, T. V. RajanBabu, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 997–1000.
- 28 J. Balogh, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Organometallics* **2012**, *31*, 3259–3263.
- 29 K. P. Dhake, P. J. Tambade, Z. S. Qureshi, R. S. Singhal, B. M. Bhanage, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 316–322.
- 30A. B. Majumder, B. Singh, D. Dutta, S. Sadhukhan, M. N. Gupta, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, *16*, 4041–4044.
- 31 M. Singh, S. Singh, R. S. Singh, Y. Chisti, U. C. Banerjee, *Bioresource Technology* **2008**, *99*, 2116–2120.
- 32 S. H. Lee, S. H. Ha, S. B. Lee, Y.-M. Koo, *Biotechnol. Lett.* **2006**, *28*, 1335–1339.
- 33 a) J. Balogh, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Organometallics* **2012**, *31*, 3259–3263; b) T. Masumizu, K. Nozawa, K. Kawai, S. Nakajima, *Chem. Pharm. Bull.* **1987**, *35*, 1608–1609.
- 34 a) L. Gardossi, D. Bianchi, A. M. Klivanov, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6328–6329; b) T. Ohshima, T. Iwasaki, Y. Maegawa, A. Yoshiyama, K. Mashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2944–2945; c) M. Hatano, Y. Furuya, T. Shimmura, K. Moriyama, S. Kamiya, T. Maki, K. Ishihara, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 426–429; d) Y. Hayashi, S. Santoro, Y. Azuma, F. Himo, T. Ohshima, K. Mashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6192–6199.
- 35 G. Müller, H. Räthe, B. Schmidt, D. Grawe (VEB JENAPHARM), DD 270079 A1, **1989**.
- 36 M. Movassaghi, M. A. Schmidt, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2453–2456.
- 37 K. Hu, X. Wu, J. Shen, Y. Zhou, Z. Jiang, G. Cheng, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 2324–2328.

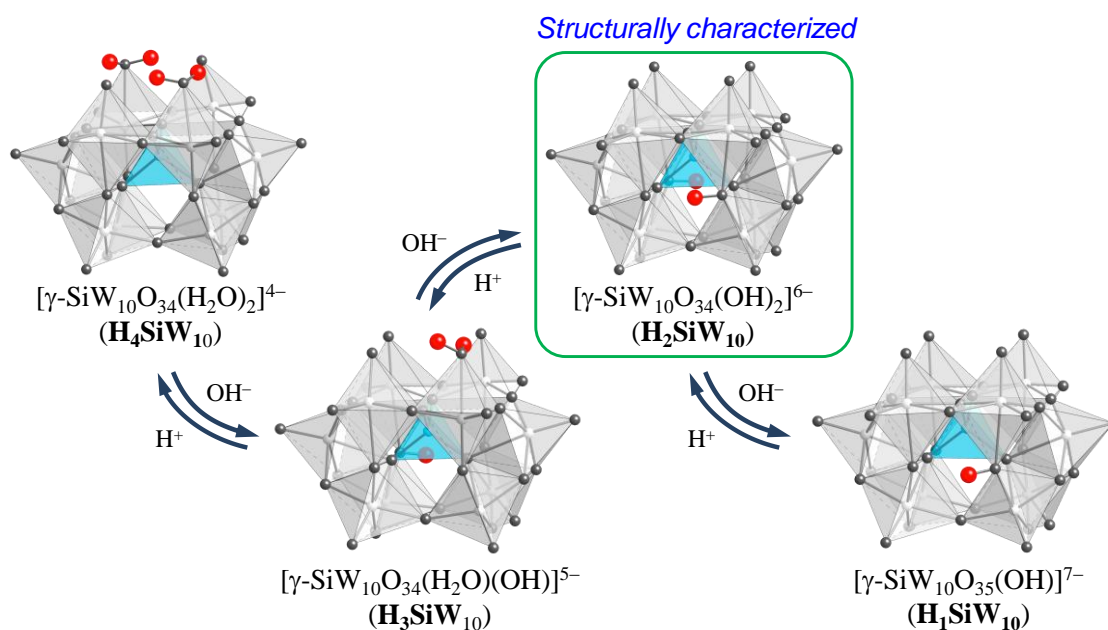
第 5 章

総括

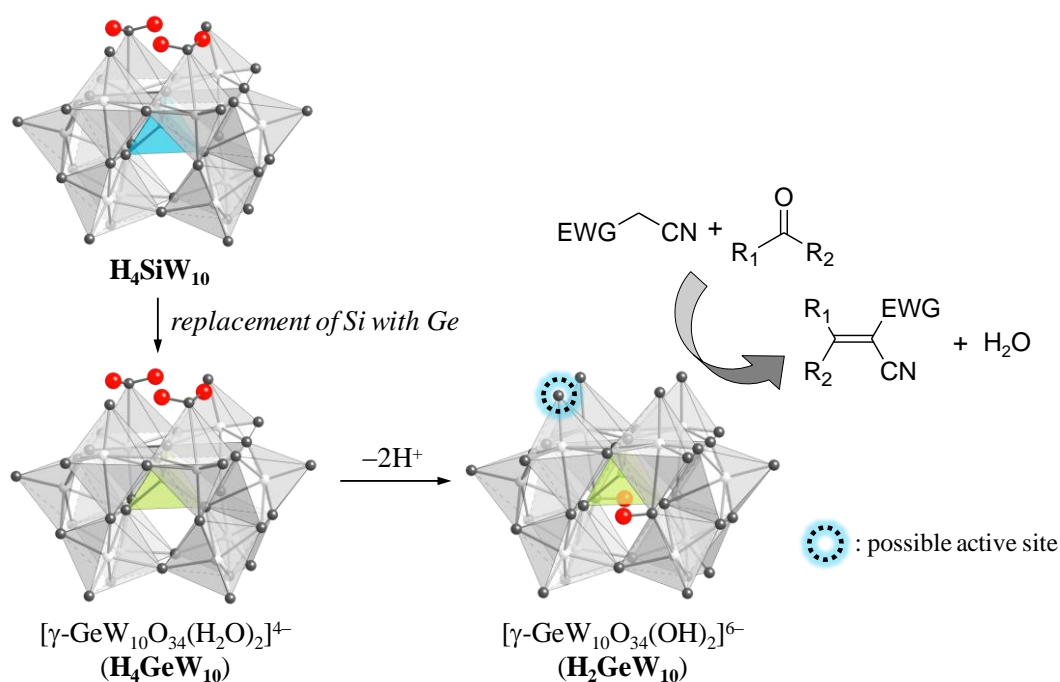
POM は耐熱性・耐酸化性に優れた無機酸化物クラスターであり、構成元素を変化させることで化学的性質を制御可能である。また、活性点構造を設計・構築できることから優れた触媒材料といえる。POM ではアニオン電荷を増大させることで塩基性が向上し、高負電荷 POM のプロトン化状態を制御することで、従来の固体塩基触媒では困難であった高度に塩基点が制御された POM 塩基触媒の開発が可能と考えられる。本研究では、欠損型 POM のヘテロ原子及びプロトン化状態制御による塩基性の向上と塩基点の構築を行い、塩基触媒反応への適用を検討した。

第 2 章では、二原子欠損 γ -Keggin 型シリコタングステートの詳細なプロトン化・脱プロトン化挙動の検討を行った。電位差滴定及び NMR より、 $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ ($\text{H}_4\text{SiW}_{10}$) と 1, 2, 3 当量の TBAOH を反応させることで、それぞれ非対称の $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^{5-}$ ($\text{H}_3\text{SiW}_{10}$), C_{2v} 対称の $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{OH})_2]^{6-}$ ($\text{H}_2\text{SiW}_{10}$), C_s 対称の $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{35}(\text{OH})]^{7-}$ ($\text{H}_1\text{SiW}_{10}$) が生成することを明らかとした。また、 $\text{H}_3\text{SiW}_{10}$, $\text{H}_2\text{SiW}_{10}$, $\text{H}_1\text{SiW}_{10}$ は 1 プロトン化することで、それぞれ $\text{H}_4\text{SiW}_{10}$, $\text{H}_3\text{SiW}_{10}$, $\text{H}_2\text{SiW}_{10}$ が生成することが確認され、二原子欠損 γ -Keggin 型シリコタングステートにおける可逆的なプロトン化・脱プロトン化挙動を明らかとした。

プロトン化状態を制御することでアニオン電荷を増大させた $\text{H}_2\text{SiW}_{10}$ の TBA 塩 ($\text{TBA}_6\cdot\text{H}_2\text{SiW}_{10}$) は単離可能であり、単結晶 X 線構造解析より二原子欠損 γ -Keggin 型構造であることが明らかとなった。欠損部酸素原子はプロトン化されず、架橋酸素原子が 1 プロトン化され μ -OH 基を形成していることが示唆された。欠損部以外の酸素原子にプロトン化した欠損種の構造決定に初めて成功した。NMR 及び CSI-MS により、 $\text{TBA}_6\cdot\text{H}_2\text{SiW}_{10}$ は溶存状態でも固体構造を保持していることが明らかとなった。

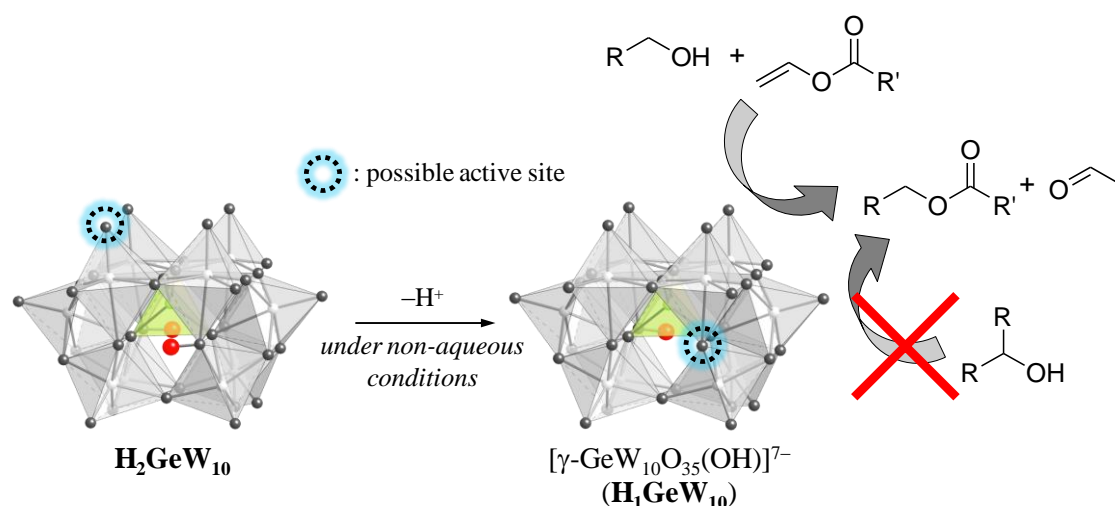


第 3 章では、ヘテロ原子を Si から Ge に変更することで塩基性が向上した $\text{TBA}_6[\gamma\text{-GeW}_{10}\text{O}_{34}(\text{OH})_2]$ ($\text{TBA}_6\cdot\text{H}_2\text{GeW}_{10}$) を合成し、活性メチレン化合物とカルボニル化合物との Knoevenagel 縮合反応への適用を行った。単結晶 X 線構造解析より、 $\text{TBA}_6\cdot\text{H}_2\text{GeW}_{10}$ のアニオン構造は γ -Keggin 型構造であり、 $\text{TBA}_6\cdot\text{H}_2\text{SiW}_{10}$ と同様、架橋酸素原子がプロトン化した構造であることを明らかとした。欠損部のプロトン化していない末端酸素原子は塩基点として機能することが期待されるため、Knoevenagel 縮合反応への適用を検討したところ、 $\text{TBA}_6\cdot\text{H}_2\text{GeW}_{10}$ が高い活性を示すことを見出した。シアノ酢酸エチルとベンズアルデヒドとの Knoevenagel 縮合反応における $\text{TBA}_6\cdot\text{H}_2\text{GeW}_{10}$ の反応速度は $\text{TBA}_4[\gamma\text{-GeW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{TBA}_4\cdot\text{H}_4\text{GeW}_{10}$) の約 50 倍であり、ゲルマノタングステートのアニオン電荷が -4 価から -6 価に増加したことで、触媒活性が大幅に向上することが明らかとなった。本系は反応性の低いフェニルアセトニトリルやケトンを含む種々の基質に適用可能であった。Knoevenagel 縮合反応に高い触媒活性・広い基質適用性を示す POM 塩基触媒の開発に初めて成功した。



第 4 章では、 $\text{TBA}_6\cdot\text{H}_2\text{GeW}_{10}$ と 1 当量の TBAOH とを非水条件下で反応させることで、より大きい負電荷を有する $[\gamma\text{-GeW}_{10}\text{O}_{35}(\text{OH})]^{7-}$ ($\text{H}_1\text{GeW}_{10}$) の TBA 塩の単一種を合成し、 $\text{TBA}_7\cdot\text{H}_1\text{GeW}_{10}$ が第一級アルコールの選択的アシル化反応への適用を行った。第 2 章と同様の合成法 (TBAOH·30H₂O を用いる合成法) では、合成溶液中に多量の水が存在するため、 $\text{H}_1\text{GeW}_{10}$ が単一種として生成しなかった。合成溶液中に含まれる水の量を少なくするために、(i) 出発原料を $\text{TBA}_4\cdot\text{H}_4\text{GeW}_{10}$ から $\text{TBA}_6\cdot\text{H}_2\text{GeW}_{10}$ に、(ii) TBAOH を 30 水和物からメ

タノール溶液に変更した。非水条件下とすることで単一の $\text{TBA}_7\text{-H}_1\text{GeW}_{10}$ の合成に初めて成功した。元素分析, CSI-MS, ^1H 及び ^{183}W NMR から, 架橋酸素原子がプロトン化した構造が示唆された。脱プロトン化された架橋酸素原子が活性点として機能すると推測される。ゲルマノタングステートのアニオン電荷が-6 価から-7 価に増大することで, Knoevenagel 縮合反応及びアルコールのアシル化反応における塩基触媒活性が大幅に向上した。 $\text{TBA}_7\text{-H}_1\text{GeW}_{10}$ は第一級アルコールの選択的アシル化反応に対し非常に高い触媒活性を示すことを見出した。量論反応条件下においても, アセトニド等の酸に弱い官能基を有する種々のアルコールに対し高い活性を示した。第一級アルコールと第二級アルコールの分子間競争反応では, 第一級アルコールのみが高選択的 (>99%) にアシル化され, 第一級アルコールの選択的アシル化反応は糖やステロイド誘導体にも適用可能であった。反応機構の検討により, $\text{H}_1\text{GeW}_{10}$ と水素結合することで活性化された第一級アルコールがエノールエステルに求核攻撃することで反応が進行していることが示唆された。



本研究では, 構造が規定された POM のプロトン化状態を精密に制御することで, POM 塩基触媒の開発に成功した。脱プロトン化により, アニオン電荷増大による塩基性の向上と, 均質な塩基点の構築が可能となった。このように高度に制御された活性点に由来する選択性も達成した。分子性無機酸化物クラスターにおけるプロトン化状態の精密制御による塩基性向上と塩基点構築は, 金属酸化物材料の設計基盤となり得る重要な知見と考えられ, 新しい酸化物塩基触媒の創製につながることを期待される。

本研究において開発に成功した POM 塩基触媒ではアニオン電荷を増大させることで, さらなる高活性化が期待できる。その指針として, (i) 欠損数の増加, (ii) 構成元素の変更が挙げられる。前者では二欠損から三または四欠損とすることでアニオン電荷の増大が可能となる。これら欠損型 POM の合成には溶存状態制御が必要であり, 本研究で得られた知見が

活かせると考えられる。後者では、ポリ原子を 6 価のタンゲステンから低原子価の元素 (例えば 5 価のバナジウムやニオブ) に変更することで、アニオン電荷が大幅に増加する。このような高負電荷化により塩基性の向上が可能であり、強塩基性 POM の開発につながると考えられる。本研究ではアシル化反応において官能基選択的に反応が進行したが、さらなる POM の特長を生かした反応の開発が望まれる。POM の塩基性だけでなく、二酸化炭素などの基質の求核的な活性化やカチオン性中間体の安定化などを合わせて利用することで、POM に特長的な反応への適用が可能と考えられる。

発表状況

原著論文

- [1] "Reversible Deprotonation and Protonation Behaviors of a Tetra-protonated γ -Keggin Silicod decatungstate"
K. Sugahara, S. Kuzuya, T. Hirano, K. Kamata, N. Mizuno
Inorg. Chem. **2012**, *51*, 7932–7939.
- [2] "A Highly Negatively Charged γ -Keggin Germanod decatungstate Efficient for Knoevenagel Condensation"
K. Sugahara, T. Kimura, K. Kamata, K. Yamaguchi, N. Mizuno
Chem. Commun. **2012**, *48*, 8422–8424.
- [3] "A Basic Germanod decatungstate with a -7 Charge: Efficient Chemoselective Acylation of Primary Alcohols"
K. Sugahara, N. Satake, K. Kamata, T. Nakajima, N. Mizuno
Angew. Chem. Int. Ed. **2014**, *53*, 13248–13252.

関連論文

- [1] "Efficient Epoxidation of Electron-deficient Alkenes with Hydrogen Peroxide Catalyzed by $[\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{38}\text{V}_2(\mu\text{-OH})_2]^{3-}$ "
K. Kamata, K. Sugahara, K. Yonehara, R. Ishimoto, N. Mizuno
Chem. Eur. J. **2011**, *17*, 7549–7559.
- [2] "Highly Selective Epoxidation of Cycloaliphatic Alkenes with Aqueous Hydrogen Peroxide Catalyzed by $[\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4]^{3-}$ /imidazole"
K. Kamata, K. Sugahara, R. Ishimoto, S. Nojima, M. Okazaki, T. Matsumoto, N. 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、水野研究室のご指導のもと、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に深く感謝の意を表すとともに謹んで御礼申し上げます。

水野先生には研究室配属から 6 年間ご指導いただく中で、非常に多くのことを学ばせていただきました。研究に対する姿勢、大局観、深い考察、物事の本質を見極める力など自分に足りない点を、時に厳しく時に冗談を交えながらご指導いただき感謝しております。本当にありがとうございました。水野先生に頂いた言葉を真摯に受け止め、今後も精進していきたいと思えます。

本論文の査読をしていただいた藤田誠教授、副査をしていただいた石井和之教授、小倉賢准教授、山口和也准教授、鎌田慶吾准教授には鋭いご指摘・ご助言をいただき深く感謝いたします。

理化学研究所計算科学研究機構の中嶋隆人先生には、核磁気遮蔽定数に関して量子計算を行っていただきました。お忙しい中、貴重なお時間を割いていただきありがとうございました。

山口和也准教授にはコロキウムやディスカッションを通して貴重なご意見をいただきました。山口准教授の官能基変換反応に対する深い知識、豊かな発想、鋭い洞察力に基づくご助言はとても勉強になりました。ありがとうございました。

鎌田慶吾准教授 (東京工業大学) には本論文を仕上げるにあたり、直接ご指導いただきました。研究室に配属された学部4年からお世話になり、実験手法や研究の進め方、データのまとめ方など非常に多くのことを教えていただきました。実験、論文・資料作成の速さにはいつも圧倒されていました。また、鎌田さんの発想力、深い知識や先見性、研究のまとめ方にはいつも感銘を受け、それとともに自分の至らなさを痛感するばかりでした。私の研究能力はまだまだ鎌田さんの足元にも及びませんが、少しでも近付けるようこれからも日々精進していきたいと思えます。本当にお世話になりました。

鈴木康介助教には単結晶X線構造解析などでお世話になりました。また、研究に限らずいろいろお話をさせていただきました。ありがとうございました。小笠原義之助教にはわからないことを質問した際に、いつも丁寧に教えていただきました。ありがとうございました。

秘書の梅津千津さんには様々な書類や手続きにおいて大変お世話になりました。ありがとうございました。

水野研究室に在籍されていた方々にも大変お世話になりました。上原和洋博士には単結晶X線構造解析・量子計算に関してお世話になりました。また、研究への取り組み方など学ばせていただきました。菊川雄司助教 (金沢大学) には、ポリオキソメタレートについて親切に教えていただき、また研究以外でも面白い話をさせていただきました。

水野研究室の諸先輩方, 同期, 後輩の皆様にもお世話になりました, 特に, 平野智久博士と石本綾博士にはお世話になりました. 平野さんには実験手法や研究についていろいろ質問させていただきました. どんな質問にも真面目に答えてくださり, ありがとうございます. 石本さんは学部4年のころから同じ居室でいろいろお世話になりました. 真面目な研究の話からくだらない雑談まで付き合ってください, 楽しい研究室生活を送ることができました. ありがとうございます. 同期の金君にはいろいろ助けてもらいました. また, 研究に対する姿勢やコロキウムでの発言などいい刺激を受けました.

最後に, 私の研究生生活を陰ながら支えてくれた家族に深く感謝したいと思います.

2015年 2月

菅原 紘成