

平成 22 年 6 月 8 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006 ～ 2009

課題番号：18065002

研究課題名（和文） 多核金属遷移活性点と反応場の制御による選択酸化触媒の開発

研究課題名（英文） Development of Selective Oxidation Catalyst by Control of Multi-Nuclear Active Site of Transition Metal and Reaction Field

研究代表者 水野 哲孝 (MIZUNO NORITAKA)
東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：50181904

研究成果の概要（和文）：本研究では、多金属中心を活性点としたポリオキソメタレート触媒による環境調和型選択酸化反応系の開発を行った。複核活性サイトを有するポリオキソメタレートを合成し、多金属中心による「酸化剤の活性化」、「酸化剤と基質の同時活性化」、「反応中間体の安定化」などの協奏的作用を利用した選択酸化反応に成功した。過酸化水素や分子状酸素を酸化剤とした種々の有機基質の酸化反応に高い触媒活性・選択性を示すこと、さらに単核錯体ではなしえない特異的な触媒作用を示すことを見出した。

研究成果の概要（英文）：We have developed the efficient oxidation catalysts such as the divacant lacunary polyoxotungstates and divanadium-substituted polyoxotungstate. The multi-nuclear active sites can activate H_2O_2 and substrates efficiently, resulting in the high catalytic performance for the epoxidation of olefins and Bayer-Villiger oxidation with H_2O_2 . The novel selenium-containing dinuclear tungsten species shows the highest catalytic activity for H_2O_2 -based epoxidation of homoallylic and allylic alcohols among selenium and tungsten complexes. The stabilization of the transition-state by the hydrogen bonding results in the high reactivity. We have also developed the dicopper-substituted γ -Keggin silicotungstate that can act as an effective homogeneous catalyst for the oxidative homocoupling of alkynes and regioselective 1,3-dipolar cycloaddition of organic azides to alkynes. The cooperative involvement of two copper centers in catalyzing the present reactions has been proposed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
18年度	10,400,000	0	10,400,000
19年度	38,400,000	0	38,400,000
20年度	10,400,000	0	10,400,000
21年度	10,400,000	0	10,400,000
年度			
総計	69,600,000	0	69,600,000

研究分野：

科研費の分科・細目：

キーワード：多核遷移金属活性点・反応場・選択酸化・触媒

1. 研究開始当初の背景

種々の有機基質の含酸素化合物への変換

と脱水素反応に代表される酸化的官能基変換は、有機合成化学・有機工業化学プロセス

において最も重要な反応プロセスの一つであり、実験室レベルの反応から医薬品やファインケミカルズの合成、さらに石油化学工業におけるバルクケミカルズの製造に至るまで広範に行なわれている。このように酸化反応は最も基本的な化学反応の一つであるにもかかわらず、反応の制御といった観点から未だに多くの問題点を抱えている。例えば、含酸素有機化合物の合成に多く用いられるクロム、マンガン、鉛等を含む重金属塩、次亜塩素酸、硝酸などの酸化剤は量論量必要であり、毒性のある重金属塩の処理等の問題がある。

2. 研究の目的

化学合成プロセスにおけるグリーンケミストリーという観点から、これら副生する廃棄物を軽減し、毒性の高い危険な試薬や溶媒を用いない触媒的手法を確立することが不可欠である。したがって、水のみが副生成物として生じる分子状酸素や過酸化水素といったクリーンな酸化剤を用いて効率的かつ触媒的に選択酸化反応を進行させることができれば、“環境調和型酸化反応”を達成することが可能となる。本研究では、ポリオキソメタレートを経験とした多核金属活性点構造の創製とその特長を活かした新規な環境調和型選択酸化反応系の開発を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

欠損型ポリオキソメタレート分子を鑄型として、複数の同一金属種および異核金属種から構成される多核金属活性点構造を有する新規なポリオキソメタレートの分子設計を行った。鑄型として用いる欠損型ポリオキソメタレートには 1-3 つの金属種を結合様式・幾何構造の異なる形で導入可能である。また、ポリオキソメタレートは二量化し得ることから、結果として 1-6 原子からなる単核および多核金属活性点を系統的に構築することが可能となる。設計したポリオキソメタレート触媒を用いて、酸化反応、還元反応、酸・塩基反応、炭素-炭素結合生成反応などの触媒反応を行った。各々の反応における最適な、金属種、金属の組み合わせ、活性点幾何構造などを検討し、その反応機構の解明について検討した。このようにして得られた知見をもとに更なる高活性な触媒開発を行った。また、ポリオキソメタレート自己組織化による固体触媒化についても検討した。

4. 研究成果

ポリオキソメタレートは無機物であるため有機金属錯体や酵素などと比較して熱安定性・酸化雰囲気下での安定性に優れているため、優れた触媒寿命を示す。また、その構

成元素を変化させることで化学的性質を制御することが可能である。これまでに、複核活性サイトを有するポリオキソメタレートを合成し(図1)、多金属中心による「酸化剤の活性化」、「酸化剤と基質の同時活性化」、「反応中間体の安定化」などの協奏的作用を利用した選択酸化反応に成功した。過酸化水素や分子状酸素を酸化剤とした種々の有機基質の酸化反応に高い触媒活性・選択性を示すこと、さらに単核錯体ではなしえない特異的な触媒作用を示すことを見出した。

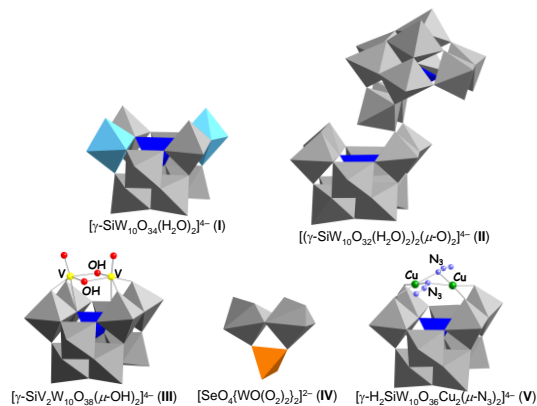
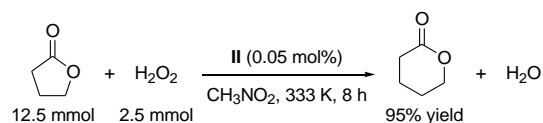
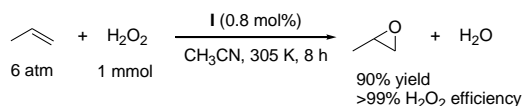


図1. 多核活性点構造を有するポリオキソメタレート触媒

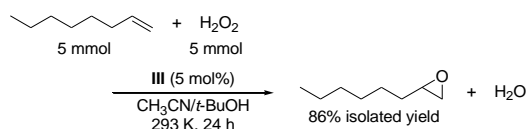
「酸化剤の活性化」

二原子欠損型ポリオキソメタレート $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ の欠損部位を位置選択的にプロトン化した新規なポリオキソメタレート $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ (I) を合成した。この触媒 I が過酸化水素を酸化剤とするアルケン・スルフィドの酸素付加反応に対して極めて高い活性を示し、これらの反応が過酸化水素の分解反応を完全に抑制し酸化剤有効利用率ほぼ 100% で進行する。一方、触媒 I の有機溶媒中での脱水縮合を経た二量化により、S 字型二量体 $[(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\mu\text{-O})_2]^{4-}$ (II) が生成する。触媒 II は過酸化水素を酸化剤とした Baeyer-Villiger 反応に対し高活性を示すのに対し、触媒 I はこれらの反応に対しほとんど活性を示さない。同一のフラグメントから構成されているにも関わらず、その分子構造の違いが酸塩基及び酸化反応触媒特性に大きく影響している。



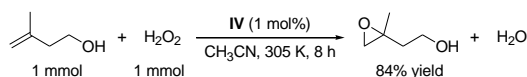
触媒 I の二原子欠損サイトに様々な遷移金属を導入することができる。二原子欠損サイ

トにバナジウムイオンを導入することで、水酸基で架橋された稜共有型二核金属活性点構造を持つバナジウム二置換ポリオキソメタレート $[\gamma\text{-SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\mu\text{-OH})_2]^{4-}$ (**III**) が合成できる。触媒 **III** を用いた種々のアルケンのエポキシ化反応では、基質と過酸化水素の量論比が 1:1 の条件においても、反応性の低い末端アルケンや副反応が起きやすいスチレンやシクロヘキセンのエポキシ化反応が良好に進行する。反応機構の検討から、二核金属中心により活性化されたペルオキシ種が極めて強力な求電子酸化剤として機能することが明らかとなった。



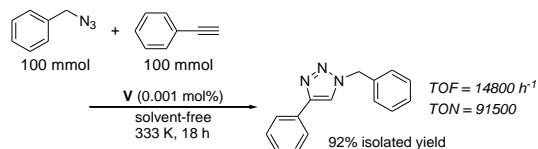
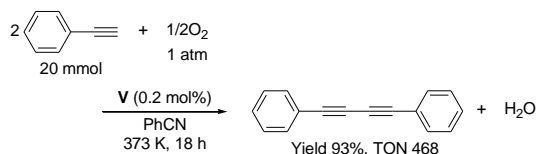
「酸化剤と基質の同時活性化」

二核タングステンペルオキシ種の高活性化には中心元素の適切な選択が高い触媒活性の発現に重要な役割を担っている。セレンを中心元素に含む二核ペルオキソタングステート $[\text{SeO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_2]^{2-}$ (**IV**) が過酸化水素を酸化剤としたホモアリルアルコールのエポキシ化反応に従来触媒にはない高い活性を示す。反応機構・量子化学計算の検討から、基質と触媒 **IV** との間の水素結合により遷移状態が安定化されることが明らかとなった。また、タングステン中心の強いルイス酸性によりペルオキシ基の求電子性が向上し、基質と酸化剤の同時活性化が特異的活性の発現に起因している。



多金属中心による「反応中間体の安定化」

アジド架橋された銅二核サイトを有するポリオキソタングステート $[\gamma\text{-H}_2\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2]^{4-}$ (**V**) が、分子状酸素を酸化剤としたアルキンの酸化的カップリング反応に対して、従来の銅触媒を凌駕する高い触媒活性を示す。二核銅中心が協奏的に基質二分子を活性化することで反応中間体が安定化され、カップリング反応が促進される。さらに、触媒 **V** はアルキンと有機アジドの 1,3-双極環化付加反応による 1,2,3-トリアゾール化合物合成に対しても高い活性を示す。これまでに、これらの反応では銅二核サイトを持つ触媒を用いた報告例はなく、多核活性点の意図的創製が触媒性能を著しく向上させた初めての例である。



5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 17 件)

- (1) Jiang, C.; Lesbani, A.; Kawamoto, R.; Uchida, S.; Mizuno, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14240–14241.
- (2) Yoshida, A.; Yoshimura, M.; Uehara, K.; Hikichi, S.; Mizuno, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1956–1960.
- (3) Okamoto, K.; Uchida, S.; Ito, T.; Mizuno, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7378–7384.
- (4) Fujiwara, H.; Ogasawara, Y.; Yamaguchi, K.; Mizuno, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5202–5204.
- (5) Kikukawa, Y.; Yamaguchi, S.; Tsuchida, K.; Nakagawa, Y.; Uehara, K.; Yamaguchi, K.; Mizuno, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5472–5478.
- (6) Uchida, S.; Kawamoto, R.; Tagami, H.; Nakagawa, Y.; Mizuno, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12370–12376.
- (7) Kamata, K.; Nakagawa, Y.; Yamaguchi, K.; Mizuno, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15304–15310.
- (8) Kikukawa, Y.; Yamaguchi, S.; Nakagawa, Y.; Uehara, K.; Uchida, S.; Yamaguchi, K.; Mizuno, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15872–15878.
- (9) Kim, J. W.; Yamaguchi, K.; Mizuno, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9249–9251.
- (10) Fang, X.; Kögerler, P.; Isaacs, L.; Uchida, S.; Mizuno, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 432–433.
- (11) Kamata, K.; Hirano, T.; Kuzuya, S.; Mizuno, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6997–7004.
- (12) Tagami, H.; Uchida, S.; Mizuno, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6160–6165.
- (13) Oishi, T.; Yamaguchi, K.; Mizuno, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6286–6288.
- (14) Yoshida, A.; Nakagawa, Y.; Uehara, K.; Hikichi, S.; Mizuno, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7055–7058.
- (15) Bu, W.; Uchida, S.; Mizuno, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8281–8284.
- (16) Ishimoto, R.; Kamata, K.; Mizuno, N.

- Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8900–8904.
(17) He, J.; Kim, J. W.; Yamaguchi, K.; Mizuno, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9888–9891.

〔学会発表〕 (計 11 件)

- (1) Selective Epoxidation of Alkenes with Hydrogen Peroxide Catalyzed by $[\gamma\text{-}1,2\text{-H}_2\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^+$, *5th International Symposium on Chemistry and Biological Chemistry*, San Francisco, September, 2006.
- (2) Selective Oxidation with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Polyoxometalate, *ISCIC-6 & ISOC-9*, Singapore, December, 2006.
- (3) Fine Control of Structures and Functions of Polyoxometalates and the Application to Catalyses, *The 21st Century COE-RCMS International Conference on Elucidation and Creation of Molecular Functions*, Nagoya, January, 2007.
- (4) Selective Epoxidation with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Polyoxometalate, *Mechanism in Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Epoxidation Symposium*, the Petroleum Division, the 234th National ACS Meeting, Boston, August, 2007.
- (5) Selective Aerobic Oxidations by Supported Ruthenium Hydroxide Catalysts, *The 11th Korea-Japan Symposium on Catalysis*, Seoul, May, 2007.
- (6) Selective Oxidation Catalyzed by Polyoxometalate, *Joint Conference of 1st International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC) & 2nd International Conference on Joining Technology for New Metallic Glasses and Inorganic Materials (JTMC)*, Kanagawa, August, 2007.
- (7) Design of Selective Oxidation Catalysts with Polyoxometalates, *First International Mini-Symposium on Concerto Catalysis*, Tokyo, August, 2007.
- (8) Design of Selective Oxidation Catalysts with Polyoxometalates, *18th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers 4th IUPAC International Symposium on Novel Materials and their Synthesis*, ZhenJiang, October, 2008.
- (9) Efficient Functional Group Transformations Heterogeneously Catalyzed by Supported Metal Hydroxides, *11th International Symposium on Natural Product Chemistry*, Karachi, October, 2008.
- (10) An Efficient Oxidative Alkyne-Alkyne Homocoupling by a Dicopper-Substituted

Silicotungstate, *6th World Congress on Oxidation Catalysis*, Lille, July, 2009.

- (11) Green Oxidation Reactions by Polyoxometalate-Based Catalysts: From Molecular to Solid Catalysts, *International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis XIV*, Stockholm, September, 2009.

〔図書〕 (計 1 件)

Mizuno, N.; Kamata, K.; Uchida, S.; Yamaguchi, K. “Liquid-Phase Oxidations with Hydrogen Peroxide and Molecular Oxygen Catalyzed by Polyoxometalate-Based Compounds”, *Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis* (ed. by N. Mizuno), Wiley-VCH, **2009**, 185–216.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/mizuno/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

水野 哲孝 (MIZUNO NORITAKA)
東京大学・大学院工学系研究科・教授
研究者番号：5 0 1 8 1 9 0 4

(2) 研究分担者

山口 和也 (YAMAGUCHI KAZUYA)
東京大学・大学院工学系研究科・講師
研究者番号：5 0 3 3 4 3 1 3
(H18～H19)
鎌田 慶吾 (KAMADA KEIGO)
東京大学・大学院工学系研究科・助教
研究者番号：4 0 4 5 1 8 0 1
(H20：連携研究者)

(3) 連携研究者