

平成 21 年 6 月 2 日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）

研究期間：2007～2008

課題番号：19860029

研究課題名（和文） タングステートを基盤とした新規な液相選択酸化反応系の開発

研究課題名（英文） Development of Novel Liquid Phase Oxidation Systems Based on Tungstate Catalysts

研究代表者

鎌田 慶吾（KAMATA KEIGO）

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：40451801

研究成果の概要：中心元素がケイ素・ゲルマニウム・リンからなる新規二原子欠損型ポリオキソメタレート $[\gamma\text{-XW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]^{n-}$ ($X = \text{Si, Ge, P}$)を新規に合成した。中心元素がケイ素である二原子欠損型ポリオキソメタレートは、過酸化水素：基質 = 1:1 の量論条件下においても、過酸化水素を酸化剤とした種々のオレフィン類のエポキシ化反応やスルフィド類の酸素化反応に対して高い収率（87–99%）と高い過酸化水素利用効率（89–99%）を示すことを見出した。また、新規セレン中心二核ペルオキソタングステート $[\text{SeO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_2]^{2-}$ を合成した。基質量に対して1当量の過酸化水素を酸化剤とした種々のホモアリアルアルコール・アリアルアルコール類のエポキシ化反応に対し高い活性を示し、対応するエポキシアルコールが高い収率で得られることを見出した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,360,000	0	1,360,000
2008年度	1,350,000	405,000	1,755,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,710,000	405,000	3,115,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：触媒・資源化学プロセス

キーワード：タングステン・過酸化水素・酸化反応

1. 研究開始当初の背景

酸化反応は、有機合成化学プロセスにおいて最も基本的かつ重要な反応プロセスの一つであるにもかかわらず、反応制御の観点からは多くの課題を抱えている。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、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。

2. 研究の目的

本申請研究では、分子性酸化物クラスターであるポリオキソメタレートおよびペルオキソメタレートの触媒活性点構造を原子レベルで制御し、触媒活性点上で酸化剤や基質の活性化を行い有害な副産物を生成しない酸化的官能基変換プロセスの開発を目的とした。

3. 研究の方法

本申請研究では、(1) 触媒活性点の分子設計、(2) 触媒反応系の開発、(3) 反応機構の解明という目標を設定し、相互にバランスをとりながら研究を展開した。(1) では、ポリオキソメタレートおよびペルオキソメタレートを基盤とした多核金属活性点の分子設計・合成を行った。過酸化水素の活性化に有効なタングステン複核サイトを触媒上に選択的に構築した。(2) では、(1) で開発したポリオキソメタレートおよびペルオキソメタレート触媒を用いて、基礎化学品・電子材料・医薬品の触媒的合成、等の課題に主眼をおいて触媒反応系の開発を行った。具体的には、酸化反応を中心とした触媒反応について検討した。(3) では、種々の分光学的手法・物理化学的手法・量子化学計算などを用いて、触媒活性点を構成する金属核の種類や数、幾何構造と反応特性・酸化活性種の相関を明らかにし、得られた知見をもとに更なる高活性な触媒開発・新規な反応系開拓へと展開した。

4. 研究成果

中心元素がケイ素・ゲルマニウム・リンからなる新規二原子欠損型ポリオキソメタレート $[\gamma\text{-XW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]^{n-}$ (X = Si (I), Ge, P)を合成した(図 2-1(a))。中心元素がケイ素であるIが、過酸化水素:基質 = 1:1 の量論条件下においても、過酸化水素を酸化剤とした種々のオレフィン類のエポキシ化反応やスルフィド類の酸素化反応に対して高い収率(87-99%)と高い過酸化水素利用効率(89-99%)を示すことを見出した。

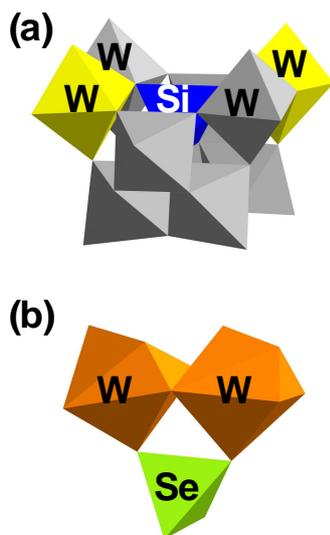


図 2-1. (a) 二原子欠損型ポリオキソタングステート (I) と (b) セレン中心二核ペルオキソタングステート (II) のアニオン構造。

さらに、タングステン当たりの触媒活性向上を目的とし、ペルオキソタングステート ($\text{H}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$) と H_2SeO_4 との反応によりセレン中心二核ペルオキソタングステート $[\text{SeO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_2]^{2-}$ (II) を新規に合成し、元素分析、IR、UV-vis、 ^{77}Se 及び ^{183}W NMR、CSI-MS によりキャラクタリゼーションを行った(図 2-1 (b))。II が、基質量に対して 1 当量の過酸化水素を酸化剤とした種々のホモアリルアルコール・アリルアルコール類のエポキシ化反応に対し高い活性を示し、対応するエポキシアリルアルコールが高い収率で得られることを見出した(表 2-1, 2-2)。また、SeW2 はホモアリルアルコールのエポキシ化反応に対し、種々のセレン触媒やタングステン触媒の中で最も高い活性を示した。*cis*-3-ヘキセン-1-オールのラージスケール (10 mmol) のエポキシ化反応では TOF は 120 h^{-1} となり、この値はこれまでの遷移金属触媒によるホモアリルアルコールのエポキシ化反応の中でも最も高い値であった。また、I と比較して II のタングステン当たりのエポキシ化反応速度は約 7 倍に向上した。

さらに、スルフィドの酸化反応においては、過酸化水素と基質との量論比を変化させる

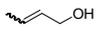
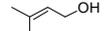
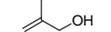
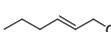
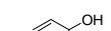
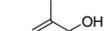
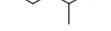
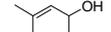
表 2-1. SeW2 による H_2O_2 を酸化剤とした種々のホモアリルアルコールのエポキシ化反応^a

entry	substrate	time (h)	epoxide yield (%)
1 ^b	1a	8	84 (76)
2	1b (R=C ₂ H ₅)	8	84 (79)
3 ^c	1b	6	81
4	1c (R=C ₄ H ₉)	7	81 (80)
5	1d (R=C ₈ H ₁₇)	7	89 (75)
6 ^d	1e	10	76 (66)
7	1f	10	34
8 ^b	1g	6	40
9	1h	9	84 (76) <i>cis/trans</i> = 54/46
10 ^e	1i	4	68 <i>cis/trans</i> = 58/42
11 ^e	1j	6	86 <i>cis/trans</i> = 54/46

^a 反応条件: SeW2 (1 mol%), 基質 (1 mmol), 30% H_2O_2 (1 mmol), アセトニトリル (6 mL), 305 K. 括弧内の値は 10 mmol スケール反応での単離収率. ^b SeW2 (3 mol%). ^c SeW2 (3 mol%), 10% aqueous H_2O_2 (1 mmol). ^d SeW2 (5 mol%). ^e SeW2 (2 mol%).

ことで、得られる生成物を変化させることができた。1 当量の過酸化水素を用いた場合には対応するスルフォキシドを、2 当量の過酸化水素を用いた場合には対応するスルフォンを高収率で得た。基質内に、アリル基、ビニル基、ヒドロキシル基を有するスルフィドに関しても、C=C 二重結合のエポキシ化反応やアルコール酸化反応を進行させることなく対応するスルフォキシドやスルフォンを官能基選択的に得ることができた。また、チオアニソールのラージスケール酸化反応 (100 mmol) では、TOF と TON はそれぞれ 70800 h^{-1} と 19500 に達し、酵素に匹敵する高い触媒活性を示すことが明らかとなった。

表 2-2. SeW2 による H_2O_2 を酸化剤とした種々のアリルアルコールのエポキシ化反応^a

entry	substrate	time (h)	product (yield (%))
1 ^b	 3a	6	4a (93)
2	 3b	2	4b (94)
3 ^c	 3c	3	4c (76)
4 ^d	 3d	3	4d (89)
5	 3e	2.5	2,3-4e (76) 6,7-4e (17)
6	 3f	13	4f (61) threo/erythro = 60/40
7	 3g	4	4g (93) threo/erythro = 74/26
8 ^c	 3h	5	4h (71) threo/erythro = 42/58
9	 3i	3	4i (88) threo/erythro = 47/53
10	 3j	2	4j (91) threo/erythro = 94/6
11	 3k	1.5	4k (89) threo/erythro = 94/6
12	 3l	5	4l (85) threo/erythro = 96/4
13	 3m	5	4m (72) threo/erythro = 23/77
14	 3n	7	4n (68) cis/trans = 83/17

^a 反応条件: SeW2 (1 mol%), 基質 (1 mmol), 30% H_2O_2 (1 mmol), アセトニトリル (6 mL), 305 K. ^b SeW2 (3 mol%). ^c SeW2 (5 mol%). ^d SeW2 (2 mol%).

5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 7 件)

K. Kamata, T. Hirano, S. Kuzuya, N. Mizuno, "Hydrogen-Bond-Assisted Epoxidation of Homoallylic and Allylic Alcohols with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Selenium-Containing Dinuclear Peroxotungstate", *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6997–7004 (2009). 【査読有】

K. Kamata, Y. Nakagawa, K. Yamaguchi, N. Mizuno, "1,3-Dipolar Cycloaddition of Organic Azides to Alkynes by a Dicopper-Substituted Silicotungstate", *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 15304–15310 (2008). 【査読有】

K. Kamata, S. Yamaguchi, M. Kotani, K. Yamaguchi, N. Mizuno, "Efficient Oxidative Alkyne-Alkyne Homocoupling by a Monomeric Dicopper-Substituted Silicotungstate", *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 2407–2410 (2008). 【査読有】

〔学会発表〕(計 10 件)

鎌田慶吾, 中川喜直, 山口和也, 水野哲孝, "銅二置換シリコタンゲステートによるアルキンとアジドの 1,3-双極環化付加反応", 第 89 春季年会, 船橋, 2009 年 3 月 27 日.

鎌田慶吾, 山口修平, 小谷美友紀, 山口和也, 水野哲孝, "銅二置換ポリオキシメタレートに触媒としたアルキンの酸化的ホモカップリング反応", 第 102 回触媒反応討論会, 名古屋, 2008 年 9 月 24 日.

鎌田慶吾, 葛谷慎次郎, 上原和洋, 山口修平, 水野哲孝, "新規ペルオキシ架橋二核タンゲステン錯体によるオレフィン類のエポキシ化反応", 第 100 回触媒反応討論会, 札幌, 2007 年 9 月 19 日.

〔図書〕(計 4 件)

水野哲孝, 鎌田慶吾, 「III. 触媒編 12.2.2 固体酸 (C) ポリ酸」, *触媒便覧*, 講談社サイエンティフィック, 2008, pp. 374–382.

Noritaka Mizuno, Kazuya Yamaguchi, Keigo Kamata, Yoshinao Nakagawa, "Activation of Hydrogen Peroxide by Polyoxometalates", *Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis* (Ed.: S. T. Oyama), Elsevier, 2008, pp. 155–176.

〔その他〕

日本化学会第 89 春季年会で優秀講演賞を受賞。「銅二置換シリコタンゲステートによる

アルキンとアジドの 1,3-双極環化付加反応
(東京大) 鎌田慶吾・中川善直・山口和
也・水野哲孝」

6 . 研究組織

(1)研究代表者

鎌田 慶吾 (KAMATA KEIGO)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：40451801