

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24350026

研究課題名(和文) 高機能ポリオキソメタレート触媒の開発 - 分子触媒からナノ構造体触媒までの展開 -

研究課題名(英文) Development of High Performance Polyoxometalate-Based Catalysts From Molecular Catalysts to Nano-Structured Catalysts

研究代表者

水野 哲孝 (Mizuno, Noritaka)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50181904

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、有機溶媒に可溶性単核タングステートを設計した。これが、インドールの脱水素型N-シリル化などの反応に対する優れた触媒となることを見出した。また、単核タングステートを前駆体として、種々の欠損型ポリオキソメタレートの合成に成功した。これらが、アルコールのアシル化反応、第1級アミドのニトリルへの脱水反応に対する優れた触媒となることを見出した。さらに、ポリオキソメタレート分子触媒の固定化あるいは固体化により、高機能固体触媒の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)： In this study, we have designed an organic solvent-soluble tungstate monomer. The tungstate monomer could act as an efficient catalyst for N-silylation of indoles. By using the tungstate monomer as the precursor, we have successfully synthesized various kinds of lacunary polyoxometalate-based molecular catalysts. They exhibited the high catalytic performance for acylation of alcohols and dehydration of primary amides to nitriles. Furthermore, several high performance solid catalysts could be developed through immobilization or heterogenization of the molecular catalysts.

研究分野：触媒化学、無機化学、物理化学

キーワード：ポリオキソメタレート 分子触媒 ナノ構造体 酸化反応 新反応開発

1. 研究開始当初の背景

現在の高度な文明社会は化学技術のめざましい進歩の賜物であるが、化学産業を環境、資源利用効率、エネルギー効率的な観点からみると大いに改善の余地が残されている。現行の官能基変換プロセスの高効率化、環境低負荷な原料を用いた新しい合成ルートの開拓、プロセスの安全性・経済性の向上などが急務であり、真に力量のある触媒（高活性、高選択性、長寿命）を開発することが解決の糸口となる。

代表者は長年、ポリオキソメタレート的设计・合成およびその触媒作用に関する研究に従事してきた。ポリオキソメタレートはアニオン性金属酸化物クラスターであり分子性が非常に高く、単純に構成元素を変えるだけでその化学的・物理的性質を厳密に制御することができる。また、基本骨格中に金属を置換することで様々な活性点構造を構築することも可能である。さらに、酸化物であるが故、有機触媒、有機金属触媒、酵素などにはない優れた耐熱性・耐酸化性も有する。このようにポリオキソメタレートは柔軟性・堅固性を兼ね備えているため触媒材料として魅力的な化合物である。しかしながら、ポリオキソメタレート合成はこれまで経験的に行われていた。また、水溶液中での複雑な平衡挙動の制御が困難で熱力学的に最安定なもの以外は単一種として単離ができていなかった。そのため、ポリオキソメタレートを用いて活性点構造を自在に制御することは困難であった。

代表者は厳密な濃度、pH、温度などの制御により水溶液中でタングステン単核種 ($[WO_4]^{2-}$ など) を出発原料として様々な機能性タングステートクラスター分子を創製することに成功している。また、欠損型複核クラスターは“分子鑄型”として利用でき、そこへ鉄、銅、バナジウムなどの金属を水溶液中で導入することで、“人工無機酵素触媒”とも呼べる機能性分子触媒を世界ではじめて合成することに成功している。これらの設計された分子触媒がこれまでに実現されていなかった酸素分子を酸化剤とするアルケンのエポキシ化反応、過酸化水素有効利用率100%の酸素添加反応(アルケンのエポキシ化、アルカン、アレーンの水酸化)などの超高難度選択酸化反応に対する優れた触媒となることを明らかにした。例えば、過酸化水素酸化においては、バナジウム2原子を水酸基で架橋した構造のみが反応に極めて有効であり、バナジウム1置換や3置換あるいは、別の配位様式の2置換では反応は全く進行しない。このことは活性点構造の制御が如何に重要かを如実に物語っている。水溶液以外にも種々の有機溶媒に可溶性分子鑄型を設計することで、分子鑄型と金属種の脱水縮合反応をより厳密に制御することが可能となり、これまでに困難であった3d金属類や貴金属類の導入にも成功している。

2. 研究の目的

本提案は、代表者のこれまでの金属酸化物クラスターの設計・合成技術を基盤とした高機能分子触媒ならびに分子固体触の開発を目的として研究を行った。

3. 研究の方法

本研究では、まず有機溶媒に可溶性分子性タングステートやペルオキソタングステート(例えば、 $TBA_2[WO_4]$ 、THAPW4、TBA = テトラ-*n*-ブチルアンモニウム、THA = テトラ-*n*-ヘキシルアンモニウム)を合成し、種々のポリオキソメタレート前駆体とした。また、これらの分子性タングステートやペルオキソタングステートは、種々の塩基反応や酸化反応の触媒としても用いた。触媒反応はバッチ式の反応装置で行った。生成物の同定・定量は、GC-MS および GC で行った。

4. 研究成果

(1) 単核タングステート触媒

分子触媒の前駆体として、有機溶媒に可溶性単核タングステート TBA_2WO_4 の合成した。これは種々のポリオキソメタレートや担持触媒の前駆体として使用した。

$TBA_2[WO_4]$ は前駆体としてのみならず、優れた塩基(求核)触媒として機能することも明らかにした。例えば、 TBA_2WO_4 は、クネベナゲル縮合反応やアミン類への二酸化炭素固定化などの反応に対し優れた触媒となることを見出した。

さらに、特筆すべき点として、 TBA_2WO_4 と金属触媒(例えば、酢酸ロジウム)を組み合わせた触媒系で、インドールの脱水素型 *N*-シリル化反応を世界で初めて実現した。*N*-シリルインドールは様々な天然物や医薬品の中間体となる重要な化合物である。一般的に *N*-シリルインドールの合成には当量の強塩基とクロロシランが用いられており、化学量論量の副生成物が生じるという問題点がある。そのため、環境調和型の *N*-シリルインドール合成法の開発が切望されている。

TBA_2WO_4 と酢酸ロジウムを組み合わせた触媒系で、ジメチルフェニルシランによるインドールの *N*-シリル化反応を行ったところ、対応する *N*-シリルインドールが99%以上の収率で得られた。他の金属酢酸塩やロジウム錯体を用いた場合にはほとんど反応は進行しなかった。種々の触媒を反応に適用したところ、 TBA_2WO_4 が最も高い活性を示した。 TBA_2WO_4 はインドールの *N*-H 結合の活性化が可能で塩基触媒よりも高い活性を示した。反応は TBA_2WO_4 と酢酸ロジウムを単独で用いた場合にはまったく進行しなかった。さらなる反応条件の最適化を行ったところ、本反応にはアセトニトリルなどのニトリル溶媒のみが適用可能であることが明らかとなった。また、ヒドロシランはジメチルフェニルシランのみではなく種々の芳香族および脂肪族ヒドロシランが適用可能であった。

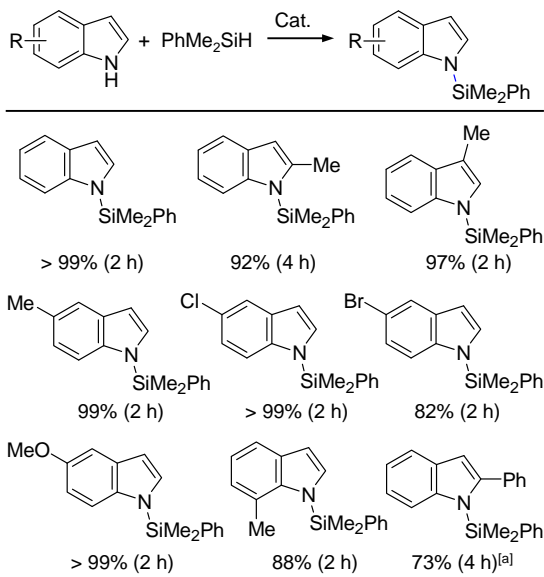


Figure 1. *N*-Silylation of various indoles with dimethylphenylsilane. Reaction conditions: $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ (1 mol% with respect to indoles), TBA_2WO_4 (2 mol%), indole (0.5 mmol), dimethylphenylsilane (2.5 mmol), acetonitrile (2 mL), Ar (1 atm), 50 °C. Yields were based on indoles and determined by GC analysis. [a] $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ (2 mol%), TBA_2WO_4 (4 mol%).

種々のインドール誘導体を用いて反応を行ったところ、本触媒系は様々な置換インドール類に適用可能であることが明らかとなった (Figure 1)。また、ピロールやカルバゾールも効率的に対応する *N*-シリル化合物に変換可能であった。

さらに、本触媒系は種々の不飽和化合物のヒドロシリル化反応に対して有効であることも明らかにした (Table 1)。ケトンやアルデヒドといったカルボニル化合物を用いて反応を行ったところ、反応は効率的に進行し対応するヒドロシリル化生成物を高収率で与えた。本触媒系は二酸化炭素のヒドロシリル化反応へも適用可能であった。ベンズニトリルを基質としたところ、ニトリルへのダブルシリル化反応が進行し対応する *N,N*-ジシリルベンジルアミンが高い収率で得られた。ベンゾフランの反応では対応する *O*-シリル化アルキルフェノールが選択的に得られた。

次に、本触媒系によるヒドロシランを還元剤とした第一級アミドからの第一級アミン合成反応を検討した。この反応は第一級アミドへの *N,N*-ジシリル化とそれに続くジシロキサンの脱離によるニトリルの生成とニトリルのダブルヒドロシリル化による2ステップで進行することが知られている。実際に、 TBA_2WO_4 と酢酸ロジウムを触媒としてベンズアミドの還元反応を行ったところ、対応する *N,N*-ジシリルベンジルアミンと *N*-シリルベンジルアミンが95%収率で得られた。これらのシリル化生成物はフッ化テトラブチルアンモニウムによる加水分解反応によりベンジルアミンに変換可能であった。

Table 1. Hydrosilylation of various substances with dimethylphenylsilane using a combined catalyst of TBA_2WO_4 and $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$.^[a]

Entry	Substrate	Product	Yield [%]
1			96
2			91
3			>99
4			>99
5	CO_2		63
6			99
7			77
8			88
9			92

[a] Reaction conditions: TBA_2WO_4 (2 mol% with respect to substrate), $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ (1 mol%), substrate (0.5 mmol), dimethylphenylsilane (1 mmol), acetonitrile (2 mL), 50 °C, Ar (1 atm), 2 h. [b] TBA_2WO_4 (0.5 mol% with respect to dimethylphenylsilane), $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ (0.25 mol%), dimethylphenylsilane (1 mmol), CO_2 (1 atm). [c] Dimethylphenylsilane (2 mmol). [d] 1,4-Dioxane (2 mL).

(2) 欠損型ポリオキソメタレート塩基触媒

$[\gamma\text{-H}_2\text{GeW}_{10}\text{O}_{36}]^{6-}$ 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、I由来の6.96 ppmのシグナルのみが観測され、Iが単一種として存在することが明らかとなったので、IをTBA塩として単離した。Iの元素分析結果よりTBA:Ge:Wの比は7:1:10であった。DMSO中でのESI-MSスペクトルでは、 $m/z = 4426$ 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。DMSO-d₆中におけるI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。¹⁸³W NMRスペクトルでは、-50.1、-100.6、-102.3、-104.2、-148.6 ppmに強度比1:1:1:1:1で5本のシグナルが観測された。これらNMRの結果から、IはCs対称を持つ1プロトン種であることが示唆された。Iの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溶媒モデルを用いて溶媒(DMSO)を考慮したDFT計算を行った。各酸素に1プロトン化させた $[\gamma\text{-HGeW}_{10}\text{O}_{36}]^{7-}$ の構造を最適化し、相対的なエネルギーの比較を行った。架橋酸素原子O1でプロトン化した $[\gamma\text{-HGeW}_{10}\text{O}_{36}]^{7-}$ (Figure 2)が他の構造のものよりも4-75 kJ mol⁻¹安定であると計算され、O1が最適なプロトン化サイトであることが示唆された。

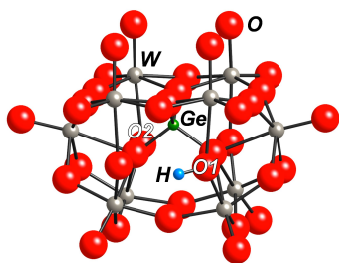


Figure 2. Proposed molecular structure of **I**.

I と $[\gamma\text{-H}_2\text{GeW}_{10}\text{O}_{36}]^{6-}$ の塩基触媒反応に対する活性を比較した。フェニルアセトニトリルとベンズアルデヒドとの Knoevenagel 縮合反応では、**I** を用いた時に対応するアルケンの収率が 83% であったのに対し、 $[\gamma\text{-H}_2\text{GeW}_{10}\text{O}_{36}]^{6-}$ では反応がほとんど進行しなかった。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、触媒活性が大幅に向上することを見出した。次に酢酸ビニル (**2a**) によるベンジルアルコール (**1a**) のアシル化反応への適用を検討した。用いた種々の触媒の中でも **I** が最も高い活性を示し、**3aa** を 86% 収率で与えた。一方、 $[\gamma\text{-H}_2\text{GeW}_{10}\text{O}_{36}]^{6-}$ では 5% 収率であり、アニオン電荷の小さい $\text{TBA}_4[\gamma\text{-H}_4\text{GeW}_{10}\text{O}_{36}]$ 、欠損のない $\text{TBA}_4[\gamma\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ 、シアノシリル化反応に高い活性を示す $\text{TBA}_8\text{H}_2[(\text{SiREW}_{10}\text{O}_{36})_2]$ ($\text{RE} = \text{Y}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$) などの他のポリオキソメタレートは活性を示さなかった。先述した TBA_2WO_4 や強塩基である TBAOH , $t\text{-BuOK}$ も、**I** よりも低活性であり、窒素塩基である 1,4-ジアザピシクロ[2.2.2]オクタン、1,8-ジアザピシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、 Et_3N 、ピリジン存在下では反応はほとんど進行しなかった。本系は 10 mmol スケールにも適用可能であり、触媒量が 0.2 mol% でも 1 分以内に反応が完結し、**3aa** を 84% 収率で与えた。この時、触媒回転数 (TON) は 421、触媒回転頻度 (TOF) は $25,200 \text{ h}^{-1}$ に達した。本系は量論条件下でありながら 1.1–5.0 当量のエステルを用いている従来の触媒系 (TOF: $1\text{--}6,000 \text{ h}^{-1}$) と比較しても、最も高い活性を示した。

I 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 (Table 2)。1a と種々のアシル化剤との反応を行った。2a のみならず酢酸ビニル (**2b**) や安息香酸ビニル (**2c**) 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を高収率で与えた。メタクリル酸ビニル (**2d**) を用いた反応でも、2d 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を 91% 収率で与えた。立体障害のある酢酸イソプロペニル (**2e**) を用いた反応では、わずかな触媒量と反応温度の増加が必要であったが、**3aa** を 75% 収率で与えた。また本触媒反応系は、エノールエステルの代わりにメチルエステルを用いた 1a のアシル化反応にも適用可能であった。MS4A 存在下、酢酸メチルを溶媒量用いることなく 1.5 当量でも **3aa** を 81% 収率で与えた。

Table 2. Acylation of alcohols catalyzed by **I**.^[a]

entry	alcohol	acylating agents	product	yield (%)
1				86 (78)
2 ^[b]				81
3				75 (70)
4				86 (76)
5				91 (83)
6 ^[c]				75
7 ^[d]				81
8				85 (75)
9 ^[b]				85
10				97 (91)
11 ^[b]				97
12 ^[e]				85 (83)
13 ^[b,e]				84
14				97 (83)
15 ^[b]				94
16 ^[f]				97 (82)
17 ^[b,f]				93
18 ^[f]				90 (84)
19 ^[b]				85
20				85 (74)
21 ^[b]				85
22				98 (86)
23 ^[b]				93
24 ^[h]				83 (82)
25 ^[b,h]				83
26 ^[i]				93

[a] Reaction conditions: **I** (0.4 mol% with respect to alcohol), alcohol (1 mmol), acylating agent (1.5 mmol), CH_3CN (1 mL), 313 K, 1 min. The values in parentheses were isolated yields. [b] **2a** (1.0 mmol), 293 K. [c] **I** (1 mol% with respect to **1a**), 333 K. [d] **I** (2 mol% with respect to **1a**), THF (1 mL), MS 4A (0.50 g), 293 K, 150 min. [e] **I** (1 mol% with respect to **1d**). [f] 20 min. [g] **2a** (1 mmol), 60 min. [h] **I** (2 mol% with respect to **1j**), **1j** (0.5 mmol). [i] **I** (2 mol% with respect to **2a**), **1k** (3 mmol), **2a** (1 mmol), 353 K, 30 min.

I は **2a** を用いた種々の 1 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。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 (**1b** および **1c**) は、対応するアシル化生成物を高収率で与えた。二重結合を有するアルコール (**1d**) やヘテロ環を有するアルコール (**1e** および **1f**) も効率的に反応が進行し、それぞれ収率 83%、97%、97% でアシル化生成物を与えた。アセトニド、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 (**1g–1j**) 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セテート体を高収率で与えた。脂肪族アルコールのオクタノール (**1k**) を用いた場合にも、酢酸オクチルを高収率で与えた。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、少

ない触媒量 (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。分子内に OH 基と NH₂ 基を有する 6-アミノ-1-ヘキサノールを用いた場合、酵素、4 核 Zn クラスタ、La 化合物、アルコキシド架橋 2 核 Co 錯体と同様に、*O*-アシル化反応が選択的に進行した。2 級アルコール存在下での 1 級アルコールの選択的アシル化は天然物合成において有用である。そこで、1 級アルコール (**1a**) と 2 級アルコール (2-プロパノールまたは 1-フェニルエタノール) との分子間競争反応を行った。2 級アルコールはアシル化されず、1 級アルコールのみが高選択的 (>99%) にアシル化された。この 1 級アルコールへの選択性は他のエノールエステルを用いたアシル化反応系の値 (1°/2° = 65/35–95/5) よりも高く、最も高い選択性を示すジスタノキサンの値 (99/1) と同程度であった。

(3) 欠損型ポリオキシメタレート固体触媒

タングステートを前駆体として調製したケイ素中心欠損シリコタングステート TBA₄[α-H₄SiW₁₁O₃₉] (**II**) が、第一級アミドのニトリルへの脱水反応に対する優れた固体触媒となることを見出した。

ニトリルは医薬品、農薬および染料の合成中間体として利用される有用な化合物である。ニトリルの重要な合成法のひとつに第一級アミドの脱水反応がある。第一級アミドは比較的安価で取り扱いが容易な化合物であり理想的な原料といえる。一般的に、この反応には五酸化二リンや塩化チオニルといった非常に反応性の高い量論脱水剤が必要であり化学量論量の有害な副生成物が生じるという問題点がある。従って、グリーンケミストリーの観点から量論脱水剤を用いない第一級アミドの触媒的脱水反応の開発が切望されている。この反応は副生成物が水のみであり、原子効率が高い反応である。これまでに報告された第一級アミドの触媒的脱水反応の例はわずか 2 例しかない。いずれの触媒反応系においても、金属オキシ種由来のルイス酸・塩基による第一級アミドの協奏的な活性化が反応促進の鍵となることが提唱されている。本研究では、欠損型ポリオキシメタレートを触媒とした第一級アミドの脱水反応の開発を目的とした。欠損型ポリオキシメタレートの欠損部位のオキシ基由来のルイス塩基点とタングステン由来のルイス酸点により第一級アミドの協奏的な活性化が可能であると考えた。

種々の触媒を用いてベンズアミドの脱水反応を検討した。欠損シリコタングステート TBA₄[α-H₄SiW₁₁O₃₉] (**II**) を触媒として反応を行ったところ、反応は効率的に進行し目的生成物であるベンズニトリルを 77% の収率で与えた。一方、欠損部位がカリウムイオンにより塞がれている K₈[α-H₄SiW₁₁O₃₉] や

欠損がないポリオキシメタレートである TBA₄[α-SiW₁₂O₄₀] を触媒として用いたところ、反応はまったく進行しなかった。同様に、酸化タングステンやタングステン酸も本反応に対して活性を示さなかった。以上の結果から、欠損型ポリオキシメタレートの欠損部位が本反応の活性点となっている可能性が示唆された。

II は反応溶媒であるトルエンにはほとんど溶解しない。そこで **II** が不均一系触媒として機能していることを確かめるために、反応途中で **II** をろ過により取り除いた後にろ液をさらに 130 °C で攪拌した。その結果、さらなるベンズニトリルの生成は確認されなかった。加えて、反応終了後の溶液の ICP-AES 分析からタングステンの溶出量は 0.02% 以下であることが明らかとなった。以上の結果から、**II** は不均一系触媒として機能していることが明らかとなった。また、**II** はろ過により容易に回収が可能であり、回収した触媒は活性を維持したまま少なくとも 3 回の再使用が可能であった。

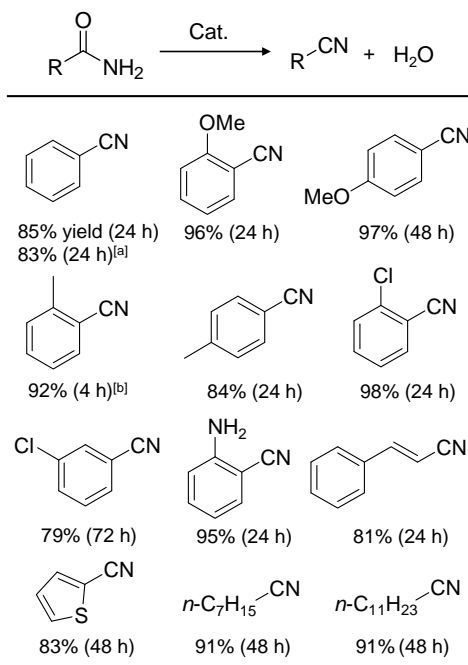


Figure 3. Dehydration of various primary amides catalyzed by **II**. Reaction conditions: **II** (2.5 mol%), amide (0.5 mmol), toluene (2 mL), reflux (bath temperature: 130 °C). The reactor was equipped with a basket containing molecular sieves 3A (0.5 g) at the upper. [a] The 3rd reuse. [b] **II** (0.5 mol%), *o*-xylene (2 mL), reflux (bath temperature: 160 °C).

II を用いて種々の第一級アミドの脱水反応を検討した (**Figure 3**)。 **II** は様々な第一級アミドに適用可能であり、対応するニトリルを高い収率で与えた。例えば、*o*-トルアミドの脱水反応では、触媒回転頻度と触媒回転数はそれぞれ 46 h⁻¹ と 186 に達し、世界最高の触媒回転頻度と触媒回転数を記録した。特に触媒回転頻度は既報の 10 倍以上の値であった。

II が可溶性アセトニトリル-d₃ 溶液中において II とアセトアミドとの相互作用を ¹H NMR により検討したところ、アセトアミドが II のルイス酸および塩基点に配位していることが示唆された。また、II の CSI-MS 分析により I が置換活性なアクア配位子を有していることを明らかとした。以上の結果から、I による第一級アミドの脱水反応が以下のように進行すると考えた。まず、第一級アミドとアクア配位子との配位子交換により複合体 A が形成する (step 1)。次にオキソ種のプロトン引き抜きによりイミデート種 B が形成する (step 2)。最後にさらなるプロトン引き抜きによるニトリルの生成と触媒の再生により触媒サイクルが完結する (step 3)。

(4) ポリオキシメタレート固定化・固体化

本研究期間中に種々のアニオン交換担体を開発した。なかでも、Zn/SnO₂ がポリオキシメタレートアニオンに対する優れたアニオン交換担体となることを明らかにした。例えば、四核ホスホペルオキソタングステート ([PO₄(WO(O₂)₂)₄]³⁻, PW4) を Zn/SnO₂ 担体へ固定化した触媒 PW4-Zn/SnO₂ において、PW4 構造が保持されていること明らかにした。本 PW4-Zn/SnO₂ は、対応する均一系触媒 PW4 よりも高い活性を示すことを明らかにした。このように固定化によって活性が向上する例はこれまでに報告されていない。

続いて、PW4-Zn/SnO₂ の反応活性、NMR による表面種測定について詳細に検討した。PW4-Zn/SnO₂ は過酸化水素を酸化剤とした種々のアルケンのエポキシ化反応及びシラン・アミン・スルフィドの選択酸化反応に対して高い活性を示した。触媒量を合わせた同一反応条件において、検討した全ての基質で採用者達が以前に開発した触媒と比較して高い反応活性を示した。シクロオクテンのエポキシ化反応における TON および TOF は高い値となり、基質に対しほぼ等量の過酸化水素を酸化剤とした不均一系タングステン触媒では最も高い値となった。本触媒はエポキシ化だけでなく、スルフィド酸化、アミン酸化などにも高い活性を示した。

Zn 担持量を変えた PW4-Zn/SnO₂ および種々の触媒について ³¹P MAS NMR の測定を行い、表面種の推察を行った。PW4-Zn/SnO₂ のシグナルは SnO₂ 上の PW4、ZnO 上の PW4、Zn²⁺ と相互作用した PW4 に帰属されるシグナルにより再現可能だった。このうち Zn²⁺ と相互作用した PW4 のシグナルの面積割合の挙動は、PW4-Zn/SnO₂ の Zn 担持量に対する反応活性の挙動と類似しており、本触媒における高活性に対応していることが示唆された。また均一反応系において、Zn²⁺ 種の添加による飛躍的な活性向上を別途発見し、この結果も Zn²⁺ 種と相互作用した PW4 が高活性成分であることを支持している。

また、高い酸化活性を有するバナジウム置換ポリオキシメタレート [γ -H₂PV₂W₁₀O₄₀]³⁻ と

基本的に活性を示さないポリオキシメタレート [α -SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ を複合化 (固体化) した触媒 PV2-SiW12 が過酸化水素を酸化剤としたアルケン、アルカン、アレーン、スルフィドなどの酸化反応に対する再使用可能な優れた固体触媒となることも見出した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 10 件)

- (1) N. Mizuno (7 名中 7 番目), Composite of [γ -H₂PV₂W₁₀O₄₀]³⁻ and [α -SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ supported on Fe₂O₃ as heterogeneous catalyst for selective oxidation with aqueous hydrogen peroxide, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 5, 2602-2611. DOI: 10.1039/C4CY01693A. 査読有
- (2) N. Mizuno (5 名中 5 番目), Selective Oxidation with Aqueous Hydrogen Peroxide by [PO₄(WO(O₂)₂)₄]³⁻ Supported on Zinc-Modified Tin Dioxide, *ChemCatChem* **2015**, 7, 1097-1104. DOI: 10.1002/cctc.201402975. 査読有
- (3) N. Mizuno (5 名中 5 番目), A Basic -7-Charged Germanotungstate Efficient for Chemoselective Acylation of Primary Alcohols, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 13248-13252. DOI: 10.1002/anie.201405212. 査読有
- (4) N. Mizuno (4 名中 4 番目), A Monovacant Lacunary Silicotungstate as an Efficient Heterogeneous Catalyst for Dehydration of Primary Amides to Nitriles, *ChemCatChem* **2013**, 5, 1725-1728. DOI: 10.1002/cctc.201300063. 査読有
- (5) N. Mizuno (4 名中 4 番目), Rhodium acetate/base-catalyzed N-silylation of indole derivatives with hydrosilanes, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 9269-9271. DOI: 10.1039/c2cc34381a. 査読有

〔学会発表〕(計 14 件)

- (1) 水野 哲孝, Polyoxometalate-based nanostructured catalysts for selective functional group transformations, 3th Frontiers in Metal Oxide Cluster Science, 2014 年 7 月 12 日, マフリエ (フランス)
- (2) 水野 哲孝, Highly Functionalized Polyoxometalate-Based Catalysts for Green Functional Group transformations, 41st International Conference on Coordination Chemistry, 2014 年 7 月 23 日, シンガポール (シンガポール)
- (3) 水野 哲孝, Selective Oxidation of Hydrocarbons with Aqueous Hydrogen Peroxide Catalyzed by Divanadium-substituted Polyoxometalates, 248th ACS National Meeting, 2014 年 8 月 11 日, サンフランシスコ (米国)

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: 50181904