

■原 著■ 2004-2005 年度神奈川大学共同研究奨励助成論文

環境調和型錯体の特長を生かした新規酸化触媒の創成と
エネルギー・環境問題への展開加藤知香^{1,3} 野宮健司¹ 森 和亮¹ 鈴木季直²Polyoxometalates and Microporous Transition Metal Carboxylates:
Synthesis, Characterization, and Oxidation CatalysisChika Nozaki Kato^{1,3}, Kenji Nomiya¹, Wasuke Mori¹ and Suechika Suzuki²¹ Department of Chemistry, and² Department of Biological Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan³ To whom correspondence should be addressed. E-mail: katouc06@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: The oxidation of alkenes and alcohols with hydrogen peroxide (H₂O₂) and molecular oxygen, is quite an interesting objective for both academic and industrial fields. In this paper, we focused on polyoxometalates and microporous transition metal carboxylates as oxidation catalysts. For H₂O₂-based epoxidation reactions catalyzed by dimeric *monσ*, *d̄r*, and *tr̄r*-titanium (IV)-substituted Keggin polyoxotungstates, *tr̄r*-titanium (IV) - substituted Keggin polyoxotungstate was the most active because it exhibited the fastest formation rate of active hydroperoxotitanium (IV) intermediate. Furthermore, we investigated a novel method for the grafting reaction of transition metal-substituted polyoxometalates onto a silica surface. Keggin-type vanadium(V)-substituted polyoxomolybdate (PMoV) was electrostatically anchored to a modified silica surface having cationic ammonium moiety. The PMoV-grafted silica material exhibited activities higher than those of homogeneous PMoV reactions for the oxidation of various alcohols with 1 atm dioxygen in the presence of isobutyraldehyde (IBA). Microporous copper(II) carboxylates showed unique activities for the oxidation of alcohols with H₂O₂ in a heterogeneous system, in which a green-colored species, H₂[Cu₂^{II,III}(OOCCH₂H₁₀COO)₂(O₂)]·H₂O was one of the active oxidizing intermediates.

Keywords: polyoxotungstate, microporous copper(II) carboxylate, alkene epoxidation, alcohol oxidation, grafting method

序論

飽和・不飽和炭化水素やアルコールの酸化反応は、工業的・有機合成的に極めて重要である¹⁾。これまで様々な酸化触媒反応系が開発されてきているが、環境に有害な酸化剤の使用や多量に生成する副生成物の廃棄、さらには触媒に含まれる重金属の処理等が問題となっている反応システムも少なくない。

一方、過酸化水素や分子状酸素を酸化剤とした炭化水素、アルコール、芳香族化合物等の酸化反応は、その副生成物が酸素と水のみであるため、環境保全の点から注目を集めている。特に、分子状酸素を酸化剤とした酸化反応は、環境保全の点だけでなく、コストや取り扱いの簡便さの点からも有用である。

しかしながら、分子状酸素は酸化剤としての活性が低い、高温度・高圧力を必要とし、工業化するには問題点が多い。

そこで本研究では、ポリ酸塩とナノ細孔をもつカルボン酸金属錯体の2系統の化合物を酸化触媒として用い、以下の3つのテーマに関して研究を行った。①分子状酸素を酸化剤とした酸化反応に高活性を示す触媒の分子設計を目指して、まず、ケギン型チタン(IV)一、二、三置換ポリ酸塩を触媒に用いて過酸化水素を酸化剤としたアルケンのエポキシ化反応を行い、活性点構造と触媒活性との相関について検討した。②続いて、均一系酸化触媒として高活性を示

すポリ酸塩の不均一系酸化触媒への応用を目指して、活性点構造の損失無くポリ酸塩をシリカ表面上へ固定化する方法を検討した。本研究では、バナジウム(V)一置換リンモリブデン酸塩を例にとり、イソブチルアルデヒド存在下でのアルコールの酸素酸化について検討している。③一方、ナノ細孔をもつシクロヘキサジカルボン酸銅(II)錯体を固体触媒として用い、不均一系での過酸化水素によるアルコールの酸化を行い、反応中間体である銅(II)-ペルオキシ種の単離・構造解析を行った。

尚、今回の助成研究テーマ①～③に関する成果は全て専門誌に発表した^{2~4)}。この報告書では要点を述べるにとどめるが、詳細についてはそちらを参照されたい。

材料と方法

(Bu₄N)₇H[(α-PTiW₁₁O₃₉)₂O](1)の合成²⁾

[(PTiW₁₁O₃₉)₂O]⁸⁻ テトラブチルアンモニウム塩(TBA 塩)の合成は、既に報告されているフリーアシッド型の合成法を改良して行った⁵⁾。以下に、その方法を記す。ドラフト中で、TiCl₄ (0.43 mL)を110 mLのK₇[(α-PW₁₁O₃₉)₂·8H₂O] (4.6 g, 1.47 mmol)水溶液に加える。この無色透明溶液を30分間還流し、メンブランフィルター(J. G. type, 0.2 μm)でろ過した。そのろ液に過剰のBu₄NBr (10.6 g, 0.83 mmol)を加えると白色沈殿が生成する。この白色分散液を1時間攪拌後、白色沈殿をメンブランフィルター(J. G. type, 0.2 μm)で回収した。この粗沈殿を0°Cでアセトニトリル/水から再沈殿することにより精製し、水(50 mL×3)、エタノール(50 mL×3)、エーテル(50 mL×3)で洗浄して目的物を得た。収量(収率):4.26g (80.2%)。元素分析: 実測値(計算値): C, 19.08% (18.78%); H, 3.63% (3.56%); N, 1.52% (1.37%)。カリウムは検出されなかった(0.021%)。IR (cm⁻¹): 1070vs [ν(P-O)], 964vs, 887vs, 808vs, 652s [ν(Ti-O-Ti)], 594w, 517m。³¹P NMR (CD₃CN中): δ -13.12。TG/DTA: 20.3%の重量減。発熱ピークを319.3, 337.0, 376.6, 435.7 °Cに観測した。この重量減は、7個のTBA⁺の分解(23.7%)に対応していた。吸着した水による重量減なし。

(Bu₄N)₇KH₂[(α-1,2-PTi₂W₁₀O₃₈)₂O₂](2)の合成²⁾

[(α-1,2-PTi₂W₁₀O₃₈)₂O₂]¹⁰⁻のTBA塩の合成は、pH 2.2の酸性下、[(α-1,2-PTi₂W₁₀O₃₈)₂O₂]¹⁰⁻のカリウム塩水溶液(0.8 g, 0.144 mmol)⁶⁾に過剰のBu₄NBr(9.5 g, 29.4 mmol)に加えることで行った。30分間攪拌後、白色沈殿をメンブランフィルター(J. G. type, 0.2 μm)で回収し、水(50 mL×2)、エタノール(50

mL×2)、エーテル(50 mL×2)で洗浄した。この粗沈殿を0°Cでアセトニトリル/酢酸エチルからの再沈殿により精製し、エタノール(50 mL)、エーテル(50 mL)で洗浄した。収量(収率):0.27 g (28.3%)。元素分析:実測値(計算値):C, 19.75% (19.45%); H, 3.73% (3.70%); N, 1.76% (1.42%); K, 0.58% (0.57%)。IR (cm⁻¹): 1097vs [ν(P-O)], 962vs, 887vs, 809s, 686s [ν(Ti-O-Ti)], 595w, 519m。³¹P NMR (CD₃CN中): δ -11.37。TG/DTA:22.1%の重量減。発熱ピークを311.1, 321.9, 394.2 °Cに観測した。この重量減は、7個のTBA⁺の分解(24.5%)に対応していた。吸着した水による重量減なし。

(Bu₄N)₇KH₄[(α-1,2,3-PTi₃W₉O₃₇)₂O₃](3)の合成²⁾

[(α-1,2,3-PTi₃W₉O₃₇)₂O₃]¹²⁻のTBA塩の合成は、pH 2.2の酸性下、[(α-1,2,3-PTi₃W₉O₃₇)₂O₃]¹²⁻のカリウム塩水溶液(1.0 g, 0.18 mmol)⁷⁾に過剰のBu₄NBr (2.3 g, 7.0 mmol)を加えることで行った。30分間攪拌後、白色沈殿をメンブランフィルター(J. G. type, 0.2 μm)で回収し、水(50 mL×2)、エタノール(50 mL×2)、エーテル(50 mL×2)で洗浄した。収量(収率):0.39g(32.8%)。元素分析:実測値(計算値): C, 20.42% (20.29%); H, 3.58% (3.89%); N, 1.58% (1.48%); K, 0.66% (0.59%)。IR (cm⁻¹): 1063s [ν(P-O)], 963vs [W-O_i], 889s [W-O_e], 822s [W-O_e], 738, 699s [ν(Ti-O-Ti)], 594 w, 520 m。³¹P NMR (CD₃CN中): δ -10.15。TG/DTA: 23.4%の重量減。発熱ピークは、309.6, 331.0 °Cに観測した。この重量減は、7個のTBA⁺の分解(25.6%)に対応していた。吸着した水による重量減なし。

K₄[PMo₁₁VVO₄₀] (PMoV)のシリカ表面への固定化³⁾

アモルファスシリカ (Azmax, 200m²/g)を25 °Cで2時間乾燥した。このときのシリカ表面上のOH基の数は、4.67 OH groups/nm², 1.55 mmol OH groups/g⁸⁾。この乾燥させたシリカ(1.0 g)を80 mLのメタノールに分散し、0.28, 2.78, 8.34 mL (0.5, 5.0, and 15.0 mmol)の(MeO)₃Si(CH₂)₃N(CH₃)₃Clを加えた。この混合物を80°Cで6時間還流した。得られた白色沈殿を回収し、メタノール(10 mL×3)で洗浄した。元素分析 [0.5 mmolのシランカップリング剤を使用した場合] 実測値: C, 1.93%; H, 0.16%; N, 0.42%。計算値: (SiO₂)₅₉(Si(CH₂)₃N(CH₃)₃Cl)(0.27 mmol≡Si(CH₂)₃N(CH₃)₃Cl groups/g): C, 1.94%; H, 0.41%; N, 0.38%。BET 表面積: 138 m²/g。元素分析 [5.0 mmolのシランカップリング剤を用いた場合] 実測値: C, 2.81%; H, 0.20%; N, 0.75%。計算値: (SiO₂)₄₀(Si(CH₂)₃N(CH₃)₃Cl) (0.39

mmol \equiv Si(CH₂)₃N(CH₃)₃Cl group/g): C, 2.81%; H, 0.59%; N, 0.55%. BET 表面積: 130 m²/g. 元素分析 [15.0 mmol のシランカップリング剤を用いた場合] 実測値: C, 2.90%; H, 0.35%; N, 0.50%. 計算値: (SiO₂)₄₃(Si(CH₂)₃N(CH₃)₃Cl) (0.36 mmol \equiv Si(CH₂)₃N(CH₃)₃Cl groups/g): C, 2.62%; H, 0.55%; N, 0.51%. 元素分析結果から、シランカップリング剤の最大担持量は、0.39 mmol \equiv Si(CH₂)₃N(CH₃)₃Cl groups/g であった。

このシランカップリング剤担持シリカ (1.0 g, 0.27, 0.39 mmol \equiv Si(CH₂)₃N(CH₃)₃Cl groups/g) を水(40 mL)に 30 分間攪拌した。ここへ、水(50 mL)に溶解した K₄[PMo₁₁VVO₄₀]·7H₂O (1.03 g, 0.5 mmol)を加え、25 °C で 24 時間攪拌した。得られ固体を回収し、水(30 mL×3)で洗浄後、2 時間凍結乾燥した。元素分析 [0.27 mmol のシランカップリング剤を担持したシリカを使用した場合] 実測値: N, 0.66%; P, 0.16%; Si, 38.3%; Cl, < 0.02%; K, < 0.01%。計算値: {(SiO₂)₅₉}₃(Si(CH₂)₃N(CH₃)₃)₄(PMo₁₁VO₄₀)(H₂O)₁₅ (0.057 mmol PMoV/g): N, 0.32%; P, 0.18%; Si, 38.4%。元素分析 [0.39 mmol のシランカップリング剤を担持したシリカを使用した場合] 実測値: N, 0.50%; P, 0.17%; Si, 37.9%; Cl, 0.21%; K, < 0.01%。計算値: {(SiO₂)₄₀}₃(Si(CH₂)₃N(CH₃)₃)₄(PMo₁₁VO₄₀)(H₂O)₅ (0.082 mmol PMoV/g): N, 0.46%; P, 0.25%; Si, 37.54%。

[Cu^{II}]₂(OOCCH₂CH₂COO)₂·H₂O(4)の合成

上記の化合物の合成およびキャラクタリゼーションは、文献⁹⁾に従って行った。

H₂[Cu₂^{II,II}(OOCCH₂CH₂COO)₂(O₂)]₂·H₂O(5)の合成⁴⁾

[Cu^{II}]₂(OOCCH₂CH₂COO)₂·H₂O(100 mg, 206 μmol)のアセトニトリル分散溶液に、30% H₂O₂ 水溶液(648.8 μL, 8.24 mmol)を加えた。室温で 4 時間攪拌後、得られた緑色粉体を回収し、アセトニトリル(50 mL × 3)、メタノール(50 mL × 3)で洗浄した。その後 2 時間凍結乾燥した。収量(収率): 94.5 mg (87.8%)。元素分析: 実測値: C, 37.00; H, 4.66%。計算値: C₁₆H₂₄O₁₁Cu₂ = H₂[Cu₂(C₈H₁₀O₄)₂(O₂)]H₂O: C, 37.07; H, 4.47%。TG/DTA: 5.35%の重量減。発熱ピークは 132.8 °C に観測した。これは Cu(H₂O₂)種の分解(6.5%)に対応した。有機配位子の分解は、242.7 °C の発熱ピークを伴って 245 °C 付近から (54.26%の重量減)観測された。IR (cm⁻¹): 1594s, 1511w, 1423s, 1373w, 1332w, 1297m, 1222w, 1045w, 929w, 784m, 767m, 727w, 526m。BET 表面積: 328.4 m²/g。細孔径: 4.9 Å。窒素最大

吸着量: 1.09 mol/mol of copper。DR UV-vis: λ_{max} 260, 385, 665 nm。ラマンスペクトル: 805 [ν(O-O)] cm⁻¹。

酸化触媒反応²⁻⁴⁾

チタン置換ポリ酸塩、バナジウム置換ポリ酸塩固定化シリカ、ナノ細孔をもつシクロヘキサンジカルボン酸銅(II)錯体を触媒とした過酸化水素および分子状酸素によるアルケン、アルコールの酸化触媒反応条件については、Table 1-3 を参照されたい。生成物の分析は、いずれの反応の場合もガスクロマトグラフィー(TCD, DB-FFAP キャピラリカラム(0.53 mm × 15 m); FID, DB-WAX キャピラリカラム(0.53 mm × 15 m))と高速液体クロマトグラフィー(Shim-pack VP-ODS 150 mm L × 4.6 mm ID)で行った。

結果と討論

ケギン型チタン(IV)1~3 置換ポリ酸塩を触媒に用いた H₂O₂ によるアルケンのエポキシ化反応^{②)}

[(α-PTiW₁₁O₃₉)₂O]⁸⁻ (1), [(α-PTi₂W₁₀O₃₈)₂O₂]¹⁰⁻ (2), [(α-PTi₃W₉O₃₇)₂O₃]¹²⁻ (3) (図 1) を触媒とした過酸化水素によるシクロオクテン、シクロヘキセン、1-オクテンの酸化反応結果を表 1 に示す。いずれの基質を用いた場合も、化合物 3 が化合物 1, 2 よりも著しく高いターンオーバー頻度(TOF)を示すことが分かった。これは、チタン—原子当たりで TOF を計算した場合でも同様であった。

さらに、触媒活性に対するプロトン数の影響について検討すると(図 2)、いずれの化合物を触媒に用いた場合もプロトン数の増加に伴って活性は直線的に増加した。

しかしながら、ポリ酸塩一分子当たりのプロトン数を統一して触媒活性を比較しても、化合物 3 が化合物 1, 2 に比べて著しく高活性であった。従って、用いた触媒の活性点構造が活性に著しい影響を与え

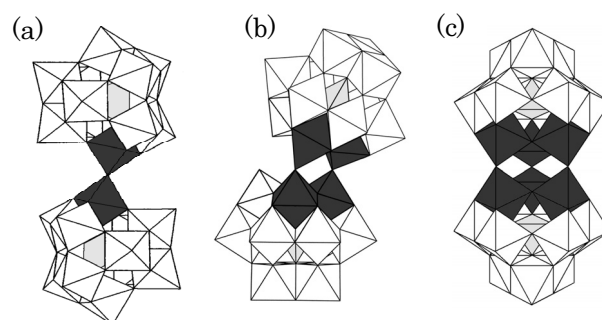


図 1. 1(a), 2(b), 3(c) の多面体構造モデル。黒色の八面体はチタン原子を灰色の四面体は PO₄ を示す。

表 1. Ti 置換ポリ酸塩を触媒とした H₂O₂ によるアルケンのエポキシ化反応^a

基質 (mmol)	触媒	TOFs ^{-1b}	選択率/%
シクロオクテン (7.70)	1	3.7 × 10 ⁻⁴	> 99 ^d
		4.7 × 10 ^{-4c}	> 99 ^d
	2	1.2 × 10 ⁻³	> 99 ^d
		1.3 × 10 ^{-3c}	> 99 ^d
	3	4.8 × 10 ⁻³	> 99 ^d
シクロヘキセン (4.93)	1	— ^e	—
	2	7.6 × 10 ^{-6e}	83 ^f
	3	1.2 × 10 ^{-4e}	86 ^f
1-オクテン (6.37)	1	— ^g	—
	2	5.4 × 10 ^{-6g}	>99 ^h
	3	3.1 × 10 ^{-5g}	>99 ^h

^aReaction conditions: catalyst 0.02 mmol, substrates 4.93–7.70 mmol, 30 % H₂O₂ 9.72 mmol, solvent, 1:1 (v/v) CH₂Cl₂/CH₃CN 30 mL, under air. ^bTOF = turnover number (TON)/s after 5 min. ^cafter 1 h. ^dcyclooctene oxide was epoxidation product. ^eafter 4 h. ^fcyclohexene oxide and cyclohexanediol were epoxidation products.

^gafter 3 h. ^h1,2-epoxyoctane was epoxidation product.

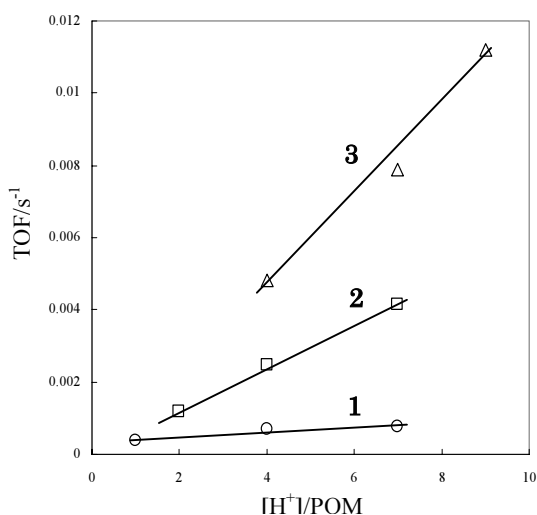


図 2. シクロオクテンのエポキシ化反応に対するプロトン数依存性.

ており、化合物 **3** の A-Ti3 サイトが本酸化反応に最も高活性を示す活性点構造であることが分かった。

そこで、反応中間体であるヒドロペルオキシ種の生成を観測するため、過酸化水素存在下での UV-vis 測定を行った。その結果、400 nm 付近に酸素種による新しい吸収帯を観測した。この段階では、不活性なペルオキシ種が生成しているのか活性なヒドロペルオキシ種が生成しているのかを区別できない。そこで、過酸化水素存在下でシクロオクテンを加えると、化合物 **3** の時のみ、モル吸光係数の著しい減少が見られた。このことから、化合物 **3** が化合物 **1,2** よりもヒドロペルオキシ種の生成量が多いことが分かった。このことは、酸化触媒活性序列と対応していた。

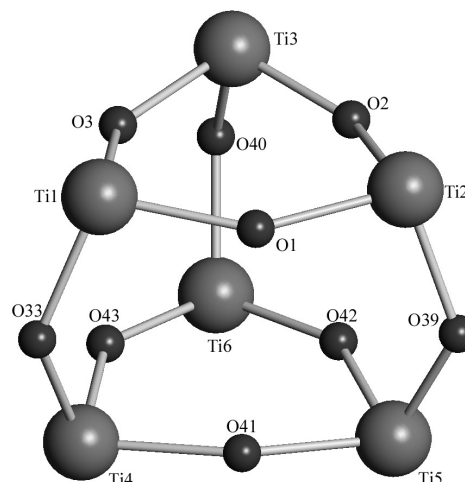
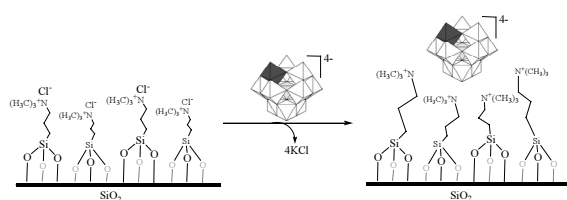


図 3. 化合物 **3** のチタン(IV)三置換サイトの X 線結晶構造.

以上のことから、Ti3 置換ポリ酸塩の A-Ti3 サイトが H₂O₂ ベースの酸化触媒反応に高活性を示し、それは、化合物 **3** と H₂O₂ との反応で生成するヒドロペルオキシ種の生成速度が他の化合物よりも速いことに起因すると結論した。さらに、X 線構造解析データから求めた酸素の Bond Valence Sum は、O(1) 1.69, O(2) 1.73, O(3) 1.45, O(33) 1.75, O(39) 1.69, O(40) 1.72, O(41) 1.65, O(42) 1.67, O(43) 1.52 となって、図 3 の A-Ti3 の Ti-O-Ti 結合酸素上(O(3) と O(43))にあるプロトンが、よりスムーズなヒドロペルオキシ種の生成を促進していることも確認した。

シランカップリング剤を介したシリカ表面へのポリ酸塩の固定化^{3,10)}

ポリ酸塩の固定化法として、アミン基をもつシランカップリング剤を介したポリ酸塩の固定化が報告されているが、活性サイトへのアミン基の配位が触媒活性の低下を招くことが明らかになっている¹¹⁾。そこで本研究では、アンモニウムカチオンをもつシランカップリング剤((MeO)₃Si(CH₂)₃N(CH₃)₃Cl)を用いて、ポリ酸塩のもつ負電荷とアンモニウムカチオンとの静電的相互作用を利用することにより、ポリ酸塩をシリカ表面に固定化し、活性点の損失を防ぐことに成功した(スキーム 1 参照)。ここでは、均一酸化触媒系で活性を示す K₄[PMo₁₁VVO₄₀] (PMoV) を例にして、固定化前後の酸化活性について検討した。また、固定化後のキャラクタリゼーションとして、固体 ³¹P NMR、DR UV-vis、TEM を行った結果、ポリ酸塩はシリカ表面に高分散して担持していることを確認した。



Scheme 1.

PMoV 固定化シリカ(PMoV-SiO₂)を固体触媒としたイソブチルアルデヒド存在下でのアルコールの酸化反応結果を表 2 に示す。酸化生成物は、それぞれベンズアルデヒド、オクチルアルデヒド、シクロヘキサノンで、選択率は>99%であった。ターンオーバー数(TON)は、いずれの場合も PMoV を用いた均一系よりも PMoV-SiO₂ を用いた不均一系のほうが高かった。また、PMoV とシリカを単に物理混合した PMoV/SiO₂ よりもシランカップリング剤を介した PMoV-SiO₂ のほうが高活性であった。以上のことから、静電的にポリ酸塩を固定化すると、活性点構造の損失なくポリ酸塩を固定化できることが分かった。

ナノ細孔をもつシクロヘキサンジカルボン酸銅(II)錯体を固体触媒としたアルコールの酸化および不均一系酸化触媒反応中の活性酸素種の単離および構造解析^{③④}

[Cu^{II,II}₂(OOCCH₆H₁₀COO)₂·H₂O(**4**)]を固体触媒とした過酸化水素による種々のアルコールの酸化反応結果を表 3 に示す。本反応中の触媒の状態は過酸化水素の濃度に著しく依存しており、銅 1 原子に対して 46 倍以下の H₂O₂ を添加した場合、触媒の色が青色から緑色に変色したのに対し、69 倍以上の添加量の場合、青色から茶色へと変色した。TOF は、H₂O₂ 添加量の増加とともに高くなった。反応中に観測

表 2. PMoV 固定化シリカを触媒とした分子状酸素によるアルコールの酸化^a

基質 (mmol)	触媒	TON ^b
ベンジルアルコール (48.4)	PMoV	54
	PMoV-SiO ₂	153
	PMoV/SiO ₂ ^c	21
	PMoV-SiO ₂ ^d	152
1-オクタノール (6.34)	PMoV	22
	PMoV-SiO ₂	117
シクロヘキサノール (9.40)	PMoV	21
	PMoV-SiO ₂ ^e	84

^aReaction conditions: PMoV 20 μmol, PMoV-SiO₂ (0.082 mmol/g, 5 μmol of PMoV), CH₃CN 3 – 8 mL, alcohol 6.34 – 48.4 mmol, IBA 11.0 – 37.6 mmol, P(O₂) = 1 atm, reaction temperature 85 °C. ^bTurnover number (TON) after 168 h. ^cPMoV/SiO₂ (0.082 mmol/g, 5 μmol of PMoV) was used. ^dWater (5 mL) was used as a solvent. ^ePMoV-SiO₂ (0.057 mmol/g, 5 μmol of PMoV) was used.

表 3. シクロヘキサンジカルボン酸銅(II)錯体を触媒とした過酸化水素によるアルコールの酸化^a

基質 (mmol)	選択率/% ^b	TOFs ^{-1c}
2-プロパノール (13.1)	アセトン (>99)	1.6 × 10 ⁻³
2-プロパノール (13.1) ^d	アセトン (>99)	5.8 × 10 ⁻³
シクロヘキサノール (9.5) ^e	シクロヘキサノン (>99)	1.1 × 10 ⁻⁴
シクロヘキサノール (9.5) ^d	シクロヘキサノン (>99)	1.6 × 10 ⁻⁴
ベンジルアルコール (9.7)	ベンズアルデヒド (>99)	7.0 × 10 ⁻⁴
ベンジルアルコール (9.7) ^d	ベンズアルデヒド (>99)	1.5 × 10 ⁻³
1-オクタノール (6.4)	オクチルアルデヒド (>99)	1.1 × 10 ⁻⁴
1-オクタノール (6.4) ^d	オクチルアルデヒド (>99)	1.6 × 10 ⁻⁴

^aReaction conditions: catalyst 206 μmol, substrate 6.4 – 13.1 mmol, 30 % H₂O₂ 9.7 mmol (23-fold excess), CH₃CN 10 mL. ^bafter 1 h. ^cTOF = turnover number (TON)/s after 1 h. ^dH₂O₂ (48.5 mmol, 113-fold excess) was used. ^eH₂O₂ (19.4 mmol, 46-fold excess) was used.

された触媒の色の変化(緑色もしくは茶色)が青色に戻ってしまうと、触媒反応も進行しなくなったことから、この緑色もしくは茶色の化学種が反応中間体であると推察した。さらに、化合物 **4** はいずれの基質に対しても酸化触媒活性を示したが、分子サイズの比較的小さい 2-プロパノールのほうがベンジルアルコールやシクロヘキサノールなどの大きめの基質よりも TOF が高かったことは、化合物 **4** のもつ 5 Å 程度のナノ細孔の形状選択性によるものと思われる。また、ナノ細孔をもたない銅触媒では活性を示さなかったことから、本錯体のもつナノ細孔が触媒活性の向上に効果があることが分かった。さらに、本反応は完全な不均一系反応で進行しており、触媒の反応溶液への染み出しはなく、触媒も劣化していないことを確認した。

続いて、反応中間体と考えられる緑色もしくは茶色の化学種のうち、緑色の化学種の単離を試みた。緑色の銅(II)-ペルオキシ種 (H₂[Cu₂^{II,II}(OOCCH₆H₁₀COO)₂(O₂)·H₂O(**5**))は、アセトニトリル中で化合物 **4** に 20 倍の H₂O₂ を添加することで単離することが出来た。化合物 **4** と **5** の粉末 X 線回折データからリートベルト解析によりその構造を決定すると、化合物 **4** の 2 次元の[Cu₂(OOCCH₆H₁₀COO)]層間に、μ-1,2-*trans* 型のペルオキシ種が架橋しており、それによって層間の Cu-Cu 間の距離が 2.992(6) Å から 4.572(4) Å に長くなっていることが分かった (図 4)。さらに、化合物 **5** のラマンスペクトルでは、805 cm⁻¹ に新たなバンドが観測された (図 5)。このバンドは、760 cm⁻¹ 付近に観測されるサイド-オン型の

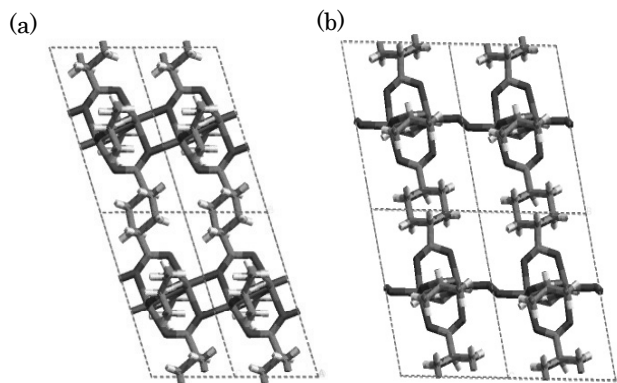


図4. *a* 軸から見た **4** の分子構造(a)、*a* 軸から見た **5** の分子構造(b).

$\text{Cu}^{\text{II}}\text{-OO}\text{-Cu}^{\text{II}}$ 種や $590\text{--}616\text{ cm}^{-1}$ に観測される $\text{Cu}^{\text{III}}(\mu_2\text{-O})_2\text{Cu}^{\text{III}}$ 種のものとは異なっており、 $800\text{--}840\text{ cm}^{-1}$ に観測される $\mu\text{-}1,2\text{-trans}$ $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-OO}\text{-Cu}^{\text{II}}$ 種の O-O 振動によるものと対応していた。さらに熱分析から、化合物 **5** 中のペルオキシ種は 133°C まで安定であることも確認した。このような銅-ペルオキシ種は、生体酵素類似モデル錯体では既に報告されているものの、固体触媒から単離・構造解析された例はない。また、 100°C 以上の高い熱的安定性を示す銅(II)-ペルオキシ種というものもこれまでに報告がないことから、高分子錯体がスタッキングすることによってナノ細孔を構築している本触媒のような有機-無機ハイブリッド材料が、この特異な挙動を引き起こしていると考えている。

最後に、得られた銅(II)ペルオキシ種が酸化活性のある反応中間体であるかどうかを確認するため、NMR 管中で化合物 **5** と 2-プロパノールを反応させた。その結果、 H_2O_2 が存在しなくてもアセトンを生

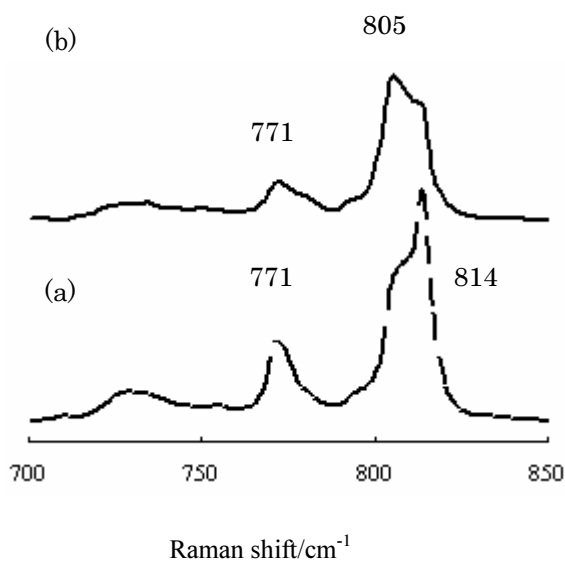


図5. 化合物 **4**(a)および化合物 **5**(b)のラマンスペクトル。

種の一つであることを確認した。もう一つの茶色の中間体については、まだ単離に成功していないが、今後、合成条件を検討して単離・構造解析を目指す予定である。

結論

上述のように、主として3つの研究テーマを遂行することにより、酸化触媒の分子設計に関する基礎的な知見が得られた。今後は、これらの知見をベースに、環境問題への解決に向けた酸化触媒の開発を目指す予定である。

謝辞

本研究は、2004-2005年度神奈川大学共同研究奨励助成のもとに行われた。また、本研究の一部は、文部科学省の科学研究費補助金(16750126)の援助を受けて行われた。

文献

- Sheldon RA and Kochi JK (1981) *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*. Academic Press, New York.
- Kato CN, Negishi S, Yoshida K, Hayashi K and Nomiya K (2005) The strong influence of structures around titanium centers in dimeric mono-, di-, and tri-titanium(IV)-substituted Keggin polyoxotungstates on the catalytic epoxidation of alkenes with H_2O_2 . *Appl. Catal. A: General* **292**: 97-104.
- Kato CN, Tanabe A, Negishi S, Goto K and Nomiya K (2005) An efficient $\text{PMo}_{11}\text{VVO}_{40}^{4-}$ /silica material having cationic ammonium moiety: synthesis, characterization, and catalytic performance for oxidation of alcohols with dioxygen. *Chem. Lett.* **34**: 238-239.
- Kato CN, Hasegawa M, Sato T, Yoshizawa A, Inoue T and Mori W (2005) Microporous dinuclear copper(II) trans-1,4-cyclohexanedicarboxylate: heterogeneous oxidation catalysis with hydrogen peroxide and X-ray powder structure of peroxo copper(II) intermediate. *J. Catal.* **230**: 226-236.
- Kholdeeva OA, Maksimov GM, Maksimovskaya RI, Kovaleva LA, Feditiv MA, Grigoriev VA and Hill CL (2000) A dimeric titanium-containing polyoxometalate. Synthesis, characterization, and catalysis of H_2O_2 -based thioether oxidation. *Inorg. Chem.* **39**: 3828-3837.
- Nomiya K, Takahashi M, Widegren JA, Aizawa T, Sakai Y and Kasuga NC (2002) Synthesis and pH-variable ultracentrifugation molecular weight measurements of the dimeric, Ti-O-Ti bridged anhydride form of a novel di- Ti^{IV} -1,2-substituted α -Keggin polyoxotungstate. molecular structure of the $[(\alpha\text{-}1,2\text{-PW}_{10}\text{Ti}_2\text{O}_{39})_2]^{10-}$ polyoxoanion. *Dalton Trans.* 3679-3685.
- Nomiya K, Takahashi M, Ohsawa K and Widegren JA (2001) Synthesis and characterization of tri-titanium(IV)-1,2,3-substituted α -Keggin polyoxotungstates with heteroatoms P and Si. crystal

structure of the dimeric, Ti-O-Ti bridged anhydride form $K_{10}H_2[\alpha,\alpha-P_2W_{18}Ti_6O_{77}]\cdot 17H_2O$ and conformation of dimeric forms in aqueous solution by ultracentrifugation molecular-weight measurements. *Dalton Trans.* 2872-2878.

- 8) Furdala KL and Tilley TD (2001) An efficient, single-source molecular precursor to silicoaluminophates. *J. Am. Chem. Soc.* **123**: 10133-10134.
- 9) Seki K, Takamizawa S and Mori W (2001) Characterization of microporous copper(II) dicarboxylates (fumarate, terephthalate, and trans-1,4-cyclohexanedicarboxylate) by gas adsorption. *Chem. Lett.* 122-123.
- 10) Kato CN, Goto K, Tanabe A, Hatano A, Hayashi K, Shinohara A, Suzuki S and Nomiya K (2005) Efficient polyoxometalate/silica materials having cationic ammonium moiety: syntheses, characterization, and catalytic performances for oxidation of alcohols with dioxygen. In: *International Chemical Congress of Pacific Societies*. Honolulu, USA 1443.
- 11) Johnson BJS and Stein A (2001) Surface modification of mesoporous, macroporous, and amorphous silica with catalytically active polyoxometalate clusters. *Inorg. Chem.* **40**: 801-808.