

# チタン置換ホスホタングステートの合成と酸化反応触媒の活性酸素種の同定 Synthesis of a Ti-Substituted Phosphotungstate and Identification of the Active Oxygen Species of Oxidation Catalysis

高橋恵理<sup>1</sup>, 鎌田慶吾<sup>1</sup>, 菊川雄司<sup>1</sup>, 佐藤宗太<sup>2</sup>, 鈴木康介<sup>1</sup>, 山口和也<sup>1</sup>, 水野哲孝<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻, 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

<sup>2</sup> JST, ERATO, 磯部縮退  $\pi$  集積プロジェクト; 東北大学原子分子材料科学高等研究機構・

東北大学理学研究科化学専攻, 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

Eri Tatahashi<sup>1</sup>, Keigo Kamata<sup>1</sup>, Yuji Kikukawa<sup>1</sup>, Sota Sato<sup>2</sup>, Kosuke Suzuki<sup>1</sup>, Kazuya Yamaguchi<sup>1</sup>, and Noritaka Mizuno<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Applied Chemistry, School of Engineering, The University of Tokyo,  
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656, Japan

<sup>2</sup> JST, ERATO Isobe Degenerate  $\pi$ -Integration Project; Advanced Institute for Materials Research  
and Department of Chemistry, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, 980-8577, Japan

## 1 はじめに

酸化反応は、炭化水素原料をアルコール、アルデヒド、ケトン、エポキシドなどの有用な含酸素化合物に転換する重要な反応の 1 つである。チタノシリケートやチタン-サレン錯体などに代表されるチタン触媒は、過酸化水素を酸化剤とした酸化反応に対して高活性を示す。しかし、それら触媒の酸化活性種の構造については多くの議論がなされており、真の酸化活性種については未だ明らかになっていない。本研究では、チタン置換ホスホタングステート (I) が過酸化水素を酸化剤として種々の基質の選択酸化反応に高い活性を示すことを見出した。酸化活性種である化合物 II を単離し、その構造と反応性について検討した。今回、放射光 X 線を用いることで、単結晶構造解析により 4 つの架橋ペルオキシ種を有する化合物 II の構造決定に成功した<sup>[1]</sup>。

## 2 実験

TiO(acac)<sub>2</sub> と TBA<sub>3</sub>[PW<sub>10</sub>O<sub>34</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] $\cdot$ 3H<sub>2</sub>O をアセトニトリル中で反応させることにより、化合物 I を合成した。さらに、化合物 I と 90% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> とアセトニトリル中で反応させることにより、化合物 II を合成した。得られた化合物 II は核磁気共鳴 (NMR)、質量分析、元素分析などにより構造決定した。最終的にニトロエタン/酢酸エチル混合溶媒中で単結晶を作成できたことから、放射光を用いた単結晶構造解析を検討した。集光ビームと大面積 PAD 検出器を用いて X 線照射位置を徐々に変えながら測定を行うことで、照射ダメージを抑えた回折データを得た。解析の結果、化合物 II の構造を明らかにすることができた (図 1)。

## 3 結果および考察

化合物 I に過酸化水素 (128 当量) を加えることで化合物 II を合成した。放射光 X 線を用いた単結晶

構造解析により、化合物 II は 1 分子中に 4 つの架橋ペルオキシ種を有する構造体であることを明らかにした。この構造は <sup>31</sup>P NMR, <sup>183</sup>W NMR, IR, CSI-MS スペクトルとも一致していた。化合物 II を用いたシクロオクテンの量論エポキシ化反応において、1 分子の化合物 II あたり 4 分子のエポキシドが生成したことから、4 つの架橋ペルオキシ種は全てエポキシ化活性をもつことが明らかとなった。また、量論エポキシ化反応の反応初速度が触媒反応速度と一致したことから、化合物 II が真の酸化活性種であることが示唆された。

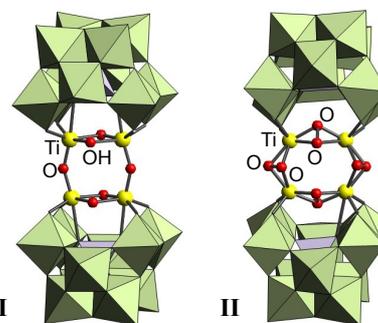


図 1 : 化合物 I の構造および放射光 X 線構造解析によって明らかになった化合物 II の構造。

## 4 まとめ

集光された高輝度放射光 X 線および大面積 PAD 検出器を用いた単結晶構造解析を行い、4 つの架橋ペルオキシ種を有する化合物 II の構造決定に成功し、酸化活性種の構造を明らかにした。

## 参考文献

[1] E. Takahashi, K. Kamata, Y. Kikukawa, S. Sato, K. Suzuki, K. Yamaguchi, and N. Mizuno, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 4778-4789.

\* tmizuno@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp