

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ケギン構造のヘテロポリ酸を触媒とするオレフィンのエポキシ化反応と光還元 of 構造化学
Title(English)	
著者(和文)	石川英里
Author(English)	Eri Ishikawa
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第4125号, 授与年月日:1999年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第4125号, Conferred date:1999/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

ケギン構造のヘテロポリ酸を触媒とするオレフィンの
エポキシ化反応と光還元 of 構造化学

石川 英里

東京工業大学 総合理工学研究科
化学環境工学専攻

1999 年

目次

1 章	緒論	
	本研究の背景	2
	本研究の目的	
2 章	チタン置換型ポリオキソタングステートを触媒とするエポキシ化反応	
2-1	緒言	15
2-2	結果と考察	
2-2-1	$[\text{PTiW}_{11}\text{O}_{40}]^{5-}$ 、 $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ の触媒活性	16
2-2-2	誘導時間の存在	20
2-2-3	反応の速度論的検討	23
2-2-4	触媒の安定性	25
2-2-5	反応機構	27
2-3	実験	29
3 章	$[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]^{7-}$ を用いたシクロオクテンの過酸化水素によるエポキシ化反応の速度論	
3-1	緒言	34
3-2	結果と考察	
3-2-1	直鎖型アルケンの反応性の比較	34
3-2-2	過酸化水素分解反応	37
3-2-3	$[\text{NBu}_4][\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]^{7-}$ / アセトニトリル系における触媒の安定性	40
3-2-4	$[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]^{7-}$ とシクロオクテンの相互作用	43
3-2-5	速度論と反応機構	48
3-3	実験	55
4 章	光化学的に 6 電子還元されたケギン構造型ポリタングステン酸の構造化学	

4-1 緒言	58
4-2 結果と考察	
4-2-1 $K_5[BW_{12}O_{40}] \cdot 9H_2O$ の結晶構造	58
4-2-2 $K_5[BW_{12}O_{37}(H_2O)_3] \cdot 13.5 H_2O$ の結晶構造	66
4-2-3 $[BW_{12}O_{40}]^{5-}$ と $[BW_{12}O_{37}(H_2O)_3]^{5-}$ の構造の比較	77
4-2-4 $[BW_{12}O_{40}]^{5-}$ 、 $[BW_{12}O_{37}(H_2O)_3]^{5-}$ の IR スペクトルと ラマンスペクトル	79
4-3 実験	81
5 章 水溶液中での $\alpha-[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ の光還元反応の構造化学	
5-1 緒言	84
5-2 結果	
5-2-1 ^{31}P NMR スペクトル	85
5-2-2 $\alpha-[(Pr^f)_2NH_2]_4[HPMo_{12}O_{40}] \cdot 4H_2O$ の結晶構造	89
5-2-3 $\beta-[(Pr^f)_2NH_2]_3[H_4PMo_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$ の結晶構造	95
5-3 考察	
5-3-1 光還元によって取り込まれた電子のアニオン骨格内での挙動	103
5-3-2 $\alpha-[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ の光還元反応における反応機構	103
5-4 実験	108
6 章 総括	111
参考文献	115
発表論文リスト	118
Abstract	119
謝辞	

1 章

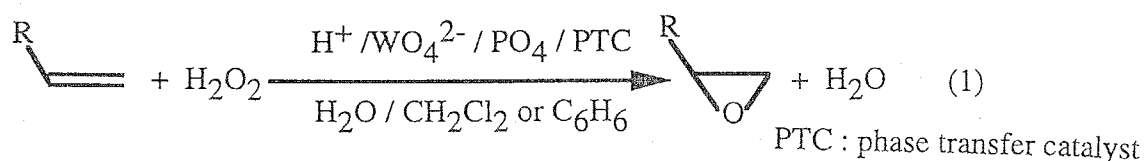
緒論

1-1 本研究の背景

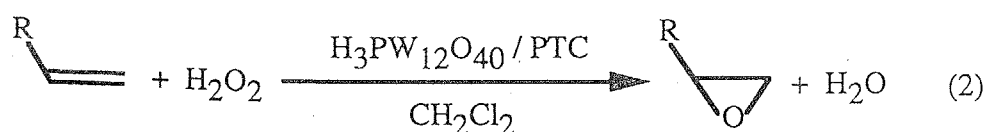
1-1-1 ヘテロポリ酸を用いる均一系酸化反応

ヘテロポリ酸は強い酸としての性質と大きな酸化力という触媒反応にとって重要な2つの特性を兼ね備えており、構成元素やイオン交換によって構造制御が可能であることや、ポリアニオンという分子の次元で触媒構造が決められることから触媒として注目され、基礎および応用の研究が盛んである。ヘテロポリ酸は多くの有機溶媒に可溶であり、均一系液相酸化触媒として使用することができる。近年、環境保全型の過酸化水素や酸素分子を酸化剤とする高選択的な触媒酸化法の開発が特に注目されるようになり、触媒設計が可能なヘテロポリ酸を用いた研究が活発に行われるようになった。

過酸化水素はそれ自身では酸化力が弱く、モリブデン酸、タングステン酸、四酸化オスミウムのような金属オキソ酸によって活性化される。しかしこれらのオキソ酸では触媒活性の制御に限界があり、またオキソ酸が有機溶媒に不溶であること、過酸化水素自体が無極性溶媒に馴染みにくいことから適用できる反応の種類は限られていた。そのなかで Venturello らは 1, 2-ジクロロエタン溶媒に相間移動触媒であるオニウム塩と $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、40 % H_3PO_4 水溶液を共存させた系で過酸化水素によるオレフィンのエポキシ化反応に成功した¹⁾。



同様に石井らによっても $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と 4 級アンモニウム塩であるセチルピリジウムクロライドを共存させた二相系の条件下でオレフィンのエポキシ化が進行することが見いだされた²⁾。

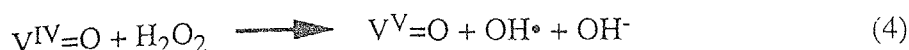
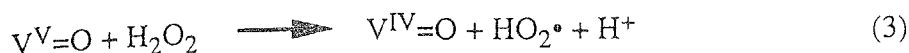


その後、オレフィンの存在しない条件下で得られた $[(C_6H_{13})_4N^+]_3[PO_4\{WO(O_2)_2\}_4]^-$ 結晶の X 線構造解析が行われ、1 式、2 式の触媒系において $Q^+[PO_4\{WO(O_2)_2\}_4]^{3-}$ (Q^+ =長鎖アルキルアンモニウムカチオン) が実際の触媒活性種であることが示唆された³⁾。Figure 1-1 にそのアニオン構造を示す。アニオン骨格内には η^2 型(末端位)と $\eta^2:\eta^1$ 型(架橋酸素位)の二種類のペルオキシ体が存在していた。この触媒反応の機構は Scheme 1-1 として示された⁴⁾。 $Q^+[PO_4\{WO(O_2)_2\}_4]^{3-}$ の一部がその相間移動能によって有機相へ移動してオレフィンを引きつけ、触媒からオレフィンへ酸素が直接移動することによってエポキシ化物が生成される。触媒は水相へ移動して再生され、生成したエポキシ化物は有機相に存在する。このためエポキシ化物は水や過酸化水素からの求電子攻撃から保護されるためエポキシ化物の開環が抑えられ、高い選択率でエポキシ化物が得られる。しかしこの触媒活性種は生成するエポキシ化物が増加することによって分解され、再形成されないためにターンオーバー数は 500 よりのびず、触媒反応開始後、短時間で触媒が不活性化する⁵⁾。また高い触媒活性を得るために、反応溶媒に発ガン性のある塩化炭素系溶媒であるクロロホルムやジメチルメタン、1、2-ジクロロエタンを使う必要があり、tert-ブチルアルコールなどを反応溶媒とした一相系ではエポキシ化物の選択率は低下した⁴⁾。

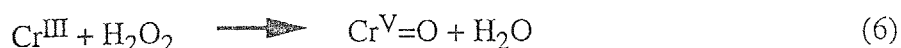
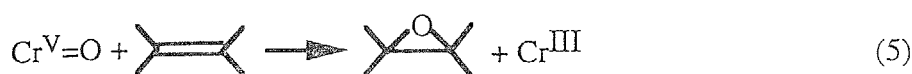
一方でアニオン骨格構成原子の一部を遷移金属に置換したヘテロポリ酸(TMSP; transition metal substituted polyoxometalate) を触媒とする過酸化水素によるエポキシ化反応に関する研究も活発に行われている。この触媒反応では、副反応である過酸化水素の分解反応を抑制することが重要になる。 $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ と同様にケギン構造を持つ TMSP として $[H_5PV_2Mo_{10}O_{40}]^{6-}$ や $[X^{n+}W_{11}O_{39}Cr^V O]^{(9-n)-}$ ($X^{n+} = P^{5+}, Si^{4+}$)⁷⁾ が過酸化水素を酸化剤とした有機物の酸化反応に触媒活性を示すことも報告されている。

$[H_5PV_2Mo_{10}O_{40}]^{6-}$ を触媒とした反応系ではその反応中に触媒骨格は分解することなく保持され、次に示すような $PV_2Mo_{10}O_{40}$ -Peroxo 中間体の均一開裂によりハイドロペルオキシラジカルやペルオキシラジカルが生成し、これらのラジカルによ

って酸化反応が進行していると考えられた⁶⁾。



また $[\text{X}^{\text{n}+}\text{W}_{11}\text{O}_{39}\text{Cr}^{\text{V}}\text{O}]^{(9-\text{n})-}$ ($\text{X}^{\text{n}+} = \text{P}^{5+}, \text{Si}^{4+}$) を触媒とした系では次のように Cr^{V} の末端位酸素原子のオレフィンへの直接移動によって酸化反応が進行する機構が推定されている⁷⁾。



近年では 2 個のケギン構造の 3 欠損型に四核の遷移金属によるクラスターがサンドイッチされた構造を持つヘテロポリ酸による触媒反応に関する研究が盛んである。Neuman らは相間移動触媒であるメチルトリカプチルアンモニウムクロライドと共存することにより、サンドイッチ構造を持つ $[\text{WZnMn}^{\text{II}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$ が 1、2-ジクロロエタンを反応溶媒とした二相系で過酸化水素によるオレフィンのエポキシ化反応に高い触媒活性を示すことを報告した⁸⁾。 $[\text{WZnMn}^{\text{II}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$ の構造を Figure 1-2 に示す。Mn 原子は M1 サイトと M2 サイトに 1 個ずつ位置し、Zn 原子は M1 サイトに位置すると推定されている。触媒反応中、このアニオンの骨格構造は分解することなく保持され、12500 もの高いターンオーバー数が観測された。 $[\text{WZnMn}^{\text{II}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$ はその触媒反応中、タングステンのサイトにペルオキシ体を形成し、このタングステンサイトと隣接するマンガンサイトが分子内相互作用することによってエポキシ化反応が進行すると考えられている。しかし反応溶媒に極性を持つアセトニトリルやアセトンを用いた一相系では触媒活性を示さなかった。サンドイッチ構造を持つ $[\text{WZnMn}^{\text{II}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$ において Mn 原子が Ru

原子や Rh 原子に置換された類似の構造を持つ触媒もこのエポキシ化反応に優れた触媒活性を示すことも報告されている^{9, 10)}。

同様にサンドイッチ構造を持つ $[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{6-}$ のテトラブチルアンモニウム塩はアセトニトリルを反応溶媒とする一相系でそのアニオン骨格を保持したまま、過酸化水素によるオレフィンの酸化反応に触媒活性を示すがエポキシ化物の選択率は 7-10 % と低い¹¹⁾。

いずれの TMSP の場合も反応中、その骨格構造は安定に保たれることが確認されており、TMSP 触媒反応の特徴となっている。しかしその反応機構の詳細はほとんど明らかにされていない。このように今後、発ガン性のある塩化炭素系溶媒を用いない安定な触媒系の開発と反応機構の解明が望まれている。

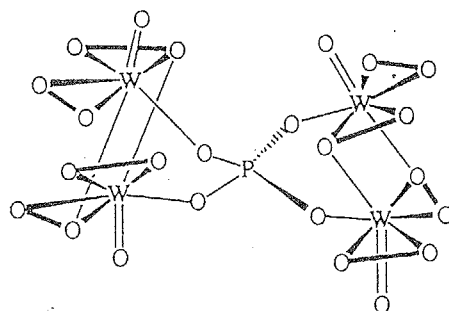
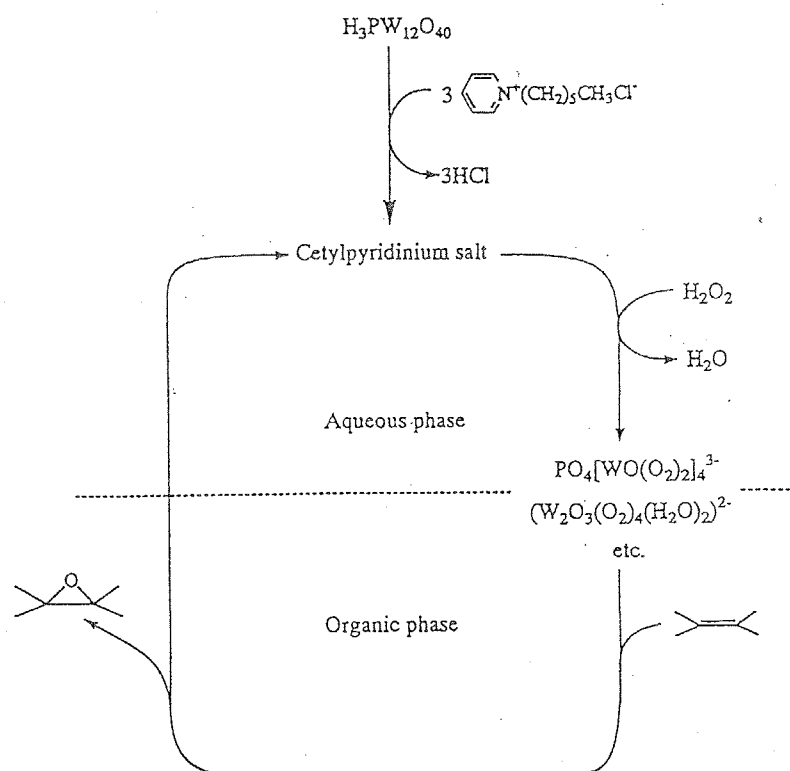


Figure 1-1 The structure of $[\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4]^{3-}$.



Scheme 1-1

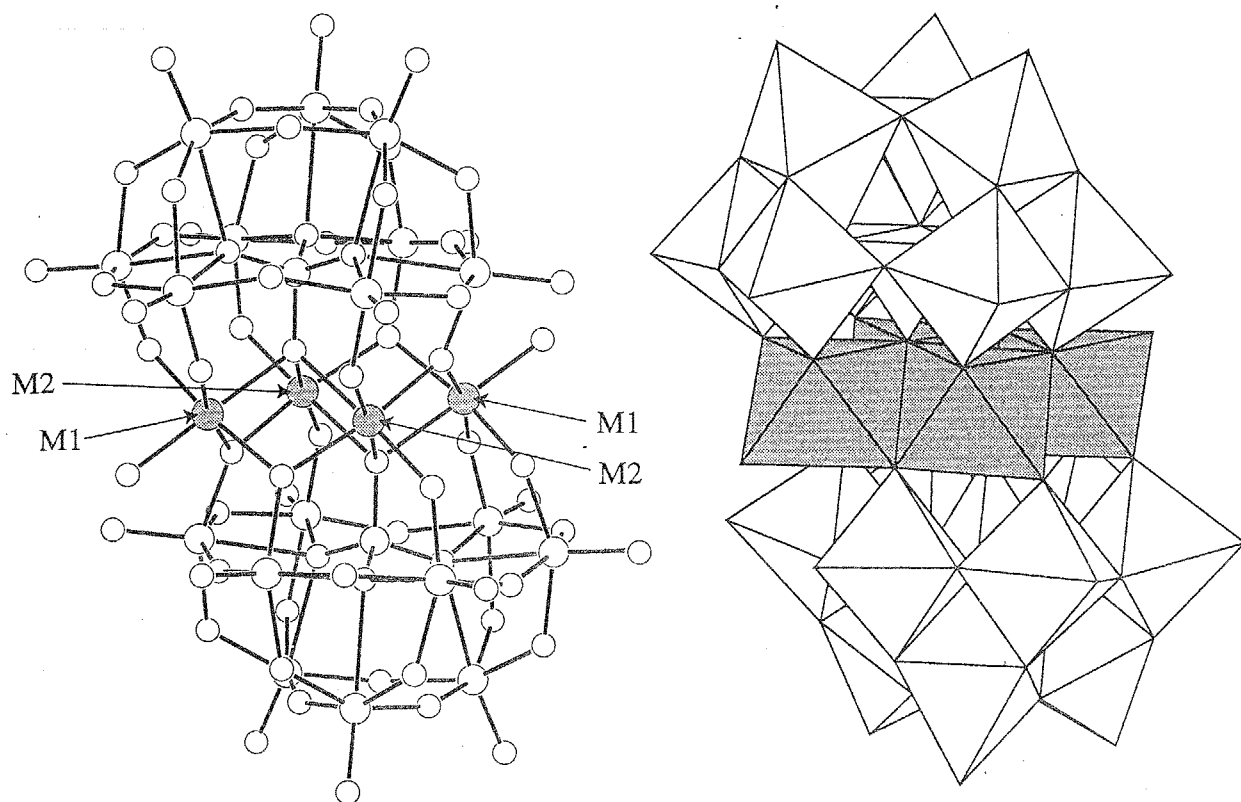


Figure 1-2 The structure of $[\text{WZnMn}^{\text{II}}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$.

1-2 本研究の目的

当研究室ではこれまでに、チタン置換された $K_7[PTi_2W_{10}O_{40}] \cdot 6H_2O$ の X 線構造解析を行い、アニオン骨格中、置換されたチタン原子は Figure 1-3 に示すように C_2 対称を持つ位置に存在することを明らかにしてきた¹²⁾。さらに $[PTiW_{11}O_{40}]^{5-}$ や $[PTi_2W_{10}O_{40}]^{7-}$ は過酸化水素によってチタンサイトの末端酸素原子が η^2 型ペルオキシ体に置換され、 $[PTiW_{11}O_{39}(O_2)]^{5-}$ や $[PTi_2W_{10}O_{38}(O_2)_2]^{7-}$ が形成されることを X 線構造解析により確認してきた¹³⁾。また $[PTi_2W_{10}O_{40}]^{7-}$ がアルコールを電子供与体として二酸化炭素からメタンへの光還元的光触媒として作用することがを見いだされ、アニオン骨格内に $Ti^{III}W_2^VO_4$ リング (Figure 1-4) を持つ 4 電子還元種 $[PTi^{III}_2W_2^VO_8O_{40}]^{11-}$ の形成が推定されてきた¹⁴⁾。このようにケギン構造を持つチタン置換型ポリオキソタングステートは酸化、還元反応に対してともにチタンサイトが活性部位であり、それに伴うケギン骨格の分解はみられない。このような性質から $[PTi_xW_{12-x}O_{40-x}]^{(3+2x)-}$ ($x=1,2$) は過酸化水素によるオレフィン酸化反応に有効であると推測された。

本研究では $[PTi_xW_{12-x}O_{40-x}]^{(3+2x)-}$ ($x=1,2$) のジアゾニウム塩やテトラブチルアンモニウム塩を用いることによって有機溶媒への溶解度を高くし、これらの一相系での過酸化水素によるオレフィンのエポキシ化反応の触媒活性について検討した。また触媒活性種の前駆体と推定される過酸化体 $[PTi_2W_{10}O_{38}(O_2)_2]^{7-}$ を用いて分光化学的、電気化学的に触媒活性種を検討し、さらに副反応である過酸化水素の分解反応に関してもエポキシ化反応と同様に検討し、エポキシ化反応の触媒反応機構について考察した。

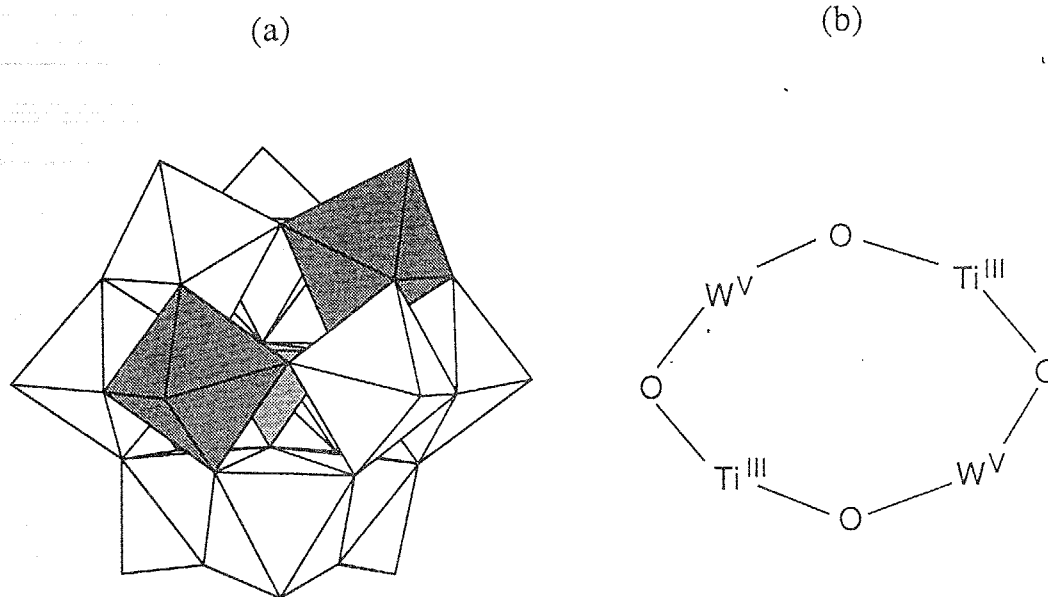


Figure 1-3 Polyhedral models of $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ anion. The TiO_6 octahedra are shaded in Figure 1-3(a) and the central tetrahedron represents PO_4^{3-} . (a) and Schematic views of the $\text{Ti}^{\text{III}}_2\text{W}^{\text{V}}_2\text{O}_4$ ring in four electron reduced species, $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{11-}$ anion is shown in Figure 1-3 (b).

1-3 本研究の背景

1-3-1 α -ケギン構造を持つヘテロポリ酸の光化学的還元反応

ヘテロポリ酸は古くから分析化学に利用されたり、その触媒機能が注目されている。これらの機構を明らかにするために反応時におけるヘテロポリ酸の立体構造や電子状態の解明は重要な課題となっている。実際に、ケギン構造を持つポリモリブデート、 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 、 $[\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}]^{3-}$ などを液相または気相の酸化触媒として使用する場合にこれらは最高酸化状態ではなく、2-6電子還元された状態にあって酸素分子による再酸化を受け、触媒サイクルが成立している。このように酸化反応の中間体として生成するヘテロポリ酸の還元種を再酸化することは触媒反応の効率を上げる上で重要であり、従ってこれら還元種の構造や電子状態に関する知見を得ることは必須である。しかしヘテロポリ酸還元種の構造に関する直接的なデータは少なく、X線構造解析の結果が報告されているものでもその多くが、アニオン骨格中の原子にディスオーダーが存在したり、反射数の不足などからそのアニオン構造の詳細を明らかにできなかった。そのため電気化学的な測定やIR、UVスペクトル、多核NMRスペクトルによる間接的なデータから構造が議論されることが多い。

α -ケギン構造を持つポリオキソタングステートである $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ 、 $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ 、 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ などは電気化学的、光化学的に6電子まで還元をされることが報告されている。このなかで $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ の6電子還元種、 $\text{Rb}_4\text{H}_8[\text{H}_2\text{W}^{\text{IV}}_3\text{W}^{\text{VI}}_9\text{O}_{40}] \cdot \sim 18\text{H}_2\text{O}$ のX線構造解析の報告¹⁵⁾があるが、結晶構造の空間群がFm3m (Z=8)と高く、結晶学的に独立しているアニオンを構成するタングステン原子は1個分しか存在していない。このためタングステン原子の存在確率を1/4と3/4に変化させ、存在確率が1/4のタングステン原子を W^{IV} 原子に3/4のタングステン原子を W^{VI} 原子にディスオーダーさせることによって解析している。この解析により $\text{W}^{\text{IV}}\text{-W}^{\text{IV}}$ 金属結合の存在や、 W^{IV} サイトの末端酸素が水に置換されていることが示唆された。また $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ の酸化体と6電子還元種の ^{183}W NMRが測定^{16, 17)}されており、酸化体は-129.5 ppmに1本のシグナルを示し、6電子還

元種ではいずれも酸化体のシグナルより低磁側にシフトした 3 本のシグナルが 1412.3、-109.8、-128.3 ppm に強度比 1:1:2 で確認された。大きく低磁場シフトした 1412.3 ppm のシグナルは W^{IV} 原子によるものとされ、6 個の還元電子は稜共有 $W^{IV}_3O_{13}$ 構造に局在化していると推定されている。6 電子還元種は構造化学的に 1 電子還元種や 2 電子還元種と大きく異なる特徴を持つことが期待され、さらに詳細な知見を得るためにもアニオン骨格内にディスオーダーしている原子を持たない還元種の X 線構造解析データを得ることが望まれている。

一方、 α -ケギン構造を持つポリオキソモリブデートは水溶液中で加水分解を起こしやすく、異性化反応も進行するためにその還元反応の機構は複雑である。Fruchart と Souchay らは酸性条件下での α -[PMo₁₂O₄₀]³⁻ の還元を回転型白金電極をもちいて電気化学的に検討した¹⁸⁾。 α -[PMo₁₂O₄₀]³⁻ の加水分解を抑制するために 50 % ジオキサン水溶液中で還元を行ったところ、6 電子還元体まで可逆的な 2 電子移動が進行し、いずれも α 型の 2 電子還元種、4 電子還元種、6 電子還元種が形成した。ジオキサンを含まない水溶液中での還元は同様に 6 電子まで可逆的な 2 電子移動が進行したが、いずれも β 体構造を示していた。また水溶液中で β 型 4 電子還元種を酸化することによって得られた β 型 2 電子還元種は β 型 4 電子還元種と β 型酸化体に不均化したのち、 β 型酸化体は α 型酸化体に異性化した。 α 体と β 体は電気化学的に明確に区別でき、 α 体の方が負側の電位に現れる。pH の大きな水溶液やアセトニトリルのような非プロトン性溶媒中での還元では、1 電子移動が進行した^{18, 19)}。

アスコルビン酸やヒドロキシルアミンを還元剤とする α -[PMo₁₂O₄₀]³⁻ の還元機構が ³¹P NMR によって検討され、50 % ジオキサン水溶液におけるいくつかの各還元種の ³¹P NMR のケミカルシフト値が求められている²⁰⁾。50 % ジオキサン水溶液において α -[PMo₁₂O₄₀]³⁻ の還元は α 型のアニオン骨格を保持したまま、2 電子還元種を経由して 4 電子まで還元された後、 α 型 4 電子還元種が β 型 4 電子還元種に異性化した。水溶液中の還元では α 型 2 電子還元種が β 型 2 電子還元種に

異性化したのちに β 型酸化体と β 型 4 電子還元種に不均化し、 β 型酸化体はさらに α 型酸化体に異性化すると推定されている。

ケギン構造を持つポリオキソモリブデートの還元種の X 線構造解析はこれまでにアセトニトリル中でトリフェニルフォスフィンによって還元された 2 電子還元種 $[\text{K}(18\text{-crown-6})]_2[\text{N}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 8\text{MeCN} \cdot (18\text{-crown-6})$ ($18\text{-crown-6} = 1,4,7,10,13, 16\text{-hexagoxacyclooctadecane}$)²¹⁾ と水溶液中で $[\text{H}_6\text{As}_{10}\text{Mo}_{24}\text{O}_{99}]^{8-}$ が分解することによって生成した 2 電子還元種 $(\text{Me}_3\text{NH})_3[\text{H}_2\text{AsMo}_{12}\text{O}_{40}]$ が報告²²⁾されているが、いずれもアニオン骨格内のヘテロ原子と結合している酸素原子がディスオーダーした結果となっている。その他に水溶液中で還元された β 型 4 電子還元種 $\text{Ca}_{0.5}\text{H}_6[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 17.5\text{H}_2\text{O}$ の X 線構造解析が報告²³⁾され、アニオン骨格中、回転した稜共有 Mo_3O_{13} 構造と頂点共有している 6 個の MoO_6 八面体が互いに連結することによって構成されているリング内の稜共有 $\text{Mo-O}(\mu)\text{-Mo}$ 結合における結合角は $114.9(3)^\circ$ 、 $\text{Mo-O}(\mu)$ 結合は $2.110(8) \text{ \AA}$ と酸化体における 125° 、 $1.92 \text{ \AA}$ と比べて大きく変化していることが示された。しかしこれは双晶結晶による測定結果であり、十分な反射数を用いた解析でなく詳細な検討が行われていない。

1-4 本研究の目的

当研究室ではこれまでに強酸性条件下、水溶液中で $\alpha\text{-}[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ はメタノールを電子供与体として光化学的に 6 電子還元されることを見いだしてきた²⁴⁾。メタノールとの光酸化還元反応によって生成した 1 電子還元種はプロトン化し、さらに光酸化還元反応および光不均化反応によってプロトン化した 2 電子還元種が生成される。その後、2 電子還元種は不均化反応を繰り返して 6 電子還元種が形成される。本研究ではこのようにして光化学的に得られた 6 電子還元種 $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{37}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 13.5\text{H}_2\text{O}$ の結晶化に成功し、アニオン骨格にディスオーダーした原子が存在しない X 線構造解析のデータを得た。また酸化体である $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造に関しても X 線構造解析を行い、それぞれのアニオ

ン構造を比較することによって6電子還元種の還元による構造変化を検討した。

α -[BW₁₂O₄₀]⁵⁻の光還元と同様に α -[PMo₁₂O₄₀]³⁻に関しても強酸性条件下、水溶液中でメタノールを電子供与体として光還元反応を行い、還元反応を³¹P NMRによって追跡することにより α -[PMo₁₂O₄₀]³⁻の水溶液中での光還元反応機構を検討した。また α -[PMo₁₂O₄₀]³⁻水溶液を-5.62、-6.27、-12.58 ppmのシグナルが強度比4:3:5で存在する時点まで光還元した溶液と、さらに還元を進行させた0.24 ppmと-12.58 ppmのシグナルのみ(強度比1:32)が存在する溶液に[(ⁱPr)₂NH₂]⁺カチオンを加えることによってそれぞれ、2電子還元種、 α -[(ⁱPr)₂NH₂]₄[HPMo₁₂O₄₀] $\cdot$ 4H₂Oと4電子還元種、 β -[(ⁱPr)₂NH₂]₃[H₄PMo₁₂O₄₀] $\cdot$ 2H₂Oの単結晶を得た。これらのX線構造解析を行い、光還元による構造変化を³¹P NMR測定結果と合わせて構造化学的に検討した。

ン構造を比較することによって6電子還元種の還元による構造変化を検討した。

α -[BW₁₂O₄₀]⁵⁻の光還元と同様に α -[PMo₁₂O₄₀]³⁻に関しても強酸性条件下、水溶液中でメタノールを電子供与体として光還元反応を行い、還元反応を³¹P NMRによって追跡することにより α -[PMo₁₂O₄₀]³⁻の水溶液中での光還元反応機構を検討した。また α -[PMo₁₂O₄₀]³⁻水溶液を-5.62、-6.27、-12.58 ppmのシグナルが強度比4:3:5で存在する時点まで光還元した溶液と、さらに還元を進行させた0.24 ppmと-12.58 ppmのシグナルのみ(強度比1:32)が存在する溶液に[(ⁱPr)₂NH₂]⁺カチオンを加えることによってそれぞれ、2電子還元種、 α -[(ⁱPr)₂NH₂]₄[HPMo₁₂O₄₀] $\cdot$ 4H₂Oと4電子還元種、 β -[(ⁱPr)₂NH₂]₃[H₄PMo₁₂O₄₀] $\cdot$ 2H₂Oの単結晶を得た。これらのX線構造解析を行い、光還元による構造変化を³¹P NMR測定結果と合わせて構造化学的に検討した。

2 章

チタン置換型ポリオキソタングステートを触媒とする エポキシ化反応

2-1 緒言

二層系で進行するオレフィンエポキシ化反応においてケギン構造を持つ $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$ は水層で過酸化水素と反応して $[(PO_4)W_4O_4(O_2)_8]^{3-}$ を形成した後、すぐれた触媒反応を示すことが報告されている¹⁻⁴⁾。その一方で遷移金属 (Cr^{III} 、 Co^{II} 、 Mn^{II} 、 Fe^{II} 、 Ni^{II} 、 Cu^{II}) に置換されたケギン構造を持つヘテロポリ酸 (TMSP) は過酸化水素によるオレフィンエポキシ化反応においてその骨格を保持したまま、触媒活性を示す⁶⁻¹¹⁾ことが知られているものの、このような TMSP による触媒反応の反応機構に関する報告は少ない。

当研究室はこれまでに C_2 対称を持つチタン二置換型 $[PTi_2W_{10}O_{40}]^{7-}$ ¹²⁾ がアルコールを電子供与体とする二酸化炭素からメタンへの光還元反応に触媒作用を示すことを見だし、アニオン骨格内に $Ti^{III}_2W^V_2O_4$ リングを持つ 4 電子還元種、 $[PTi^{III}_2W^V_2W_8O_{40}]^{11-}$ が形成されることを推定した¹⁴⁾。また $[PTiW_{11}O_{40}]^{5-}$ と $[PTi_2W_{10}O_{40}]^{7-}$ は過酸化水素による酸化によってチタンサイトの末端位酸素がサイド-オン型のペルオキシ体に置換された $[PTi_2W_{10}O_{38}(O_2)_2]^{7-}$ と $[PTiW_{11}O_{39}(O_2)]^{5-}$ を形成する¹³⁾。このようにケギン構造を持つチタン置換型ポリオキソタングステートは酸化、還元反応に対してともにチタンサイトが活性部位であり、それに伴うケギン骨格の分解はみられない。こうした性質から $[PTi_xW_{12-x}O_{40}]^{(3+2x)-}$ ($x=1, 2$) は過酸化水素によるオレフィン酸化反応に有効であると推測された。本章では過酸化水素によるオレフィン酸化反応に対するチタン置換型ポリオキソタングステート、 $[PTi_xW_{12-x}O_{40}]^{(3+2x)-}$ 、 $[PTi_xW_{12-x}O_{40-x}(O_2)_x]^{(3+2x)-}$ ($x=1, 2$) の触媒活性を検討し、その反応機構について考察した。

2-2 結果と考察

2-2-1 $[\text{PTiW}_{11}\text{O}_{40}]^{5-}$ 、 $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ の触媒活性

過酸化水素によるオレフィンの酸化反応における $[\text{PTiW}_{11}\text{O}_{40}]^{5-}$ と $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ の触媒活性を、基質にシクロオクテン、反応溶媒にアセトニトリル-ジクロロメタン混合溶媒 (1/1、V/V) を用いた系で検討した。それぞれの触媒は $[\text{NBu}]^+$ 、4-ジアゾジフェニルアミン (4-ddp)、4-ジアゾジエチルアミン (4-dea) 塩を使用し、溶媒に完全に溶解させたのちに過酸化水素を加え、反応させた。反応はいずれの溶媒についても一層系で進行した。比較として二層系のエポキシ化反応で高い活性を示す $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ とダブルケギン構造を持つ $[\text{Ge}_2\text{Ti}_6\text{W}_{18}\text{O}_{77}]^{14-}$ に関して同様のエポキシ化反応を試みた。これらの結果を Table 2-1 に示す。 $[\text{PTiW}_{11}\text{O}_{40}]^{5-}$ と $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ はいずれの塩の場合も触媒活性を示し、84-94 % の選択率 (4-dea- $[\text{PTiW}_{11}\text{O}_{40}]^{5-}$ は 70 %) でシクロオクテンオキシドが得られた。副生成物にはエポキシ化物が開環反応した 1,2-シクロオクテンジオールが 10 % 以下の収率で確認された。 $[\text{PTiW}_{11}\text{O}_{40}]^{5-}$ 、 $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ はいずれも $[\text{NBu}]^+$ 塩の転化率は高く、ほぼ同様の活性を示した。 $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ ではジアゾニウム塩 (4-ddp と 4-dea 塩) の活性は $[\text{NBu}]^+$ 塩に匹敵した。 $[\text{PTiW}_{11}\text{O}_{40}]^{5-}$ と $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ のジアゾニウム塩の触媒活性を比較するとチタン置換数が多い $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ の方が高い活性を示した。また $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ のジアゾニウム塩はアセトニトリル、アセトニトリル-ベンゼン混合溶媒 (1/1、V/V) 中でも活性を示し、反応溶媒の極性はエポキシ化の触媒作用に大きく影響しないことが判明した。

この反応系で $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ はいずれの塩も低い活性を示し、二層系反応で層間移動触媒に用いられるセチルピリジウムクロライドや Aliquat ® 336 (Aldrich、 $\text{CH}_3\text{N}[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_3\text{Cl}$) を共存させても同様だった。二層系の酸化反応で $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ は水層で実際に触媒として作用する $[(\text{PO}_4)_2\text{W}_4\text{O}_4(\text{O}_2)_8]^{3-}$ を形成し、有機層で基質に作用する触媒機構が提唱されており⁴⁾、今回のような一層系反応では反応活性種の形成が十分に進行しなかったかもしくは反応活性種が短時間で分解されたもの

と考える。ダブルケギン構造を持つ $[\text{Ge}_2\text{Ti}_6\text{W}_{18}\text{O}_{77}]^{14-}$ は今回の反応系で活性を示したが $[\text{PTiW}_{11}\text{O}_{40}]^{5-}$ と $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ より低かった。

数種類のシクロオレフィン、末端オレフィンの酸化反応に対する $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ と $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]^{7-}$ の 4-ddp 塩の触媒活性を反応溶媒にアセトニトリル-ジクロロメタン混合溶媒 (1/1, V/V) を用いた系で検討した。結果の一部を Table2-2 に示す。いずれのオレフィンの場合もエポキシ化物が主生成物であり、副生成物にエポキシ化物の開環反応によって生じた 1,2-ジオールとさらにジオールが酸化された 1-オン-2-オールが観測された。この系におけるオレフィンの酸化反応は、

シクロオクテン > シクロヘキセン > シクロペンテン > 1-ドデセン > 1-デセン
> 1-オクテン > 1-ヘキセン

の順に高い反応性を示し、これはオレフィンの二重結合の求核性の序列と一致した。

Table 2-1 Activity of $[\text{PTi}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{40}]^{(3+2x)-}$ ($x=0-2$) and $[\text{Ge}_2\text{Ti}_6\text{W}_{18}\text{O}_{77}]^{14-}$ in cyclooctene oxidation.

Catalyst	Solvent	Cyclooctene conversion (%)	Cyclooctene epoxide	
			yield(%)	turnover
	a	15.3	12.8	—
$[\text{NBu}_4]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$	a	12	11	32
$(4\text{-ddp})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$	a	16	14	41
$(4\text{-dea})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$	a	12	11	34
$\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	a	12	12	35
$\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}^a$ (cetylpyridium chloride)	a	9	9	25
$\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}^b$ (Aliquat ® 336)	a	12	10	35
$[\text{NBu}_4]_5[\text{PTiW}_{11}\text{O}_{40}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	a	58	54	161
$(4\text{-ddp})_{4.5}\text{Li}_{0.5}[\text{PTiW}_{11}\text{O}_{40}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	a	58	54	161
$(4\text{-dea})_{4.5}\text{Li}_{0.5}[\text{PTiW}_{11}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	a	31	26	80
$[\text{NBu}_4]_5\text{K}_2[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	a	59	56	169
$(4\text{-ddp})_{1.5}\text{Na}_{5.5}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	a	60	55	166
$(4\text{-dea})_3\text{Na}_4[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	a	59	58	173
$(4\text{-ddp})_{1.5}\text{Na}_{5.5}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	b	80	70	211
$(4\text{-ddp})_{1.5}\text{Na}_{5.5}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	c	56	48	148
$(4\text{-dea})_3\text{Na}_4[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	b	43	38	114
$(4\text{-dea})_3\text{Na}_4[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	c	52	46	138
$\text{NBu}_6\text{Na}_6\text{H}_2[\text{Ge}_2\text{Ti}_6\text{W}_{18}\text{O}_{77}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}^c$	a	59	46	118
$(4\text{-ddp})_6\text{H}_8[\text{Ge}_2\text{Ti}_6\text{W}_{18}\text{O}_{77}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}^c$	a	10	4	20
$(4\text{-dea})_6\text{H}_8[\text{Ge}_2\text{Ti}_6\text{W}_{18}\text{O}_{77}] \cdot \text{H}_2\text{O}^c$	a	33	24	48

20 μmol catalyst, 6 mmol cyclooctene and 12 mmol 30 % H_2O_2 were mixed for 10 h in 30 ml solvents of $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1/1, v/v) at 50 °C (a), CH_3CN at 69 °C (b) and $\text{CH}_3\text{CN}/\text{C}_6\text{H}_6$ 1/1, v/v) at 64 °C (a).

60 μmol cetylpyridinium chloride was used as a phase-transfer agent.

0.5 mmol Aliquat ® 336 was used as a phase-transfer agent.

The amounts of catalyst was 30 μmol .

Table 2-2 Oxidation of alkene catalyzed by $(4\text{-ddp})_{1.5}\text{Na}_{5.5}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $(4\text{-ddp})_4[\text{Pr}^i\text{NH}_3]\text{H}_2[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$.

Alkene	Catalyst	Conversion (%)	Product selectivity ^a (turnover)		
			epoxide	1,2-diol	1-on-2-ol
cyclooctene	a	59	92 (169)	8 (15)	
	b	94	94 (264)	6 (18)	
cyclohexene	a	11	82 (264)	15 (5)	3 (1)
	b	24	3 (1)	83 (60)	14 (10)
1-octene ^a	a	11	82 (26)	18 (6)	

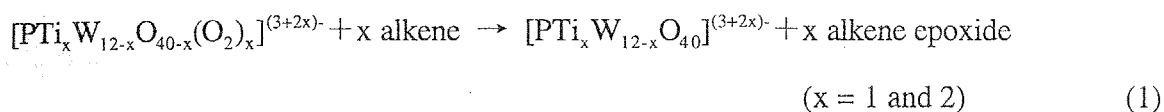
20 μmol $(4\text{-ddp})_{1.5}\text{Na}_{5.5}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (a) and $(4\text{-ddp})_4[\text{Pr}^i\text{NH}_3]\text{H}_2[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (a), 6 mmol alkene and 12 mmol 30 % H_2O_2 were mixed in 30 ml solvents of $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1/1, v/v) at 50 $^\circ\text{C}$ for 10 h.

^a Percentage of given product of total product.

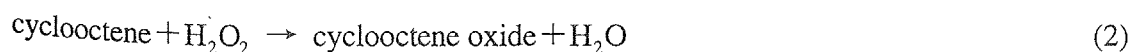
^b 48 h of reaction time was employed.

2-2-2 誘導時間の存在

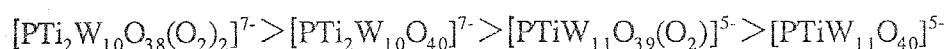
$[\text{PTiW}_{11}\text{O}_{40}]^{5-}$ と $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ の $[\text{NBu}_4]^+$ 塩によるオレフィンの酸化反応においては、反応溶液の色は過酸化水素の添加により無色から黄色に徐々に変化した。これは触媒のアニオン骨格内にペルオキシ体が形成されたことによる。これまでの研究から $[\text{PTiW}_{11}\text{O}_{40}]^{5-}$ と $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ は過酸化水素による酸化によってチタンサイトに η^2 型ペルオキシ体が形成されることが判明しており¹³⁾、今回のオレフィン酸化反応においても同様の構造の過酸化体が初期段階で生成することが予想される。これまで $[(\text{PO}_4)_4\text{W}_4\text{O}_4(\text{O}_2)_8]^{3-}$ や $[\text{PCr}^{\text{V}}\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$ に触媒される酸化反応はこれらの活性種から基質に酸素原子が移動することによって進行するとされていることから^{3, 7, 25)}、 $[\text{PTiW}_{11}\text{O}_{40}]^{5-}$ と $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ によるエポキシ化反応に関しても同様にチタンサイトに形成したペルオキシ体からオレフィンへの酸素移動 (1 式) によって反応が進行していることがまず予想される。



しかし 4-ddp- $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]^{7-}$ (10 μmol) によるシクロオクテン (3 mmol) のエポキシ化反応を 30 mmol のアセトニトリル-ジクロロメタン混合溶媒 (1/1, V/V) 中、50 $^{\circ}\text{C}$ で試みたところ 10 時間経過してもシクロオクテンの酸化はみられず、1 式に示したような酸素移動は起こらなかった。この反応系に 6 mmol の過酸化水素を加えたところエポキシ化反応が急速に進行し、6 時間で 2.5 mmol のシクロオクテンオキシドの生成 (シクロオクテン残量、0.2 mmol) と 1.0 mmol の酸素の発生が観測された。これより ddp- $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]^{7-}$ の存在する系では 2 式に示されるオレフィンのエポキシ化反応と 3 式に示される過酸化水素の不均化反応が競争的に進行していると推定される。



$[\text{PTiW}_{11}\text{O}_{40}]^{5-}$ と $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ 、ペルオキシ体を持つ $[\text{PTiW}_{11}\text{O}_{39}(\text{O}_2)]^{5-}$ と $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]^{7-}$ 、それぞれの 4-ddp 塩を触媒とし、反応溶媒にアセトニトリル-ジクロロメタン混合溶媒を用いた系で過酸化水素によるシクロオクテンの酸化反応の経時変化を検討したところ興味深い結果が得られた。Figure 2-1 に示したように $[\text{PTiW}_{11}\text{O}_{40}]^{5-}$ と $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ の系では誘導期が観測され、その後、速やかに酸化反応が進行した。このような誘導期は反応溶媒にアセトニトリルを用いた系でも観測された。一方、過酸化体の $[\text{PTiW}_{11}\text{O}_{39}(\text{O}_2)]^{5-}$ と $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]^{7-}$ の系ではこのような誘導時間が存在せずに酸化反応が進行したことから、この誘導期は $[\text{PTi}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{40}]^{(3+2x)-}$ ($x=1, 2$) のチタンサイトへの η^2 型ペルオキシ体の形成によるものであり、オレフィンのエポキシ化反応はチタンサイトの η^2 型ペルオキシ体が関与して進行することが明らかとなった。 $[\text{PTiW}_{11}\text{O}_{40}]^{5-}$ と $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ による反応に関しては誘導期後の経時変化から初期速度を求め、4 種の触媒によるシクロオクテン酸化反応の初期速度を比較すると、



の順で増加した。触媒のアニオン骨格中、チタン原子の置換数が多いもの、過酸化体であるもののほうが高い触媒活性を示した。

またチタンの単核錯体、 TiCl_4 及び $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ では本系のような過酸化水素によるオレフィンの酸化反応に対して触媒活性は認められないことから、 $[\text{PTi}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{40-x}(\text{O}_2)_x]^{(3+2x)-}$ ($x=1, 2$) によるオレフィンのエポキシ化反応はチタンのサイトだけでなく、タングステンのサイトと関与しつつ進行すると結論された。

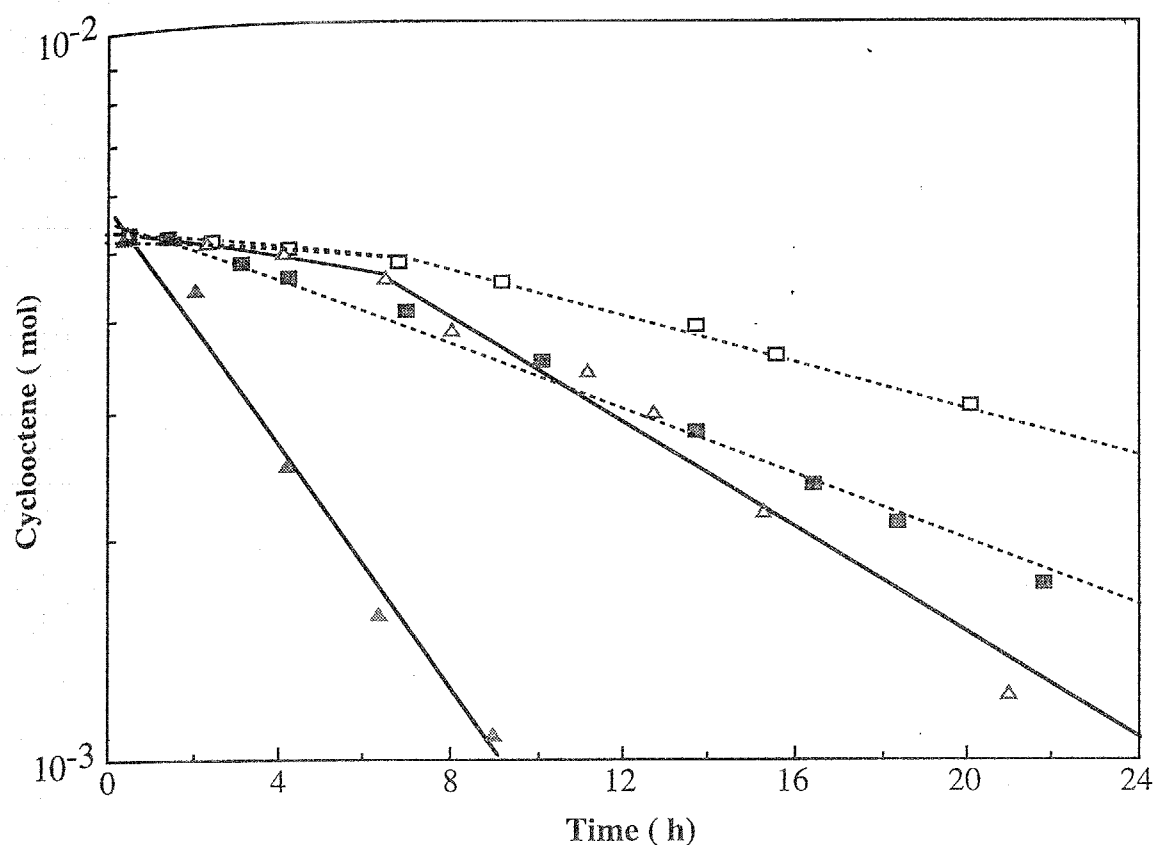


Figure 2-1 Kinetic profiles of cyclooctene oxidation as a first-order plots for each catalysts.

Reaction conditions are 10 mmol 4-ddp salt of catalysts, 6 mmol cyclooctene and 12 mmol H₂O₂ at 50 °C in 30 ml CH₃CN/CH₂Cl₂ (1/1, v/v).

(4-ddp)_{4.5}Li_{0.5}[PTiW₁₁O₄₀]·14H₂O (□), (4-ddp)₄[Prⁱ₂NH₂][PTiW₁₁O₃₉(O₂)]·H₂O (■)

(4-ddp)_{1.5}Na_{5.5}[PTi₂W₁₀O₄₀]·14H₂O (△), (4-ddp)₄[PrⁱNH₃][PTi₂W₁₀O₃₈(O₂)₂]·H₂O (▲)

2-2-3 反応の速度論的検討

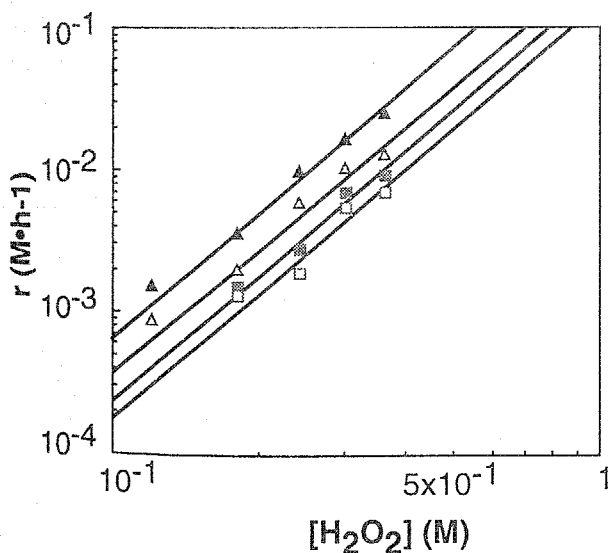
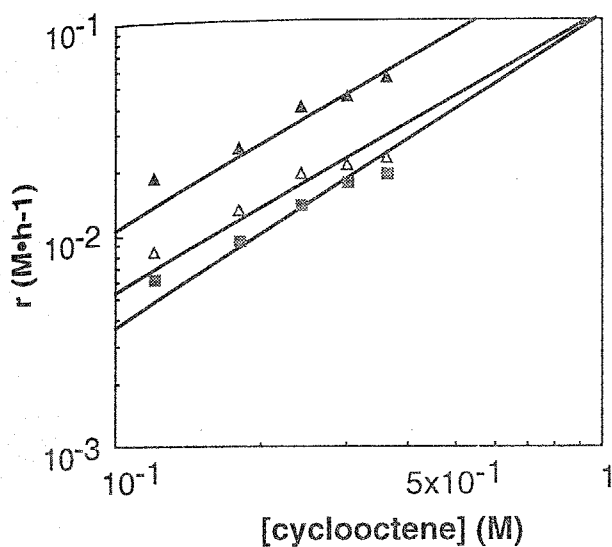
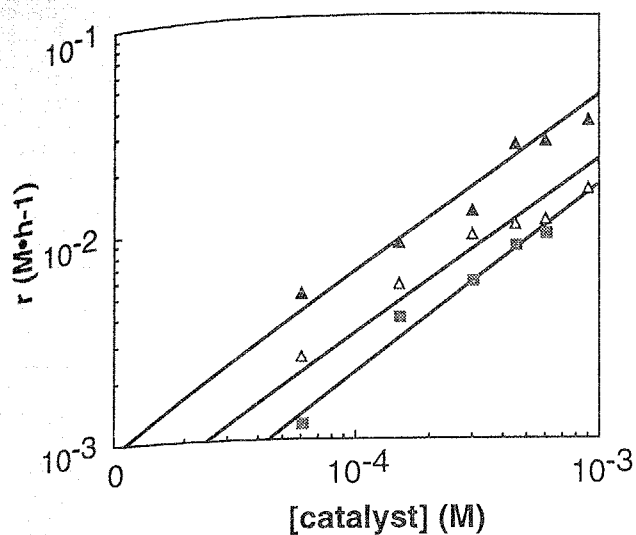
$[\text{PTi}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{40}]^{(3+2x)-}$ 、 $[\text{PTi}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{40-x}(\text{O}_2)_x]^{(3+2x)-}$ ($x=1, 2$) の 4-ddp 塩を触媒とした過酸化水素によるシクロオクテン酸化反応の速度論を検討した。反応速度はエポキシ化物の初期生成速度を求めることにより求め、誘導期が存在する $[\text{PTi}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{40}]^{(3+2x)-}$ ($x=1, 2$) を触媒とした系では誘導期後のエポキシ化物生成速度を用いた。この速度の触媒濃度、シクロオクテン初濃度、過酸化水素初濃度に対する依存性からそれぞれの反応次数を求めた。Figure 2-2 に結果を示す。 $[\text{PTiW}_{11}\text{O}_{39}(\text{O}_2)]^{5-}$ 、 $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ 、 $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]^{7-}$ を触媒とした系において、触媒濃度に対する反応次数はそれぞれ 0.9 ± 0.1 次、 0.7 ± 0.1 次、 0.7 ± 0.1 次を示し、シクロオクテン濃度に対する反応次数は 1.1 ± 0.1 次、 1.0 ± 0.1 次、 1.0 ± 0.1 次であった。このような触媒濃度、アルケン初濃度に対する 1 次の依存性は $[(\text{PO}_4)_4\text{W}_4\text{O}_4(\text{O}_2)_8]^{3-}/\text{H}_2\text{O}_2^{5)}$ 、 $[\text{WZnMn}^{\text{II}}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}/\text{H}_2\text{O}_2^{8)}$ 系におけるアルケン酸化反応でも報告されている。過酸化水素濃度に対する反応次数は $[\text{PTiW}_{11}\text{O}_{40}]^{5-}$ 、 $[\text{PTiW}_{11}\text{O}_{39}(\text{O}_2)]^{5-}$ 、 $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ を触媒とした系では 2.6 ± 0.1 次、 $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]^{7-}$ による系では 2.7 ± 0.1 次と大きい値を示した。ポリ酸を触媒とする系で過酸化水素に対する高次の反応次数は $[\text{SiNb}_3\text{W}_9\text{O}_{37}(\text{O}_2)_3]^{7-}$ によるオレフィンのエポキシ化反応において 1.4 次が報告されているのみである²⁶⁾。今回の反応系が過酸化水素濃度に対して大きな反応次数を示したことから、触媒活性種の生成に過酸化水素が関与していると考えられる。

以上の結果からシクロオクテンのエポキシ化反応の反応速度式は 4 式で表される。

$$d[\text{epoxide}]/dt = k[\text{catalyst}]^{0.8}[\text{cyclooctene}]^{1.0}[\text{H}_2\text{O}_2]^{2.6} \quad (4)$$

k：反応速度定数

catalyst： $[\text{PTiW}_{11}\text{O}_{39}(\text{O}_2)]^{5-}$ 、 $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ 、 $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]^{7-}$



- $(4\text{-ddp})_{4.5}\text{Li}_{0.5}[\text{PTiW}_{11}\text{O}_{40}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ($\square$)
 $(4\text{-ddp})_4[\text{Pr}^i_2\text{NH}_2][\text{PTiW}_{11}\text{O}_{39}(\text{O}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\blacksquare$)
 $(4\text{-ddp})_{1.5}\text{Na}_{5.5}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ($\triangle$)
 $(4\text{-ddp})_4[\text{Pr}^i\text{NH}_3][\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\blacktriangle$)

Figure 2-2 Plots of $\log(r = \text{observed rate at initial stage of epoxide generation})$ against $\log(\text{initial concentration of catalyst (A), cyclooctene (B) and } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ (C)})$. Reaction conditions are 0.06-0.91 mM 4-ddp salt of catalysts, 0.18 M cyclooctene and 0.36 M H_2O_2 for (A), 0.6 mM 4-ddp salt of catalysts, 0.12-0.36 M cyclooctene and 0.36 M H_2O_2 for (B) and 0.6 mM 4-ddp salt of catalysts, 0.18 M cyclooctene and 0.12-0.36 M H_2O_2 for (C) at 50 °C in 30 ml $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1/1, v/v).

2-2-4 触媒の安定性

優れた酸化触媒として報告されているケギン型ヘテロポリ酸 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ は反応系中で過酸化水素によって加溶媒分解し、触媒活性種である $[(\text{PO}_4)\text{W}_4\text{O}_4(\text{O}_2)_8]^{3-}$ が形成される³⁾。従って同様のケギン型構造を持つ $[\text{PTi}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{40}]^{(3+2x)-}$ ($x=1, 2$) に関しても反応条件下における触媒の安定性を検討することはその触媒機構を考える上で重要である。シクロオクテン酸化反応における反応前後の $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]^{7-}$ と $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ の 4-ddp 塩の IR スペクトルを Figure 2-3 に示す。 $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ と $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]^{7-}$ のスペクトルを比較すると $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ では $1040\text{--}1080\text{ cm}^{-1}$ に観測された P-O 結合の伸縮振動に由来する 3 本のシグナルの 1 本が $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]^{7-}$ のスペクトルでは消失し、新たに 600 cm^{-1} 付近にブロードなシグナルが観測される以外は、これらのスペクトルの $1200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ 部分は類似していた。それぞれのシグナルは次のように帰属される： 1116 cm^{-1} (C-N 結合)、 $1079, 1062, 1045\text{ cm}^{-1}$ (P-O 結合)、 948 cm^{-1} (W=O 結合)、 874 cm^{-1} (稜共有 W-O(μ)-W 結合)、 790 cm^{-1} (頂点共有 W-O(μ)-W 結合)。 $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]^{7-}$ によるシクロオクテンの酸化反応が終了した後 (50°C 、24 時間)、反応溶媒を留去することによって得られた茶色の油状残留物の IR スペクトルは反応前の $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]^{7-}$ のスペクトルと同様のものを示した。これにより $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ と $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]^{7-}$ のケギン型骨格は触媒反応の進行中、分解することなく保持されているものと推定された。

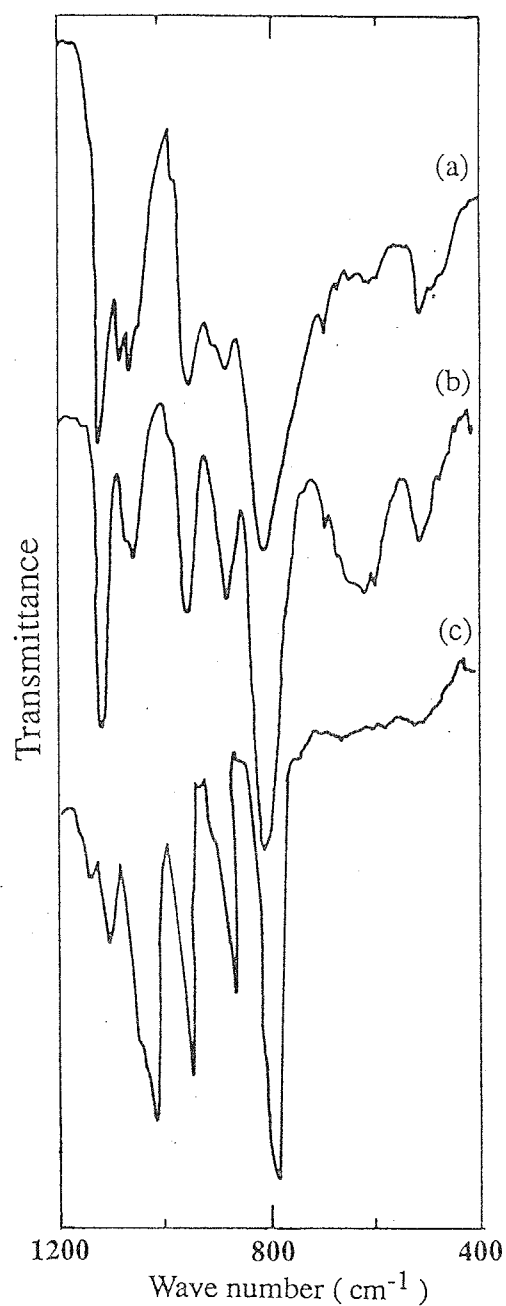


Figure 2-3 IR spectra of 4-ddp salts of $(4\text{-ddp})_{1.5}\text{Na}_{5.5}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ before reaction (a), $(4\text{-ddp})_4[\text{Pr}^i\text{NH}_3]\text{H}_2[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ before reaction (b), and $(4\text{-ddp})_4[\text{Pr}^i\text{NH}_3]\text{H}_2[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ after the cyclooctene oxidation (c) under reaction conditions of 20 μmol catalyst, 6 mmol cyclooctene and 12 mmol 30 % H_2O_2 at 50 $^\circ\text{C}$ for 24 h in 30 ml $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1/1, v/v).

2-2-5 反応機構

以上の結果から $[\text{PTi}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_x]^{(3+2x)-}$ ($x=1, 2$) は触媒活性種の前駆体であり、酸化反応中、 $\text{TiO}_5(\text{O}_2)$ サイトの η^2 型ペルオキシ体はその求電子性によってオレフィンを活性サイトに引きつけていることが示唆された。 $[\text{PTi}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_x]^{(3+2x)-}$ ($x=1, 2$) はさらに過酸化水素と反応することによって、 $\text{TiO}_5(\text{O}_2)$ サイト形成¹³⁾ の場合同様、タングステンのサイトにも η^2 型ペルオキシ体が形成され、 $\text{TiO}_5(\text{O}_2)$ サイトと $\text{WO}_5(\text{O}_2)$ サイトが分子内で協奏的に相互作用することで触媒活性を示すと考えられる。 $[\text{PTi}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{40}]^{(3+2x)-}$ ($x=1, 2$) によるオレフィンエポキシ化反応に関して推測される反応機構 (5 式-8 式) を Figure 2-4 に示す。このように置換された金属のサイトとアニオン骨格を形成しているタングステンサイトが関与する反応機構は $[\text{WZnMn}^{\text{II}}(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}/\text{H}_2\text{O}_2$ 系でも提唱されており⁸⁾、触媒活性を示す部位はマンガンと隣接するタングステンとの 2 つのサイトに形成されるペルオキシ種と考えられている。しかしこの系における触媒と過酸化水素に対する反応次数は一次であった。今回の触媒反応では、過酸化水素に対する反応次数が 2.6 次という高いものであることから触媒骨格内の $-\text{WO}_4(\text{O}_2)-\text{O}-\text{TiO}_4(\text{O}_2)-$ の部位にさらに過酸化水素が関与してオレフィンの酸化反応が進行していると推定される。エポキシ化物形成 (8 式) における酸素原子の移動に関する機構の詳細は明らかにできなかった。

それぞれの素反応の反応速度を考えると第一段階であるチタンサイトの η^2 -ペルオキシ体形成の進行は、それに続くオレフィンの $\text{TiO}_5(\text{O}_2)$ サイトへの引きつけ (6 式) やチタンサイトに隣接するタングステンサイトのペルオキシ体形成 (7 式)、エポキシ化反応 (8 式) に比べてかなり遅い。これは $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]^{7-}$ を触媒とした反応のほうが $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ による反応より速く進行したことや $[\text{PTi}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{40}]^{(3+2x)-}$ ($x=1, 2$) によるオレフィン酸化反応に誘導期間が存在したことから明らかである。

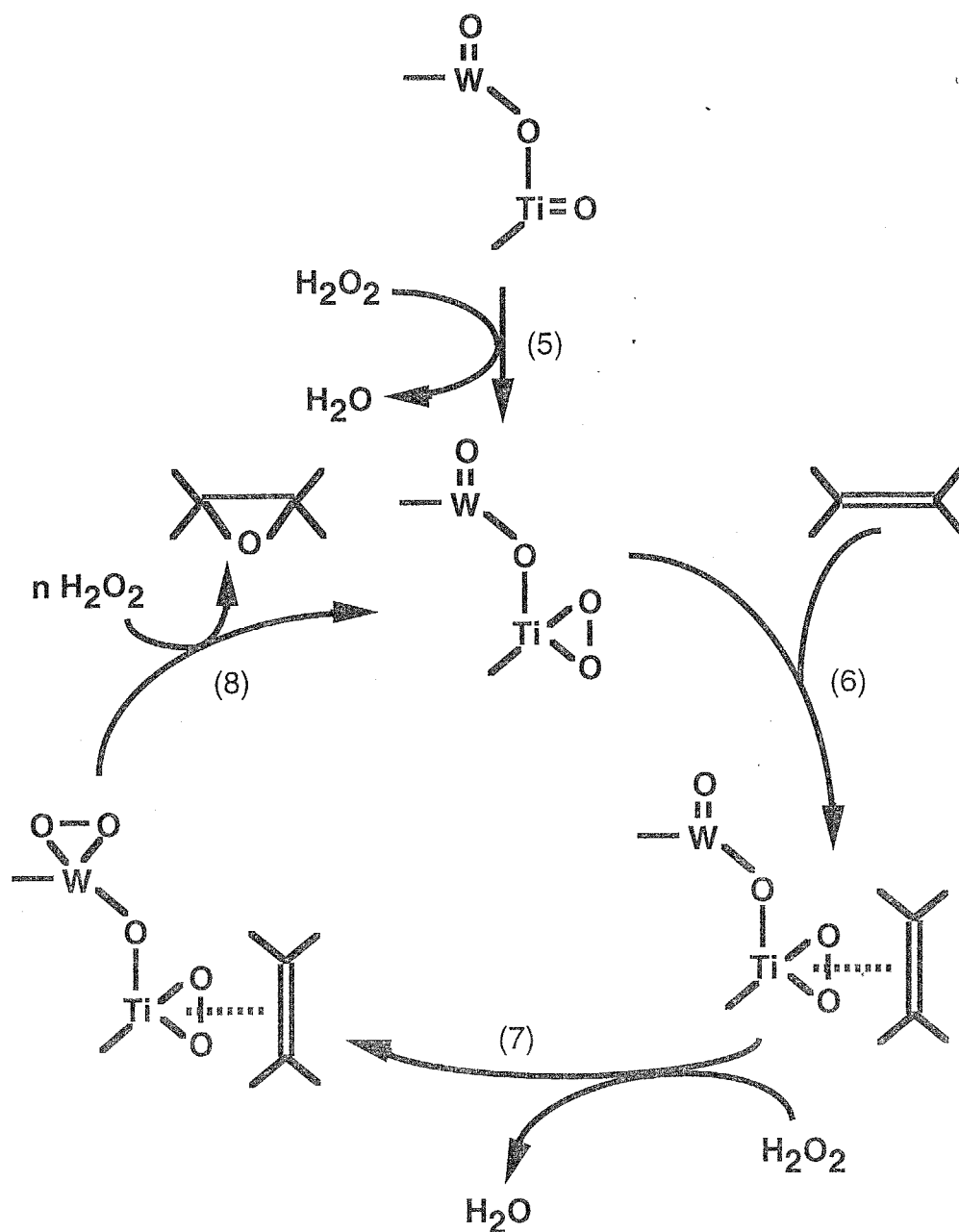


Figure 2-4 Plausible process in the alkene epoxidation by H_2O_2 with both $[\text{PTi}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{40}]^{(3+2x)-}$ and $[\text{PTi}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_x]^{(3+2x)-}$ ($x=1$ and 2) catalysis. In figure, reaction schemes for both TiO_6 and neighboring WO_6 octahedral sites in the anion are represented.

2-3 実験

触媒に用いたヘテロポリ酸の合成

$[\text{NBu}_4]_5[\text{PTiW}_{11}\text{O}_{40}] \cdot \text{H}_2\text{O}^{(27)}$ 、 $[\text{Pr}_2\text{NH}_2]_5[\text{PTiW}_{11}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{(13)}$ 、 $\text{K}_7[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{(28)}$ 、 $[\text{Pr}_2\text{NH}_2]_5[\text{PTiW}_{11}\text{O}_{39}(\text{O}_2)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{(13)}$ 、 $[\text{PrNH}_3]_6\text{H}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}^{(13)}$ の合成は文献に従って行い、生成したヘテロポリ酸の IR スペクトルは文献におけるものと一致した。IR スペクトルは KBr ペレット法で JASCO FT/IR-5000 を用いて測定した。

$[\text{NBu}_4]_5[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ の合成

$\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6 g) を 2 N HCl 水溶液 (100 ml) に溶解したものに $[\text{NBu}_4]\text{Br}$ (3 g) を加えた。白色粉末として沈殿した $[\text{NBu}_4]_5[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ を少量の蒸留水で洗浄した後、乾燥させアセトニトリル中で再結晶させた。(元素分析実測値：C、16.01；H、3.83；N、1.21。理論値 $\text{C}_{48}\text{H}_{108}\text{N}_3\text{O}_{40}\text{PW}_{12}$ ：C、15.99；H、3.02；N、1.17%)

$(4\text{-ddp})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 、 $(4\text{-dea})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ の合成

$\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 g) を 2 N HCl 水溶液 (5 ml) に溶解したものに $(4\text{-ddp}) \cdot \text{SO}_4$ 水溶液 (0.3 g/8 ml H_2O) を滴下し、黄色粉末として沈殿した $(4\text{-ddp})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ を少量の蒸留水で洗浄した後に乾燥させた。(元素分析実測値：C、12.21；H、0.87；N、3.58。理論値 $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_9\text{O}_{40}\text{PW}_{12}$ ：C、12.48；H、0.87；N、3.64%) 同様の $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液に $(4\text{-dea})[\text{BF}_4]$ 水溶液 (0.3 g/8 ml H_2O) を滴下し、黄色粉末として沈殿した $(4\text{-dea})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ を少量の蒸留水で洗浄した後に乾燥させた。(元素分析実測値：C、11.33；H、1.23；N、3.95。理論値 $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{N}_9\text{O}_{40}\text{PW}_{12}$ ：C、10.58；H、1.24；N、3.70%)

$[\text{NBu}_4]_5\text{K}_2[\text{PTi}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の合成

$\text{K}_7[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10 g) を蒸留水 (160 ml) に溶解したものに $[\text{NBu}_4]\text{Br}$

(10 g) を加えた後、2 N HCl 水溶液により pH 5.0 に調整した。白色粉末として沈殿した $[\text{NBu}_4]_5\text{K}_2[\text{PTi}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を少量の蒸留水で洗浄した後、乾燥させエタノール-アセトニトリル混合溶媒 (1/1, v/v) 中で再結晶させた。(元素分析実測値：C、23.32；H、4.44；N、1.74。理論値 $\text{C}_{80}\text{H}_{192}\text{N}_5\text{O}_{46}\text{K}_2\text{PTi}_2\text{W}_{10}$ ：C、24.00；H、4.83；N、1.75 %)

$(4\text{-ddp})_{4.5}\text{Li}_{0.5}[\text{PTiW}_{11}\text{O}_{40}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 、 $(4\text{-dea})_{4.5}\text{Li}_{0.5}[\text{PTiW}_{11}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の合成

文献²⁷⁾に従って調整した $[\text{NBu}_4]\text{Br}$ を加える前の $[\text{PTiW}_{11}\text{O}_{40}]^{5-}$ 水溶液 60 ml に $(4\text{-ddp}) \cdot \text{SO}_4$ 水溶液 (2 g/100 ml H_2O) を滴下し、黄色粉末として沈殿した $(4\text{-ddp})_{4.5}\text{Li}_{0.5}[\text{PTiW}_{11}\text{O}_{40}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ を少量の蒸留水で洗浄した後に乾燥させた。(元素分析実測値：C、16.80；H、1.61；N、4.37。理論値 $\text{C}_{54}\text{H}_{73}\text{N}_{13.5}\text{O}_{54}\text{Li}_{0.5}\text{PTiW}_{11}$ ：C、16.72；H、1.90；N、4.87 %) $(4\text{-dea})_{4.5}\text{Li}_{0.5}[\text{PTiW}_{11}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ は同様の $[\text{PTiW}_{11}\text{O}_{40}]^{5-}$ 水溶液 80 ml に $(4\text{-dea})[\text{BF}_4]$ 水溶液 (1.5 g/150 ml H_2O) を滴下することによって合成した。沈殿した黄色粉末を少量の蒸留水で洗浄し、乾燥させた。(元素分析実測値：C、15.01；H、1.68；N、5.14。理論値 $\text{C}_{45}\text{H}_{71}\text{N}_{13.5}\text{O}_{44}\text{Li}_{0.5}\text{PTiW}_{11}$ ：C、14.97；H、1.98；N、5.24 %)

$(4\text{-ddp})_{1.5}\text{Na}_{5.5}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $(4\text{-dea})_3\text{Na}_4[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の合成

文献²⁸⁾に従って調整した KCl を加える前の $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ 水溶液 150 ml に $(4\text{-ddp}) \cdot \text{SO}_4$ 水溶液 (2.5 g/150 ml H_2O) を滴下し、黄色粉末として沈殿した $(4\text{-ddp})_{1.5}\text{Na}_{5.5}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を少量の蒸留水で洗浄した後に乾燥させた。(元素分析実測値：C、7.47；H、1.40；N、1.82。理論値 $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{N}_{4.5}\text{O}_{54}\text{Na}_{5.5}\text{PTi}_2\text{W}_{10}$ ：C、6.94；H、0.81；N、2.02 %) 同様の $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ 水溶液 50 ml に $(4\text{-dea})[\text{BF}_4]$ 水溶液 (0.5 g/50 ml H_2O) を滴下することによって黄色粉末として沈殿した $(4\text{-dea})_3\text{Na}_4[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を少量の蒸留水で洗浄し、乾燥させた。(元素分析実測値：C、9.94；H、1.75；N、3.48。理論値 $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{N}_9\text{O}_{49}\text{Na}_4\text{PTi}_2\text{W}_{10}$ ：C、10.64；H、1.79；

N, 3.72 %)

(4-ddp)₄[Pr'₂NH₂]₅[PTiW₁₁O₃₉(O₂)]·H₂O の合成

[Pr'₂NH₂]₅[PTiW₁₁O₃₉(O₂)]·4H₂O 水溶液 (1 g/5 ml H₂O) に (4-ddp)·SO₄ 水溶液 (0.4 g/8 ml H₂O) を滴下し、黄色粉末として沈殿した (4-ddp)₄[Pr'₂NH₂]₅[PTiW₁₁O₃₉(O₂)]·H₂O を少量の蒸留水で洗浄した後に乾燥させた。(元素分析実測値: C、17.80; H、1.70; N、5.01。理論値 C₅₄H₅₈N₁₃O₄₂PTiW₁₁: C、17.71; H、1.60; N、4.97 %)

(4-ddp)₄[Pr'NH₃]₆H₂[PTi₂W₁₀O₃₈(O₂)]·H₂O の合成

[Pr'NH₃]₆H₂[PTi₂W₁₀O₃₈(O₂)]·H₂O 水溶液 (1 g/5 ml H₂O) に (4-ddp)·SO₄ 水溶液 (0.7 g/10 ml H₂O) を滴下し、黄色粉末として沈殿した (4-ddp)₄[Pr'NH₃]₆H₂[PTi₂W₁₀O₃₈(O₂)]·H₂O を少量の蒸留水で洗浄した後に乾燥させた。

(元素分析実測値: C、17.58; H、1.60; N、5.26。理論値 C₅₁H₅₄N₁₃O₄₃PTi₂W₁₀: C、17.50; H、1.53; N、5.20 %)

[NBu₄]₆Na₆H₂[Ge₂Ti₆W₁₈O₇₇]·10H₂O、(4-ddp)₆H₈[Ge₂Ti₆W₁₈O₇₇]·4H₂O、(4-dea)₆H₈[Ge₂Ti₆W₁₈O₇₇]·H₂O の合成

文献²⁹⁾に従って調整した KCl を加える前の [Ge₂Ti₆W₁₈O₇₇]¹⁴⁻ 水溶液 50 ml に 5.0 g の [NBu₄]Br を加え、白色粉末として沈殿した [NBu₄]₆Na₆H₂[Ge₂Ti₆W₁₈O₇₇]·10H₂O を少量の蒸留水で洗浄した後に乾燥させた。

(元素分析実測値: C、16.95; H、3.44; N、1.25。理論値 C₉₆H₂₃₈N₆O₈₇Na₆Ge₂Ti₆W₁₈: C、17.09; H、3.55; N、1.25 %) 同様に [Ge₂Ti₆W₁₈O₇₇]¹⁴⁻ 水溶液 50 ml に (4-ddp)·SO₄ 水溶液 (1.0 g/10 ml H₂O) を滴下し、黄色粉末として沈殿した (4-ddp)₆H₈[Ge₂Ti₆W₁₈O₇₇]·4H₂O を少量の蒸留水で洗浄した後に乾燥させた。(元素分析実測値: C、14.04; H、1.24; N、4.10。理論値 C₇₂H₇₆N₁₈O₈₁Ge₂Ti₆W₁₈: C、13.88;

H、1.23；N、4.05 %)(4-dea)₆H₈[Ge₂Ti₆W₁₈O₇₇]・H₂Oは [Ge₂Ti₆W₁₈O₇₇]¹⁴⁻ 水溶液 50 mlに(4-dea)[BF₄] 水溶液 (1.5 g/50 ml H₂O) を滴下することによって合成した。沈殿した黄色粉末を少量の蒸留水で洗浄し、乾燥させた。(元素分析実測値:C、12.31；H、1.57；N、4.31。理論値 C₆₀H₉₄N₁₈O₇₈Ge₂Ti₆W₁₈:C、11.90；H、1.56；N、4.16 %)

過酸化水素によるオレフィン酸化反応

酸化反応はゴム栓をした冷却管に連結した 50 ml 三角フラスコ内で行った。アルケン (4-12 mmol) と触媒 (2-20 μmol) をアセトニトリル-ジクロロメタン混合溶媒 (30 ml、1/1、v/v) に溶解し、30 % 過酸化水素 (4-12 mmol) を加えて反応開始とした。反応中、溶媒はマグネチックスターラーによって攪拌し、反応温度は 50℃一定にした。反応生成物の定性は PEG-20M カラムを備えた GC-MS (Hitachi M80 GC-MS spectrometer) によって行った。反応前後の有機物と酸素の定量は前者を 30 m キャピラリーカラム (TC-WAX) を備えた GC (GL Science GL-353) によって、後者を 1 m のモレキュラーシーブカラムを備えた GC (Hitachi 164 GC) によって行った。

3 章

$[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]^{7-}$ を用いたシクロオクテンの
過酸化水素によるエポキシ化反応

3-1 緒言

2 章でアセトニトリル-ジクロロメタン混合溶媒中で $[\text{PTi}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{40}]^{(3+2x)+}$ 、 $[\text{PTi}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{40-x}(\text{O}_2)_x]^{(3+2x)+}$ ($x=1, 2$) が過酸化水素によるアルケンの酸化反応に対し高い触媒活性を持つことを示した。このような均一系における金属を触媒とする過酸化水素を酸化剤とする反応では、その触媒活性を高めるためにクロロホルムやジクロロメタン、ジクロロエタンのようなハロゲン化溶媒が使われることが多い。しかしハロゲン化溶媒の使用は環境的見地から好ましいものではなく、ハロゲン化溶媒を使わない触媒系の開発が望まれている。 $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}]^{7-}$ のジアゾニウム塩はアセトニトリル溶媒中でも高い触媒活性を示し、反応初期に生成したチタンサイトでの η^2 型ペルオキシ体を配位子を含む $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]^{7-}$ が触媒活性種の前駆体となることを明らかにしたことを基礎に³⁰⁾、本章では反応溶媒にアセトニトリルを、触媒として最も高い活性を示した $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]^{7-}$ を用いて過酸化水素によるシクロオクテンの酸化反応を行い、この酸化反応の反応機構を速度論を用いて検討した。 $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]^{7-}$ は高い溶解度を得るため、 $[\text{NBu}_4]$ 塩として用いた。反応機構は UV スペクトル、 ^{31}P NMR スペクトル、サイクリックボルタンメトリーの測定結果に基づいて $\text{TiO}_5(\text{O}_2)$ サイトへのアルケンの配位も検討した。

3-2 結果と考察

3-2-1 直鎖型アルケンの反応性の比較

過酸化水素による直鎖型アルケンの酸化反応に対する $[\text{NBu}_4]_4[\text{Pr}(\text{NH}_3)_2\text{H}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ の触媒活性をアセトニトリル溶媒を用いて検討した。結果を Table 3-1 に示す。いずれのアルケンも主生成物はエポキシ化物であり、副生成物としてエポキシ化物が開環反応したジオールやエポキシ化物がさらに酸化されて生成したカルボン酸が確認された。同じ炭素数で比較した場合、反応性はシクロオクテン > 2-オクテン > 1-オクテンの順で高かった。この序列はアルケンの電子供与性のそれと一致しており、アセトニトリル-ジクロロメタン混合

溶媒における $(4\text{-ddp})\text{-}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ 、 $(4\text{-ddp})\text{-}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]^{7-}$ の触媒活性の場合にも同様の傾向が認められた。しかし炭素数の異なる末端位オレフィン類の反応性は $1\text{-オクテン} > 1\text{-デセン} > 1\text{-ドデセン}$ の順で高く、この序列でエポキシ化物の選択率は低下した。末端アルケンに対するこの反応性の序列は、 $(4\text{-ddp})\text{-}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]^{7-}$ / アセトニトリル-ジクロロメタン混合溶媒系におけるものとは逆であった。アルケンが長鎖になるに従って反応性が減少したことから、立体障害の影響が考えられ $[\text{NBu}_4]\text{-}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]^{7-}$ / アセトニトリル系では $(4\text{-ddp})\text{-}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]^{7-}$ 系に比べ、アルケンが $\text{TiO}_5(\text{O}_2)$ サイトのより近傍に配位して酸化反応が進行していると推測された。

Table 3-1 Epoxidation of various alkene catalyzed by $[\text{NBu}_4][\text{Pr}^i\text{NH}_3]_2\text{H}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Alkene	Conversion (%)	Product selectivity ^a (%)	
1-octene	56.7	1-octene oxide	25.0
		<i>n</i> -heptanoic acid	13.2
2-decene	45.0	1-decene oxide	66.7
1-dodecene	41.7	1-dodecene oxide	92.8
2-octene	95.8	2,3-epoxyoctane	38.2
		2,3-octanediol	26.1
cyclooctene	99.3	cyclooctene oxide	95.6

20 μmol $[\text{NBu}_4][\text{Pr}^i\text{NH}_3]_2\text{H}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 6 mmol alkene and 28 mmol 60 % H_2O_2 were mixed in 30 ml solvents of CH_3CN at 69 $^\circ\text{C}$ for 24 h.

^a Percentage of given product of total product.

3-2-2 過酸化水素分解反応

(4-ddp)-[PTi₂W₁₀O₄₀]⁷⁻ を触媒とする過酸化水素によるシクロオクテンの酸化反応では酸素の発生が確認されたことから、アルケンの酸化反応の副反応として過酸化水素の不均化反応が進行していることは明らかである。[NBu₄]-[PTi₂W₁₀O₃₈(O₂)₂]⁷⁻ / アセトニトリル系を用いた過酸化水素によるシクロオクテン酸化反応において系中の有機物と酸素の発生量を定量した。シクロオクテンの初期濃度をパラメーターとして [NBu₄]-[PTi₂W₁₀O₃₈(O₂)₂]⁷⁻ による触媒作用をエポキシ化物の生成と酸素発生量の経時変化を検討したところ、Figure 3-1 に示したように基質の初期濃度を増加させるにつれてエポキシ化物の生成速度と最終生成量は増加する一方、酸素の発生速度と最終発生量は減少した。これよりアルケンの酸化反応は過酸化水素の分解反応と競争的に進行することが明らかになった。触媒濃度と過酸化水素の初期濃度をパラメーターとしてエポキシ化物の生成量と酸素発生量を求めた。比較として基質の存在しない、[NBu₄]₄[Pr(NH₃)₂H][PTi₂W₁₀O₃₈(O₂)₂]・2H₂O による過酸化水素の分解反応だけが進行する系においても同様に触媒濃度と過酸化水素の初期濃度を変化させ、酸素の発生量を定量した。結果を Table 3-2 に示す。基質の存在下ではいずれの場合も主生成物はエポキシ化物だったが、基質の初濃度が高い系ではその選択率は減少していた。これは基質の初濃度の高い系では生成したエポキシ化物の開環反応が進行し、ジオールが形成することによると推測される。アルケンの酸化反応と競争的に進行する過酸化水素の不均化反応は基質の存在しない系におけるものと比べて酸素発生速度、最終発生量が減少しており、優先的にアルケンの酸化反応が進行していることが判明した。また反応終了後、過酸化水素の残量を酸化還元滴定によって定量し、アルケンの酸化反応と過酸化水素の不均化反応以外に過酸化水素の関与する反応は進行していないことを確認した。

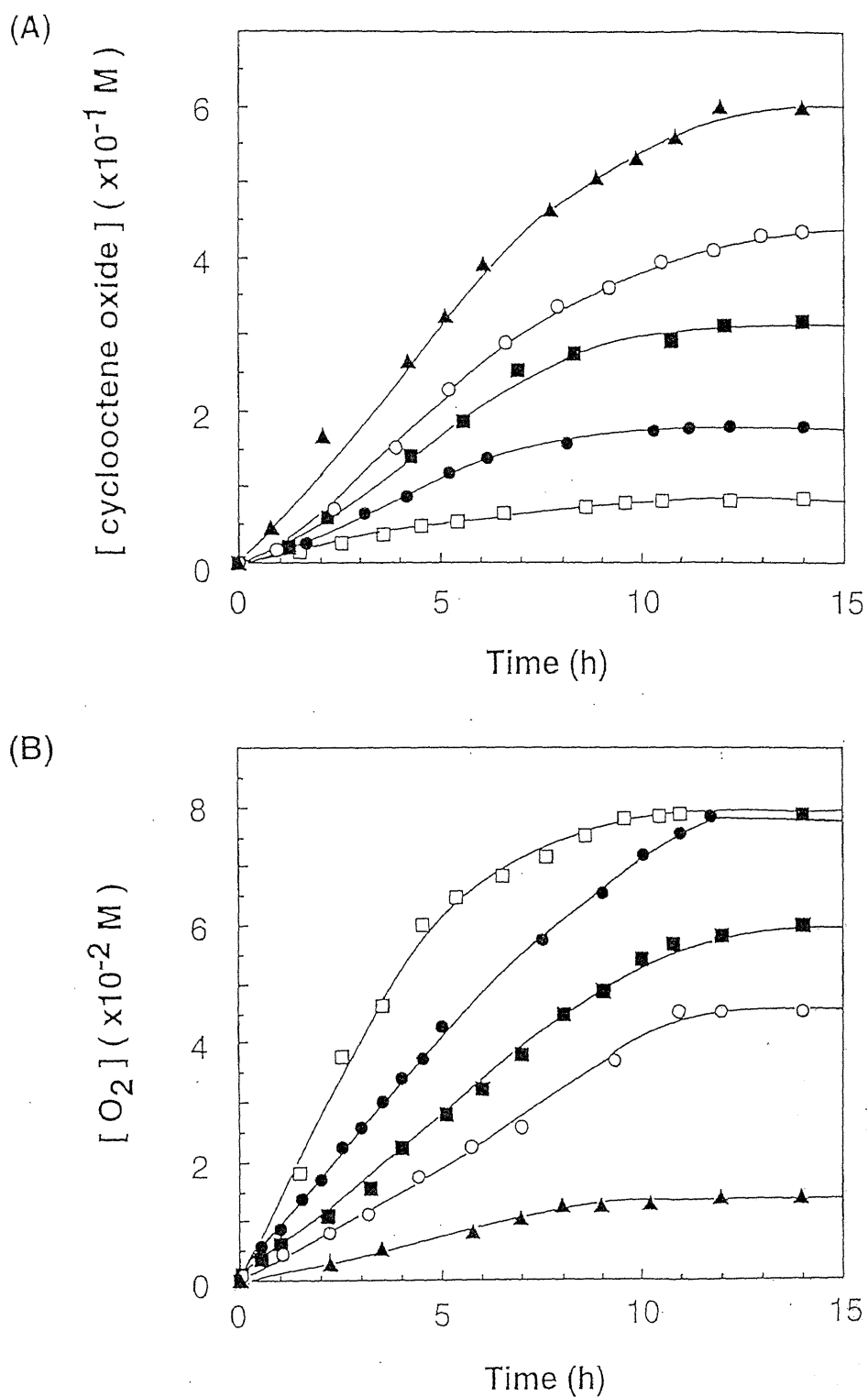
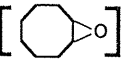


Figure 3-1 Timeprofile of cyclooctene epoxidation (A) and H_2O_2 disappearance (B). Reaction conditions are 0.67 mM catalyst and 0.93 M 60 % H_2O_2 at 69 °C in 30 ml CH_3CN . Initial concentration of cyclooctene are 0.1 M($\square$), 0.2 M($\bullet$), 0.4 M($\blacksquare$), 0.6 M($\circ$), 1.0 M($\blacktriangle$).

Table 3-2

Product amounts and remaining H₂O₂ amounts with a variety of initial concentrations of [Bu₄N]₄[PrⁱNH₃]₂H[PTi₂W₁₀O₃₈(O₂)₂]•2H₂O (0.07-2.0 mM), cyclooctene (0-1.0 M) and H₂O₂ (0.27-0.93 M) for the 24 h-reaction at 69 °C.

before reaction			after reaction			
[catalyst] (mM)	 (x10 ⁻¹ M)	[H ₂ O ₂] (x10 ⁻¹ M)	-  (x10 ⁻¹ M)	 (x10 ⁻¹ M)	[O ₂] (x10 ⁻² M)	[H ₂ O ₂] (x10 ⁻¹ M)
0.67	2.0	9.33	1.99	1.89	7.83	5.67
		8.0	1.96	1.66	7.90	3.99
		6.67	1.93	1.71	7.83	3.28
		5.33	1.70	1.33	5.37	2.58
		4.0	1.51	1.26	2.90	
		2.67	0.98	0.92	2.10	
0.67	10.0	9.33	8.28	6.27	1.37	1.35
	6.0		5.77	5.01	4.50	
	5.0		4.76	4.17	7.23	
	4.0		3.91	3.55	6.57	3.40
	3.0		2.92	2.60	8.63	
	1.0		0.99	0.82	7.87	6.07
2.0	2.0	9.33	1.86 ^a	1.73 ^a	7.30 ^a	
1.33			1.98 ^b	1.77 ^b	7.60 ^b	
0.33			1.93	1.76	7.30	
0.07			1.85	1.83	6.43	
0.67	0	9.33			11.2	
		8.0			8.20	
		6.67			9.77	
		5.33			8.73	
		2.67			3.87	
2.0	0	9.33			8.63 ^c	
1.33					8.53 ^d	
0.33					8.23	
0.67					7.33	

^a for 9-h reaction, ^b for 12-h reaction, ^c for 2-h reaction, ^d for 3-h reaction.

3-2-3 $[\text{NBu}_4]\text{-}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]^{7-}$ / アセトニトリル系における触媒の安定性

$[\text{NBu}_4]\text{-}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]^{7-}$ / アセトニトリル系でシクロオクテン酸化反応や基質の存在しない系における過酸化水素の分解反応のいずれについても、触媒が完全に溶解した状態から反応させた。反応終了後、わずかに黄色粉末の沈殿が生成した。これらの IR スペクトルを Figure 3-2 に示す。これらのスペクトルの 600-1200 cm^{-1} のシグナルは触媒反応前の $[\text{NBu}_4]_4[\text{Pr}^+\text{NH}_3]_2\text{H}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と類似していたことから $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]^{7-}$ はこれらの反応系においてもその骨格を保持したままシクロオクテンの酸化反応や過酸化水素の分解反応に触媒作用を示すことが確認された。反応後の触媒の IR スペクトルでは有機カチオン部分にあたる 1300-1700 cm^{-1} のスペクトルが反応前の触媒におけるものと異なっているおり、触媒反応中に一部の触媒の対カチオンの組成が変化し、触媒の反応溶液に対する溶解度が落ちたために析出したと推定される。実際、反応後の黄色粉末として沈殿した触媒はアセトニトリルには不溶であったが、水には溶解した。反応後の触媒の ^{31}P NMR スペクトルを重水中で測定したところ、-11.3 ppm に主なシグナルが観測された (Figure 3-3)。これは $[\text{Pr}^+\text{NH}_3]_6\text{H}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$ によるスペクトルと一致し、 ^{31}P NMR スペクトルからも触媒骨格の安定性が確認された。

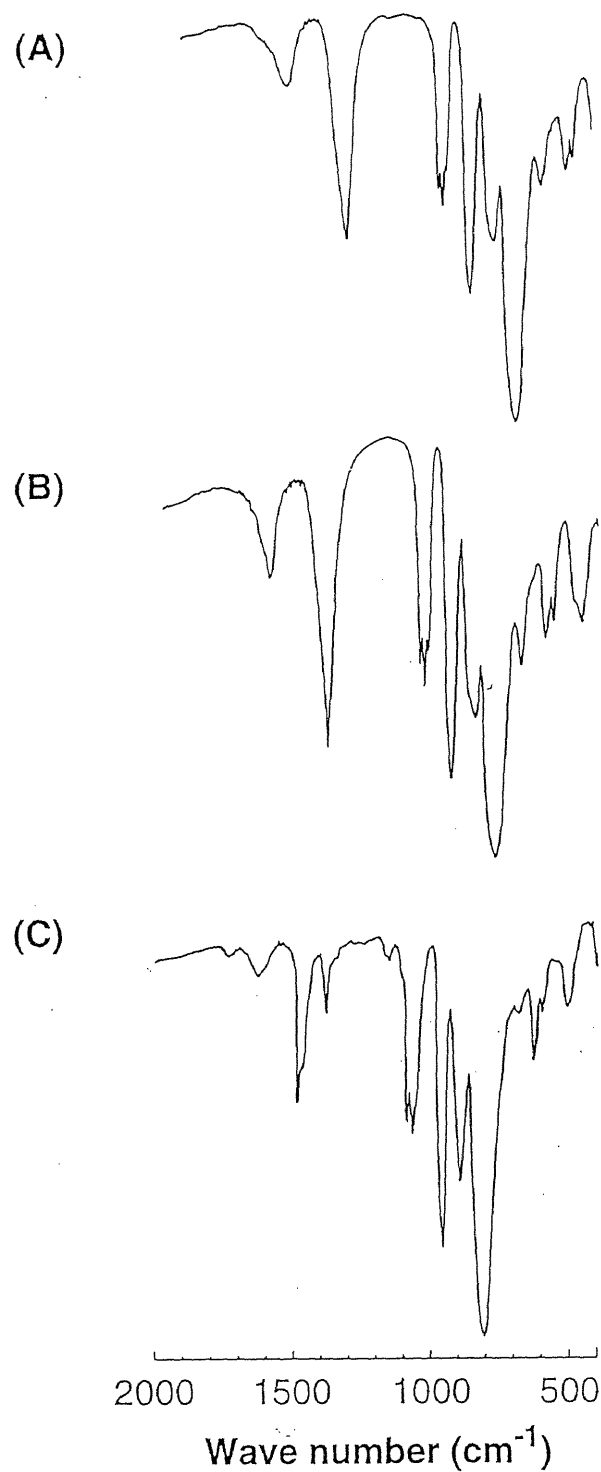


Figure 3-2 IR spectra of $[\text{NBu}_4]_4[\text{PrNH}_3]_2\text{H}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ after cyclooctene oxidation (A) and H_2O_2 dismutation in absence of cyclooctene (B), and before reaction (C).

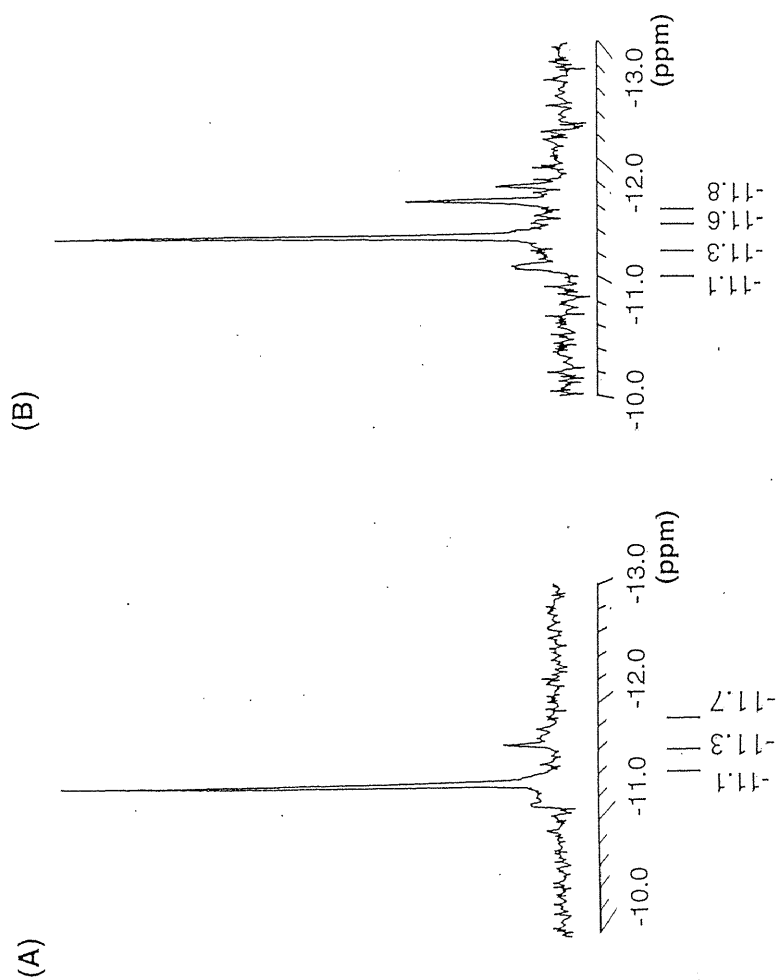
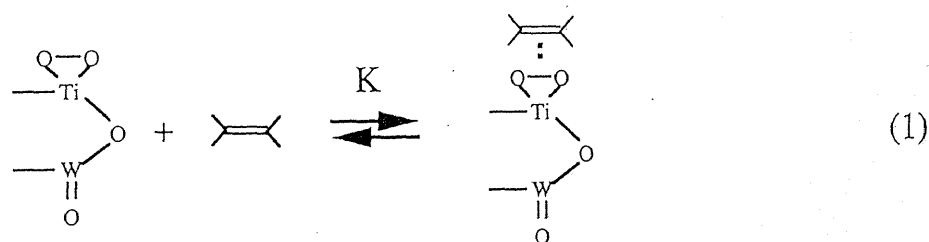


Figure 3-3 ^{31}P NMR spectra of yellow powder precipitated after cyclooctene oxidation (A) and $[\text{Pr}^{\text{f}}\text{NH}_3]_6\text{H}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ before reaction (B) in D_2O .

3-2-4 $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]^{7-}$ とシクロオクテンの相互作用

2章で述べたように (4-ddp)- $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]^{7-}$ / アセトニトリル-ジクロロメタン混合溶媒系でのアルケンの酸化反応に誘導期があることは、反応の第一段階でアルケンが $\text{TiO}_5(\text{O}_2)$ サイトへ配位することを示唆している。 $[\text{NBu}_4]-[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]^{7-}$ の UV スペクトルをアセトニトリル中で測定したところ、Figure 3-4 に示したように 262 nm ($\epsilon=5.03 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) に $\text{O} \rightarrow \text{W}$ の LMCT 帯に帰属される吸収と 398 nm ($\epsilon=3.88 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) に $\eta^2\text{-O}_2 \rightarrow \text{Ti}$ の LMCT 帯に帰属される吸収が観測された。 $[\text{NBu}_4]-[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]^{7-}$ のアセトニトリル溶液にシクロオクテンを共存させたところ、新たな吸収は観測されなかったが 262 nm と 398 nm のいずれの吸光度も減少した。一方、 $[\text{NBu}_4]_4\text{K}_2\text{H}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ のアセトニトリル中の UV スペクトルで観測された 262 nm ($\epsilon=4.50 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) の吸収はシクロオクテンを加えた場合でも減少しなかった。これよりシクロオクテンの共存下で $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]^{7-}$ の UV スペクトルについて 262 nm と 398 nm の吸光度の減少はシクロオクテンが配位した $\text{TiO}_5(\text{O}_2)$ サイトとこれに隣接する WO_6 サイトに生じるひずみが影響によるものと考え、1式のような平衡が存在するとして Ketelaar 法によりシクロオクテンを共存させた $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]^{7-}$ のアセトニトリル溶液の吸光度の逆数とそのシクロオクテン濃度の逆数の関係から平衡定数 K を求めた³¹⁾ ($K=4.04 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ 、 $\epsilon_{398}=3.36 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)。



またアセトニトリルに溶解した $[\text{NBu}_4]-[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]^{7-}$ の ^{31}P NMR スペクトル (Figure 3-5) は -10.7 ppm に $\nu_{1/2}=36.0 \text{ Hz}$ であるブロードなシグナルを示し、触媒の 5 倍量のシクロオクテンが共存する系ではさらに線幅の広がった $\nu_{1/2}=57.0 \text{ Hz}$ のシグナルが観測された。 $[\text{NBu}_4]_4\text{K}_2\text{H}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ のアセトニトリル溶

液のスペクトルでは -11.4 ppm に $\nu_{1/2}=6.7$ Hz のシグナルが示され、このシグナルはシクロオクテンを共存させても変化しなかった。シクロオクテンを加えた $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]^{7-}$ のアセトニトリル溶液で観測されたシグナルのブロード化は $\text{TiO}_5(\text{O}_2)$ サイトでのシクロオクテンの配位によるアニオン骨格のひずみによると推定される

このようなアニオン骨格のひずみは $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]^{7-}$ の酸化還元挙動にも影響を与えるものと推測された。Figure 3-6 に $[\text{NBu}_4]_4[\text{Pr}^{\text{IV}}\text{NH}_3]_2\text{H}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、シクロオクテンが共存した $[\text{NBu}_4]_4[\text{Pr}^{\text{IV}}\text{NH}_3]_2\text{H}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{NBu}_4]_4\text{K}_2\text{H}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ それぞれのアセトニトリル溶液のサイクリックボルタモグラムを示す。 $[\text{NBu}_4]_4[\text{Pr}^{\text{IV}}\text{NH}_3]_2\text{H}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ では $\text{W}^{\text{VI}}/\text{W}^{\text{V}}$ 、 $\text{Ti}^{\text{IV}}/\text{Ti}^{\text{III}}$ に帰属される 2 組の擬可逆的なピークが観測され、還元電位は -1.28 、 -1.70 V、酸化電位は -1.16 、 -1.44 V に示された。しかしこれらのピークはシクロオクテンを共存させることによってほぼ 0.1 V 正電位方向に変化し、還元電位が -1.16 、 -1.54 V に、酸化電位が -0.98 、 -1.36 V に観測された。また $[\text{NBu}_4]_4[\text{Pr}^{\text{IV}}\text{NH}_3]_2\text{H}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のサイクリックボルタモグラムには $+0.3$ V 付近に 1 組の可逆なピークが観測された。このピークは $[\text{NBu}_4]_4\text{K}_2\text{H}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ には観測されなかったことから $\text{TiO}_5(\text{O}_2)_2$ サイトの酸化還元によるピークであると考えられる。しかしシクロオクテンが共存した $[\text{NBu}_4]_4[\text{Pr}^{\text{IV}}\text{NH}_3]_2\text{H}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のボルタモグラムではこれに相当する電位として非可逆な酸化によるピークのみが観測された。

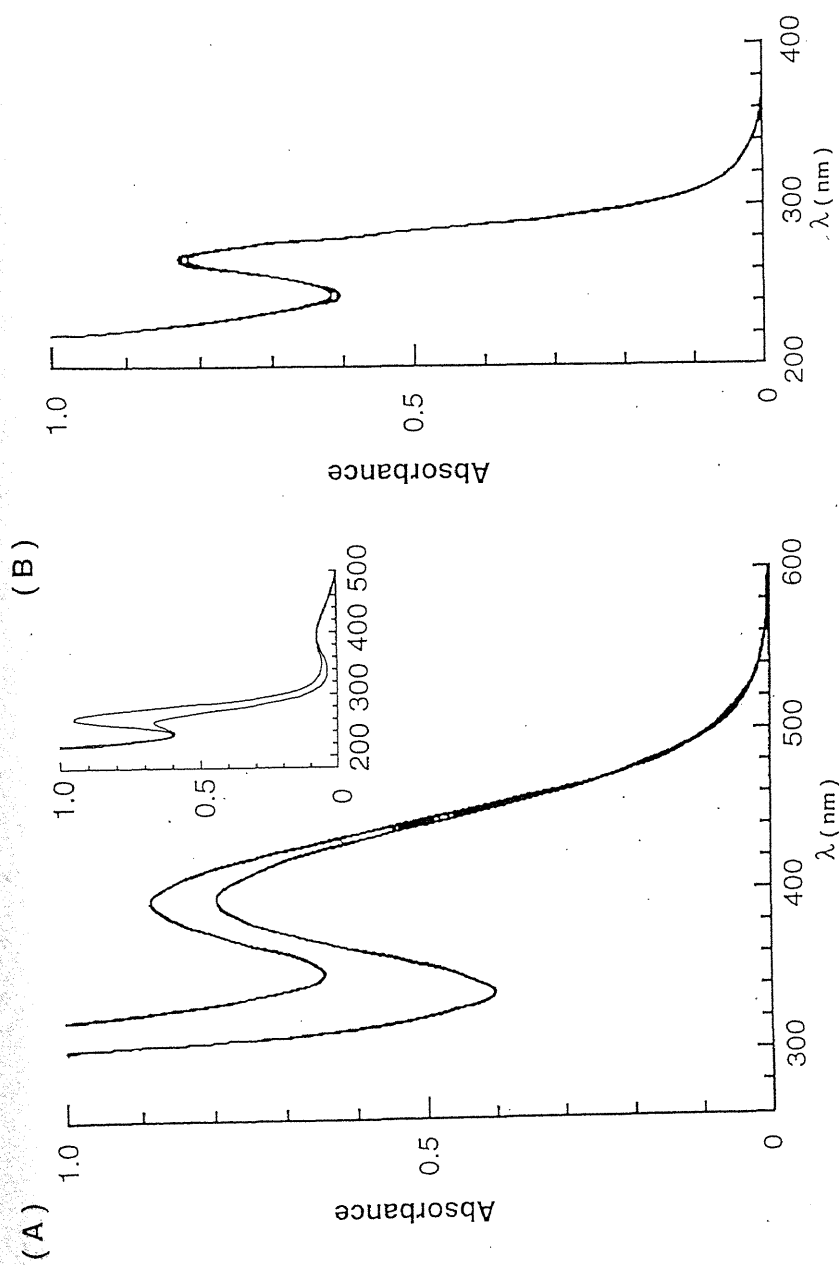


Figure 3-4 UV-visible spectra of 0.2 mM $[\text{NBu}_4]_4[\text{Pr}'\text{NH}_3]_2\text{H}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A) in CH_3CN before (top) and after (bottom) addition of 10mM cyclooctene ; insert : spectral changes at 200-350 nm for 0.02 mM $[\text{NBu}_4]_4[\text{Pr}'\text{NH}_3]_2\text{H}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ before (top) and after (bottom) addition of 1 mM cyclooctene. UV spectrum of 0.02 mM $[\text{NBu}_4]_4\text{K}_2\text{H}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (B) in CH_3CN was hardly changed by the addition of cyclooctene. Optical pathlength is 10 mm.

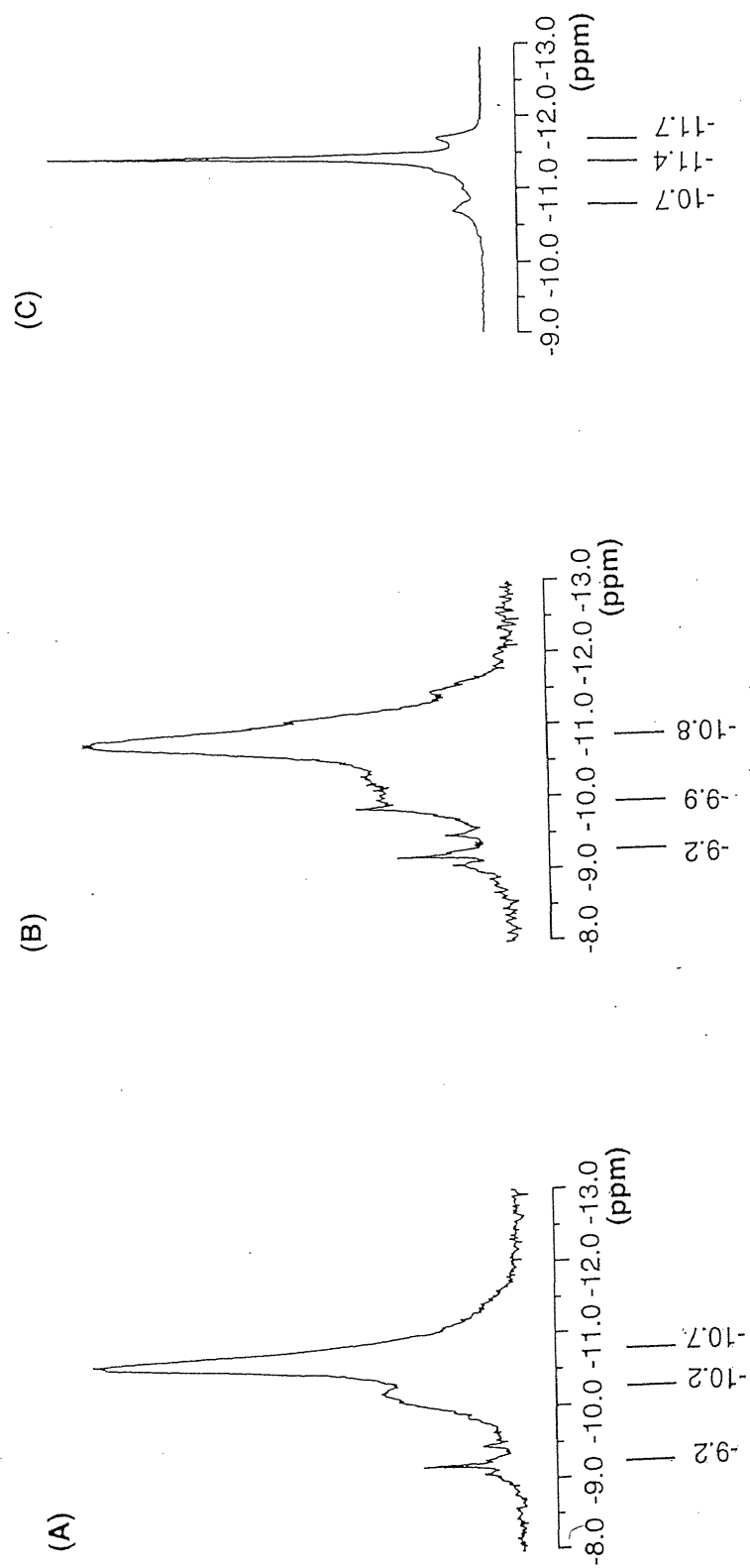


Figure 3-5 ${}^{31}\text{P}$ NMR spectra of $30\text{ mM } [\text{NBu}_4]_4[\text{Pr}^i\text{NH}_3]_2\text{H}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A), the coexistence of 0.15 M cyclooctene (B) and $80\text{ mM } [\text{NBu}_4]_4\text{K}_2\text{H}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (B) in CH_3CN .

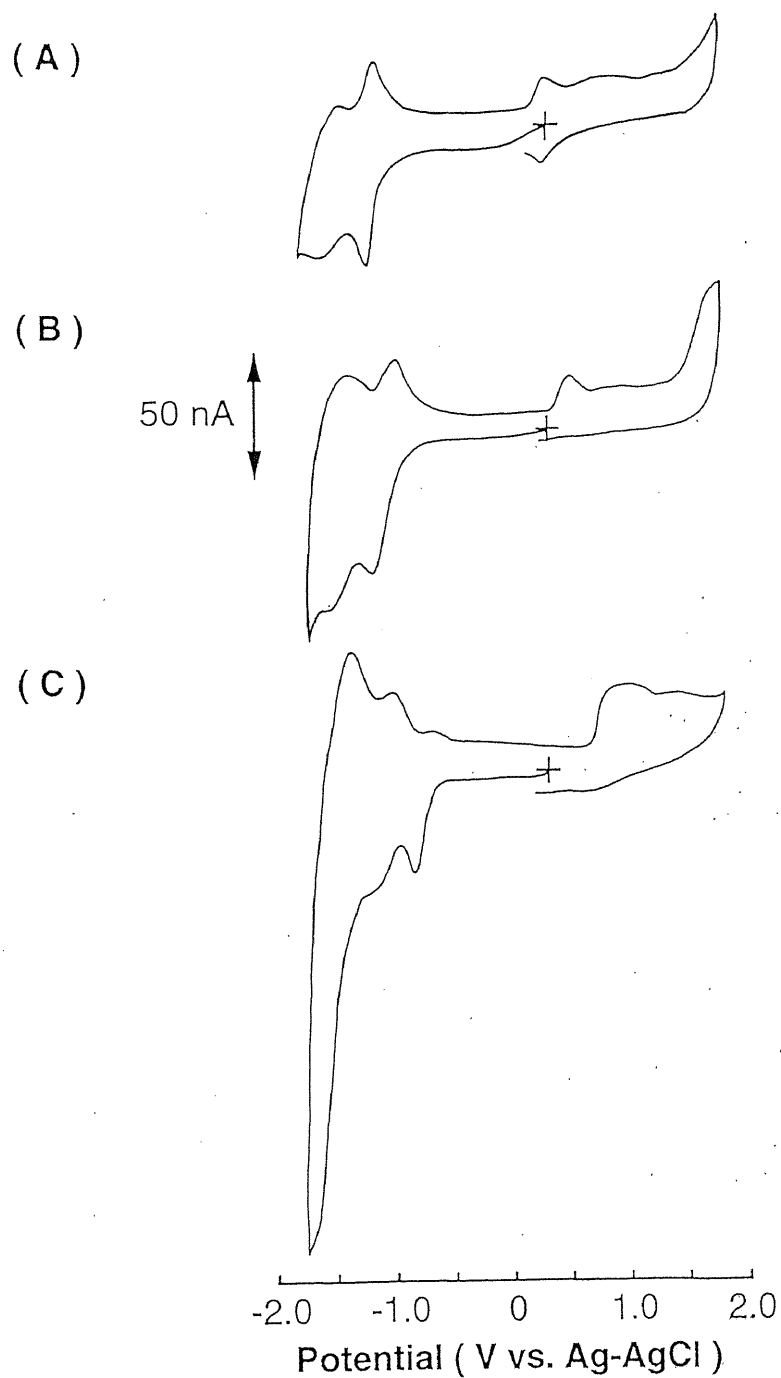


Figure 3-6 Cyclic voltammograms of 1.0 mM $[\text{NBu}_4]_4[\text{Pr}'\text{NH}_3]_2\text{H}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A), 1.0 mM $[\text{NBu}_4]_4[\text{Pr}'\text{NH}_3]_2\text{H}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and 5 mM cyclooctene (B) and 1.0 mM $[\text{NBu}_4]_4\text{K}_2\text{H}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C) in CH_3CN (0.1 M LiClO_4).

3-2-5 速度論と反応機構

$[\text{NBu}_4]_4[\text{PrNH}_3]_2\text{H}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を触媒とする過酸化水素によるシクロオクテンのエポキシ化反応の速度論を酸化反応と競争的に進行する過酸化水素の分解反応の速度論と合わせて検討した。エポキシ化反応の反応速度はエポキシ化物の初期生成速度から求め、過酸化水素の分解反応の反応速度は初期の酸素発生速度から求めた。これらの速度の触媒濃度、シクロオクテン初濃度、過酸化水素初濃度に対する依存性からそれぞれの反応次数を求めた。また基質の存在しない系における過酸化水素の分解反応の速度論に関しても同様に行った。それぞれの結果を Figure 3-7、Figure 3-8、Figure 3-9 に示す。エポキシ化反応において触媒濃度、シクロオクテン初濃度、過酸化水素初濃度に対する反応次数はそれぞれ、 0.9 ± 0.1 、 0.9 ± 0.2 、 2.3 ± 0.1 を示した。これらの値は 2 章で示したように $[\text{PT}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{40}]^{(3+2x)-}$ 、 $[\text{PT}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{40-x}(\text{O}_2)_x]^{(3+2x)-}$ ($x=1, 2$) の 4-ddp 塩を触媒としたアセトニトリル-ジクロロメタン混合溶媒中でのアルケン酸化反応におけるものと比べて、過酸化水素に対する反応次数 (2.6 ± 0.1) は減少したものの、触媒やアルケンに対する次数は等しかった。過酸化水素の分解反応における触媒濃度、シクロオクテン初濃度、過酸化水素初濃度に対する反応次数はそれぞれ、 0.8 ± 0.1 、 $-(0.9 \pm 0.1)$ 、 1.5 ± 0.1 を示した。またこのように過酸化水素初濃度に対する反応次数が 2 次以上と高いものはこれまでポリ酸を触媒とする系では報告されておらず、 $[\text{PT}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{40}]^{(3+2x)-}$ 、 $[\text{PT}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{40-x}(\text{O}_2)_x]^{(3+2x)-}$ ($x=1, 2$) の特徴となっている。一方で基質の存在しない系では触媒濃度、過酸化水素初濃度に対する反応次数は 0.94 ± 0.04 、 1.1 ± 0.1 を示した。それぞれの反応速度式を 2 式-4 式で示した。

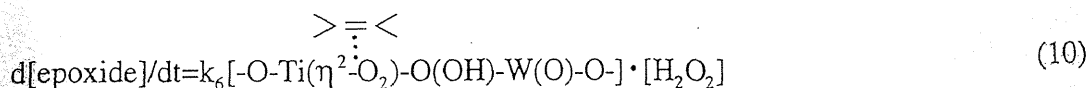
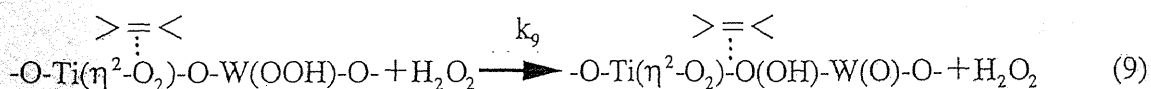
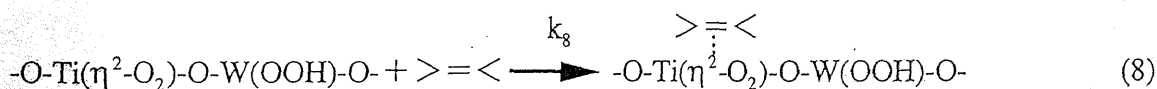
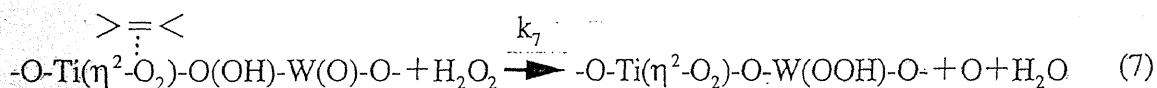
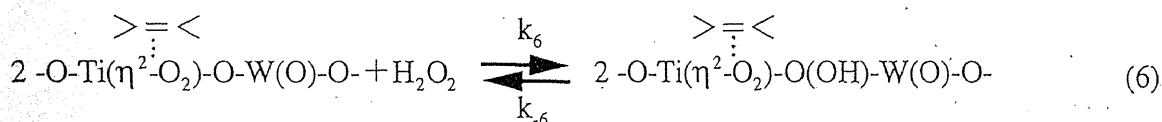
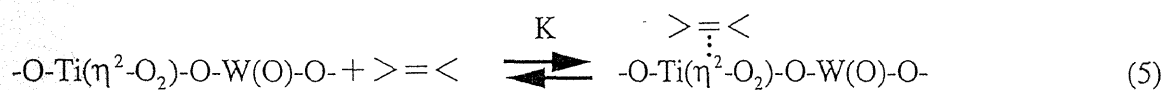
$$d[\text{epoxide}]/dt = k_e [\text{catalyst}]^{0.9} \cdot [\text{cyclooctene}]^{0.9} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^{2.3} \quad (2)$$

$$d[\text{O}_2]/dt = k_d [\text{catalyst}]^{0.8} \cdot [\text{cyclooctene}]^{0.9} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^{1.5} \quad (3)$$

$$d[\text{O}_2]/dt = k_d' [\text{catalyst}]^{0.94} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^{1.1} \quad (\text{シクロオクテン非存在下}) \quad (4)$$

k: 反応速度定数

$[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]^{7-}$ を触媒とするアルケンのエポキシ化反応では第一段階でアルケンが $\text{TiO}_5(\text{O}_2)$ サイトへの配位すること。またエポキシ化反応は過酸化水素濃度に対して高次の反応次数を示したことから、複数個の過酸化水素が関与して触媒活性種が生成し、エポキシ化反応が進行するものと考えられる。ところでアルケンの $\text{TiO}_5(\text{O}_2)$ サイトへの配位は触媒の酸化還元電位を約 0.1 V 正電位側に変化させることから触媒活性種としてのペルオキシ体はアルケンが配位していない触媒に形成されるものとは異なっていると推定される。これらの事実等から $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]^{7-}$ を触媒とするアルケンのエポキシ化反応の反応機構としてアルケンが存在しない系で形成されるペルオキシ体とは異なる 2 種類のハイドロペルオキシ体の介在を考えた。



定常状態近似法により

$$\begin{aligned} \alpha k_6 [-\text{O}-\text{Ti}(\eta^2-\text{O}_2)-\text{O}(\text{OH})-\text{W}(\text{O})-\text{O}-] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] &= k_5 [-\text{O}-\text{Ti}(\eta^2-\text{O}_2)-\text{O}(\text{OH})-\text{W}(\text{O})-\text{O}-]^2 \\ [-\text{O}-\text{Ti}(\eta^2-\text{O}_2)-\text{O}(\text{OH})-\text{W}(\text{O})-\text{O}-] &= \alpha k_6 / k_5 [\text{H}_2\text{O}_2] \end{aligned} \quad (11)$$

11 式を 10 式に代入

$$d[\text{epoxide}]/dt = (\alpha k_6^2/k_5)[\text{H}_2\text{O}_2]^2 \quad (12)$$

-O-Ti(η^2 -O₂)-O(OH)-W(O)-O- と -O-Ti(η^2 -O₂)-O-W(OOH)-O- はそれぞれ架橋酸素位とタングステンサイトの末端酸素位に形成したハイドロペルオキシ体を表す。これらは速度論の検討のために仮定された中間体であり、構造に関する詳細は明らかではない。α は 7 式で生成した

$$\begin{array}{c} > < \\ \vdots \end{array}$$

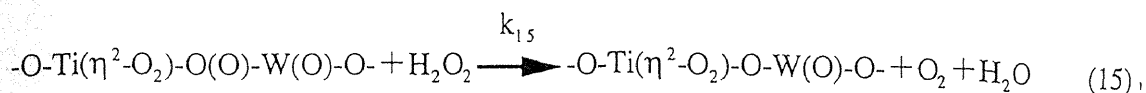
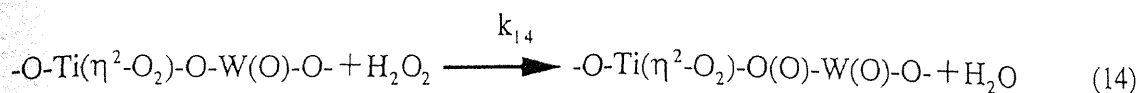
-O-Ti(η^2 -O₂)-O-W(OOH)-O- から -O-Ti(η^2 -O₂)-O(OH)-W(O)-O- が形成される (8 式-9 式) 割合を表す。8 式に示されたように α は触媒濃度とシクロオクテン濃度に比例していると推定されることから、12 式は次の 13 式としても表される。

$$d[\text{epoxide}]/dt = (\alpha' k_6^2/k_5)[\text{catalyst}] \cdot [\text{cyclooctene}] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^2 \quad (13)$$

α' : 定数

13 式の速度式は実験的に得られた 2 式に近似できる。2 式では過酸化水素濃度に対する依存性が 2 次より大きなものを示したが (2.3 次)、これは 9 式に示したような触媒内でのハイドロペルオキシ体の変換に過酸化水素が関与することによるものと推測される。

エポキシ化反応と競争的に過酸化水素の分解反応が進行した。アルケンの存在する系では過酸化水素とアルケンが競争的に触媒を攻撃していると考え、アルケンが先に触媒に近付き、TiO₅(O₂)サイトに配位すると前述したようにアルケンが存在しない系で形成されペルオキシ体とは異なるハイドロペルオキシ体が形成されてエポキシ化反応が進行し、過酸化水素が先に触媒を攻撃するとペルオキシ体が形成され過酸化水素の分解反応が進行すると考える。基質の存在しない系において [PTi₂W₁₀O₃₈(O₂)₂]⁷⁻ を触媒とした過酸化水素の分解反応は 4 式の速度式から 14 式-15 式の反応経路で進行すると考えられた。



$$d[O_2]/dt = k_{14}[-O-Ti(\eta^2-O_2)-O(O)-W(O)-O-] \cdot [H_2O_2] \quad (16)$$

定常状態近似法により

$$k_{13}[-O-Ti(\eta^2-O_2)-O-W(O)-O-] \cdot [H_2O_2] = k_{14}[-O-Ti(\eta^2-O_2)-O(O)-W(O)-O-] \cdot [H_2O_2] \quad (17)$$

17 式を 16 式に代入

$$d[O_2]/dt = k_{13}[-O-Ti(\eta^2-O_2)-O-W(O)-O-] \cdot [H_2O_2] \quad (18)$$

反応中、生成するペルオキシ体は隣接するタングステンサイトの末端位酸素に η^2 型で形成されるか、架橋酸素位に $\eta^2 : \eta^1$ 型で形成されるかのいずれかと推測されるが、いずれの構造がより形成され易いのかは不明である。

15 式、16 式で示された過酸化水素の分解反応がシクロオクテンの存在に関わらず同様に進行すると仮定すると、エポキシ化反応と競争的に進行する分解反応の速度式も 18 式で示される。

5 式より

$$[-O-Ti(\eta^2-O_2)-O-W(O)-O-] = \frac{> \equiv <}{K} [-O-Ti(\eta^2-O_2)-O-W(O)-O-] \cdot [cyclooctene]^{-1} \quad (19)$$

であり、19 式を 18 式に代入

$$d[O_2]/dt = (k_{13}/K) \frac{> \equiv <}{[cyclooctene]} [-O-Ti(\eta^2-O_2)-O-W(O)-O-] \cdot [H_2O_2] \quad (20)$$

20 式は実験的に得られた 3 式と触媒とシクロオクテンの依存性に関して一致する。しかし過酸化水素に対する依存性は実験的に得られた場合より低く、この点については未だ明らかではない。

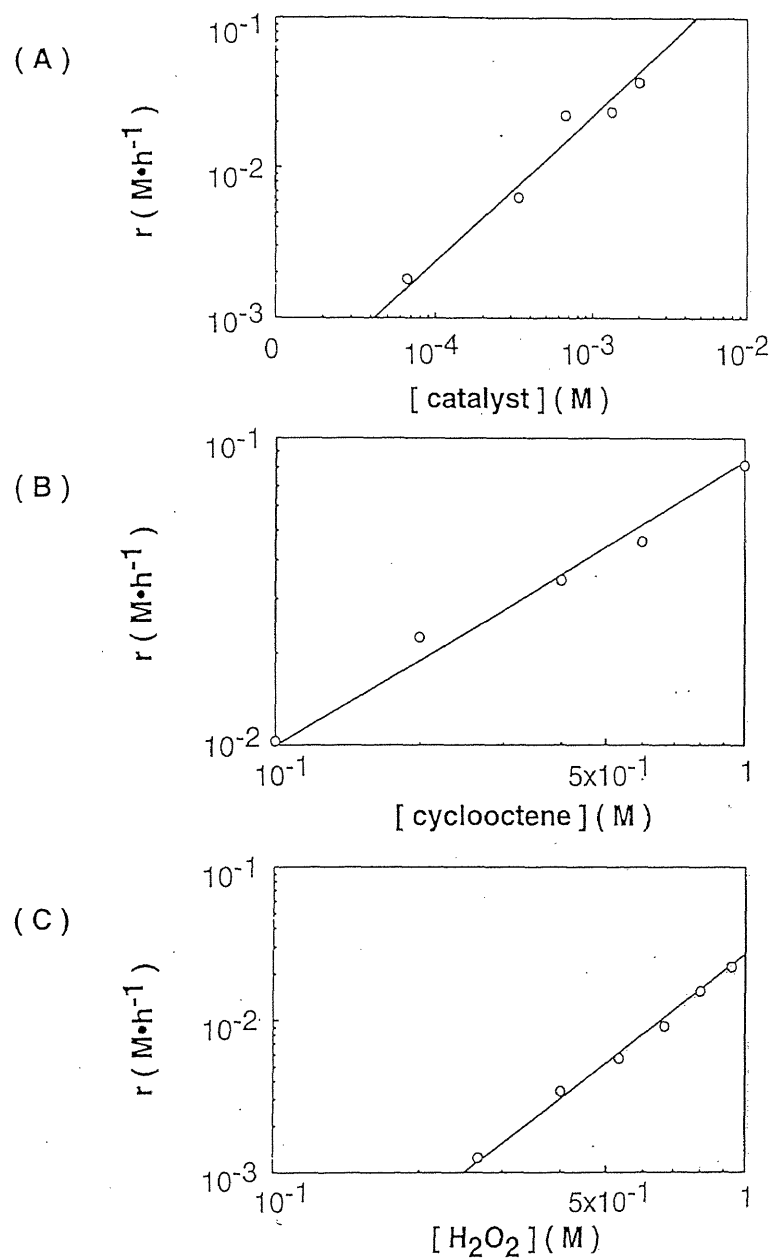


Figure 3-7 Plots of $\log r$ (r =initial rate of epoxide generation) against $\log$ (initial concentrations of catalyst (A), cyclooctene(B) and H_2O_2 (C)). Reaction conditions are 0.07-2.0 mM catalyst, 0.2 M cyclooctene and 0.93 M H_2O_2 for (A) and 0.67 mM catalyst, 0.1-1.0 M cyclooctene and 0.93 M H_2O_2 for (B) and 0.67 mM catalyst, 0.2 M cyclooctene and 0.27-0.93 M H_2O_2 for (C) at 69°C in 30 ml CH_3CN .

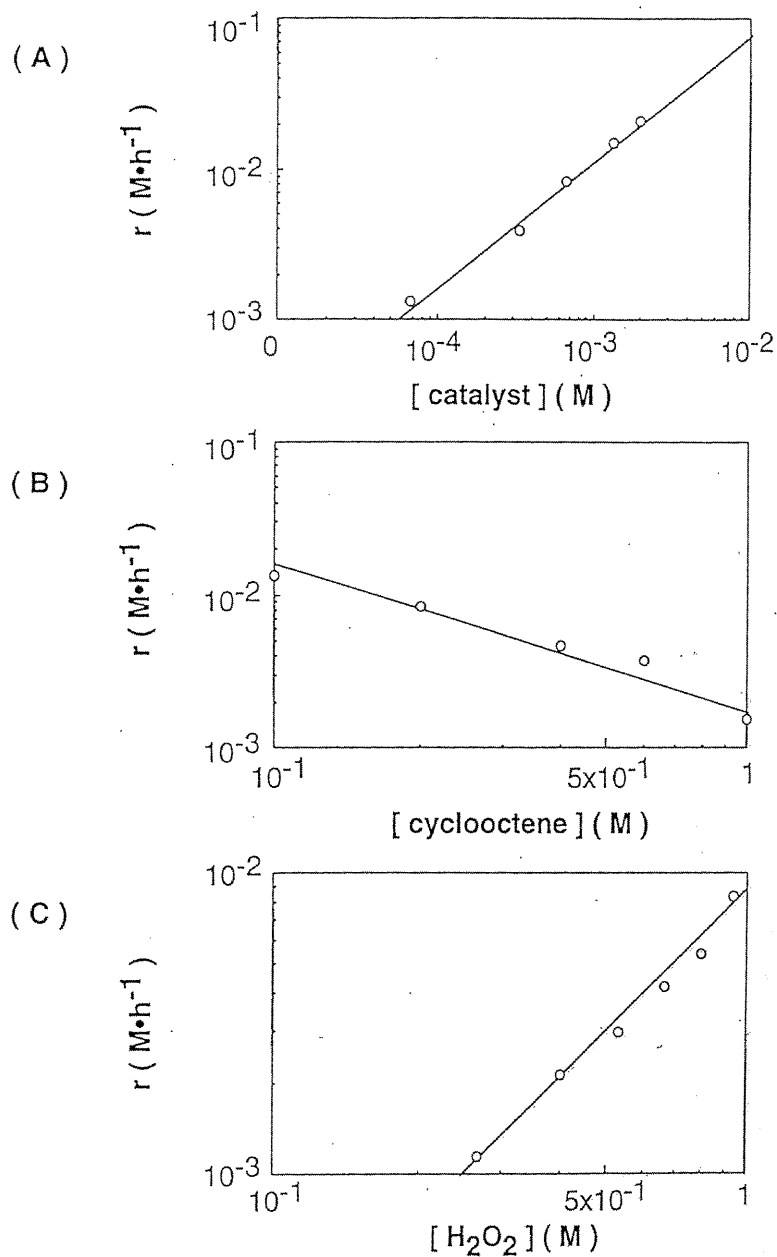


Figure 3-8 Plots of $\log r$ (r =initial rate of oxygen generation) against $\log$ (initial concentrations of catalyst (A), cyclooctene(B) and H_2O_2 (C)). Reaction conditions are 0.07-2.0 mM catalyst, 0.2 M cyclooctene and 0.93 M H_2O_2 for (A) and 0.67 mM catalyst, 0.1-1.0 M cyclooctene and 0.93 M H_2O_2 for (B) and 0.67 mM catalyst, 0.2 M cyclooctene and 0.27-0.93 M H_2O_2 for (C) at 69°C in 30 ml CH_3CN .

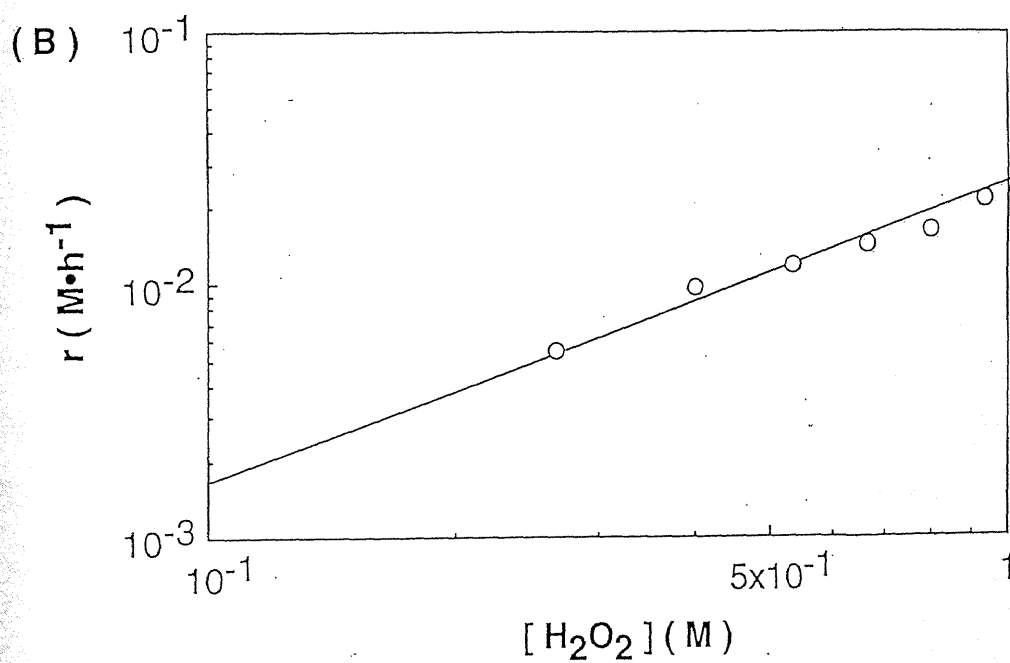
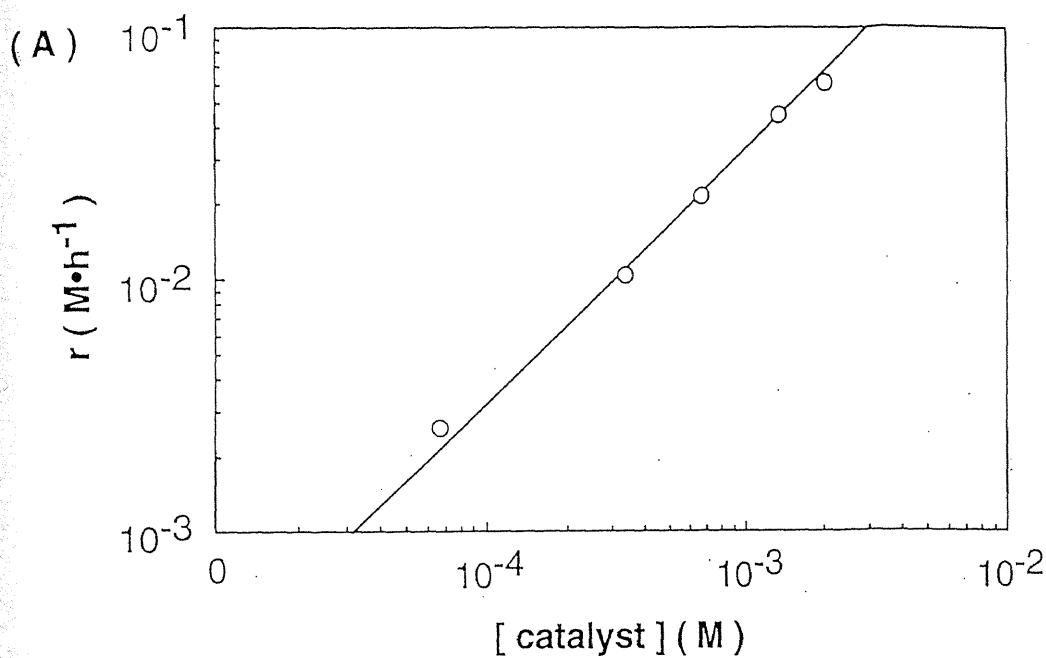


Figure 3-9 Plots of $\log r$ (r =initial rate of oxygen generation) against $\log$ (initial concentrations of catalyst (A) and H_2O_2 (B)). Reaction conditions are 0.07-2.0 mM catalyst and 0.93 M H_2O_2 for (A) and 0.67 mM catalyst and 0.27-0.93 M H_2O_2 for (B) at 69 °C in 30 ml CH_3CN .

3-3 実験

基本となる手順は 2 章におけるものに準じて行った。 $[\text{NBu}_4]_4[\text{Pr}_2\text{NH}_2]_2\text{H}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 以外のヘテロポリ酸触媒の合成も 2 章の実験項に示したものに従った。

$[\text{NBu}_4]_4[\text{Pr}_2\text{NH}_2]_2\text{H}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の合成

$[\text{PrNH}_3]_6\text{H}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 水溶液 (1 g/4 ml H_2O) に $[\text{NBu}_4]\text{Br}$ (0.8 g) を加えた後、2 N HCl 水溶液により pH 5.0 に調整した。黄色粉末として沈殿した $[\text{NBu}_4]_4[\text{Pr}_2\text{NH}_2]_2\text{H}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を少量の蒸留水で洗浄した後、乾燥させた。(元素分析実測値: C、23.08; H、4.55; N、1.85。理論値 $\text{C}_{72}\text{H}_{181}\text{N}_6\text{O}_{44}\text{K}_2\text{PTi}_2\text{W}_{10}$: C、23.72; H、4.79; N、2.18 %)

過酸化水素によるオレフィン酸化反応

酸化反応はゴム栓をした冷却管に連結した枝付きの 50 ml 丸底フラスコ内で行った。アルケン (3-30 mmol) と触媒 (2-60 μmol) をアセトニトリル (30 ml) に溶解し、60 % 過酸化水素 (9-28 mmol) を加えて反応開始とした。反応中、溶媒はマグネチックスターラーによって攪拌し、反応温度は 69 $^{\circ}\text{C}$ 一定にした。冷却管には -5 $^{\circ}\text{C}$ のエーテルと水の混合溶媒 (1/3, v/v) を循環させ、アセトニトリルの蒸発を抑えた。また反応の初期にガスタイトシリンジによって密閉された反応容器から 20 ml の気体を抽出した。エポキシ化反応はマイクロシリンジでサンプリングした反応溶媒を 30 m キャピラリーカラム (TC-WAX) を備えた GC (GL Science GL-353) によって分析して進行状態を検討した。反応生成物の定性は PEG-20M カラムを備えた GC-MS (Hitachi M80 GC-MS spectrometer) によって行った。酸素の発生量は反応容器のゴム栓部分から 2 ml ずつガスタイトシリンジによってサンプリングし、空気中の窒素を内部標準として 1 m のモレキュラーシーブカラムを備えた GC (Hitachi 164 GC) によって定量した。

分光的測定

IR スペクトルは KBr ペレット法で JASCO FT/IR-5000 を用い、UV スペクトルは Hitachi 330 によって測定した。 ^{31}P NMR スペクトルは外部標準として 85 % H_3PO_4 を、重水素溶媒に CD_3CN と D_2O を用いて JEOL GSX-270 (^{31}P 、109.4 MHz) によって測定した。

サイクリックボルタンメトリーの測定

サイクリックボルタングラムはポテンションサタット/ガルバナスタット（北東電工 HA301）とファンクションジェネレーター（日光計測 NFG-3）によって測定した。 $[\text{NBu}_4]_4[\text{Pr}_2\text{NH}_2]_2\text{H}[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のアセトニトリル溶媒に電解質として 0.1 M LiClO_4 を加え、アルゴンを通気しながら測定した。炭素繊維電極（直径 33 μm ）を作業電極に、プラチナワイヤーを対電極、 Ag/AgCl 電極（KCl 飽和）を標準電極に用いた。

4 章

光化学的に 6 電子還元された
ケギン構造型ポリタングステートの構造化学

4-1 緒言

α -ケギン構造を持つポリタングステン酸である $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ 、 $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ 、 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ は電気化学的、光化学的に 6 電子まで還元されることが報告されている^{16, 24, 32, 33}。ケギン構造のヘテロポリ酸の 2 電子還元種、 $[\text{H}_2\text{AsMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-22)}$ 、 $[\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-21)}$ は還元によって取り込まれた電子がアニオン骨格全体に非局在化する一方、6 電子還元種では還元によって取り込まれた電子は稜共有 W_3O_{13} ユニットの 3 個のタングステン原子に 4 価のタングステン原子として局在化することが電気化学分析や XPES の結果から推定されてきた。また $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ はさらに電気化学的に 6 電子、12 電子、18 電子、24 電子まで還元され、いずれの場合も 6 電子還元種と同様にアニオン骨格中のタングステン原子は W^{IV} と W^{VI} (24 電子還元種ではすべて W^{IV}) で構成され则认为られている。しかしながらこれら還元種の構造に関する詳細なデータは少なく、唯一 $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ の 6 電子還元種、 $\text{Rb}_4\text{H}_8[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ の X 線構造解析の報告があり、 $\text{W}^{\text{IV}}\text{-W}^{\text{IV}}$ 結合の存在が示唆されたものの、アニオン骨格内のタングステン原子がディスオーダーのため構造の詳細は不明のままであった¹⁵⁾。本章では光化学的に還元された²⁴⁾ 6 電子還元種、 $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{37}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 13.5\text{H}_2\text{O}$ の X 線構造解析を行い、アニオンを構成する原子の位置がディスオーダーすることなく得られた。また酸化体の $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の構造に関しても X 線構造解析によって詳細を求め、 $[\text{BW}_{12}\text{O}_{37}(\text{H}_2\text{O})_3]^{5-}$ と比較した。

4-2 結果と考察

4-2-1 $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造

Table 4-1 に $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の結晶化学的パラメーターを、Table 4-2 に原子の座標を示す。 $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の単位格子は結晶学的に区別される 2 種類の分子で構成されていた。単位格子中、222 (D_2) 対称のサイトに位置する分子を **1a** とし、2(C_2) 対称を示すサイトに位置する分子を **1b** と表す。これらの分子が化学的には同一の分子であることは $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の結晶を重水に溶解させて測定

した¹¹B NMR スペクトルが -17.3 ppm に $\nu_{1/2}$ 13.8 Hz である 1 本のピークのみを示したことから確認された (Figure 4-3)。Figure 4-1 にこれらの分子の単位格子中のパッキングとアニオン構造を示す。**1a** と **1b** いずれの分子も $K_5[BW_{12}O_{40}] \cdot 9H_2O$ の組成式を持ち、アニオン骨格は T_d 対称を持つ α -ケギン構造を示したが、カリウムイオンや結晶水、アニオンの位置関係が異なっていた。すべてのカリウムイオンには 2.7(1)-3.3(1) Å の距離に結晶水もしくはアニオン骨格内の酸素原子が配位し、配位数は 7-8 であった。また K(6) 原子は K(6)^{III} 原子 (III symmetry code: x, -y, -z) と近距離 (1.12(9) Å) に位置しており、存在確率を 1/2 として解析をした。

$K_5[BW_{12}O_{40}] \cdot 9H_2O$ のアニオン骨格は 12 個の等価な WO_6 八面体構造を基本単位とし、この WO_6 八面体構造 3 個が縮合して稜共有 W_3O_{13} ユニットを形成し、さらにこの稜共有 W_3O_{13} ユニット 4 個が頂点共有することによって構成されている。Figure 4-2 に **1a** と **1b** の稜共有 W_3O_{13} ユニットを示す。タングステン間距離は稜共有 W_3O_{13} ユニット内におけるものと 2 個の稜共有 W_3O_{13} ユニット間におけるもの (頂点共有 $W \cdots W$ 間距離) で異なるものを示した。Table 4-3 にアニオン骨格中のいくつかの金属-酸素間の結合距離と結合角を示す。稜共有 $W \cdots W$ 間距離は 3.304(3)-3.324(3) Å (平均 3.313(3) Å) であり、頂点共有 $W \cdots W$ 間距離 3.633(3)-3.659(3) Å (平均 3.645(3) Å) より短いものだった。W-O-W 結合角は、稜共有 W-O-W 結合角では 118(2)-122(2)° (平均 119(1)°)、頂点共有 W-O-W 結合角では 141(2)-151(2)° と前者と異なっていた。

基本単位である WO_6 八面体構造は C_{4v} 対称に近い構造を持ち W-O 結合は 3 種類に分類される。一つは末端位酸素原子との二重結合性を持った結合であり $W=O$ と示される。ほかには 2 個のタングステン原子を架橋する酸素との結合で $W-O(\mu_2)$ と示されるものと $W=O$ のトランス位に存在し 3 個のタングステン原子とヘテロ原子であるホウ素原子を架橋する酸素との結合で $W-O(\mu_4)$ である。これらの結合距離は $W=O < W-O(\mu_2) < W-O(\mu_4)$ の順に長くなり、それぞれ 1.66(3)-1.79(5) Å、1.82(3)-1.96(4) Å、2.33(3)-2.47(3) Å であった。短い $W=O$ に対し $W-O(\mu_4)$ が長

い結合距離を示すのはトランス効果による。また $W=O$ と $W-O(\mu_2)$ のなす角度は $96(1)-105(2)^\circ$ と 90° より大きくずれていた。これは $W=O$ と $W-O(\mu_2)$ 間の静電的な反発によるものであり、実際に μ_2 型架橋酸素と末端位酸素間の距離、 $2.67(5)-2.84(6) \text{ \AA}$ は μ_2 型架橋酸素と μ_4 型架橋酸素間の距離、 $2.60(5)-2.95(4) \text{ \AA}$ とほぼ等しくなっていることから明らかである。

ヘテロ原子であるホウ素原子はすべてのタングステン原子から約 $3.5(1) \text{ \AA}$ の距離に位置し、4 個の μ_4 型架橋酸素で形成される四面体の中心に存在した。 $O(\mu_4)-B-O(\mu_4)$ 結合距離、結合角は $1.49(3) \text{ \AA}$ 、 $109(5)^\circ$ であり μ_4 型架橋酸素で形成される四面体は正四面体 (109.28°) に近かった。

Table 4-1 Crystal and refinement data for $K_5[BW_{12}O_{40}] \cdot 9H_2O$

formula	$K_5B_1W_{12}O_{49}H_{18}$
f.w.	3215
space group	C222
a/Å	19.055(3)
b/Å	33.004(6)
c/Å	12.439(2)
α /deg	90
β /deg	90
γ /deg	90
$V/\text{\AA}^3$	7823(2)
Z	6
$D_c/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4.094
μ/cm^{-1}	268.796
F(000)	8388
cryst. size/mm	0.15x0.15x1.8, plate
scan method	ω -2 θ
data collcn range	$5^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$
h, k, l range	0,25 / 0,43 / 0,17
no. of data measd	4897
no. of unique data	4895
no. of obsd data ($[F > 3.0\sigma(F)]$)	3491
no. of variables	249
R/%	5.8
R'/%	6.2
S, goodness of fit	1.88
max shift/error	0.117

Table 4-2 Atomic coordinates for $K_5[BW_{12}O_{40}] \cdot 9H_2O$ with estimated standard deviations (e.s.d.s) in parentheses

atom	x	y	z	atom	x	y	z
W(1)	0.3704(1)	0.00373(6)	-0.3027(2)	O(14)	0.445(2)	-0.032(1)	-0.252(3)
W(2)	0.3716(1)	-0.07521(5)	-0.5092(2)	O(15)	0.444(2)	-0.089(1)	-0.409(3)
W(3)	0.5061(1)	-0.07401(5)	-0.3018(2)	O(16)	0.456(1)	0.0250(8)	-0.430(3)
W(4)	0.8579(1)	0.29001(6)	0.0313(2)	O(17)	0.865(2)	0.3411(9)	-0.045(3)
W(5)	0.7985(1)	0.35185(6)	-0.1573(2)	O(18)	0.728(2)	0.362(1)	-0.046(3)
W(6)	0.6906(1)	0.31675(6)	0.0304(2)	O(19)	0.778(2)	0.312(1)	0.102(3)
W(7)	0.5730(1)	0.27664(6)	-0.1756(2)	O(20)	0.670(2)	0.263(1)	0.076(3)
W(8)	0.8640(1)	0.28396(6)	-0.3644(2)	O(21)	0.588(2)	0.233(1)	-0.074(3)
W(9)	0.6795(1)	0.31303(7)	-0.3638(2)	O(22)	0.855(2)	0.3228(8)	-0.254(3)
				O(23)	0.720(2)	0.344(1)	-0.253(3)
K(1)	0.750	0.250	0.297(4)	O(24)	0.623(2)	0.3098(9)	-0.078(3)
K(2)	1.000	0.132(2)	1.000	O(25)	0.944(2)	0.261(1)	-0.289(3)
K(3)	0.5516(6)	0.1836(4)	0.333(1)	O(26)	0.771(2)	0.297(1)	-0.406(3)
K(4)	0.5000	0.1323(5)	1.000	O(27)	0.591(2)	0.316(1)	-0.285(3)
K(5)	0.197(2)	0.069(1)	0.340(4)	O(28)	0.855(2)	0.233(1)	-0.439(3)
K(6)	0.500	0.000	0.045(3)	O(29)	0.767(2)	0.284(1)	-0.093(3)
				O(30)	0.811(2)	0.2413(8)	-0.239(2)
O(1)	0.308(2)	-0.006(1)	-0.208(3)				
O(2)	0.312(2)	-0.111(1)	-0.486(4)	O(31)	0.890(2)	0.234(1)	0.321(4)
O(3)	0.491(2)	-0.1108(8)	-0.206(3)	O(32)	1.000	0.196(2)	0.500
O(4)	0.922(2)	0.3006(8)	0.122(3)	O(33)	0.933(4)	0.149(2)	0.332(9)
O(5)	0.820(2)	0.402(1)	-0.184(3)	O(34)	0.704(2)	0.173(1)	0.335(5)
O(6)	0.646(2)	0.344(1)	0.128(3)	O(35)	0.710(3)	0.098(2)	0.161(7)
O(7)	0.488(2)	0.288(1)	-0.154(4)	O(36)	0.407(2)	0.061(1)	0.007(5)
O(8)	0.910(2)	0.311(1)	-0.458(3)	O(37)	1.067(7)	0.111(4)	1.24(1)
O(9)	0.662(2)	0.351(1)	-0.462(4)	O(38)	0.265(6)	0.000	1.000
O(10)	0.579(2)	-0.044(1)	-0.228(3)				
O(11)	0.580(2)	-0.1017(8)	-0.376(3)	B(1)	0.500	0.000	-0.500
O(12)	0.320(2)	0.045(1)	-0.384(3)	B(2)	0.750	0.250	-0.13(1)
O(13)	0.343(2)	-0.0334(9)	-0.409(3)				

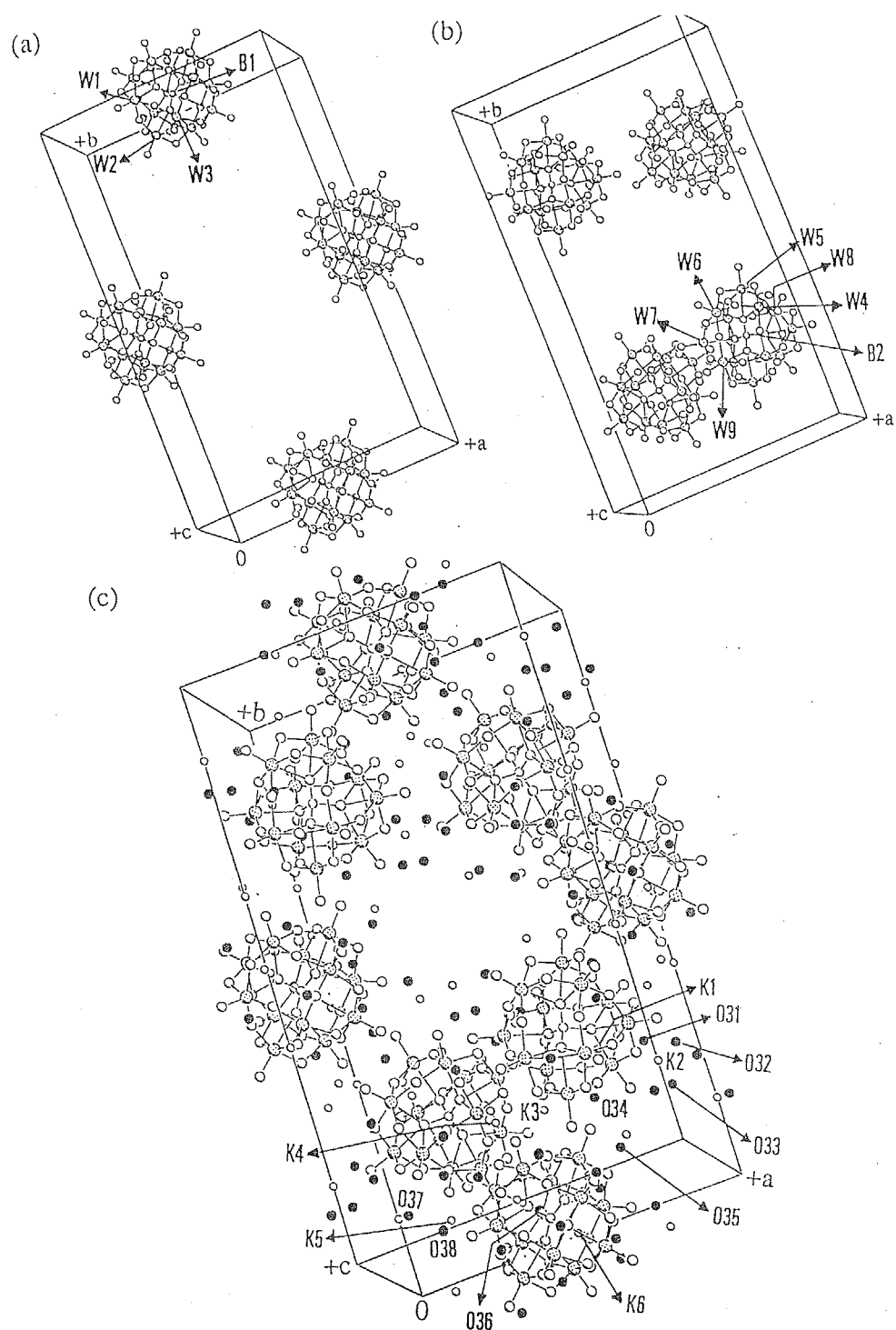


Figure 4-1 Anion stacking of molecule **1a** (a) and **1b** (b) and the crystal packing of $K_5[BW_{12}O_{40}] \cdot 9H_2O$ (c).

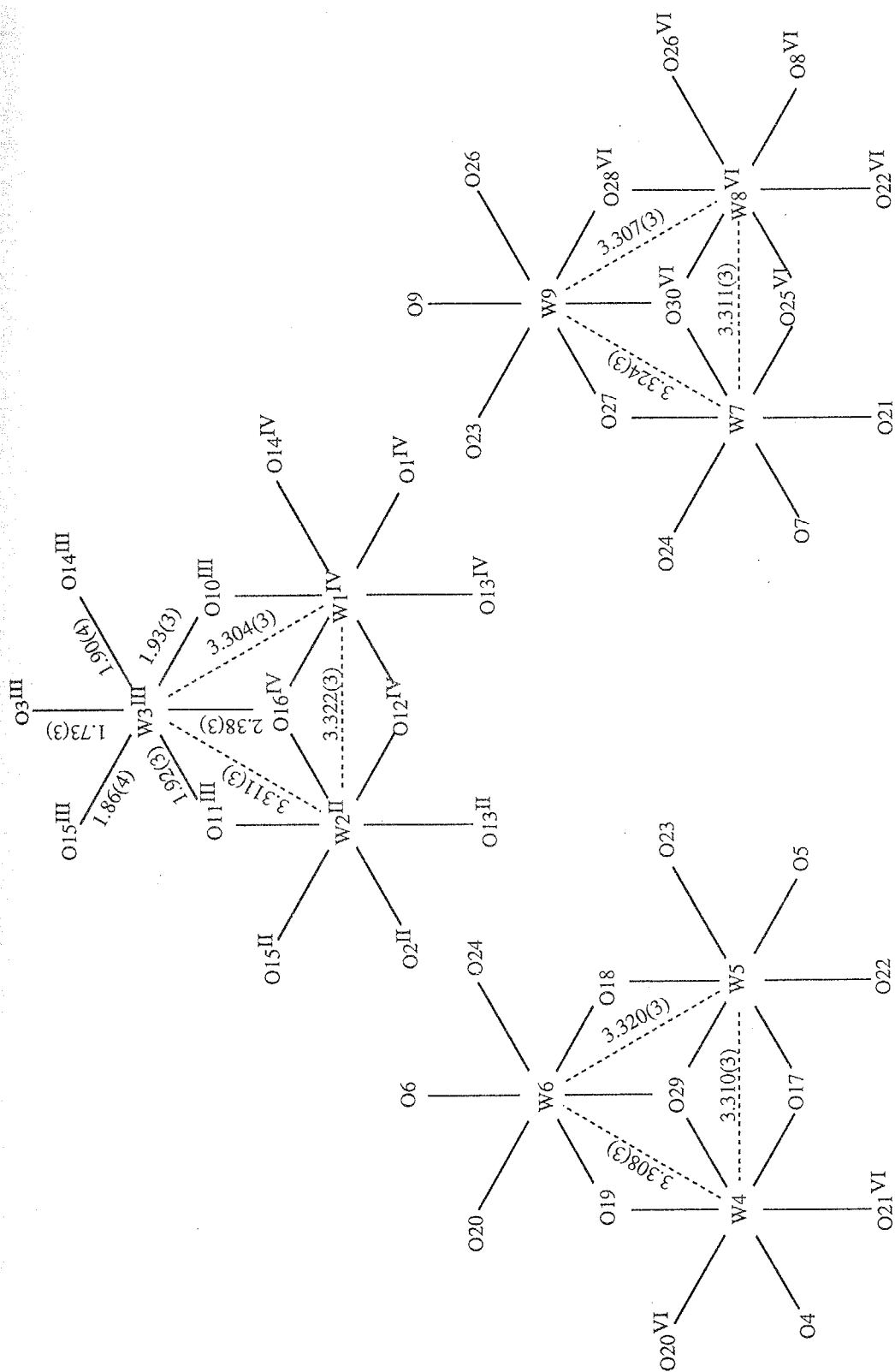


Figure 4-2 Schematic view of the edge-shared W_3O_{13} group in $[BW_{12}O_{40}]^{5-}$.
(symmetry code: II= $(-x, -y, z)$, III= $(x, -y, -z)$, IV= $(-x, y, z)$, VI= $(1/2-x, 1/2-y, z)$)

Table 4-3 Selected bond distances (Å) and angles (°) for $K_5[BW_{12}O_{40}] \cdot 9H_2O$.

W(1)-O(1)	1.71(3)	W(2)-O(2)	1.66(3)	W(3)-O(3)	1.73(3)
W(1)-O(10 ^{II})	1.90(3)	W(2)-O(11 ^{IV})	1.91(3)	W(3)-O(10)	1.93(3)
W(1)-O(12)	1.95(3)	W(2)-O(12 ^{III})	1.93(3)	W(3)-O(11)	1.92(3)
W(1)-O(13)	1.88(3)	W(2)-O(13)	1.94(3)	W(3)-O(14)	1.90(4)
W(1)-O(14)	1.96(4)	W(2)-O(15)	1.91(4)	W(3)-O(15)	1.86(4)
W(1)-O(16)	2.38(3)	W(2)-O(16 ^{III})	2.43(3)	W(3)-O(16 ^{II})	2.38(3)
W(4)-O(4)	1.70(3)	W(5)-O(5)	1.72(3)	W(6)-O(6)	1.74(3)
W(4)-O(17)	1.94(3)	W(5)-O(17)	1.92(3)	W(6)-O(18)	1.92(3)
W(4)-O(19)	1.89(3)	W(5)-O(18)	1.96(3)	W(6)-O(19)	1.90(3)
W(4)-O(20 ^{VI})	1.90(4)	W(5)-O(22)	1.88(3)	W(6)-O(20)	1.92(4)
W(4)-O(21 ^{VI})	1.82(3)	W(5)-O(23)	1.93(3)	W(6)-O(24)	1.88(3)
W(4)-O(29)	2.33(3)	W(5)-O(29)	2.47(3)	W(6)-O(29)	2.38(3)
W(7)-O(7)	1.69(4)	W(8)-O(8)	1.72(3)	W(9)-O(9)	1.79(5)
W(7)-O(21)	1.95(3)	W(8)-O(22)	1.89(3)	W(9)-O(23)	1.88(3)
W(7)-O(24)	1.89(3)	W(8)-O(25)	1.95(3)	W(9)-O(26)	1.90(3)
W(7)-O(25 ^{VI})	1.91(3)	W(8)-O(26)	1.90(3)	W(9)-O(27)	1.95(3)
W(7)-O(27)	1.91(4)	W(8)-O(28)	1.94(3)	W(9)-O(28 ^{VI})	1.89(3)
W(7)-O(30 ^{VI})	2.42(3)	W(8)-O(30)	2.34(3)	W(9)-O(30 ^{VI})	2.38(3)
B(1)-O(16)	1.46(3)				
B(2)-O(29)	1.25(6)				
B(2)-O(30)	1.79(9)				
O(1)-W(1)-O(10 ^{II})	99(2)	O(10 ^{II})-W(1)-O(16)	77(1)		
O(1)-W(1)-O(12)	99(2)	O(12)-W(1)-O(16)	78(1)		
O(1)-W(1)-O(13)	100(1)	O(13)-W(1)-O(16)	85(1)		
O(1)-W(1)-O(14)	100(2)	O(14)-W(1)-O(16)	84(1)		
O(1)-W(1)-O(16)	174(1)				
O(16)-B(1)-O(16 ^{II})	107(2)				
O(16)-B(1)-O(16 ^{III})	110(2)				
O(16)-B(1)-O(16 ^{IV})	111(2)				

Symmetry codes : II=(-x,-y,z) III=(x,-y,-z) IV=(-x,y,-z) VI=(1/2-x,1/2-y,z)

4-2-2 $K_5[BW_{12}O_{37}(H_2O)_3] \cdot 13.5H_2O$ の結晶構造

Table 4-4 に $K_5[BW_{12}O_{37}(H_2O)_3] \cdot 13.5H_2O$ の結晶化学的パラメーターを、Table 4-5 に原子の座標を示す。 $K_5[BW_{12}O_{37}(H_2O)_3] \cdot 13.5H_2O$ の単位格子はカリウムイオンとアニオンによって構成され、さらに残っている空間に結晶水が存在する。 $K_5[BW_{12}O_{40}] \cdot 9H_2O$ の場合と同様にカリウムイオンに 2.58(4)-3.21(3) Å の距離に結晶水もしくはアニオン骨格の酸素原子が位置しており、配位数はそれぞれ 7 - 9 を示していた。また 14 個の結晶水のなかで O(54) 原子は非常に大きな温度因子を示したため、存在確率を 1/2 として解析を収束させた。還元量は過マンガン酸滴定により 6 電子還元であることが確認された。 Figure 4-3 に示すように $K_5[BW_{12}O_{37}(H_2O)_3] \cdot 13.5H_2O$ の結晶を重水に溶解させて ^{11}B NMR を測定したところ、-14.5 ppm に $\nu_{1/2}$ 420 Hz であるシグナルが確認された。このシグナルは酸化体である $K_5[BW_{12}O_{40}] \cdot 9H_2O$ による -17.3 ppm ($\nu_{1/2}$ 13.8 Hz) よりも低磁場シフトし、シグナル幅が広がっている。またいずれのシグナルにも左右にかなりブロードなシグナルが観測されているが、同様のシグナルは重水のみを加えた NMR 管の測定でも観測されており NMR 管に含まれるホウ素成分によるものと推定され、 $[BW_{12}O_{40}]^{5-}$ や $[BW_{12}O_{37}(H_2O)_3]^{5-}$ による影響ではないと考える。 $[BW_{12}O_{40}]^{5-}$ と同様に α -ケギン構造を持つ $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ の還元種ではこのようなヘテロ原子の NMR シグナルの低磁場シフトは観測されず、2 電子還元種 α - $[HPMo_{12}O_{40}]^{4-}$ 、4 電子還元種 β - $[H_3PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ の ^{31}P NMR スペクトルのシグナルはそれぞれ、-5.6 ppm と -12.6 ppm に観測され、逆に酸化体における -3.4 ppm よりも高磁場側にシフトしていた (5 章)。

Figure 4-4 に $K_5[BW_{12}O_{37}(H_2O)_3] \cdot 13.5H_2O$ のアニオン構造を示す。アニオン骨格は酸化体である $K_5[BW_{12}O_{40}] \cdot 9H_2O$ と同様に α -ケギン構造を保持していたが 1 組の稜共有 W_3O_{13} 構造の 3 個の末端位酸素が水に置換されており、アニオン骨格の対称性は C_{3v} と酸化体よりも低いものになった。

Table 4-6 にアニオン骨格中のいくつかの金属-酸素間の結合距離と結合角を

示す。アニオン骨格における還元部位を相対的な W-O 結合強度をもとに検討した。W-O 結合強度はその結合距離を用いて 1 式により求められる³⁴⁾。

$$s_{W-O} = (d_{W-O}/1.904)^{-6.0} \quad d: \text{W-O 結合距離} \quad (1)$$

アニオン骨格を形成するタングステン原子において W-O 結合強度の総和を求めたところ、W(1)-W(3) 原子では 3.9(3)-4.2(4) の値を示しこれはこれらタングステン原子の原子価は 4 価であり、5.7(5)-6.7(7) の値を示す W(4)-W(12) 原子の原子価は 6 価であることを示唆している。Figure 4-5 に $K_5[BW_{12}O_{37}(H_2O)_3] \cdot 13.5H_2O$ における稜共有 $W^{IV}_3O_{13}$ ユニットを示す。W(1)-W(3) 原子は一組の稜共有 W_3O_{13} ユニットを構成しており、還元によって取り込まれた 6 電子はアニオン骨格全体に非局在化しているのではなく、この稜共有 $W^{IV}_3O_{13}$ ユニットに局在化していると考えられる。これは $K_5[BW_{12}O_{37}(H_2O)_3] \cdot 13.5H_2O$ が ESR スペクトルの測定に不活性であること、磁化率の測定によって反磁性を示したことからも確認された。また末端位酸素原子の結合強度を求めたところ、O(4)-O(12) 原子は 1.6(2)-2.2(3) を示したのに対し、それぞれ W(1)-W(3) 原子の末端位酸素原子である O(1)-O(3) 原子は 0.45(4)-0.55(6) とかなり小さな値を示した。O(1)-O(3) 原子の結合強度の値は結晶中、3 原子と結合している H_2O の酸素原子が示した値³⁵⁾に近く、O(1)-O(3) 原子はそれぞれ 2 個ずつプロトンしていると考えられる。このように W(1)-W(3) 原子の末端位酸素が水に置換されることは Figure 4-5 (a) に示したように O(1)-O(3) 原子の近傍に水素結合している結晶水や隣接するアニオン骨格中の酸素原子が観測されたことから支持される。例えば結晶水の酸素原子 O(41)-O(54) は O(46)-O(1)-O(47)、O(44)-O(2)-O(13)^{II} (II symmetry code: -x, -y, -z)、O(42)-O(3)-O(43) においてそれぞれの原子間距離は 2.53(5)-2.72(1) Å と水素結合している水分子における酸素原子間の距離、2.5-2.8 Å³⁶⁾ に等しく、これらの末端位酸素を中心とする角度も水分子における H-O-H の結合角 118.7°³⁷⁾ に近い 110(2)-115(2)° であった。

酸化体ではすべて等価な構造であった WO_6 八面体構造は還元によって変化し、 $K_5[BW_{12}O_{37}(H_2O)_3] \cdot 13.5H_2O$ のアニオン構造では次の 3 種類に分類された。1

つは還元された W^{IV} である $W(1)$ - $W(3)$ による $W^{IV}O_6$ 八面体構造であり、上述したように 3 個の $W^{IV}O_6$ 八面体は同一の稜共有 $W^{IV}_3O_{13}$ 構造内に存在している。そのほかにこれら $W^{IV}O_6$ 八面体構造と頂点共有している $W(4)$ - $W(9)$ による 6 個の $W_{belt}O_6$ 八面体構造やアニオン骨格内で稜共有 $W^{IV}_3O_{13}$ 構造と反対のサイトに位置する $W(10)$ - $W(12)$ による 3 個の $W_{bottom}O_6$ 八面体に区別される。

酸化体では二重結合性を持っていた $W=O$ 結合が $W^{IV}O_6$ 八面体構造では末端位酸素が水分子に置換されており、 $W^{IV}-O(aquo)$ の結合距離は 2.11(4)-2.17(3) Å (平均 2.15(4) Å) と長い。一方、 $W^{IV}-O(aquo)$ 結合とトランス位の $W^{IV}-O(\mu_4)$ 結合の結合距離は 2.06(3)-2.11(2) Å (平均 2.09(3) Å) と酸化体に比べ短くなり $W^{IV}-O(aquo)$ の結合距離とはほぼ等しくなった。 $O(aquo)-W^{IV}-O(\mu_2)$ 結合角は 81(1)-88(1)° と 90° に近く $W^{IV}O_6$ 八面体構造は Oh 対称に近い構造を示した。また価数の異なるタングステン原子を架橋した影響により $W^{IV}O_6$ 八面体と $W_{belt}O_6$ 八面体をつなぐ 6 個の架橋酸素原子、 $O(16)$ - $O(21)$ は $W_{belt}O_6$ 八面体のタングステン原子側に偏って位置しており、 $W^{IV}-O(\mu_2)$ の結合距離のほうが $W_{belt}-O(\mu_2)$ より 0.14-0.26 Å 長い。 $W_{belt}O_6$ 八面体構造と $W_{bottom}O_6$ 八面体構造では $W=O$ 結合はそれぞれ 1.67(3)-1.76(3) Å、1.69(3)-1.70(4) Å (平均 1.70(4) Å) を示し、 $W-O(\mu_4)$ の結合距離は 2.36(3)-2.44(3) Å、2.24(3)-2.27(3) Å (平均 2.26(3) Å) であったことから酸化体における WO_6 八面体構造と同様にトランス効果が確認された。 $O(terminal)-W-O(\mu_2)$ 結合角に関しても酸化体におけるもの同様に 90° より大きな 95(1)-105(1)° を示した。

アニオン骨格内のタングステン間距離にも還元による変化が観測された。Figure 4-5 に示したように稜共有している $W^{IV}\cdots W^{IV}$ 間距離は 2.538(3)-2.550(2) Å (平均 2.543(3) Å) とかなり短く、金属-金属結合の存在が示唆された³⁸⁾。そのほかの稜共有 $W\cdots W$ 間距離においては $W_{belt}\cdots W_{belt}$ 間距離が 3.334(3)-3.336(3) Å (平均 3.335(3) Å)、 $W_{belt}\cdots W_{bottom}$ 間距離は 3.341(3)-3.359(3) Å (平均 3.348(3) Å) であることが観測され、 $W^{IV}\cdots W^{IV} < W_{belt}\cdots W_{belt} < W_{belt}\cdots W_{bottom}$ の順で長くなっていた。頂点共有しているタングステン間距離では $W^{IV}\cdots W_{belt}$ 間距離、 $W_{belt}\cdots W_{belt}$ 間距離、

$W_{\text{belt}} \cdots W_{\text{bottom}}$ 間距離はそれぞれ 3.675(3)-3.706(3) Å (平均 3.686(3) Å)、3.606(3)-3.630(3) Å (平均 3.618(3) Å)、3.673(3)-3.679(3) Å (平均 3.676(3) Å) を示し、 $W_{\text{belt}} \cdots W_{\text{belt}} < W_{\text{belt}} \cdots W_{\text{bottom}} < W^{\text{IV}} \cdots W_{\text{belt}}$ の順に長い。

Figure 4-6 にヘテロ原子であるホウ素原子周辺の環境を示す。

$[\text{BW}_{12}\text{O}_{37}(\text{H}_2\text{O})_3]^{5-}$ では 3 個の W^{IV} 原子を架橋している μ_4 型架橋酸素との B-O(37) 結合は 1.85(8) Å を示し、これ以外の B-O(38-40) 結合の 1.39(7)-1.49(7) Å より長い。また $\text{O}(\mu_4)\text{-B-O}(\mu_4)$ の結合角は O(37)-B-O(38-40) が 93(5)-95(3)° (平均 94(5)°)、これ以外の O(38)-B-O(39)、O(38)-B-O(40)、O(39)-B-O(40) は 115(4)-127(5)° であり、還元によってホウ素原子が $W^{\text{IV}}_3\text{O}_{13}$ 構造から遠ざかるように $W_{\text{bottom}}\text{O}_6$ 八面体の方向へ落ち込んでいる。このようなホウ素原子の位置の変化によって酸化体ではすべて等距離であった $B \cdots W$ 間距離も変化した。 $B \cdots W^{\text{IV}}$ (W(1-3))、 $B \cdots W_{\text{belt}}$ (W(4-9))、 $B \cdots W_{\text{bottom}}$ (W(10-12)) はそれぞれ 3.59(7)-3.68(8) Å、3.45(6)-3.58(6) Å、3.05(6)-3.17(7) Å を示し、 $B \cdots W_{\text{bottom}} < B \cdots W_{\text{belt}} < B \cdots W^{\text{IV}}$ の順で $B \cdots W$ 間距離が長かった。

C_{4v} 対称を持つ WO_6 八面体構造において $W=O$ 結合の方向を z 軸に取った場合、還元によって得られた電子は末端位酸素へのプロトネーションを伴って d_{xy} 軌道に取り込まれると考えられ、このプロトネーションにより $W=O$ 結合の π 結合が切断される。稜共有 $W^{\text{IV}}_3\text{O}_{13}$ 構造では O(13)-W(1)-W(2)、O(13)-W(2)-W(1)、O(14)-W(2)-W(3)、O(14)-W(3)-W(2)、O(15)-W(1)-W(3)、O(15)-W(3)-W(1) の結合角は 49.0(9)-50.5(9)° と 45° に近い。一方、O(13)-W(1)-W(3)、O(13)-W(2)-W(3)、O(14)-W(2)-W(1)、O(14)-W(3)-W(1)、O(15)-W(3)-W(2)、O(15)-W(1)-W(2) の結合角は 94.2(9)-97(1)° であった。従って還元によって $W^{\text{IV}}\text{-}W^{\text{IV}}$ 結合に取り込まれた 6 電子は d_{xy} 、 d_{yz} 軌道を占有し、簡単な分子軌道の計算から $(1a_1)^2(1e)^4$ の電子配置を持つと推定された³⁸⁾。

Table 4-4 Crystal and refinement data for $K_5[BW_{12}O_{37}(H_2O)_3] \cdot 13.5H_2O$

formula	$K_5B_1W_{12}O_{53.5}H_{33}$
f.w.	3302
space group	P1
a/Å	11.803(4)
b/Å	12.064(4)
c/Å	18.790(6)
α /deg	86.55(3)
β /deg	80.55(3)
γ /deg	63.42(3)
$V/\text{\AA}^3$	2360(2)
Z	2
$D_c/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4.646
μ/cm^{-1}	297.124
F(000)	2898
cryst. size/mm	0.3x0.2x0.1, plate
scan method	ω -2 θ
data collen range	$5^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$
h, k, l range	-13,15 / 0,15 / ± 24
no. of data measd	11383
no. of unique data	10869
no. of obsd data ($ I > 3.0\sigma(F)$)	5700
no. of variables	371
R/%	8.1
R'/%	9.0
S, goodness of fit	2.09
max shift/error	0.021

Table 4-5 Atomic coordinates for $K_5[BW_{12}O_{37}(H_2O)_3] \cdot 13.5H_2O$ with estimated standard deviations (e.s.d.s) in parentheses

atom	x	y	z	atom	x	y	z
W(1)	-0.1751(2)	0.0281(2)	-0.1458(1)	O(20)	-0.423(3)	0.421(3)	-0.119(1)
W(2)	-0.1317(2)	0.1863(2)	-0.0857(1)	O(21)	-0.465(3)	0.267(3)	-0.183(1)
W(3)	-0.3591(2)	0.2347(2)	-0.1011(1)	O(22)	-0.069(3)	-0.008(3)	-0.347(2)
W(4)	-0.2485(2)	0.0441(2)	-0.3299(1)	O(23)	0.191(3)	0.008(3)	-0.260(1)
W(5)	0.0759(2)	-0.0305(2)	-0.3042(1)	O(24)	0.038(3)	0.341(3)	-0.205(1)
W(6)	0.1303(2)	0.1779(2)	-0.2255(1)	O(25)	-0.316(3)	0.576(3)	-0.144(2)
W(7)	-0.1325(2)	0.4733(2)	-0.1641(1)	O(26)	-0.495(3)	0.465(3)	-0.252(2)
W(8)	-0.4302(2)	0.5373(2)	-0.1858(1)	O(27)	-0.429(3)	0.152(3)	-0.307(2)
W(9)	-0.4917(2)	0.3157(2)	-0.2729(1)	O(28)	-0.256(3)	0.136(3)	-0.422(1)
W(10)	-0.2777(2)	0.3025(2)	-0.4178(1)	O(29)	0.120(3)	0.054(3)	-0.392(2)
W(11)	0.0507(2)	0.2275(2)	-0.3911(1)	O(30)	0.166(3)	0.214(3)	-0.328(2)
W(12)	-0.2153(2)	0.5288(2)	-0.3295(1)	O(31)	-0.137(3)	0.558(4)	-0.253(3)
				O(32)	-0.378(3)	0.613(3)	-0.273(2)
K(1)	0.194(1)	-0.143(2)	-0.1269(7)	O(33)	-0.452(3)	0.357(3)	-0.376(1)
K(2)	-0.501(1)	0.037(2)	-0.170(1)	O(34)	-0.094(3)	0.240(3)	-0.429(1)
K(3)	-0.568(1)	0.641(2)	-0.3829(7)	O(35)	-0.047(3)	0.393(3)	-0.365(2)
K(4)	-0.396(1)	0.865(1)	-0.4495(6)	O(36)	-0.288(3)	0.451(3)	-0.387(1)
K(5)	-0.014(2)	0.262(2)	-0.5837(7)	O(37)	-0.201(2)	0.204(3)	-0.182(1)
				O(38)	-0.260(3)	0.241(3)	-0.303(2)
O(1)	-0.141(3)	-0.158(4)	-0.129(2)	O(39)	-0.039(3)	0.186(3)	-0.283(1)
O(2)	-0.041(3)	0.190(3)	0.004(1)	O(40)	-0.223(3)	0.393(3)	-0.243(1)
O(3)	-0.534(3)	0.281(4)	-0.025(2)				
O(4)	-0.249(3)	-0.092(3)	-0.358(2)	O(41)	0.380(5)	-0.092(5)	-0.091(2)
O(5)	0.172(3)	-0.180(3)	-0.325(2)	O(42)	-0.655(4)	0.139(4)	-0.014(2)
O(6)	0.269(3)	0.160(3)	-0.198(2)	O(43)	-0.682(3)	0.518(4)	-0.030(2)
O(7)	-0.095(3)	0.562(3)	-0.113(2)	O(44)	0.093(4)	0.323(4)	-0.012(2)
O(8)	-0.573(3)	0.666(4)	-0.154(2)	O(45)	0.199(4)	0.433(5)	-0.120(2)
O(9)	-0.655(3)	0.367(3)	-0.272(2)	O(46)	-0.303(4)	-0.199(5)	-0.188(2)
O(10)	-0.291(3)	0.335(4)	-0.507(2)	O(47)	0.109(4)	-0.318(4)	-0.172(2)
O(11)	0.135(3)	0.242(4)	-0.470(2)	O(48)	0.115(5)	0.553(6)	-0.304(3)
O(12)	-0.216(3)	0.643(3)	-0.388(1)	O(49)	0.463(5)	-0.134(5)	-0.306(3)
O(13)	-0.080(3)	0.011(3)	-0.066(2)	O(50)	0.417(3)	0.127(4)	-0.404(2)
O(14)	-0.287(3)	0.241(4)	-0.016(2)	O(51)	0.361(4)	-0.082(4)	-0.471(2)
O(15)	-0.343(3)	0.066(2)	-0.085(2)	O(52)	0.592(4)	-0.362(5)	-0.502(2)
O(16)	-0.248(3)	0.014(3)	-0.232(2)	O(53)	0.115(4)	0.502(4)	-0.467(2)
O(17)	-0.007(3)	-0.045(3)	-0.212(1)	O(54)	1.000	0	-0.500
O(18)	0.045(3)	0.143(3)	-0.143(2)				
O(19)	-0.142(3)	0.358(3)	-0.098(1)	B(1)	-0.172(6)	0.273(3)	-0.270(3)

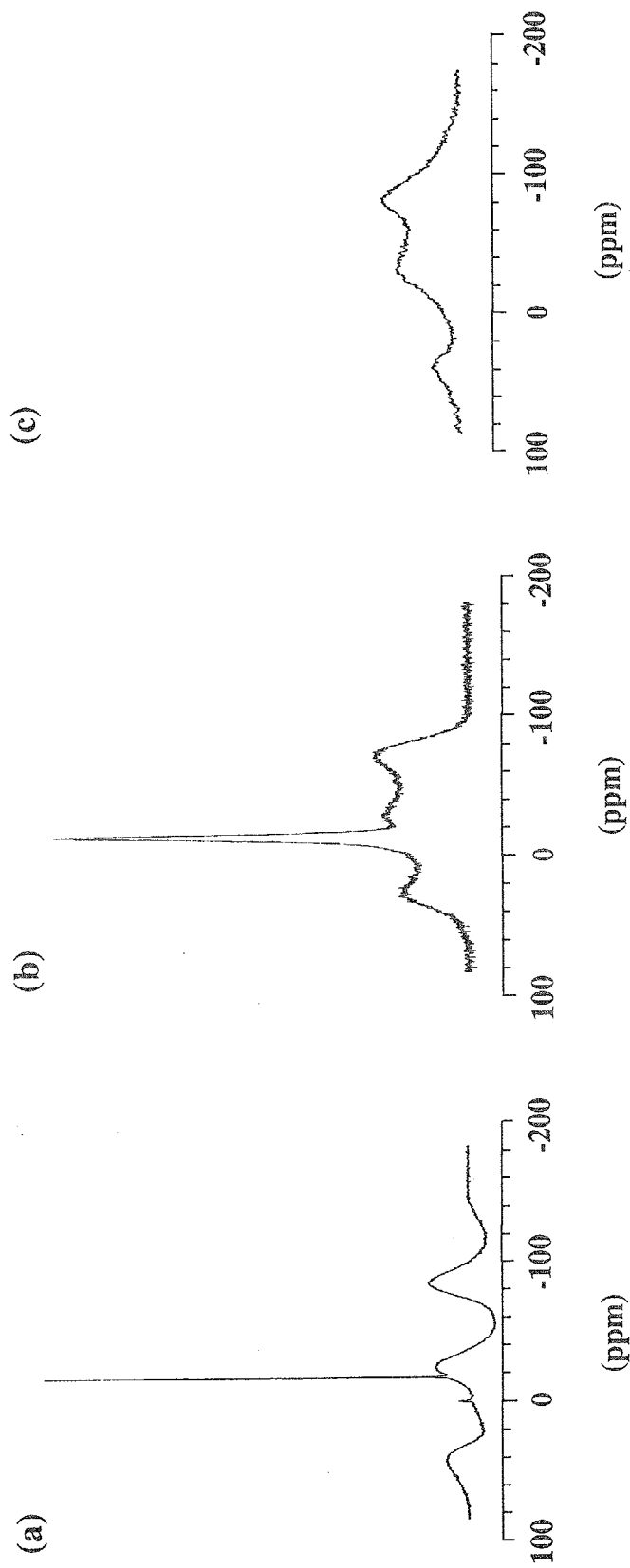


Figure 4-3 ^{11}B NMR spectra of $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (a), $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{37}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 13.5\text{H}_2\text{O}$ (b) and D_2O in the NMR tube (c).

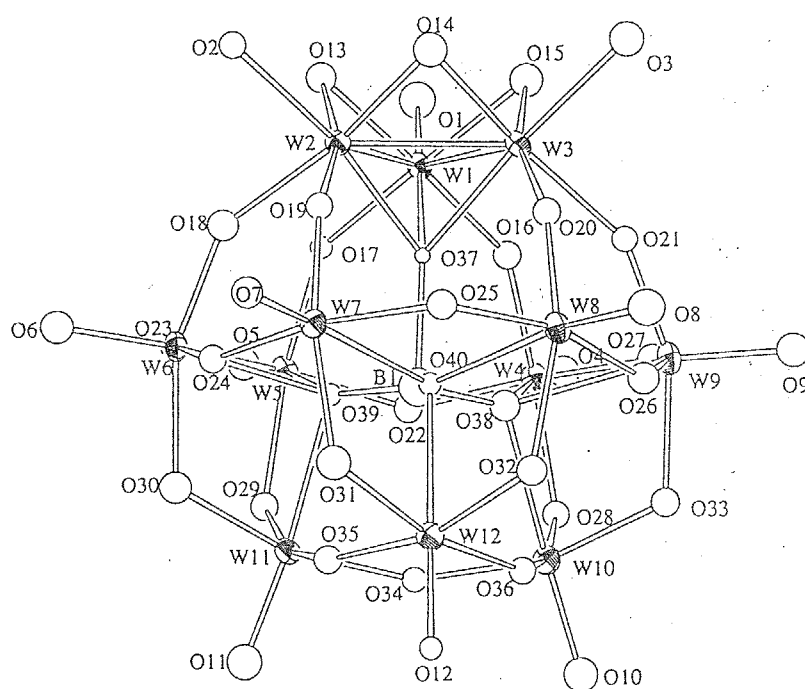


Figure 4-4 The structure of $[\text{BW}_{12}\text{O}_{37}(\text{H}_2\text{O})_3]^{5-}$ anion.

Table 4-6 Selected bond distances (Å) and angles (°) for $K_5[BW_{12}O_{37}(H_2O)_3] \cdot 13.5H_2O$.

W(1)-O(1)	2.11(4)	W(2)-O(2)	2.16(3)	W(6)-O(6)	1.71(3)
W(1)-O(13)	1.96(3)	W(2)-O(13)	1.95(4)	W(6)-O(18)	1.83(3)
W(1)-O(15)	1.99(3)	W(2)-O(14)	1.94(3)	W(6)-O(23)	1.96(3)
W(1)-O(16)	2.01(3)	W(2)-O(18)	2.04(3)	W(6)-O(24)	1.80(3)
W(1)-O(17)	2.01(2)	W(2)-O(19)	2.02(3)	W(6)-O(30)	1.97(3)
W(1)-O(37)	2.09(3)	W(2)-O(37)	2.06(3)	W(6)-O(39)	2.38(3)
W(7)-O(7)	1.72(3)	W(12)-O(12)	1.71(3)	B(1)-O(37)	1.85(8)
W(7)-O(19)	1.84(3)	W(12)-O(31)	1.96(3)	B(1)-O(38)	1.49(7)
W(7)-O(24)	1.99(3)	W(12)-O(32)	1.88(3)	B(1)-O(39)	1.44(7)
W(7)-O(25)	1.94(3)	W(12)-O(35)	1.97(3)	B(1)-O(40)	1.39(7)
W(7)-O(31)	1.90(4)	W(12)-O(36)	1.99(3)		
W(7)-O(40)	2.42(3)	W(12)-O(40)	2.26(3)		
O(1)-W(1)-O(13)	88(1)	O(37)-W(1)-O(13)	100(1)		
O(1)-W(1)-O(15)	84(1)	O(37)-W(1)-O(15)	102(1)		
O(1)-W(1)-O(16)	84(1)	O(37)-W(1)-O(16)	88(1)		
O(1)-W(1)-O(17)	85(1)	O(37)-W(1)-O(17)	89(1)		
O(1)-W(1)-O(37)	170(1)				
O(4)-W(4)-O(16)	100(2)	O(38)-W(4)-O(16)	86(1)		
O(4)-W(4)-O(22)	99(1)	O(38)-W(4)-O(22)	84(1)		
O(4)-W(4)-O(27)	102(1)	O(38)-W(4)-O(27)	75(1)		
O(4)-W(4)-O(28)	101(1)	O(38)-W(4)-O(28)	72(1)		
O(4)-W(4)-O(38)	173(1)				
O(6)-W(6)-O(18)	102(2)	O(39)-W(6)-O(18)	85(1)		
O(6)-W(6)-O(23)	98(1)	O(39)-W(6)-O(23)	76(1)		
O(6)-W(6)-O(24)	98(1)	O(39)-W(6)-O(24)	89(1)		
O(6)-W(6)-O(30)	99(1)	O(39)-W(6)-O(30)	72(1)		
O(6)-W(6)-O(39)	170(1)				
O(10)-W(10)-O(28)	97(1)	O(38)-W(10)-O(28)	77(1)		
O(10)-W(10)-O(33)	101(1)	O(38)-W(10)-O(33)	78(1)		
O(10)-W(10)-O(34)	96(1)	O(38)-W(10)-O(34)	84(1)		
O(10)-W(10)-O(36)	99(2)	O(38)-W(10)-O(36)	86(1)		
O(10)-W(10)-O(38)	174(1)				
O(13)-W(1)-W(2)	49(1)	O(14)-W(2)-W(1)	94.2(9)	O(15)-W(1)-W(2)	96.4(9)
O(13)-W(1)-W(3)	94.6(9)	O(14)-W(2)-W(3)	50(1)	O(15)-W(1)-W(3)	50(1)
O(13)-W(2)-W(1)	49.5(9)	O(14)-W(3)-W(1)	94(1)	O(15)-W(3)-W(1)	50.5(9)
O(13)-W(2)-W(3)	94.8(9)	O(14)-W(3)-W(2)	49.0(9)	O(15)-W(3)-W(2)	97(1)
O(37)-B(1)-O(38)	94(4)	O(38)-B(1)-O(39)	115(4)	O(39)-B(1)-O(40)	127(5)
O(37)-B(1)-O(39)	93(5)	O(38)-B(1)-O(40)	116(5)		
O(37)-B(1)-O(40)	95(3)				

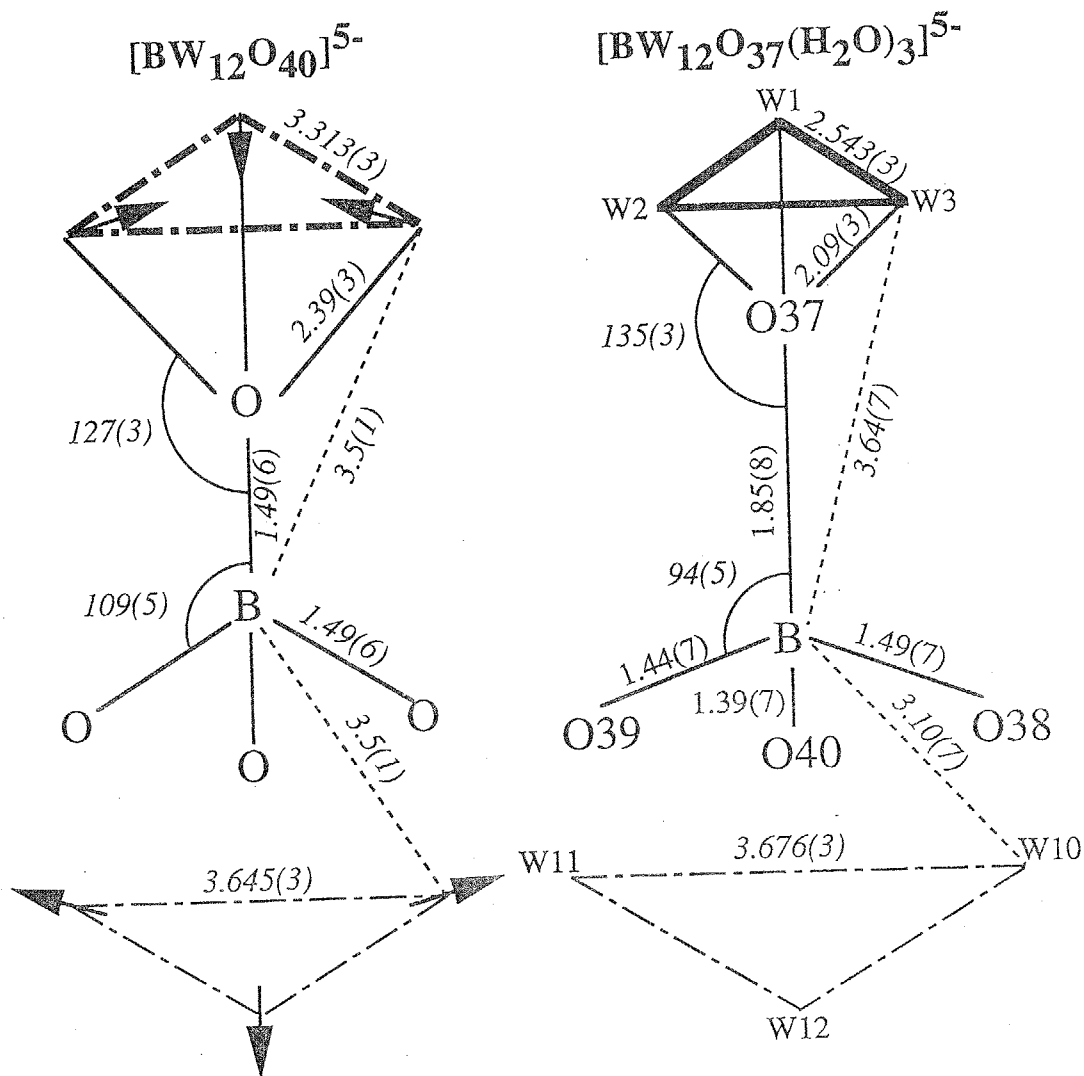


Figure 4-6 Environments of the central BO_4 tetrahedron for $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{37}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 13.5\text{H}_2\text{O}$. Italic number are mean values of distances (Å) and angles (°). The upon triangles indicate edge-shared W_3O_{13} group and the lower corner-shared W_3 triad.

4-2-3 $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ と $[\text{BW}_{12}\text{O}_{37}(\text{H}_2\text{O})_3]^{5-}$ の構造の比較

$[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ と $[\text{BW}_{12}\text{O}_{37}(\text{H}_2\text{O})_3]^{5-}$ のタングステン原子によって構成される骨格を図式化したものを Figure 4-7 に示す。いずれも平行な 3 平面で構成され、中央の面は W-W-W の角がほぼ 120° の六角形を示し、その上下にサイズの異なる正三角形が位置する。上方に位置する三角形は稜共有 W_3O_{13} 構造を、下方に位置する三角形は頂点共有している WO_6 八面体を示す。ホウ素原子は中央の面から下方の三角形の方向に $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ では $0.1 \text{ \AA}$ 、 $[\text{BW}_{12}\text{O}_{37}(\text{H}_2\text{O})_3]^{5-}$ では $0.4 \text{ \AA}$ の距離に位置した。また前述したように $[\text{BW}_{12}\text{O}_{37}(\text{H}_2\text{O})_3]^{5-}$ では還元された $\text{W}^{\text{IV}}_3\text{O}_{13}$ 構造と結合している B-O(μ_4) の結合距離は $1.85(8) \text{ \AA}$ と $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ における $1.49 \text{ \AA}$ より長い。一方、3 平面の面間隔は $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ で $2.8(1) \text{ \AA}$ 、 $2.9(1) \text{ \AA}$ を、上下の三角形面の距離は $5.7 \text{ \AA}$ を示し、 $[\text{BW}_{12}\text{O}_{37}(\text{H}_2\text{O})_3]^{5-}$ ではそれぞれ $2.9(1) \text{ \AA}$ 、 $2.7(1) \text{ \AA}$ 、 $5.6 \text{ \AA}$ であった。このように還元によってホウ素原子の位置は大きく移動しているにも関わらず、面間隔に大きな違いがないことから、還元によって生じた金属-金属結合による影響をアニオン骨格内で打ち消すように構成原子が移動すると考えられた。

$[\text{BW}_{12}\text{O}_{37}(\text{H}_2\text{O})_3]^{5-}$ では稜共有 $\text{W}^{\text{IV}}_3\text{O}_{13}$ 構造内に $\text{W}^{\text{IV}}\text{-W}^{\text{IV}}$ の金属結合が存在しており、 $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ における稜共有 W_3O_{13} 構造内の $\text{W}\cdots\text{W}$ 間距離よりも $0.754(3)\text{-}0.786(3) \text{ \AA}$ とかなり短くなっていた。この影響により頂点共有している $\text{W}^{\text{IV}}\text{O}_6$ 八面体構造と $\text{W}_{\text{belt}}\text{O}_6$ 八面体構造間の $\text{W}^{\text{IV}}\cdots\text{W}_{\text{belt}}$ 間距離は $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ において頂点共有している WO_6 八面体間の $\text{W}\cdots\text{W}$ 間距離より $0.014(3)\text{-}0.073(3) \text{ \AA}$ 長い。中心の六角形面では稜共有した $\text{W}_{\text{belt}}\text{O}_6$ 八面体間の $\text{W}_{\text{belt}}\cdots\text{W}_{\text{belt}}$ 間距離は $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ の場合に比べて $0.010(3)\text{-}0.032(3) \text{ \AA}$ 長くなる一方、頂点共有した $\text{W}_{\text{belt}}\text{O}_6$ 八面体間の $\text{W}_{\text{belt}}\cdots\text{W}_{\text{belt}}$ 間距離は $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ におけるものよりも $0.003(3)\text{-}0.053(3) \text{ \AA}$ 短くなっている。また頂点共有した $\text{W}_{\text{bottom}}\text{O}_6$ 八面体間の $\text{W}_{\text{bottom}}\cdots\text{W}_{\text{bottom}}$ 間距離はホウ素原子が落ち込んだことによって $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ におけるものよりも $0.014(3)\text{-}0.073(3) \text{ \AA}$ 長く、 $\text{W}_{\text{belt}}\text{O}_6$ 八面体と $\text{W}_{\text{bottom}}\text{O}_6$ 八面体間の $\text{W}_{\text{belt}}\cdots\text{W}_{\text{bottom}}$ 間距離も $0.017(3)\text{-}0.055(3) \text{ \AA}$ 長い。

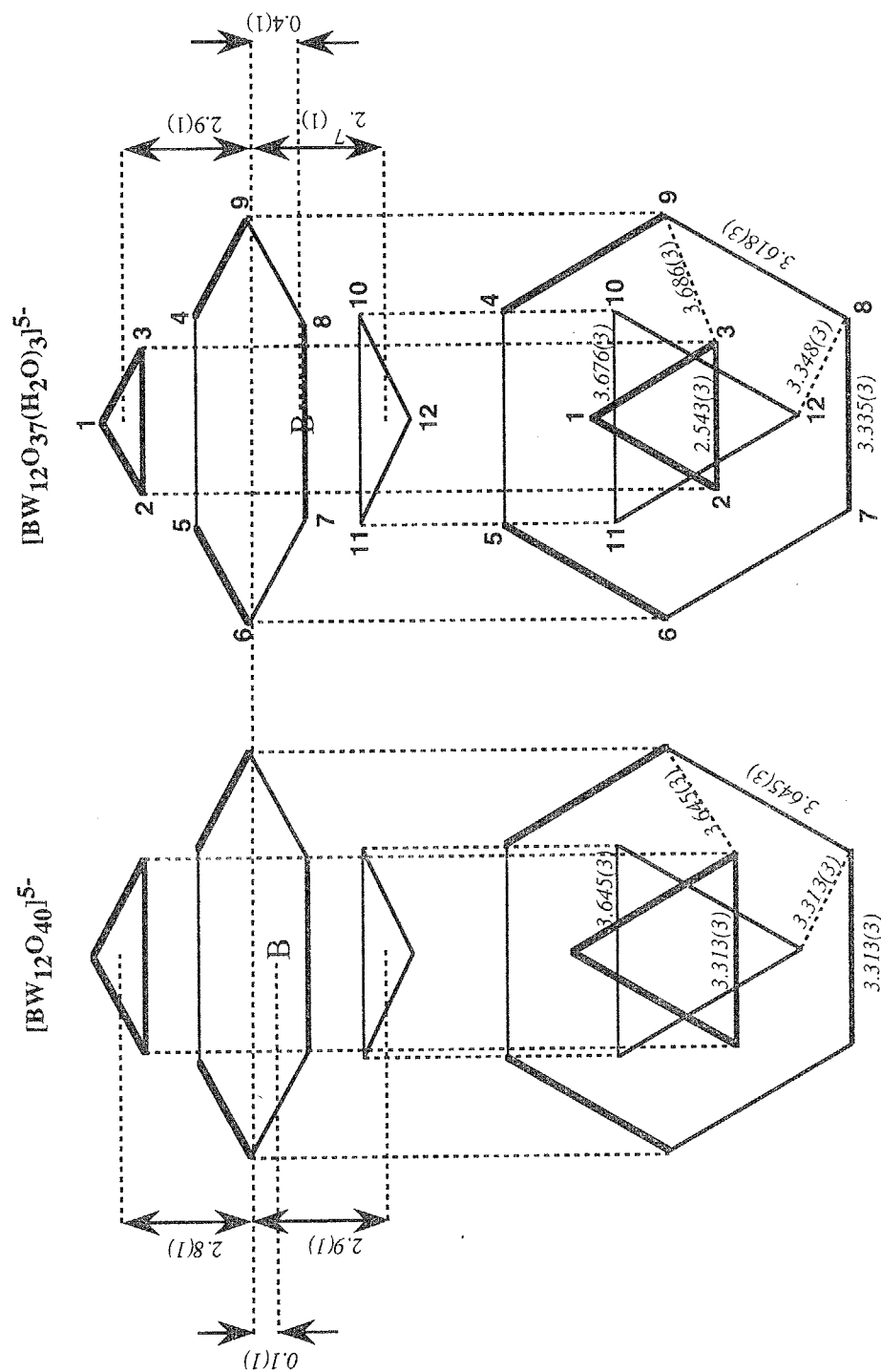


Figure 4-7 Tungsten frameworks of $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ and $[\text{BW}_{12}\text{O}_{37}(\text{H}_2\text{O})_3]^{5-}$. Bold number indicate W atoms. (symmetry code: II= $(-x, -y, z)$, III= $(x, -y, -z)$, IV= $(-x, y, z)$, VI= $(1/2-x, 1/2-y, z)$)

4-2-4 $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ 、 $[\text{BW}_{12}\text{O}_{37}(\text{H}_2\text{O})_3]^{5-}$ の IR スペクトルとラマンスペクトル

Figure 4-8 に $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ と $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{37}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 13.5\text{H}_2\text{O}$ の IR スペクトルとラマンスペクトルを示す。 $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ では 980 cm^{-1} (ラマン) のシグナルは $\nu_s(\text{W}=\text{O})$ に、 961 cm^{-1} (ラマン) と 959 cm^{-1} (IR) は $\nu_{as}(\text{W}=\text{O})$ 、 912 cm^{-1} (ラマン) と 910 cm^{-1} (IR) は $\nu_{as}(\text{B}-\text{O})$ と頂点共有 $\text{W}-\text{O}(\mu_2)-\text{W}$ の伸縮振動が混在したもの、 812 cm^{-1} (IR) が稜共有 $\text{W}-\text{O}(\mu_2)-\text{W}$ の伸縮振動に帰属された。

$\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{37}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 13.5\text{H}_2\text{O}$ の IR スペクトルにはさらに $\text{W}^{\text{IV}}-\text{W}^{\text{IV}}$ 結合の形成によって分裂したと考えられる 910 cm^{-1} 、 810 cm^{-1} 付近に中心を持つブロードなシグナルが観測され、 $[\text{BW}_{11}\text{O}_{39}]^{9-}$ や $[\text{BW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})]^{6-}$ の IR スペクトルパターンに類似していた³⁹⁾。

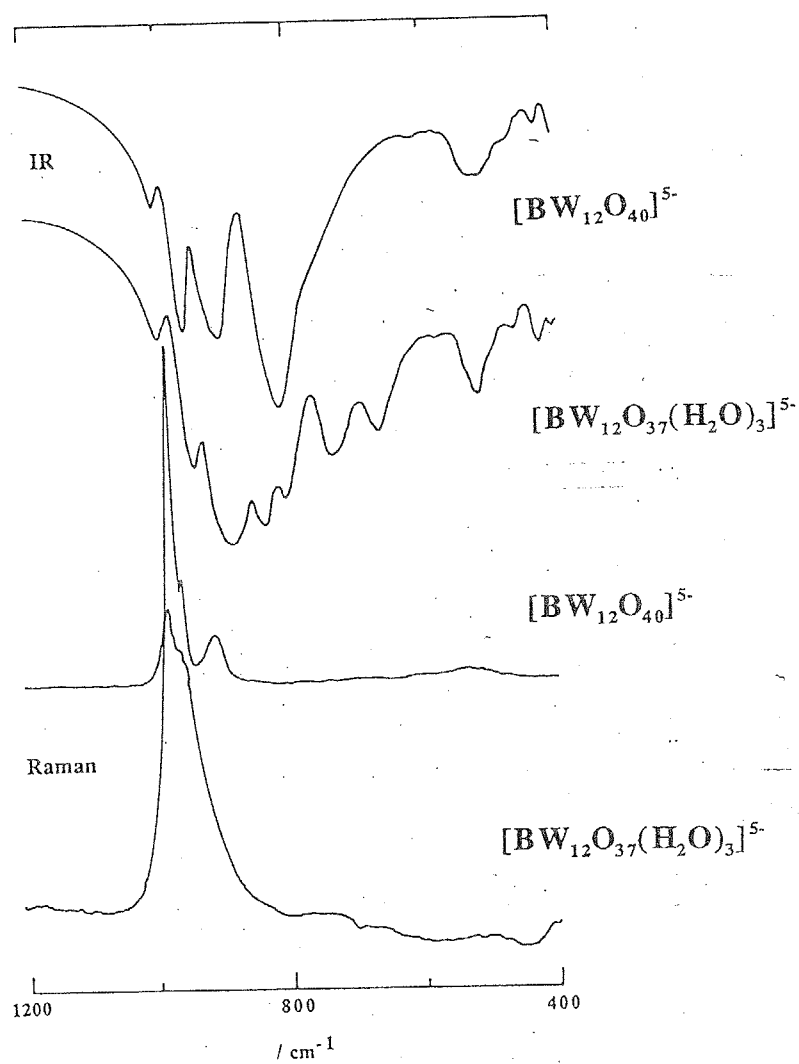


Figure 4-8 The IR and Raman spectra of $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{37}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 13.5\text{H}_2\text{O}$.

4-3 実験

$\alpha\text{-Na}_{10}[\text{SiW}_9\text{O}_{34}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の合成はこれまでに報告された文献^{40, 41)}に従って行った。試薬は関東化学及び和光純薬製の特級試薬を特に生成することなく用いた。IR スペクトルは JASCO FT/IR-5000、ラマンスペクトルは Jobin-Yvon T6400 Raman spectrophotometers により測定した。

$\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{37}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 13.5\text{H}_2\text{O}$ の合成

$\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の還元はこれまでに報告されている光化学的に 6 電子還元される条件に従って行った。 $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液 (0.3 g / 20 ml H_2O) に電子供与体として MeOH 5 ml を加え、12 N HCl によって pH を 0.5 に調整した。この溶液を石英セルに移して窒素雰囲気下、500 W 高圧水銀灯によって 3 日間紫外光を照射した。この間に溶液の色は無色透明から青色を経て最終的には茶褐色に変化した。こうして還元された溶液に KCl 0.5 g と $\alpha\text{-Na}_{10}[\text{SiW}_9\text{O}_{34}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 0.25 g を加え、4 °C で一夜静置することにより茶褐色、板状の結晶として $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{37}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 13.5\text{H}_2\text{O}$ を得た。還元量の分析は KMnO_4 を用いた電位差滴定により行った。標準電極は Ag-AgCl 電極、作用電極には Pt 電極を使用し、TOA Electronics IM-5S ion meter により測定した。滴定結果は一分子あたり 5.5 ± 0.1 電子分の還元量であることが示された。

^{11}B NMR スペクトルの測定

外部標準として H_3BO_3 を重水に溶解させたものを使用し、JEOL GSX-270 (^{11}B 、86.7 MHz) によって測定した。

X 線構造解析

単結晶の解析データは AFC-5 四軸自動回折装置 (理学電機) を用いて測定した。X 線源には Mo の K_α 線をグラファイトで単色化したものを使用した。

($\lambda=0.71069$)。強度測定は ω -2 θ 走査法により 8° min^{-1} 、室温で行った。
 $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の結晶はガラスファイバーに取り付け、 $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{37}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 13.5\text{H}_2\text{O}$ の結晶は Lindemann glass capillaries に封じたものを装置に取り付けて測定した。orientation matrix と格子定数の精密化は $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{37}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 13.5\text{H}_2\text{O}$ それぞれ $20.0^\circ \leq 2\theta \leq 24.7^\circ$ 、 $20.0^\circ \leq 2\theta \leq 25.0^\circ$ で測定した 25 点の反射を用いて行った。解析のソフトウェアは TEXSAN⁴²⁾ を使用し、直接法は $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ が MITHRIL⁴³⁾、 $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{37}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 13.5\text{H}_2\text{O}$ は SAPI⁴⁴⁾ を使用した。吸収補正は $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ が DIFABS⁴⁵⁾、 $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{37}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 13.5\text{H}_2\text{O}$ は Ψ -scan によるもので行った。

5 章

水溶液中での $\alpha\text{-[PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ の光還元反応の構造化学

5-1 緒言

α -ケギン構造を持つポリオキソモリブデートは水溶液中で加水分解を起こしやすく、異性化反応も進行するためにその還元機構は複雑なものである。強酸性水溶液中において α -[PMo₁₂O₄₀]³⁻ を電氣的に還元すると 2 電子移動によって 6 電子まで還元されることがポラーログラフィーによる測定から報告されており¹⁸⁾、水溶液中では還元に伴って異性化が進行して 2 電子還元種、4 電子還元種はいずれも β -ケギン構造を持つことが示されているが詳細な構造は不明のままである。また 50 % ジオキサン水溶液中で α -[PMo₁₂O₄₀]³⁻ はアスコルビン酸やヒドラジンのような還元剤によって還元され、各還元種の ³¹P NMR シフトが報告されている²⁰⁾。この際 α -[PMo₁₂O₄₀]³⁻ の還元は 50 % ジオキサン水溶液中で α 型 2 電子還元種、 α 型 4 電子還元種に変化したのち、 α 型 4 電子還元種は β 型 4 電子還元種に異性化することが示された。水溶液中にジオキサンを共存させることでリンモリブデン酸の加水分解は抑制される。また水溶液中で 2 電子還元した場合、 α 型 2 電子還元種が形成されその後、 β 型 2 電子還元種に異性化して、不均化を経て β 型 4 電子還元種と β 型酸化体が形成され、 β 型酸化体はすぐに α 型酸化体へ異性化することが示された。本章では酸性水溶液中での α -[PMo₁₂O₄₀]³⁻ の光還元反応を ³¹P NMR で検討し、初期の段階で 3 欠損型の α -B-[PMo₉O₃₁(OH)₃]³⁻ が形成されることをまず確認した。還元の進行と共に β 型 2 電子還元種が形成された後、 α 型 2 電子還元種に異性化し、不均化によって β 型 4 電子還元種と α -B-[PMo₉O₃₁(OH)₃]³⁻ が形成されると推定された。また α 型 2 電子還元種と β 型 4 電子還元種に関しては光還元した溶液にジイソピルアンモニウムを加えることによってこれら還元種の結晶化を行い、X 線構造解析を行った。 α 型 2 電子還元種の X 線構造解析はこれまでアセトニトリル中で α -[PMo₁₂O₄₀]³⁻ を還元することによって得られた [HPMo₁₂O₄₀]⁴⁻²¹⁾ と水溶液中で [H₆As₁₀Mo₂₄O₉₉]⁸⁻ が分解することによって生成した [H₂AsMo₁₂O₄₀]³⁻²²⁾ についての報告があるがいずれもアニオン骨格内のヘテロ原子と結合している酸素原子がディスオーダーした結果となっている。また β -型 4 電子還元種では

$[\text{H}_6\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ の X 線構造解析²³⁾が報告されたものの双晶結晶であったため、十分な反射数が得られていなかった。今回のディスオーダーのない構造解析結果から還元電子は α -型 2 電子還元種ではアニオン骨格全体に非局在化し、 β -型 4 電子還元種においてはアニオン骨格を構成する 4 個の稜共有 Mo_3O_{13} ユニットの中で 60° 回転した稜共有 Mo_3O_{13} ユニットを除く 3 個の稜共有 Mo_3O_{13} ユニット (赤道面を構成する 3 組の 2 個の Mo 原子対と底を構成する頂点共有の Mo_3O_{12} ユニット) に局在化していることが判明した。

5-2 結果

5-2-1 ^{31}P NMR スペクトル

$\alpha\text{-}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 水溶液の光還元反応の経時変化を ^{31}P NMR スペクトルによって検討した。いくつかのスペクトルと反応系中に存在するアニオン種のモル濃度を Figure 5-1 と Table 5-1 に示す。光照射前の $\alpha\text{-}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 水溶液の ^{31}P NMR スペクトルは $\alpha\text{-}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ と $\alpha\text{-}[\text{H}_2\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$ ⁴⁵⁾ に帰属されるシグナルをそれぞれ -3.64 ppm と -1.25 ppm に 10.7 : 1.0 の強度比で示した。水溶液中の $\alpha\text{-}[\text{H}_2\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$ は $\alpha\text{-}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ を水に溶解した際に一部が分解したものと推測される。紫外光を 1 時間照射後、0.51 ppm、0.24 ppm、-6.27 ppm、-5.62 ppm にシグナルが順次観測された。4 時間照射後には -12.58 ppm にシグナルが現れ、36 時間後には 0.24 ppm のシグナルと -12.58 ppm のシグナルのみが強度比 1.0 : 32.3 で存在した。76 時間後まで経時変化を追跡したが、36 時間以降スペクトルに変化が観測されず還元反応は 36 時間の光照射の時点で終了したものとした。光照射開始から 10 分後と 18 時間後にそれぞれ 0.24 ppm と -12.39 ppm にマイナーなアニオン種によるものと推定されるシグナルが観測されたが、還元反応中に消滅した。-5.62 ppm と -12.58 ppm のシグナルは後述するように、X 線構造解析によってその構造が明らかにされた 2 電子還元種 $\alpha\text{-}[\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ と 4 電子還元種 $\beta\text{-}[\text{H}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ の

^{31}P NMR シグナルとシフト位が一致したことからこれらに帰属した。0.51 ppm のシグナルはこれまでの報告から $\alpha\text{-[PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 構造の 3 欠損型である $\alpha\text{-B-[H}_3\text{PMo}_9\text{O}_{31}(\text{OH})_3]^{3-}$ に帰属される⁴⁶⁾。これら以外のシグナルに関してはこれまではっきりとした同定は為されていない。また光還元反応の ^{31}P NMR スペクトルでは $\alpha\text{-[PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ と $\alpha\text{-B-[H}_3\text{PMo}_9\text{O}_{31}(\text{OH})_3]^{3-}$ による -3.40 ppm と 0.51 ppm のシグナルがブロード化した。還元反応中、-3.40 ppm のシグナルは 1.9 Hz から 135.0 Hz にまで広がり、0.51 ppm のシグナルは 105.0 Hz から 11.7 Hz へと狭くなった。2 電子還元種 $\alpha\text{-[HPMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ と 4 電子還元種 $\beta\text{-[H}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ による -5.62 ppm と -12.56 ppm のシグナルに関しても他のシグナルに比べて広い線幅を持つシグナルが観測されたが、それぞれ最大でも 30.0 Hz と 21.1 Hz であり -3.40 ppm と 0.51 ppm に観測されるシグナルのように 100.0 Hz を越えることはなかった。

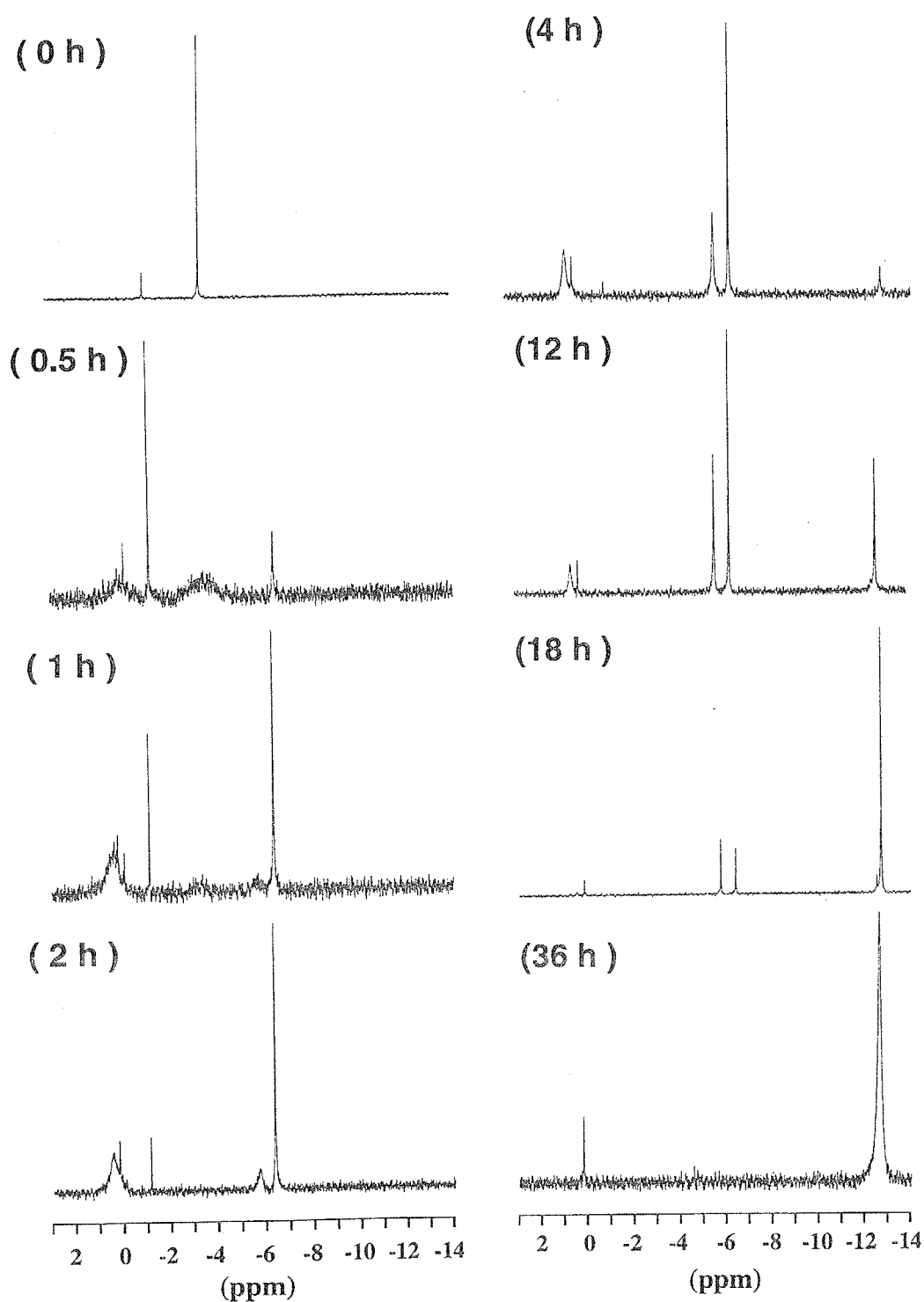


Figure 5-1 Time course of the change in ^{31}P NMR spectra in the reduction of α -12 molybdophosphate. Reaction condition are 20mM $\alpha\text{-H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 13\text{-}14 \text{ H}_2\text{O}$ and 8 M CH_3OH in H_2O .

Table 5-1 Quantities (mM) of each species of photolytes for several step of the photolysis. They were calculated with intensity ratio in ^{31}P NMR spectra. Value in () indicate $\nu_{1/2}$, Hz.

ppm h	0.51	0.24	-0.035	-1.07	-3.40	-5.62	-6.27	-12.39	-12.58
0				1.7 (1.7)	18.3 (1.9)				
0.17	3.3 (105)		0.5 (2.6)	2.3 (2.6)	13.9 (75.0)				
0.5	6.4 (87.9)	0.3 (2.5)	0.6 (2.5)	2.5 (2.2)	8.4 (124)		1.7 (6.0)		
1	8.6 (48.0)	1.2 (6.1)	0.4 (3.2)	1.2 (2.1)	3.8 (135)	1.0 (30.0)	3.7 (4.1)		
2	9.0 (40.0)	1.5 (5.0)		0.6 (2.0)		3.3 (28.0)	5.6 (3.7)		
4	6.4 (24.0)	0.8 (3.7)		0.3 (3.5)		5.3 (11.4)	6.3 (4.1)		0.9 (5.8)
6	4.8 (19.8)	0.6 (2.8)				5.5 (6.1)	6.0 (3.0)		3.0 (5.1)
12	3.4 (15.9)	0.7 (2.8)				5.2 (5.2)	6.0 (3.1)		4.8 (5.0)
18	0.7 (12.0)	0.8 (2.8)				8 (2.8)	6.0 (3.1)	1.0 (3.0)	12.5 (2.6)
24	0.7 (11.7)	0.7 (2.3)				2.4 (2.5)	1.8 (2.5)	0.8 (2.4)	13.6 (2.2)
30		0.6 (2.8)						1.4 (4.8)	18.1 (3.5)
36		0.6 (2.8)							19.4 (21.1)

5-2-2 $\alpha\text{-}[(\text{Pr})_2\text{NH}_2]_4[\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造

$\alpha\text{-}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 水溶液を -5.62、-6.27、-12.58 ppm のシグナルが強度比 4:3:5 で存在する時点まで光還元した溶液に $[(\text{Pr})_2\text{NH}_2]^+$ カチオンを加えて 2 電子還元種、 $\alpha\text{-}[(\text{Pr})_2\text{NH}_2]_4[\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の単結晶を得た。またさらに還元を進行させ、0.24 ppm と -12.58 ppm のシグナルのみ（強度比 1:32）が存在する溶液に $[(\text{Pr})_2\text{NH}_2]^+$ カチオンを加えて 4 電子還元種、 $\alpha\text{-}[(\text{Pr})_2\text{NH}_2]_3[\text{H}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の単結晶を得た。このようにして得られた結晶を重水に溶解して ^{31}P NMR スペクトルを測定したところ、それぞれ -5.63 ppm と -12.66 ppm にシグナルを与えた。これらの結晶を用いて X 線構造解析を行い、その結晶構造を明らかにした。

$\alpha\text{-}[(\text{Pr})_2\text{NH}_2]_4[\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の X 線構造解析パラメーターを Table 5-2 に原子の座標を Table 5-3 に示す。Figure 5-2 に示したように $\alpha\text{-}[(\text{Pr})_2\text{NH}_2]_4[\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ のアニオン骨格は酸化体同様に α -ケギン構造を保持していた。また元素分析の結果からアニオン骨格に 1 個のプロトンの存在が示唆されたが、X 線構造解析においてその結晶が持つ空間群が $\text{P}4_2/\text{nmc}$ ($Z=2$) と高く、プロトネーションのサイトは特定することができなかったが、Mo-O 結合距離から求めたボンドオーダー値は末端位酸素原子が 2.06(8)-2.17(5) (平均 2.13(4)) を示し、架橋酸素原子のほうが 1.67(3)-1.83(5) と小さいことから、プロトネーションは架橋酸素原子全体にディスオーダーが起きていると推定した。

2 電子還元によるアニオン骨格の変化を酸化体である $\alpha\text{-H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 13\text{-}14\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造⁴⁷⁾と比較し検討した。いくつかの金属-酸素原子間の結合距離と結合角を Table 5-4 に示す。隣接する Mo $\cdots$ Mo 間距離において稜共有 Mo $\cdots$ Mo 間距離は 3.418(2)-3.430(2) Å (平均 3.422(1) Å) を、頂点共有 Mo $\cdots$ Mo 間距離は 3.711(2)-3.722(2) Å (平均 3.715(1) Å) を示し、これらはいずれも酸化体で観測された 3.401 Å、3.699 Å よりも長かった。さらに Mo $\cdots$ P 間距離も 3.5640(8)-3.581(1) Å (平均 3.570(1) Å) と酸化体における 3.55 Å よりもわずかに長かった。このように Mo $\cdots$ Mo 間距離や Mo $\cdots$ P 間距離が酸化体より長くなったことはアニオン骨格全

体が膨張したことを示す。また酸化体である $\alpha\text{-H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 13\text{-}14\text{H}_2\text{O}$ のアニオン骨格ではモリブデン原子と架橋酸素原子間の結合、 $\text{Mo-O}(\mu_2)\text{-Mo}$ 結合において架橋酸素が一方のモリブデン原子側に偏って位置しているために、 $\text{Mo-O}(\mu_2)$ の結合距離は $1.86\text{ \AA}$ と $1.96\text{ \AA}$ の2種類に分類された。2電子還元種である $\alpha\text{-[HPMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ においては架橋酸素原子の位置の偏りは小さくなり、 $\text{Mo-O}(\mu_2)$ の結合距離は $1.891(8)\text{-}1.893(9)\text{ \AA}$ (平均 $1.892(6)\text{ \AA}$) と $1.928(3)\text{-}1.939(5)\text{ \AA}$ (平均 $1.931(3)\text{ \AA}$) の2範囲に分類された。 $\text{Mo-O}(\mu_2)\text{-Mo}$ 結合角は稜共有 $\text{Mo-O}(\mu_2)\text{-Mo}$ 結合角が $124.3(5)\text{-}126.9(4)^\circ$ (平均 $126.0(3)^\circ$) を、頂点共有 $\text{Mo-O}(\mu_2)\text{-Mo}$ 結合角が $149.9(5)\text{-}152.0(5)^\circ$ (平均 $151.3(3)^\circ$) を示し、これは酸化体における 125° 、 152° とほぼ等しかった。

Table 5-2 Crystal and refinement data for $[(\text{Pr}^i)_2\text{NH}_2]_5[\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

formula	$\text{C}_{24}\text{H}_{73}\text{N}_4\text{P}_1\text{Mo}_{12}\text{O}_{44}$
f.w.	2304.09
space group	$\text{P4}_2/\text{nmc}$
$a/\text{\AA}$	15.227(2)
$b/\text{\AA}$	
$c/\text{\AA}$	13.409(2)
$V/\text{\AA}^3$	3108.8(5)
Z	2
$D_c/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.461
μ/cm^{-1}	24.56
cryst. size/mm	0.8x0.1x0.1
scan method	ω -2 θ
data collcn range	$5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$
h, k, l range	
no. of data measd	5048
no. of unique data	2644
no. of obsd data ($ F > 3.0\sigma(F)$)	961
no. of variables	120
R/%	5.0
R'/%	3.4
S, goodness of fit	2.15
max shift/error	0.002

Table 5-3 Positional parameters and B(eq) for $[(\text{Pr}^n\text{NH}_2)_4[\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$.

atom	x	y	z	B(eq)
Mo(1)	0.63740(9)	0.37223(8)	0.06283(6)	2.77(3)
Mo(2)	0.75	0.4851(1)	0.2423(2)	2.73(4)
P(1)	0.75	0.25	0.25	2.0(1)
O(1)	0.5715(7)	0.4128(6)	-0.0238(5)	3.9(2)
O(2)	0.75	0.5930(7)	0.263(1)	3.8(3)
O(3)	0.75	0.3908(7)	-0.0013(7)	2.5(3)
O(4)	0.6632(6)	0.4749(5)	0.1421(5)	2.3(2)
O(5)	0.6483(8)	0.25	0.0275(7)	2.5(3)
O(6)	0.5598(6)	0.3361(6)	0.1652(6)	3.0(2)
O(7)	0.75	0.3331(6)	0.1847(7)	1.9(2)
O(8)	0.496(1)	0.047(1)	-0.264(4)	7.3(7)
N(1)	0.473(1)	0.222(1)	-0.341(1)	3.0(6)
C(1)	0.374(1)	0.170(1)	-0.452(1)	6.5(5)
C(2)	0.385(1)	0.25	-0.386(1)	4.9(6)
C(3)	0.497(2)	0.25	-0.255(3)	12(1)
C(4)	0.592(1)	0.25	-0.226(2)	5.2(6)
C(5)	0.431(2)	0.25	-0.172(2)	9(1)

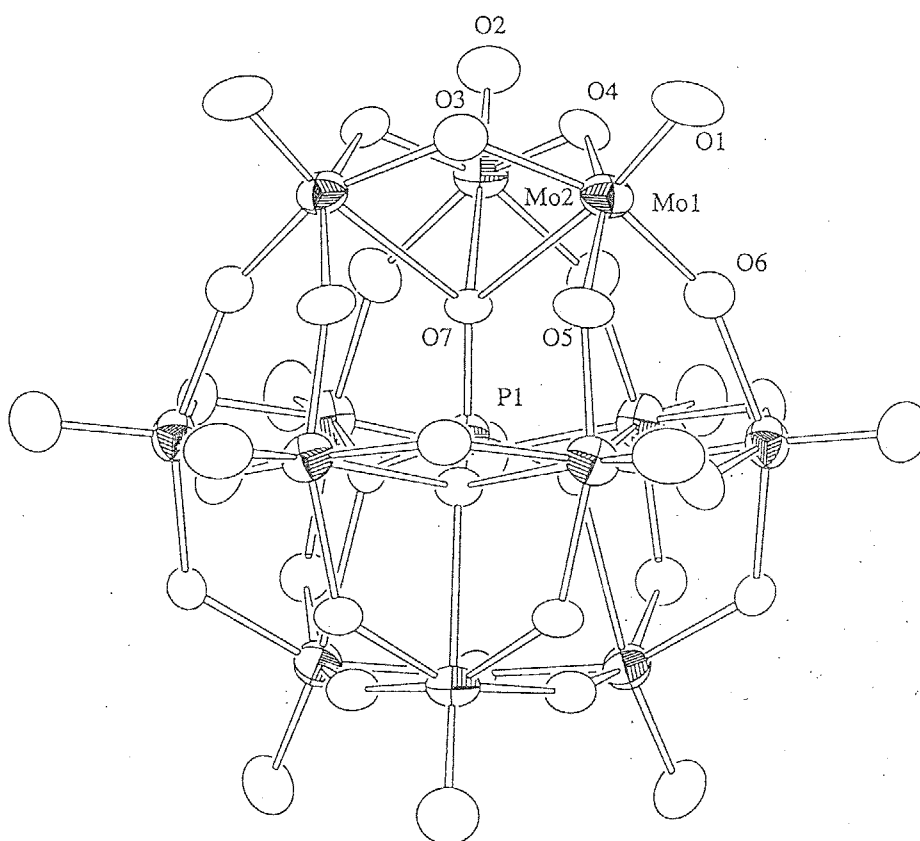


Figure 5-2 The structure of $[(\text{Pr}^i)_2\text{NH}_3]_4[\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Table 5-4 Selected bond lengths (Å), angles (°) and distances (Å) between metals for α -[HPMo₁₂O₄₀]⁴⁻.

Mo(1)-O(1)	1.655(7)	Mo(2)-O(2)	1.67(1)
Mo(1)-O(3)	1.939(5)	Mo(2)-O(4)	1.891(8)
Mo(1)-O(4)	1.930(8)	Mo(2)-O(6)	1.930(9)
Mo(1)-O(5)	1.928(3)		
Mo(1)-O(6)	1.893(9)		
Mo(1)-O(3)-Mo(1 ^{II})	124.3(5)	Mo(1)-O(4)-Mo(2)	126.8(4)
Mo(1)-O(5)-Mo(1 ^{III})	149.8(6)	Mo(1)-O(6)-Mo(2 ^{XIII})	152.2(5)
Mo(1)···Mo(1 ^{II})	3.429(3)	Mo(1)···Mo(2)	3.418(2)
Mo(1)···Mo(1 ^{III})	3.722(3)	Mo(1)···Mo(2 ^{XIII})	3.744(2)
Mo(1)···P(1)	3.5640(9)	Mo(2)···P(1)	3.581(2)
P(1)-O(7)	1.540(9)	O(7)-P(1)-O(7 ^{II})	110.6(5)
		O(7)-P(1)-O(7 ^{XIII})	108.9(4)

Symmetry codes : II 1/2-x, y, z ; III x, 1/2-y, z ; IV 1/2-x, 1/2-y, z ;
 XIII -y, -x, 1/2-z ; XIV 1/2+y, -x, 1/2-y ; XV -y, 1/2+x, 1/2-z ;
 XVI 1/2+y, 1/2+x, -1/2-z.

5-2-3 β -[(Pr)₂NH₂]₃[H₄PMo₁₂O₄₀]•2H₂O の結晶構造

β -[(Pr)₂NH₂]₃[H₄PMo₁₂O₄₀]•2H₂O の X 線構造解析パラメーターを Table 5-5 に原子の座標を Table 5-6 に示す。 β -[(Pr)₂NH₂]₃[H₄PMo₁₂O₄₀]•2H₂O のアニオン構造は C_{3v} 対称を持つ β -ケギン構造を示した (Figure 5-3 (a))。 β -ケギン構造は α -ケギン構造を構成する 4 個の稜共有 Mo₃O₁₃ ユニットの 하나가 3 回軸を中心に 60° 回転した構造を持ち、12 個のモリブデン原子は次の 3 種に分類される。(i) 回転した稜共有 Mo₃O₁₃ ユニット内の 3 個のモリブデン原子、Mo(1)、Mo(2)、Mo(2^{VII})、これらを Mo_{rot} と表す。(ii) (i) の稜共有 Mo₃O₁₃ ユニットに赤道面を挟んで対応する頂点共有の Mo₃O₁₂ ユニットの形成する 3 個のモリブデン原子、Mo(6)、Mo(7)、Mo(7^{VII})、これらを Mo_{bottom} と表す。(iii) (i) および (ii) の稜共有 Mo₃O₁₃、頂点共有 Mo₃O₁₂ ユニットにはさまれた赤道面の Mo-O(μ)-Mo リングを形成している 6 個のモリブデン原子、Mo(3)、Mo(3^{VII})、Mo(4)、Mo(4^{VII})、Mo(5)、Mo(5^{VII})、これらを Mo_{belt} と表す。Figure 5-3 (b)-(d) に β -[H₄PMo₁₂O₄₀]³⁻ 構造内の 2 種類の稜共有 Mo₃O₁₃ 構造と頂点共有 Mo₃O₁₂ 構造を示した。いくつかの金属-酸素原子間の結合距離、結合角、金属間距離を Table 5-7 に示す。アニオン骨格のすべての稜共有 Mo^{•••}Mo 間距離は酸化体である α -[PMo₁₂O₄₀]³⁻ の場合の 3.401 Å よりも長かった。稜共有 Mo_{rot}^{•••}Mo_{rot}、Mo_{belt}^{•••}Mo_{belt}、Mo_{belt}^{•••}Mo_{bottom} 間距離はそれぞれ 3.450(6)-3.452(5) Å (平均 3.451(2) Å)、3.545(5)-3.558(3) Å (平均 3.554(2) Å)、3.423(5)-3.442(4) Å (平均 3.432(3) Å) であり、Mo_{belt}^{•••}Mo_{bottom} < Mo_{rot}^{•••}Mo_{rot} < Mo_{belt}^{•••}Mo_{belt} の順序で長くなっていた。一方、頂点共有 Mo^{•••}Mo 間距離は α -[PMo₁₂O₄₀]³⁻ における 3.699 Å と比較して Mo_{rot}^{•••}Mo_{belt} 間距離 (3.642(4)-3.656(4) Å、平均 3.654(3) Å)、Mo_{belt}^{•••}Mo_{belt} 間距離 (3.668(5)-3.679(3) Å、平均 3.675(2) Å) は短く、Mo_{bottom}^{•••}Mo_{bottom} 間距離 (3.744(5)-3.805(7) Å、平均 3.764(3) Å) のみが長かった。これらは Mo_{rot}^{•••}Mo_{belt} < Mo_{belt}^{•••}Mo_{belt} < Mo_{bottom}^{•••}Mo_{bottom} の順に長い。しかしこの Mo^{•••}Mo 間距離の変化とは矛盾する Mo-O(μ)-Mo 結合角の変化がベルト部分に観測された。ベルト部分で

稜共有 $\text{Mo}_{\text{belt}} \cdots \text{Mo}_{\text{belt}}$ 間距離は酸化体より長くなったのに対し、稜共有の $\text{Mo}_{\text{belt}}\text{-O}(\mu)\text{-Mo}_{\text{belt}}$ 結合角は $117.0(7)\text{-}119(1)^\circ$ (平均 $118(1)^\circ$) と酸化体における 125° と比較してかなり狭くなった。一方、同様にベルト部分で頂点共有 $\text{Mo}_{\text{belt}} \cdots \text{Mo}_{\text{belt}}$ 間距離は短くなったのに対して頂点共有 $\text{Mo}_{\text{belt}}\text{-O}(\mu)\text{-Mo}_{\text{belt}}$ 結合角は $155(1)\text{-}157(1)^\circ$ (平均 $156(1)^\circ$) と酸化体における 152° よりも広い。この変化は $\text{Mo-O}(\mu)$ 結合距離に反映された。酸化体における $\text{Mo-O}(\mu)$ 結合距離は平均 $1.92 \text{ \AA}$ であったのに対し、稜共有 $\text{Mo}_{\text{belt}}\text{-O}(\mu)\text{-Mo}_{\text{belt}}$ 結合における $\text{Mo}_{\text{belt}}\text{-O}(\mu)$ 結合距離は平均 $2.08(1) \text{ \AA}$ と長くなり、頂点共有 $\text{Mo}_{\text{belt}}\text{-O}(\mu)\text{-Mo}_{\text{belt}}$ 結合における $\text{Mo}_{\text{belt}}\text{-O}(\mu)$ 結合距離は平均 $1.87(1) \text{ \AA}$ と短い。 $\text{Mo-O}(\mu)$ 結合距離に関する詳細はのちに示す。ベルト部分以外の稜共有 $\text{Mo-O}(\mu)\text{-Mo}$ 結合角は $\text{Mo}_{\text{rot}}\text{-O}(\mu)\text{-Mo}_{\text{rot}}$ 、 $\text{Mo}_{\text{belt}}\text{-O}(\mu)\text{-Mo}_{\text{bottom}}$ が $127(1)\text{-}128(2)^\circ$ (平均 $128(1)^\circ$) を、頂点共有 $\text{Mo-O}(\mu)\text{-Mo}$ 結合角は $\text{Mo}_{\text{rot}}\text{-O}(\mu)\text{-Mo}_{\text{belt}}$ 、 $\text{Mo}_{\text{bottom}}\text{-O}(\mu)\text{-Mo}_{\text{bottom}}$ が $146(1)\text{-}150(1)^\circ$ (平均 $148(1)^\circ$) を示していた。

$\alpha\text{-[PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}}$ に観測された $\text{Mo-O}(\mu)\text{-Mo}$ 結合における架橋酸素原子の位置の偏りは $\beta\text{-[H}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}}$ では部分的に消滅した。(Figure 5-3 (a) のアニオン骨格で太線で示された結合がこれに相当する。) この変化は前述した 2 電子還元種 $[\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ ではアニオン骨格全体で偏差が小さくなったことと対照的である。 Mo_{rot} 原子の $\text{Mo}_{\text{rot}}\text{-O}(\mu)\text{-Mo}_{\text{rot}}$ 結合と頂点共有している $\text{Mo}_{\text{belt}}\text{-O}(\mu)\text{-Mo}_{\text{belt}}$ 結合において架橋酸素原子の位置の偏りは大きく、 $\text{Mo-O}(\mu)$ 結合距離は $1.89(2)/1.92(2)\text{-}1.84(2)/1.97(2) \text{ \AA}$ (平均 $1.86(1)/1.95(1) \text{ \AA}$) を示し、この偏差は $\alpha\text{-[PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}}$ における $1.86/1.96 \text{ \AA}$ に匹敵している。一方で架橋酸素位置に偏位が観測されない稜共有の $\text{Mo}_{\text{belt}}\text{-O}(\mu)\text{-Mo}_{\text{belt}}$ 結合の $\text{Mo}_{\text{belt}}\text{-O}(\mu)$ 結合距離は前述したように $2.06(1)\text{-}2.10(1) \text{ \AA}$ (平均 $2.08(1) \text{ \AA}$) とかなり長くなり、 $\text{Mo}_{\text{belt}}\text{-O}(\mu)\text{-Mo}_{\text{bottom}}$ 、 $\text{Mo}_{\text{bottom}}\text{-O}(\mu)\text{-Mo}_{\text{bottom}}$ 結合における $\text{Mo-O}(\mu)$ 結合は $1.90(2)\text{-}1.98(1) \text{ \AA}$ を示した。モリブデンと酸素原子間の結合距離より求めたボンドオーダー値は、ベルト部分のモリブデン原子同士を稜共有によって架橋する $\text{O}(13)$ 、 $\text{O}(15)$ 、 $\text{O}(15^{\text{VII}})$ におけるものが $1.08(4)\text{-}1.18(4)$ と小さかったことから、これらの架橋酸素原子がプロトネーションのサイトであるこ

とが示された。さらに残るもうひとつのプロトネーションサイトはボンドオーダー値 1.48(4) を示した $\text{Mo}_{\text{bottom}}$ 三角形を架橋する O(21)原子と考えられる。これら以外の架橋酸素原子のボンドオーダー値は 1.7(1)-2.07(3) と大きかった。

アニオン構造の中心に位置するリン原子とモリブデン原子間の距離は $\text{Mo}_{\text{belt}} \cdots \text{P}$ 間距離が 3.599(8)-3.625(9) Å (平均 3.615(4) Å) を示し $\alpha\text{-[PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ における 3.55 Å よりも長い[§]、 $\text{Mo}_{\text{rot}} \cdots \text{P}$ 、 $\text{Mo}_{\text{bottom}} \cdots \text{P}$ 間距離は 3.55(1)-3.56(1) (平均 3.55(1) Å) とほとんど変化せず、ベルト部分が膨らんだ構造を持っている。

Table 5-5 Crystal and refinement data for $[(Pr^i)_2NH_2]_3[H_4PMo_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$

formula	$C_{18}H_{56}N_3P_1Mo_{12}O_{42}$
f.w.	2200.89
space group	Pnma
a/Å	23.805(4)
b/Å	20.543(4)
c/Å	13.718(2)
V/Å ³	6709(2)
Z	4
D _c /g•cm ⁻³	2.179
μ/cm ⁻¹	22.64
cryst. size/mm	0.3x0.3x0.3
scan method	ω-2θ
data collcn range	5° ≤ 2θ ≤ 55°
h, k, l range	0,24 / 0,28 / 0,14
no. of data measd	8457
no. of unique data	8457
no. of obsd data (F > 3.0σ(F))	2849
no. of variables	151
R/%	8.1
R'/%	7.1
S, goodness of fit	3.76
max shift/error	0.005

Table 5-6 Positional parameters and B(eq) for $[(\text{Pr}')_2\text{NH}_2]_3[\text{H}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

atom	x	y	z	B(eq)
Mo(1)	0.7233(2)	0.25	0.2936(3)	2.754(3)
Mo(2)	0.5977(1)	0.1660(1)	0.2886(2)	2.722(2)
Mo(3)	0.76923(9)	0.1637(1)	0.5135(2)	3.222(1)
Mo(4)	0.6357(1)	0.0738(1)	0.5067(3)	3.357(1)
Mo(5)	0.50644(9)	0.1607(1)	0.5014(3)	3.102(1)
Mo(6)	0.7247(2)	0.25	0.7133(3)	4.422(3)
Mo(7)	0.5893(1)	0.1574(2)	0.7070(2)	4.202(2)
P(1)	0.6365(4)	0.25	0.504(1)	2.527(4)
O(1)	0.772(1)	0.25	0.209(2)	5.3(8)
O(2)	0.5766(9)	0.116(1)	0.200(1)	3.6(5)
O(3)	0.8252(7)	0.1148(9)	0.503(2)	5.3(5)
O(4)	0.6478(6)	-0.0041(8)	0.495(2)	4.4(4)
O(5)	0.4429(6)	0.1325(8)	0.488(2)	4.0(4)
O(6)	0.756(1)	0.25	0.825(2)	4.8(8)
O(7)	0.568(1)	0.128(1)	0.816(2)	4.5(6)
O(8)	0.6752(8)	0.186(1)	0.245(1)	3.2(5)
O(9)	0.574(1)	0.25	0.243(2)	3.1(7)
O(10)	0.7522(7)	0.186(1)	0.386(1)	3.4(5)
O(11)	0.6300(8)	0.1056(9)	0.376(1)	2.5(4)
O(12)	0.5320(7)	0.169(1)	0.376(1)	2.6(4)
O(13)	0.8129(9)	0.25	0.508(3)	3.2(5)
O(14)	0.7084(7)	0.1019(9)	0.521(1)	4.1(5)
O(15)	0.5476(6)	0.0719(7)	0.497(2)	3.0(3)
O(16)	0.491(1)	0.25	0.509(3)	3.8(6)
O(17)	0.7681(8)	0.183(1)	0.649(1)	3.9(5)
O(18)	0.6188(8)	0.083(1)	0.641(1)	3.3(5)
O(19)	0.5196(8)	0.149(1)	0.638(1)	3.4(5)
O(20)	0.6650(8)	0.185(1)	0.730(1)	3.8(5)
O(21)	0.569(1)	0.25	0.726(2)	4.7(8)
O(22)	0.637(1)	0.25	0.396(2)	2.4(5)
O(23)	0.697(1)	0.25	0.544(2)	2.7(6)
O(24)	0.6051(7)	0.1869(8)	0.541(1)	2.7(4)
O(25)	0.321(1)	0.166(2)	0.489(4)	19(1)

N(1)	0.227(1)	0.095(1)	0.398(2)	4.6(6)
N(2)	0.500	0.009	0.354	16(1)
C(1)	0.164(1)	0.161(2)	0.506(3)	6.6(8)
C(2)	0.183(1)	0.094(2)	0.479(3)	8(1)
C(3)	0.203(2)	0.056(2)	0.566(3)	9(1)
C(4)	0.204(2)	0.004(2)	0.305(3)	8(1)
C(5)	0.241(2)	0.030(2)	0.357(3)	7(1)
C(6)	0.289(3)	0.047(3)	0.292(5)	20(2)
C(7)	0.490	0.078	0.209	15.6 ^a
C(8)	0.459	0.036	0.285	15.6 ^a
C(9)	0.417	0.079	0.342	15.6 ^a
C(10)	0.588	-0.049	0.393	15.6 ^a
C(11)	0.560	-0.010	0.318	15.6 ^a
C(12)	0.555	-0.048	0.228	15.6 ^a

a) Fixed to be the same as Beq of N(2).

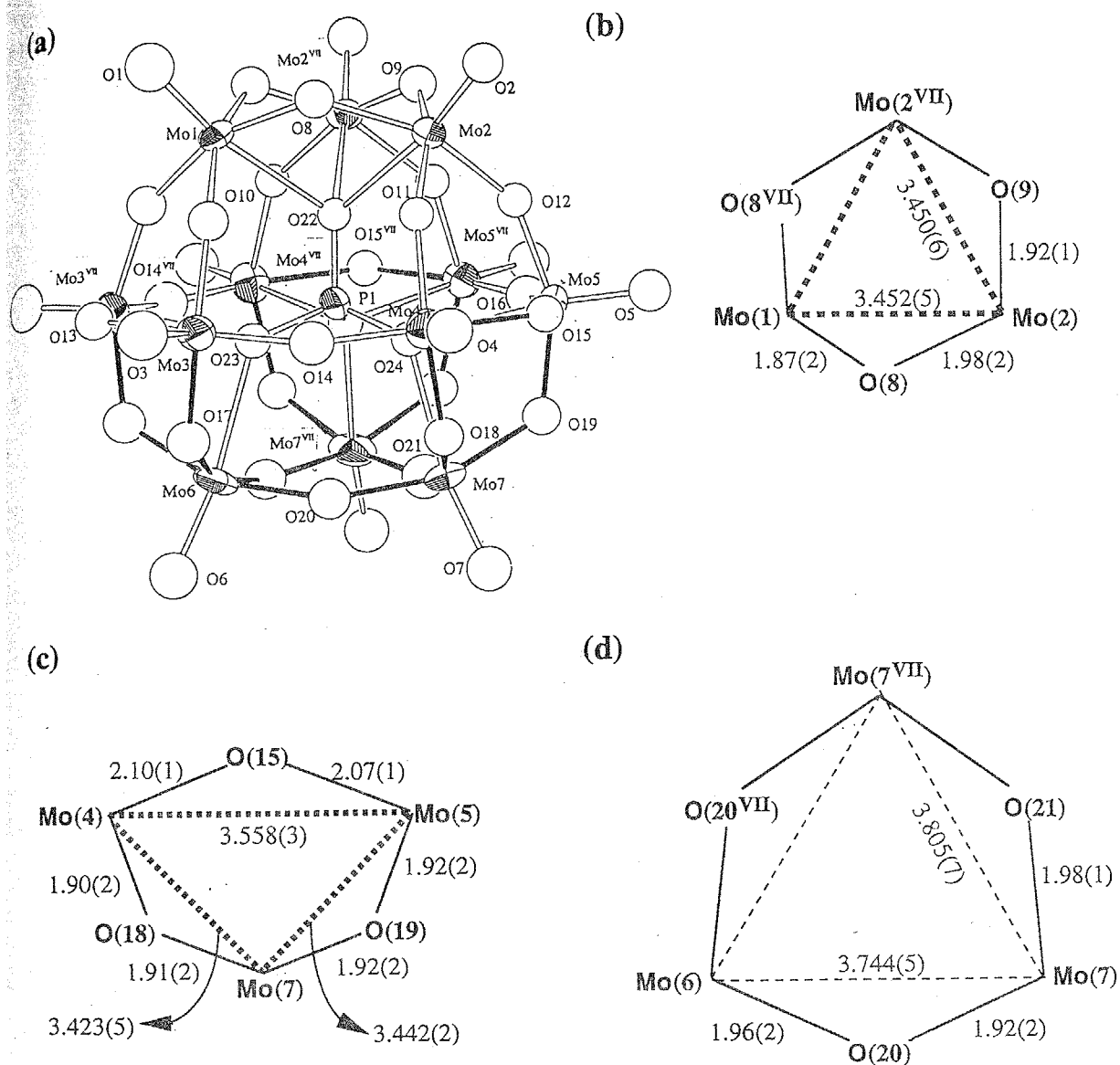


Figure 5-3 Schematic representations of the anion in compound 2. (a) the structure of β -[PMo₁₂O₄₀]⁷⁻. The structure of (b) the rotated edge-sharing Mo₃O₁₃ group, (c) The edge-sharing Mo₃O₁₃ group comprising Mo atoms in central belt and (d) the corner-sharing triplet group in the bottom. Thick dot lines imply that the MoO₆ octahedra share edges and thin dot lines imply that they share corners.

Table 5-7 Selected bond lengths(Å), angles(°) and distances(Å) between metals for β - $[\text{H}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$.

Mo(1)-O(1)	1.64(3)	Mo(2)-O(2)	1.67(2)	Mo(3)-O(3)	1.68(2)
Mo(1)-O(8)	1.87(2)	Mo(2)-O(8)	1.98(2)	Mo(3)-O(10)	1.86(2)
Mo(1)-O(10)	1.95(2)	Mo(2)-O(9)	1.92(1)	Mo(3)-O(13)	2.06(1)
Mo(1)-O(22)	2.49(2)	Mo(2)-O(11)	1.89(2)	Mo(3)-O(14)	1.93(2)
		Mo(2)-O(12)	1.97(2)	Mo(3)-O(17)	1.90(2)
		Mo(2)-O(22)	2.45(2)	Mo(3)-O(23)	2.50(2)
Mo(4)-O(4)	1.63(2)	Mo(5)-O(5)	1.63(2)	Mo(6)-O(6)	1.70(3)
Mo(4)-O(11)	1.92(2)	Mo(5)-O(12)	1.84(2)	Mo(6)-O(17)	1.93(2)
Mo(4)-O(14)	1.84(2)	Mo(5)-O(15)	2.07(1)	Mo(6)-O(20)	1.96(2)
Mo(4)-O(15)	2.10(1)	Mo(5)-O(16)	1.871(5)	Mo(6)-O(23)	2.42(2)
Mo(4)-O(18)	1.90(2)	Mo(5)-O(19)	1.92(2)		
Mo(4)-O(24)	2.48(2)	Mo(5)-O(24)	2.47(2)		
Mo(7)-O(7)	1.70(2)	Mo(1)-O(8)-Mo(2)	127(1)	Mo(2)-O(9)-Mo(2 ^{VII})	128(2)
Mo(7)-O(18)	1.91(2)	Mo(1)-O(10)-Mo(3)	149(1)	Mo(2)-O(11)-Mo(5)	148(1)
Mo(7)-O(19)	1.92(2)			Mo(2)-O(12)-Mo(5)	146(1)
Mo(7)-O(20)	1.92(2)	Mo(3)-O(13)-Mo(3 ^{VII})	119(1)		
Mo(7)-O(21)	1.98(1)	Mo(3)-O(14)-Mo(4)	155(1)	Mo(4)-O(15)-Mo(5)	117.0(7)
Mo(7)-O(24)	2.39(2)	Mo(3)-O(17)-Mo(6)	127(1)	Mo(4)-O(18)-Mo(7)	128(1)
Mo(5)-O(16)-Mo(5 ^{VII})	157(1)			Mo(6)-O(20)-Mo(7)	150(1)
Mo(5)-O(19)-Mo(7)	128(1)			Mo(7)-O(21)-Mo(7 ^{VII})	148(2)
Mo(1)···Mo(2)	3.452(5)	Mo(2)···Mo(2 ^{VII})	3.450(6)	Mo(3)···Mo(3 ^{VII})	3.545(5)
Mo(1)···Mo(3)	3.665(5)	Mo(2)···Mo(4)	3.450(6)	Mo(3)···Mo(4)	3.679(3)
		Mo(2)···Mo(5)	3.450(6)	Mo(3)···Mo(6)	3.432(5)
Mo(4)···Mo(5)	3.452(5)	Mo(5)···Mo(5 ^{VII})	3.450(6)	Mo(6)···Mo(7)	3.545(5)
Mo(4)···Mo(7)	3.665(5)	Mo(5)···Mo(7)	3.450(6)		
Mo(1)···P(1)	3.55(1)	P(1)-O(22)	1.48(3)	O(22)-P(1)-O(23)	110(2)
Mo(2)···P(1)	3.55(1)	P(1)-O(23)	1.54(2)	O(22)-P(1)-O(24)	109(1)
Mo(3)···P(1)	3.625(9)	P(1)-O(24)	1.58(2)	O(23)-P(1)-O(24)	109.3(9)
Mo(4)···P(1)	3.621(2)			O(24)-P(1)-O(24 ^{VII})	110(1)
Mo(5)···P(1)	3.599(8)				
Mo(6)···P(1)	3.56(1)				
Mo(7)···P(1)	3.55(1)				

Symmetry codes : VII x, 1/2-y, z.

5-3 考察

5-3-1 光還元によって取り込まれた電子のアニオン骨格内での挙動

5-2-2 および 5-2-3 項に示したように 2 電子還元種 $\alpha\text{-}[(\text{Pr})_2\text{NH}_2]_4[\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ のアニオン構造は酸化体と比較してすべての $\text{Mo}\cdots\text{Mo}$ 間距離と $\text{P}\cdots\text{Mo}$ 間距離が長くなり、アニオン骨格が全体に膨らんだ構造になったことや $\text{Mo-O}(\mu)\text{-Mo}$ 結合における $\text{Mo-O}(\mu)$ の結合距離の偏差が小さくなったことから、還元によって得られた 2 電子は反結合軌道に取り込まれアニオン骨格全体に非局在化していると考えられた。

一方、4 電子還元種 $\beta\text{-}[(\text{Pr})_2\text{NH}_2]_3[\text{H}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のアニオンでは Figure 5-2 (a) において太線で示された $\text{Mo-O}(\mu)\text{-Mo}$ 結合部分 (稜共有 $\text{Mo}_{\text{belt}}\text{-O}(\mu)\text{-Mo}_{\text{belt}}$ 、 $\text{Mo}_{\text{belt}}\text{-O}(\mu)\text{-Mo}_{\text{bottom}}$ 結合、頂点共有 $\text{Mo}_{\text{bottom}}\text{-O}(\mu)\text{-Mo}_{\text{bottom}}$ 結合) のみが $\text{Mo-O}(\mu)$ の結合距離の偏差が消滅していたこと、これら $\text{Mo}\cdots\text{Mo}$ 間距離が $\alpha\text{-}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ におけるものよりも長くなっていたこと、さらに稜共有 $\text{Mo}_{\text{belt}}\text{-O}(\mu)\text{-Mo}_{\text{bel}}$ 結合、頂点共有 $\text{Mo}_{\text{bottom}}\text{-O}(\mu)\text{-Mo}_{\text{bottom}}$ 結合の架橋酸素がプロトネーションしていたこと等から還元によって取り込まれた電子は Figure 5-3 (c) に示された 2 個の Mo_{belt} 原子と 1 個の $\text{Mo}_{\text{bottom}}$ 原子で構成される 3 個の稜共有 Mo_3O_{13} ユニットと 3 個の $\text{Mo}_{\text{bottom}}$ 原子で構成される頂点共有 Mo_3O_{12} ユニットにそれぞれ 1 個ずつ局在化していると推定した。

5-3-2 $\alpha\text{-}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ の光還元反応における反応機構

Table 5-1 に示した反応系中に存在するアニオン種のもル濃度は、それらがすべて ^{31}P NMR スペクトルで観測されているものとしてシグナルの強度比から求められた。この際に問題となるのは反応系中に ^{31}P NMR のシグナルとして観測されないアニオン種が存在している場合であり、特に常磁性の 1 電子還元種の存在である。しかし $\alpha\text{-}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ はプロトン性溶媒が存在する系では 2 電子還元が進行

することが報告されていること¹⁸⁾、また測定した還元反応中の³¹P NMR スペクトルでは光照射開始から1時間で2電子還元種 α -[HPMo₁₂O₄₀]⁴⁻のシグナルが観測されていること等から1電子還元種は反応系中に存在しないか、存在するとしてもかなり寿命が短いであろう。またアセトニトリル中で1電子還元した α -[NBu₄]₄[HPMo₁₂O₄₀]の³¹P NMR シグナル(アセトニトリル溶媒中)は3.5 ppmに観測されており⁴⁸⁾、同様の条件で測定した酸化体である α -[NBu₄]₃[PMo₁₂O₄₀]のシグナル(-0.4 ppm)より低磁場シフトしていたことから、今回の反応系で0.51 ppmに観測されるシグナルが1電子還元種によるものである可能性は否定できない。しかしながら0.51 ppmのシグナルは光照射開始から24時間と長期間観測されることや、 α -[PMo₁₂O₄₀]³⁻が水溶液中で加水分解されやすいことからこのシグナルを α -[PMo₁₂O₄₀]³⁻構造の3欠損型である α -B-[H₃PMo₉O₃₁(OH)₃]³⁻と同定した。

水溶液中における α -[PMo₁₂O₄₀]³⁻の光還元反応機構を³¹P NMR スペクトルの経時変化(Figure 5-1)から次のように検討した。光照射前に観測されるわずかの α -[H₂PMo₁₁O₃₉]⁵⁻量は照射を開始するといったん少し増加したが、照射開始6時間後には消滅した。反応中は α -[H₂PMo₁₁O₃₉]⁵⁻はさらに分解して α -B-[H₃PMo₉O₃₁(OH)₃]³⁻を形成したか、あるいは再び α -[PMo₁₂O₄₀]³⁻に再生されと考えた。

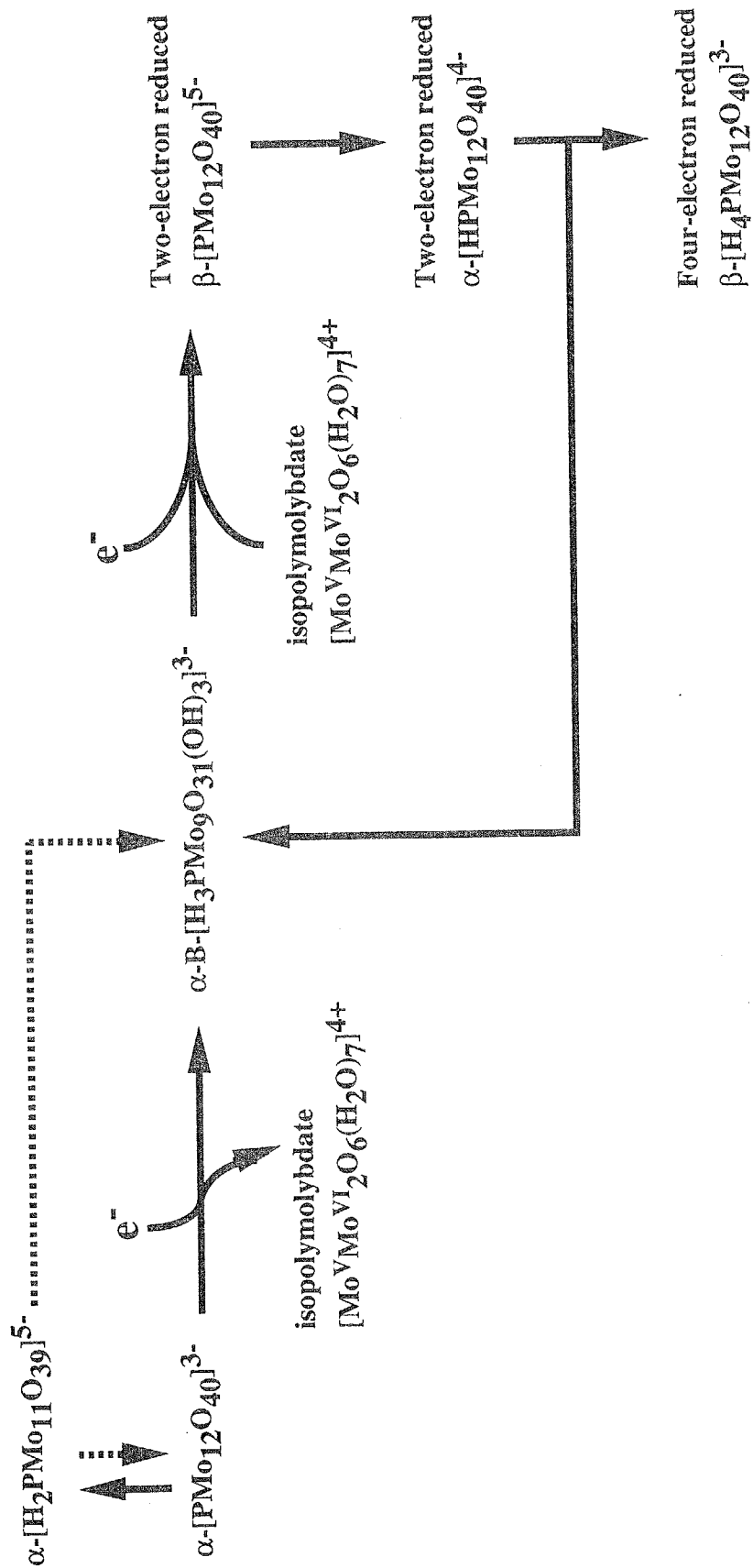
光照射開始後すぐに α -B-[H₃PMo₉O₃₁(OH)₃]³⁻のシグナルが観測されたことから α -[PMo₁₂O₄₀]³⁻は還元によって電子を取り込むとすぐに α -B-[H₃PMo₉O₃₁(OH)₃]³⁻と1電子還元された3核のモリブデン酸[Mo^VMo^{VI}₂O₆(H₂O)₇]⁵⁺に分解するとした。この[Mo^VMo^{VI}₂O₆(H₂O)₇]⁵⁺の構造は、これまでに報告されている酸性水溶液中、4価のモリブデンによって構成される[Mo^{IV}₃O₄(H₂O)₉]⁴⁺構造⁴⁹⁾を基に仮定した。また α -[PMo₁₂O₄₀]³⁻水溶液を遮光した条件下で48時間放置しても³¹P NMR スペクトルに変化が観測されなかったことから α -B-[H₃PMo₉O₃₁(OH)₃]³⁻は単純に α -[PMo₁₂O₄₀]³⁻が加水分解されて生成したものではないことが確認された。さらに還元反応を進行させると-6.27 ppmに新たなシグナルが現れた後、-5.62 ppm

に2電子還元種 α -[HPMo₁₂O₄₀]⁴⁺ のシグナルが観測された。これまでに還元剤による試薬還元により生成される β 型2電子還元種が -5.8 ppm (50 %、エタノール-水混合溶媒中)⁴⁸⁾ あるいは -6.6 ppm (50 %、ジオキサン-水混合溶媒中)²⁰⁾ に、 β 型6電子還元種が -6.4 ppm (水溶液中)⁴⁸⁾ に現れるとした報告がある。今回、観測された -6.27 ppm のシグナルは反応の初期段階 (照射開始 30 分) で現れること、このシグナルの観測後に α 型2電子還元種のシグナルが現れることから -6.27 ppm のシグナルは β 型6電子還元種ではなく、 β 型2電子還元種によるものと考えた。従って光還元の進行に伴って α -B-[H₃PMo₉O₃₁(OH)₃]³⁻ から β 型2電子還元種が形成されたことになる。この際、 α -[PMo₁₂O₄₀]³⁻ と CH₃OH の光酸化還元反応で生成する $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ ラジカル²⁴⁾ によって1電子還元された α -B-[H₃PMo₉O₃₁(OH)₃]³⁻ が1電子還元された3核のモリブデン酸と結合するか、あるいは α -B-[H₃PMo₉O₃₁(OH)₃]³⁻ が $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ ラジカルによって2電子還元された3核のモリブデン酸と結合して β 型2電子還元種が形成されたと考えた。その後、 α 型2電子還元種による -5.62 ppm のシグナルが観測されたことから β 型2電子還元種は α 型2電子還元種に異性化するとした。さらに反応の進行と共に β 型4電子還元種の生成が確認され、最終的には反応溶液の97 %の α -[PMo₁₂O₄₀]³⁻ が β 型4電子還元種、 β -[H₄PMo₁₂O₄₀]³⁻ まで還元された。一方、2電子還元種 α -[(Pr')₂NH₂]₄[HPMo₁₂O₄₀]⁶⁻・4H₂O の結晶を水に溶解した希薄な水溶液 (1.8 mM) の遮光条件下での ³¹P NMR スペクトルは48時間放置後、 α 型2電子還元種のシグナルではなく、4電子還元種 β -[H₄PMo₁₂O₄₀]³⁻ のシグナルを示した (-12.68 ppm と 0.26 ppm のシグナルのみで強度比 1.0 : 1.0)。85 % H₃PO₄ を標準として H₃PO₄ を 0.48 ppm のシグナルに帰属した報告⁵⁰⁾ があることから 0.26 ppm のシグナルはアニオン骨格が分解して生成したリン酸によるものとした。 α 型2電子還元種は β 型4電子還元種とリン酸に加水分解を伴って不均化したものと思われる。しかし、光還元を行った系ではリン酸に相当するシグナルの増加が観測されなかった。また新しい他のシグナルの出現も観測されず、 β 型4電子還元種が観測される ³¹P NMR スペクトルにはこの還元種以外に α -B-

$[\text{H}_3\text{PMo}_9\text{O}_{31}(\text{OH})_3]^{3-}$ のみのシグナルが観測されることから、分解により生成したリン酸は系中に存在するモリブデン酸と反応して $\alpha\text{-B-}[\text{H}_3\text{PMo}_9\text{O}_{31}(\text{OH})_3]^{3-}$ を形成すると考えた。形成された $\alpha\text{-B-}[\text{H}_3\text{PMo}_9\text{O}_{31}(\text{OH})_3]^{3-}$ は再び光還元を繰り返すことによって最終的にはほぼすべてのリンモリブデン酸が4電子まで還元されるのであろう。推定した β 型4電子還元種生成の機構を Scheme 5-1 にまとめた。

$\alpha\text{-}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ を水溶液中で光化学的に還元する系では、光還元反応の進行中にアニオン骨格の α 体と β 体間の異性化が繰り返されると仮定した。まず、2電子還元種が β 体として形成した後に α 体へ異性化し、4電子還元種では α 体の β 体への異性化を推定した。このような異性化は還元によって与えられた電子がアニオン骨格に取り込まれた場合の構造の安定化に大きく左右されと考えられる。5-3-1項に示したように2電子還元種では還元電子がアニオン骨格全体に非局在化するのに対し、4電子還元種では Figure 5-3 (a) において太線で表された骨格内に局在化している。これらアニオンの対称性は2電子還元種の場合、高い対称性を示した一方で4電子還元種のアニオン構造の対称性は C_{3v} と酸化体である $\alpha\text{-}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ の T_d よりも低い。また4章で示した6電子還元種においても還元電子は1個の稜共有 W_3O_{13} ユニット内に局在化しており、そのアニオン構造の対称性も酸化体より低い。これより、ケギン構造を持つポリ酸は還元量が小さい場合にはそのアニオン骨格の対称性を高くすることによって還元電子が全体に非局在化するように構造変化して安定化し、さらに還元量が大きくなるに従ってアニオン骨格の対称性は低し、一部還元電子が局在化した構造で安定化すると考えた。

還元反応の初期段階で $\alpha\text{-}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ によるシグナルと $\alpha\text{-B-}[\text{H}_3\text{PMo}_9\text{O}_{31}(\text{OH})_3]^{3-}$ によるシグナルがかなりブロード化する。これはこれらのアニオンが反応系中に存在する $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ ラジカルによっても還元され、その際にラジカルが接近するためと推定されるが明確なことは判らない。



Scheme 5-1

5-4 実験

試薬は関東化学および和光純薬の特級試薬を特に精製することなく用いた。

$\alpha\text{-}[(\text{Pr}^f)_2\text{NH}_2]_4[\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の合成

$\alpha\text{-H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 13\text{-}14\text{H}_2\text{O}$ 水溶液 (0.2 g/ 20 ml H_2O) に電子供与体として MeOH 5 ml を加えた。この溶液を石英セルに移して窒素雰囲気下、500 W 高圧水銀灯によって2日間紫外光を照射した。この間に溶液の色は無色透明から青色に変化した。こうして還元された溶液に $(\text{Pr}^f)_2\text{NH}_2\cdot\text{HClO}_4$ 2.0 g と MeOH 5 ml を加え、4°C で一夜静置することにより青色、針状結晶として $\alpha\text{-}[(\text{Pr}^f)_2\text{NH}_2]_4[\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を得た。還元量の分析は KMnO_4 を用いた電位差滴定により行った。標準電極は Ag-AgCl 電極、作用電極には Pt 電極を使用し、TOA Electronics IM-5S ion meter により測定した。滴定結果は一分子あたり 1.8 ± 0.1 電子分の還元量であることが示された。(元素分析実測値：C、12.64；H、2.46；N、3.47 %。理論値 $\text{C}_{24}\text{H}_{73}\text{N}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{44}$ ：C、12.51；H、2.43；N、3.19 %。)

$\beta\text{-}[(\text{Pr}^f)_2\text{NH}_2]_3[\text{H}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の合成

$\alpha\text{-}[(\text{Pr}^f)_2\text{NH}_2]_4[\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の合成と同様に調整した $\alpha\text{-H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 13\text{-}14\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を石英セルに移して窒素雰囲気下、500 W 高圧水銀灯によって3日間紫外光を照射した。還元された溶液に $(\text{Pr}^f)_2\text{NH}_2\cdot\text{HClO}_4$ 2.0 g と MeOH 5 ml を加え、4°C で一夜静置することにより青色、六角形の板状結晶として $\beta\text{-}[(\text{Pr}^f)_2\text{NH}_2]_3[\text{H}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を得た。還元量の分析は $\alpha\text{-}[(\text{Pr}^f)_2\text{NH}_2]_4[\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ における場合と同様に行い、 3.7 ± 0.1 電子分の還元量であることが示された。(元素分析実測値：C、10.50；H、2.85；N、2.04 %。理論値 $\text{C}_{18}\text{H}_{56}\text{N}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{42}$ ：C、9.97；H、1.94；N、2.60 %。)

^{31}P NMR スペクトル

^{31}P (121.7 MHz) NMR スペクトルは 298 ± 1 K、直径 5 mm の NMR 管を用いて JEOL AL 300 spectrometer によって測定した。ケミカルシフトは 85 % H_3PO_4 を外部標準として決定した。 α - $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ 水溶液の光還元反応の経時変化は次のように求めた。8 M の MeOH を含む 20 mM の α - $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ 水溶液を直径 5 mm の NMR 管に 0.6 ml 加え、500 W 高圧水銀灯によって紫外光を照射した溶液を用いた。測定条件は定量ができるように inversion-recovery 法によって T_1 時間を求め、一番長いアニオン種の T_1 時間の 5 倍の長さのパルスデレイタイムを取って 90° パルスで測定した。積算回数は 132 回に設定した。SN 比を良くするために line-broadening factor は 1 Hz に設定した。シグナルの積分比はそれぞれのシグナルの強度と半値幅を掛け合わせたものから求め、反応系中のリンを含むすべてのアニオン種がスペクトルに現れているという前提の下でそれぞれのアニオン種の定量を行った。

X 線構造解析

単結晶の解析データは AFC-5 四軸自動回折装置（理学電機）を用いて測定した。X 線源には Mo の K_α 線をグラファイトで単色化したものを使用した ($\lambda=0.71069$)。強度測定は ω - 2θ 走査法により 8° min^{-1} で、 α - $[(\text{Pr}^f)_2\text{NH}_2]_4[\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ は OXFORD CRYOSTREAM COOLER version 3.1 を用いて 275 K で測定し、 β - $[(\text{Pr}^f)_2\text{NH}_2]_3[\text{H}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は室温で測定した。いずれの結晶も Lindemann glass capillaries に封じたものを装置に取り付けて測定した。orientation matrix と格子定数の精密化は α - $[(\text{Pr}^f)_2\text{NH}_2]_4[\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 β - $[(\text{Pr}^f)_2\text{NH}_2]_3[\text{H}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ それぞれ $21^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$ 、 $20^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$ で測定した 25 点の反射を用いて行った。解析のソフトウェアは TEXSAN⁴²⁾ を使用し、直接法は α - $[(\text{Pr}^f)_2\text{NH}_2]_4[\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ が SHELXS-86⁵¹⁾、 β - $[(\text{Pr}^f)_2\text{NH}_2]_3[\text{H}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は SAPI-91⁴⁴⁾ を使用した。吸収補正はいずれも Ψ -scan によるもので行った。

また α -[(Prⁱ)₂NH₂]₄[HPMo₁₂O₄₀]•4H₂O の解析において N(1)•••N(1ⁱⁱⁱ) 間距離と O(8)•••O(8^{xiv})間距離はそれぞれ 0.84(4)、1.17(4) Å と近距離だったために N(1)、O(8) のそれぞれの存在確率を 1/2 と変化させて解析した。 β -[(Prⁱ)₂NH₂]₃[H₄PMo₁₂O₄₀]•2H₂O に関しては存在する 3 個のジイソプロピルアミンカチオンのうち、1 個に関してはディスオーダーしており、原子の存在位置はリファインされていない。またこのカチオンに関しては温度因子が大きくなるために存在確率を 1/2 として解析した。

6 章

総括

過酸化水素によるオレフィンのエポキシ化反応においてチタン原子に一部置換された $[\text{PTi}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{40}]^{(3+2x)-}$ 、 $[\text{PTi}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{40-x}(\text{O}_2)_x]^{(3+2x)-}$ ($x=1, 2$) が過酸化水素によるオレフィンのエポキシ化反応に高い触媒活性を示すことを見出し、反応機構に関する知見を得た。

1. 反応前後の触媒の IR スペクトルに変化がなかったことから反応中、 $[\text{PTi}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{40}]^{(3+2x)-}$ 、 $[\text{PTi}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{40-x}(\text{O}_2)_x]^{(3+2x)-}$ ($x=1, 2$) はアニオン骨格を保持しながら触媒作用を示すことが確認された。
2. $[\text{PTi}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{40}]^{(3+2x)-}$ ($x=1, 2$) を触媒とした反応では誘導期間が存在し $[\text{PTi}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{40-x}(\text{O}_2)_x]^{(3+2x)-}$ ($x=1, 2$) が触媒活性種の前駆体であって $\text{TiO}_5(\text{O}_2)$ サイトの η^2 型ペルオキシ体にもオレフィンが配位することが ^{31}P NMR、UV スペクトル、サイクリックボルタングラムの結果より示された。
3. エポキシ化反応と副反応である過酸化水素の分解反応の速度式は次のように求められた。

$$d[\text{epoxide}]/dt = k_e [\text{catalyst}]^{0.9} \cdot [\text{cyclooctene}]^{0.9} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^{2.3} \quad (1)$$

$$d[\text{O}_2]/dt = k_d [\text{catalyst}]^{0.8} \cdot [\text{cyclooctene}]^{0.9} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^{1.5} \quad (2)$$

$$d[\text{O}_2]/dt = k_d' [\text{catalyst}]^{0.94} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^{1.1} \quad (\text{シクロオクテン非存在下}) \quad (3)$$

k : 反応速度定数

4. $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]^{7-}$ を触媒とするアルケンのエポキシ化反応の反応機構に 2 種類のハイドロペルオキシ体、 $-\text{O}-\text{Ti}(\eta^2-\text{O}_2)-\text{O}(\text{OH})-\text{W}(\text{O})-\text{O}-$ と $-\text{O}-\text{Ti}(\eta^2-\text{O}_2)-\text{O}-\text{W}(\text{OOH})-\text{O}-$ の存在を仮定しエポキシ化反応の速度論的考察を行った。

液相または気相での酸化触媒としてヘテロポリ酸を使用する場合、ヘテロポリ酸が中間体として還元種を形成し、触媒サイクルが成立させていることが多い。

このような触媒作用を検討する上で還元種の構造に関する知見を得ることは重要な課題である。本研究では光還元したヘテロポリ酸である 6 電子還元種 $K_5[BW_{12}O_{37}(H_2O)_3] \cdot 13.5H_2O$ 、 α 型 2 電子還元種 $\alpha-[(Pr)_2NH_2]_4[HPMo_{12}O_{40}] \cdot 4H_2O$ 、4 電子還元種 $\beta-[(Pr)_2NH_2]_3[H_4PMo_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$ の X 線構造解析に成功し、これらの構造化学を ^{31}P NMR 測定結果と合わせて検討した。

5. $K_5[BW_{12}O_{40}] \cdot 9H_2O$ の 6 電子光還元種 $K_5[BW_{12}O_{37}(H_2O)_3] \cdot 13.5H_2O$ の X 線構造解析に初めて成功した。アニオン骨格内で 6 個の還元電子は 1 個の稜共有 W_3O_{13} ユニットに局在化し、 $2.543(3) \text{ \AA}$ の $W^{IV}-W^{IV}$ 金属結合が確認された。また W^{IV} サイトと末端酸素原子との結合距離は $2.15(4) \text{ \AA}$ と長く、これらの酸素原子は水に置換されたことが示された。

6. 水溶液中で $\alpha-H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 13-14H_2O$ を $K_5[BW_{12}O_{40}] \cdot 9H_2O$ 同様に光還元し、2 電子還元種 $\alpha-[(Pr)_2NH_2]_4[HPMo_{12}O_{40}] \cdot 4H_2O$ と 4 電子還元種 $\beta-[(Pr)_2NH_2]_3[H_4PMo_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$ を単離し、結晶構造を求めた。還元電子は α 型 2 電子還元種においてはアニオン骨格全体に非局在化していること、 β 型 4 電子還元種においてはアニオン骨格を形成する 4 個の稜共有 Mo_3O_{13} ユニットの中で 60° 回転した稜共有 Mo_3O_{13} ユニットを除く 3 個の稜共有 Mo_3O_{13} ユニット(赤道面を構成する 3 組の 2 個の Mo 原子対と底を構成する頂点共有の Mo_3O_{12} ユニット)に局在化していることが明らかとなった。

7. $\alpha-[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ の水溶液中の還元機構が ^{31}P NMR スペクトルの結果及び 6. の構造解析結果と合わせて考察された。光還元の初期の段階で 3 欠損型である $\alpha-B-[H_3PMo_9O_{31}(OH)_3]^{3-}$ を経由して、 α 型 2 電子還元種が形成され、光反応の進行と共に α 型 2 電子還元種が β 型 4 電子還元種と $\alpha-B-[H_3PMo_9O_{31}(OH)_3]^{3-}$ に不均化すると推定した。

α -[PMo₁₂O₄₀]³⁻ の光還元反応の反応機構に関してさらに詳細な知見を得るために -6.27 ppm に ³¹P NMR シグナルを示すアニオン種の単離、3 欠損型構造を持つ α -B-[H₃PMo₉O₃₁(OH)₃]³⁻ の光化学を検討することが今後の課題である。

参考文献

- 1 C. Venturello, R. D'Aloisio, M. Ricci, *J.Org.Chem.*, **48**, 3831 (1983)
- 2 Y. Matoba, H. Inoue, J. Akagi, T. Okabayashi, Y. Ishii, M. Ogawa, *Synth. Commun.*, **14**, 865 (1984)
- 3 C. Venturello, R. D'Aloisio, J. J. Bart, M. Ricci, *J.Mol. Catal.*, **32**, 107 (1985)
- 4 Y. Ishii, M. Ogawa, *Yukigouseikagaku*, **47**, 889 (1989)
- 5 D. C. Duncan, R. C. Chambers, E. Hecht, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **117** 681 (1995)
- 6 R. Neumann, M.de la Vega, *J.Mol. Catal.*, **84**, 93 (1993)
- 7 A. M. Khenkin, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8187 (1993)
- 8 R. Neumann, M. Gara, *J. Am. Chem. Soc.*, **117** 5066 (1995)
- 9 R. Neumann, A. M. Khenkin, *Inorg. Chem.*, **34**, 5753 (1995)
- 10 R. Neumann, A. M. Khenkin, *J.Mol. Catal.*, **114**, 169 (1996)
- 11 X.Zhang, Q.Chen, D. C. Duncan, R. J. Lachicotte, C. L. Hill, *Inorg. Chem.*, **36**, 1381 (1997)
- 12 T. Ozeki, T. Yamase, *Acta Crystallogr. C* **47**, 693 (1991)
- 13 T. Yamase, T. Ozeki, S. Motomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 1453 (1992)
- 14 T. Yamase, M. Sugeta, *Inorg. Chim. Acta*, **172**, 131 (1990)
- 15 Y. Jeannin, J. P. Launay, M. A. Seid Sedjadi, *Inorg. Chem.*, **19**, 2933 (1980)
- 16 K. Pipgrass, M.T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1586 (1993) ; **111**, 753 (1989)
- 17 T. Yamase, T. Usami, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 183 (1988)
- 18 J. M. Fruchart, P. Souchay, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **226**, 1571 (1968)
- 19 R. A. Prados, P. T. Meiklejohn, M.T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1261 (1974)
- 20 J. Aoshima, T. Yamaguchi, *Nippon kagakukaishi*, **5**, 641 (1986)
- 21 R. Neier, C. Trojanowski, R. Mattes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2521 (1995)
- 22 A.Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, V. Wittneben, J. Doring, *Angew. Chem. Int.*

Ed. Engl., **29**, 1 (1990)

- 23 J. N. Barrows, Geoffrey B. Jameson, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1771 (1985)
- 24 T. Yamase, R. Watanabe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1669 (1986)
- 25 D.E. Katsoulis, M.T. Pope, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1186 (1986)
- 26 M. W. Dorege, R. G. Finke, *J. Mol. Catal.*, **69**, 323 (1991)
- 27 W. H. Knoth, P. J. Domialle, D. C. Roe, *Inorg. Chem.*, **22**, 198 (1983)
- 28 P. J. Domialle, W. H. Knoth, *Inorg. Chem.*, **22**, 818 (1983)
- 29 T. Yamase, T. Ozeki, H. Sakamoto, S. Nishiya, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 103 (1993)
- 30 T. Yamase, E. Ishikawa, Y. Asai, S. Kaneko, *J. Mol. Catal.*, **114**, 237 (1996)
- 31 J. A. A. Ketelaar, C. van de Stolpe, A. Goudsmit, W. Dzcubas, *Rec. Trav. Chim.*, **71**, 1104, (1962)
- 32 J. P. Launay, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 807 (1976); L. P. Kazansky, J. P. Launay, *Chem. Phys. Lett.*, **51**, 242 (1977)
- 33 J. M. Fruchart, G. Hervé, *Ann. Chim. (Paris)*, **51**, 242 (1977)
- 34 I. D. Brown, K. K. Wu, *Acta Crystallogr. B.*, **32**, 1957 (1976)
- 35 I. D. Brown, *Structure and Bonding in Crystals*, eds. M. O'Keeffe and A. Navrotsky, Academic Press, New York, 1981, vol. 2.
- 36 J. Emsley, *Chem. Soc. Rev.*, **9**, 91 (1980)
- 37 G. M. Brown, M. -R. Noe-Spirlet, W. R. Busing, H. A. Levy, *Acta Crystallogr. B.*, **33**, 1038 (1977)
- 38 A. Müller, R. Jostes, F. A. Cotton, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19**, 875 (1980)
- 39 A. R. Couto, C. N. Trovao, J. Rocha, A. M. V. Cavaleiro, J. D. Pedrosa de Jesus, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2585 (1994)
- 40 G. Hervé, A. Tezé, *Inorg. Chem.*, **16**, 2115 (1977)

- 41 C. R. Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, *Inorg. Chem.*, **22**, 207 (1983)
- 42 TEXSAN, Single-crystal Structure Analysis Software, Molecular Structure Corporation. The Woodlands, TX, (1989)
- 43 G. J. Gilmore, *J. Appl. Crystallogr.*, **42**, 46 (1984)
- 44 H -F.Fan, SAPI 91, Structure Analysis Programs with Intelligent Control, Rigaku Corporation, Tokyo (1991)
- 45 N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. A*, **158**, 3 (1983)
- 46 L. Petterson, I. Andersson, L. O. Öhman, *Inorg. Chem.*, **25**, 4726 (1986)
- 47 H. D'Amour, R. Allmann, *Zeitschrift für Kristallographie, Bd.*, **143**, S. 1 (1976)
- 48 J. N. Barrow, M. T. Pope, *Adv. Chem. Ser.*, 226, 403 (1990)
- 49 D. T. Richens, L. Helm, P. A. Pittet, A. E. Merbach, F. Nicco, G. Chapuis, *Inorg. Chem.*, **28**, 1394 (1989)
- 50 L. Petterson, I. Andersson, L. O. Öhman, *Acta Chem. Scand.*, **A39**, 53 (1985)
- 51 G. Sheldrick, Structure Analysis Programs with Intelligent Control, Rigaku Corporation, Tokyo (1991)

発表論文リスト

1. Toshihiro Yamase and Eri Ishikawa,
“Brown species of Heteropolyoxotungstates: Structural Characterization of the Six-Electron-Reduced Form of Dodecatungstoborate, $K_5[BW_{12}O_{37}(H_2O)_3] \cdot 13.5H_2O$.”
J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1619 (1996).
2. Toshihiro Yamase, Moriyasu Sugeta and Eri Ishikawa,
“Zig-Zag Chain Structure of Hexakis (ammonium) Enneamolybdate Pentahydrate.”
Acta Crystallogr. C, 1869 (1996).
3. Toshihiro Yamase, Eri Ishikawa, Yasuyuki Asai and Santa Kanai,
“Alkene epoxidation by Hydrogen peroxide in the presence of titanium-substituted Keggin-type polyoxotungstates, $[PTi_xW_{12-x}O_{40}]^{(3+2x)-}$ and $[PTi_xW_{12-x}O_{40-x}(O_2)_x]^{(3+2x)-}$ ($x=1$ and 2).”
J. Mol. Cat. A, **114**, 237 (1996).
4. Eri Ishikawa and Toshihiro Yamase,
“Kinetics of epoxidation of cyclooctene with H_2O_2 by α -Keggin $[PTi_2W_{10}O_{38}(O_2)_2]^{7-}$ catalyst in acetonitrile.”
J. Mol. Cat. A, in press.
5. Eri Ishikawa and Toshihiro Yamase,
“X-ray crystallographic and ^{31}P -NMR spectroscopic study of the photochemical formation of two- and four-electron reduced species on the dodecamolybdophosphate system.”
Bull. Chem. Soc. Jpn., in preparation.

The olefin epoxidation with H_2O_2 by Keggin-type polyoxometalate catalysts and crystal-structural studies of photoreduced polyoxometalates.

Eri Ishikawa

Heteropolyoxometalates have been used as catalysts for the oxidation of hydrocarbons with H_2O_2 in homogenous liquid phase. Especially, some d-electron-transition-metal substituted polyoxometalates (TMSP) show unique catalytic property. However, the complexity of these TMSP-catalyzed oxidation systems have prevented to obtain mechanistic details. In this thesis, both an excellent activity of α -Keggin-type titanium-substituted polyoxotungstates $[\text{PTi}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{40}]^{(3+2x)-}$ and $[\text{PTi}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{40-x}(\text{O}_2)_x]^{(3+2x)-}$ ($x=1$ and 2) as a catalyst for epoxidation of olefin with H_2O_2 and structural details of multi-electron reduced species of Keggin-type polyoxometalates are described, and mechanistic details of both the catalytic process and the photoreduction are also discussed.

The aryldiazonium salts of $[\text{PTi}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{40}]^{(3+2x)-}$ and $[\text{PTi}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{40-x}(\text{O}_2)_x]^{(3+2x)-}$ ($x=1$ and 2) showed a high catalytic activity for the olefin epoxidation with H_2O_2 in acetonitril/dichloromethane (1/1, v/v) without degradation. The observable induction period was characteristic of $[\text{PTi}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{40}]^{(3+2x)-}$ catalyst in contrast to $[\text{PTi}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{40-x}(\text{O}_2)_x]^{(3+2x)-}$ catalyst containing η^2 -peroxo ligands at Ti sites, implying that alkenes are in the vicinity of the η^2 -peroxo ligands at Ti sites during the epoxidation. The epoxidation reaction provides that the H_2O_2 dependence in the rate law is 2.6. Such a high H_2O_2 dependence which is unique to this system indicates that H_2O_2 is involved in generating the active catalyst prior to the rate-determining step. To obtain the detail of the mechanism of the epoxidation, both the cyclooctene epoxidation and the dismutation of H_2O_2 was investigated in the cyclooctene / tetra-butylammonium salts of $[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{O}_2)_2]^{7-}$ / acetonitrile system. The H_2O_2 dependence in the cyclooctene epoxidation and the H_2O_2 dismutation were 2.3 and 1.5, respectively. The cyclooctene coordination to the $\text{TiO}_5(\text{O}_2)$ site in the catalyst was confirmed by changes in both UV and ^{31}P NMR spectra. From these results, it was inferred that : (i) in this system, the epoxidation proceeds

through the formation of two type hydroperoxo intermediates. (ii) the H_2O_2 dismutation is competitive with the alkene coordination to the $\text{TiO}_5(\text{O}_2)$ site which would be the active site for both epoxidation and dismutation of H_2O_2 .

In the oxidation of hydrocarbons by polyoxometalate catalyst, the reduced polyoxometalates are often produced as intermediates. Therefore, it is important to understand both the structure of reduced polyoxometalates and the location of injected electrons in the reduced polyoxometalates to elucidate catalytic mechanism and obtain an enhanced catalytic activity. From this points of view, three crystal structures of photoreduced Keggin-type polyoxometalates were clarified.

The single crystal X-ray structural analysis of six-electron reduced $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{37}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 13.5\text{H}_2\text{O}$ shows that the anion possesses α -Keggin structure with C_{3v} symmetry. Six electrons are located to one edge-shared $\text{W}^{\text{IV}}_3\text{O}_{13}$ group and contribute to formation of $\text{W}^{\text{IV}}\text{-W}^{\text{IV}}$ bonds with a mean bond length of 2.453(3) Å. Each of the three terminal oxygen atoms in the edge-shared $\text{W}^{\text{IV}}_3\text{O}_{13}$ group is displaced by an aqua ligand. Mean $\text{W}^{\text{IV}}\text{-O(aqua)}$ bond length is 2.15(4) Å. These aqua ligands are bonded to lattice water molecules and oxygen atom in neighboring anion by hydrogen bonds.

The single crystals of two-electron reduced $\alpha\text{-}[(\text{Pr}^i)_2\text{NH}_2]_4[\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1) and four-electron reduced $\beta\text{-}[(\text{Pr}^i)_2\text{NH}_2]_3[\text{H}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) were obtained by photochemical reduction of $\alpha\text{-H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ in aqueous solution and characterized by X-ray structural analysis. The neighboring $\text{Mo}^{\bullet\bullet\bullet}\text{Mo}$ distances for edge- and corner-shared MoO_6 octahedra in 1, 3.442(1) and 3.711(2) Å respectively, are longer than those in the oxidized anion $\alpha\text{-}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (3.401 and 3.699 Å, respectively). The lengthened $\text{Mo}^{\bullet\bullet\bullet}\text{Mo}$ distances for 1 suggests the delocalization of two injected electrons over the anion framework. In the anion of 2, the $\text{Mo}^{\bullet\bullet\bullet}\text{Mo}$ distance for edge-shared MoO_6 octahedra within the belt and between belt and bottom, 3.554(2) and 3.432(3) Å respectively, are longer than that (3.401 Å) for the oxidized anion. In the oxidized anion $\alpha\text{-}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, two Mo-O(m) bond lengths (with 1.86 and 1.96 Å) are very asymmetric.

On the other hand, the edge-shared Mo-O(m) bond lengths within belt and between belt and bottom in **2** nearly symmetric. This structural change indicates that the four injected electrons are localized in three edge-shared Mo₃O₁₃ groups, not in the rotated edge-shared Mo₃O₁₃ groups.

The photoreduction process of aqueous solution containing α -[PMo₁₂O₄₀] were investigated by means of ³¹P NMR spectroscopy and following process of the photoreduction were proposed : one-electron reduced species produced in the first step for the multi reduction is decomposed to α -B-[H₃PMo₉O₃₁(OH)₃]³⁻ and trinuclear Mo cluster, [Mo₃O₆(H₂O)₇]⁵⁺. The latter incorporates one electron in the cation framework. Two-electron reduced α -[HPMo₁₂O₄₀]⁴⁻ is generated by the coupling of one-electron reduced α -B-[H₃PMo₉O₃₁(OH)₃]⁴⁻ with trinuclear Mo cluster. The former is produced photochemically. Finally, the four-electron reduced β -[H₄PMo₁₂O₄₀]³⁻ is produced by the disproportionation of two-electron reduced α -[HPMo₁₂O₄₀]⁴⁻, followed by the hydrolysis of the oxidized anion.

謝辞

本研究をまとめるにあたり、直接の御指導を賜りました
東京工業大学 山瀬利博教授に心から深く感謝いたします。

また忙しい中、いつも研究の相談にのって下さった成毛治朗先生、
NMR スペクトル測定の御指導をいただきました中村義之先生に
深く感謝いたします。

有意義な研究活動を行うにあたり多くのご協力をいただいた
東京工業大学 山瀬研究室の皆様感謝いたします。

最後まで暖かく見守り、応援してくれた家族に深く感謝します。

1999 年 1 月

石川 英里

石川 英里