

平成 24 年 11 月 19 日

理学研究科化学専攻修士課程 2 年の青戸宏樹さんが、  
日本化学会秋季事業—第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012 に  
おいて最優秀ポスター賞を受賞しました。

**KU** Zr(IV)/Hf(IV) 含有ポリ酸塩を触媒前駆体としたオレフィンのエポキシ化  
(神奈川大理) ○青戸宏樹・野宮健司

**Introduction**

Zr<sup>IV</sup>/Hf<sup>IV</sup>含有ポリ酸塩

M単核錯体  $[\text{M}(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2]^{16-}$  M四核錯体  $[\text{M}_4(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_4]^{16-}$  M二核錯体  $[\text{M}_2(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2]^{16-}$

Ventarelli 錯体  $[\text{PO}_2(\text{WO}_3)_2]_4^{16-}$

二核錯体中の M 上で進行  $(\text{M} = \text{Zr}^{IV}, \text{Hf}^{IV})$

M二核錯体の類似化合物

Zr<sup>IV</sup>二核-ペルオキシ種  $[\text{Zr}(\mu\text{-}^i\text{-O})_2(\text{O})_2(\mu\text{-PW}_{12}\text{O}_{40})_2]^{16-}$

Zr二核錯共有型<sup>®</sup> (Zr-Edge)  $[\text{O}_2\text{SiW}_2\text{O}_7(\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2]^{16-}$

触媒活性無し 未検討

**This work**

M二核錯体の活性種の検討

Zr-Edgeを触媒前駆体とした *cis*-シクロオクタンのエポキシ化

Zr2を触媒前駆体とした *cis*-シクロオクタンのエポキシ化 (基質と酸化剤の添加順序および反応時間についての検討)

$[\text{O}_2\text{SiW}_2\text{O}_7(\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2]^{16-}$  Zr二核錯体 (Zr2)

$[\text{O}_2\text{SiW}_2\text{O}_7(\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2]^{16-}$  Zr二核錯共有型<sup>®</sup> (Zr-Edge)

3) H. Onda, A. Ishikawa, Y. Saku, Y. Sakai, Y. Matsuki, S. Matsuura, and K. Nomiya, *Polyhedron* 2012, in press.

**Summary**

- 配位水分子がないZr-Edgeでは、触媒反応はほとんど進行しなかった。
- *in situ* でペルオキシ種を誘導すると、反応初期は活性なend-on配位が形成されるが、時間の経過とともに不活性なside-on配位に変化した。
- *in situ* でオレフィン配位種を形成させても、触媒反応はほとんど進行しなかった。2つある配位水分子の両方がオレフィンと配位すると触媒反応は進行しにくくなるものと思われる。
- 以上のことから、M二核錯体の触媒反応は、①end-on配位種が形成される。②ヒドロペルオキシ基が形成され、この基がオレフィンを攻撃する。という順序で進行すると思われる。

**Catalytic activity 1**

*in situ* でオレフィン配位種を誘導した触媒

**最優秀ポスター賞**  
CSJ Poster Presentation Award 2012 for  
The Most Excellent Research

受賞者氏名 青戸宏樹 氏  
所属機関 理学研究科化学専攻修士課程 2 年

主催機関 2012年10月19日開催の第2回CSJ化学フェスタ

賞状は「日本化学会秋季事業—第2回CSJ化学フェスタ2012」において最優秀ポスター発表をされたためここに表彰いたします。

平成24年11月19日  
公益財団法人日本化学会  
平成24年度会長 玉尾 昭子

catalyst: TON<sup>®</sup>  
Zr2 192  
Zr-Edge 22.3  
at silver 14 hr

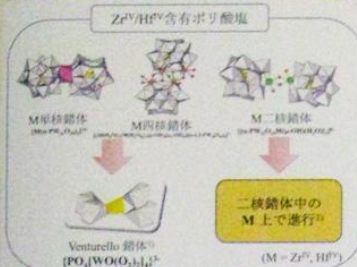




# Zr(IV)/Hf(IV) 含有ポリ酸塩を触媒前駆体としたオレフィンのエポキシ化

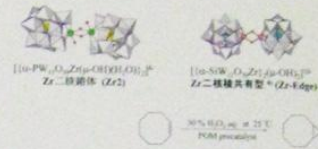
(神奈川大理) ○青戸宏樹・野宮健司

## Introduction



## This work

- M二核錯体の活性種の検討
- Zr-Edgeを触媒前駆体としたcis-シクロオクタンのエポキシ化
- Zr2を触媒前駆体とした cis-シクロオクタンのエポキシ化 (基質と酸化剤の添加順序および反応時間についての検討)

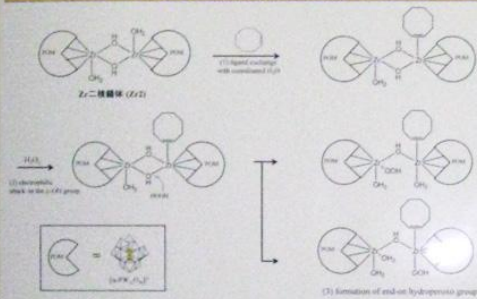


1) C. Aubrey et al., *Inorg. Chem.*, **30**, 4499 (1991).

2) 野宮健司, 青戸宏樹, 坂井清徳, (1) 池田平, 関谷博美, 日本化学会第59回関東支部大会, PA2a091, (2011).

3) H. Onoda, A. Ishikawa, Y. Saki, Y. Sakai, Y. Matsuki, S. Matsunaga, and K. Nomiya, *Polyhedron* 2012 in press.

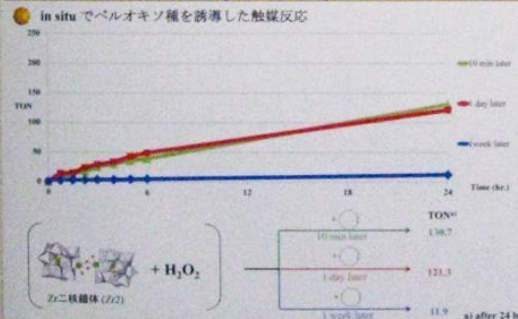
## Reaction scheme



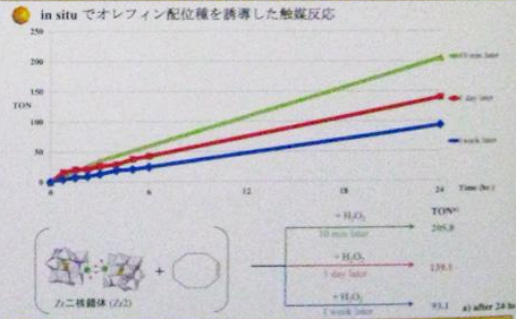
## Summary

- 配位水分子がないZr-Edgeでは、触媒反応はほとんど進行しなかった。
- in situ でペルオキシ種を誘導すると、反応初期は活性なend-on配位が形成されるが、時間の経過とともに不活性なside-on配位に変化した。
- in situ でオレフィン配位種を形成させても、触媒活性は徐々に低下した。2つある配位水分子の両方がオレフィンと配位子交換すると触媒反応は進行しにくくなるものと思われる。
- 以上のことから、M二核錯体の触媒反応は、①オレフィン配位種が形成される。②ヒドロペルオキシ基が形成される。③ヒドロペルオキシ基がオレフィンを攻撃する。という順序で進行していると思われる。

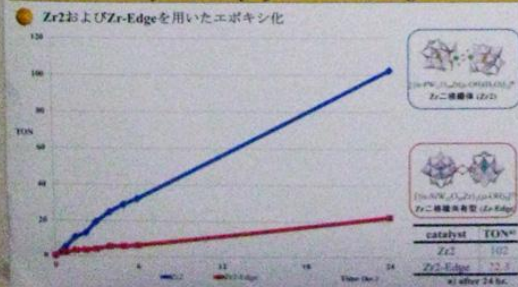
## Catalytic activity 1



## Catalytic activity 2



## Catalytic activity of Zr2 and Zr-Edge



## Reaction conditions

● Epoxidation of olefin with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Analysis of oxidation products: GC (1 arbitrary column, 200-250°C, 5 min @ 25-60)



# 最優秀ポスター賞

*CSJ Poster Presentation Award 2012 for  
the Most Excellent Research*

神奈川大学 大学院理学研究科 化学専攻  
野宮研究室

青戸 宏樹 殿

発表演題

Zr(IV)/Hf(IV)含有ポリ酸塩を触媒前駆体とした  
オレフィンのエポキシ化

貴殿は「日本化学会秋季事業-第2回 CSJ  
化学フェスタ 2012」において優秀なポス  
ター発表をされましたのでここに表彰い  
たします

平成24年11月6日

公益社団法人日本化学会

平成24年度会長 玉尾 皓平

