新規シルセスキオキサンの 合成と触媒機能

和田 健司*
光藤 武明

Preparation and the Activity of Novel Silsesquioxane-Based Catalysts

Kenji Wada* and Takeaki Mitsudo

Preparation of novel oligosilsesquioxanes-based materials and metal-containing ones as homogeneous and heterogeneous catalysts of excellent activity are reviewed. The authors examined the activity of a V-containing silsesquioxane as a homogeneous catalyst for the photo-oxidation of simple alkanes. For the epoxidation of alkenes catalyzed by Ti-silsesquioxanes, the presence of alkenylsilyl substituents around the Ti center shows significant promotional effects. By utilizing silsesquioxanes bearing appropriate functional groups, novel caged molecules with organic-inorganic hybrid structures were prepared as well as soluble cooligomers, starburst-type polymers, and a dendrimer containing metallasilsesquioxanes. Furthermore, the authors found that these metal-containing silsesquioxanes can be good precursors of oxide catalysts with high BET surface areas and uniformly-controlled pores. Remarkably, the catalysts containing V and Al species were found to show excellent activity for photo-assisted aerobic oxidation of methane into methanol and the cracking of cumene, respectively.

Key words: metal-containing silsesquioxanes, organic-inorganic hybrid catalysts, oxidation of alkanes, epoxidation of alkenes, porous oxide catalysts, cracking of hydrocarbons

はじめに

有害物質を使わず作らず、安全かつ経済的な合成プロセスを可能にする環境対応型不均一系触媒の創製のためには、触媒活性点の原子レベルでの自在制御に加えて、ナノレベルおよびマクロレベルでの反応場の立体構造、電子構造、細孔構造、親溶媒性等が完全に掌握・制御可能な、新しいタイプの触媒材料の創製が欠かせない¹⁾。しかし、従来の不均一系触媒の調製法においては、そうした制御は一般に困難であることが多い。

一方、シルセスキオキサンは、一般式(RSiO_{3/2})_nで表され、ケイ素上に有機置換基を1つ有する有機ケイ素ポリマーの総称である。一般に有機溶媒に可溶で、熱的・化学的安定性が高く、有機置換基によって物性が容易に制御できるといった特徴を有している²⁾。メチル基やフェニル基をはじめとして、多種多様な有機置換基を含むポリマーが合成されており、すでに電子材料、レジスト、層間絶縁膜、光学材料、レジン、ゴム等に広く使われている、なじみの深い素材である。その中でも金属種を含むかご状シルセスキオキサンは、ゼオライトやシリ

カ担持触媒といった固体触媒において想定されている活性点に類似した構造を有しており、厳密な構造決定および制御が容易であることから、新しい触媒材料として特に注目されている³⁾。筆者らはこのようなかご状シルセスキオキサンの特徴に着目し、新規金属含有かご状シルセスキオキサンの合成、および不均一系触媒としての機能開発に加えて、これらを活用した、回収再利用が容易で環境負荷の少ない有機合成プロセスを可能にする新しい形態の触媒の開発に取り組んでいる^{3h)}。

本稿では、これまでのシルセスキオキサンを活用した触媒化学の概要に加え、筆者らによる種々の形態のシルセスキオキサンの合成、および金属含有シルセスキオキサンを前駆体として活用した不均一系酸化触媒の開発の検討例を紹介する。

1. 金属含有シルセスキオキサンの合成と触媒機能

シルセスキオキサンは、その有機置換基や前駆体、合成法の違いによって様々な形態をとり得る。主な構造としてはスキーム1に示したようなランダム構造、ラダー型構造、かご状構造等が挙げられる²⁾。中でもかご状オリゴマーとして、ヘキサシルセスキオキサン(T₆)、オクタシルセスキオキサン(T₈)、デカシルセスキオキサン(T₁₀)等の構造が確認されており、最も一般的なものはT₈ケージを有するものである。その他にも、より大

* 京都大学大学院工学研究科

* Graduate School of Engineering, Kyoto University

きく複雑なかご状構造をとり得ることが知られている。

さらに、有機置換基や合成条件によっては、不完全に縮合した、シラノール基を有するかご状オリゴマーを合成することができる。こうしたオリゴマーは、シリカ表面との構造の類似性が指摘されており、極めて興味深い。その代表的な例が不完全縮合ヘプタマー **1a** である^{3a, 4)}。**1a** は3つのお互いに *endo* 配向したシラノール基を有するが、その構造は β -クリストバライトの(111)面のそれに酷似しており、いわば「シリカ表面の一部を切り出して有機溶媒に可溶化した」ような分子である。1965年に、すでに Brown らがシクロヘキシルトリクロロシランの脱水縮合によって、**1a** が **2**, **3** とともに合成できることを報告している⁴⁾。しかし、合成に極めて長時間を要することから、これらが構造的に興味深いにもかかわらず、さらなる応用に関する検討は長らく進まなかった。

Scheme 1 Structure of silsesquioxanes.

不完全縮合シルセスキオキサン化学における次なるブレイクスルーは、1986年に Feher によって報告された、金属含有かご状シルセスキオキサンの合成である⁵⁾。塩化メチレン溶媒中、**1a** と Cp*Zr(CH₂C₆H₅)₃ の反応を室温で行うことによって、コーナーキャップ型の Zr 含有シルセスキオキサン **4a** が得られ(式 1), X 線結晶解析によって構造が決定された。その後 Feher らは、主として前周期遷移金属種や典型元素を含むかご状シルセスキオキサンを数多く合成するとともに、不完全縮合

ヘプタマーのシクロペンチル誘導体 **1b**, およびシクロヘプチル誘導体 **1c** 等の簡便な合成法を開発した(スキーム 1)⁶⁾。最近では、数多くの研究グループがシルセスキオキサンのかかわる化学に取り組んでおり、種々の金属種を骨格内に含有する分子が合成されている。こうした成果の一部はすでにいくつかの優れた総説にまとめられている^{3c, d, f, g, h)}。

これら金属含有シルセスキオキサンは有機溶媒に可溶であることから、均一系触媒としての機能が期待できる。初期の研究は、アルケンの重合反応に有効な触媒の開発から始まった。Feher らは V 種および Al 種を含有するシルセスキオキサンがエチレンの重合反応に⁷⁾, Mo 含有分子がアルケンのメタセシス反応に⁸⁾それぞれ触媒活性を示すことを見出した。

1990 年代後半になって、いくつかの前周期遷移金属種を含有するシルセスキオキサンについて、酸化触媒としての機能が検討されている。筆者らは V 含有シルセスキオキサンのシクロペンチル誘導体 **5** について、アルカンの光酸化反応に対する触媒活性を見出し、1997 年に報告した⁹⁾。シクロヘキサンの光酸化反応に対して、**5** は VO(*i*PrO)₃ 等の他の V 錯体を上回る活性を示した。また、VO(*i*PrO)₃ に **1b** をはじめとする不完全縮合かご状シルセスキオキサンを加えることで触媒活性が向上したが、これは反応系中で V-シルセスキオキサン種が形成したためと考えられる。なお、筆者らはシリカ担持酸化バナジウム触媒を用いるメタンからホルムアルデヒドへの光酸素酸化反応を見出し、触媒活性種として孤立したオルトバナデート種を提案しているが¹⁰⁾、本結果は **5** がシリカ担持触媒の均一系モデル触媒として機能することを示している。

一方、Ti 含有シルセスキオキサンは、工業的に重要な触媒であるチタノシリケート¹¹⁾の構造に類似した分子構造を有することから、これらの固体触媒の均一系モデル触媒としての観点から注目された。筆者らによる V 錯体の触媒活性の報告と同じ 1997 年に、欧州の 3 つの独立した研究グループは、チタン含有シルセスキオキサンが、アルケンのエポキシ化反応に対して優れた触媒活性を有することを相次いで報告している^{12,13)}。例えばシクロペンタジエニル配位子を有する **6a** は Feher らによって最初に合成されたが^{3a)}、Abbenhuis らはこの分子が ^tBuOOH を酸化剤とするシクロオクテンのエポキシ化反応に優れた活性を有することを見出した^{12a)}。Maschmeyer らの研究グループは 6 配位 Ti 種を含有する二量体 **7** の有効性を報告している^{12b)}。また、Crocker らはシルセスキオキサンの構造とエポキシ化活性に関する系統的研究を行い、その結果、**8–11** といった 3 つの Ti–O–Si 結合を有し(トリポードル)、立体障害が少ない単核分子が最も有効であり、単核であっても 2 つの Ti–O–Si 結合を有し、Ti 周辺がやや立体的に込み合ったバイポードル分子 **12** や、4 つの Ti–O–Si 結合を有するテトラポードル二量体 **13a** は比較的低活性にとどまることを示した(スキーム 2)^{12c)}。

Scheme 2 Titanium-containing silsesquioxanes employed for the epoxidation of alkenes.

筆者らは、**14b**, **14c** 等のアルケニルシリル基を有するシルセスキオキサンジシラノールを、速度論的モノシリル化といった簡便な手法で合成できることを示し、これらを活用して、バイポードル型のチタノセン含有シルセスキオキサン (**15a–c**) を初めて合成した¹⁴⁾。**15a–c** の合

成においては反応溶媒の選択が極めて重要であり、含塩素溶媒中では全く進行しない。しかしトルエン中ではゆっくりと反応が進行し、3 日後にチタノセン含有分子が高収率で得られた。さらに、テトラポードル型二量体 **13a** の誘導体 **13b–c** (スキーム 2 参照) を合成し、^tBuOOH を酸化剤とするシクロアルケンのエポキシ化反応に対する触媒活性を検討した(表 1)。先の Crocker らの報告にあったように、一般にバイポードル型およびテトラポードル型シルセスキオキサンの触媒活性は決して高くない。しかし、テトラポードル型の場合にはアルケニルシリル基の導入によって触媒活性の向上が認められた¹⁴⁾。こうした現象が起こる原因については現在も検討中であるが、これまでに系中でアルケニルシリル基のエポキシ化が進行し、さらに一部が開環し、重合した構造に変化していることが判明している。極めて疎水性の高いシルセスキオキサン触媒に極性の高い部位を導入することによって、Ti サイトへの酸化剤の配位が促進されたものと考えられる。

Table 1 Epoxidation of cyclooctene by ^tBuOOH at 50°C in the presence of Ti-silsesquioxane^a.

Catalyst	Yield of epoxide(%)
13a	37
13b	60
13c	59
15a	36
15b	45
15c	35

^aCatalyst 1.0 mol%, alkenes (3.3 mmol) in toluene (1.5 cm³), ^tBuOOH (3.3 mmol) in decane (0.6 cm³), 4 h.

しかしながら、チタン含有シルセスキオキサンを通常の均一系触媒として用いた場合の最大の問題点は、適用できる酸化剤が有機過酸化物に限定されることである。筆者らもいくつかのチタン含有分子について過酸化水素水を用いたエポキシ化反応を検討したが、全く活性を示さなかった。しかし、次節に示すように、最近になって過酸化水素水が適用可能なシルセスキオキサン含有触媒がいくつか見出されていることは興味深い。

ところで、チタン含有メタロセン触媒は、アルケンの重合触媒として重要な地位を占めている¹⁵⁾。さらに、Duchateau らは Zr 含有シルセスキオキサンが重合触媒

として機能すること示した^{3f)}。また最近、シリカ-アルミナ担持ジルコニウム触媒による温和な条件下でのポリオレフィンの水素化分解反応が報告され、触媒活性点構造としてシリルヒドリド種に隣接したジルコニウムヒドリド種が提案されている¹⁶⁾。そこで筆者らは、種々の置換基を隣接して併せ持つ Zr および Hf 含有シルセスキオキサンを合成した^{14, 17)}。他の材料との複合化や不均一系触媒、ポリマー触媒への変換の手がかりとなる有用な置換基であるアルケニルシリル基を有する分子(16b-18c)は、15a-c と同様の手法によって容易に合成できる。しかし速度論的なモノシリル化では、14d といった置換基を有するジシラノールを選択的に得られなかった。そこでまず、シラノール基を3つ有する不完全縮合シルセスキオキサンとジルコノセンジクロリドとの反応後、溶媒を変えて順次分別することにより、ジルコノセン含有シルセスキオキサンモノシラノール 16f を合成した。この 16f あるいは 18f を経由することで、シリルヒドリド基やゲルミル基を有する 16d, 16e, 18d を容易に得ることができる。さらに、16d を塩化水素で処理することによって、量論量のジルコノセンジクロリドに加えて、シルセスキオキサンジシラノール 14d が得られた。

すなわち、ジルコノセン部位をジシラノール基の保護基として活用できることを示した。

上に示した 4 族遷移金属をはじめ、前周期遷移金属や典型元素を含有するシルセスキオキサンの合成は比較的容易である。その一方で、酸素親和性の低い後周期遷移金属種を含む分子の合成は決して容易ではない。これまで、限られた種類の Fe や Os, Pt 等を含むシルセスキオキサンが合成されるにとどまっている^{3a, 3g)}。そこで筆者らは、3つのリン配位部位を有するシルセスキオキサン 19 を新たに合成した¹⁸⁾。さらに、Ru 錯体や Rh 錯体との反応によって、複数の Ru サイトを分子内に有する錯体 20 や、Wilkinson 錯体型の配位構造を有し、大きなかご構造からなる錯体 21 を合成している¹⁸⁾。こうしたシルセスキオキサン配位子はその立体的なかさ高さに加えて、有機溶媒に対する高い親和性を有しており、例えば高い溶解性を有する金属錯体触媒の合成や、金属ナノクラスター触媒の保護配位子としての用途が考えられる。

Scheme 3 Preparation of Ru and Rh complexes utilizing a silsesquioxane-containing phosphine ligand.

2. 多様な形態のシルセスキオキサン合成

金属種に加えてアルケニルシリル基等を併せ持つかご状シルセスキオキサンについて、こうした置換基の変換反応を適用することによって、金属種周辺の構造を保持したまま、様々な形態へ変換することができる。チタン含有シルセスキオキサン **13b**, **13c** とオクタキス(ヒドロシリル化反応により複合化させることによって、 $M_w = 45000 - 63000$ 程度の可溶性ポリマー **23b**, **23c** を得た¹⁹⁾。紫外可視吸収スペクトル測定および ^{29}Si NMR によって、**13b**, **13c** に見られた Ti 周辺の部分構造が、ポリマー中でもそのまま保持されていることが判明している。Abbenhuis らは同様の手法に基づき、チタン含有シルセスキオキサンとポリジメチルシロキサンを複合化させた有機・無機ハイブリッド材料を調製し、これが不均一系触媒として過酸化水素水によるアルケンのエポキシ化反応に、ある程度活性を有することを示した²⁰⁾。筆者らも、上記のハイブリッドポリマー触媒によるエポキシ化反応に過酸化水素水が適用可能であることを確認しており、均一系触媒としてチタン含有シルセスキオキサンを用いた場合とは対照的な結果が示されている²¹⁾。均一系触媒とポリマー触媒で適用できる酸化剤に差異が出る原因については不明点が多いが、単に触媒活性点のローカルな構造のみではなく、活性点周辺のナノレベルでの立体的、電子的あるいは疎水的・親水的環境(ナノ環境, nano-environment)が⁸⁾、触媒活性を決定する重要

な要素であることを示唆する点で興味深い。

十分な大きさを持つスターバースト型ポリマーおよびデンドリマーは、ナノフィルトレーションによって分離・回収が可能であるが、これらを活用すれば、均一系触媒としての機能を保持しながら回収・再利用が可能な触媒材料の開発につながる可能性があり、近年特に注目されている²²⁾。**24** のような、かご状シルセスキオキサンはデンドリマー等のコアとしてしばしば用いられるが、筆者らは白金触媒によるヒドロシリル化反応を用いて、コアのみでなく、周辺部位もかご状シルセスキオキサンで構成されたスターバースト型巨大分子 **25** を合成した²³⁾。これをさらにシリル化させて **26** に導き、再度ヒドロシリル化反応を適用するダイバージェント法によって、32 個のシラノール基を有する第二世代デンドリマー **27** を合成した。また、**25** にフェニルジクロロボランを作用させて、8 個のホウ素を含む分子 **28** に導くこともできる。中でも **27** は、若干の欠陥を含むものの、ナノフィルトレーションによって分離できる十分な大きさを有しており、触媒担体としての機能が期待できる。

一方、分子内に 2 つ以上のアリル基を有するシルセスキオキサンの閉環反応によって、大きな環状構造が構築できる。例えば、チタン含有シルセスキオキサン **13c** のアリル部位の分子内メタセシス反応によって、ねじれた 21 員環が形成された **29** が得られる^{24a)}。さらに、アルキニルシリル基を 3 つ有するシルセスキオキサン **30** の、Co 錯体触媒を用いる分子内環化三量化反応を検討し、ちょうどベンゼン環でふたをしたような構造の有機・無機複合かご状骨格を有する新規シルセスキオキサンの異性体混合物(1, 3, 5-体 **31a**, 1, 2, 4-体 **31b**) が得られることを見出した。これらはカラムクロマトグラフィーで分離・精製可能である。このような、大きな環状あるいはかご状骨格を有する分子の合成は、新規機能性材料のためのモノマーとしての用途に加えて、ゼオライト等の「細孔構造」のモデルとしても極めて興味深い^{24b)}。

Scheme 4 Preparation of starburst and dendritic silsesquioxanes.

3. シルセスキオキサンを活用した特異的細孔構造を有する多孔質酸化物の調製と触媒機能

金属含有シルセスキオキサンの M-O-Si 結合を保持したまま酸化物に変換できれば、極めて分散性の高い金属種を含有するシリカ触媒が得られるものと期待できる。そこで筆者らは、チタン含有シルセスキオキサン 6b を乾燥空気気流中で注意深く焼成したところ、焼成温度を 723 K–823 K とした場合に 350–500 m²g⁻¹ と大きな比表面積を有する多孔質酸化物が得られた。特に、非晶質であるにもかかわらず、その細孔直径が 0.6 nm 程度に均一に制御されていることが極めて特徴的である。焼成温度を 823 K 以上に上げると比表面積が大きく低下し、723 K 以下では酸化物表面への炭素質の蓄積が認められた。これらの酸化物を XPS (X 線光電子分光) によって分析したところ、Ti 2p 電子の結合エネルギーが、通常の酸化チタンの値よりも高エネルギー側にシフトしており、電子求引性を有するシロキサン骨格中に孤立した高分散 Ti⁴⁺ 種が存在していることが示され

た²⁵⁾。

重質油等の付加価値の低い炭素資源を、接触分解によってより有用な留分に高効率に変換するためには、ゼオライトに匹敵する強い Brönsted 酸点を豊富に有し、かつ大きな炭素資源分子を収容できる細孔を有する触媒の開発が欠かせない²⁶⁾。このような目的から、Al 種等を導入したメソポーラスアルミノシリケート触媒の開発等が進められているが、非晶質である場合には十分な強度の Brönsted 酸性を発現させることは容易ではない。そこで筆者らは、Al 種周辺に 4 つの Al-O-Si 結合を有するテトラポダール Al 含有シルセスキオキサンを合成し、これらの Al-O-Si 結合を保持したまま酸化物に変換できれば、十分な強度の Brönsted 酸点を構築で

Scheme 5 Al-bridged silsesquioxanes used for the preparation of solid acidic oxide catalysts.

きと考え、検討を行った²⁷⁾。

まず、対カチオンの異なる種々の新規^{27a, b)}および既報²⁸⁾の Al 架橋シルセスキオキサン (32a–32e) を合成した。これらは、ゼオライト中の Brønsted 酸性を示す Al 種について、これまで提起されている想定構造と極めて類似した構造を有していることが特徴的である^{27b, 28)}。

Al 含有シルセスキオキサンを 823 K 付近で注意深く焼成することによって、 $460\text{--}520\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ と大きな比表面積を有する非晶質の多孔質アルミノシリケートを調製した。得られた酸化物を以後、前駆体化合物番号と焼成温度 (K) を併せて、32a-823 のように表記する。サイズが異なる種々の対カチオンを有する Al 含有シルセスキオキサンを前駆体として検討したが、細孔直径はいずれも $0.5\text{--}0.6\text{ nm}$ であり、対カチオンの影響をほとんど受けない。XPS による分析結果から、Ti 含有シルセスキオキサンの場合と同様に、シロキサン骨格中に孤立した Al^{3+} 種が存在していることが示された。また、アンモニア TPD (昇温脱離) 法を用い、Al 含有シルセスキオキサンの焼成によって得た酸化物表面を評価したところ、市販の非晶質アルミノシリケートよりも強く、代表的なゼオライト触媒である HZSM-5 をやや下回る強度の固体酸性を示すことが判明した。さらにピリジンを吸着後の FTIR 分析の結果、表面酸点の大部分が Brønsted 酸点であることが示された。

これらの酸化物触媒の接触分解反応に対する活性を評価するため、常圧バルス型反応装置を用いて、代表的なプローブ反応であるクメンの分解反応を検討した。図 1 に結果を示したが、反応温度 673 K においては、Al 含有シルセスキオキサンを前駆体とする触媒は、転化率がほぼ 100% に達し、HZSM-5 ゼオライトに匹敵する高活性が認められた。市販の非晶質アルミノシリケート (CICC-LA) では転化率 65% 程度にとどまった。一方、反応温度 523 K と大きく下げた場合、非晶質アルミノシリケートが全く活性を示さなかったのに対して、Al 含有シルセスキオキサン由来の触媒は、HZSM-5 ゼオ

ライトをやや下回るものの、優れた活性を示した。なお、B および Ga を含有するシルセスキオキサンからも多孔質固体酸触媒を調製したが、Al 種を含むものに比べて低い触媒活性にとどまった^{27c)}。このように、Al 含有シルセスキオキサンを前駆体とすることで、非晶質酸化物としては例外的に高いクメン分解活性を示す固体酸触媒が得られることが明らかになった。

ところで、こうしたシルセスキオキサンは有機溶媒に可溶であることから、含浸担持等によって他のメソおよびマクロポーラス材料と組み合わせて焼成すれば、メソあるいはマクロ細孔内壁にマイクロ細孔を構築できる可能性がある。先に述べたように、メタンのホルムアルデヒドへの選択的光酸化反応に有効なシリカ担持酸化バナジウム触媒の調製においては、極めて高分散度お互いに孤立した $\text{O}=\text{V}(\text{OSi})_3$ 種の触媒表面への構築が重要である¹⁰⁾。そこで、本反応における触媒活性点に類似した構造を有するバナジウム含有シルセスキオキサン 5 を活用した触媒調製を検討した²⁹⁾。その結果、5 をシリカに含浸担持後、乾燥空気流中で 723 K で焼成した触媒が、メタンの選択的光酸化反応に極めて高い活性を示すことが判明した (表 2)。この担持酸化バナジウム触媒は、メタバナジン酸アンモニウムのシュウ酸水溶液から通常の含浸法で調製した触媒の 2 倍以上の活性を示す。また、担体のシリカ ($259\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) を上まわる比表面積 ($349\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) を有しており、V 含有シルセスキオキサンに由来するマイクロ細孔に加えて、メソ細孔が新たに形成されていた。含浸担持の際に、V 種がシルセスキオキサン部位とシリカ表面間のリンカーとして機能したものと考えられる。また、触媒活性の顕著な向上は、表面積の増加と、極めて立体的にかさ高いシルセスキオキサン配位子の影響による酸化バナジウム種の分散性の向上によるものと考えられる。

なお、金属含有シルセスキオキサンの焼成による多孔質酸化物触媒調製に関する筆者らの最初の報告以来、他のいくつかの研究グループが本手法を適用して種々の金

Fig. 1 Activity of silsesquioxane-based catalysts for the cracking of cumene at (a) 673 K and (b) 523 K.

Table 2 Photo-assisted partial oxidation of methane^a.

Catalyst	Yield ($\mu\text{mol h}^{-1}$)		
	HCHO	CO	CO ₂
none	0	0	0
5 / silica (dried) ^b	7	9	18
5 / silica (calcined) ^b	139	26	6
V ₂ O ₅ / silica ^c	61	13	7

^aCatalyst 50 mg, 493 K, 1 h, using a high power 200 W Hg-lamp. ^bV 1.9 mol%. ^cV 2.0 mol%.

属種を有する酸化物触媒を調製し、主に酸化反応に対する触媒活性が検討されており³⁰⁾、多孔質酸化物の調製法として本手法は一般性を有するものと考えられる。

おわりに

かご状シルセスキオキサンは、当初は固体触媒のモデル化合物としての観点から注目されたが、近年の顕著なこの分野の研究の進展によって、モデル分子の枠を超えた触媒機能の開発が期待されるようになった。特に高性能触媒の開発のためには、単に触媒活性点の厳密制御のみにとどまらず、触媒材料全体を総合的にデザインし、制御して構築していく必要があるが、シルセスキオキサンを構成ユニットとすることで、こうした材料がより容易に構築できるものと考えられる。本稿の前半では、均一系触媒としての機能、特に活性点周辺のナノ環境の重要性を示す結果を紹介し、さらに、反応性置換基の導入と、これらを活用した大きなかご状構造やポリマー材料、 dendritic 等の材料合成について述べたが、こうした成果は、ナノレベルでの立体的、電子的あるいは疎水的・親水的環境、すなわちナノ環境を自在に制御できる触媒材料創製につながるものである。

また、後半では、金属含有シルセスキオキサンを前駆体とすることで、他の手法では達成困難な特異的なマイクロ細孔構造を有する酸化物触媒材料が得られることを示した。特にシルセスキオキサンは有機溶媒に可溶であることから、含浸・焼成することで様々な材料の表面に、容易に触媒機能を有するマイクロポーラスシリカを構築できるという特徴がある。こうした手法は、従来のゼオライト合成法やゾルゲル法等とは異なる、全く新しい方法論によるマイクロ制御構造体の調製法を提供するものとして興味深い。

なお、本研究の一部は文部科学省科学研究費補助金、京都大学 21 世紀 COE プログラム「学域統合による新材料科学の研究拠点」、および財団法人池谷科学技術振興財団の支援を受けて実施したものであり、感謝いたします。

(2006 年 3 月 3 日受理)

文 献

- 1) K. Weissmermel, H. J. Arpe, "Industrial Organic Chemistry," 4th ed, VCH, Weinheim, 2003
- 2) かご状シルセスキオキサンに関する総説: (a) R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, T. Suzuki, *Chem. Rev.*, **95**, 1409 (1995); (b) P. G. Harrison, *J. Organomet. Chem.*, **542**, 141 (1997)
- 3) 金属含有シルセスキオキサンに関する総説: (a) F. J. Feher, T. A. Budzichowski, *Polyhedron*, **14**, 3239 (1995); (b) R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar, H. W. Roesky, *Chem. Rev.*, **96**, 2205 (1996); (c) H. C. L. Abbenhuis, *Chem. Eur. J.*, **6**, 25 (2000); (d) T. Mitsudo, K. Wada, *Shokubai*, **42**, 282 (2000); (e) V. Lorenz, A. Fischer, S. Giessmann, J. W. Gilje, Y. Gun'ko, K. Jacob, F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.*, **206-207**, 321 (2000); (f) R. Duchateau, *Chem. Rev.*, **102**, 3525 (2002); (g) R. W. J. M. Hanssen, R. A. van Santen, H. C. L. Abbenhuis, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **675** (2004); (h) K. Wada, T. Mitsudo, *Catal. Surveys Asia*, **9**, 229 (2005)
- 4) J. F. Brown, L. H. Vogt, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4313 (1965)
- 5) F. J. Feher, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3805 (1986)
- 6) F. J. Feher, T. A. Budzichowski, R. L. Blanski, K. J. Weller, J. W. Ziller, *Organometallics*, **10**, 526 (1991)
- 7) F. J. Feher, J. F. Walzer, R. L. Blanski, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3618 (1991)
- 8) F. J. Feher, T. L. Tajima, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2145 (1992)
- 9) (a) K. Wada, M. Nakashita, A. Yamamoto, H. Wada, T. Mitsudo, *Chem. Lett.*, **1997**, 1209; (b) *idem*, *Res. Chem. Intermed.*, **24**, 515 (1998)
- 10) K. Wada, K. Yamada, Y. Watanabe, T. Mitsudo, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 1771 (1998)
- 11) 例えば I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, M. Wallau, U. Schuchardt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 1144 (1997)
- 12) (a) H. C. L. Abbenhuis, S. Krijnen, R. A. van Santen, *Chem. Commun.*, **1997**, 331; (b) T. Maschmeyer, M. C. Klunduk, C. M. Martin, D. S. Shephard, J. M. Thomas, B. F. G. Johnson, *ibid.*, **1997**, 1847; (c) M. Crocker, R. H. M. Herold, G. Orpen, *ibid.*, **1997**, 2411
- 13) (a) J. M. Thomas, G. Sankar, M. C. Klunduk, M. P. Attfield, T. Maschmeyer, B. F. G. Johnson, R. G. Bell, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8809 (1999); (b) M. Crocker, R. H. M. Herold, G. Orpen, M. T. A. Overgaag, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 3791; (c) B. F. G. Johnson, M. C. Klunduk, C. M. Martin, G. Sankar, S. J. Teate, J. M. Thomas, *J. Organomet. Chem.*, **596**, 221 (2000); (d) P. P. Pescarmona, J. C. van der Waal, I. E. Maxwell, T. Maschmeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 740 (2001)
- 14) K. Wada, N. Itavama, N. Watanabe, M. Bundo, T. Kondo, T. Mitsudo, *Organometallics*, **23**, 5824 (2004)
- 15) 例えば T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.*, **25**, 57 (1992)
- 16) V. Dufaud, J. M. Basset, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 806 (1998)
- 17) K. Wada, M. Bundo, D. Nakabayashi, N. Itayama, T. Kondo, T. Mitsudo, *Chem. Lett.*, **2000**, 628
- 18) K. Wada, D. Izuhara, M. Shiotsuki, T. Kondo, T. Mitsudo, *Chem. Lett.*, **2001**, 734
- 19) K. Wada, K. Yamada, D. Izuhara, T. Kondo, T. Mitsudo, *Chem. Lett.*, **2000**, 1332
- 20) M. D. Skowronska-Ptasinska, M. L. W. Vorstenbosch, R. A. van Santen, H. C. L. Abbenhuis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 637 (2002)
- 21) K. Wada, N. Watanabe, T. Mitsudo, unpublished results
- 22) 例えば H. P. Dijkstra, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Acc. Chem. Res.*, **35**, 798 (2002)
- 23) K. Wada, N. Watanabe, K. Yamada, T. Kondo, T. Mitsudo, *Chem. Commun.*, **2005**, 95
- 24) (a) K. Wada, D. Izuhara, K. Yamada, M. Shiotsuki, T. Kondo,

- T. Mitsudo, *Chem. Commun.*, 2001, 1802; (b) K. Wada, T. Yamasaki, T. Kondo, T. Mitsudo, *Chem. Lett.*, 33, 1218 (2004)
- 25) K. Wada, M. Nakashita, M. Bundo, K. Ito, T. Kondo, T. Mitsudo, *Chem. Lett.*, 1998, 659
- 26) J. G. Speight, "The Chemistry and Technology of Petroleum," Dekker, New York, 1991
- 27) (a) K. Wada, K. Yamada, T. Kondo, T. Mitsudo, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 45, 15 (2002); (b) K. Wada, K. Tada, N. Itayama, T. Kondo, T. Mitsudo, *J. Catal.*, 228, 374 (2004); (c) K. Wada, K. Yamada, T. Kondo, T. Mitsudo, *Chem. Lett.*, 2001, 12
- 28) (a) F. T. Edelmann, Y. K. Gun'ko, S. Giessmann, F. Olbrich, *Inorg. Chem.*, 38, 210 (1999); (b) R. Duchateau, R. J. Harmen, H. C. L. Abbenhuis, R. A. van Santen, A. Meetsma, S. K. H. Thiele, M. Kranenburg, *Chem. Eur. J.*, 5, 3130 (1999)
- 29) K. Wada, M. Nakashita, A. Yamamoto, T. Mitsudo, *Chem. Commun.*, 1998, 133
- 30) 例えば (a) N. Maxim, H. C. L. Abbenhuis, P. J. Stobbelaar, B. L. Mojet, R. A. van Santen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 4473 (1999); (b) R. Murugavel, P. Davis, V. Shete, *Inorg. Chem.*, 42, 4696 (2003)

PROFILE

光藤武明 京都大学名誉教授

〔経歴〕 1972 年京都大学大学院工学研究科燃料化学専攻博士課程中退，工学博士。1993 年から京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻教授，2006 年から京都大学名誉教授。〔専門〕 有機金属化学，触媒機能化学。〔連絡先〕 e-mail: [redacted]

和田健司 京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻・講師

〔経歴〕 1992 年京都大学大学院工学研究科石油化学専攻博士課程修了，博士(工学)。京都大学工学部石油化学科助手，京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻助手を経て，2003 年から現職。〔専門〕 触媒化学。〔連絡先〕 e-mail: [redacted]

書評

天然物の全合成—華麗な戦略と方法—

竜田邦明 著

朝倉書店 A4 判・256 頁 定価 (5,600 円+税)

本書は，我が国を代表する天然物合成化学者による，著者自身のグループと他のグループによりこれまでに達成された，数多の天然物全合成の紹介を骨子とした労作である。「まえがき」と「あとがき」を除く全頁を通して，全合成中間体の構造式，反応条件，キーワードと文献リストを用いて対象となる天然物全合成を紹介している本書は，実に斬新なものである。まさしく，構造式が「化学を語る最も簡潔な言葉」である。書評を担当するにあたり，alphabetical に並べられた 59 の天然物(と関連する天然物)に関する，世界中で達成された全合成の概要に目を通しながら，評者は久しぶりに時の経つのも忘れて興奮し，また己の浅学さを再認識させられた。また，合成中間体の構造とそこに至る数工程の反応条件のみを基に，いかなる官能基変換が起ったのかを推測することは，謎解きにも似た知的楽しみを評者に与えてくれた。本書は，新規な有機合成法の開発が，複雑かつ新奇な構造をもつ天然物の全合成にいかん活用されてきたか，という事例の showcase でもある。例えば，hirsutenes(あるいは coriolins)，また thienamycin の全合成の項では，

20 を越える全合成が紹介されている。これらの比較的小分子の天然物合成に関しても，実に多様な合成アプローチが報告されていた事実を評者はあらためて知った。著者自身が「あとがき」で述べているごとく，「実際に本書の作成中，同一の天然物の全合成に，こんなに多くの方法論があったのかと驚き感激した次第である」。そしてなによりも本書から，「美」「芸術性」「華」「こだわり」という観点から天然物全合成に挑戦し続けている著者の「熱き思い」を，評者はあらためて感じとった。評者は，著者と同時代に同じ分野での研究に従事している幸せを感じている。これからも，有機合成化学は天然物合成化学へ「革新的な合成法」を提供する分野であって欲しいと思う。その意味でも，有機合成に関わる産官学の研究者諸氏，そして学生諸君が本書を手元におき，天然物合成と自らの研究の関わりをたえず意識して欲しいと願う。最後に評者は，類いまれなる著作として本書を高く評価し，推薦申し上げる次第である。

(只野金一)