

平成 21 年 6 月 15 日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2006～2008

課題番号：18550062

研究課題名 (和文) ポリ塩酸の欠損部位を新しい化学反応空間とした種々の機能性ポリ酸塩の構築

研究課題名 (英文) Synthesis of Novel Functionalized Polyoxometalates Utilizing Chemical Reaction Fields of the Lacunary Species

研究代表者

野宮 健司 (NOMIYA KENJI)

神奈川大学・理学部・教授

研究者番号：80119354

研究成果の概要：

分子性の金属酸化物クラスターであるポリ酸塩 (polyoxometalate) の欠損種を用い、表面塩基性度が比較的高い欠損部位を新しい化学反応空間として利用して、これまでに知られていなかった構成美および触媒機能を有するポリ酸塩の合成を行った。とくにエネルギー環境問題対応の触媒に利用できる第 4 属元素 (チタン、ジルコニウム、ハフニウム) 含有ポリ酸塩やポリ酸塩触媒の固定化に利用できる無機—有機ハイブリッド型ポリ酸塩などを合成した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	2,100,000	0	2,100,000
2007 年度	900,000	270,000	1,170,000
2008 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	510,000	4,310,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：酸化物クラスター、ポリ酸塩、ポリオキソメタレート、触媒設計、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、無機—有機ハイブリッド化合物

1. 研究開始当初の背景

ポリ酸塩の欠損種は、単に八面体の穴が空いているだけではなく、飽和型無置換体に比べて塩基性が増大しているため、カチオン性の化学種を有効に担持できる化学反応空間として作用できる。一方、ポリ酸塩欠損種に 6 価タングステンよりも酸

化数の低い金属 (5 価のパナジウム、4 価のチタンなど) で置換した多中心活性部位を有する飽和型修飾ポリ酸塩も表面の塩基性が増大している。従って、ポリ酸塩ベースの触媒設計の手法として、(1)カチオン性化学種を修飾ポリ酸塩の多中心活性部位に担持する方法と、(2)十分な塩基

性度を有するポリ酸塩の欠損部位に担持する方法が考えられる。(1)については、既に我々のグループで十分に研究し、その成果を報告してきた。本研究では(2)の方法の実現、発展を目指した。

2. 研究の目的

当初、新規機能性ポリ酸塩(1)~(4)の合成、構造解析、触媒活性評価などを目的とした。

(1) 種々のオルガノシリル基を担持した機能性ポリ酸塩 Keggin型やDawson型ポリ酸塩の欠損部位の酸素原子上に、-Si-O-Si-結合を介してオルガノシリル基 (RSi)₂O基 (R = Ph, HS(CH₂)₃, NCS(CH₂)₃, H₂N(CH₂)₃, HOOC(CH₂)₃, etc) を担持した新規機能性ポリ酸塩を合成し、構造解析を行う。そのような化合物の末端官能基を介して、種々の基板上にポリ酸塩を固定化する基礎を築き、固定化ポリ酸塩による不均一系触媒の設計を行う。

(2) 酸素架橋複核チタン(IV)種をゲストとしたポリ酸塩化合物 Keggin型やDawson型ポリ酸塩の欠損部位をホストとし、酸素架橋チタン(IV)種 (-Ti-O-Ti-結合種) をゲストとした新しいタイプのホスト-ゲスト型 (one host-two guests型、two hosts-four guests型など) のポリ酸塩ナノ構造体を合成し、構造解析を行い、酸化触媒活性を調べる。

(3) 新規の超強酸性固体プロトン酸 従来、Keggin型のH₃[PM₁₂O₄₀]·nH₂O(M = W, Mo)やDawson型のH₆[P₂M₁₈O₆₂]·nH₂Oなどの無置換体ポリ酸塩のフリーアシッド型が超強酸性の固体プロトン酸として知られているが、それらの合成には多量のエーテルを使用するエーテル抽出法が用いられてきた。本研究では、欠損型ポリ酸塩を前駆体にして種々のカチオン性ゲストイオンを挿入した修飾ポリ酸塩を誘導し、それらを陽イオン交換樹脂に通して新規超強酸性固体プロトン酸を高収率

で得る合成法を開発し、それらの新規固体酸による酸触媒活性を調べる。

(4) 修飾ポリ酸塩の固定化と酸化および光酸化触媒作用 バナジウム、レニウム、ジルコニウム、ハフニウムなどを含有するポリ酸イオン (修飾ポリ酸塩) を、アンモニウム基末端をもつシランカップリング剤との静電的相互作用により酸化物担体 (シリカ、酸化チタンなど) 上に固定化して、固定化ポリ酸塩ベースの新規の不均一系酸化および光酸化触媒を調製し、分子状酸素による炭化水素の酸化触媒活性やアルコールおよび水などの可視光による触媒的分解活性を調べる。

3. 研究の方法

新規機能性ポリ酸塩を合成するために、欠損部位を塩基性度の高いホスト反応空間として利用し、-Si-O-Si-結合や-Ti-O-Ti-結合などを介してゲスト化合物を選択し導入することにした。ポリ酸塩欠損種としては、 α -Keggin型の一欠損種や三欠損種、 α -Dawson型の一欠損種や三欠損種を合成して用いた。ゲスト化合物としては、無機-有機ハイブリッド化合物の合成では、末端官能基 (-SH, -SCN, -Ph, -COOH, -NH₂など) を有するシランカップリング剤および末端にオレフィン (メタクリル基、アクリル基、ビニル基など) を有するシランカップリング剤の市販品を用いた。また、第4族元素 (チタン、ジルコニウム、ハフニウム) による修飾ポリ酸塩の合成では、市販の硫酸チタン()、四塩化チタン、ビス (オキサラト) オキシチタン酸カリウム、塩化酸化ジルコニウム()、硫酸ジルコニウム()、四塩化ジルコニウム、塩化酸化ハフニウム()、硫酸ハフニウム()、四塩化ハフニウムなどをポリ酸塩欠損種と種々の条件下で反応させた。得られた化合物のキャラクタリゼーションは CHN 元素分析、

全元素分析、熱分析 (TG/DTA)、FTIR、単結晶 X 線構造解析、固体 (^{31}P , ^{29}Si) NMR および溶液中の NMR (^{31}P , ^{183}W , ^{29}Si , ^1H , ^{13}C など) などを行った。触媒活性については、過酸化水素によるオレフィンのエポキシ化に対する均一系触媒反応などで活性を評価した。

4. 研究成果

本研究の成果は、学術論文 17 報、国内外の学会発表 35 件および特許 2 件として発表することができた。主な成果を以下の(1)~(3)にまとめた。これらの研究成果は国内外で独創的および特色ある研究に位置づけられ、相応のインパクトと波及効果を有するものと思われる。これらのポリ酸塩をさらに広範囲で多様な反応に利用し、それらの触媒活性の評価などが今後の課題になると思われる。

(1) 無機-有機ハイブリッド型ポリ酸塩としての新規機能性ポリ酸塩

末端官能基を有するオルガノシリル基担持ポリ酸塩 Dawson 型ポリ酸塩一欠損種の欠損部位酸素上に、オルガノシリル基 (RSi_2O 基 (R = Ph, $\text{HS}(\text{CH}_2)_3$, $\text{NCS}(\text{CH}_2)_3$ など) 2つが-Si-O-Si-結合を介して担持された新しいポリ酸塩を合成し、構造解析に成功した。それらはポリ酸骨格から 2 本の有機側鎖がのびた形の新しい有機-無機ハイブリッド化合物であった。末端-SH 基の化合物は金属-硫黄結合を介して貴金属基盤上に固定化できる。

末端にオレフィン (メタクリル基、アクリル基、ビニル基など) を含有するシランカップリング剤を Dawson 型ポリ酸塩一欠損種と反応させ、オレフィン含有の無機-有機ハイブリッド型ポリ酸塩の合成、構造解析を行った。それらをプロトン型陽イオン交換樹脂に通薬し、フリーアシッド型ポリ酸塩に変換した。ポリ酸塩フリーアシッド型の末端オレフィンをラジカル共重合させてポリマー化

し、ポリ酸塩プロトン酸が組み込まれた有機高分子を調製した。これはフリーアシッド型ポリ酸塩の新しい固定化法になる。

末端に 4 級アンモニウムを含むオルガノシリル基を担持した Dawson 型ポリ酸塩の一欠損種を合成し、構造解析を行った。この化合物は末端にカルボキシ基などを有する担体とイオニックな相互作用ができるので、ポリ酸塩の新しい固定化法になる。

Dawson 型ポリ酸塩一欠損種と SiX_4 (X = Cl, OEt) の反応からシロキサン結合で連結されたポリ酸塩三量体を合成し、分子構造を決めた。種々のコントロール実験からポリ酸塩オリゴマーの生成機構を明らかにした。

(2) チタン()置換 Keggin 型および Dawson 型ポリ酸塩の合成、構造と機能

Keggin 型ポリ酸塩チタン()置換体とホストゲストの化学: Keggin 型ポリ酸塩一欠損種をホストとし酸素架橋複核チタン()種をゲストとした新規錯体を合成した。Keggin 型ポリ酸塩の一欠損種や三欠損種とアニオン性チタン()錯体 (ビス(オキサラト)オキソチタン()酸錯体) との反応により、ポリ酸塩欠損部位をホストとし、酸素架橋チタン()種(-Ti-O-Ti-結合種)をゲストとする新規の 1 ホスト-2 ゲスト型化合物を得た。この反応をさらに発展させて、新規の 2 ホスト-4 ゲスト型化合物を合成し、構造解析に成功した。1 ホスト-2 ゲスト型化合物は過酸化水素によるアルケンのエポキシ化に非常に高い触媒活性を示した。

Dawson 型ポリ酸塩チタン()一置換体の合成: Dawson 型ポリ酸塩一欠損種と硫酸チタン()の反応から、チタン一置換体の Ti-O-Ti 結合による二量体および単量体を合成し、それらの結晶構造を世界で初めて明らかにした。結晶構造と水溶液中のポリ酸イオンの pH に依存した挙動の関係を明らかにし

た。

巨大分子 Dawson 型チタン()三置換体四量体とカプセル化イオンの化学：テトラポッド型巨大分子である Dawson 型チタン()三置換体四量体と中心四面体空間にカプセル化されている陰イオンの関係を調べるために、カプセル化される陰イオン (Br⁻, I⁻, NO₃⁻)を変えた新規化合物を合成し、それら 3 種類の構造解析を行った。さらに合成条件を検討した結果、このテトラポッド型ポリ酸塩の表面の Ti-O-Ti サイトにプロトン付加すると中心にカプセル化されるのが陰イオンになり、脱プロトン化した状態では陽イオン (NH₄⁺)がカプセル化されることを明らかにした。

Dawson 型チタン()置換体ベースの新規超強酸性プロトン酸の合成：Dawson 型チタン()三置換体のテトラポッド型四量体を用いてエーテル抽出法を行い、新規プロトン酸 (Dawson 型チタン一置換二欠損種二量体のフリーアシッド型)の合成を行い、構造解析を行った。ハメット指示薬により強酸性のブレンステッド酸であることを確認した。

(3) ジルコニウム()およびハフニウム()含有ポリ酸塩の合成、構造と酸化触媒活性

Keggin 型および Dawson 型ポリ酸塩の一欠損種とジルコニウム()およびハフニウム()の相互作用により、新規の 8 配位 1:2 型錯体を合成し、構造解析を行った。金属中心の配位構造を詳細に調べた。これらの構造は同族元素であるチタン()とポリ酸塩欠損種の相互作用から得られるチタン()置換ポリ酸塩とは全く異なっていた。

Keggin 型ポリ酸一欠損種をジルコニウム()またはハフニウム()と反応させて、ジルコニウム()/ハフニウム()の 2 核クラスターカチオンをサンドイッチした形の新規ポリ酸塩 (2:2 型錯体)を合成し、分子構造を

決めた。1:2 型錯体と 2:2 型錯体は条件によって相互変換が可能であり、溶液中の挙動と結晶構造の関係を明らかにした。

Keggin 型タンゲストポリ酸塩三欠損種をジルコニウム()またはハフニウム()と反応させて、ジルコニウム()/ハフニウム()の 3 核クラスターカチオンをサンドイッチした形の新規ポリ酸塩の合成および構造解析を行った。 ~ の錯体を触媒とする過酸化水素によるシクロオクテンの均一系エポキシ化活性を調べた。中心金属の数よりもむしろその周囲の構造に強く依存していた。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 17 件)

Y. Saku, Y. Sakai, A. Shinohara, K. Hayashi, S. Yoshida, C. N. Kato, K. Yoza and K. Nomiya, *Dalton Trans.*, 805-813 (2009). 査読有。 Sandwich-type hafnium(IV) and zirconium(IV) complexes composed of tri-lacunary Keggin polyoxometalates: Synthesis and structure of [M₃(μ-OH)₃(A-α-PW₉O₃₄)₂]⁹⁻ (M = Hf and Zr)

S. Yoshida, H. Murakami, Y. Sakai and K. Nomiya, *Dalton Trans.*, 4630-4638 (2008). 査読有。 Syntheses, molecular structures and pH-dependent monomer-dimer equilibrium of Dawson α₂-mono-titanium(IV)-substituted polyoxometalates

C. N. Kato, K. Hara, A. Hatano, K. Goto, T. Kuribayashi, K. Hayashi, A. Shinohara, Y. Kataoka, W. Mori and K. Nomiya, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3134-3141 (2008). 査読有。 A Dawson-Type Dirhenium(V)-Oxido-Bridged Polyoxotungstate: X-ray Crystal Structure and Hydrogen Evolution from Water Vapor under Visible Light Irradiation

T. Hasegawa, H. Murakami, K. Shimizu, Y. Kasahara, S. Yoshida, T. Kurashina, H. Seki

and K. Nomiya, *Inorg. Chim. Acta*, **361**, 1385-1394 (2008). 査読有。 Formation of inorganic protonic-acid polymer via inorganic-organic hybridization. Synthesis and characterization of polymerizable olefinic organosilyl derivatives of mono-lacunary Dawson polyoxometalate

T. Hasegawa, Y. Kasahara, S. Yoshida, T. Kurashina, S. Aoki, K. Yoza and K. Nomiya, *Inorg. Chem. Commun.*, **10**, 1416-1419 (2007). 査読有。 Organic-inorganic hybrid material as zwitterion. Synthesis and structure of terminal ammonium ions-containing organosilyl species supported on mono-lacunary Dawson polyoxometalate

H. Murakami, K. Hayashi, I. Tsukada, T. Hasegawa, S. Yoshida, R. Miyano, C. N. Kato and K. Nomiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 2161-2169 (2007). 査読有。 Novel Solid-State $8H^+$ - Heteropolyacid. Synthesis and Molecular Structure of a Free-Acid Form of a Dawson-Type Sandwich Complex, $[Ti_2\{P_2W_{15}O_{54}(OH_2)_2\}_2]^{8-}$

Y. Sakai, S. Yoshida, T. Hasegawa, H. Murakami, and K. Nomiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 1965-1974 (2007). 査読有。 Tetrameric, Tri-Titanium(IV)-Substituted Polyoxometalates with an α -Dawson Substructure as Soluble Metal Oxide Analogues: Synthesis and Molecular Structure of Three Giant "Tetrapods" Encapsulating Different Anions (Br^- , I^- and NO_3^-)

K. Nomiya, Y. Kasahara, Y. Sado and A. Shinohara, *Inorg. Chim. Acta.*, **360**, 2313-2320 (2007). 査読有。 Synthesis, isolation and spectroscopic characterization of Dawson polyoxotungstate-supported,

organometallic complex $[(C_6H_6)Ru]P_2W_{15}V_3O_{62}]^{7-}$: the two positional isomers

T. Hasegawa, K. Shimizu, H. Seki, H. Murakami, S. Yoshida, K. Yoza and K. Nomiya, *Inorg. Chem. Commun.*, **10**, 1140-1144 (2007). 査読有。 Polymerizable inorganic-organic hybrid: Syntheses and structures of mono-lacunary Dawson polyoxometalate-based olefin-containing organosilyl derivatives

K. Nomiya, K. Hayashi, Y. Kasahara, T. Iida, Y. Nagaoka, H. Yamamoto, T. Ueno and Y. Sakai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 724-731 (2007). 査読有。 Organometallic Complexes Supported on a Metal-oxide Cluster. pH-Dependent Interconversion between the Monomeric and Dimeric Species of the Polyoxoanion-supported $[(arene)Ru]^{2+}$ Complex

K. Song, M. S. Kaba, K. Nomiya, R. G. Finke and M. A. Barteau, *J. Mol. Catal. A. Chemical*, **262**, 216-226 (2007). 査読有。 Scanning tunneling microscopy (STM) and tunneling spectroscopy (TS) studies of polyoxometalates (POMs) of the Wells-Dawson structural class

K. Hayashi, C. N. Kato, A. Shinohara, Y. Sakai and K. Nomiya, *J. Mol. Catal. A. Chemical*, **262**, 30-35 (2007). 査読有。 Isolation, characterization, and reactivity of the reaction products of the dimeric, Ti-O-Ti bridged anhydride form of the 1, 2-di-titanium(IV)-substituted α -Keggin polyoxometalate with aqueous 30% H_2O_2

C. N. Kato, K. Hayashi, S. Negishi and K. Nomiya, *J. Mol. Catal. A. Chemical*, **262**, 25-29 (2007). 査読有。 A novel Ti-O-Ti bonding species constructed in a metal-oxide

cluster $[\{Ti(OH_2)(ox)\}_2(\mu-O)(\alpha-PW_{11}O_{39})]^{5-}$ as a precatalyst: Epoxidation of alkenes with hydrogen peroxide

C. N. Kato, Y. Kasahara, K. Hayashi, A. Yamaguchi, T. Hasegawa, and K. Nomiya, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2006) 4834-4842. 査読有。Syntheses, Characterization, and X-Ray Crystal Structures of Mono-lacunary Dawson Polyoxometalate-based, Organosilyl Complexes

C. N. Kato, A. Shinohara, K. Hayashi and K. Nomiya, *Inorg. Chem.*, **45**, 8108-8119 (2006). 査読有。Syntheses and X-Ray Crystal Structures of Zirconium(IV) and Hafnium(IV) Complexes Containing Monovacant Wells-Dawson and Keggin Polyoxotungstates

K. Hayashi, H. Murakami and K. Nomiya, *Inorg. Chem.*, **45**, 8078-8085 (2006). 査読有。Novel Ti-O-Ti Bonding Species Constructed in a Metal-Oxide Cluster. Reaction Products of Bis(oxalato)oxotitanate(IV) with the Dimeric, 1,2-Di-Titanium(IV)-Substituted Keggin Polyoxotungstate

C. N. Kato, A. Shinohara, N. Moriya and K. Nomiya, *Catal. Commun.*, **7**, 413-416 (2006). 査読有。Water-soluble organometallic ruthenium(II) complexes supported on Dawson-type polyoxotungstates as precatalysts: Selective oxidation of alcohols with 1 atm molecular oxygen

[学会発表](計 35 件)

野宮健司、太田秀司、坂井善隆、新豊幸広、吉田祥子、日本化学会第 89 春季年会(2009 年 3 月 28 日、日大理工学部)。アンモニウムイオンが中心空間にカプセル化されたテトラポッド型チタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩の合成とカプセル

化イオンの交換性

野宮健司、青木正太郎、倉科隆之、關 栄昭、日本化学会第 89 春季年会(2009 年 3 月 28 日、日大理工学部)。末端にチオール基を含むシランカップリング剤による Keggin 型三欠損種上のシロキサン結合種の構築と分子構造

[産業財産権]

出願状況(計 2 件)

名称: 可逆性記録媒体

発明者: 野宮健司、長谷川 剛、栗嶋 進

権利者: 同上

種類: 特許権

番号: 特願 2006-180701、特開 2008-6733

出願年月日: 平成 18 年(2006)6 月 30 日

国内外の別: 国内

取得状況(計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.kanagawa-u.ac.jp/detail/id34.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野宮健司 (NOMIYA KENJI)

神奈川大学・理学部化学科・教授

研究者番号: 80119354

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし