

■短 報■ 2007 年度神奈川大学総合理学研究所共同研究助成論文

ポリ酸塩の欠損部位を新しい化学反応空間に利用した ポリ酸塩ベースの触媒設計

野宮健司^{1,4} 力石紀子¹ 栗嶋 進² 長谷川 剛² 木村卓央³

Preparation of Acid and Oxidation Catalysts Utilizing Lacunary Sites of Polyoxometalates as Useful Chemical Reaction Field

Kenji Nomiya^{1,4}, Noriko Chikaraisi Kasuga¹, Susumu Kurishima²,
Takeshi Hasegawa² and Takao Kimura³

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

² R&D Center, KIMOTO CO., LTD, Chuou-ku, Saitama-City, Saitama 338-0013, Japan

³ Technical Development Division, Tokuriki Chemical Research Corporation, Sagami Factory, Yamato-City, Kanagawa 242-0012, Japan

⁴ To whom correspondence should be addressed. E-mail: nomiya@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Three olefin-containing organosilyl derivatives supported on the mono-lacunary Dawson polyoxometalate (POM), $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\{\text{(RSi)}_2\text{O}\}]^{6-}$ (R = $\{\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\}$; **1**, $\{\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\}$; **2** and $\{\text{CH}_2=\text{CH}\}$; **3**), as Me_2NH_2 salts, which can act as precursors for the immobilization of the POMs in polymer networks, were obtained by the 2:1 molar ratio reaction of the organosilyl precursor $\text{RSi}(\text{OCH}_3)_3$ with $\text{K}_{10}[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}] \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ in acidic $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ mixed solutions. These compounds were unequivocally characterized with complete elemental analysis, TG/DTA, FT-IR, solution (^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{31}P , and ^{183}W) NMR, and X-ray crystallography. X-ray crystallography revealed that the two organic chains connected through an -Si-O-Si- bond were grafted onto the mono-lacunary site of the POM. The four-coordination of each Si atom was attained with the bridging oxygen atom, the terminal organic group R in the organosilyl group, and two of the four oxygen atoms in the mono-lacunary site of the POM. In the solid-state, two POMs (**1**, **3**) were represented as C_1 symmetry, on the other hand, **2** could be depicted as an approximate C_s symmetry. In the solution, all POMs were represented as C_s symmetry owing to mobility of the organic chains.

Keywords: polyoxometalate, lacunary site, organosilyl group, immobilization, acid-catalyst

序論

分子性の金属酸化物クラスターであるポリ酸塩 (polyoxometalate) は均一系の酸触媒、酸化触媒として広く研究されている。均一系で行われている触媒反応を不均一系化することができれば、触媒の分離、回収、再生が容易になる。そのためポリ酸塩の不均一系化に関する研究は非常に関心が高い²⁾。報告されている固定化方法は「物理的相互作用」、「イオンの相互作用」、「配位結合」を利用した固定化などに大別される。しかし、物理的相互作用による固定化では溶液と接したときにポリ酸塩の流出の問題があり、イオンの相互作用による固定化ではフリー

アシッド型のポリ酸のプロトンを残したまま固定化ができない、配位結合による固定化では活性サイトを固定化に利用しているため触媒活性が低下してしまうなどの問題がある。いずれの方法もフリーアシッド型ポリ酸の不均一系酸触媒の調製には適していない。一方、ラジカル重合が可能な反応性二重結合を含む無機-有機ハイブリッド化合物はそのポリ酸塩をフリーアシッド型に変えることが出来れば、ポリ酸塩の酸性度を低下させることなく固定化に利用することができる。本報告では末端にオレフィン (メタクリル基、アクリル基、ビニル基) を含む無

表 1 オレフィン含有ハイブリッド型ポリ酸塩

$(\text{Me}_2\text{NH}_2)_6[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\{\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}\}_2\text{O}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1
$(\text{Me}_2\text{NH}_2)_6[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\{\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}\}_2\text{O}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2
$(\text{Me}_2\text{NH}_2)_6[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{CH}_2=\text{CHSi})_2\text{O}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3

機-有機ハイブリッド Dawson 型ポリ酸塩を合成した(表1)。フリーアシッド型の前駆体である水溶性の Me_2NH_2 塩の合成を行い、それぞれの結晶構造を明らかにした³⁾。

結果と討論

無機-有機ハイブリッド型ポリ酸塩の合成

合成法の例としてメタクリル基を含むハイブリッド型ポリ酸塩 (1) の合成方法を示す(図1)。

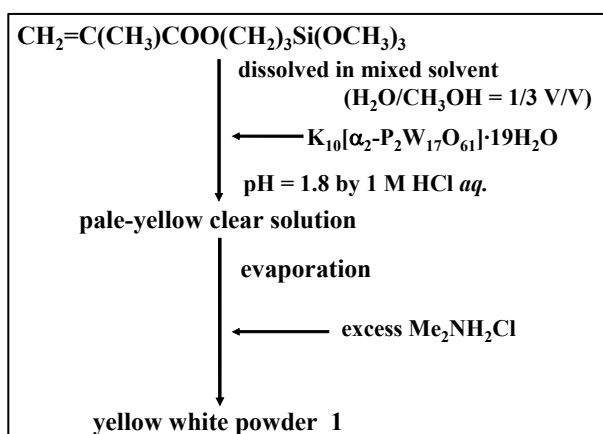


図 1. メタクリル基含有ポリ酸塩の合成法。

メタクリル基を含むシランカップリング剤を水とメタノールの混合溶媒に溶解し、別途合成した Dawson 型一欠損種 $\text{K}_{10}[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}] \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ をその溶液に加えた。塩酸を加えて反応溶液の pH を 1.8 に調整することでシランカップリング剤とポリ酸塩の欠損部位の末端酸素を反応させ、メタクリル

基を含む有機鎖をポリ酸塩中に導入した。反応溶液を濃縮し、過剰量のジメチルアンモニウムクロリドを加えることで Me_2NH_2 塩として、1 を収率 81.6% で得ることができた。アクリル基、ビニル基を有する化合物 (2, 3) についても同様の方法で合成を行い、それぞれ 72.1, 73.1% の収率で得ることができた。結晶化はメタノール又はエタノールを外部溶媒に使用した vapor diffusion 法により行った。キャラクタリゼーションは(³¹P, ²⁹Si, ¹⁸³W, ¹H, ¹³C) NMR、FT-IR、TG/DTA、全元素分析、単結晶 X 線構造解析で行った。

キャラクタリゼーション

得られた化合物の単結晶 X 線構造解析の結果を示す(図2)。R 値はそれぞれ 6.23 % (1), 6.78 % (2), 13.77 % (3) であった。ポリ酸塩の構造は一欠損 Dawson 型ポリ酸塩 1 つに対して 2 つのオルガノシリル基が導入された 1 : 2 型構造であった。導入されたオルガノシリル基は Si-O-Si 結合により架橋されてポリ酸塩の欠損部位に導入されていた。結晶状態でのポリアニオン全体としての対称性は有機鎖の配向により異なり、1 および 3 では C_i 対称、2 では C_s 対称となっていた。

また、1, 2 については、導入されたオルガノシリル基中の Si-O-Si の結合角がそれぞれ 1 (131.2°), 2 (125.9°) であり、すでに報告されている Keggin 型三欠損種の化合物 $[\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34}(\text{tBuSiO})_3(\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]^{3-}$ (173.7°)⁴⁾ と比較して、鋭角な角度でポリ

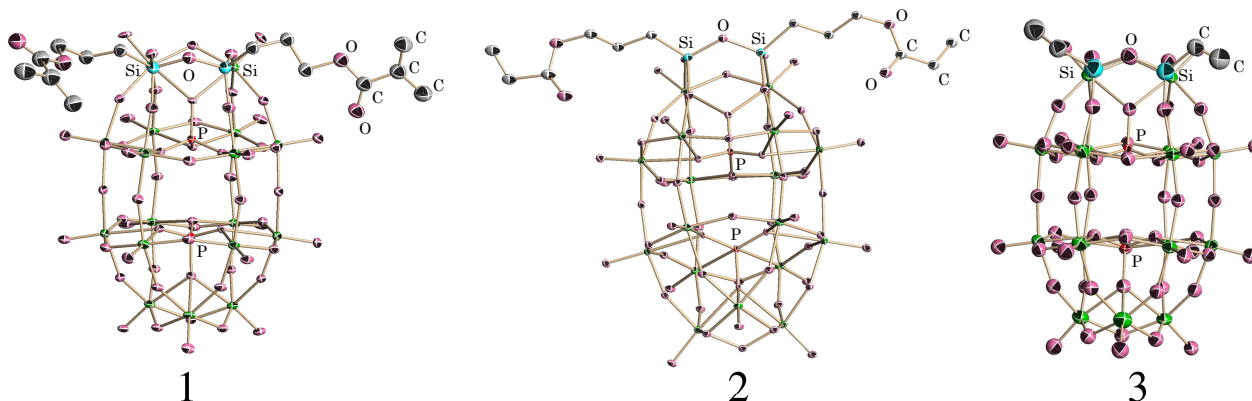


図 2. 化合物 1~3 の分子構造。

酸骨格に組み込まれていた。

10^{-3} - 10^{-4} torr で一昼夜真空乾燥後に測定した 3 つの化合物 1・3 の全元素分析および TG/DTA の測定結果より、それぞれの組成を表 1 のように決めた。この結果は単結晶 X 線構造解析の結果と対応していた。KBr 法による FT-IR の結果、3 種類の化合物で Dawson 構造に基づく吸収 (700 - 1200 cm^{-1}) が確認された。さらに導入されたオレフィンの二重結合に基づく吸収が 1400 cm^{-1} 付近に観測された。1, 2 ではメタクリル基、アクリル基の $\text{C}=\text{O}$ に基づく吸収が 1700 cm^{-1} 付近に観測された。

D_2O 中で測定した ^{31}P NMR では、すべての化合物で Dawson 骨格中の非等価な 2 つの P 原子に基づく共鳴のみが観測されており、得られた化合物が単一種として得られたことを確認した。また、すべての化合物において、前駆体の Dawson 型欠損種 ($[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$) と比較すると、欠損部位に近いほうの ^{31}P 共鳴ピーク (-6.9 ppm) が大きく高磁場側にシフトして約 -10.3 ppm 付近に観測された。これはオルガノシリル基がポリ酸塩に導入された効果による。DMSO- d_6 中で測定した ^{29}Si NMR ではすべて一本線スペクトルで観測された (-54.1 ; 1, -54.2 ; 2, -67.6 ; 3)。このことよりポリ酸塩中に組み込まれた 2 つの Si 原子は溶液中では等価な状態にある。また、3 のみが Si に直接結合しているビニル基の影響を受けて高磁場側に大きくシフトして観測された。

DMSO- d_6 中で測定した 1・3 の ^{183}W NMR の結果を図 3 に示す。すべての化合物で C_s 対称に基づくスペクトルが得られた。3 では低磁場側のピークが重なって 8 本線スペクトルで観測されたが、1, 2 では強度比 2:1:2:2:2:2:2:2 の 9 本線スペクトルで観測された。ピークの位置は各化合物とも大きな変化はなく有機鎖の違いによる影響は観測されていない。

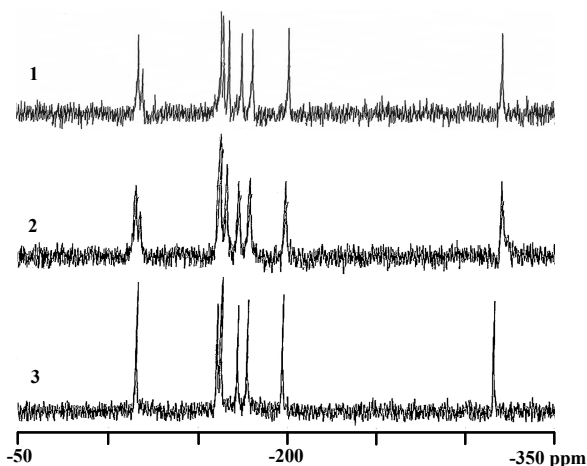


図 3. 化合物 1-3 の ^{183}W NMR.

い。溶液中の NMR 測定結果から、得られた 3 種類のポリ酸塩は溶液中では、有機鎖の運動性のため平均化されており、対称性はすべて C_s 対称であった。

また、 D_2O 中で測定した ^1H , ^{13}C NMR ではポリ酸塩中に導入された有機鎖に基づくピークがすべて観測されており、ポリ酸骨格内に有機鎖の導入がなされたことが確認された。これにより溶液中でも導入されたオルガノシリル基はポリアニオンから脱離することなく結合していることがわかる。

以上の結果より 3 種類のオルガノシリル基を含む新規無機-有機ハイブリッド型ポリ酸塩が合成された。

まとめ

反応性二重結合を含む有機鎖が導入された Dawson 型ポリ酸塩を 3 種類新たに合成した。単結晶 X 線構造解析より、それらの構造を決めた。それらは固体状態で有機鎖の配向により対称性が異なっていた。溶液中の各種 NMR 測定では、固体状態とは異なりすべて C_s 対称に基づくスペクトルが観測された。これは溶液中での有機鎖の運動性のためであると考察した。

今回合成した 3 種類の化合物はいずれもラジカル重合可能な二重結合を有しており、共有結合を介してポリ酸塩をポリマー中に固定化することが可能である。この方法は今までに提案されてきている固定化方法とは異なり、フリーアシッド型ポリ酸塩の酸性度を保持したまま固定化することが可能である。

謝辞

本研究は、研究課題「ポリ酸塩の欠損部位を新しい化学反応空間に利用したポリ酸塩ベースの触媒設計」として 2007 年度神奈川大学総合理学研究所共同研究助成を受けて行いました。

文献

- 1) Hill CL, Ed. (1998) Polyoxometalates *Chem. Rev.* **98**: 1-390
- 2) Kato CN, Tanabe A, Negishi S, Goto K and Nomiya K (2007) An Efficient $\text{PMo}_{11}\text{VVO}_{40}^{4-}$ /Silica Material Having Cationic Ammonium Moiety: Synthesis, Characterization, and Catalytic Performance for Oxidation of Alcohols with Dioxygen *Chem. Lett.*, **34**: 238-239.
- 3) Hasegawa T, Shimizu K, Seki H, Murakami H, Yoshida S, Yoza K and Nomiya K (2007) Polymerizable Inorganic-Organic Hybrid. Syntheses and Structures of Mono-Lacunary Dawson Polyoxometalate-Based Olefin-Containing Organosilyl Derivatives *Inorg. Chem. Commun.* **10**:

1140-1144.

- 4) Agustin D, Coelho C, Mazeaud A, Herson P, Proust A and Thouvenot R (2004) Synthesis and Spectroscopic Characterization of the Heterosilylated Anions $[PW_9O_{34}(tBuSiO)_3(SiR)]^{3-}$ (R =

-CH₃, -CH=CH₂, -CH₂CH=CH₂, -(CH₂)₄-CH=CH₂)
-X-ray Crystal Structure of $[nBu_4N]_3$
 $[PW_9O_{34}(tBuSiO)_3(SiCH_2-CH=CH_2)]$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630**: 2049-2053.