

Keggin型ポリ酸を用いた多孔性イオン結晶の創製と機能設計

その他のタイトル	Systematic Design and Synthesis of Functional Porous Ionic Crystals Based on Keggin-type Polyoxometalates
著者	川原 良介
学位授与年月日	2017-03-23
URL	http://doi.org/10.15083/00075540

論文の内容の要旨

論文題目

Keggin 型ポリ酸を用いた多孔性イオン結晶の創製と機能設計
(Systematic Design and Synthesis of Functional Porous Ionic Crystals
Based on Keggin-type Polyoxometalates)

氏 名： 川原良介

【緒言】

近年、ゼオライト^[1]をはじめとする多孔性物質の研究が盛んに行われており、無機ガスの吸着分離、固体触媒、固体電解質、ドラッグデリバリーなどとしての応用が試みられている。特に1990年代頃から金属-有機構造体 (MOFs, Metal-Organic Frameworks) やメソポーラシリカなどに関する報告が急増しており^[2,3]、これらは、構成元素や構築素子(共有結合, 配位結合)などの違いから構造設計性・柔軟性・機能性・耐性などにおいて長所や短所を併せ持つ。一方、当研究室を含むいくつかのグループでは多孔性分子結晶・イオン結晶に着眼してきた^[4]。当研究室で合成されてきた多孔性イオン結晶は、Keggin 型ポリ酸 $[\alpha\text{-MW}_{12}\text{O}_{40}]^n$ ($M = \text{P, Si}$) をマクロアニオンとして扱いカチオン性錯体と組み合わせ、イオン結合や π - π スタック、水素結合などにより自己集積構造を構築している^[5]。従来イオン結晶は、ホスト間に等方的かつ長距離に働くイオン結合によって細孔構造を持ちにくいとされている。しかし、多孔性イオン結晶はその静電的相互作用を1 nm サイズのマクロ分子を使うことによって緩和($\propto z/r$, z :イオン電荷 r :イオン半径)し、多孔質構造を作ることに成功している。多孔性イオン結晶における特徴として、① 細孔内に強い静電場を持つため分極した分子の吸着に有利 ② 等方的なイオン結合による構造の柔軟性 ③ 配位不飽和サイトの構築による触媒活性点の構築 ④ ゼオライトや MOFs に困難な骨格への酸化還元能の付与が可能 などが挙げられる。

- [1] H. Knözinger, S. Huber, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 2047 (1998). [2] H.-C. Zhou, S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 5415 (2014). [3] N. Mizoshita, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 789 (2011). [4] S. Takamizawa, T. Akatsuka, T. Ueda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 1689 (2008). [5] R. Eguchi, S. Uchida, N. Mizuno, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 16105 (2012).

【目的】

本論文で記述した多孔性イオン結晶 **I, II** は、その特異的な細孔形状と細孔内環境によって CO_2 や C_2H_2 の高選択的吸着に成功しており、第三章と第四章は修士論文に記載したものと内容が一部重複するため、本要旨では説明を割愛する。これらの多孔体に加えて、本論文では新たに多孔性イオン結晶 **III, IV, V** について報告を行う。本研究の目的は多孔性イオン結晶の構成ブロックを工夫することによって多孔質構造と機能性の評価を行う事である。

【概要】

1. ポリ酸を用いたメソポーラスイオン結晶の合成と機能 (博士論文 第五章, 業績 4)

第五章ではカチオン性 Cr 錯体(以降 Cr 錯体と呼ぶ)の有機配位子としてシアノ酢酸を用いることによってメソポーラスイオン結晶 $\text{Cr}[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 69\text{H}_2\text{O}$ (**III**) を合成した。**I, II** を代表とするこれまでの多孔性イオン結晶では比較的小さなマイクロ孔($<5 \text{ \AA}$) が得られていたにも関わらず、**III** は一次元の規則的なメソ孔($2.0 \times 3.0 \text{ nm}$)と膨大な空隙率(44.2%)を持つ事が単結晶 X 線構造解析によって明らかとなった(Figure 1)。**III** の細孔内にはゲスト分子として水分子が多く存在しており、水以外の溶媒が含まれる条件では同様の構造はとり得ない。また、細孔壁は CN 基が細孔中心に向かって配向しており、水クラスターと相互作用をしていることが分かった。これらの事から、メソ構造の形成にあたって水素結合ネットワークによって構築された水クラスター及び CN 基の存在が重要であると考えられる。また化合物 **III** の細孔内には解離プロトンが存在していると考えられたため、不均一系酸触媒としての反応場やイオン伝導場として有用であると考え、機能評価を行った。

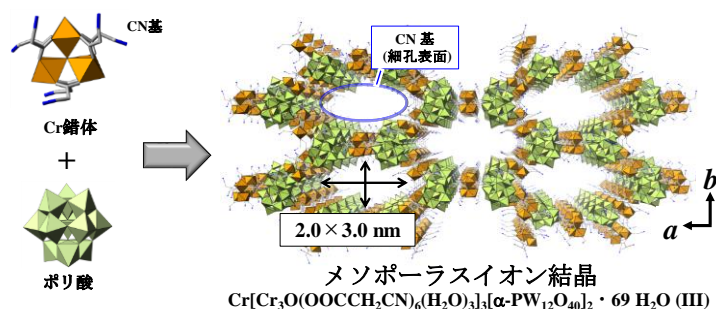


Figure 1. メソポーライオン結晶 **III** の合成と結晶構造.

2. Salphen 錯体とポリ酸のシナジー効果による酸触媒反応の促進 (博士論文 第六章, 業績 5)

第六章ではカチオン性錯体として Cr 錯体の代わりに Al(III)-salphen 錯体(salphen = *N,N'*-phenylenebis(salicylideneimine))を用いることで、カチオン性錯体に直接的な機能(酸触媒)を持たせた $[\text{Al}(\text{salphen})(\text{H}_2\text{O})_2]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot m\text{C}_8\text{H}_{10}n\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (**IV**) を合成した。第五章の **III** とは異なり、構成ブロックの設計時に酸触媒としての機能を想定しており、カチオン(酸点; 反応活性点)とアニオン(反応促進作用)のシナジー効果を利用することで不均一系酸触媒としての機能を向上させている(Figure 2)。ポリ酸は末端酸素がソフトな塩基性を持つため、多くの反応中間体であるカルボカチオン中間を安定化させることが知られている。

単結晶 X 線構造解析の結果から化合物 **IV** は三次元細孔を有しており、その空隙率は 38.3% であることが分かった。三次元細孔はゲスト分子の拡散性に対して優位に働き、実際に **IV** の細孔内において酸触媒反応であるピナコール転移反応を容易に進行させた (転化率 = 86.9%)。一方で、原料である Al(III)-salphen 錯体硝酸塩や $K_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 、及びこれらの物理混合物はほとんど触媒活性を示さなかった。この結果はカチオンとアニオンのシナジー効果だけでなく、**IV** が構築するナノスケールの反応場も非常に重要となっていることを示唆している。

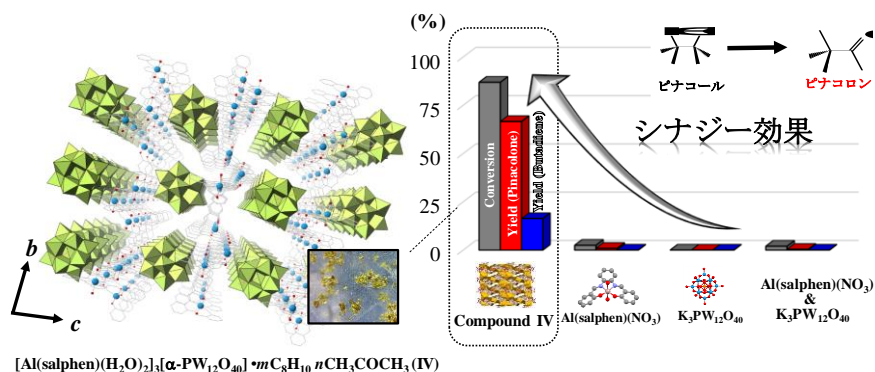


Figure 2. $[\text{Al}(\text{salphen})(\text{H}_2\text{O})_2]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot m\text{C}_8\text{H}_{10}n\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (**IV**)による不均一系酸触媒反応。

3. 多孔性イオン結晶の酸化還元による金属イオンの可逆的脱挿入 (博士論文 第七章, 業績 3)

第七章では、Keggin 型ポリ酸の W 原子を Mo 原子に置換した $[\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ を構成ブロックとして用いることで多孔性イオン結晶の酸化還元 (Redox) 反応を可能とした (mepyH) $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{mepy})_3]_2[\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ (**V**) (mepy = 4-methylpyridine) を合成した。この Redox 型多孔性イオン結晶はホスト骨格の酸化還元に伴い、ゲストカチオンを多孔体に脱挿入する事で骨格構造を維持したまま細孔内環境を可逆的に変化させることに成功している (Figure 3)。アルカリ金属イオンは水や二酸化炭素等の吸着点として知られており、多孔体における細孔内環境の制御は非常に重要な課題である。また、この金属イオン導入には選択性がみられ、 Na^+ などが混入する中 Cs^+ のみを選択的に取り込める事が分かった。

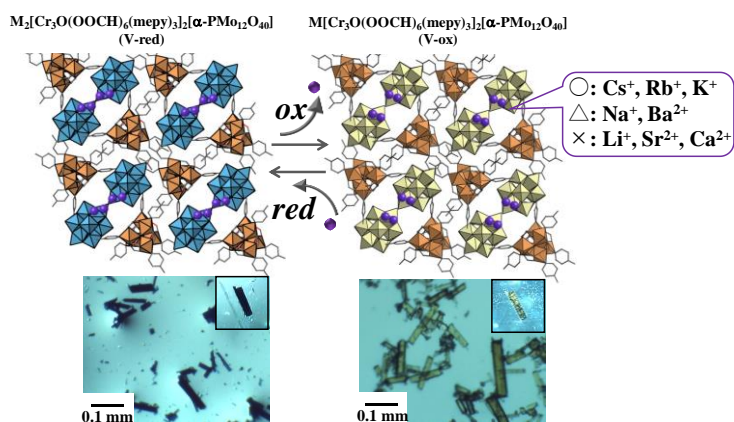


Figure 3. Redox 型多孔性イオン結晶 (**V**)によるゲスト金属イオンの可逆的脱挿入。

【まとめ】

本論文ではカチオン性錯体と Keggin 型ポリ酸によって構成される様々な多孔性イオン結晶を合成し、その機能評価(ゲスト吸着特性・触媒特性・イオン伝導特性)を行ってきた。多孔性イオン結晶の特徴は緒言で示したとおりであり、**III, IV** は配位不飽和サイトを有し、アルコールやアルデヒドなどの分極したゲストを効率よく吸着することで不均一系酸触媒として働いた。また、第七章では Redox 型多孔性イオン結晶(**V**)を合成し、ゼオライトや MOFs などでは成し難い酸化還元的 Post Synthesis 法を用いて多孔体の機能制御に成功した事を報告した。

【業績】

1. “Highly selective sorption and unique packing geometries of unsaturated hydrocarbons and CO₂ in a fluorine-substituted organic–inorganic ionic crystal”

Sayaka Uchida, **R. Kawahara**, Y. Ogasawara, N. Mizuno, *Dalton Trans.*, **42**, 16209 (2013).

2. ”Concerted Functions of Anions and Cations in a Molecular Ionic Crystal with Stable Three-Dimensional Micropores”

R. Kawahara, S. Uchida, N. Mizuno, *Inorg. Chem.*, **53**, 3655 (2014).

3. “Redox-Induced Reversible Uptake–Release of Cations in Porous Ionic Crystals Based on Polyoxometalate: Cooperative Migration of Electrons with Alkali Metal Ions”

R. Kawahara, S. Uchida, N. Mizuno, *Chem. Mater.*, **27**, 2092 (2015).

4. “A functional mesoporous ionic crystal based on polyoxometalate”

R. Kawahara, K. Niinomi, J. N. Kondo, M. Hibino, N. Mizuno, S. Uchida, *Dalton Trans.*, **45**, 2805 (2016).

5. “Synergetic Effect in Heterogeneous Acid Catalysis by a Porous Ionic Crystal Based on Al(III)-Salphen and Polyoxometalate”

R. Kawahara, R. Osuga, J. N. Kondo, N. Mizuno, S. Uchida, *Dalton Trans.*, *submitted*.

【関連論文】

1. S. Uchida, K. Mizuno, **R. Kawahara**, E. Takahashi, N. Mizuno, *Chem. Lett.*, **43**, 1192 (2014).

2. S. Seino, **R. Kawahara**, Y. Ogasawara, N. Mizuno, S. Uchida, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 3987 (2016).

3. J. Kobayashi, **R. Kawahara**, S. Uchida, S. Koguchi, T. Ito, *Int. J. Mol. Sci.*, **17**, 994–1004 (2016).

【学会発表】

- | | | | |
|-------------|---------|--------------------|------------|
| 1. 平成 26 年度 | 錯体化学会 | 夏の学校 | (優秀ポスター賞) |
| 2. 平成 26 年度 | 日本化学会 | CSJ 化学フェスタ | (優秀ポスター賞) |
| 3. 平成 26 年度 | 日本化学会 | 春季年会 | (優秀講演賞) |
| 4. 平成 27 年度 | ゼオライト学会 | ZMPC 2015 国際シンポジウム | (優秀ポスター賞) |
| 5. 平成 27 年度 | 錯体化学会 | 夏の学校 | (優秀講演賞) |
| 6. 平成 27 年度 | 日本化学会 | CSJ 化学フェスタ | (優秀ポスター賞) |
| 7. 平成 28 年度 | 錯体化学会 | 夏の学校 | (最優秀ポスター賞) |

その他口頭発表 6 件、ポスター発表 4 件 (うち国際発表 2 件)