

博士論文

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)

平成 28 年度

東京大学大学院 総合文化研究科

広域科学専攻 相関基礎科学系

31-147904

川原 良介

Ryosuke Kawahara

## 第1章 研究背景

1.1. 緒言	1
1.2. 多孔性材料	2
1.2.1. ゼオライト	3
1.2.1.1. ゼオライトの構造と分類	3
1.2.1.2. ゼオライトの構造と分類	6
1.2.2. メソポーラスシリカ	7
1.2.2.1. メソポーラスシリカの合成	7
1.2.2.2. メソポーラスシリカの表面修飾	8
1.2.2.3. メソ孔を利用した触媒の担持	10
1.2.3. 金属-有機構造体 (MOFs)	11
1.2.3.1. MOFs の構成と特徴	11
1.2.3.2. MOFs の比表面積の発達	12
1.2.3.3. MOFs の構造制御	13
1.2.3.4. MOFs の構造柔軟性	15
1.2.4. 多孔性分子結晶・イオン結晶	17
1.3. 多孔性材料の機能	20
1.3.1. 吸着分離・精製	20
1.3.1.1. 背景	20
1.3.1.2. 二酸化炭素分離	22
1.3.1.3. 二酸化炭素/アセチレン分離	23
1.3.1.4. 二酸化炭素/メタン分離	26
1.3.2. 不均一系触媒	29
1.3.2.1. 不均一系触媒における反応過程	29
1.3.2.2. 不均一系触媒の種類と用途例	30
1.3.3. イオン伝導体	31
1.3.3.1. 燃料電池の仕組み	31
1.3.3.2. 燃料電池の種類	32
1.3.3.3. 固体電解質	33
1.4. 多孔性イオン結晶の構成ブロック	35
1.4.1. ポリオキシメタレート	35
1.4.2. カルボキシレート架橋金属三核錯体	37
1.5. 本論文の構成と概要	38
1.6. 参考文献	40



## 第2章 Fを含む多孔性イオン結晶による

### CO<sub>2</sub>と不飽和炭化水素の高選択的吸着

*Dalton Trans.*, **42**, 16209 (2013).

2.1. 序論	44
2.2. 実験項	46
2.2.1. 試薬	46
2.2.2. 合成	46
2.2.2.1. [Cr <sub>3</sub> O(OOCCF <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> )	46
2.2.2.2. H <sub>3</sub> [α-PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]	46
2.2.2.3. [Cr <sub>3</sub> O(OOCCF <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ][α-PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]·CHCl <sub>3</sub> ·8CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> ·8H <sub>2</sub> O ( <b>Ia</b> )	47
2.2.3. 元素分析	47
2.3. 結果と考察	48
2.3.1. 赤外分光スペクトル	48
2.3.2. 熱重量分析	49
2.3.3. 単結晶 X 線構造解析	50
2.3.4. 粉末 X 線回折測定	52
2.3.5. 蒸気吸着測定	53
2.3.6. 無機ガス吸着測定	56
2.3.7. 高圧ガス吸着測定	64
2.3.8. モンテカルロシミュレーション	65
2.4. 結論	67
2.5. 参考文献	68

## 第3章 三次元細孔を有する多孔性イオン結晶における

### カチオンとアニオンの機能分担

*Inorg. Chem.*, **53**, 3655 (2014).

3.1. 序論	72
3.2. 実験項	74
3.2.1. 試薬	74
3.2.2. 合成	74
3.2.2.1. $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}=\text{CH}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)$	74
3.2.2.2. $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}=\text{CH}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ( <b>IIa</b> )	74
3.2.3. 元素分析	75
3.2.4. 固体 $^{31}\text{P}$ -NMR	75
3.2.5. ガス吸着における経時変化	75
3.3. 結果と考察	76
3.3.1. 赤外分光スペクトル	76
3.3.2. 熱重量分析	77
3.3.3. 単結晶 X 線構造解析	78
3.3.4. 粉末 X 線回折測定	80
3.3.5. 水吸着測定	81
3.3.6. 固体 $^{31}\text{P}$ -NMR	82
3.3.7. 低温ガス吸着測定	83
3.3.8. モンテカルロシミュレーション	88
3.3.9. $\text{CO}_2$ 及び $\text{C}_2\text{H}_2$ 吸着における経時変化	89
3.4. 結論	91
3.5. 参考文献	92

## 第4章 ポリ酸を用いたメソポーラスイオン結晶の合成と機能

*Dalton Trans.*, **45**, 2805 (2016).

4.1. 序論	94
4.2. 実験項	97
4.2.1. 試薬	97
4.2.2. 合成	97
4.2.2.1. $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)$	97
4.2.2.2. $\text{Cr}[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 69\text{H}_2\text{O}$ (III)	97
4.2.2.3. $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)$	98
4.2.2.4. $\text{Fe}[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 69\text{H}_2\text{O}$ (III-2)	98
4.2.3. 元素分析	98
4.2.4. ベンズアルデヒドのアリル化反応	98
4.3. 結果と考察	99
4.3.1. 合成項	99
4.3.2. 赤外分光スペクトル	99
4.3.3. 単結晶 X 線構造解析	100
4.3.4. 粉末 X 線回折測定	106
4.3.5. 熱重量分析	107
4.3.6. $\text{D}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}$ 交換における赤外分光スペクトル	109
4.3.7. $^1\text{H}$ -MAS 固体 NMR	110
4.3.8. 交流インピーダンス測定	111
4.3.9. ベンズアルデヒドのアリル化反応	115
4.4. 結論	118
4.5. 参考文献	119

## 第5章 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

*Dalton Trans.*, **46**, 3105 (2017).

5.1. 序論	121
5.2. 実験項	123
5.2.1. 試薬	123
5.2.2. 合成	123
5.2.2.1. [Al(salphen)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )	123
5.2.2.2. [Al(salphen)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [ $\alpha$ -PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] $\cdot$ mC <sub>8</sub> H <sub>10</sub> nCH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> (IV)	124
5.2.3. 元素分析	125
5.2.4. ピナコール転位反応	125
5.3. 結果と考察	126
5.3.1. 合成項	126
5.3.2. 赤外分光スペクトル	126
5.3.3. 単結晶 X 線構造解析	127
5.3.4. 粉末 X 線回折測定	129
5.3.5. 熱重量分析	131
5.3.6. N <sub>2</sub> 吸着測定	132
5.3.7. ピナコール転位反応	133
5.3.8. <sup>13</sup> C-CP/MAS 固体 NMR	141
5.3.9. ピリジン蒸気下における赤外分光スペクトル	142
5.3.10. 2,6-ルチジン添加による反応停止	144
5.3.11. モンテカルロシミュレーションによる活性サイトの推測	146
5.4. 結論	148
5.5. 参考文献	149

## 第 6 章 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

*Chem. Mater.*, **27**, 2092 (2015).

6.1. 序論	150
6.2. 実験項	154
6.2.1. 試薬	154
6.2.2. 合成	154
6.2.2.1. $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{OOCH})$	154
6.2.2.2. $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{mepy})_3](\text{ClO}_4)$	155
6.2.2.3. $(\text{mepyH})[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{mepy})_3]_2[\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ( <b>V</b> )	155
6.2.2.4. $\text{M}_x[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{mepy})_3]_2[\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ( <b>V-red</b> )	155
6.2.2.5. $\text{M}[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{mepy})_3]_2[\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ( <b>V-ox</b> )	155
6.2.3. 元素分析	155
6.2.4. 拡散反射スペクトル	156
6.2.5. <b>V</b> の還元における経時変化の観察	156
6.3. 結果と考察	157
6.3.1. 合成項	157
6.3.2. 赤外分光スペクトル	157
6.3.3. 還元反応に伴う UV-vis スペクトル及び赤外分光スペクトル	158
6.3.4. 単結晶 X 線構造解析	160
6.3.5. 粉末 X 線回折測定	163
6.3.6. 熱重量分析	165
6.3.7. 化合物 <b>V</b> の還元的イオン導入	166
6.3.8. 酸化還元前後における水吸着測定の比較	170
6.3.9. 酸化還元前後における二酸化炭素吸着測定の比較	171
6.3.10. 様々な金属イオンの導入	172
6.3.11. 様々な金属イオンの導入における水吸着等温線	173
6.3.12. <b>V-red-K<sup>+</sup></b> と <b>V-red-Cs<sup>+</sup></b> の経時変化	174
6.4. 結論	177
6.5. 参考文献	178
第 7 章 総括	180

## 付録

1. 核磁気共鳴スペクトル (Nuclear Magnetic Resonance Spectra)	181
2. 赤外分光スペクトル (IR Spectra)	183
3. 紫外可視吸収スペクトル (UV-vis Spectra)	185
4. 単結晶 X 線構造解析 (Single Crystal X-ray Diffraction Analysis)	186
5. 粉末 X 線回折測定 (Powder X-ray Diffraction)	189
6. 熱重量分析 (ThermoGravimetric Analysis)	191
7. C, H, N 元素分析 (C, H, N Elemental Analysis)	192
8. 原子吸光光度計 (Atomic Absorption Spectrometry)	193
9. 誘導結合プラズマ発光分光分析法 (Inductive Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)	195
10. 吸着測定 (Adsorption Measurement)	196
11. 交流インピーダンス測定 (Alternating Current Impedance Measurement)	199
12. ガスクロマトグラフィー (Gas Chromatography)	201
13. DFT 計算及びモンテカルロシミュレーション (DFT Calculation & Monte Carlo Simulation)	202
14. 参考文献	204
謝辞・業績	205

# *Chapter 1*

研究背景

Introduction

## 1.1. 緒言

20 世紀に入ってから高度な技術が進展し、それと同時にエネルギーの扱い方も重視されるようになってきた。石油化学工業の原料となるのは天然ガスや製油所からの各種副生ガスなどであり、日本では主にナフサが原料として利用されている。ナフサは高温で熱分解(クラッキング)を行うことによってオレフィンや芳香族類を得ることができ、これを主として様々な化合物へ誘導される。特に、エチレンやプロピレンやオレフィン類、芳香族炭化水素などは合成樹脂、繊維、ゴム、界面活性剤などの製品となり、現代の我々の生活に欠かせない原料となっていることは間違いない。このようなナフサの効率的な利用の課題の一つとして低エネルギーかつ高性能なナフサの分離・精製材料などの開発が挙げられる。ナフサ以外にも最近では家畜の糞尿を利用したバイオガスの精製や水素エネルギーの利用に伴う水素運搬など、無機ガスの吸着・分離技術はとても重要な課題となっている。また新たなエネルギー源の確保も重要な課題ではあるが、最近では特に再生可能エネルギーの利用や低コストによる材料開発などにも注目が集まっている。私たちの身の回りには衣類、食品、自動車、電化製品、建築など多くの化成品で溢れかえっているが、これらのほとんどが工業的に生成・加工のプロセスを踏んでいる。これらは一般的な生活を送る上では目の当たりにすることはないが、製造業を営む民間企業やこれらにかかわる研究機関などは少しでも効率を上げ、余分なエネルギーを掛けないよう日々尽力している。このようなプロセスにおいて貴重な資源を有効利用するために一層優れた触媒の存在が不可欠となり、副生成物の少ない安全な触媒プロセスが期待されている。

本論文では多量のエネルギーを必要としない無機ガスやイオンの吸着・分離材料、効率的に反応を促進させる触媒材料、そして効率的にイオンを動かす固体電解質などへの機能を視野に入れ、筆者が合成した化合物についてこれら機能に対する挙動を詳しく解析することを目的としている。



## 1.2. 多孔性材料

ゼオライト、有機-金属構造体、メソポーラスシリカなどの多孔体の発見に伴い、近年ではこれら多孔体の合成・応用について盛んに研究が行われてきた。固体の内部に膨大な空間を持つ多孔性材料は、その細孔構造の大きさや次元性、そして細孔の環境を調整することで多くの機能へ用いられ、それら多種多様な化合物は各々が得意とする機能を持っている。特に着目されている応用例として、吸着分離材料や触媒、そして近年では精密に設計された多孔体を鋳型とした分子性化合物や高分子などの合成も盛んに研究が行われている。このような機能への応用はゼオライトをはじめとした分離や除去、貯蔵、触媒などから始まり、昨今の産業技術に大きく貢献している。例えば、活性炭は我々に最も馴染み深い多孔性材料の1つであり、化学工業におけるガスの精製・分離だけでなく、水や空気の浄化、脱臭など、食品や医療分野にも用いられている。活性炭は乱層構造をとる炭素極微結晶子が鎖状の非晶質炭素によって互いに架橋された構造をとっており、非晶質部分や結晶子間表面が吸着サイトとなり、高い空隙率と比表面積を有する。しかし、簡単な官能基やヘテロ元素を炭素層に導入できるものの、その構造は不規則であり精密な制御は困難である。<sup>[1]</sup>ゼオライトも吸着分離材料や触媒として古くから精力的に研究されており、例えば、ZSM-5による*p*-キシレン合成やTS-1によるプロピレンのエポキシ化などは既に工業的に実用化されている。<sup>[2,3]</sup>しかしながら、その合成は主に水熱合成法で行われ、原料の形態や混合の仕方、pH、攪拌条件や反応容器など様々な因子の影響を受け、経験的な要素が強い。従って、細孔径や細孔表面の制御など機能に深く関わる骨格構造を原子・分子レベルで精密に設計し制御するには困難が伴う。そういった欠点を補うべく、ここ20年間ほどはMOF (Metal-Organic Frameworks)の研究が盛んにおこなわれ、これまでに多くの化合物が合成されてきた。また、触媒材料として大きな空間をもつメソポーラスシリカに金属酸化物などを担持することによって幅広く研究がされている。このように、多種多様な多孔体はそれぞれの持つ長所・短所を把握しながら用途に応じた設計が可能となったきた。

1.2.1. ゼオライト<sup>[2,4,5]</sup>

## 1.2.1.1. ゼオライトの構造と分類

ゼオライトは1756年に天然鉱物として発見されて以来盛んに研究されており、天然型ゼオライトから合成ゼオライトまで幅広く使われている。ゼオライトの構成元素は主にSi, Al, Oであり、Oが頂点に配位したSiO<sub>4</sub>四面体とAlO<sub>4</sub>四面体によって構築されたアルミノケイ酸塩として用いられてきた。これらゼオライトはIZA (International Zeolite Association)によって構造コードによって分類され、現在確認されるだけで229種類ものトポロジーが存在する。<sup>[6,7]</sup>ゼオライトの性質は組成や構造、すなわち細孔の大きさや次元性に大きく依存している。SiとAlの組成比が変わると細孔内の化学的性質も変わり、Al<sup>3+</sup>にひとつ置き換わることでホスト骨格の電荷が一つ負に帯電するため外部からゲストカチオンを一つ導入する。アルミノケイ酸塩の場合、アルミニウム濃度がSi/Al=1~2のものを低シリカゼオライトと呼び、5以上のものを高シリカゼオライトと呼んでいる。このように比を変えることで親水性、耐薬品性、酸強度などを変化させることが可能であり、実際に親水性のゼオライトは脱水剤として用いられ、用途に応じて使い分けられている。次項で代表的なゼオライトについていくつか紹介する。

Table 1-1. 次元性で分類されるゼオライトの構造コード

細孔の次元性	ゼオライトの種類と構造コード
1	BEA, CHA, -CLO, FAU, GIS, GME, LTA, OFF, RHOなど
2	FER, HEU, LEV, MOR, NES, VNI, YUG
3	AEL, AET, AFI, ATO, EUO, LTL, MAZ, MTW, VFI

ZSM-5 は代表的な高シリカ合成ゼオライトであり、構造コードは MFI、単位胞組成は  $\text{Na}_n [\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}] \cdot x \text{H}_2\text{O}$  であらわされる。この組成であらわされる  $n$  は合成の際に Al 濃度を調整することで  $n < 27$  の範囲で組成を自由に変えることができ、 $n$  が小さいほど疎水性が上昇する。ZSM-5 は三次元細孔を有しており、分子の拡散性が高いため触媒としての用途が主である。細孔径はベンゼン環よりやや大きい 0.5 nm 前後であるため芳香族炭化水素の触媒反応において選択性があることが知られている。一方で ZSM-11 は ZSM-5 と同様の組成を持ちながらも異なる構造コード MEL に分類されるため化学的性質も異なってくる。

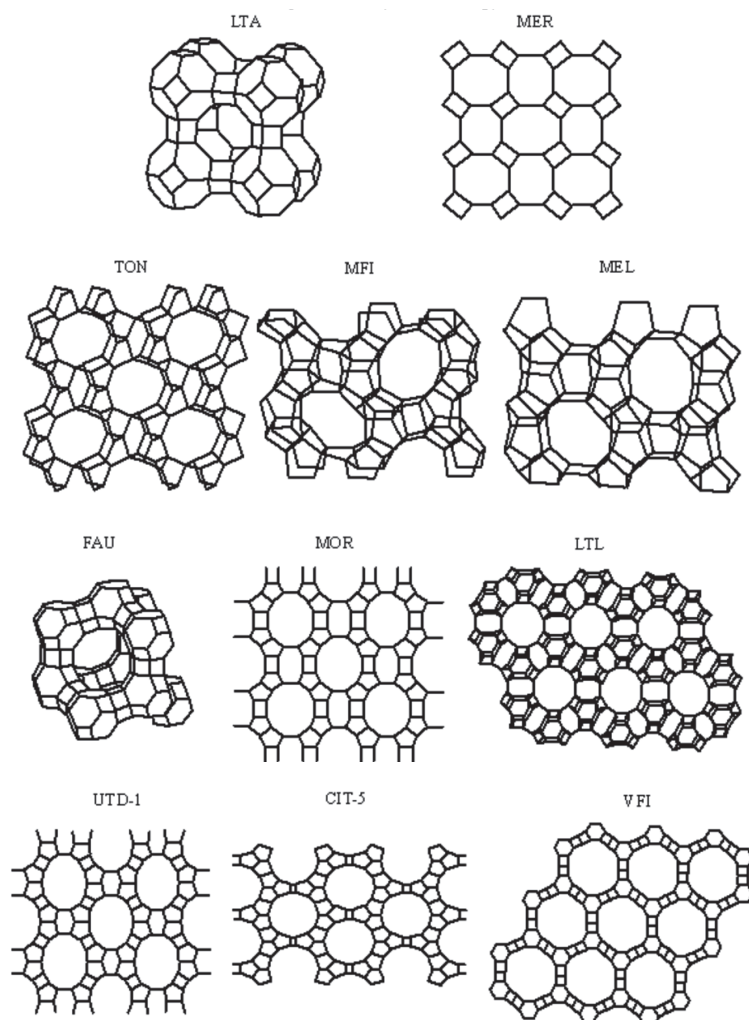


Figure 1-1. 構造コードごとに分別されるゼオライト。  
(図中における線は Si(Al)-O 結合を示す)

X 型及び Y 型ゼオライトは天然ゼオライトであるフォージャサイトと同じトポロジーである FAU 型であり、フォージャサイトとは異なる合成ゼオライトである。立方晶の単位胞組成は  $\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{92-n}\text{O}_{384}] \cdot x \text{H}_2\text{O}$  となっており、 $n$  が 77~96 のものを X 型、48~76 のものを Y 型と呼んでいる。このように Na の数に応じて X 型と Y 型で親水性が異なり、SAPO-37 (シリカアルミノリン酸塩)やベリロリン酸塩 X などと同じトポロジーを持つことが知られている(Figure 1-2)。<sup>[8,9]</sup>

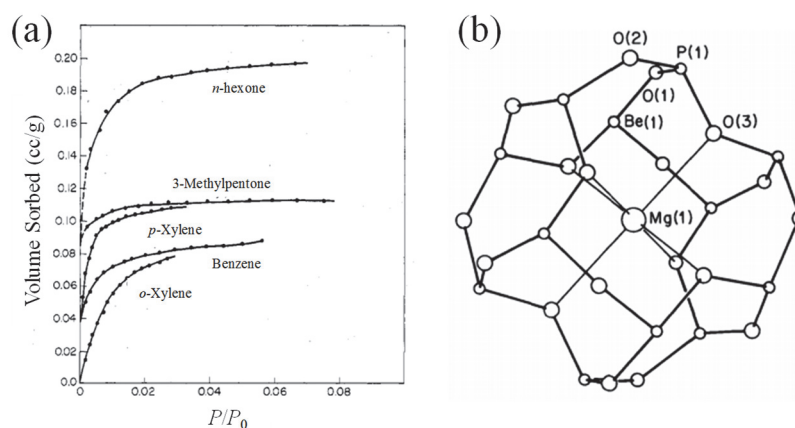


Figure 1-2. (a) HZSM-5 の炭化水素吸着等温線 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 290$  at  $90^\circ\text{C}$ ).  
(b) Mg-BePO-FAU の ORTEP 図.

## 1.2.1.2. ゼオライトの合成法

合成ゼオライトは主に水熱合成用と呼ばれる高温・高圧条件下で合成される。水熱合成はソルボサーマル合成の一種であり、特に水溶媒を用いた合成法としてソルボサーマル合成の中でも主流となっている。ゼオライトを合成する場合は原料として主に通常シリカ源(ケイ酸ナトリウム、コロイダルシリカ、煙状シリカ、アルコキシド)、アルミナ源として(水酸化アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、アルコキシド)、鋳化剤(アルカリ金属水酸化物、フッ化物)と水が使われる。鋳化剤は合成の際に金属を水中に分散させるためのものであり、ここで含まれるカチオンは合成後にゼオライト骨格内でゲストカチオンとして存在する。これらの原料をオートクレーブにいれ、任意の温度、原料の組成、pH、攪拌条件などを調整することによって前項で述べたような様々な構造コードや組成をもつゼオライトが合成される。この際、反応容器は高温高圧条件下となっているため反応経過を観察することが難しく、長年ゼオライトの形成過程の観測は難しかった。しかし、機器分析の発展に伴い、ゼオライトの核生成から結晶成長までの過程が、放射光減を用いた小角X線散乱(SAXS)と広角X線散乱(WAXS)の同時観察によって検討された。<sup>[10]</sup>

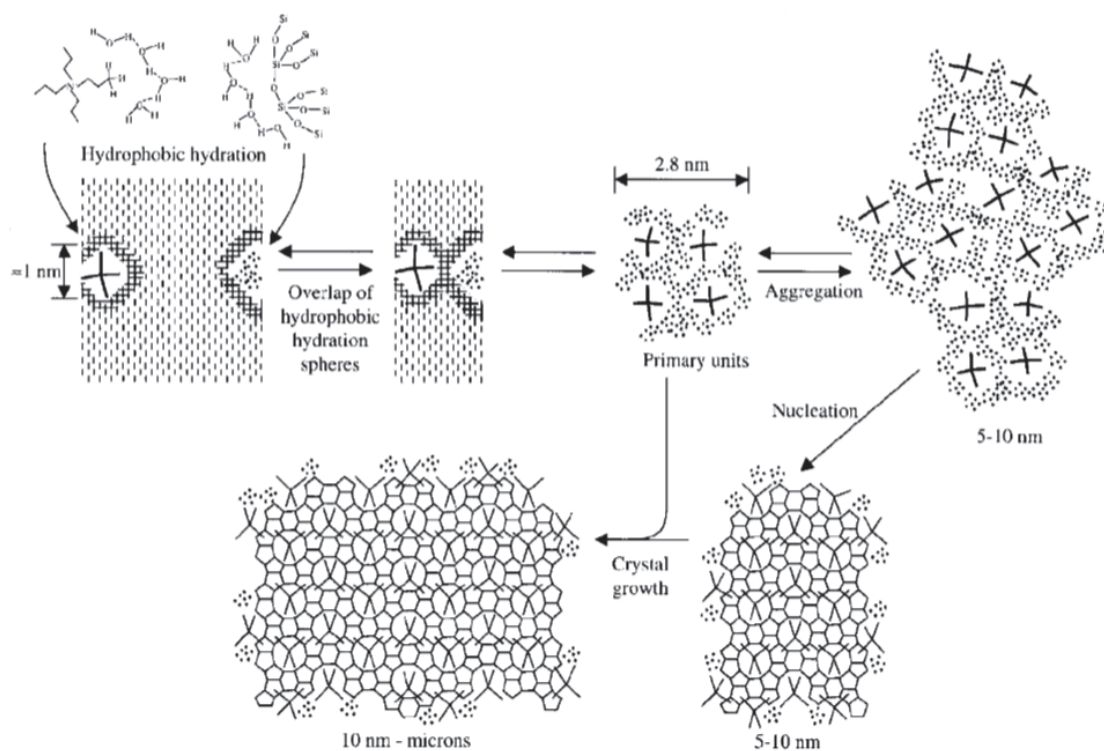


Figure 1-3. Si-TPA-MFI ゼオライトにおける核生成から結晶成長までの過程.

1.2.2. メソポーラスシリカ<sup>[5,11]</sup>

## 1.2.2.1. メソポーラスシリカの合成

近年、ケイ酸を主とする多孔体であるメソポーラスシリカの研究が盛んに行われている。メソポーラスシリカは結晶性のゼオライトと異なりアモルファス相であるが、ゼオライトのマイクロ孔よりも大きなメソ孔を有する化合物である。IUPACによるとメソ孔物質は孔径 2.0~50 nm のものと定義されており、単位組成あたりに膨大な表面積と孔容積をもつため注目を集めてきた。マイクロ孔物質が小さな分子の吸着などに有用なのに対し、メソ孔物質は超分子や大きな分子の集合体、タンパク質などの生体分子などに対し高機能とされてきた。メソポーラスシリカはメソ孔物質において代表的な存在であり、界面活性剤やブロックポリマーなどが形成するミセル構造をテンプレートとすることによって合成される。すなわち、このミセルの組成や物理的条件を調整することによってラメラ、ヘキサゴナル、キュービックなど様々な形状をとり、鑄型としての機能を拡張している。ミセルを鑄型とした後はゾルーゲル反応を行うことによってシリカ骨格を調整し、有機成分の焼成や抽出などによる除去によってメソポーラスシリカが完成する。また、最近ではメソポーラス構造をとった後に表面加工(官能基の導入・触媒の担持)などによって様々な機能へ応用される。

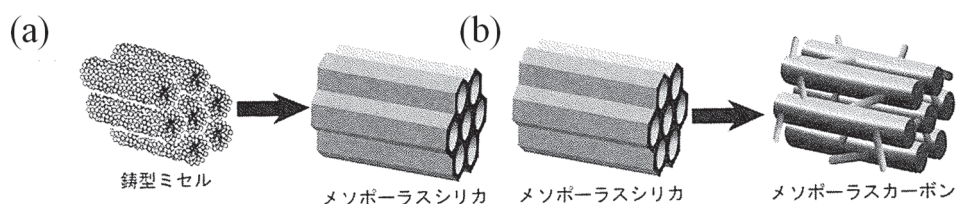


Figure 1-4. (a) メソポーラスシリカ (b) メソポーラスカーボンの合成.

## 1.2.2.2. メソポーラスシリカの表面修飾

メソポーラスシリカはその孔径の大きさから触媒を含む機能性材料として応用される。しかし、前項に記載したようなシリカ骨格を形成した段階では化学反応性に乏しく、表面加工の検討が必要である。シリカ骨格の細孔表面はシラン化合物  $R-Si(OR)_3$  によって官能基を付与することが可能であり、固定化の手法として表面修飾法と共縮合法の 2 種類が確立している。<sup>[12-14]</sup>表面修飾法は鑄型合成されたのちに表面の水酸基と有機シラン化合物の縮合反応を利用するため、細孔構造の規則性を保持したまま表面修飾できることが特徴である。一方で、共縮合法は構造形成剤であるテトラエトキシシラン(TEOS)と有機シラン化合物を界面活性剤水溶液中に添加して、加水分解・重縮合する方法である。表面修飾法と異なり、共縮合法では空気焼成でなく溶媒抽出によって界面活性剤を除去するため、虫食い孔構造や非多孔質構造が形成される場合が多い。

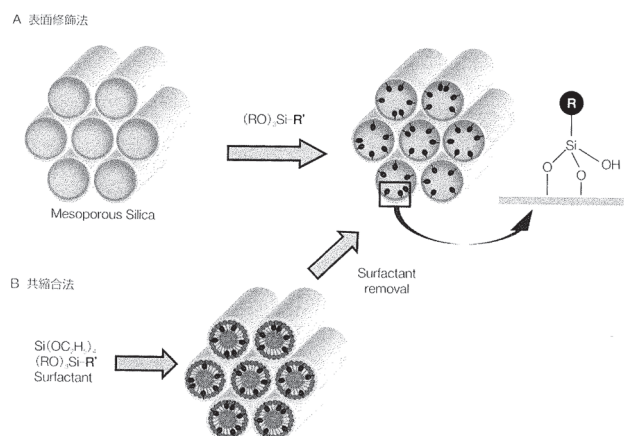


Figure 1-5. メソポーラスシリカの表面修飾法と共縮合法合成.



また、メソポーラスシリカに修飾するものとして酸・塩基触媒が代表例として挙げられる。酸修飾の中でもスルホ基を導入したメソポーラスシリカは固体酸触媒として有名である。この背景にはポリマー骨格に固定化したスルホン化ポリスチレン(*ef.* Amberlyst, DIAION)やテフロン骨格にスルホ基を固定した Nafion などの開発がある。例えばアルキルスルホ基をメソポーラスシリカ内に取り込む方法としてチオール基を持つ有機シラン化合物 ( $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ ) (3-Mercaptopropyltrimethoxysilane, MPTMS)を用いたものがある。シリカ表面にチオール基を固定したのち、過酸化水素もしくは硝酸下で酸化反応を行うとプロピルスルホ基を生成することができる。一方で、固体塩基触媒の代表例としてはシリカ表面へのアミン修飾がある。しかし酸触媒としての利用と異なり、メソポーラスシリカの一つである MCM-41 はシリカ骨格形成、界面活性剤除去前の段階で表面に水酸基をもっているため、この時既に塩基触媒としての機能を示す。<sup>[15-17]</sup>そのため、Knoevenagel 縮合反応の塩基触媒として機能することが知られているが、反応が進行するにつれて界面活性剤が溶出し、反応活性が低下するとされている。よって、水酸基に対しアミン修飾することによってより有用な固体塩基触媒を調製する必要がある。アミンの中でも代表的なものとして APTMS (3-aminopropyltrimethoxysilane), AATMS (6-amino-4-azahexyl trimethoxysilane), ADTMS (9-amino-4,7-diazanonyltrimethoxysilane)などが挙げられ、AAPTMS (*N*-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane)を用いた表面修飾法、TEOS を用いた共重合法などが知られている。<sup>[18-20]</sup>

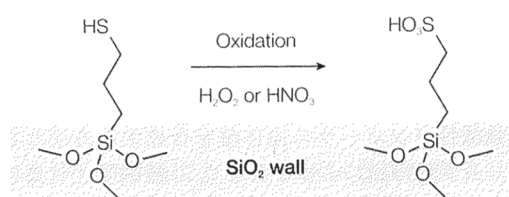


Figure 1-6. MPTMS によるアルキルスルホ基の導入.



## 1.2.2.3. メソ孔を利用した触媒の担持

メソポーラスシリカはその大きな細孔を利用した不均一系担持触媒として利用される。担持金属触媒では担体と呼ばれる材料の上に触媒成分である金属が固定化されているものを指す。そのため、担体と金属触媒の組み合わせによって様々な不均一系担持触媒が調製され、金属粒子サイズ・酸化度・担体の表面官能基の状態などにより様々な触媒を得ることができる。

規則性メソ多孔体を利用した担持触媒についていくつか紹介する。例えば、メソポーラスシリカ MCM-41 に白金ナノ粒子を担持すると、燃料電池において PROX 反応 (Preferential Oxidation Reaction) と呼ばれる触媒として利用でき、選択的 CO 酸化反応によって水素の純度を高めることが知られている。一般に、水素中において微量にしか存在しない一酸化炭素と酸素のみを選択的に反応させるのは困難とされており、福岡らはメソポーラスシリカ FSM 白金担持触媒が高活性・高選択的・長寿命であることを見出した。<sup>[21]</sup>このメソポーラスシリカ FSM は様々な細孔径をとりうるため、系統的に調べたところ細孔径 4.0 nm の FSM-22 について CO の転化率が 100% となった。FSM-22 以外の大小の細孔径をもつメソポーラスシリカでは一酸化炭素は残存するため、メソポーラスシリカによる反応高選択性が明らかとなった。<sup>[22]</sup>また、他の例としてエチレンの酸化的除去反応などが挙げられる。PROX 反応と同様、白金ナノ粒子をメソポーラスシリカに担持して用い、エチレンを酸化すると高活性を示した。また、メソポーラスシリカでなく、チタニア、アルミナ、ジルコニアなどの担体を用いると触媒活性が得られなくなることを系統的にスクリーニングし報告している。<sup>[23]</sup>

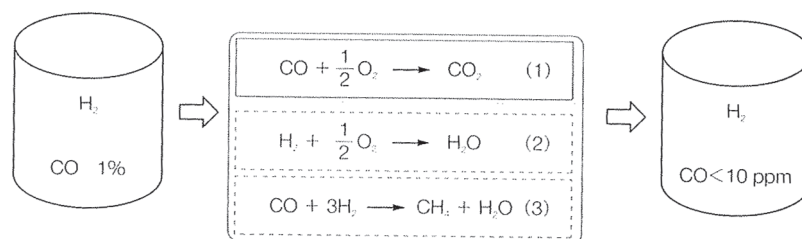


Figure 1-7. 白金ナノ粒子を担持したメソポーラスシリカによる PROX 反応.

### 1.2.3. 金属-有機構造体(MOFs)

#### 1.2.3.1. MOFs の構成と特徴

近年、多孔性配位高分子(Porous Coordination Polymer: PCP)や金属-有機構造体(Metal-Organic Framework: MOF)と呼ばれる化合物が注目を集めており、ゼオライトやメソポーラスに続いた多くの研究がなされている。これらは主に遷移金属イオンと有機配位子によって構築され、自己集積構造のネットワークは配位結合によって組みあがっている。そのため、ゼオライトやメソポーラスに比べてより多彩な構造や化学的・物理的な特性を持つ固体材料を合成することが可能である(Figure 1-8)。<sup>[24,25]</sup>

前述したとおり、金属イオンと有機配位子によって構成される MOFs は配位結合によって構成されるため、高い表面積や結晶性の均一な細孔、そして有機配位子やオープンメタルサイトによる表面修飾など様々な設計が可能である。また、ゼオライトやメソポーラスシリカ、活性炭などの従来の多孔体と比べて柔軟性が非常に高く、ゲスト分子の吸着に伴って構造変化をするような化合物も多く報告されている。これは共有結合性のゼオライトやメソポーラスシリカなどに対し、結合力が弱い配位結合によって自己集積構造が構築されているためである。このような柔軟な構造を用いてゲスト吸着特性や触媒反応場、固体電解質やドラッグデリバリーシステムなど様々な応用が期待されている。以下では、①高比表面積、②細孔径・表面特性の構造制御、③構造柔軟性、といった3つの観点から MOFs の機能と応用について概説する。

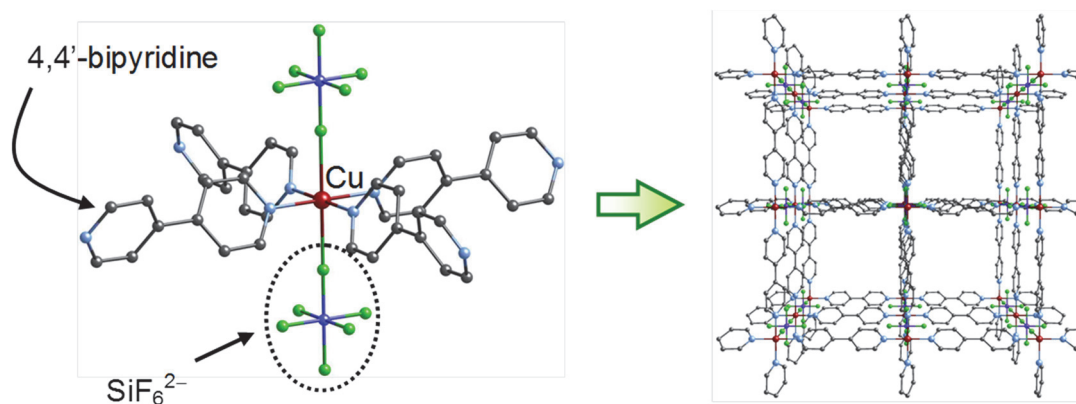


Figure 1-8. PCP/MOF の周期構造の例.

## 1.2.3.2. MOFs の比表面積の発達

多孔性材料の機能への応用にあたり、比表面積は非常に重要なパラメーターである。例えば、ガス吸蔵材料においては細孔表面との物理吸着によって吸着するものが多く、吸着量は比表面積に強く依存する。1999年に Yaghi らは亜鉛四核クラスター $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6]$ をテレフタル酸で架橋した MOF-5 が三次元無限構造を有していることを報告しており、その BET 比表面積は  $2860 \text{ m}^2/\text{g}$  に達している。<sup>[26]</sup>この値は従来の多孔性材料であるゼオライト ( $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) や活性炭 ( $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ ) などを大きく上回る値であり、MOF の構造設計性の高さを示している。また、Férey らはクロム三核クラスター $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2\text{F}]$  をテレフタル酸で架橋した MIL-101 を合成し、MIL-101 が  $3.0\text{--}3.4 \text{ nm}$  程度のメソ孔を持ち  $4100 \text{ m}^2/\text{g}$  もの高比表面積を示す事を 2005 年に報告した。<sup>[27]</sup>そして 2009 年に亜鉛四核クラスター $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6]$ を二種類のリンカーで架橋することで合成された UMCM-2<sup>[28]</sup>、2010 年には、Yaghi らが $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6]$ を二種類のより長いリンカーを用いて架橋した MOF-210<sup>[29]</sup>がそれぞれ BET 比表面積  $5200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $6240 \text{ m}^2/\text{g}$  という値を記録し、これまでの多孔体の中でも最大級の比表面積を持つ。冒頭に記した通り、この比表面積はガス吸蔵において非常に大事なパラメーターであり、実際に 77 K における窒素吸着量は MOF-5 (4.5wt%) < MIL-101 (6.1wt%) < UMCM-2 (6.9wt%) < MOF-210 (8.6wt%) となっている (Figure 1-9)。<sup>[28–30]</sup>

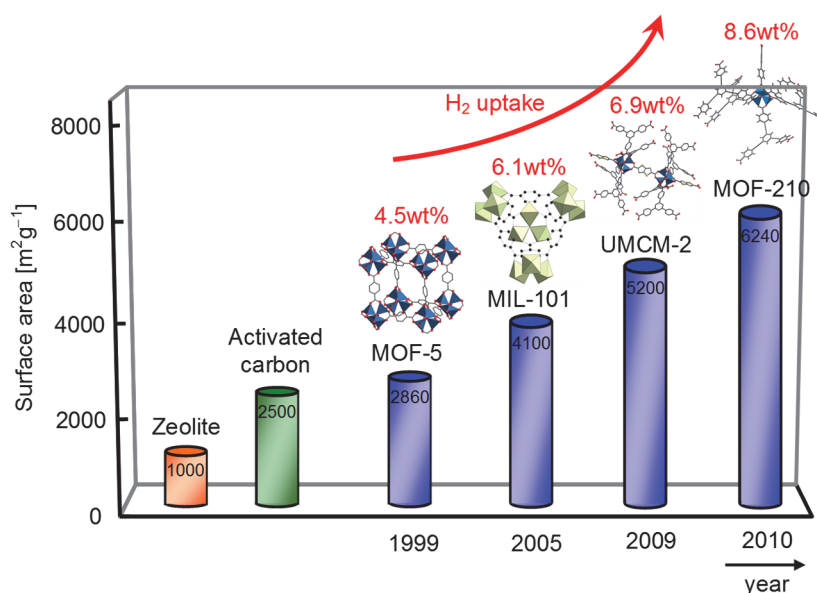


Figure 1-9. BET 比表面積と水素吸着量の関係.

## 1.2.3.3. MOFs の構造制御

多孔性材料の機能を考えるうえで比表面積が与える影響は前項で述べたが、それ以外に大事な因子として細孔の大きさや次元性などが挙げられる。Li らは 4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ビス安息香酸(H<sub>2</sub>hfipbb)によって架橋された[Cu(hfipbb)(H<sub>2</sub>hfipbb)<sub>0.5</sub>] (MMOM)を合成し、水素吸着に関する結果を報告している。MMOM は一次元細孔を有しており、298 K、48 atm という高压化で約 1.0wt%の水素を吸着した。前項で示した MOF-5(1.65wt%)よりも吸着量が低い結果であるが、多孔体内における水素吸蔵密度は 14.7 mg H<sub>2</sub>/cm<sup>3</sup>であり、MOF-5 の 9.9 mg H<sub>2</sub>/cm<sup>3</sup> よりも大きな値となった。この結果は細孔体積の割合が MOF-5 (76.8%)よりも MMOM (11.6%)の方が低いことから単純な比表面積や空隙に比例するものでなく、種々のゲスト分子に適切な細孔サイズや次元性が必要であるということを示唆している(MMOM: 1D, 3.5 Å×3.5 Å, MOF-5: 3D, 7.7 Å×7.7 Å)。<sup>[31,32]</sup>また、Rosi らはアニオン性骨格の外に存在するカチオンを、ジメチルアンモニウムイオンから、より大きなテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンに交換することによって二酸化炭素吸着にどのような影響を及ぼすかを調べている。より大きなゲストカチオンに交換されることによって細孔体積と BET 比表面積は減少した。空隙率が下がったことから、二酸化炭素の吸着量は減少することが予想されたが、二酸化炭素の吸着量や吸着熱はゲストカチオンが大きいものの方がより大きな吸着量や吸着熱を示しており、単純な空隙率でなくゲストに対する適切な空間が必要であることを示している。<sup>[33]</sup>

また、細孔径制御のためのアプローチの一つとして、ピラードレイヤー構造を基にした手法がある。ピラードレイヤーは、層状構造をカルボキシレート等のアニオン性配位子によって形成し、それらを窒素系の中性配位子によって柱を形成する。そのため、ピラー部の配位子の長さを変えることで細孔径を制御することが可能であり、置換基で修飾によって容易に細孔特性を変化できる。この代表例として Kitagawa らが報告した{[Cu<sub>2</sub>(pzdc)<sub>2</sub>L]}<sub>n</sub>の組成をもつ CPL(Coordination Pillared Layer Structure)シリーズなどがある。{[Cu<sub>2</sub>(pzdc)<sub>2</sub>L]}<sub>n</sub>は銅(II)イオンと 2,3-ピラジンジカルボキシレート(pzdc)が形成する層状構造をピリジン系の架橋配位子 L をピラー部として用いることで三次元構造体を合成している。ピラー部としてピラジンをを用いた CPL-1 は層間に 4 Å×6 Å の細孔、ピラジンよりも芳香環が一つ増えた 4,4'-ビピリジンをを用いた CPL-2 では 9 Å×6 Å の一次元細孔を形成することを報告している(Figure 1-10)。<sup>[34]</sup>

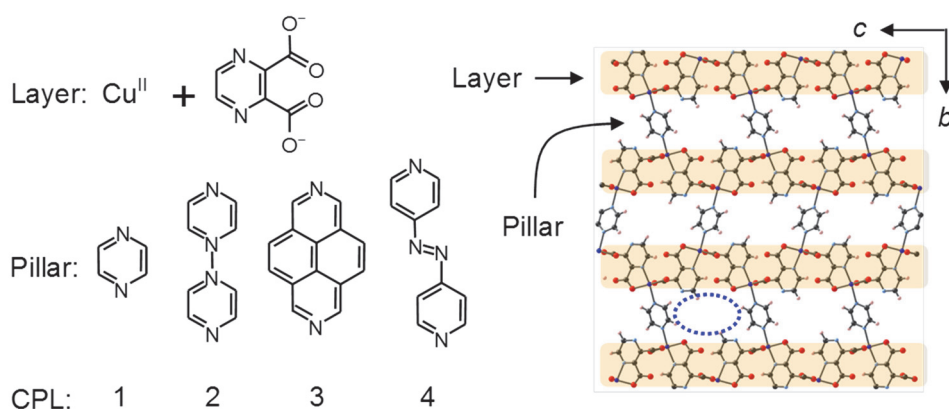


Figure 1-10. 構成分子と CPL 系の結晶構造.

また Yaghi らは、亜鉛(II)イオンをイミダゾール配位子で架橋した同一構造を有するゼオライト型イミダゾレート骨格(ZIF, Zeolitic imidazolate framework)を合成し、配位子への官能基導入による二酸化炭素分離能への影響について報告した。その結果、ニトロ基やシアノ基を導入した ZIF が最も高い二酸化炭素への親和性を示し、官能基の極性が二酸化炭素の吸着に大きな影響を与えることを明らかにしている。<sup>[35]</sup>このように細孔径や次元性のみならず、細孔内環境を容易に変えられることも MOFs の重要な特性である。

#### 1.2.3.4. MOFs の構造柔軟性

MOFs の特徴の一つとして柔軟性が挙げられる。一部の MOFs はゲストの吸脱着に応じて結晶性固体にも関わらず、構造変化を伴う事が報告されている。<sup>[36-38]</sup> このような特徴はゼオライト、メソポーラスシリカ、多孔性カーボンのような共有結合性で剛直な多孔体には見られず、配位結合をはじめとする水素結合や *van der Waals* 相互作用などの比較的弱い相互作用によって自己集積構造が構築されていることに起因する。このような特徴を活かす事で吸蔵・分離材料の開発に関する研究が行われており、Long らは 1,4-ベンゼンジ(4'-ピラゾリル)によりコバルト(II)イオンが架橋された三次元構造体を 2008 年に報告している。Long らが合成した MOFs は窒素吸着等温線(77 K)において、どの吸着等温線の型にも属さない五段のステップを有している。また水素の吸着では、低圧では吸着が見られないのにも関わらず、ある圧力を境に急激に吸着等温線が立ち上がる現象が見られた。この際の圧力はゲート圧と呼ばれ、ゲート圧において水素が急激に吸着することで構造変化を伴っている例である。この際の水素吸蔵量は 5.5wt% (55 K, 10 atm)に達しており、脱着側に水素の物理吸着において珍しい非常に大きなヒステリシスが観測された。<sup>[39]</sup>

この現象について Long と Férey らのグループは 2010 年に詳細な検討を行っている。<sup>[40]</sup> ゲスト吸着における *In situ* XRD パターンの解析の結果、ゲストが何も入っていない状態から 4 ステップ目までコバルト(II)イオンは平面四配位構造をとっているが、ゲストが飽和吸着した状態では 2 つの配位子が 90°回転することで四面体四配位構造へと変化することが分かった(Figure 1-11)。この配位子の変化は *in situ* UV-vis-NIR、*in situ* IR と磁化率の測定の結果からも同様のデータが得られている。また熱量測定の結果から、ゲストフリー体と 4 ステップ目までの構造変化前はそれぞれのステップ間の構造変化のエネルギーが約 2 kJ/mol であるが、構造変化後の四面体四配位への構造変化エネルギーは約 7 kJ/mol と算出されている。ホストに対するゲストの再安定配置を決定するモンテカルロシミュレーションの結果、構造変化前の 4 ステップにおいて、窒素分子はコバルト(II)の不飽和配位サイトと弱く相互作用していると考えられた( $\text{Co}\cdots\text{N} = 2.6 \text{ \AA}$ )。

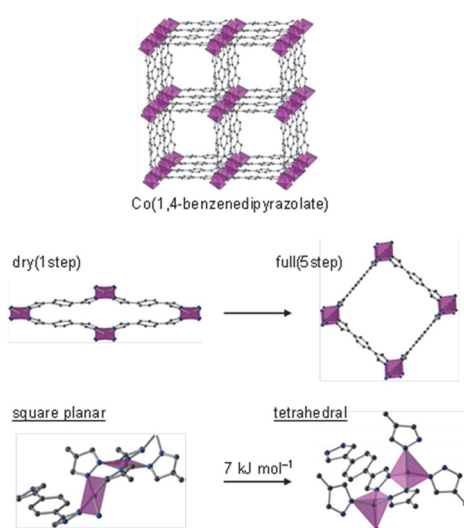


Figure 1-11. Co(1,4-benzodipyrzolate)の構造転移.



## 1.2.4. 多孔性分子結晶・イオン結晶

これまで、ここ数十年盛んに研究されてきたゼオライト、メソポーラスシリカ、MOFs 等について背景を述べた。これら多孔体の性質は主に構成ブロックとその自己集積における構築素子(共有結合、配位結合)などに依存している。一方で、自己集積構造におけるネットワークが静電相互作用・ $\pi$ - $\pi$ 相互作用・水素結合などによって構成される分子性結晶や後述する多孔性イオン結晶も多く報告されてきた。[41-43]

Takamizawa らは Co 金属イオンと有機配位子であるエチレンジアミン(en)を用いることによって  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}$  錯体を合成し、ゲスト水を含んだ一次元細孔を有することを 2007 年に報告している(Figure 1-12)。[44]この錯体は真空排気によって水分子が取り除かれ、有機蒸気を吸着することによってイオン結晶がダイナミックに構造変化を起こす。このような挙動を示すのは有機蒸気を吸着するのに十分な空隙が存在する事、様々な電荷や形状、電荷勾配が働くためであると述べている。また、Long らは八面体配位構造を持つプルシアンブルー  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{3-4-}$  を合成し、マイクロ細孔を得ることに成功している。[45]  $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{3-4-}$  は  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  と反応させることによって  $\text{Fe}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 36\text{H}_2\text{O}$  となり、単結晶 X 線構造解析の結果から  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  を拡張した構造を持つことが分かった。

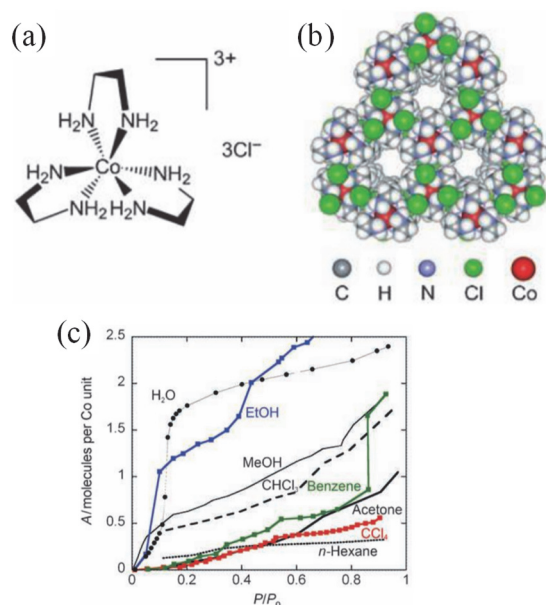


Figure 1-12. (a)  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}$  錯体の分子構造 (b) 結晶構造  
(c) 293 K における吸着等温線.



一方で当研究室ではアニオン性の金属酸化物クラスターであるポリオキシメタレートとマクロカチオンであるカルボキシレート架橋金属三核錯体を複合化することで、新規な多孔性イオン結晶(Porous Ionic Crystals)をこれまでに報告している。<sup>[46-48]</sup>一般的に NaCl を代表とするようなイオン結晶はその強い静電相互作用が等方的かつ長距離に働くため空隙を持たないことが知られている。しかし、多孔性イオン結晶は約 1 nm サイズのマクロカチオン及びマクロアニオンを用いることによってホスト骨格間に働く静電相互作用( $\propto z/r$ ,  $z$ :イオン電荷  $r$ :イオン半径)を緩和し、細孔を構築することを可能としている。このようなイオン結合によって構築される多孔性イオン結晶は 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 などが利点として挙げられる。また、ポリオキシメタレートの構成金属や、金属三核錯体 $[M_3O(OOCR)_6(L)_3]^+$ の架橋配位子  $R$ 、末端配位子  $L$  などを変化させることで多様な構造・特性を持たせることができる。

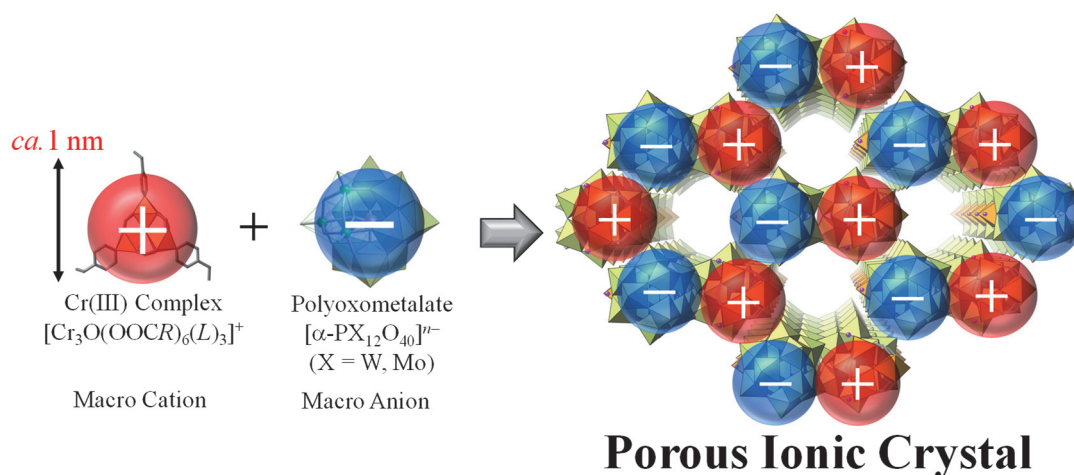


Figure 1-13. 多孔性イオン結晶における静電場のイメージ.

例えば、有機配位子としてプロピオン酸を用いた多孔性イオン結晶  $\text{K}_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$  は層状構造を有しており、二種類の細孔を持つ。一つは Cr 金属錯体間の有機配位子に囲まれることで疎水的なチャンネル、もう一方はポリ酸付近に存在する親水性のチャンネルである。<sup>[49]</sup> また、2012年に報告された多孔性イオン結晶  $\text{K}_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(4\text{-ethylpyridine})_3]_2[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$  は末端配位子 *L* に 4-ethylpyridine を使うことによってホスト骨格間の  $\pi\text{-}\pi$  を利用し、一次元のチャンネルを形成することが分かった。<sup>[50,51]</sup> この化合物は  $\text{K}^+$  が細孔内に二つ存在しており、二酸化炭素の吸着点として働くことによってアセチレンに対する高い二酸化炭素吸着選択性を示した。これらは主にゲスト吸着特性について評価された報告になるが、2016年には同一の組成でありながらも自己集積構造が異なる結晶多形についても報告されており、この結晶多形においては不均一系酸触媒反応としての機能が評価された。<sup>[52]</sup> このような結晶多形の存在は多孔性イオン結晶の柔軟性を裏付ける結果である。

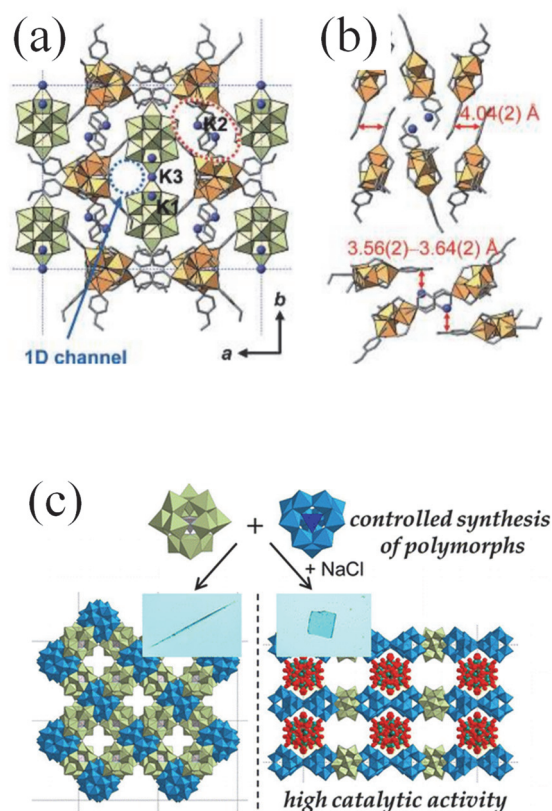


Figure 1-14. (a)  $\text{K}_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(4\text{-ethylpyridine})_3]_2[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$  の結晶構造。  
 (b) (a)における  $\pi\text{-}\pi$  スタック。  
 (c)  $\text{Al}_{13}$  核クラスターを用いた結晶多形。

## 1.3. 多孔性材料の機能

### 1.3.1. 吸着分離・精製

#### 1.3.1.1. 背景

緒言でも述べた通り、分離・精製技術は化学製品の基礎原料や新エネルギー開発のために極めて重要であり、産業の共通基盤技術である。特に、ガス分離・精製はそれぞれのガスが様々な用途に用いられるため不可欠な技術であるが、分離・精製プロセスは大量のエネルギーを必要とする。2009年度現在、製造業のエネルギー消費の38%を化学産業が占めており、そのうちの約40%は分離・精製などの蒸留操作に消費されている(Figure 1-15)。<sup>[53]</sup>すなわち、このような蒸留操作に代わる高効率分離技術の開発は世界的なエネルギー問題の解決に向けて非常に重要である。

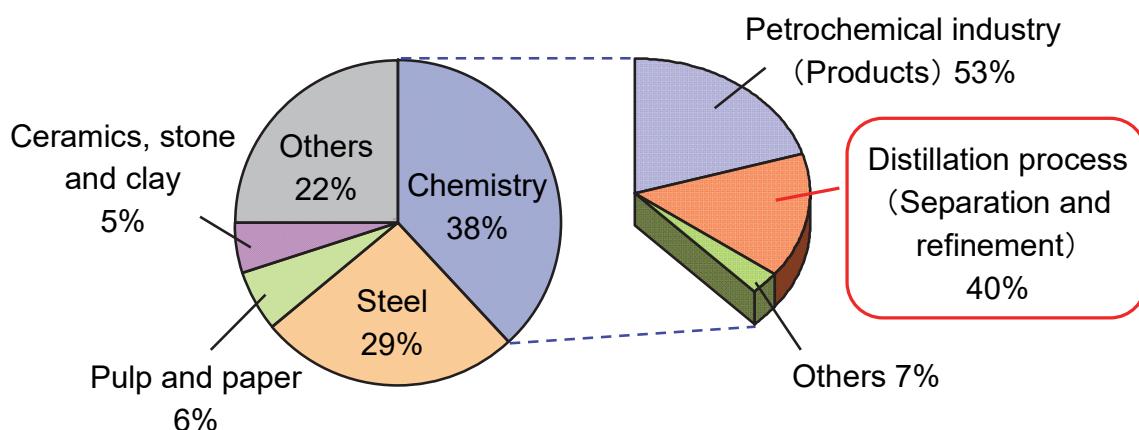


Figure 1-15. 製造業におけるエネルギー消費量の割合.

多孔性材料にとって表面積は前述したとおり重要な因子の 1 つであるが、細孔径やその細孔の次元も吸着特性に大きな影響を及ぼす。一般に、吸着剤と吸着質の相互作用は、分子間距離の六乗に反比例する分散力の吸引的な寄与と、分子間距離の十二乗に反比例する反発的な寄与を仮定した Lennard-Jones ポテンシャルが用いられており、1つの平面と1つの分子間に働く相互作用ポテンシャルは以下の式で表される。[54]

$$U = \frac{10}{3} \varepsilon \left[ \frac{1}{5} \left( \frac{r_0}{z} \right)^{10} - \frac{1}{2} \left( \frac{r_0}{z} \right)^4 \right]$$

( $\varepsilon$ : ポテンシャルの最小値、 $r_0$ : ポテンシャル最小値のときの距離)

この分子間相互作用の大きさは、相互作用可能な平面の次元が増えるほど、また細孔径が小さくなるほど大きくなるため、マイクロ孔においては吸着現象が極めて低圧から起こる。このため、マイクロ孔を持つ多孔体は後述する I 型吸着等温線を示す例が多い。またスリット細孔(二平面間)における相互作用ポテンシャルの細孔径による変化を Figure 1-16 に示す。スリット間の距離  $d$  が  $d/r_0 = 3.5 \sim 2.0$  と小さくなるにつれて二平面のポテンシャルの重なりが大きくなり、ポテンシャルが深くなっている。すなわち、ゲスト分子に適した細孔径や次元性を構築することが非常に重要であることが分かる。

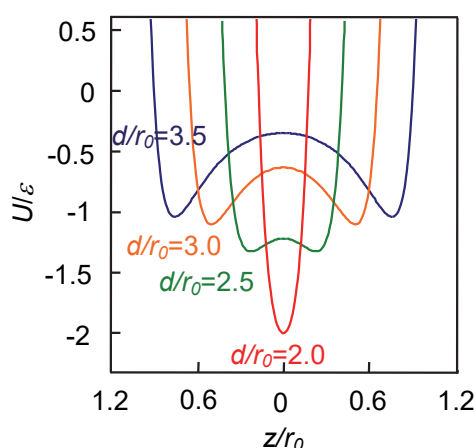
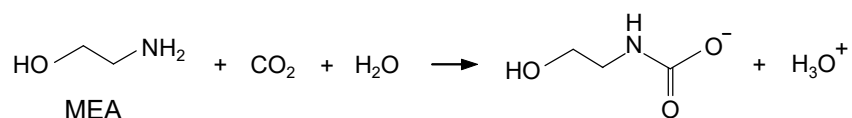


Figure 1-16.  $z/r_0$  関数を用いたスリット細孔におけるポテンシャルエネルギー.

## 1.3.1.2. 二酸化炭素分離

近年の世界的な気候変動は温暖化問題に端を発し、この原因として温室効果ガスである二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の排出が原因として可能性が挙げられている。実際に大気中における CO<sub>2</sub> 濃度は技術が進歩するにつれて増加しており半世紀で約 310 ppm から 380 ppm にまで増加している。<sup>[55]</sup>気候変動に関する政府間パネル (IPCC)の報告では、温室効果ガスの排出を抑制することで CO<sub>2</sub> 換算濃度で 450 ppm に安定化しなければ、2050 年までに 2–4°C の気温上昇が起こると予測されている。<sup>[56]</sup>従って CO<sub>2</sub> を分離回収もしくは別の物質に変換することで CO<sub>2</sub> 濃度を下げる必要があり、貯蔵・利用する技術(CCS, Carbon Dioxide Capture and Storage)の開発が求められている。現在工業的に CO<sub>2</sub> の除去は、モノエタノールアミン(MEA)などのアミン水溶液を用いて化学吸収的に行われている。このプロセスは CO<sub>2</sub> とアミンの化学反応を用いるため吸収量が多く選択性が良いというメリットが存在する反面、アミンの毒性、腐食性、耐久性や再生エネルギーのコストが高いといった課題がある。<sup>[57,58]</sup>

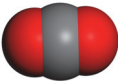
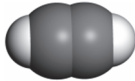


一方で、多孔体のような物理吸着による吸着分離は、高効率で低エネルギー消費である事から、有望な代替プロセスとして注目されている。現在、家畜の糞尿からエネルギーを生成するバイオガスの利用についても注目されているが、このプロセスにおいても二酸化炭素が発生し、その分離・精製技術が求められている。実際にバイオガスの精製プロセスでは圧力変動吸着法(PSA, Pressure Swing Adsorption)と呼ばれる手法が利用されており、多孔体を製膜することによってメタン/二酸化炭素の分離が行われている。

## 1.3.1.3. 二酸化炭素／アセチレン分離

アセチレン( $C_2H_2$ )は様々なファインケミカルや電子材料の原料として用いられる重要な化合物である。<sup>[59-62]</sup> $C_2H_2$ は主にナフサを原料とする炭化水素のクラッキングによって生産されており、その生産量は年間 300 キロトンを超える。<sup>[27]</sup>しかし、この熱分解プロセスは  $CO_2$  を含む多量の副生成物を生じるため、 $CO_2$  と  $C_2H_2$  の分離は非常に重要な技術である。しかし、 $CO_2$  と  $C_2H_2$  は分子サイズを始めとする沸点や極性などといった物理化学的性質が同程度であるため、従来の多孔体では分離が難しいとされている(Table 1-2)。一方で近年、 $C_2H_2$  を  $CO_2$  に比べて高選択的に吸着する MOFs がいくつか報告されており、水素結合可能な塩基点や配位不飽和金属サイトを導入することによって、それらを可能としている。一方、 $CO_2$  を  $C_2H_2$  よりも高選択的に吸着する例はほとんどなく、 $CO_2/C_2H_2$  の選択的吸着は重要な課題である。

Table 1-2.  $CO_2$  と  $C_2H_2$  の構造と物理的パラメーター

Sorbate	$CO_2$	$C_2H_2$
		
Kinetic diameter (Å)	3.3	3.3
Dipole moment (D)	0	0
Quadrupole moment ( $\times 10^{-40} C m^2$ )	-14.9	+25.1
Boilling point (K)	194.7	189.2
Critical point (K)	304.2	308.2

Kitagawa らは、CPL-1 が細孔壁( $a$  軸方向)に配位していない酸素原子が規則的に配列した構造を有しており、酸性プロトンをもつ  $C_2H_2$  を  $CO_2$  に比べて高選択的に吸着することを報告している。この際に吸着された  $C_2H_2$  の密度は  $0.434 \text{ g/cm}^3$  と、室温における圧縮限界の 200 倍もの高濃度であることを示した。また、 $C_2H_2$  の吸着熱は  $42.5 \text{ kJ/mol}$  であり  $CO_2$  の  $31.9 \text{ kJ/mol}$  と比べても非常に大きく、 $C_2H_2$  分子の細孔内における吸着状態が粉末 X 線 MEM/Rietveld 解析により明らかにされた。その結果、ホスト骨格の酸素原子と  $C_2H_2$  の水素が相互作用 ( $O \cdots H(C_2H_2) = 2.2 \text{ \AA}$ ) することで吸着しており、細孔内  $a$  軸方向に規則的に一次元配列することで安定に存在していた。また、 $C_2H_2$  の水素原子と骨格の酸素原子の間には電子密度 ( $0.21 \text{ e/\AA}^3$ ) が観測され、静電な相互作用だけでなく電子の非局在化効果もあると考えられている。また、吸着に伴う構造変化も観測され、そのエネルギーは第一原理計算から  $6.8 \text{ kJ/mol}$  と見積もられた。<sup>[63]</sup>

また Chen らは銅(I)イオンを 3,5-ジエチル-1,2,4-トリアゾールで架橋することによって MAF-2 を合成し、 $C_2H_2$  を選択的かつ大量に吸着することを報告している。MAF-2 の 195 K における  $C_2H_2$  と  $CO_2$  の飽和吸着量はほぼ同じであるのに対し、室温付近である 273、298 K では  $C_2H_2$  の吸着等温線は S 字形となり、298 K、1 atm で高い  $C_2H_2/CO_2$  吸着選択性を示した。一般に物理吸着は低温高圧下において吸着量が増加するといわれているため、室温付近で吸着選択性があることは非常に面白い。このメカニズムを解析するため吸着熱の算出と吸着状態の *in situ* 単結晶 X 線構造解析による検討を行った結果、S 字形の等温線は骨格構造の変化に伴うダイナミクスによるものと考えられた。すなわち、①細孔内へのガス分子の拡散 ②ホスト骨格の構造変化 ③骨格構造の安定化 ④骨格の動きの制限 というステップを経ると結論付けられている。このホスト骨格のダイナミクスにより、吸着熱には大きな差はないものの、高い  $C_2H_2/CO_2$  吸着選択性を示したと考えられる。<sup>[64]</sup>

Noro らは 2009 年に銅(II)イオンを 1,2-ビス(4-ピリジル)エタンで架橋した一次元 MOF  $[\text{Cu}(\text{PF}_6)_2(\text{bpetha})_2]_n$  を報告している。この化合物は銅イオンのアキシャル位に  $\text{PF}_6^-$  が弱く配位しており、構造変化を伴いながら  $\text{CO}_2$  と  $\text{C}_2\text{H}_2$  を高選択的に吸着する。特に  $\text{CO}_2$  の吸着サイトは *in situ* IR や量子計算によって解析され、 $\text{PF}_6^-$  の大きく負に帯電したフッ素原子が弱い Lewis 塩基点として働くことで  $\text{CO}_2$  と相互作用していると考えられた。このような吸着選択性を示す理由として  $\text{PF}_6^-$  による負電荷に帯電した細孔表面が  $\text{C}_2\text{H}_2$  の大きな四重極子モーメントや分極率、末端の酸性プロトンと強く相互作用することで、ある程度吸着した段階で構造が安定化し、 $\text{C}_2\text{H}_2$  の吸着による構造変化を妨げるためと結論付けている。<sup>[65]</sup>このような理由から  $\text{CO}_2$  のみが二段階のゲート圧を示し、 $\text{C}_2\text{H}_2$  よりも吸着量が多い結果となっている。

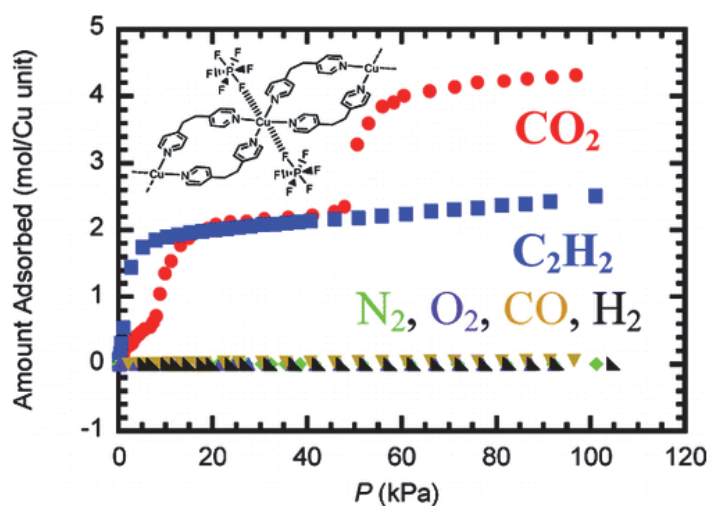


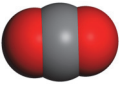

Figure 1-17. Noro らが報告した  $[\text{Cu}(\text{PF}_6)_2(\text{bpetha})_2]_n$  の吸着等温線.



## 1.3.1.4. 二酸化炭素／メタン分離

天然ガスは、他の化石燃料に比べて CO<sub>2</sub> 排出量が少ないため需要が近年増加しており、2020 年までには石炭の需要を超えるとされている。天然ガスの主成分はメタン(CH<sub>4</sub>)であり、約 80–95%程度含まれており、不純物として CO<sub>2</sub> を 10%程度含む。またゴミ埋め立て地は CH<sub>4</sub> の主な発生源の 1 つであり、ランドフィルガスと呼ばれるガスが発生する。ランドフィルガスは有機物が微生物に分解されることによって発生し、CO<sub>2</sub> は 40–60%程度含まれている。<sup>[66]</sup>また、前項でも示した通り、バイオガスなどの精製などの観点からも CH<sub>4</sub> からの CO<sub>2</sub> 除去は非常に重要な技術である。そこで近年、多孔性材料による選択的な CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分離について多くの研究がなされている。CO<sub>2</sub> は CH<sub>4</sub> に比べて分子サイズが小さく、大きな四重極子モーメントを有している(Table 1-3)。よって、CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分離の方法として①サイズ選択的分子ふるい効果、②極性差の利用、③骨格の構造柔軟性 などを用いたものが報告されている。

Table 1-3. CO<sub>2</sub> と CH<sub>4</sub> の構造と物理的パラメーター

Sorbate	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
		
Kinetic diameter (Å)	3.3	3.76
Dipole moment (D)	0	0
Quadrupole moment (×10 <sup>-40</sup> C m <sup>2</sup> )	14.9	0
Boilling point (K)	194.7	111.7
Critical point (K)	304.2	190.6

Kim らは Mn とギ酸からなる  $\text{Mn}(\text{HCOO})_2$  を合成し、単結晶 X 線構造解析の結果から  $b$  軸方向に一次元のジグザク形の細孔(3.64 Å)を有していることを報告した。 $\text{Mn}(\text{HCOO})_2$  は 195 K において  $\text{CO}_2$  (1 atm, 105 mL(STP)/g)を吸着する反面、 $\text{CH}_4$  は吸着せず、サイズ選択的な分子ふるい効果によって高選択的な  $\text{CO}_2$  の吸着能を持つことを示した。<sup>[67]</sup>

Yaghi らは Zn と 5-ジヒドロキシテレフタル酸配位子を用いることによって Zn-MOF-74 を合成し、極性差を利用することで  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  分離を行った。Zn-MOF-74 は六角形の一次元チャンネルからなる特徴的なハニカム構造を有しており、溶媒の除去により配位不飽和な金属サイトがチャンネル壁に形成される(Figure 1-18 (a))。これはオープンメタルサイトと呼ばれ、吸着や触媒反応における活性点として知られる。また、Matzger らは構成金属イオンを Mg, Ni, Co などへ変えることによって  $\text{CO}_2$  への親和性を変化させ、その吸着熱は Mg: 47 kJ/mol, Ni: 41 kJ/mol, Co: 37 kJ/mol となることを示した。Mg へ置換したものが最も高い吸着量・吸着熱を示し、この結果は Mg-O 結合の強いイオン結合性によるものと考察を行っている。<sup>[68]</sup>Blom らは Ni を構成金属イオンとする Ni-MOF-74 における  $\text{CO}_2$  の吸着サイトについて検討を行うため *in situ* 粉末 XRD パターンの Rietveld 解析と *in situ* IR などの測定を行った。その結果、吸着された  $\text{CO}_2$  分子は金属イオンから約 2.29(2) Å の距離で強く相互作用しており  $\mu_1(\text{O})$  で end-on 付加、 $\text{CO}_2$  の O-C-O の角度は 162(3)°と大きく歪んでいた。(Figure 1-18 (b))。<sup>[69]</sup>このような結果を受けて Yaghi らは 2009 年に Mg-MOF-74 による流通系でのダイナミックな  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  の分離を行っている。その結果、 $\text{CO}_2$  に対して最も効果的な分離剤の 1 つである NaX よりも分離容量や再生コストの点から優れていることを示した。<sup>[70]</sup>

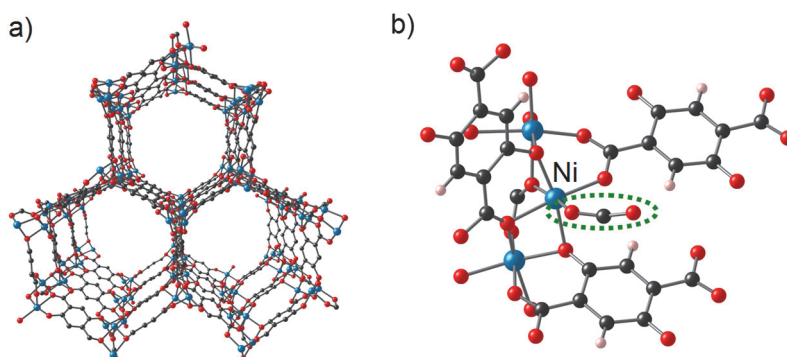


Figure 1-18. (a) Zn-MOF-74 の結晶構造 (b) Ni-MOF-74 における  $\text{CO}_2$  吸着.

骨格の構造柔軟性を利用した  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  分離例として、Férey らが報告した MIL-53 が挙げられる。 $\text{Cr}^{\text{III}}(\mu_2\text{-OH})(\text{O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2)\cdot(\text{HO}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H})_{0.75}$  (MIL-53as) は、 $300^\circ\text{C}$  以上の前処理で溶媒であるテレフタル酸が除去され、 $c$  軸方向に大きな一次元チャンネルを有する MIL-53ht となることが報告されている。MIL-53ht は室温で大気中の水を吸着することによって即座に  $\text{Cr}^{\text{III}}(\mu_2\text{-OH})(\text{O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2)\cdot(\text{H}_2\text{O})$  (MIL-53lt) へと構造変化する。この構造変化は *breathing effect* と呼ばれ、格子体積は MIL-53as ( $1440 \text{ \AA}^3$ )、MIL-53ht ( $1480 \text{ \AA}^3$ ) から MIL-53lt ( $1012 \text{ \AA}^3$ ) において大きく減少する (Figure 1-19)。この格子体積の減少は、水分子が細孔内の親水的なサイトである架橋ヒドロキソや酸素原子等と強い水素結合を形成することや、ベンゼン間の  $\pi$ - $\pi$  相互作用による  $b$  軸方向への異方的な細孔収縮が原因となって起こる。<sup>[71]</sup> これらの結果を受けて、2006 年に MIL-53 による  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  の選択的吸着が検討されている。MIL-53ht は  $\text{CH}_4$  の吸着等温線において、圧力の増加に伴って単調に吸着量が増加する一方、 $\text{CO}_2$  吸着では圧力依存の 2 つのステップが存在している。これは、初期に構造が閉じた後、高圧において再び細孔構造が開くためと考えられている。MIL-53lt は異なる吸着挙動を示し、 $\text{CH}_4$  は全く吸着されず ( $4 \text{ mL(STP)/g}$ )、 $\text{CO}_2$  は低圧では吸着されなかったが高圧 ( $12\text{--}18 \text{ atm}$ ) において吸着等温線の立ち上がりが見られた ( $170 \text{ mL(STP)/g at } 304 \text{ K, } 20 \text{ atm}$ )。また同じ条件において MIL-53 においては細孔内に水分子が存在する MIL-53lt の方が MIL-53ht より  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  の吸着選択性が高かった。ゼオライトのような他の  $\text{CO}_2$  吸着剤の多くは水分子の吸着によって吸着サイトが被毒されるが、MIL-53lt は逆印水分子の存在により選択性が向上する結果となった。MIL-53lt における  $\text{CO}_2$  の高選択的吸着は、 $\text{CO}_2$  分子の大きな極性によって構造変化が誘起されるためであると考えられる。<sup>[72]</sup>

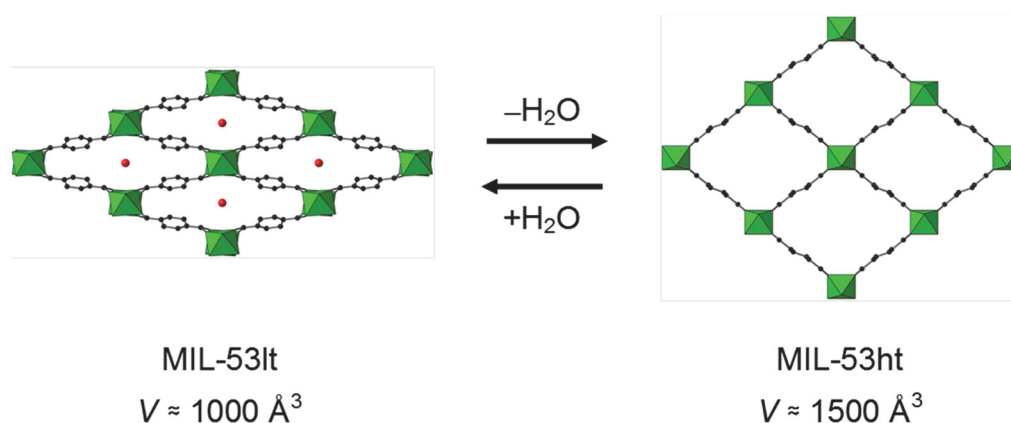


Figure 1-19. MIL-53 の構造転移.

### 1.3.2. 不均一系触媒<sup>[73]</sup>

#### 1.3.2.1. 不均一系触媒における反応過程

本論文で扱うような固体触媒と液相の反応基質間における反応は不均一系触媒反応と呼ばれる。このような固-液系における反応プロセスは次のように考えられている。

- (i) 反応物の固体表面への接近
- (ii) 反応物の固体表面への吸着
- (iii) 固体表面における反応物構成原子の組み換え
- (iv) 生成物の固体表面からの脱離
- (v) 生成物固体周辺からの散逸

このように固体表面へ反応基質が化学吸着した後に原子の組み換えが起こるが、2種類の反応基質 A, B が固体表面上で反応を起こす場合は Langmuir-Hinshelwood 機構と Rideal-Eley 機構の 2 つが考えられる。Langmuir-Hinshelwood 機構では、化学種 A, B が固体触媒表面上にどちらも化学吸着した後に起こす反応機構となるが、Rideal-Eley 機構は化学種 A が固体表面に吸着したのちに気相もしくは液相より化学種 B が A に対して反応を起こす機構である。いずれの反応にしても固体表面における表面被覆率を考慮しなければならず、その機構は均一系触媒に比べて複雑化している。すなわち、触媒活性の支配因子を議論する場合は、触媒の構造や化学的性質に注目する機会が多いが、不均一系では反応速度よりも物質の拡散速度が律速になる場合が存在するということである。例えば、ゼオライトのようなマイクロ孔を持つ化合物では、細孔径が分子レベルの大きさと同程度であると拡散速度が低下し、結果として触媒の内部に達することができず触媒内部は有効に機能できなくなる。このような現象は反応基質のサイズに依存するため留意する必要がある。

## 1.3.2.2. 不均一系触媒の種類と用途例

不均一系触媒は反応物と相分離するため均一系触媒にはない特性を示す。Table1-4 に代表的な不均一系触媒とその用途を記載した。遷移金属は水素と炭化水素とに強い相互作用を持つため還元剤として有用であり、酸化反応では Pt, Pd, Ag などが用いられる。特に Ag は酸素とエチレンからエポキシ化反応を行う触媒としてよく知られている。半導体酸化物などは酸素などと強い相互作用を持つため優れた酸化触媒となり、一般的には空气中で焼成することにより酸素が増加する p タイプ酸化物触媒が高活性とされている。また、前項でも述べたゼオライトはアルミナの濃度を上昇させることによって強い酸性度を示すようになり、不均一系酸触媒として用いられることが知られている。これら不均一性触媒の中でも特にゼオライトは、分子ふるいとしての機能を持つためサイズ選択的に触媒反応が進行する。

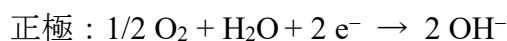
Table 1-4. 不均一系触媒の種類と用途

種類	代表的な例	反応例
金属	Fe, Ni, Pd, Pt, Ag	1) 水素化 $\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{H}_2} \text{CH}_3\text{CH}_3$
		2) 脱水素 $\text{C}_6\text{H}_{12} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2$
		3) 水素化分解 $\text{C}_3\text{H}_8 \xrightarrow{\text{H}_2} \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$
		4) 酸化 $\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{Ag}]{\text{O}_2} \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$
半導体酸化物 及び硫化物	NiO, ZnO, MnO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · MoO <sub>3</sub> WS <sub>2</sub>	1) 酸化 $\text{CO} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$
		2) 脱水素 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$
		3) 脱硫 $\text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{S}$
		4) 水素化 $\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{H}_2} \text{CH}_3\text{CH}_3$
絶縁体	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> , MgO	1) 脱水 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
酸	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> SiO <sub>2</sub> · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ゼオライト	1) 重合 $\text{CH}_2=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n\text{-}$
		2) 異性化 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
		3) 水素化分解 $\text{C}_6\text{H}_{12} \xrightarrow{\text{H}_2} \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \dots$
		4) アルキル化 $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$

1.3.3. イオン伝導体<sup>[74, 75]</sup>

## 1.3.3.1. 燃料電池の仕組み

燃料電池は負極に燃料、正極に酸素を用いることで電池を組み立て、電池の中で電気化学的に反応させることによってエネルギーを取り出すものと定義されている。これは一次電池や二次電池が電池内部に活物質を持っているのに対し、燃料電池は常に外部から供給するという違いがあるためである。特に負極における燃料として  $\text{H}_2$  を用いることが多く、水素と酸素から電気エネルギーを取り出すとともに水を排出するというクリーンな電池として注目を浴びている。電解質として水酸化カリウム水溶液を用いた時の半反応式は以下のとおりである。



この際の電極は気体を吸着保持するような電極が必要となり、耐食性、電子導電性などが求められる。このような反応を行うとき、吸着活物質と触媒との間に電子授受によって生成したイオンが電解質に溶け込むこととなるが、この時の電極が乾燥状態であったり厚い電解液層でおおわれていると大電流を流すことができない。そのため、気体活性物質側で大きく、電解液側で小さい細孔を持つ多孔ニッケル薄板やフッ素系樹脂で防水処理された多孔紙状炭素板などが用いられる。

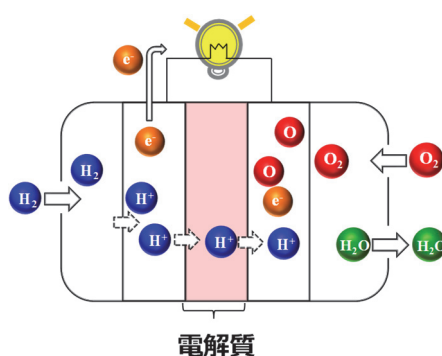


Figure 1-20.  $\text{H}_2$  を活物質として用いた燃料電池の模式図.

### 1.3.3.2. 燃料電池の種類

燃料電池は電解質の種類や運転温度で分類することができ、300°C以下の温度で作動するものを低温燃料電池、それ以上のものを高温燃料電池とされている。低温燃料電池は温度範囲が低い順に、水酸化カリウム電解質による水素酸素燃料電池 (60~90°C)、固体高分子電解質を用いる水素酸素燃料電池(80~150°C)、超酸を電解質とする電池(60~150°C)、95%以上のリン酸を電解質とする電池(170~220°C)などが存在する。例えば、一番低温領域にあたるアルカリ水酸化カリウム溶液を用いた AFC(アルカリ型燃料電池)は、純水素と純酸素を用いることによってアメリカの有人宇宙船の電源兼飲料水製造機として実用化された。また、その他にもアンモニア、ヒドラジン、メタノールなどを用いて同系統の燃料電池が開発されている。次に高い温度領域として固体高分子電解質を用いた燃料電池がある。これは後述するナフィオンを用いた燃料電池となっており、メタノールを燃料とする電気自動車の動力源電池などとしても期待されている。また、次の温度領域に属する超酸電解質も後に記述するポリ酸などが該当する。最後にリン酸を電解液とする燃料電池について説明を行うが、これは一般にリン酸型燃料電池(PAFC, Phosphoric Acid Fuel Cell)と呼ばれる。現在、PAFC は非常に開発度の高い燃料電池となっており、濃厚リン酸を炭化ケイ素マトリックスに含浸させて用いられている。電池作動領域は 170~220°Cと中温になっており、リン酸は二酸化炭素による電解質への影響もないため、二酸化炭素を含むガスを精製することなくそのまま利用できるというメリットがある。また、リン酸そのものが安価で豊富にあるため、1960 年ごろから研究が盛んに行われて現在実用化目前と言われている。主に、軍用、電気自動車動力源、電力需要地発電用及び電気事業用などが実用例として期待されている。

## 1.3.3.3. 固体電解質

液体の電解質は Li イオンバッテリーを代表とするように液漏れや電極の腐食性の観点から安全面に対し疑問が持たれる部分があった。これは電解質の溶剤として有機溶媒を用いられているためであり、電解質として固体のものを用いればこれらの問題は改善される。しかし、固体中ではイオンの動きにくさからイオン導電率は低いとされており、実用化( $10^{-1} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ )には向かないという現状があった。ところが最近では特定のイオンのみを選択的に透過する上、電子導電性を示さないイオン導電性物質が近年盛んに報告されるようになってきた。もし固体の電解質が実用可能となれば、電池はさらに小型化し、腐食性が小さいため長寿命化、さらには高温で作動するような高出力・高エネルギー密度の電池の開発が可能となる。現在、有力となっている固体電解質について Table 1-5 に記載する。

様々な固体電解質の中でも水素イオンがキャリアとなるものの代表例がフッ化炭素系陽イオン交換膜(ナフィオン)と無機金属酸化物であるポリ酸である。ナフィオンはすでに燃料電池の電解質として実用化されており、スルホ基付近の親水性イオンクラスターと疎水性のテフロン骨格の二種から成り立っている。このスルホ基周辺に水分子を保有することによって  $\text{H}_3\text{O}^+$  がイオン伝導体として機能している。実際の燃料電池では  $130^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$  付近で用いられており、 $200^\circ\text{C}$  までで安定である。ポリ酸も同様であり、29 水和水の間を通る形でイオン伝導体としての機能を示す。一方でペロブスカイト型酸化物も  $\text{H}^+$  イオン伝導体として知られるが、 $1000^\circ\text{C}$  で  $10^{-2} \text{ S/cm}$  と高温条件の割に導電率は小さい。



Table 1-5. 用途に応じた固体電解質とイオン伝導度

固体電解質	導電イオン	導電率 (S cm <sup>-1</sup> )
固体電池		
RbAg <sub>4</sub> I <sub>5</sub>	Ag <sup>+</sup>	2.7 × 10 <sup>-1</sup> (25°C)
75AgI · 25Ag <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	Ag <sup>+</sup>	2.2 × 10 <sup>-2</sup> (20°C)
Rb <sub>4</sub> Cu <sub>16</sub> I <sub>7</sub> Cl <sub>13</sub>	Cu	4.7 × 10 <sup>-1</sup> (25°C)
リチウム電池		
LiI-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (40 wt%)	Li <sup>+</sup>	1.0 × 10 <sup>-5</sup> (25°C)
Li <sub>3</sub> N (単結晶)	Li <sup>+</sup>	3.0 × 10 <sup>-3</sup> (25°C)
Li-βAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (単結晶)	Li <sup>+</sup>	1.3 × 10 <sup>-4</sup> (25°C)
Li <sub>3</sub> N-LiI-LiOH (多結晶)	Li <sup>+</sup>	1.0 × 10 <sup>-3</sup> (25°C)
LiI-Li <sub>2</sub> S (37 wt%) -P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> (18 wt%)	Li <sup>+</sup>	1.0 × 10 <sup>-3</sup> (25°C)
LiCF <sub>3</sub> NSO <sub>3</sub>	Li <sup>+</sup>	3.0 × 10 <sup>-4</sup> (25°C)
高温電池		
Li <sub>14</sub> Zn(GeO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (リシコン)	Li <sup>+</sup>	1.3 × 10 <sup>-1</sup> (300°C)
Na <sub>2</sub> O · 11Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (β-アルミナ) (単結晶)	Na <sup>+</sup>	2.2 × 10 <sup>-1</sup> (300 °C)
Na <sub>2</sub> O · 11Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (β-アルミナ) (多結晶)	Na <sup>+</sup>	5.0 × 10 <sup>-2</sup> (300 °C)
Na <sub>2</sub> O · MgAl <sub>10</sub> O <sub>16</sub> (β-アルミナ) (単結晶)	Na <sup>+</sup>	7.6 × 10 <sup>-1</sup> (300 °C)
Na <sub>2</sub> O · MgAl <sub>10</sub> O <sub>16</sub> (β-アルミナ) (多結晶)	Na <sup>+</sup>	2.4 × 10 <sup>-1</sup> (300 °C)
Na <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> PO <sub>12</sub> (GeO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (ナシコン)	Na <sup>+</sup>	3.0 × 10 <sup>-1</sup> (300 °C)
燃料電池		
(ZrO <sub>2</sub> ) <sub>0.91</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.09</sub> (安定化ジルコニア)	O <sup>2-</sup>	2.0 × 10 <sup>-2</sup> (800°C)
(ZrO <sub>2</sub> ) <sub>0.91</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.09</sub> (安定化ジルコニア)	O <sup>2-</sup>	9.0 × 10 <sup>-2</sup> (1000°C)
(ZrO <sub>2</sub> ) <sub>0.91</sub> (Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.09</sub> (安定化ジルコニア)	O <sup>2-</sup>	1.6 × 10 <sup>-1</sup> (1000°C)
(ZrO <sub>2</sub> ) <sub>0.89</sub> (CaO) <sub>0.11</sub> (安定化ジルコニア)	O <sup>2-</sup>	4.5 × 10 <sup>-2</sup> (1000°C)
フッ化炭素系陽イオン交換膜 (ナフィオン)	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	3.0 × 10 <sup>-2</sup> (50°C)
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> · 29H <sub>2</sub> O (単結晶)	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	6.0 × 10 <sup>-2</sup> (50°C)
SrCe <sub>0.95</sub> Yb <sub>0.05</sub> O <sub>3-α</sub>	H <sup>+</sup>	1.0 × 10 <sup>-2</sup> (1000°C)

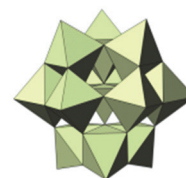
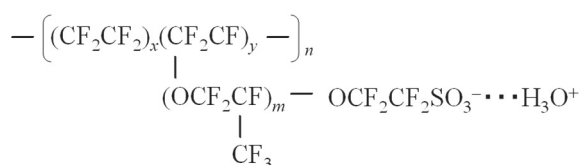


Figure 1-21. ナフィオンと Keggin 型ポリ酸の分子構造

## 1.4. 多孔性イオン結晶の構成ブロック

### 1.4.1. ポリオキシメタレート<sup>[76, 77]</sup>

ポリオキシメタレート(POM, Poly Oxo Metalate)は化学式  $M_xO_y^{n-}$  ( $M = Mo, V, W, Ti, Al, Nb, Ta, \dots$ )で表されるアニオン性金属酸化物クラスターである。無機酸化物であるポリオキシメタレートの多くは水溶液中でオキシ酸の脱水縮合によって合成され、一種類のオキシ酸の縮合により生成したものをイソポリオキシメタレート、複数種類のオキシ酸の縮合により生成したものをヘテロポリオキシメタレートという。<sup>[78]</sup>代表的なポリオキシメタレートの構成元素としては **Mo, V, W** が挙げられ、①可逆的な多電子酸化還元 ②水や極性溶媒に対する高い溶解度 ③分子サイズ、イオン電荷量、構造を分子レベルで制御 ④金属の一部を多くの異種金属で置換可能 などが特徴として挙げられる。またポリオキシメタレートには **Keggin 型、Dawson 型、Anderson 型、Preyssler 型、Lindqvist 型、Silverton 型、Waugh 型**などの典型的な骨格構造がある。

特に本論文で用いられる **Keggin 型**ポリオキシメタレートは液相でも安定に存在するため、精力的に研究されている。**Keggin 型**構造は  $M_3O_{13}$  ユニットが 4 組縮合した構造をもち、この  $M_3O_{13}$  ユニットが  $60^\circ$ 回転した構造も可能であり、その回転状態に応じて  $\alpha$ - $\varepsilon$ まで 5 つの異性体が存在する。特に  $\alpha$ -**Keggin 型**構造は、12 個の  $MO_6$  ユニット全ての構造上の環境が等しいため高い対称性を有する。また **Keggin 型**構造でも 2 種類のポリ元素からなる混合ヘテロポリ酸や、**Keggin 型**構造から  $MO_6$  八面体ユニットが数個外れた欠損型ポリオキシメタレートなどが知られている。この欠損部型ポリオキシメタレートは他の遷移金属イオンと反応することで、欠損部位に他金属が埋め込まれた置換型ポリオキシメタレートを生成し、触媒作用を示すものも多く報告されている。<sup>[79-81]</sup>

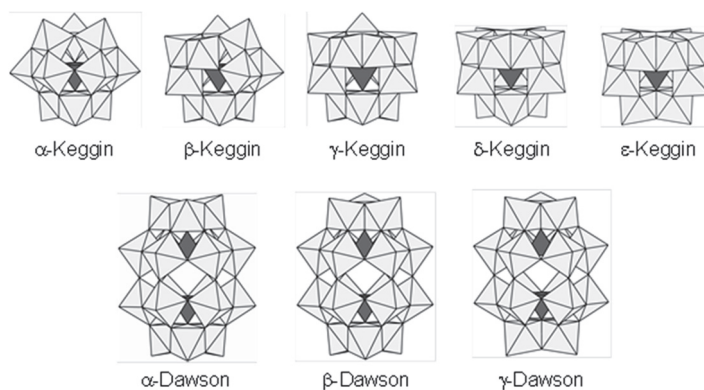


Figure 1-22. ポリ酸の種類と分子構造.

Keggin 型ポリ酸の物性を次に示す。

- ①高分子電解質であり、遊離酸は水によく溶ける。
- ②遊離酸はアルコール、エーテル、ケトン、カルボン酸、エステルによく溶け、エーテルとは錯体を形成。
- ③イオン半径の大きい陽イオン( $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Tl^+$ ,  $Hg^{2+}$ )の塩および  $NH_4^+$ 、アミンの塩はいずれも難溶性。
- ④鮮やかな色調であり、有色化合物が多い。
- ⑤水中で完全解離する強酸であり、多塩基酸。
- ⑥酸化力を有し、Mo や V を含むポリ酸はより酸化力が強い。
- ⑦強塩基によって分解し、最終的にヘテロ原子とポリ原子は単純酸アニオンとなる。
- ⑧加水分解に対する安定性は、ヘテロ原子： $Si > Ge > P > As$ 、ポリ原子： $W > Mo > V$  である。
- ⑨熱安定性： $PW_{12} > SiW_{12} > PMo_{12} > SiMo_{12}$

特に Keggin 型ポリ酸の特徴として、強い酸性による酸触媒作用が挙げられる。酸触媒反応の例として、水和・脱水・エステル化・転位・Prins 反応・Friedel-Crafts 反応などが知られている。これらは酸型の Keggin 型ポリ酸による反応であり、中性塩である  $Na_4SiW_{12}O_{40}$  のようなポリ酸は酸触媒作用をまったく示さない。ポリ酸における酸の役割はプロトンであるが、対塩基としてポリアニオンが共存して初めて酸触媒特性を発揮することが知られている。また、熱耐性も非常に高く、不可逆的分解温度の序列は  $PW_{12} > SiW_{12} > PMo_{12} > SiMo_{12}$  でそれぞれ 610, 540, 490, 375°C となっている。

1.4.2. カルボキシレート架橋金属三核錯体<sup>[82]</sup>

本論文で多く用いているカルボキシレート架橋金属三核錯体は一般式  $[M_3O(OOCR)_6(L)_3]^{n+}$  ( $M = Cr, Fe, Rh$  etc.) で表される錯体である (Figure 1-23)。三角形の金属ユニットの中心に酸素イオンが存在する平面状三核フラグメント  $M_3(\mu_3-O)$  を有し、その金属間を有機酸が架橋した構造をとる。カルボキシレート架橋金属三核錯体は架橋部位の修飾が容易であり、架橋配位子としてギ酸イオンや酢酸イオン、プロピオン酸イオン、安息香酸イオン、そして本論文で用いているトリフルオロ酢酸イオン、アクリル酸イオン、シアノ酢酸イオン等の様々な脂肪族・芳香族カルボン酸に変更可能である。また、金属に直接配位している末端配位子も水、メタノール、ピリジンやその誘導体に交換することが可能であり、その化合物の物性を大きく変えることが可能である。これら金属カルボキシレート化合物は金属酸素間の配位結合が比較的強固で、一定の方向性を持っており、熱安定性にも優れることから MOFs の構成ユニットとしても広く用いられている。<sup>[83]</sup>

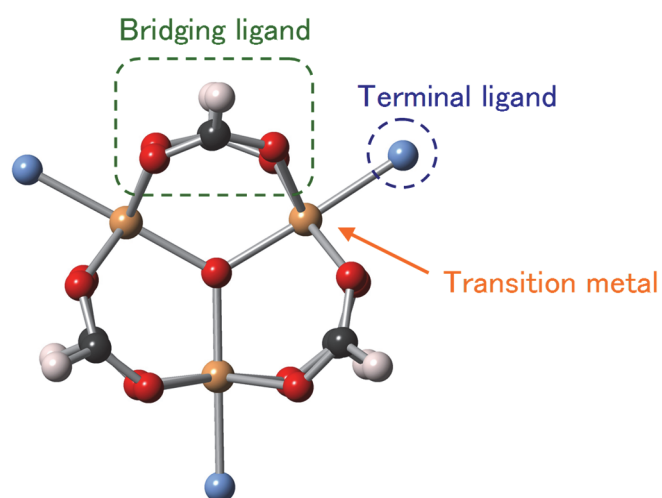


Figure 1-23. カルボキシレート架橋金属三核錯体.

## 1.5. 本論文の構成と概要

本論文では Keggin 型ポリ酸 $[\alpha\text{-PX}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  ( $X = \text{W}, \text{Mo}$ )及びカチオン性錯体を構成ブロックとした多孔性イオン結晶の合成を行い、それぞれの機能評価を行った。ヘテロ元素として P を含む Keggin 型 $[\alpha\text{-PX}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ は  $Td$  対称と対称性が高いことに加えて電荷が  $3-$ と低く、多孔性イオン結晶を構築するために適切なポリ酸である。第二章、第三章、第四章ではカルボキシレート架橋金属錯体の配位子をトリフルオロ酢酸・アクリル酸・シアノ酢酸とした多孔性イオン結晶 **I**, **II**, **III** の合成、第五章ではカチオン性錯体として salphen 錯体を用いた多孔性イオン結晶 **IV** の合成、そして第六章では Keggin 型ポリ酸の構成元素を W から Mo へ変えることで Redox 型多孔性イオン結晶 **V** の合成を行った。

以前、当研究室では塩素を含むカチオン性錯体を用いた多孔性イオン結晶を合成し、エチレン/エタンの吸着選択率が向上することを報告している。この選択率は臭素を含む多孔性イオン結晶よりも高いことから、第二章ではフッ素を含む多孔性イオン結晶 **I** を用いることで無機ガスにおける吸着選択率がどのように変化するかを検討した。結果として、化合物 **I** は  $3.5 \text{ \AA}$  程度の細孔を持つ層状構造を有していることが分かり、その層表面が正に帯電しているであろうことを DFT 計算によって求めた。そのため、二酸化炭素のような両末端が  $\delta-$  に帯電したゲスト分子は化合物 **I** に強く吸着し、メタンに対して高い選択率を示した。この吸着挙動はモンテカルロシミュレーションによって考察を行っている。

また、第三章では二重結合を持つアクリル酸を含むカチオン性錯体を用いることによって多孔性イオン結晶 **II** を合成した。**II** に導入された二重結合は不飽和炭化水素とオレフィン-オレフィン相互作用することを期待し、第二章と同じく無機ガス吸着特性がどのように変化するかを報告したものである。得られた **II** は  $3.3 \text{ \AA}$  程度の三次元細孔を有しており、アセチレンなどを強く吸着する結果となった。しかし、アクリル酸の二重結合はカチオン錯体間のオレフィン-オレフィン相互作用によって構造形成に対して大きな役割を果たしており、細孔表面にはポリ酸の末端酸素が存在していた。この単結晶 X 線構造解析の結果とモンテカルロシミュレーションの結果から、アセチレンはポリ酸の末端酸素と二点で水素結合をすることで強く相互作用していることが分かった。

これら第二章、第三章に加えて第四章では電気陰性度の高い CN 基を導入することによって二酸化炭素のような分極した分子の吸着に有利に働くと考えていたが、結果として CN 基を導入した化合物 **III** は大きな空隙率を持つメソポーラスイオン結晶となった。化合物 **I, II** がマイクロ孔を与えたのに対し、**III** はこれまでのイオン結晶の中でも最大級の空隙率・細孔径を有しており、その細孔内にはゲスト分子として多量の水分子、そして解離プロトンが存在していた。このような結晶構造と細孔内環境は分子設計時に予測されたものでなく偶然得られた結果であり、多孔性イオン結晶ならではの自己集積構造である。第四章では、この空間の大きさとゲスト水が多量に存在することから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、機能評価を行った内容となっている。

第五章ではカチオン性錯体としてカルボキシレート架橋金属錯体の代わりに Al(III)-salphen 錯体を用いることでマクロカチオンに直接的な機能(酸触媒)を持たせ、ポリ酸の持つ反応促進効果を利用することによって不均一系酸触媒(**IV**)としての機能を評価するような内容となっている。第五章の **III** とは異なり、分子設計時に酸触媒としての機能設計を想定しており、カチオン(酸点; 反応開始剤)とアニオン(反応促進剤)によるシナジー効果を実証した。

第二章～第五章は得られた化合物 **I~IV** に関してガス吸着特性・イオン伝導場・不均一系酸触媒としての機能を評価した内容となっている。しかし、これらの機能は多孔性イオン結晶の自己集積構造に大きく依存しており、現状ではこの自己集積構造を綿密に制御することは非常に難しい。そこで、第六章では得られた自己集積構造に対し、Post Synthesis 法と呼ばれる手法を用いることによって機能制御を試みた。Post Synthesis 法は得られた多孔体をより高機能化する手段として非常に有用である。本論文では特に Keggin 型ポリ酸の酸化還元反応を利用した Post Synthesis 法を用いることによって多孔性イオン結晶の機能を制御した。このような酸化還元的 Post Synthesis 法はゼオライト、MOFなどを始めとする多孔体で行う事は難しいと考えられており、多孔性イオン結晶の柔軟性が活かされた例であると考えられる。この Redox 型多孔性イオン結晶(**V**)はホスト骨格の還元に伴い、ゲストカチオンを多孔体に取り込むことで構造を維持したまま細孔内環境を変化させることに成功した内容となっている。また、導入される金属イオンの種類には選択性がみられ、Na<sup>+</sup>などが混在する中 Cs<sup>+</sup>のみを選択的に取り込むことができた。

## 1.6. 参考文献

- [1] 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫, 吸着の科学, 丸善 (1999).
- [2] 小野嘉夫, 八嶋建明, ゼオライトの科学と工学, 講談社 (2007).
- [3] M. G. Clerici, G. Bellussi, U. Romano, *J. Catal.*, **129**, 519 (1991).
- [4] 原伸宜, 高橋浩, ゼオライトー基礎と応用  
講談社サイエンティフィック(1975).
- [5] 有賀克彦, ナノ空間材料ハンドブック, NTS (2016).
- [6] J. W. McBain, A. M. Bakr, *J. Am. Chem Soc.*, **48**, 690 (1926).
- [7] J. H. Thomas, S. P. Sharma, *J. Vac. Sci. Tech.*, **13**, 549 (1976).
- [8] B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. Gajek, T. R. Cannan, E. M. Flanigen,  
*J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 7092 (1984).
- [9] T. M. Nenoff, W. T. A. Harrison, T. E. Gier, J. M. Nicol, G. D. Strucky,  
*Zeolites*, **12**, 770 (1992).
- [10] P. P. E. A. D. Moor, T. P. M. Beelen, B. U. Komanschek, L. W. Beck, P. Wagner, M. E. Davis,  
R. A. van Santen, *Chem., Eur. J.* **5**, 2083 (1998).
- [11] 北川進, 配位空間の化学, シーエムシー (2010).
- [12] W. J. Hunks, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.*, **15**, 3716 (2005).
- [13] M. P. Kappoor, S. Inagaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 1463 (2006).
- [14] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 3216 (2006).
- [15] K. Mori, T. Araki, T. Takasaki, S. Shironita, H. Yamashita, *Photobiol. Sci.*, **8**, 652 (2009).
- [16] S. Shironita, K. Mori, T. Ohmichi, E. Taguchi, H. Mori, H. Yamashita,  
*J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**, 557 (2009).
- [17] Y. Horiuchi, M. Shimada, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, *J. Mater. Chem.*, **19**, 6745 (2009).
- [18] K. Fuku, T. Sakano, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, *J. Mater. Chem.*, **22**, 16243 (2012).
- [19] S. Shironita, T. Takasaki, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, *Catal. Lett.*, **129**, 404 (2009).
- [20] K. Fuku, S. Takakura, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, *Chem. Lett.*, **41**, 614 (2009).
- [21] S. Huang, K. Hara, Y. Okubo, M. Yanagi, H. Nambu, A. Fukuoka, *Appl. Catal. A*, **365**, 268 (2009).
- [22] K. Inumaru, T. Ishihara, Y. Kamiya, T. Okuhara, S. Yamanaka,  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 7625 (2007).
- [23] C. Jiang, K. Hara, A. Fukuoka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 6265 (2013).
- [24] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2334 (2004).
- [25] D. Farrusseng, *Metal-Organic Frameworks: Applications from Catalysis to Gas Storage*, Wiley-VCH, Weinheim (2011).
- [26] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature*, **402**, 276 (1999).

## Chapter 1

- [27] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science*, **309**, 2040 (2005).
- [28] K. Koh, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 4184 (2009).
- [29] H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. Ö. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O’Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi, *Science*, **329**, 424 (2010).
- [30] M. Latroche, S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, P. L. Llewellyn, J.-H. Lee, J.-S. Chang, S. H. Jung, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 8227 (2006).
- [31] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, **300**, 1127 (2003).
- [32] L. Pan, M. B. Sander, X. Huang, J. Li, M. Smith, E. Bittner, B. Bockrath, J. K. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1308 (2004).
- [33] J. An, N. L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 5578 (2010).
- [34] M. Kondo, T. Okubo, A. Asami, S. Noro, T. Yoshitomi, S. Kitagawa, T. Ishii, H. Matsuzaka, K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 140 (1999).
- [35] R. Banerjee, H. Furukawa, D. Britt, C. Knobler, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 3875 (2009).
- [36] D. Li, K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.*, **335**, 50 (2001).
- [37] G. Férey, C. Serre, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1380 (2009).
- [38] S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, *Nature. Chem.*, **1**, 695 (2009).
- [39] H. J. Choi, M. Dincá, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 7848 (2008).
- [40] F. Salles, G. Maurin, C. Serre, P. L. Llewellyn, C. Knöfel, H. J. Choi, Y. Filinchuk, L. Oliviero, A. Vimont, J. R. Long, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 13782 (2010).
- [41] X. N. Cheng, W. Xue, J. B. Lin, X. M. Chen, *Chem. Commun.*, **46**, 246 (2010).
- [42] S. Uchida, M. Hashimoto, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2814 (2002).
- [43] R. Eguchi, S. Uchida, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 1635 (2012).
- [44] S. Takamizawa, T. Akatsuka, T. Ueda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 1689 (2008).
- [45] M. V. Bennett, L. G. Beauvais, M. P. Shores, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 8022 (2001).
- [46] E. Pardo, C. Train, G. Gontard, K. Boubekour, O. Fabelo, H. Liu, B. Dkhil, F. Lloret, K. Nakagawa, H. Tokoro, S. Ohkoshi, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 15328 (2011).
- [47] J. M. Taylor, R. K. Mah, I. L. Moudrakovski, C. I. Ratcliffe, R. Vaidhyanathan, G. K. H. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 14055 (2010).
- [48] C. Dey, T. Kundu, R. Banerjee, *Chem. Commun.*, **48**, 266 (2012).
- [49] A. Lesbani, R. Kawamoto, S. Uchida, N. Mizuno, *Inorg. Chem.*, **47**, 3349 (2008).
- [50] R. Eguchi, S. Uchida, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 1635 (2012).
- [51] R. Kawamoto, S. Uchida, N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 10560 (2005).
- [52] K. Mizuno, T. Mura, S. Uchida, *Cryst. Growth Des.*, **16**, 4968 (2016).



## Chapter 1

- [53] 経済産業省 資源エネルギー庁, エネルギー白書 (2011).
- [54] R. G. Watts, *Global Warming and the Future of the Earth*, Morgan & Claypool Publishers, Denver (2007).
- [55] D. H. Everett, J. C. Powl, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **72**, 619 (1976).
- [56] 環境省, 気候変動に関する政府間パネル(IPCC)第4次評価報告書第3作業部会報告書(気候変動の緩和) (2007).
- [57] D. M. D'Alessandro, B. Smit, J. R. Long, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 6058 (2010).
- [58] D. Aaron, C. Tsouris, *Sep. Sci. Technol.*, **40**, 321 (2005).
- [59] P. Pässler, W. Hefner, K. Buckl, H. Meinass, A. Meiswinkel, H.-J. Wernicke, G. Ebersberg, R. Müller, J. Bässler, H. Behringer, D. Mayer, *Acetylene. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim (2008).
- [60] P. J. Stang, F. Diederich, *Modern Acetylene Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim (1995).
- [61] J. C. W. Chien, *Polyacetylene: Chemistry, Physics and Material Science*, Academic Press, New York (1984).
- [62] Z. Zhang, S. Xiang, B. Chen, *CrystEngComm*, **13**, 5983 (2011).
- [63] R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, Y. Mita, *Nature*, **436**, 238 (2005).
- [64] J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 5516 (2009).
- [65] S. Noro, D. Tanaka, H. Sakamoto, S. Shimomura, S. Kitagawa, S. Takeda, K. Uemura, H. Kita, T. Akutagawa, T. Nakamura, *Chem. Mater.*, **21**, 3346 (2009).
- [66] Y.-S. Bae, R. Q. Snurr, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 11586 (2011).
- [67] D. N. Dybtsev, H. Chun, S. H. Yoon, D. Kim, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 32 (2004).
- [68] S. R. Caskey, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10870 (2008).
- [69] P. D. C. Dietzel, R. E. Johnsen, H. Fjellvåg, S. Bordiga, E. Groppo, S. Chavan, R. Blom, *Chem. Commun.*, 5125 (2008).
- [70] D. Britt, H. Furukawa, B. Wang, T. G. Glover, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **106**, 20637 (2009).
- [71] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 13519 (2002).
- [72] P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, Y. Filinchuk, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 7751 (2006).
- [73] 大西孝治, 触媒—その秘密を探る, 大日本図書 (1987).
- [74] 竹原善一, 電池—その化学と材料, 大日本図書 (1988).
- [75] 高橋武彦, 燃料電池, 共立出版 (1992).
- [76] 日本化学会編, ポリ酸の化学—金属酸化物分子と集合体の構造と機能(季刊化学総説 No.20), 学会出版センター (1993).

## Chapter 1

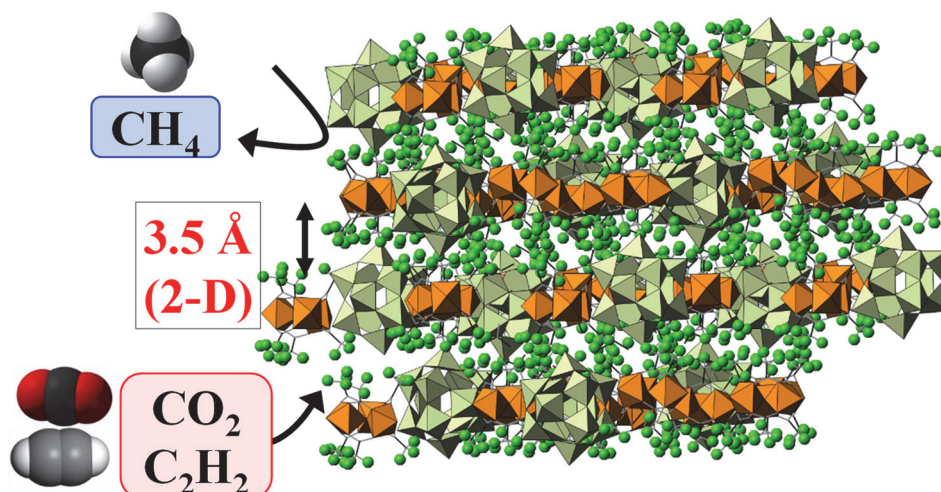
- [77] 触媒設計, 日本化学会, 学会出版センター
- [78] A. Tézé, G. Hervé, *Inorg. Synth.*, **27**, 85 (1990).
- [79] D. Umeyama, S. Horike, M. Inukai, Y. Hijikata, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 11706 (2011).
- [80] J. A. Hurd, R. Vaidhyanathan, V. Thangadurai, C. I. Ratcliffe, I. L. Moudrakovski, G. K. H. Shimizu, *Nature Chem.*, **1**, 705 (2009).
- [81] M. Yoon, K. Suh, H. Kim, Y. Kim, N. Selvapalam, K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 7870 (2011).
- [82] H. Wang, X. Xu, N. M. Johnson, N. K. R. Dandala, H.-F. Ji, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 12538 (2011).
- [83] G. C. Farrington, J. L. Briant, *Mat. Res. Bull.*, **13**, 763 (1978).

## Chapter 2

F を含む多孔性イオン結晶による  
CO<sub>2</sub> と不飽和炭化水素の高選択的吸着

High Selective Sorption and Unique Packing Geometries of  
Unsaturated Hydrocarbons and CO<sub>2</sub> in a Fluorine-substituted  
Organic-Inorganic Ionic Crystals

S. Uchida, R. Kawahara, Y. Ogasawara, N. Mizuno,  
*Dalton. Trans.*, **42**, 16209–16215 (2013).



## 2.1. 序論

第一章で述べた通り、エチレンやアセチレンなどの不飽和炭化水素は石油化学産業において非常に重要な役割を果たしている。<sup>[1,2]</sup>特に、ナフサは熱分解(クラッキング)されることによって多量エチレンを製造する。また、アセチレンは炭化カルシウムと水による反応、メタンの部分的酸化、石炭の熱分解、エチレンのクラッキングにおける副生成物などとして得られる。この際に課題となるのが、エチレンからのアセチレン分離であり、より高純度なものを得るため多量のエネルギーを必要とした精製が行われる。二酸化炭素は環境問題や産業排気ガスなどにおいて軽視できない化合物であり、エチレンやアセチレン同様分離・精製技術が問われている。<sup>[3]</sup>特にごみ処理場から発生するランドフィルガスやバイオメタンの利用において、二酸化炭素と同時に発生するメタンとの高選択的分離能が求められている。

現在まで多くの吸着分離材料が合成されており、MOFの一種である  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  (HKUST-1)<sup>[4]</sup>や  $\text{Fe}_2(\text{dobdc})$  (Fe-MOF-74)<sup>[5]</sup>などはオープンメタルサイトを利用することによって高いアセチレン/メタン分離能を示している。また、MOFに加えてゼオライトなどでは二酸化炭素/メタン分離能を細孔のサイズを調整したり、カウンターカチオン効果などによって高めることに成功している<sup>[6-13]</sup>。これらゲストに対し、エチレン/エタンの吸着分離特性も重要な課題となっているがまだ値は低く<sup>[14-16]</sup>、近年報告されている性能が良いものの中ではCuやAgなどのd<sup>10</sup>元素を含むものがある。<sup>[17]</sup>しかし、これらの元素は吸着後における脱着過程において高い温度・長時間の真空脱気が求められている。

以前、当研究室では塩素を含むイオン性結晶及び臭素を含むイオン性結晶の研究が報告されている。<sup>[18]</sup>これらのイオン性結晶はエタンよりもエチレンを選択的に吸着し、エチレン/エタンの吸着選択率は臭素体よりも塩素体の方が大きいことが分かっている。そこで、本研究ではカチオンとしてさらに電気陰性度の高いフッ素を導入した金属錯体  $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCFF}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 、アニオンとしてポリ酸  $[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ を用いる事で多孔性イオン結晶  $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCFF}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]$ を合成し、ホスト-ゲスト間の静電相互作用に着目した。本研究ではホストに静電相互作用を持たせることにより低級炭化水素分子や二酸化炭素を選択的吸着のターゲットとした。 $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCFF}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]$ の構造や物性はX線構造解析、吸着測定、モンテカルロ(MC)シミュレーション、TG-DTAなどにより解析を行った。

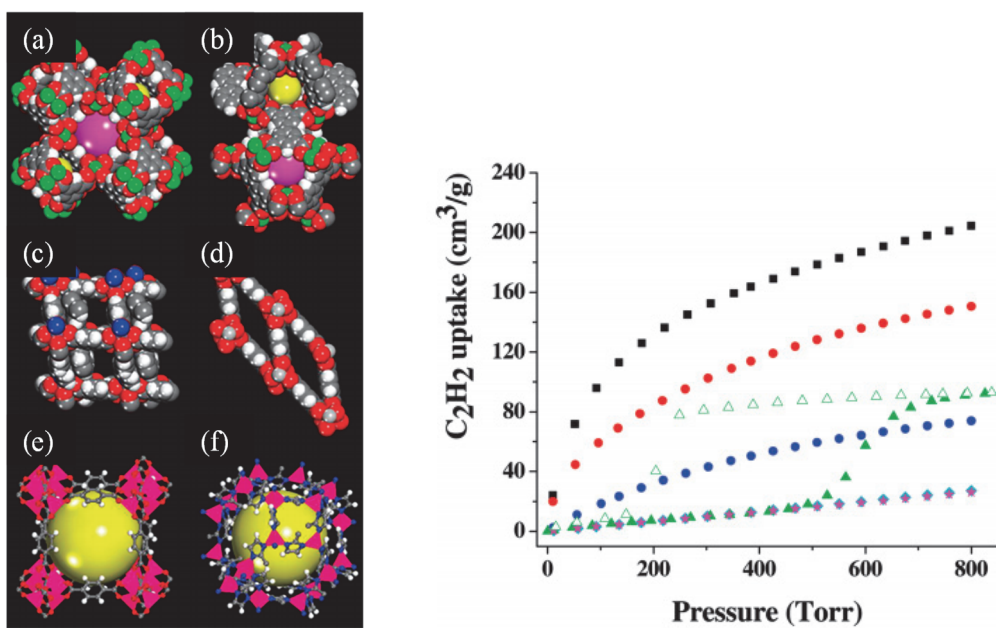


Figure 2-1. MOF の結晶構造とアセチレン吸着.

(a) HKUST-1 (black), (b) MOF-505 (red), (c) MOF-508 (green),  
 (d) MIL-53 (blue), (e) MOF-5 (cyan), (f) ZIF-8 (magenta).

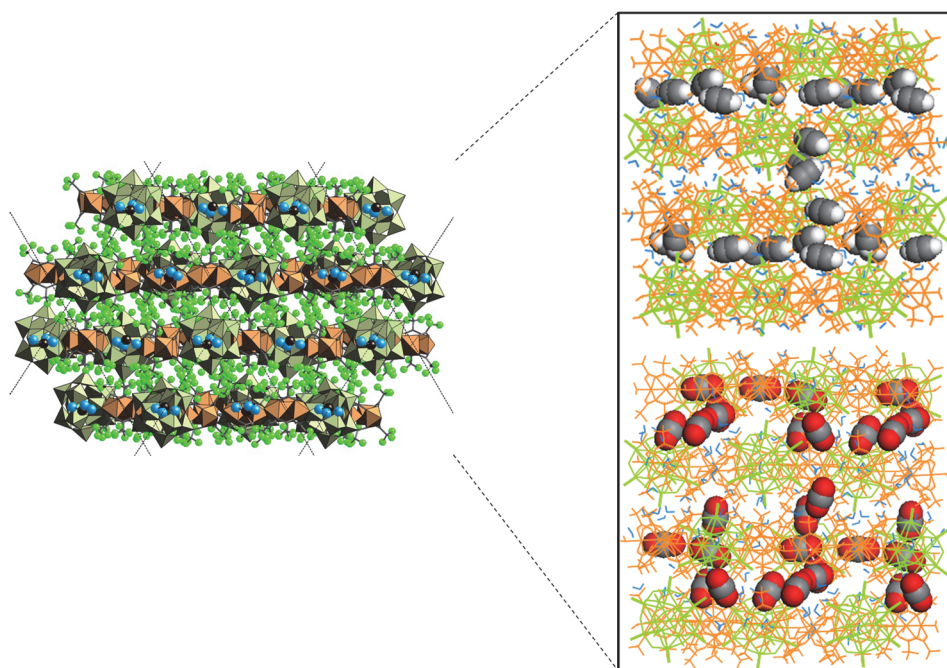


Figure 2-2. 第二章における化合物 I の C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 吸着.

## 2.2. 実験項

### 2.2.1. 試薬

純水(関東化学)、アセトン(関東化学)、クロロホルム(関東化学)、トリフルオロ酢酸(関東化学)、硝酸(関東化学)、 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (関東化学)、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (関東化学)、塩酸(関東化学)、ジエチルエーテル(関東化学)、ヘキサン(関東化学)、ペンタン(関東化学)、ジクロロメタン(関東化学)

### 2.2.2. 合成

#### 2.2.2.1. $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOC}\text{CF}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)$

$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (0.01 mol, 4.0 g)と  $\text{CF}_3\text{COOH}$  (0.035 mmol, 4.0 g)をナスフラスコ中で3時間、363 Kで攪拌することで反応を行った。得られた溶液を放冷し、貧溶媒として  $\text{CHCl}_3$  (300 mL)加えて得た緑色結晶を吸引濾過することで  $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOC}\text{CF}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)$ を収量 1.3 g で得た。

IR(KBr): 1707, 1492, 1204  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 2.2.2.2. $\text{H}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]^{[19]}$

$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.6 mol, 200 g)と  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.18 mmol, 32 g)を沸騰水(300 mL)中で攪拌しながらゆっくり濃塩酸 (160 mL)を加えて縮合反応を行い、水を加えて吸引濾過を行うことで白色粉末を回収した。この粉末をジエチルエーテルに溶かし、塩酸を用いて抽出を行うことで白色粉末  $\text{H}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]$ を収量 54.2 g で得た。

IR(KBr): 1079  $\nu(\text{P-O})$ , 983  $\nu(\text{W=O})$ , 895  $\nu(\text{W-Oc-W})$ , 819  $\nu(\text{W-Oe-W})$   $\text{cm}^{-1}$ .

2.2.2.3.  $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCF}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{CHCl}_3 \cdot 8\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (**Ia**)

$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCF}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)$  (4.5 mmol, 4.35 g) と  $\text{H}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]$  (1.5 mmol, 4.48 g) をアセトン(20 mL)中で 5 分間攪拌し、貧溶媒として水(180 mL)を加えることで緑色粉末を析出させた。得られた粉末をクロロホルム/アセトン中で再結晶を行うことで $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCF}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{CHCl}_3 \cdot 8\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (**Ia**)を得た。しかし、この化合物は大気中でクロロホルムとアセトンが脱離し、水分子を吸着して $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCF}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$  (**Ib**)となり、収量 5.9 g (収率約 70%)で得られた。

IR(KBr): 1707, 1492, 1204, 1079  $\nu(\text{P-O})$ , 983  $\nu(\text{W=O})$ , 895  $\nu(\text{W-Oc-W})$ , 819  $\nu(\text{W-Oe-W})$   $\text{cm}^{-1}$ .

## 2.2.3. 元素分析

化合物 **I** における元素の定量化は ICP-OES (Cr, P, W) 及び C, H, N, 元素分析によって行われた。F の定量化は東京工業大学の穂田・吉沢研究室に委託した。ICP-OES 測定は化合物 **I** 約 10 mg を硝酸 (1 mL) に溶解させた後、純水を用いて 100 mL メスフラスコでメスアップすることで溶液調製を行った。化合物 **I** の各元素の重量%は以下のとおりである。

元素分析値 (%)  $\text{C}_{61}\text{H}_{67}\text{Cl}_3\text{Cr}_9\text{F}_{54}\text{O}_{104}\text{PW}_{12}$  (括弧内計算値): C 7.30 (7.16), H 1.15 (1.13), P 0.49 (0.51), F 16.95 (16.99), Cr 7.86 (7.75), W 36.41 (36.53)

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1. 赤外分光スペクトル

Figure 2-3 は順に金属錯体、ポリ酸及びそれらの複合体のスペクトルである。複合体のスペクトルは金属錯体とポリ酸の吸収帯を共に含んでいる。さらに複合化後は金属錯体のカウンターアニオンであった  $\text{NO}_3^-$  のピーク ( $1384 \text{ cm}^{-1}$ ) 強度が大きく減少していることから、この化合物は金属錯体とポリ酸の混合物ではないといえる。

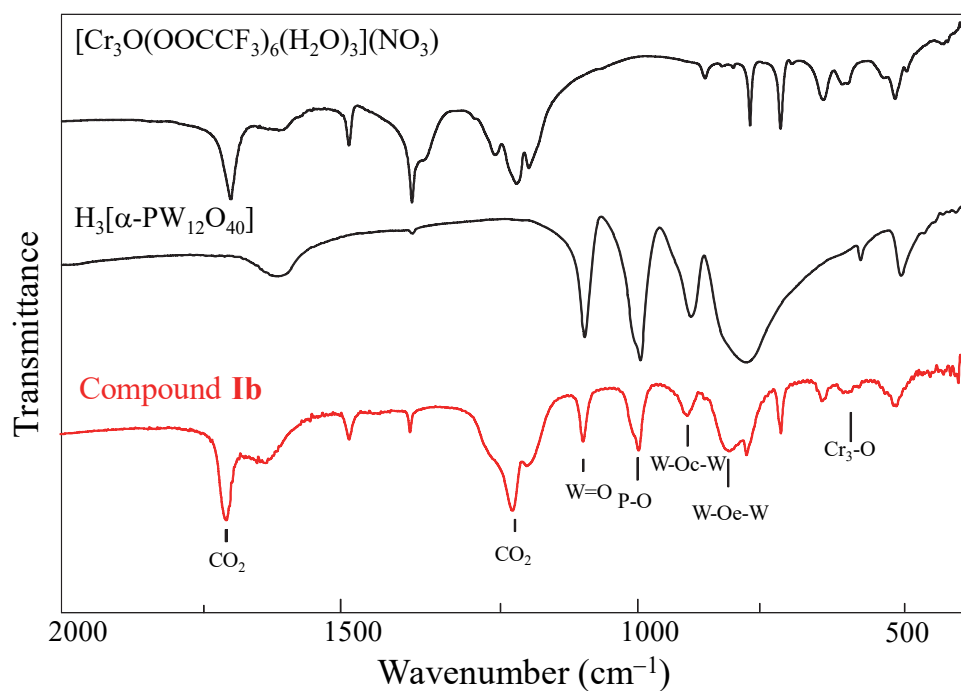


Figure 2-3. 化合物 **Ib** の赤外分光スペクトル.



## 2.3.2. 熱重量分析

Figure 2-4 は熱重量分析の結果である。**Ib** は 33 °C において 3.17% の質量減少が確認された。この値は水分子約 10 mol に値することから、室温真空排気によるホストは  $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCFF}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3][\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  (**Ic**) とした。また、200 °C では 7.70% の質量が観測でき、これはゲスト水が全て脱離することによる  $25\text{H}_2\text{O}$  の重量に相当する。さらなる加熱をすることによって大きな質量減少がみられるが、これはトリフルオロ酢酸の脱離に伴う質量減少と帰属される。

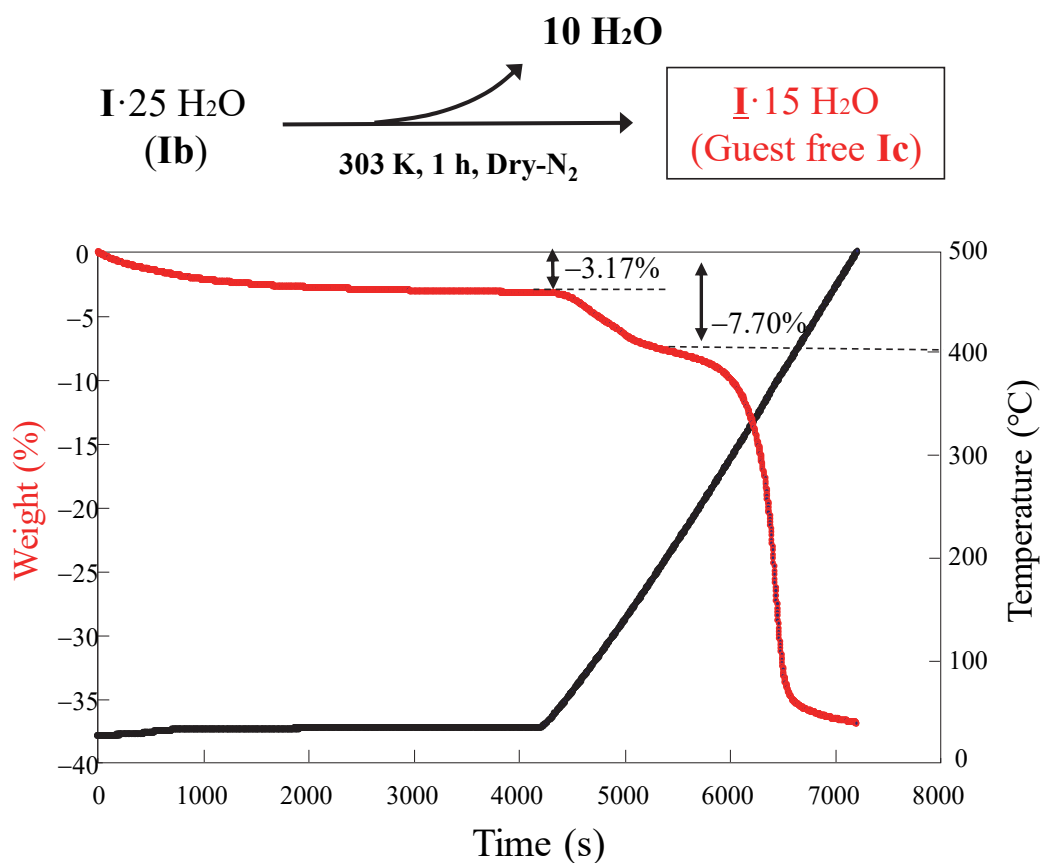


Figure 2-4. **Ib** の熱重量分析結果.

## 2.3.3. 単結晶 X 線構造解析

Figure 2-5 は **Ia** における単結晶 X 線構造解析の結果である(結晶学的データは Table 2-1 に記載)。**Ia** のゲスト分子としてクロロホルムが 1 分子、アセトン 8 分子、水 8 分子が存在していることが確認された。**Ia** は層状構造を形成しており、その層間距離は約 3.5 Å であった。この層表面は金属錯体の配位子であるトリフルオロ酢酸の F 原子が多く存在しており、その F-F 間距離は 2.8–3.2 Å であった。

Table 2-1. **Ia** の結晶学的データ

Parameter	Compound <b>I</b>
Empirical formula	$C_{61}H_{67}Cl_3Cr_9F_{54}O_{104}PW_{12}$
Formula weight	6299
Color, habit	Green, Block
Crystal size, mm	0.3 × 0.2 × 0.2
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2/c$ (#14)
$a$ , Å	23.243(4)
$b$ , Å	34.859(6)
$c$ , Å	22.558(4)
$\alpha$ , deg.	90.0
$\beta$ , deg.	116.8870(10)
$\gamma$ , deg.	90.0
$V$ , Å <sup>3</sup>	16302(5)
$Z$	4
$D_{cal}$	20
$F(000)$	11416.0
$\mu$	9.229
$h$	–25/27
$k$	–39/41
$l$	–27/27
$R_1$	0.1022
$wR_2$	0.3037
GOF	1.026

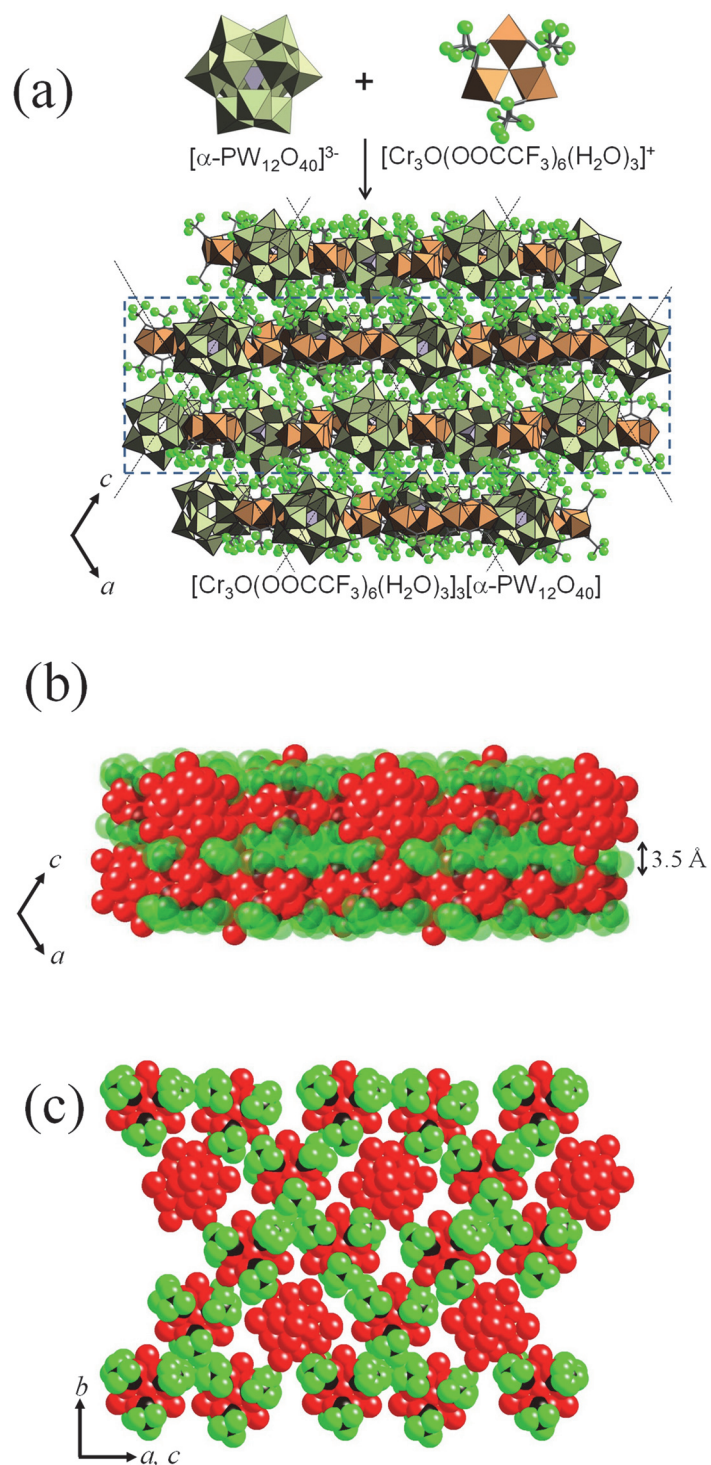


Figure 2-5. (a) **Ia** の結晶構造 (b)  $ac$  平面の Space Filing モデル.  
 (c)  $ba,c$  平面の Space Filing モデル.  
 (図中 ●:炭素, ●:酸素, ●:フッ素).

## 2.3.4. 粉末 X 線回折測定

合成によって得られた **Ib** を XRD-DSC で測定を行うことで構造の安定性について考察を行った。Figure 2-6 は XRD-DSC の結果である。図の上部は  $N_2$  ガスを流すことによってゲストの水分子が 10 個脱離したゲストフリー体の回折パターンであり、下部は単結晶 X 線構造解析により導かれたゲスト分子としてアセトン、クロロホルム、水を含んでいる **Ia** の計算データである。これら実験と計算の回折データがほとんど同じであることから、ゲスト分子が脱離することによる構造変化はほとんど起こっていないということが分かる。このことから、吸着測定前の真空排気によるゲスト脱離によって構造が大きく崩壊しないことを確認した。熱重量分析の結果から、Dry- $N_2$  ガスを流すことによって **Ib** は水 10 分子を脱離し **Ic** へと変化していると考えられる。

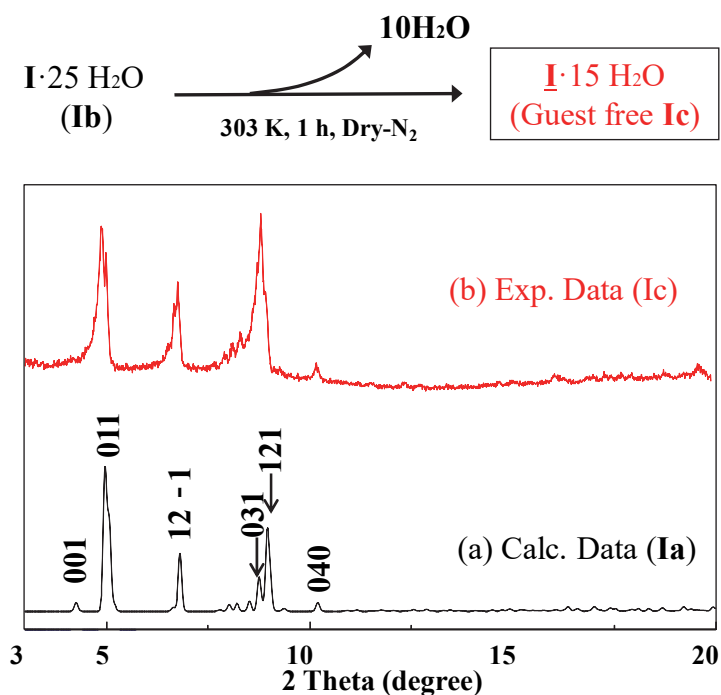


Figure 2-6. PXRD パターン (a) 実験データ (b) 計算データ.

## 2.3.5. 蒸気吸着測定

PXRD より室温における真空排気によって化合物 **I** が安定であることが分かったため、化合物 **I** の蒸気吸着測定を行った。吸着質は層間距離 3.5 Å より小さい水分子(2.6 Å)<sup>[20]</sup>及び、それらよりも大きいとされるクロロホルム、ジクロロメタン、ヘキサン、ペンタンを選択し、Figure 2-7 (a)は 298 K における吸着等温線の結果である。その結果、水分子は 298 K・相対圧 1 付近において 20 分子吸着し、**Ic** が親水的な環境を持つことが分かった。一方でそれ以外の有機蒸気はほとんど吸着しなかった。この結果は細孔の親水性のみならずサイズ選択的な吸着挙動であると考えられる。また、相対圧 0.4 付近で水 10 分子に達していることから、大気中における水分子の吸着量約 12 mol/mol と一致していることが分かる。

また、水吸着測定について 5 K ごとに 283 K から 298 K まで温度可変測定を行った結果が Figure 2-7 (b)である。一般に物理吸着は低温において吸着質のエンタルピーが減少するため、吸着量が増加することが知られている。実際、298 K の測定結果が 20 mol の水分子を吸着するまでに 2.0 kPa の圧力を必要とするのに対し、283 K では 1.0 kPa で 20 mol/mol の吸着量に達している。これら 4 つの温度における吸着等温線の結果から、Clausius-Clapeyron の式を用いて吸着量に対し、水吸着熱を算出することができる。<sup>[21]</sup>

$$\frac{\partial \ln P}{\partial \frac{1}{T}} = -\frac{\Delta H_{abs}}{R} \quad (2-1)$$

Figure 2-7 (c)は水吸着熱の結果であり、**Ic** の水吸着に伴う吸着熱は約 25–35 kJ/mol という結果になった。Table 2-2 は他の多孔性物質の水吸着に伴う吸着熱である。これら多孔性物質の値及び水の凝縮熱 44 kJ/mol よりも **Ic** の水吸着熱は小さいことから、**Ic** と水分子の間には強い相互作用は働いていないと考えられる。

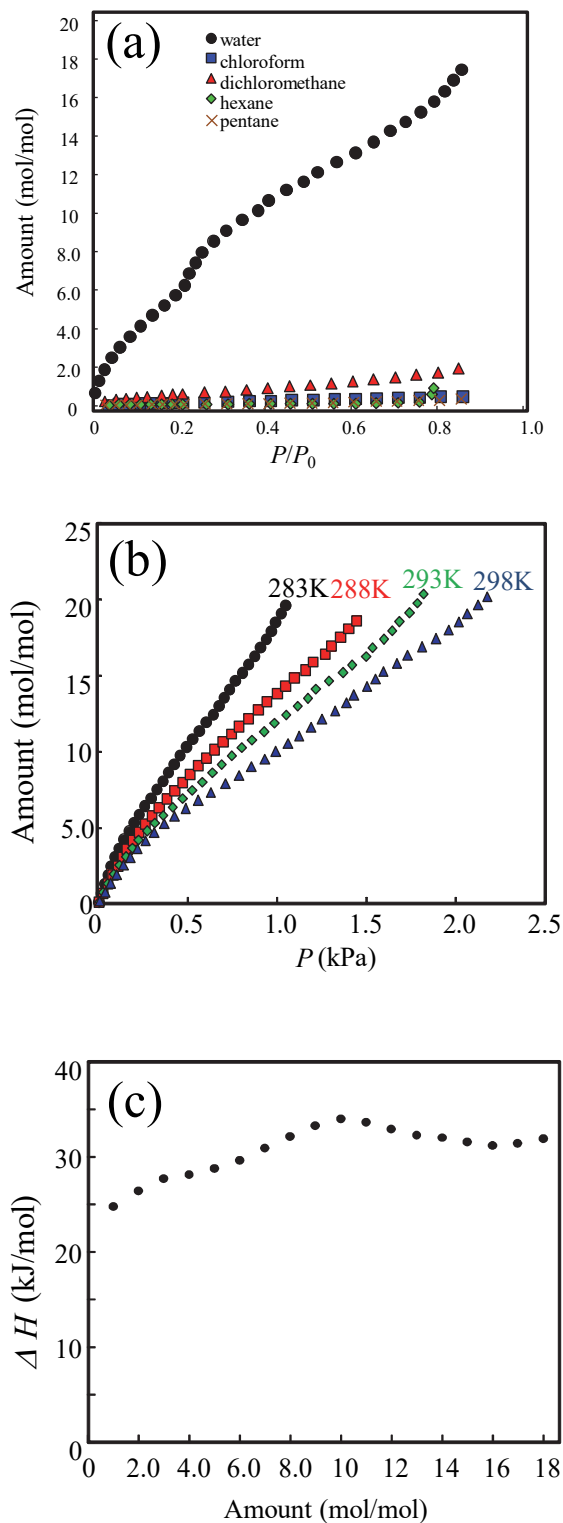


Figure 2-7. (a) 蒸気吸着 (298 K) (b) 温度可変水吸着.  
(c) 水吸着熱の吸着量依存性.

Table 2-2. 様々な多孔体における水の吸着熱

Material	Enthalpy (kJ/mol)	Ref.
<b>Ic</b>	25–34	This work
H-ZSM-5 zeolite	61 ± 3 <sup>a</sup>	22
H-mordenite zeolite	75 ± 3 <sup>a</sup>	22
Na-X zeolite	75 <sup>b</sup>	23
K-X zeolite	70 <sup>b</sup>	23
Cs-X zeolite	63 <sup>b</sup>	23
Ba-X zeolite	70–95 <sup>c</sup>	24
Silicate	20–65	25
Aluminophosphate (AlPO <sub>4</sub> -5)	40–50	26
TiO <sub>2</sub> (anatase)	55–69	27
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44 <sup>d</sup>	28
Sodium montmorillonite	44–56	29
Activated carbon	20–45	30
[Co <sub>3</sub> (ndc)(HCO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (OH)(H <sub>2</sub> O)] <sup>e</sup>	45 <sup>f</sup>	31
Fe <sub>3</sub> O(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> F(BTC) <sub>2</sub> (MIL-100) <sup>g</sup>	49 <sup>a</sup>	32
Cr <sub>3</sub> O(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> F(BTC) <sub>3</sub> (MIL-101) <sup>g</sup>	45 <sup>a</sup>	32
Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> (HKUST-1) <sup>g</sup>	39–52	33
Barium tetraethyl-1,3,6,8-pyrenetetrphosphonate	45	34

<sup>a</sup>average values calculated from adsorption branches, <sup>b</sup>amounts of water adsorption is 2 molecules per cavity, <sup>c</sup>amounts of water adsorption is 0-0.15 g/g, <sup>d</sup>amounts of water adsorption is > 10 molecules per nm<sup>2</sup>, <sup>e</sup>H<sub>2</sub>ndc = 5-(4-pyridyl)-isophthalic acid, <sup>f</sup>fractional filling of water is 1/e, <sup>g</sup>BTC = benzenetricarboxylate.

## 2.3.6. 無機ガス吸着測定

Figure 2-8 は **Ic** における二酸化炭素 (分子径 : 3.3 Å)、アセチレン (3.3 Å)、エチレン (4.2 Å)、エタン (4.4 Å)、メタン (3.8 Å) 吸着測定の結果である。測定はいずれも 3 時間の真空排気による前処理を行った後、198 K において行った。吸着量は多い方から二酸化炭素 > アセチレン > エチレン > エタン > メタンとなった。これらの吸着選択率は 100 kPa 付近においてアセチレン/メタン=13、二酸化炭素/メタン=15、エチレン/エタン=4.9 となった。Table 2-3,4,5 はこれらの値を他の多孔性物質と比較した結果であり、**Ic** の吸着選択率は SBA-15, Zeolite 5A, Zeolite 13X などの一般的な多孔体と比較しても高いことが分かる。また各々の吸着質に対し、このような結果になったことは主に次の二つの理由から考察できる。まず 1 つ目にゲストのサイズ選択性が主に働いたことである。**Ic** の層間距離は前述したとおり約 3.5 Å であることから、この層間距離も小さい二酸化炭素及びアセチレンは吸着し、それよりも大きな分子径を持つその他炭化水素分子は吸着しづらいことが分かる。2 つ目は細孔内に静電相互作用が働いたことである。サイズ選択的に取り込まれたゲスト分子は一部静電相互作用を伴い、高い吸着量を示した。特に CO<sub>2</sub> は末端酸素が負に帯電している上、四重極子モーメントをもつため高い吸着量を示したと考えられる。

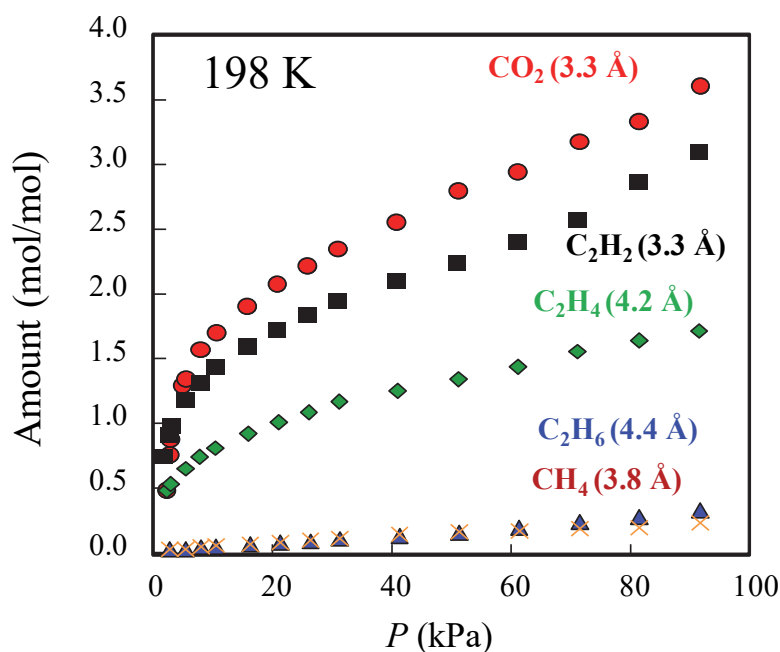


Figure 2-8. 198 K におけるガス吸着測定.



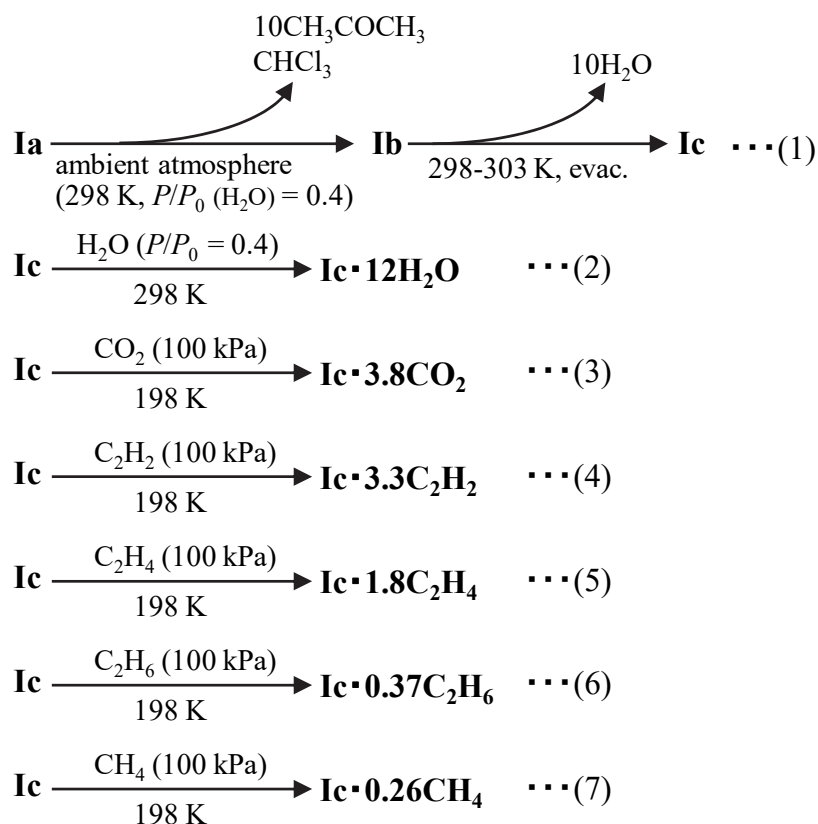
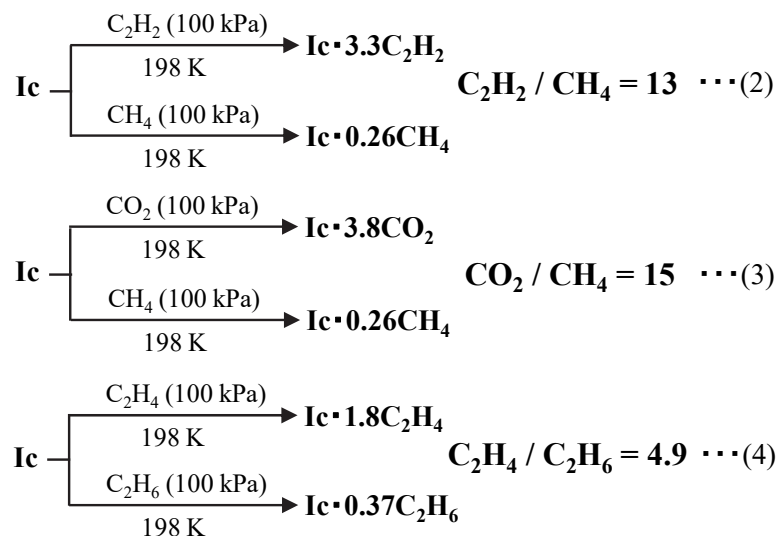
Scheme 2-1. **Ic** に対する無機ガスの吸着量Scheme 2-2. **Ic** に対する無機ガスの吸着選択性

Table 2-3. 様々な多孔体におけるアセチレン/メタンの吸着選択性

Material	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Sorption ratio (mol/mol)	Condition	Ref.
<b>Ic</b>	3.3 <sup>a</sup>	0.25 <sup>a</sup>	13	198 K, 100 kPa	This work
SBA-15	1.5 <sup>b</sup>	0.2 <sup>b</sup>	7.5	303 K, 100 kPa	35
Sodium montmorillonite	0.19 <sup>b</sup>	0.085 <sup>b</sup>	2.2	298 K, 100 kPa	36
Acid montmorillonite	0.22 <sup>b</sup>	0.086 <sup>b</sup>	2.6	298 K, 100 kPa	36
Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> (HKUST-1) <sup>c</sup>	200	13	15	295 K, 100 kPa	37,38
M(OH)(BDC) (M = Cr <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup> ) <sup>d</sup> (MIL-53)	72	11	6.5	295 K, 100 kPa <sup>e</sup>	37,39
Fe <sub>2</sub> (dobdc) (Fe-MOF-74) <sup>f</sup>	2.1 <sup>a</sup>	0.2 <sup>a</sup>	11	318 K, 100 kPa	40
Cu(BDC-OH)(4,4'-bpy) <sup>d,g</sup>	34	5.0	6.8	296 K, 100 kPa	41
Zn <sub>4</sub> L(DMA) <sub>4</sub> <sup>h</sup>	97 <sup>i</sup>	9.2 <sup>i</sup>	6.5	296 K, 100 kPa	42
[Cu <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sup>h</sup>	160	30	5.3	296 K, 100 kPa	43
Cu <sub>6</sub> (PDC) <sub>6</sub> <sup>j</sup>	90	18	5.0	296 K, 100 kPa	44
Zn <sub>2</sub> (BBA) <sub>2</sub> (CuPyen) <sup>k</sup>	21	2.9	7.2	295 K, 100 kPa	45

<sup>a</sup>amount of sorption is mol/mol, <sup>b</sup>amount of sorption is mmol/g, <sup>c</sup>BTC = benzenetricarboxylate, <sup>d</sup>BDC = benzenedicarboxylate, <sup>e</sup>data for methane is measured at 304 K, <sup>f</sup>dobdc = 2,5-dioxido-1,4-benzenedicarboxylate, <sup>g</sup>4,4'-bpy = 4,4'-bipyridine, <sup>h</sup>H<sub>2</sub>L = 1,2,4,5-tetra(5-isophthalic acid)benzene, DMA = *N,N'*-dimethylacetamide, <sup>i</sup>amount of sorption is mg/g, <sup>j</sup>PDC = 3,5-pyridine-dicarboxylate, <sup>k</sup>BBA = biphenyl-4,4'-dicarboxylate.

Table 2-4. 様々な多孔体における二酸化炭素／メタンの吸着選択性

Material	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Sorption		Ref.
			Ratio (mol/mol)	Condition	
<b>Ic</b>	3.8 <sup>a</sup>	0.25 <sup>a</sup>	15	198 K, 100 kPa	This work
Zeolite 5A	21 <sup>b</sup>	1.3 <sup>b</sup>	5.9	298 K, 100 kPa	46
Zeolite 13X	4.0 <sup>c</sup>	0.9 <sup>c</sup>	4.4	295 K, 100 kPa	47
SBA-15	8.8 <sup>c</sup>	2.4 <sup>c</sup>	3.7	298 K, 4 MPa	48
Activated carbon	10 <sup>c</sup>	5.0 <sup>c</sup>	2.0	298 K, 1 MPa	49
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0 <sup>c</sup>	0.7 <sup>c</sup>	1.4	295 K, 100 kPa	47
Sodium montmorillonite	0.17 <sub>b</sub>	0.085 <sup>b</sup>	2.0	298 K, 100 kPa	50
Acid montmorillonite	0.21 <sub>b</sub>	0.086 <sup>b</sup>	2.4	298 K, 100 kPa	50
MOF-5	3.5 <sup>b</sup>	0.2 <sup>b</sup>	6.4	298 K, 100 kPa	46
M(OH)(BDC) (M = Cr <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup> ) <sup>d</sup> (MIL-53)	8.0 <sup>c</sup>	3.0 <sup>c</sup>	2.7	304 K, 10 MPa	51
Al(OH)(BDC-NH <sub>2</sub> ) <sup>d</sup> (NH <sub>2</sub> -MIL-53)	1.0 <sup>c</sup>	negligi ble	> 10	283 K, 100 kPa	52
Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> (HKUST-1) <sup>e</sup>	284	98	2.9	298 K, 1.5 MPa	53
Zn(nbIm)(nIm) (ZIF-78) <sup>f</sup>	50	13	3.8	298 K, 100 kPa	54
Zn <sub>2</sub> (BBA) <sub>2</sub> (CuPyen) <sup>g</sup>	10	2.9	3.4	295 K, 100 kPa	55
Mn(HCOO) <sub>2</sub>	100	10	10	195 K, 100 kPa	56

Table 2-4. 様々な多孔体における二酸化炭素／メタンの吸着選択性

Material	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Sorption		Ref.
			Ratio (mol/mol)	Condition	
[Zn <sub>7</sub> O <sub>2</sub> (BDC-NO <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> (DMF)] <sup>e,h</sup>	8.8	4.4	2	195 K, 100 kPa	57
[Zn <sub>2</sub> (sdb) <sub>2</sub> (bpy) <sub>2</sub> ] <sup>i</sup>	28	negligible	> 10	195 K, 100 kPa	58
[Zn <sub>2</sub> (sdb) <sub>2</sub> (dabco) <sub>2</sub> ] <sup>i,j</sup>	65	35	1.9	195 K, 100 kPa	58
(Me <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> )In(NH <sub>2</sub> BDC) <sub>2</sub> <sup>d</sup>	170	negligible	> 10	298 K, 3 MPa	59
Cu(BDC-OH)(4,4'-bpy) <sup>d,i</sup>	30	5.0	6.0	296 K, 100 kPa	60
Cu <sub>6</sub> (PDC) <sub>6</sub> <sup>k</sup>	65	18	3.6	296 K, 100 kPa	61
[Cu(dpa) <sub>2</sub> (SiF <sub>6</sub> )] <sup>l</sup>	238 <sup>m</sup>	7.5 <sup>m</sup>	12	298 K, 100 kPa	62
[Zr <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (BDC) <sub>6</sub> ] (UiO-66) <sup>d</sup>	5.6 <sup>c</sup>	3.2 <sup>c</sup>	1.8	306 K, 2.5 MPa	63
UiO-66-COOH	6.4 <sup>c</sup>	2.7 <sup>c</sup>	2.0	306 K, 2.5 MPa	63
[Y <sub>2</sub> (TPBTM)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>n</sup>	130	30	4.3	273 K, 100 kPa	64

<sup>a</sup>amount of sorption is mol/mol, <sup>b</sup>amount of sorption is wt%, <sup>c</sup>amount of sorption is mmol/g, <sup>d</sup>BDC = benzenedicarboxylate, <sup>e</sup>BTC = benzenetricarboxylate, <sup>f</sup>nIm= 2-nitroimidazolate, <sup>g</sup>nbIm= 5-nitrobenzimidazole, <sup>h</sup>BBA = biphenyl-4,4'-dicarboxylate, <sup>i</sup>DMF = N,N-dimethylformamide, <sup>j</sup>sdb = 4,4'-sulfonyldibenzoate, <sup>k</sup>bpy = 4,4'-bipyridine, <sup>l</sup>dabco = 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane, <sup>m</sup>PDC = 3,5-pyridine-dicarboxylate, <sup>n</sup>dpa = 4,4'-dipyridylacetylene, <sup>o</sup>amount of sorption is mg/g, <sup>p</sup>TPBTM = *N,N',N''*-tris(isophthalyl)-1,3,5-benzenetricarboxamide.

Table 2-5. 様々な多孔体におけるエチレン/エタンの吸着選択性

Material	ethylene	ethane	Sorption		Ref.
			Ratio	Condition	
			(mol/mol)		
<b>Ic</b>	1.8 <sup>a</sup>	0.36 <sup>a</sup>	4.9	198 K, 100 kPa	This work
[Cr <sub>3</sub> O(OOCCH <sub>2</sub> Cl) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> -[ $\alpha$ -SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]	0.57	0.16	3.6	298 K, 100 kPa	65
[Cr <sub>3</sub> O(OOCCH <sub>2</sub> Br) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> -[ $\alpha$ -SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]	0.19	0.068	2.8	298 K, 100 kPa	65
Zeolite 5A	8 <sup>b</sup>	8 <sup>b</sup>	1.0	298 K, 100 torr	66
Zeolite 13X	3.0 <sup>c</sup>	2.0 <sup>c</sup>	1.5	295 K, 100 kPa	67
SBA-15	0.8 <sup>c</sup>	0.5 <sup>c</sup>	1.6	303 K, 100 kPa	68
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7 <sup>c</sup>	0.2 <sup>c</sup>	3.5	295 K, 100 kPa	67
[Zn <sub>2</sub> (sdb) <sub>2</sub> (bpy) <sub>2</sub> ] <sup>d</sup>	12	6	2	195 K, 100 kPa	69
[Zn <sub>2</sub> (sdb) <sub>2</sub> (dabco) <sub>2</sub> ] <sup>d,e</sup>	35	30	1.2	195 K, 100 kPa	69
Zn <sub>4</sub> L(DMA) <sub>4</sub> <sup>f</sup>	76 <sup>g</sup>	83 <sup>g</sup>	1.0	296 K, 100 kPa	70
[Cu <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> L)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sup>f</sup>	95	95	1.0	296 K, 100 kPa	71
Fe <sub>2</sub> (dobdc) (Fe-MOF-74) <sup>h</sup>	1.8 <sup>a</sup>	1.5 <sup>a</sup>	1.2	318 K, 100 kPa	72
Zn(PhIM) <sub>2</sub> (ZIF-7) <sup>i</sup>	negligible	1.7 <sup>c</sup>	> 0.1	298 K, 20 kPa	73
Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> (HKUST-1) <sup>j</sup>	5.5 <sup>c</sup>	4.7 <sup>c</sup>	1.2	295 K, 100 kPa	74

<sup>a</sup>amount of sorption is mol/mol, <sup>b</sup>amount of sorption is wt%, <sup>c</sup>amount of sorption is mmol/g <sup>d</sup>sdb = 4,4'-sulfonyldibenzoate, bpy = 4,4'-bipyridine, <sup>e</sup>dabco = 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane, <sup>f</sup>H<sub>8</sub>L = 1,2,4,5-tetra(5-isophthalic acid)benzene, DMA = *N,N*'-dimethylacetamide, <sup>g</sup>amount of sorption is wt%, <sup>h</sup>dobdc = 2,5-dioxido-1,4-benzenedicarboxylate, <sup>i</sup>PhIM = phenylimidazole, <sup>j</sup>BTC = benzenetricarboxylate.

また、水吸着と同様にエチレン吸着においても温度可変測定を行い、吸着熱を算出した(Figure 2-9, Table 2-6)。その結果、エチレン吸着熱は 21.5 kJ/mol となり X 型ゼオライトや $\gamma$ -アルミナ、メソポーラスシリカ、MOF などと比べて低い値であった。この結果から、化合物 **I** はエチレンに対して強い相互作用を持たないことが分かる。

近年、当グループでは金属錯体に塩素を含んだ $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{Cl})_6(\text{H}_2\text{O})_3]_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ 、Br を含んだ $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{Br})_6(\text{H}_2\text{O})_3]_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ 、プロピル基を含んだ $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ などを合成し、ガス吸着特性について報告している。<sup>[18]</sup>その結果は Table 2-5 にも記載しており、エチレン/エタンの選択性はそれぞれ 3.6, 2.8, 1.8 であり今回合成した **Ic** より低い値となっている。しかし先行研究ではメチル基を Cl, Br へ置換することにより負電荷が増加し(CH<sub>3</sub>: 2.3 < Br: 2.8 < Cl: 3.0)、<sup>13</sup>C-MAS NMR や後述するモンテカルロ(MC)シミュレーションの結果から、ホスト骨格と C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> の $\pi$ 電子の相互作用がより強くなっていることを示している。よって、Fに置換することで先行研究よりも強い相互作用が働いていると考えられる。

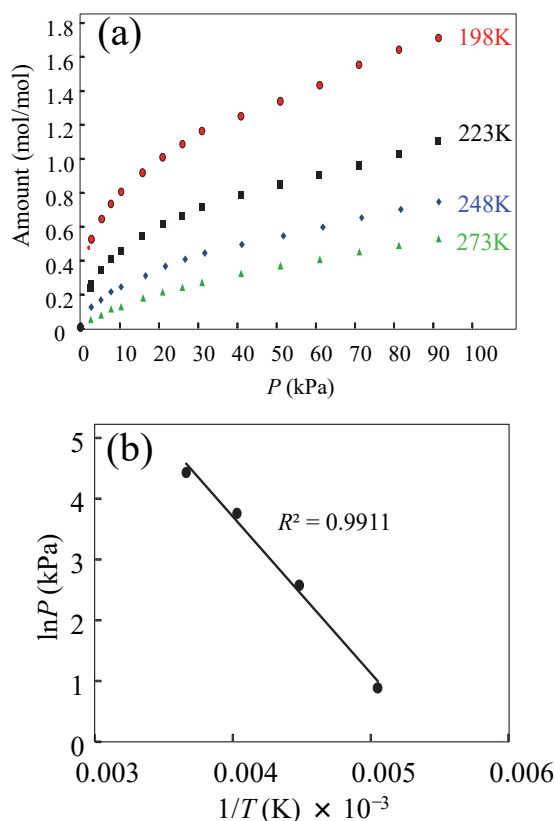


Figure 2-9. (a) 温度可変エチレン吸着

(b) エチレン吸着における Clausius-Clapeyron プロット.

Table 2-6. 様々な多孔体におけるエチレンの吸着熱

Material	Enthalpy (kJ/mol)	Ref.
<b>Ic</b>	21.5	This work
Zn <sub>2</sub> (PBA) <sub>2</sub> (BDC)·(DMF) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (UTSA-36) <sup>a,b</sup>	32.7	56
Zn <sub>3</sub> (BDC) <sub>3</sub> [Cu(Salpycy)] <sup>b</sup>	32.7	57
Zn <sub>3</sub> (CDC) <sub>3</sub> [Cu(Salpycy)] <sup>c</sup>	27.3	57
Active Carbon	35–55	58
Ag-X zeolite	75.7	59
Cd-X zeolite	62.3	59
Na-X zeolite	36.0	59
Ba-X zeolite	34.7	59
Ca-X zeolite	38.1	59
MSC-5A	35.3	60
Active Carbon Nuxit Al	29.7	60

<sup>a</sup>PBA = 4-(4-pyridyl) benzoic acid, <sup>b</sup>BDC = 1,4-benzenedicarboxylic acid,

<sup>c</sup>CDC = 1,4-cyclohexanedicarboxylate

## 2.3.7. 高圧ガス吸脱着測定

極低温吸着と同様、物理吸着は圧力依存性をもつため、高圧ガス吸脱着測定を行った(Figure 2-10)。測定は 298 K 下、20 気圧付近まで行った。**Ic** の吸着量は二酸化炭素 > エチレン > エタン > メタンの順に大きく、二酸化炭素は 20 気圧付近で約 4.0 mol/mol 近い値を示した。次に脱着測定の結果について述べる。脱着測定では、二酸化炭素のみが吸着とほとんど一致しないという結果になり、ヒステリシスが観測された。このことから二酸化炭素と他の低級炭化水素は吸着状態が異なることが分かる。この結果はエチレン吸着熱の結果と一致しており、二酸化炭素がホスト骨格 **Ic** に対して強い吸着挙動を示し、他の炭化水素ガスは相互作用を強く持たないことが分かる。

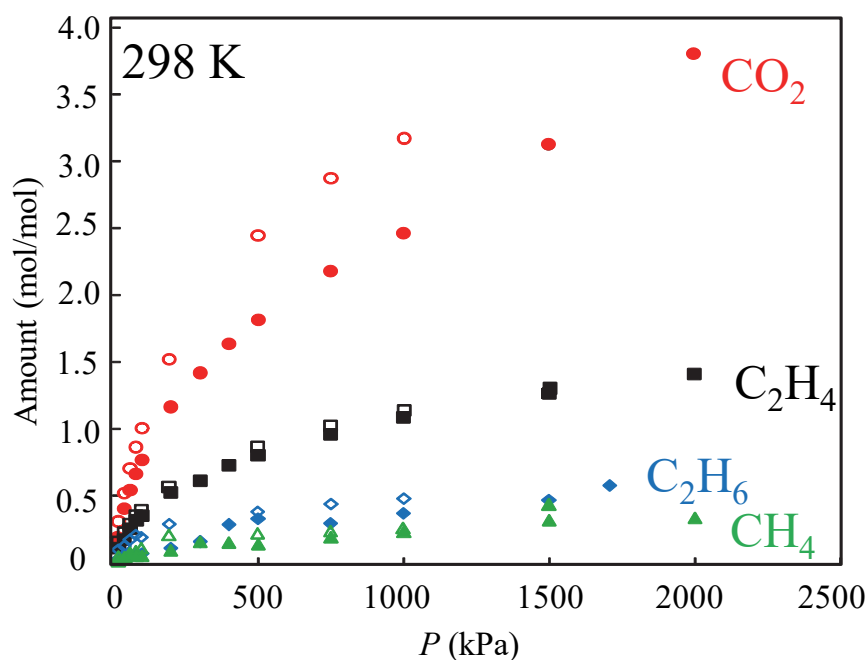


Figure 2-10. 298 K における高圧ガス吸脱着測定.



## 2.3.8. モンテカルロシミュレーション

次に前述したガス吸着測定の結果とモンテカルロ(MC)シミュレーションの結果から、不飽和炭化水素と二酸化炭素の吸着状態の違いについて考察を行う。Figure 2-11 及び Figure 2-12 は MC シミュレーションの結果であり、図中に存在するのはポリ酸 (緑)、金属錯体 (茶)、水分子 (青) 及びゲスト分子である。このシミュレーションではホストに対するゲストの配向性について着目する。すると、アセチレンとエチレンはホストの層状構造に対し、ほぼ平行に吸着しているのに対し、二酸化炭素はホストの層表面に対しほぼ垂直していることが分かる。これら不飽和炭化水素と二酸化炭素の配向性の違いはゲスト分子の電子状態の違いから考察することができる。Figure 2-13 (a), (b) はアセチレンと二酸化炭素の分極を表した図である。炭素原子は水素原子よりも電気陰性度が大きいいため、アセチレンやエチレンなどの不飽和炭化水素分子の末端は正に帯電しているのに対し、二酸化炭素は両末端が酸素であるため負に帯電している。この両末端の帯電の違いから分子の配向性が決定していると考えられる。また、トリフルオロ酢酸における HOMO は電子がカルボキシル基に大きく存在しており、 $-\text{CF}_3$  基は正に帯電していると考えられる(Figure 2-13 (f))。そのため、 $-\text{CF}_3$  に覆われたホストの層表面は金属錯体に覆われていることになり層表面は正に帯電し、両末端が負に帯電している二酸化炭素のみがほぼ垂直な配向をとることとなる。つまり、ホストと二酸化炭素は不飽和炭化水素に比べて強く相互作用していることになり、この結果は高圧ガス吸脱着測定の結果からも分かる。高圧ガス吸脱着測定では、二酸化炭素のみにおいてヒステリシスが観測され、その他炭化水素分子にヒステリシスは存在しない。これは二酸化炭素のみが他のゲストに比べて強くホストと相互作用しているため、ホスト骨格から脱離しづらいためであると考えられる。

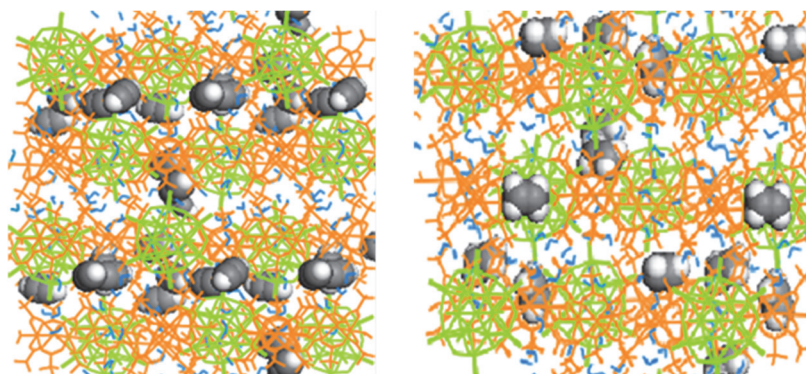


Figure 2-11. (a) アセチレン (b) エチレン の MC シミュレーション.  
(図中 緑 : ポリ酸、茶色 : Cr 錯体).

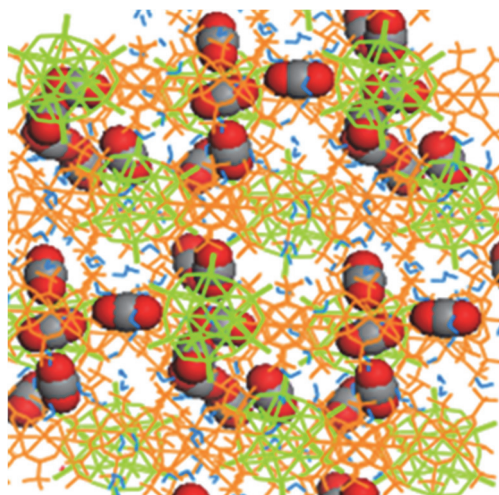


Figure 2-12. 二酸化炭素のMCシミュレーション.  
(図中 緑：ポリ酸、茶色：Cr錯体).

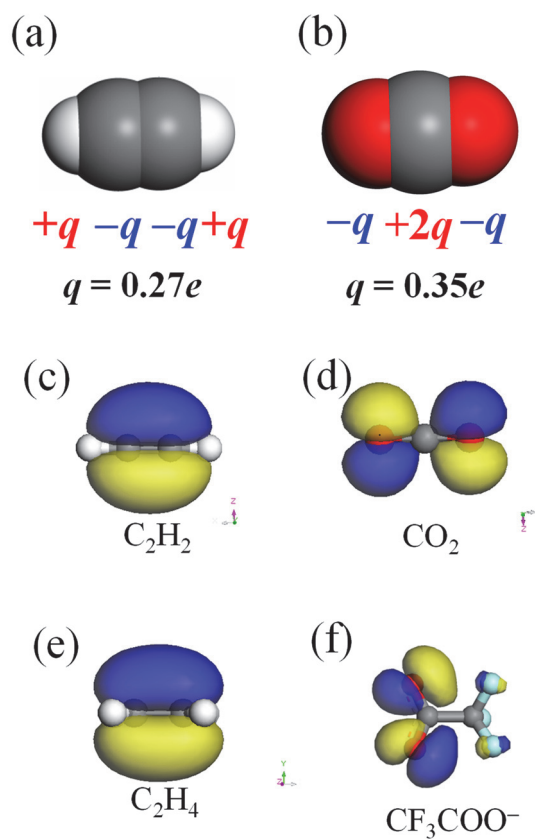


Figure 2-13. (a) アセチレンの分極 (b) 二酸化炭素の分極.  
(c)  $C_2H_2$  の HOMO (d)  $C_2H_2$  の HOMO.  
(e)  $C_2H_4$  の HOMO (f)  $CF_3COO^-$  の HOMO.

## 2.4. 結論

第二章では電気陰性度の高い F 原子を導入した多孔性イオン結晶  $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCF}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3][\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{CHCl}_3 \cdot 8\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (**Ia**)の合成を行い、吸着機能の評価を行った。**Ia** は大気中で全てのクロロホルムとアセトンが脱離した後に水分子を取り込み、水分子を 25 分子含む多孔体  $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCF}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3][\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$  (**Ib**)として得られた。また、この多孔体は水分子脱離後も安定に構造を保っており、そのゲストフリー構造(**Ic**)は層表面が F 原子で覆われた層状構造を形成している。また温度可変による水吸着測定から水の吸着熱を算出した結果、21.5 kJ/mol という結果になり、他の多孔性物質よりも弱い相互作用で吸着していることが分かった。**Ic** におけるガス吸着測定の結果はアセチレン、二酸化炭素などを多く吸着し、メタンやエタンはほとんど吸着しない結果になった。これらの結果から求められるゲスト選択性は 100 kPa 付近においてアセチレン/メタン=13、二酸化炭素/メタン=15、エチレン/エタン=4.9 となった。この **Ic** の吸着挙動は二つの働きがかかっており、一つ目がホストの層間距離 3.5 Å のサイズによる分子サイズ選択性、そして二つ目が層内でのホスト-ゲスト静電相互作用の働きの強さであると考えられる。また、高圧ガス吸脱着測定を行った結果、二酸化炭素のみにヒステリシスが観測された。この結果はモンテカルロシミュレーション及びゲスト分子の DFT 計算によって考察することができた。トリフルオロ酢酸イオンの HOMO は電子がほとんどカルボキシル基に存在しているため、 $-\text{CF}_3$  表面は正に帯電していると考えられる。化合物 **I** は層表面が金属錯体の  $-\text{CF}_3$  基に覆われているため正に帯電していると考えられ、二酸化炭素などの末端が負に帯電したゲスト分子とホストが強く相互作用するためと考えられる。

## 2.5. 参考文献

- [1] D. J. Safarik, R. B. Eldridge, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 2571 (1998).
- [2] Z. Zhang, S. Xiang, B. Chen, *Cryst. Eng. Comm.*, **13**, 5983 (2011).
- [3] D. M. D'Alessandro, B. Smit, J. R. Long, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **49**, 6058 (2010).
- [4] S. Xiang, W. Zhou, J. M. Gallegos, Y. Liu, B. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 12415 (2009).
- [5] E. D. Bloch, W. L. Queen, R. Krishna, J. M. Zadrozny, C. M. Broan, J. R. Long, *Science*, **335**, 1606 (2012).
- [6] D. Saha, Z. Bao, F. Jia and S. Deng, *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 1820 (2010).
- [7] S. U. Rege, R. T. Yang, M. A. Buzanowski, *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 4827 (2000).
- [8] S. Couck, E. Gobechiya, C. E. A. Kirschhock, P. SerraCrespo, J. Juan-Alcañiz, A. M. Joaristi, E. Stavitski, J. Gascon, F. Kapteijn, G. V. Baron, J. F. M. Denayer, *Chem. Sus. Chem*, **5**, 740 (2012).
- [9] D. N. Dybtsev, H. Chun, S. H. Yoon, D. Kim, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 32 (2004).
- [10] Y. Hijikata, S. Horike, M. Sugimoto, M. Inukai, T. Fukushima, S. Kitagawa, *Inorg. Chem.*, **52**, 3634 (2013).
- [11] S. Biswas, J. Zhang, Z. Li, Y. Y. Liu, M. Grzywa, L. Sun, D. Volkmer, P. Van Der Voort, *Dalton Trans.*, **42**, 4730 (2013).
- [12] Z. Chen, S. Xiang, H. D. Arman, J. U. Mondal, P. Li, D. Zhao, B. Chen, *Inorg. Chem.*, **50**, 3442 (2011).
- [13] P. Nugent, Y. Belmabkhout, S. D. Burd, A. J. Cairns, R. Luebke, K. Forrest, T. Pham, S. Ma, B. Space, L. Wojtas, M. Eddaoudi, M. J. Zaworotko, *Nature*, **495**, 80 (2013).
- [14] D. Caputo, P. Corbo, F. Iucolano, F. Migliardini, C. Colella, *Sep. Sci. Technol.*, **39**, 1547 (2004).
- [15] Q. M. Wang, D. Shen, M. Bulow, M. L. Lau, S. Deng, F. R. Fitch, N. O. Lemcoff and J. Semanscin, *Microporous Mesoporous Mater.*, **55**, 217 (2002).
- [16] C. Gücüyener, J. van den Bergh, J. Gascon, F. Kapteijn, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 17704 (2010).
- [17] R. T. Yang, E. S. Kikkinides, *AIChE J.*, **41**, 509 (1995).
- [18] S. Uchida, R. Eguchi, S. Nkamura, Y. Ogasawara, N. Kurosawa, N. Mizuno, *Chem. Mater.*, **24**, 325 (2012).
- [19] J. C. Bailar Jr., H. S. Booth, M. Grennert, *Inorg. Synth.*, **1**, 132 (1939).
- [20] J. R. Li, R. J. Kuppler, H. C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1477 (2009).
- [21] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, ch. 29 (1990).
- [22] D. T. Chen, L. Zhang, C. Yi, J. A. Dusemic, *J. Catal.*, **146**, 257 (1994).
- [23] O. M. Dzhigit, A. V. Kiselev, K. N. Mikos, G. G. Muttik, T. A. Rahmanova, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 458 (1971).
- [24] J. C. Moise, J. P. Bellat, A. Méthivier, *Microporous Mesoporous Mater.*, **43**, 91 (2001).

## Chapter 2

- [25] C. C. Lee, R. J. Gorte, W. E. Farneth, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 3811 (1997).
- [26] K. Tsutsumi, K. Mizoe, K. Chubachi, *Colloid Polym. Sci.*, **277**, 83 (1999).
- [27] M. Egashira, S. Kawasumi, S. Kagawa, T. Seiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 3144 (1978).
- [28] R. H. R. Castro, D. V. Quach, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 24726 (2012).
- [29] R. W. Mooney, A. G. Keenan, L. A. Wood, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1367 (1952).
- [30] I. I. Salame, A. Bagreev, T. J. Bandoz, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3877 (1999).
- [31] H. Li, W. Shi, K. Zhao, Z. Niu, X. Chen, P. Cheng, *Chem. Eur. J.*, **18**, 5715 (2012).
- [32] P. Ksgens, M. Rose, I. Senkovska, H. Frde, A. Henschel, S. Siegle, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.*, **120**, 325 (2009).
- [33] J. M. Castillo, T. J. H. Vlugt, S. Calero, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 15934 (2008).
- [34] J. M. Taylor, R. Vaidhyanathan, S. S. Iremonger, G. K. H. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 14338 (2012).
- [35] B. L. Newalkar, N. V. Choudary, P. Kumar, S. Komarneni, T. S. G. Bhat, *Chem. Mater.*, **14**, 304 (2002).
- [36] C. Volzone, J. Ortiga, *Process Saf. Environ.*, **82**, 170 (2002).
- [37] S. Xiang, W. Zhou, J. M. Gallegos, Y. Liu, B. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 12415 (2009).
- [38] E. Garca-Prez, J. Gascn, V. Morales-Flrez, J. M. Castillo, F. Kapteijn, S. Calero, *Langmuir*, **25**, 1725 (2009).
- [39] P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, Y. Filinchuk, G. Frey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 7751 (2006).
- [40] E. D. Bloch, W. L. Queen, R. Krishna, J. M. Zadrozny, C. M. Broan, J. R. Long, *Science*, **335**, 1606 (2012).
- [41] Z. Chen, S. Xiang, H. D. Arman, J. U. Mondal, P. Li, D. Zhao, B. Chen, *Inorg. Chem.*, **50**, 3442 (2011).
- [42] Y. He, Z. Zhang, S. Xiang, F. R. Fronczek, R. Krishna, B. Chen, *Chem. Eur. J.*, **18**, 613 (2012).
- [43] Y. He, Z. Zhang, S. Xiang, H. Wu, F. R. Fronczek, W. Zhou, R. Krishna, M. O'Keeffe, B. Chen, *Chem. Eur. J.*, **18**, 1901 (2012).
- [44] H. Xu, Y. He, Z. Zhang, S. Xiang, J. Cai, Y. Cui, Y. Yang, G. Qian, B. Chen, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 77 (2013).
- [45] Z. Zhang, S. Xiang, K. Hong, M. C. Das, H. D. Arman, M. Garcia, J. U. Mondal, K. M. Thomas, B. Chen, *Inorg. Chem.*, **51**, 4947 (2012).
- [46] D. Saha, Z. Bao, F. Jia, S. Deng, *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 1820 (2010).
- [47] S. U. Rege, R. T. Yang, M. A. Buzanowski, *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 4827 (2000).
- [48] X. Liu, J. Li, L. Zhou, D. Huang, Y. Zhou, *Chem. Phys. Lett.*, **415**, 198 (2005).
- [49] C. A. Grande, R. Blom, A. Mller, J. Mllmer, *Chem. Eng. Sci.*, **89**, 10 (2013).

## Chapter 2

- [50] C. Volzone, J. Ortiga, *Process Saf. Environ.*, **82**, 170 (2004).
- [51] S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13519 (2005).
- [52] S. Couck, E. Gobechiya, C. E. A. Kirschhock, P. Serra-Crespo, J. Juan-Alcañiz, A. M. Joaristi, E. Stavitski, J. Gascon, F. Kapteijn, G. V. Baron, J. F. M. Denayer, *Chem. Sus. Chem.*, **5**, 740 (2010).
- [53] Z. Liang, M. Marshall, A. L. Chaffee, *Energy & Fuels*, **23**, 2785 (2009).
- [54] R. Banerjee, H. Furukawa, D. Britt, C. Knobler, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 3875 (2009).
- [55] Z. Zhang, S. Xiang, K. Hong, M. C. Das, H. D. Arman, M. Garcia, J. U. Mondal, K. M. Thomas, B. Chen, *Inorg. Chem.*, **51**, 4947 (2012).
- [56] D. N. Dybtsev, H. Chun, S. H. Yoon, D. Kim, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 32 (2004).
- [57] S. S. Iremonger, R. Vaidhyanathan, R. K. Mah, G. K. H. Shimizu, *Inorg. Chem.*, **52**, 4124 (2013).
- [58] Y. Hijikata, S. Horike, M. Sugimoto, M. Inukai, T. Fukushima, S. Kitagawa, *Inorg. Chem.*, **52**, 3634 (2013).
- [59] S. Biswas, J. Zhang, Z. Li, Y. Y. Liu, M. Grzywa, L. Sun, D. Volkmer, P. Van Der Voort, *Dalton Trans.*, **42**, 4730 (2013).
- [60] Z. Chen, S. Xiang, H. D. Arman, J. U. Mondal, P. Li, D. Zhao, B. Chen, *Inorg. Chem.*, **50**, 3442 (2011).
- [61] H. Xu, Y. He, Z. Zhang, S. Xiang, J. Cai, Y. Cui, Y. Yang, G. Qian, B. Chen, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 77 (2013).
- [62] P. Nugent, Y. Belmabkhout, S. D. Burd, A. J. Cairns, R. Luebke, K. Forrest, T. Pham, S. Ma, B. Space, L. Wojtas, M. Eddaoudi, M. J. Zaworotko, *Nature*, **495**, 80 (2013).
- [63] M. Lin Foo, S. Horike, T. Fukushima, Y. Hijikata, Y. Kubota, M. Takata, S. Kitagawa, *Dalton Trans.*, **41**, 13791 (2012).
- [64] K. Tang, R. Yun, Z. Lu, L. Du, M. Zhang, Q. Wang, H. Liu, *Cryst. Growth Des.*, **13**, 1382 (2013).
- [65] S. Uchida, R. Eguchi, S. Nakamura, N. Kurosawa, N. Mizuno, *Chem. Mater.*, **24**, 325 (2012).
- [66] D. Caputo, P. Corbo, F. Iucolano, F. Migliardini, C. Colella, *Sep. Sci. Tech.*, **39**, 1547 (2004).
- [67] S. U. Rege, R. T. Yang, M. A. Buzanowski, *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 4827 (2000).
- [68] B. L. Newalkar, N. V. Choudary, P. Kumar, S. Komarneni, T. S. G. Bhat, *Chem. Mater.*, **14**, 304 (2002).
- [69] Y. Hijikata, S. Horike, M. Sugimoto, M. Inukai, T. Fukushima, S. Kitagawa, *Inorg. Chem.*, **52**, 3634 (2013).
- [70] Y. He, Z. Zhang, S. Xiang, F. R. Fronczek, R. Krishna, B. Chen, *Chem. Eur. J.*, **18**, 613 (2012).

## Chapter 2

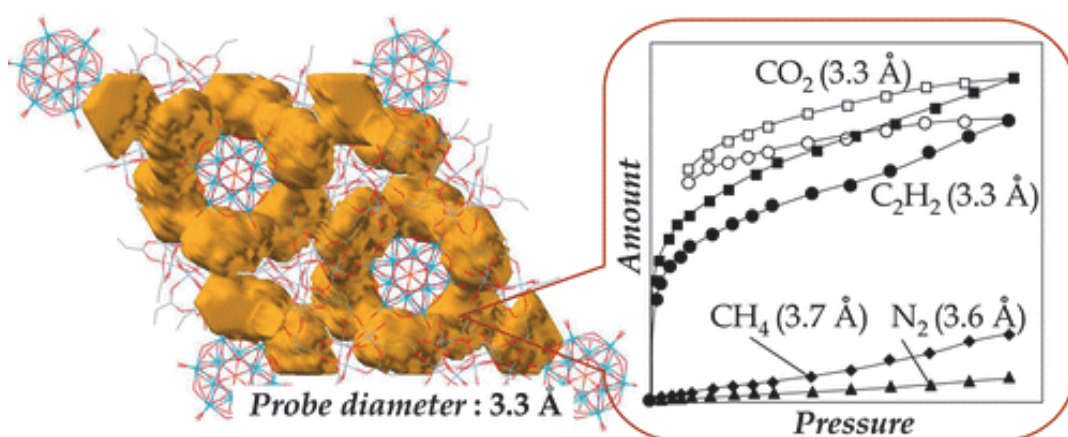
- [71] Y. He, Z. Zhang, S. Xiang, H. Wu, F. R. Fronczek, W. Zhou, R. Krishna, M. O’Keeffe, B. Chen, *Chem. Eur. J.*, **18**, 1901 (2012).
- [72] E. D. Bloch, W. L. Queen, R. Krishna, J. M. Zadrozny, C. M. Broan, J. R. Long, *Science*, **335**, 1606 (2012).
- [73] C. Gücüyener, J. van den Bergh, J. Gascon, F. Kapteijn, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 17704 (2010).
- [74] Q. M. Wang, D. Shen, M. Bulow, M. L. Lau, S. Deng, F. R. Fitch, N. O. Lemcoff, J. Semanscin, *Microporous Mesoporous Mater.*, **55**, 217 (2002).
- [75] M. C. Das, H. Xu, S. Xiang, *Chem. Eur. J.*, **17**, 7817 (2010).
- [76] S. -C. Xiang, Z. Zhang, C. -G. Zhao, *Nat. Commun.*, **2**, 204 (2011).
- [77] B. -U. Choi, D. -K. Choi, Y. -W. Lee, *J. Chem. Eng. Data*, **48**, 603 (2003).
- [78] J. L. Carter, D. J. C. Yates, P.J. Lucchesi, J. J. Elliott, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1126 (1966).
- [79] L. Czepirski, *Chem. Eng. Sci.*, **44**, 797 (1989).

## Chapter 3

三次元細孔を有する多孔性イオン結晶に  
おけるカチオンとアニオンの機能分担

Concerted Functions of Anions and Cation in a Molecular  
Ionic Crystal with Stable Three-Dimensional Micropores

R. Kawahara, S. Uchida, N. Mizuno,  
*Inorg. Chem.*, **53**, 3655–3661 (2014).





### 3.1. 序論

第一章で示した通り、ゼオライトや MOFs などの結晶性多孔体は様々な細孔径や次元性を持つ構造が作られている。例えば一次元性の細孔を持つモルデナイトゼオライトはコンフォメーションが制約される条件下で *m*-キシレンの不均化反応に用いられ<sup>[1]</sup>、フォージャサイトゼオライトなどの三次元細孔を持つ多孔体はゲスト分子の拡散性に適した構造であるため多孔性カーボンのテンプレートとして使われる。<sup>[2]</sup>一方で、近年 Chen らは 12 個の芳香族配位子における  $\pi$ - $\pi$  相互作用によってカチオン同士を配列させ、三次元マイクロ細孔をイオン結晶で作ることに成功している(Figure 3-1)。<sup>[3]</sup>

当研究室では前述の通り低級炭化水素などと二酸化炭素などを選択的に吸着・分離することができる多孔性物質の合成及び解析を行ってきた。これらのゲストに対する吸着能はホスト-ゲスト相互作用に依存することから、第二章では電気陰性度に着眼し、 $-\text{CF}_3$  基を導入した金属錯体の合成を行った。新たなホスト-ゲスト相互作用を持たせるため二重結合炭素( $\pi$ 電子)の働きに着目した。芳香族同士が  $\pi$ - $\pi$  スタックにより強い相互作用を持つことは一般に知られているが、近年竹内らは olefin-olefin 相互作用を持つことを示しており<sup>[4]</sup>、本研究では芳香族でなく脂肪族における相互作用に着目して機能性向上を目指した。本研究ではカチオンとして有機配位子に  $\text{C}=\text{C}$  結合を導入した金属錯体  $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}=\text{CH}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 、アニオンとしてポリ酸  $[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  を用いる事で多孔性イオン結晶  $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}=\text{CH}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  (**IIa**) を合成し、二酸化炭素及び炭化水素ガスの吸着測定を行った(Figure 3-2)。 $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}=\text{CH}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]$  (**II**) の構造や物性は X 線回折測定、吸着測定、モンテカルロシミュレーション、TG-DTA、固体  $^{31}\text{P}$ -NMR 測定などにより行い、ガス吸着速度を Fick の拡散方程式及び LDF モデルを用いたプロファイリングによって算出した。

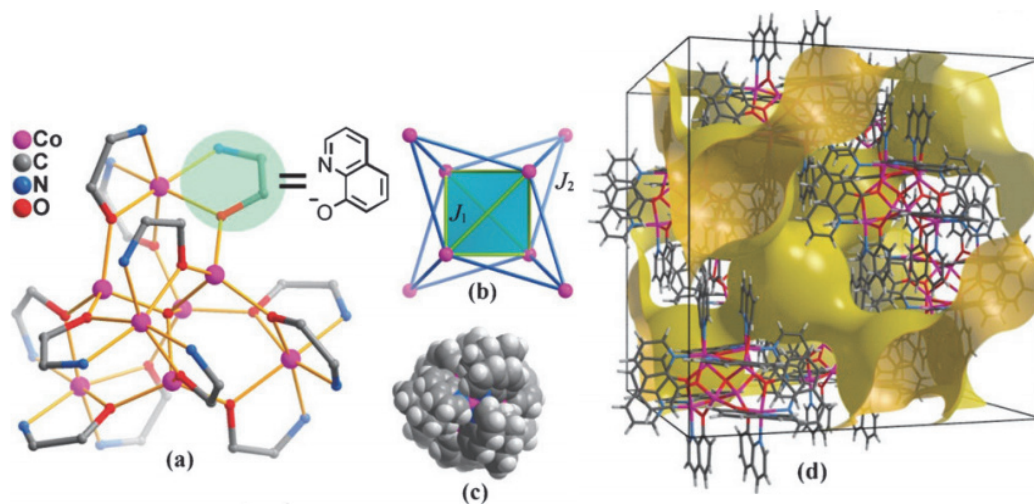


Figure 3-1. (a) 配位構造 (b) 三方四面体  $\text{Co}_8$  クラスタ. (c) Space Filing モデル (d) 3次元チャンネル構造.

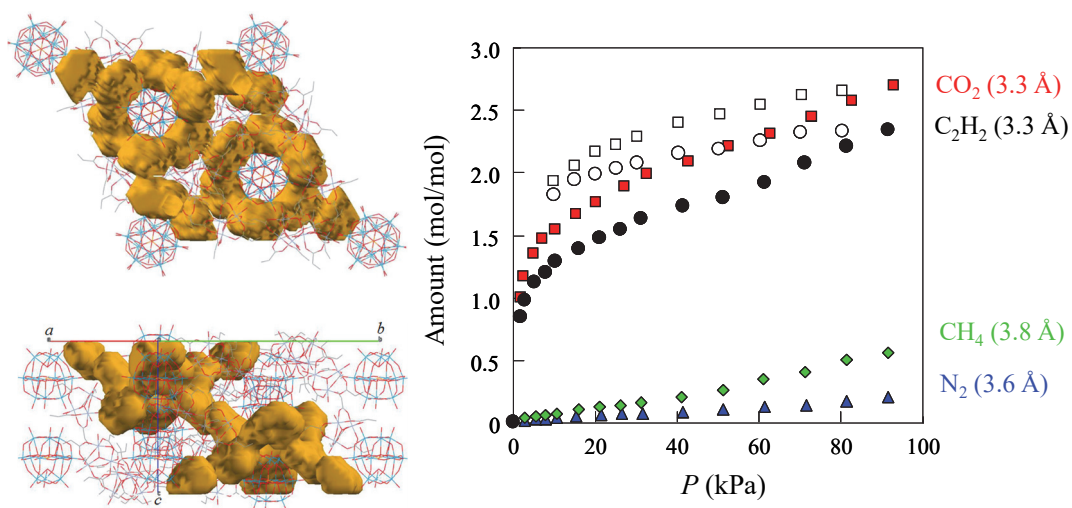


Figure 3-2. 第三章における化合物 II の結晶構造と無機ガス吸着特性.

## 3.2. 実験項

### 3.2.1. 試薬

純水(関東化学)、アセトン(関東化学)、硝酸クロム九水和物(関東化学)、アクリル酸(関東化学)、1,2-ジクロロエタン(関東化学)、硝酸(関東化学)

### 3.2.2. 合成

#### 3.2.2.1. $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}=\text{CH}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)$

$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (10.0 g, 0.025 mol) と  $\text{CH}_2\text{CHCOOH}$  (3.6 g, 0.05 mol) をナスフラスコ中で 5 時間、333 K で攪拌することで反応を行った。得られた溶液を放冷し、貧溶媒として 1,2-dichloroethane (280 mL) を加えて得た緑色結晶を吸引濾過することで  $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCHCH}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)$  を収量約 5 g で得た。

IR(KBr): 1647  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , 1591  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ , 1446  $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$ , 1378  $\delta_{\text{d}}(\text{CH})$ , 1274  $\nu(\text{C}-\text{C})$   $\text{cm}^{-1}$ .

#### 3.2.2.2. $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}=\text{CH}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (**IIa**)

$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCHCH}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)$  (3.0 mmol, 2.1 g) を水(100 ml) に溶かし不純物を取り除くために濾過を行った後、 $\text{H}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]$  (1.0 mmol, 2.9 g) と反応させることで  $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCHCH}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  (**IIa**) を収量 2.0 g (収率約 39%) で得た。

IR(KBr): 1647  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , 1591  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ , 1446  $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$ , 1378  $\delta_{\text{d}}(\text{CH})$ , 1274  $\nu(\text{C}-\text{C})$ , 1077  $\nu(\text{P}-\text{O})$ , 983  $\nu(\text{W}=\text{O})$ , 895  $\nu(\text{W}-\text{Oc}-\text{W})$ , 821  $\nu(\text{W}-\text{Oe}-\text{W})$   $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.2.3. 元素分析

化合物 **II** における元素の定量化は ICP-OES (Cr, P, W) 及び C, H, N 元素分析によって行われた。ICP-OES におけるサンプル調製は化合物 **II** 約 10 mg を硝酸 (1 mL) に溶解させた後、純水を用いて 100 mL メスフラスコでメスアップすることで溶液調製を行った。化合物 **II** の各元素の重量%は以下のとおりである。

元素分析値 (%)  $C_{54}Cr_9O_{115}PW_{12}$  (括弧内計算値): C 12.40 (12.71), H 2.20 (2.01), P 0.64 (0.61), Cr 9.10 (9.17), W 42.9 (43.2)

### 3.2.4. 固体 $^{31}P$ -NMR<sup>[10]</sup>

固体  $^{31}P$ -NMR は化合物 **IIa** 約 0.1 g を耐熱ガラス (Pyrex Cylindrical Glass) に入れて測定を行った。このガラスセルに入った **IIa** は 298 K で 3 時間真空排気を行うことにより **IIb** となり、ガラスセルを焼き切ることで封をした。MAS NMR 測定は JEOL 社の CMX-300 を使用し、MAS 3 kHz, 共鳴周波数 121 MHz のもと標準物質として  $NH_4H_2PO_4$  (1.00 ppm) を用い測定を行った。

### 3.2.5. ガス吸着における経時変化

二酸化炭素、アセチレン吸着に伴う経時変化は熱重量分析装置を用いて測定された。約 10 mg の化合物 **IIa** を 303 K, Dry- $N_2$  下で 3 時間さらし **IIb** とし、無機ガスを導入することによって重量変化を観測した。

### 3.3. 結果と考察

#### 3.3.1. 赤外分光スペクトル

Figure 3-3 に金属錯体、ポリ酸及びそれらの複合体 **IIa** のスペクトルを示す。複合体のスペクトルは金属錯体とポリ酸の吸収帯を共に含んでいる。さらに複合化後は金属錯体の対アニオンであった  $\text{NO}_3^-$  のピーク ( $1383 \text{ cm}^{-1}$ ) 強度が大きく減少していることから、この化合物は金属錯体とポリ酸の混合物ではないことを示している。

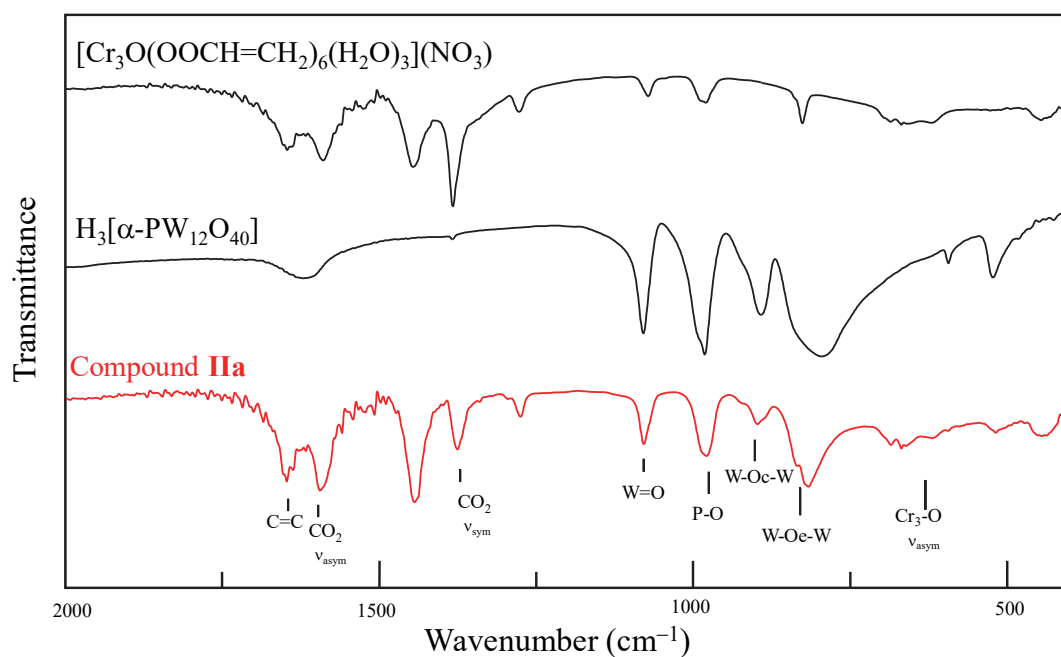


Figure 3-3. 化合物 **IIa** の赤外分光スペクトル.

## 3.3.2. 熱重量分析

Figure 3-4 は熱重量分析の結果である。**IIa** は 303 K、Dry-N<sub>2</sub> 下において 5 時間後には 5.4% の質量減少が見られた。元素分析の結果、ゲスト分子は水分子が 15 個存在している事が分かっているが、この組成の 5.3% は水であることから室温下においてほとんどのゲストが取り除かれている事が分かる。このことより、室温真空排気によるホストは  $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}=\text{CH}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]$  (**IIb**) とした。

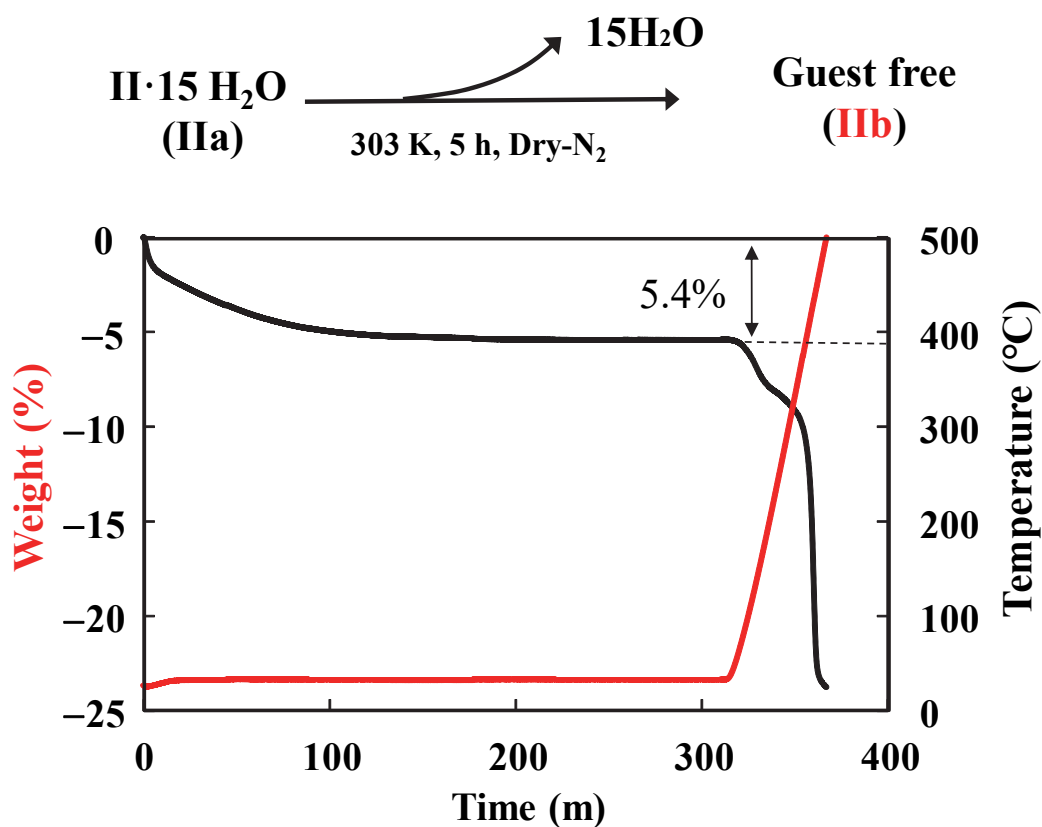


Figure 3-4. 化合物 **II** の熱重量分析結果.

## 3.3.3. 単結晶 X 線構造解析

Figure 3-5 (a)は単結晶 X 線構造解析の結果である(Trigonal  $R\bar{3}$ ,  $a = 31.33$ ,  $b = 31.33$ ,  $c = 21.84$ ,  $\gamma = 120$ ,  $V = 18568$ ,  $R_1 = 0.0943$ ,  $wR_2 = 0.2378$ ,  $GOF=1.313$ )。IIa はポリ酸の周りを 6 つの金属錯体が囲む構造をとっており、金属錯体が構造形成に大きな役割を果たしている。隣接する金属錯体のビニル基同士は相互作用をしており、その距離は 3.75–3.85 Å であった(Figure 3-5 (b))。また、金属錯体の末端酸素とポリ酸の末端酸素の距離は 2.99–3.40 Å であり、 $c$  軸方向に沿った金属錯体は 3.27 Å の距離で水素結合をしていた。Figure 3-6 (a)は IIa の Void analysis (プローブ直径 3.3 Å) であり、空隙率は結晶格子あたり 11.2%である。また、Figure 3-7 は  $c$  軸方向から見た Void analysis であり、三次元細孔を有している事が分かる。また、Figure 3-5 (b)はプローブ直径を 3.6 Å としたときの Void analysis になるが、これから三次元細孔が消失している事が分かった。

Table 3-1. 化合物 II の結晶学的データ

Parameter	Compound II
Empirical formula	$C_{54}Cr_9O_{115}PW_{12}$
Formula weight	5193
Color, habit	Green, Block
Crystal size, mm	0.2 × 0.2 × 0.2
Crystal system	Trigonal
Space group	$R\bar{3}$ (#148)
$a$ , Å	31.33(4)
$b$ , Å	31.33(4)
$c$ , Å	21.84(3)
$\alpha$ , deg.	90.0
$\beta$ , deg.	90.0
$\gamma$ , deg.	120.0
$V$ , Å <sup>3</sup>	18568(40)
$Z$	18
$D_{cal}$	2.786
$F(000)$	14176.62
$\mu$	12.008
$h$	–40/34
$k$	–40/35
$l$	–28/28
$R_1$	0.943
$wR_2$	0.2378
GOF	1.313

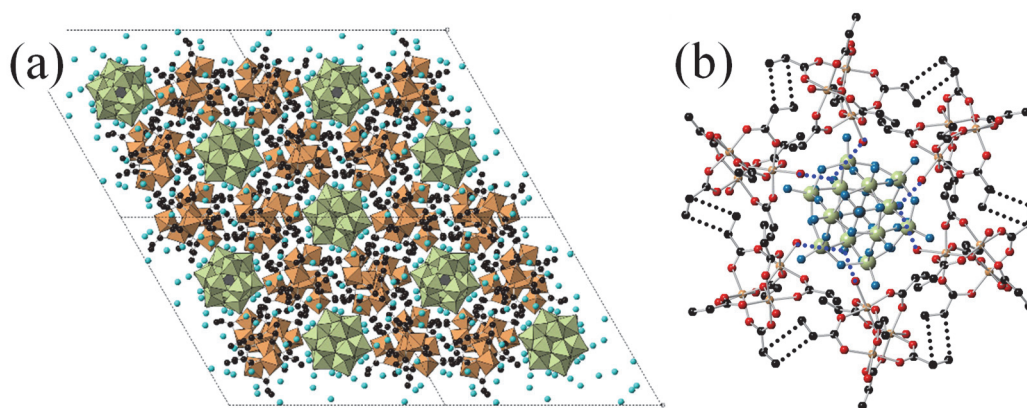


Figure 3-5. (a) **IIa** の結晶構造 (b) ポリ酸付近の局所構造.

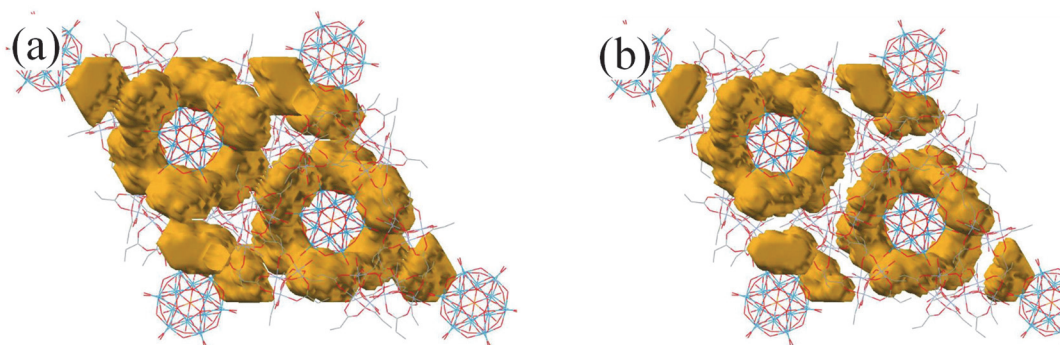


Figure 3-6. **IIa** における Void analysis (■ : 空隙).  
 (a)プローブ直径 3.3 Å (b)プローブ直径 3.6 Å.

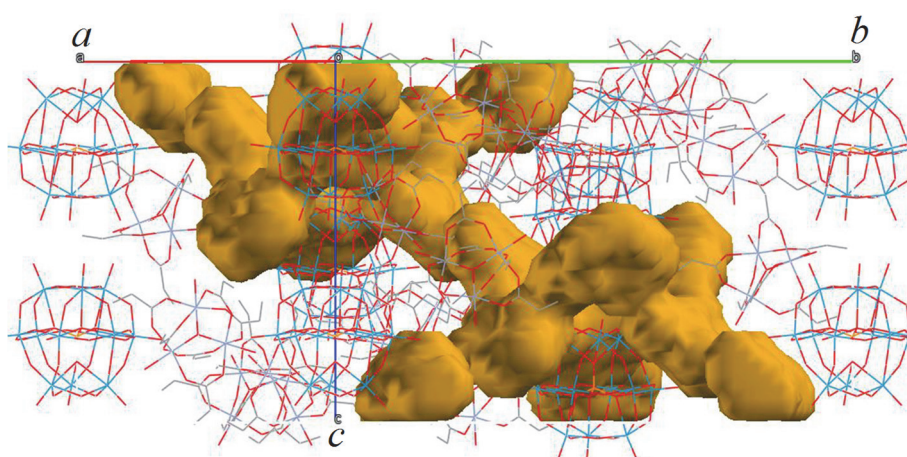


Figure 3-7. *c* 軸方向から見た Void analysis (プローブ直径 3.3 Å).



## 3.3.4. 粉末 X 線回折測定

合成によって得られた **IIa** の安定性は粉末 X 線回折測定を行うことで考察を行った。Figure 3-8 は PXRD の結果である。図の上部は  $N_2$  ガスを流すことによってゲストの水分子が 15 個脱離したゲストフリー体 **IIb** であり、下部は単結晶 X 線構造解析により導かれたゲスト分子として 15 分子の水を含んでいる **IIa** の計算データである。実測と計算の回折データがほとんど同じであることから、ゲスト分子が脱離することによる構造変化はほとんど起こっていないということが分かる。このことから、吸着測定前の真空排気によるゲスト脱離によって構造が大きく崩壊しないことを確認した。

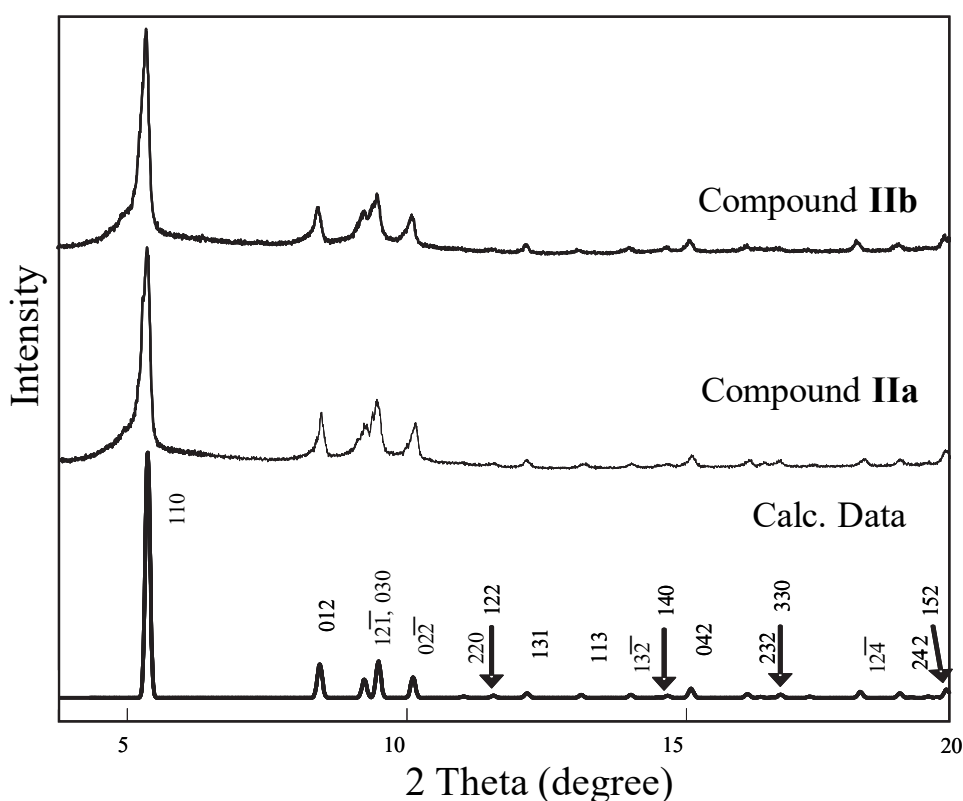


Figure 3-8. 化合物 **II** の粉末 X 線回折測定の結果.

## 3.3.5. 水吸着測定

Figure 3-9 は水吸着等温線の結果であり、測定は 5 K ごとに 283 K から 298 K までの 4 つの温度で行った。IIb の飽和吸着量は 298 K において約 15 mol/mol であった。この水分子の量は元素分析や熱重量分析の結果と一致する。さらに、これら 4 つの温度における吸着等温線の結果から、Clausius-Clapeyron の式<sup>[5]</sup>を用いて吸着量に対し、吸着熱をプロットした図が Figure 3-9 (b) である。この結果、水の吸着熱は約 22~40 kJ/mol となり、吸着量が増えるにつれて徐々に増えていき水の凝縮熱 (44 kJ/mol) に近づく傾向が見られた。これは水吸着に伴い、微細な構造変化が起こっていると考えられる。<sup>[6,7]</sup>

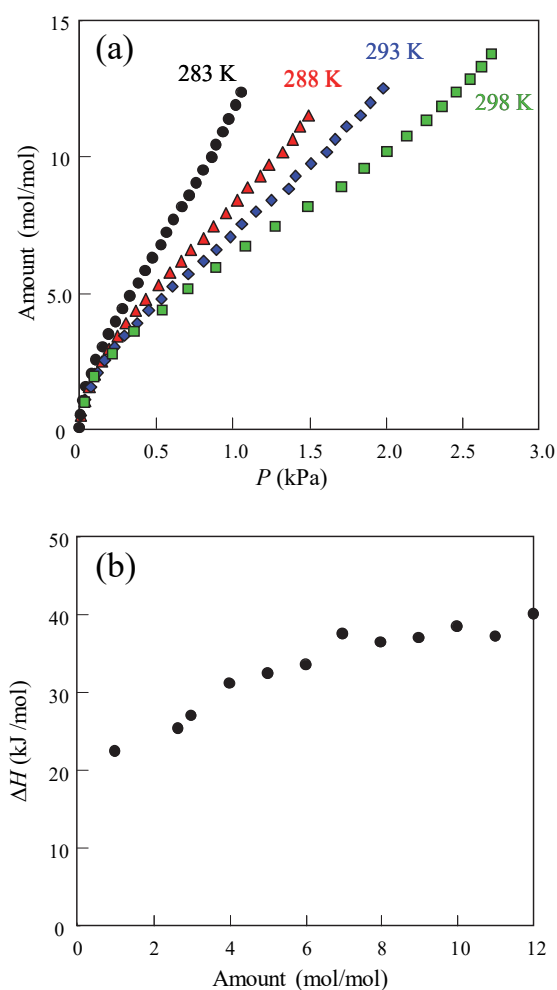


Figure 3-9. (a) 温度可変における水吸着等温線 (b) 水吸着熱の吸着量依存性.

3.3.6. 固体  $^{31}\text{P}$ -NMR

Figure 3-10 (a)はゲストフリー体 **IIb** における  $^{31}\text{P}$ -NMR スペクトルである。スペクトル(a)には-13.2 ppm にピークが現れており、\*はそれに伴うスピニングサイドバンド (SSB) である。ピーク(-13.2 ppm)はMASを3 kHz から4 kHzへ変えたときにシフトを起こさずスピニングサイドバンドでないことを確認した。ポリ酸  $\text{H}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]$ は  $^{31}\text{P}$ -NMR において SSB が観測されないことから、このSSBはCr錯体の常磁性の影響であると考えられる。<sup>[8]</sup>また、#はガラスを焼き切った際に混入した不純物である。Figure 3-10 (b)は水分子を含む **IIa** の  $^{31}\text{P}$ -NMR である。**IIb** と比較すると **IIa** のピークはシャープになっており、かつ15.0 ppmにシフトしている事が分かる。このわずかなシフトはおそらくポリ酸の末端酸素とゲスト水が水素結合しているためと考えられる。また、ピークがシャープになっているのは反磁性分子である水の存在が影響しており、Cr錯体の常磁性の影響が減少しているためと考えられる。これらのことから構造形成の役割を担っている金属錯体に対し、ポリ酸が水の強い吸着点となっているという事が分かる。

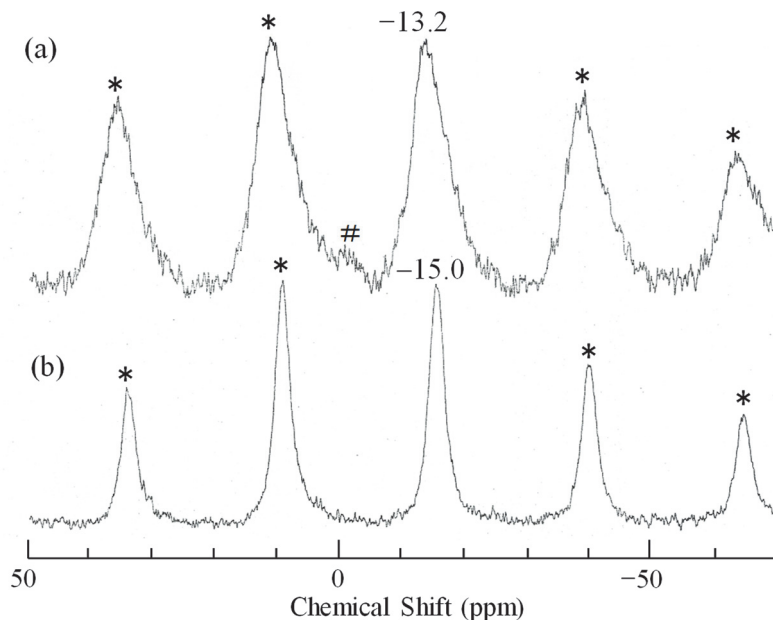


Figure 3-10.  $^{31}\text{P}$ -NMR スペクトル (a) **IIb** (b) **IIa**.

## 3.3.7. 低温ガス吸着測定

Figure 3-11 はガス吸着測定の結果であり、いずれの吸着質も沸点近傍における温度で測定を行っている。CO<sub>2</sub>とC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>の吸着は198 Kにおいて行い、I型の吸着等温線を示し高い吸着であった。<sup>[9]</sup>一方でメタンや窒素ガスのような分子はほとんど吸着することができなかつた。X線構造解析の結果から、IIbの細孔は約3.3 Åが閾値であるため、分子サイズが3.3 ÅであるCO<sub>2</sub>やC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>は高い吸着量を示し、より大きな分子径を持つメタン(3.8 Å)や窒素(3.6 Å)はサイズ選択的に細孔内へ吸着できないと考える。また、CO<sub>2</sub>やC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>の飽和吸着量は単位格子当たり約1700 Å<sup>3</sup>であることを、二酸化炭素の分子体積(102.5 Å<sup>3</sup>)、飽和吸着量(2.7 mol/mol)、IIのZ値などから求めた。IIbの格子体積が2088 Å<sup>3</sup>であるため、ガス吸着では約80%程度の空間を占有していると考えられる。

IIbの空隙体積や比表面積の算出は窒素吸着によって求められるのが一般的であるが、今回の結果を考慮すると窒素分子はほとんど吸着を示さないため、CO<sub>2</sub>の吸着の結果から求めた。CO<sub>2</sub>の飽和吸着から計算された細孔体積は単位格子あたり約1660 Å<sup>3</sup>であり、Void analysisより算出された空隙体積2088 Å<sup>3</sup>と近い値となった。またCO<sub>2</sub>吸着よりBET比表面積は約50 m<sup>2</sup>/gと見積もられた。<sup>[10]</sup>

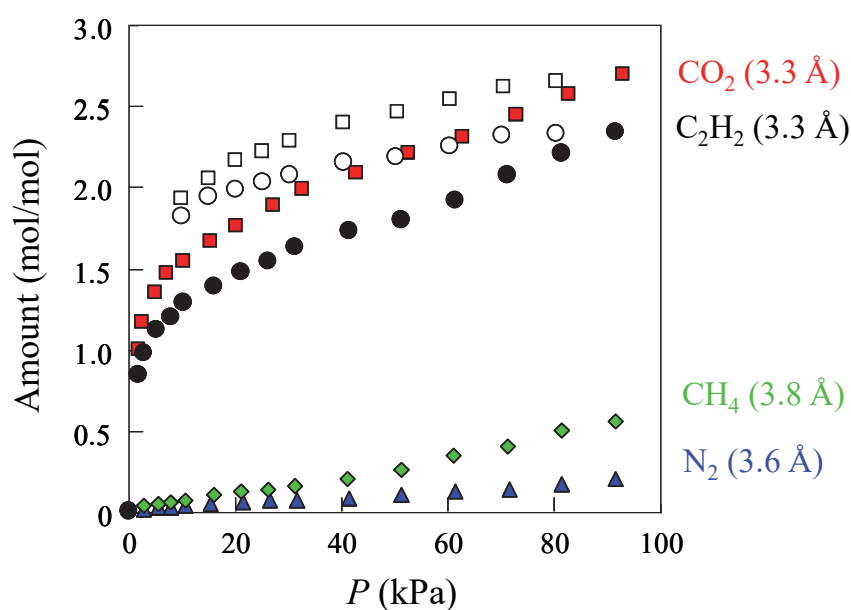


Figure 3-11. ガス吸着測定 CO<sub>2</sub>(198 K), C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(198 K), CH<sub>4</sub>(115 K), N<sub>2</sub>(77 K).

$C_2H_2$  吸着は  $CO_2$  吸着に比べてヒステリシスが大きいことから、ホストとより強く相互作用をしている事が分かる(Figure 3-11)。これら Void analysis、PXRD パターン、ガス吸着測定の結果から化合物 II は安定な三次元構造をとっていることが分かった。また、 $CO_2$  と  $C_2H_2$  吸着についてクラジウス-クラペイロンの式を用いて吸着熱の算出を行った結果、 $CO_2$  は 33 kJ/mol、 $C_2H_2$  は 41 kJ/mol という結果になった(Figure 3-12)。  $C_2H_2$  の吸着熱が大きいことは Figure 3-11 で示した大きなヒステリシスの結果と一致する。Table 3-2 はアルカリ金属イオンやオープンメタルサイトを持つ様々な多孔体についての  $CO_2$  吸着熱である。これら多孔体と比較して  $CO_2$  は吸着熱が小さいが、 $C_2H_2$  は他の多孔体と比べて大きな吸着熱を持つ事が分かった(Table 3-3)。

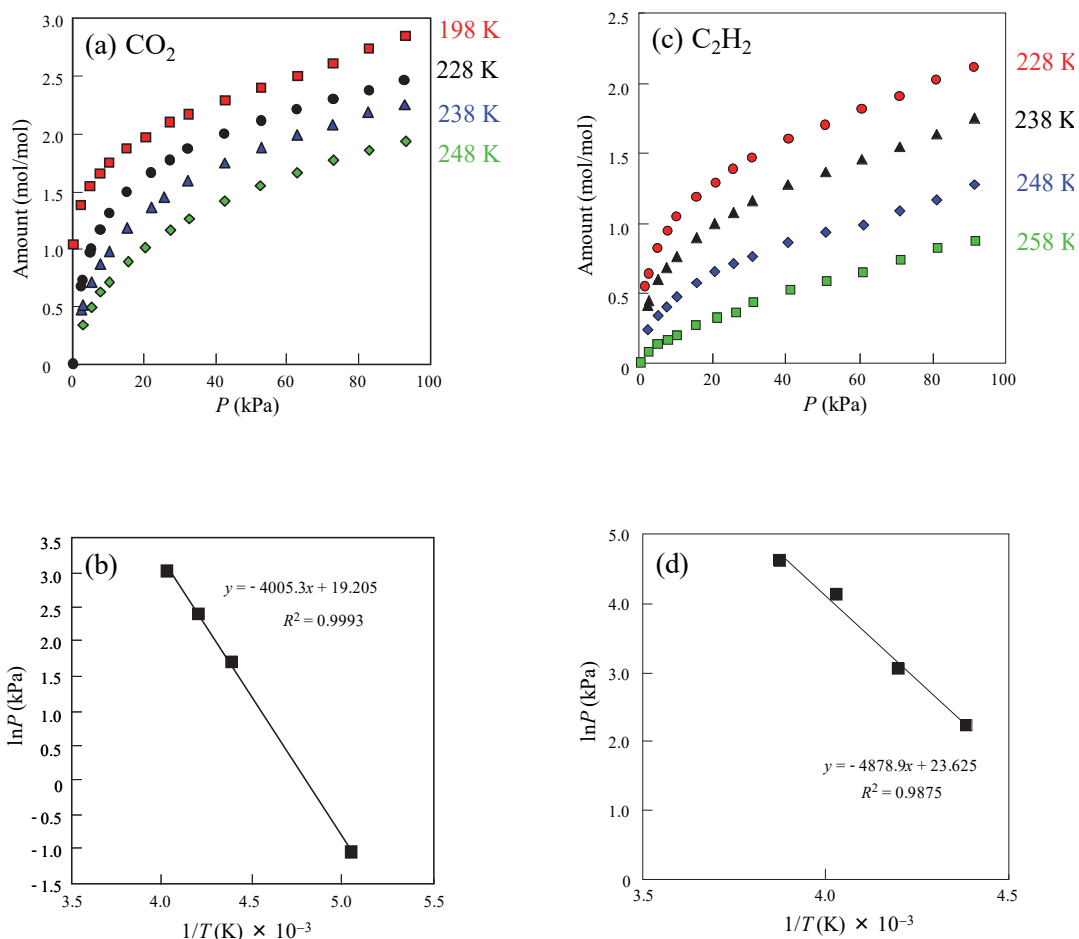


Figure 3-12. (a), (b)  $CO_2$  吸着等温線と Clausius-Clapeyron プロット.

(c), (d)  $C_2H_2$  吸着等温線と Clausius-Clapeyron プロット.

Table 3-2. 様々な多孔体における CO<sub>2</sub> 吸着熱

Material	Enthalpy (kJ/mol)	Ref.
[Cr <sub>3</sub> O(OOCCH=CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ][ $\alpha$ -PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]	33	This work
Cu <sub>6</sub> (PDC) <sub>6</sub> ·2.6H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	27.8	11
MIL-47	20–25	13
Zn <sub>3</sub> (BDC) <sub>3</sub> [Cu(SalPycy)] <sup>b,c</sup>	32.5	14
Zn <sub>3</sub> (CDC) <sub>3</sub> [Cu(SalPycy)] <sup>d</sup>	40.5	14
Cu(BDC-OH)(4,4'-bipy) <sup>e</sup>	40.6	16
Cu(BDC-OH)	26.2	17
H-ZSM-5	27–31	18
Li-ZSM-5	58.9	18
Na-ZSM-5	50.0	18
K-ZSM-5	36.0	18
H-Y	27.0	18

<sup>a</sup>PDC = 3,5-pyridine-dicarboxylate, <sup>b</sup>BDC = 1,4-benzenedicarboxylate,

<sup>c</sup>SalPycy = Salen-type chiral Schiff base of pyridine derivative,

<sup>d</sup>CDC = 1,4-cyclohexanedicarboxylate, <sup>e</sup>bipy = bipyridine.

Table 3-3. 様々な多孔体における C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 吸着熱

Material	Enthalpy (kJ/mol)	Ref.
[Cr <sub>3</sub> O(OOCCH=CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> [ $\alpha$ -PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]	41	This work
Cu <sub>6</sub> (PDC) <sub>6</sub> ·2.6H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	39.4	11
Cu <sub>2</sub> (pzdc) <sub>2</sub> (pyz) <sup>b,c</sup>	42.5	12
Mg(HCOO) <sub>2</sub>	38.5	12
Mn(HCOO) <sub>2</sub>	38.5	12
Cu <sub>2</sub> (BDC) <sub>2</sub> (DABCO) <sup>d,e</sup>	23.5	12
Cu <sub>2</sub> (NDC) <sub>2</sub> (DABCO) <sup>f</sup>	27.5	12
Cu <sub>2</sub> (ADC) <sub>2</sub> (DABCO) <sup>g</sup>	32.3	12
Zn <sub>2</sub> (BDC) <sub>2</sub> (DABCO)	24.0	12
Zn <sub>2</sub> (NDC) <sub>2</sub> (DABCO)	30.3	12
Zn <sub>2</sub> (ADC) <sub>2</sub> (DABCO)	36.2	12
1-Cu <sub>2</sub> (bpz) <sup>h</sup>	32.0	12
1-Ag <sub>2</sub> (bpz)	28.4	12
[Cu(etz)] <sup>i</sup>	33.3	12
HKUST-1	30.4	12
MOF-505	24.7	12

<sup>a</sup>PDC = 3,5-pyridine-dicarboxylate, <sup>b</sup>pzdc = pyrazine-2,3-dicarboxylate,

<sup>c</sup>pyz = pyrazine, <sup>d</sup>BDC = terephthalic acid, <sup>e</sup>DABCO = 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane,

<sup>f</sup>NDC = 1,4-naphthalenedicarboxylate, <sup>g</sup>ADC = 9,10-anthracenedicarboxylate,

<sup>h</sup>bpz = 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-bipyrazolate, <sup>i</sup>etz = 3,5-diethyl-1,2,4-triazole.

Table 3-3. 様々な多孔体における C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 吸着熱

Material	Enthalpy (kJ/mol)	Ref.
MIL-53	19.2	12
MOF-5	16.5	12
ZIF-8	13.3	12
[Co <sub>2</sub> (DHTP)] <sup>a</sup>	50.1	12
[Mn <sub>2</sub> (DHTP)]	39.0	12
[Mg <sub>2</sub> (DHTP)]	34.0	12
[Zn <sub>2</sub> (DHTP)]	24.0	12
Zn <sub>5</sub> (BTA) <sub>6</sub> (TDA) <sub>2</sub> <sup>b,c</sup>	37.3	12
[Zn <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> (1,2,4-BTC) <sub>2</sub> ] <sup>d</sup>	28.2	12
Cu(BDC-OH)(4,4'-bipy) <sup>e,f</sup>	39.5	12,16
Cu(BDC-OH)	25.7	12,17
Zn <sub>2</sub> (PBA) <sub>2</sub> (BDC) <sup>g</sup>	29.0	12
Cu <sub>2</sub> (EBTC) <sup>h</sup>	34.5	12
Zn <sub>3</sub> (BDC) <sub>3</sub> [Cu(SalPycy)] <sup>i</sup>	37.7	14
Zn <sub>3</sub> (CDC) <sub>3</sub> [Cu(SalPycy)]	27.1	14
Zn <sub>2</sub> (PBA) <sub>2</sub> (BDC)·(DMF) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> <sup>k</sup>	29.0	15

<sup>a</sup>DHTP = 2,5-dihydroxyterephthalate, <sup>b</sup>BTA = 1,2,3-benzenetriazole,

<sup>c</sup>TDA = thiophene-2,5-dicarboxylic acid, <sup>d</sup>BTC = Benzene-1,2,4-tricarboxylate,

<sup>e</sup>BDC = terephthalic acid, <sup>f</sup>4,4'-bipy = 4,4'-bipyridine,

<sup>g</sup>PBA = 4-(4-Pyridyl) benzoic acid,

<sup>h</sup>EBTC = 1,1'-ethynebenzene-3,3',5,5'-tetracarboxylate,

<sup>i</sup>SalPycy = Salen-type chiral Schiff base of pyridine derivative,

<sup>j</sup>DMF = Dimethylformamide.



## 3.3.8. モンテカルロシミュレーション

**IIb** のガス吸着特性について詳しく調べるため、モンテカルロシミュレーションを行った。Figure 3-13 は構造最適化を行った後に  $\text{CO}_2$  と  $\text{C}_2\text{H}_2$  を吸着させた図である。これらは共にポリ酸を吸着点としている事が分かる。 $\text{CO}_2$  は中心炭素 (+0.70 e) とポリ酸の末端酸素が静電相互作用をしており、その距離は 2.9~3.1 Å である。また  $\text{C}_2\text{H}_2$  は 2 つの水素 (+0.27 e) が共にポリ酸の末端酸素と静電相互作用をしており、その距離は 2.9~3.4 Å である。これらの結果から  $\text{C}_2\text{H}_2$  はポリ酸に対して 2 つの相互作用点を持ち、強い吸着を示すことが明らかとなった。 $^{15}\text{C}_2\text{H}_2$  が強くポリ酸と相互作用する結果は、前述した吸着熱や大きなヒステリシスを示す結果と一致する。

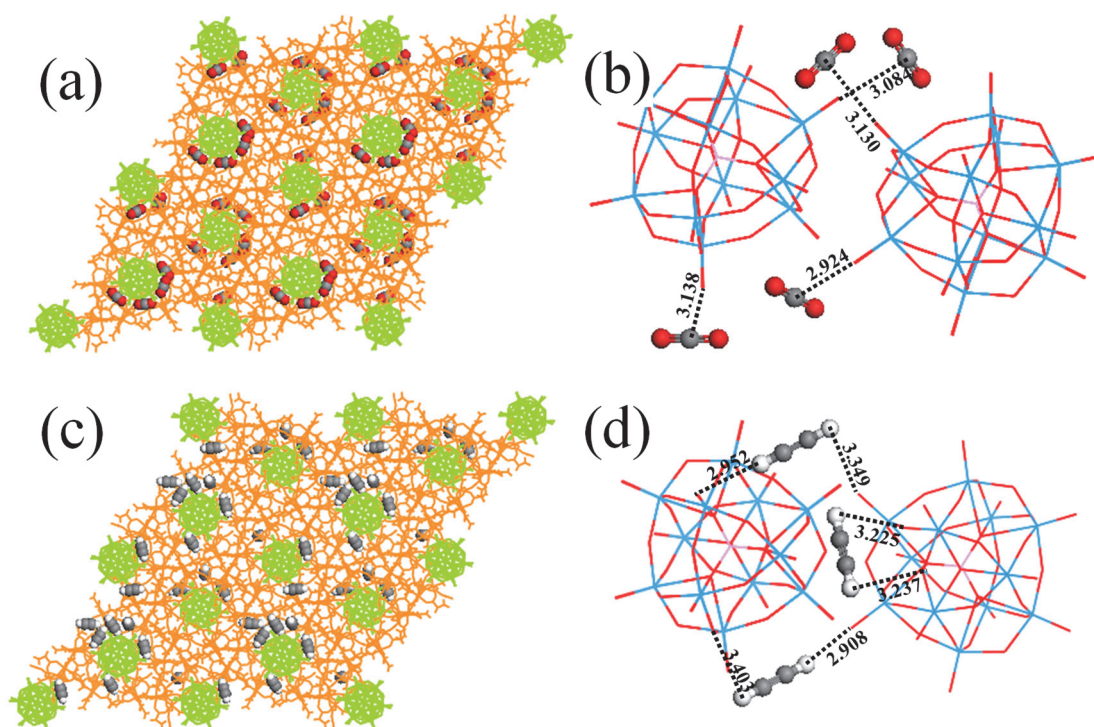


Figure 3-13. モンテカルロシミュレーション結果.

(図中 緑：ポリ酸、茶色：Cr 錯体).

(a),(b) 化合物 **II** における  $\text{CO}_2$  吸着と局所構造.

(c),(d) 化合物 **II** における  $\text{C}_2\text{H}_2$  吸着と局所構造..

3.3.9. CO<sub>2</sub> 及び C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 吸着における経時変化

TG-DTA を用いて、298 K、大気圧下のもと CO<sub>2</sub> 及び C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 吸着を行い経時変化を追った(Figure 3-14)。飽和吸着量に達するまでの時間は CO<sub>2</sub> が約 1500 秒、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> が約 500 秒であった。C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> の方が CO<sub>2</sub> よりも飽和吸着量に達する時間が速いことから C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> はホスト-ゲスト相互作用が強いといえる。また、これらの実験データをもとに Fick の拡散モデルによってプロファイルフィッティングを行った (Figure 3-14 (a))。<sup>[19]</sup>

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (3-1)$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-Dn^2\pi^2t/a^2)}{n^2} \quad (3-2)$$

$C$  はガスの濃度、 $r$  は半径、 $M_t$  は  $t$  における吸着量、 $M_\infty$  は飽和吸着量、 $a$  は粒子径、 $D$  は拡散係数である。この拡散方程式に基づき CO<sub>2</sub> の拡散係数を算出した結果、 $D = 2.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  となり Fick の拡散モデルに基づくデータと実験データが類似した。この値はゼオライト 4A (細孔径 4 Å、 $D = 8.1 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )<sup>[20]</sup>に相当する値であり、ゼオライト 5A(細孔径 5 Å、 $D \approx 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )や MOF-5 (細孔径 7.7 Å、 $D \approx 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )<sup>[21]</sup>よりも小さい。一方で C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 吸着は Fick の拡散モデルではプロファイルフィッティングを行うことができず、Linear Driving Force (LDF)モデルでプロファイルフィッティングを行った。<sup>[22]</sup>

$$\frac{dM}{dt} = k(M_\infty - M_t) \quad (3-3)$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \exp(-kt) \quad (3-4)$$

Figure 3-14 (b)より C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> の拡散定数は  $k = 7.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  となった。Fick の拡散方程式がシンプルな分子の拡散に適しているのに対し、LDF モデルは様々な拡散過程に対して適用されていることが知られており、カーボンモレキュラーシートにおける無機ガスの吸着や MOF におけるアルコール吸着などで用いられている。<sup>[22,23]</sup> 一般に、固体である多孔体に対する吸着のプロファイルフィッティン

グは複雑な過程であるため、LDF モデルの方がフィッティングを行いやすい。

このように  $C_2H_2$  吸着は  $CO_2$  に比べて大きなヒステリシスを持つ事、吸着熱が大きいこと、ポリ酸と二点の水素結合をしていることなどからホスト-ゲスト相互作用は強いという事が分かり、ゲスト拡散において律速段階が生じていると考えられる。

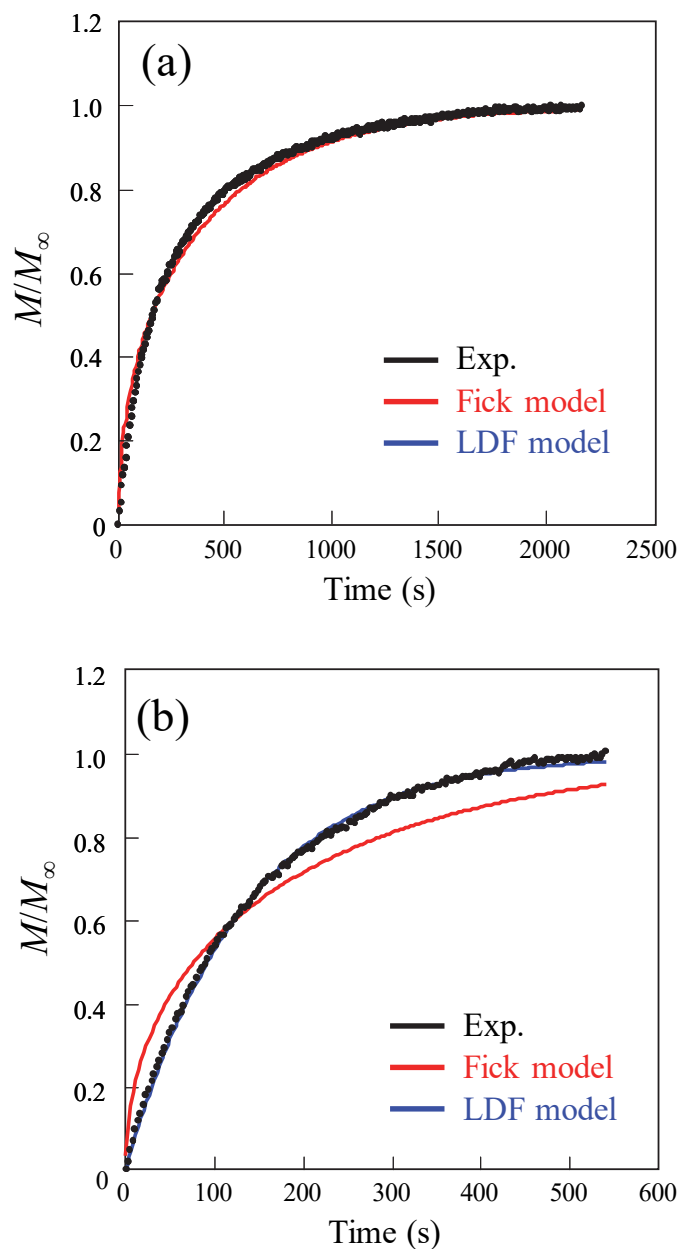


Figure 3-14. 吸着における経時変化と Fitting (a)  $CO_2$  (b)  $C_2H_2$ .

### 3.4. 結論

本研究では有機配位子として二重結合を含むカルボン酸を導入した  $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}=\text{CH}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 15\text{H}_2\text{O}$  (**IIa**)の合成を行い、ホスト-ゲスト間の弱い $\pi$ - $\pi$ 相互作用に着眼した。**IIa**はポリ酸周りを六つのCr金属錯体が囲むことで集積構造をなしており、隣接する金属錯体同士が3.75–3.85 Åの距離で弱い $\pi$ - $\pi$ 相互作用をしていた。また、**IIa**は3.3 Åの三次元細孔を有しており、イオン性結晶の中では数少ない安定な三次元細孔を得ることができた。**IIa**は15分子の水分子が脱離することでゲストフリー体**IIb**となることをPXRDより確認している。**IIa**は3.3 Åの空隙を持つため、 $\text{CO}_2$ や $\text{C}_2\text{H}_2$ を選択的に吸着し、それらより大きな分子( $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ )はほとんど吸着しなかった。特に $\text{C}_2\text{H}_2$ の吸着熱は $\text{CO}_2$ 吸着熱より大きく、吸着等温線からもヒステリシスが観測されたことから、**IIb**と $\text{C}_2\text{H}_2$ は強い相互作用を持つことが分かった。また、モンテカルロシミュレーションよりゲスト分子の吸着点をシミュレーションしたところ、 $\text{CO}_2$ と $\text{C}_2\text{H}_2$ は共にポリ酸を吸着点としている事が分かった。特に $\text{C}_2\text{H}_2$ は両末端の水素が共にポリ酸の末端酸素と相互作用をしており、 $\text{C}_2\text{H}_2$ の吸着熱が大きいこと、 $\text{C}_2\text{H}_2$ のヒステリシスが $\text{CO}_2$ に比べ大きいことと一致する結果である。**IIb**の三次元細孔を用いてゲスト吸着の経時変化を観察したところ、 $\text{CO}_2$ 吸着はFickの拡散方程式に基づく拡散( $D=2.0\times 10^{-12}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$ )を示し、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 吸着はLDFモデルに基づく一次拡散( $k=7.5\times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ )を示した。 $\text{C}_2\text{H}_2$ 吸着がFickモデルにFittingしづらいのは $\text{C}_2\text{H}_2$ がホストと強く相互作用をするためであり、細孔内へのゲスト導入において律速段階が生じていると考えられるためである。このような固体における複雑な系では、よりシンプルなLDFモデルがFittingするにあたって適切である。

## 3.5. 参考文献

- [1] S. M. Csicsery, *Zeolites*, **4**, 202 (1984).
- [2] H. Nishihara, T. Kyotani, *Adv. Mater.*, **24**, 4473 (2012).
- [3] X. Cheng, W. Xue, J. B. Lin, X. M. Chen, *Chem. Commun.*, **46**, 246 (2010).
- [4] R. Wakabayashi, T. Ikeda, Y. Kubo, S. Shinkai, M. Takeuchi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 6667 (2009).
- [5] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford (1990).
- [6] K. Uemura, S. Kitagawa, K. Fukui, K. Saito, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 3817 (2004).
- [7] S. Uchida, R. Kawamoto, H. Tagami, Y. Nakagawa, N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 12370 (2008).
- [8] I. Bertini, C. Luchinat, *Coord. Chem. Rev.*, **150**, 221 (1996).
- [9] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area, and Porosity*, Academic Press, London, (1982).
- [10] R. Mastuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, Y. Mita, *Nature*, **436**, 238 (2005).
- [11] H. Xu, Y. He, Z. Zhang, S. Xiang, J. Cai, Y. Cui, Y. Yang, G. Qian, B. Chen, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 77 (2013).
- [12] Z. Zhang, Z.; Xiang, S.; Chen, B. *Cryst. Eng. Comm.*, **13**, 5983 (2011).
- [13] S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13519 (2005).
- [14] S. C. Xiang, Z. Zhang, C. G. Zhao, K. Hong, X. Zhao, D. R. Ding, M. H. Xie, C. D. Wu, M. C. Das, R. Gill, K. M. Thomas, B. Chen, *Nat. Comm.*, **2**, 204 (2011).
- [15] M. C. Das, H. Xu, S. Xiang, Z. Zhang, H. D. Arman, G. Qian, B. Chen, *Chem. Eur. J.*, **17**, 7817 (2011).
- [16] Z. Chen, S. Xiang, H. D. Arman, J. U. Mondal, P. Li, D. Zhao, B. Chen, *Inorg. Chem.*, **50**, 3442 (2011).
- [17] Z. Chen, S. Xiang, H. D. Arman, P. Li, S. Tidrow, D. Zhao, B. Chen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **24**, 3745 (2010).
- [18] M. Armandi, E. Garrone, C. O. Areán, B. Bonelli, *Chem. Phys. Chem.*, **10**, 3316 (2009).
- [19] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, London (1956).
- [20] S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta, Eds. *Handbook of Zeolite Science and Technology*, CRC Press (2003).
- [21] D. Saha, Z. Bao, F. Jia, S. Deng, *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 1820 (2010).
- [22] C. R. Reid, K. M. Thomas, *Langmuir*, **15**, 3206 (1999).

### Chapter 3

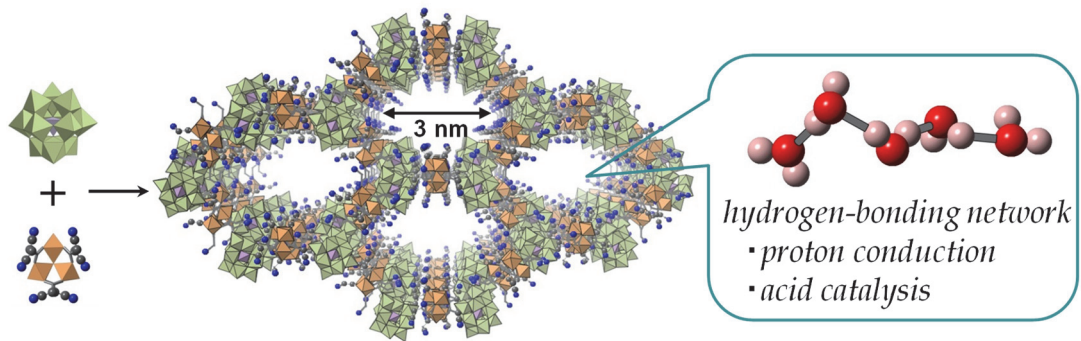
- [23] A. J. Fletcher, E. J. Cussen, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, K. M. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 9750 (2004).

## Chapter 4

ポリ酸を用いたメソポーラスイオン結晶の合成と機能

### A Functional Mesoporous Ionic Crystal Based on Polyoxometalate

R. Kawahara, K. Niinomi, J. N. Kondo, M. Hibino, N. Mizuno, S. Uchida,  
*Dalton Trans.*, **45**, 2805–2809 (2016).



## 4.1. 序論

第一章でも示した通り、多孔性化合物はガス吸着・触媒反応場・イオン伝導場などへの応用として多く研究されており、IUPAC 定義によるとマイクロ孔(< 2 nm)、メソ孔(2–50 nm)、マクロ孔(> 50 nm)に大きく分類される。ゼオライトや MOFs はマイクロ孔を持つものが多いが、マイクロ孔は分子の拡散性が低い事や大きなサイズのゲスト分子の導入に不利であることなどが欠点として挙げられる。<sup>[1,2]</sup>メソ孔を持つ多孔体の中でも代表的なのがメソポーラスシリカであり、MCM-41 や FSM-16 など是一次元性の細孔を持つメソポーラス材料として幅広く研究され<sup>[3,4]</sup>、S. Inagaki らは特に有機シリカハイブリット材料(Periodic Mesoporous Organosilicas)に注目している(Figure 4-1)<sup>[5]</sup>。メソポーラス有機シリカは大きな表面積、明確なナノ構造、有機シリカ骨格の多様性などが機能へ有利に働くと考えられている。特に 1999 年、架橋型有機シランを用いた合成法が報告されて以来急速に研究され、これまで様々な合成法が開発されてきた。

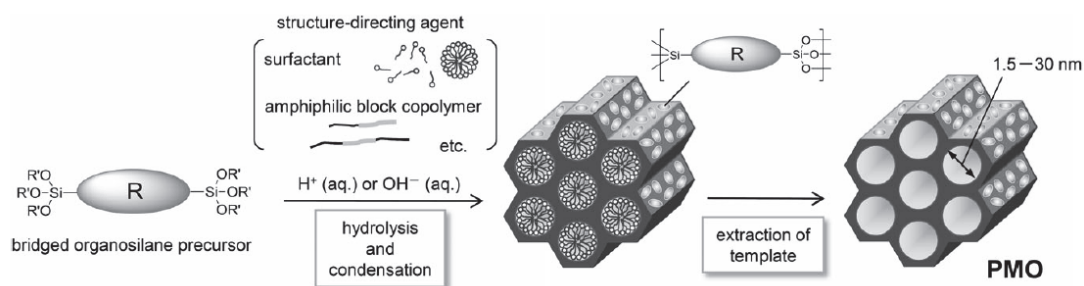


Figure 4-1. 架橋型有機シランを用いたメソポーラス有機シリカの合成.



最近ではメソ領域まで孔の大きさを拡張した MOF が多く研究されており、Figure 4-2 に示す例ではメソ孔にポストシンセシス法によって Ti を装飾し触媒反応へ用いている例である<sup>[6]</sup>。触媒反応以外にも着色料である BBR-250 (Brilliant Blue R-250)などの巨大分子を取り込むことにも成功しており、細孔径や空隙率の精密な制御を可能としている。これはメソポーラス MOF の一例であるが、他にもフェノールの共酸化反応<sup>[7]</sup>、環状カーボネートの合成<sup>[8]</sup>、酸処理によるプロトン伝導体への応用<sup>[9]</sup>など用途は多岐にわたる。また近年では多孔体内に POM を導入した POM-MOF<sup>[10,11]</sup>の研究が盛んに行われており、空気酸化<sup>[12]</sup>、オレフィンの不斉ヒドロキシル化<sup>[13]</sup>、可視光による H<sub>2</sub> 生成<sup>[14]</sup>などの触媒として用いられている。

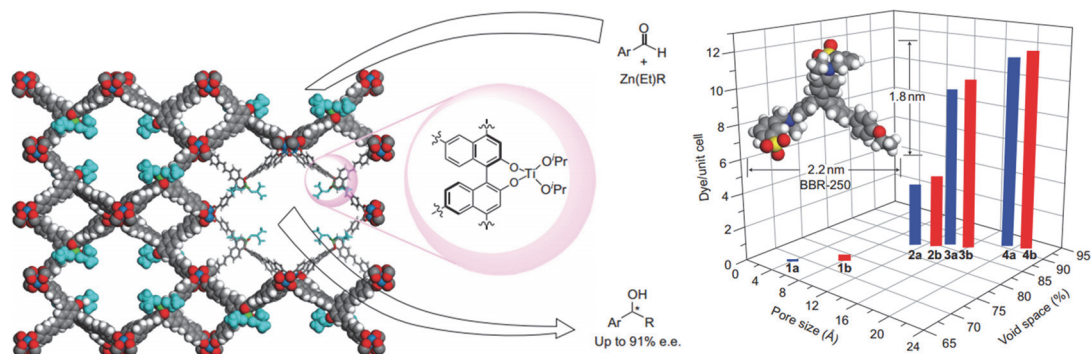


Figure 4-2. 架橋型有機シランを用いたメソポーラス有機シリカの合成。

一方、当研究室でこれまで合成されてきた多孔性イオン結晶も第二章、第三章で示した通りマイクロ孔を持つものがほとんどであり、メソポーラス結晶を構築するためには近接する構築素子のパッキングを妨げる必要がある。近年、超分子分野において(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> クラスタをテンプレートとして錯形成し、マイクロ空間を構築することが知られている。この際の水クラスターは非常に重要な役割を果たしており、L. Atwood らは氷のような分子配列をとる水 10 量体(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub> が三次元超分子錯体を安定化させていることを *Nature* 誌にて報告した (Figure 4-3)<sup>[15]</sup>。また M. Tadokoro らはこのような水クラスターの動的挙動がプロトン伝導に大きく寄与すると述べており、機能に対しても大きく作用することが期待される。<sup>[16]</sup>

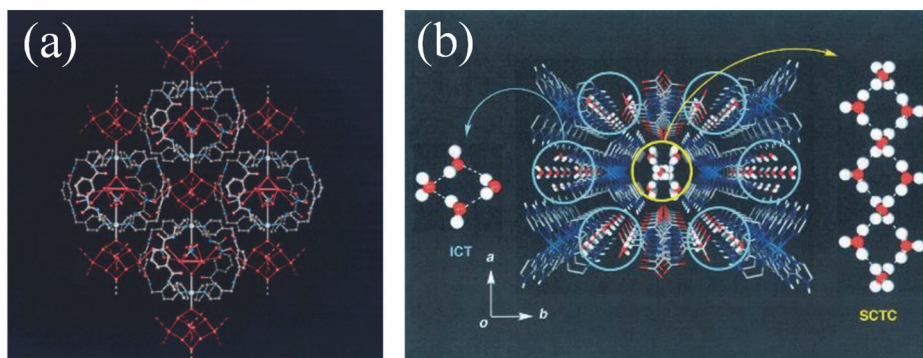


Figure 4-3. (a) Atwood が報告した水クラスターを取り込む三次元超分子錯体  
(b) Tadokoro らが報告したゲスト水によるプロトン伝導度の増大.

本項では CN 基を導入した Cr 錯体を用いることによってメソポーラス多孔性イオン結晶  $M[M_3O(OOCCH_2CN)_6(H_2O)_3][\alpha-PW_{12}O_{40}]_2 \cdot 69H_2O$  ( $M = Cr^{3+}$  (III),  $Fe^{3+}$  (III-2)) を合成し、その結晶構造解析とイオン伝導体・不均一系酸触媒としての機能を評価した。従来、多孔性イオン結晶はホスト間の強い静電相互作用によってマイクロ孔を作りやすい傾向にあるが、本研究では水クラスターを鋳型とすることによってメソ孔の構築に成功している。また細孔内は多くのゲスト水が存在しているため、プロトン伝導場や  $H_2O$  下における触媒反応に対し優位に働くと考えたため、これらに関する機能について評価を行った。

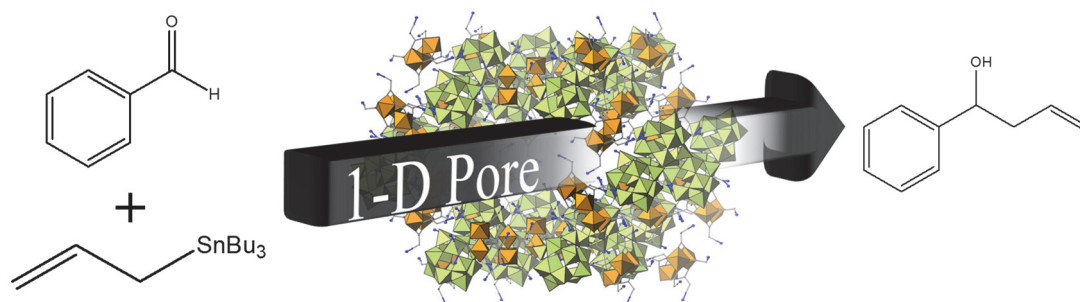


Figure 4-4. 化合物 III によるベンズアルデヒドのアリル化反応.

## 4.2. 実験項

### 4.2.1. 試薬

純水(関東化学)、硝酸クロム(III)九水和物(関東化学)、硝酸鉄(III)九水和物(関東化学)、シアノ酢酸(関東化学)、アセトン(関東化学)、水酸化ナトリウム(関東化学)、ベンズアルデヒド(関東化学)、アリルトリブチルスズ(TCI)、ピナコール(関東化学)、1,4-ジオキサン(関東化学)

### 4.2.2. 合成

#### 4.2.2.1. $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)$

$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)$ は硝酸クロム九水和物(6.0 g, 15 mmol)とシアノ酢酸(3.0 g, 35 mmol)をアセトン中(30 mL)で 323 K, 18 h 攪拌することによって合成された。得られた緑色溶液は濃縮することで次反応に用いられた。また単結晶はアセトン溶液に溶かした Cr 錯体をゆっくりと自然濃縮することで得られた。

#### 4.2.2.2. $\text{Cr}[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 69\text{H}_2\text{O}$ (III)

前項で得られた Cr 錯体の硝酸塩と硝酸クロム水和物(6.0 g, 15 mmol)を水(40 mL)に溶かし、水(1 mL)に溶かした  $\text{H}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]$  (6.0 g, 2.0 mmol)をサンプル管でゆっくりと混ぜることで  $\text{Cr}[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 69\text{H}_2\text{O}$  (III)は得られた。(Yield: 60%)

IR (KBr): 1655  $\nu_{\text{asym}}(\text{OCO})$ , 1437  $\nu_{\text{asym}}(\text{CH})$ , 1383  $\nu_{\text{sym}}(\text{OCO})$ , 1080  $\nu_{\text{asym}}(\text{P-O})$ , 981  $\nu_{\text{asym}}(\text{W=O})$ , 898  $\nu_{\text{asym}}(\text{W-Oc-W})$ , 818  $\nu_{\text{asym}}(\text{W-Oe-W})$ , 597  $\nu_{\text{asym}}(\text{Cr}_3\text{-O}) \text{ cm}^{-1}$

4.2.2.3.  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)$ 

$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)$ は硝酸鉄九水和物(12.0 g, 30 mmol)とシアノ酢酸(6.0 g, 70 mmol)を  $\text{H}_2\text{O}$  中(100 mL)で 353 K で溶解させ、3 M 水酸化ナトリウム(30 mL)を 10 分間かけて滴下する事によって合成された。得られた赤色溶液は濃縮し、そのまま次反応に用いた。

4.2.2.4.  $\text{Fe}[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 69\text{H}_2\text{O}$  (**III-2**)

前項で得られた Fe 錯体の硝酸塩 (0.24 g, 0.3 mmol)を水(10 mL)に溶かし、 $\text{H}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]$  (0.6 g, 0.2 mmol) と速やかに混ぜ合わせることで  $\text{Fe}[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 69\text{H}_2\text{O}$  (**III-2**)は得られた。(Yield: 30%)

## 4.2.3. 元素分析

化合物 **III**, **III-2** における元素の定量化は ICP-OES (Cr, Fe, P, W)及び C, H, N 元素分析によって行われた。ICP-OES におけるサンプル調製は  $\text{HNO}_3$  (1 mL)にサンプル(約 10 mg)を溶解させた後、100 mL のメスフラスコにて純水でメスアップした溶液の測定を行った。下記のデータが **III**, **III-2** の元素分析の結果であり、ゲスト分子として水が単位組成あたり 69 分子存在していることが分かった。

**【III】**

元素分析値 (%)  $\text{C}_{54}\text{H}_{192}\text{Cr}_{10}\text{N}_{18}\text{O}_{197}\text{P}_2\text{W}_{24}$  (括弧内計算値): C 6.80 (7.02), H 1.80 (2.09), N 2.42 (2.73), Cr 5.97 (5.63), P 0.64 (0.67), W 47.79 (47.75)

**【III-2】**

元素分析値 (%)  $\text{C}_{54}\text{H}_{192}\text{Fe}_{10}\text{N}_{18}\text{O}_{197}\text{P}_2\text{W}_{24}$  (括弧内計算値): C 7.21 (6.99), H 1.68 (2.09), N 2.79 (2.72), Fe 6.56 (6.02), P 0.67 (0.67), W 50.17 (47.55)

## 4.2.4. ベンズアルデヒドのアリル化反応

アリル化反応は化合物 **III or III-2** (0.1 g, 11  $\mu\text{mol}$ )、ベンズアルデヒド(0.59 g, 0.5 mmol)及びアリルトリブチルスズ(0.33 g, 1.0 mmol)を  $\text{H}_2\text{O}$  (1 mL)中 373 K で攪拌することによって行った。また、内部標準として 1,4-ジオキサン(0.044 g, 0.5 mmol)を加えている。

### 4.3. 結果と考察

#### 4.3.1. 合成項

化合物 **III** は Cr 錯体とプロトン型ポリ酸を水溶液中でゆっくり拡散させることで合成され、複合体における存在比は 3:2 であったため、チャージバランスを保つ形で  $\text{Cr}^{3+}$  が一つ存在していると考えられる。また、合成の際に硝酸クロム九水和物を加えなかった場合、アモルファス性の化合物が生成した。

**III-2** の合成は Cr 錯体の時とは異なり、ポリ酸と瞬時に攪拌することで合成された。Fe(III) は電子配置が  $d^5$  で結晶場安定化エネルギーが小さく反応性が高いため Fe 錯体の安定性は Cr 錯体に比べて低い。よって強酸であるポリ酸と混ぜることによって一部崩壊する。そのため崩壊した Fe 錯体によって  $\text{Fe}^{3+}$  が生成することによって、結晶性の化合物 **III-2** を合成することができたと考える。また、Fe 錯体とポリ酸をゆっくり拡散させた場合、Fe 錯体の崩壊が進みすぎることで化合物 **III-2** を生成することはできなかった。また、これらの理由から **III-2** の単結晶を得ることはできていない。

#### 4.3.2. 赤外分光スペクトル

化合物 **III** の IR スペクトルを Figure 4-5 に示す。化合物 **III** のスペクトルは原料である Cr 錯体とポリ酸の吸収帯を共に含んでおり、尚且つ Cr 錯体硝酸塩の  $\text{NO}_3^-$  のピークが消失していることが分かる。これらの事から化合物 **III** は Cr 錯体とポリ酸の複合化合物であることが分かる。

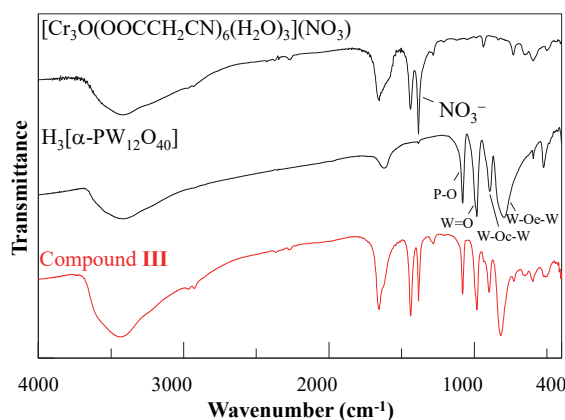


Figure 4-5. 化合物 **III** の赤外分光スペクトル.

## 4.3.3. 単結晶 X 線構造解析

Figure 4-6 (a)は化合物 III の単結晶 X 線構造解析の結果である。化合物 III は  $c$  軸方向に対し  $2.0 \times 3.0$  nm の一元細孔をもっており、マクロカチオンとマクロアニオンのイオン間に  $3.142\text{--}3.330$  Å の距離 (C(H)–O)で弱い水素結合が働くことでメソポーラス構造を構築している(Figure 4-6 (b))。また  $ab$  平面の図を見ると、CN 基は自由回転できる官能基であるにもかかわらず細孔中心に向かって配向していることが分かる。これはゲスト水として単位組成あたり 69 分子の水を含んでいることが元素分析と TG-DTA により確認されたため、CN 基がゲストと相互作用していることを示唆している。69 分子の水が細孔内に存在すると、格子体積・空隙率・ $Z$  値から動的分子径を求めることができ、 $25506 \times 0.442 \div 4 \div 69 = 40.8$  Å<sup>3</sup> となる。この値は、水の分子量と体積から計算した水一分子の体積約  $30$  Å<sup>3</sup> と比べて約  $10$  Å<sup>3</sup> 大きな値となっており、ゲスト水が静的な状態でなく動的な挙動を示していると考えられる。さらに、これらの水分子のうち 14 分子は単結晶 X 線構造解析によって決定され、ホスト骨格との水素結合相互作用距離はポリ酸の末端酸素間(O–O) :  $2.660\text{--}3.060$  Å, Cr 錯体水配位子 or CN 基間(N–O) :  $3.111\text{--}3.119$  Å において働いていた。また、電荷バランスがホスト骨格において不足している事と元素分析の結果から対カチオンとして  $\text{Cr}^{3+}$  を含んでいる可能性は高いが、単結晶 X 線構造解析によって決定することはできなかった。

単結晶 X 線構造解析の結果から化合物 III の単位格子における  $Z$  値は 4 であり、単核の Cr(III)が結晶格子に 4 個含まれるのに対し、空間群が  $C2/c$  で等価位置が 8 個であるため、解析的には単核の Cr(III)はディスオーダーとしてしか帰属されない。Cr(III)をディスオーダーとして帰属すると原子量 52 に対し占有率 0.5 の場合、原子量 26 である水分子の酸素と電子密度が大差ないため区別しづらい。これらの理由がカウンターカチオン  $\text{Cr}^{3+}$  を決定できない理由であると考えられる。Figure 4-6 (b)は  $ac$  平面における結晶構造である。 $c$  軸方向に沿ったマクロカチオン間の CN 基は  $3.593$  Å の距離で相互作用をしており、この相互作用は CN 基同士の双極子–双極子相互作用に基づくものであると考えられる。化合物 III のゲスト水を除いた際における空隙率は 44.2% (単位格子  $11285$  Å<sup>3</sup> あたり)であり、この値は今まで報告されてきた多孔性イオン結晶の中でも最大級の空隙率である (Figure 4-7, Table 4-2)。また、今回用いた  $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)$  は新規錯体であるため、得られた結晶構造を Figure 4-8、結晶学的データを Table 4-3 に示す。Cr 錯体硝酸塩の単結晶はアセトンで溶解させた後、自然濃縮することによって得られた。ゲスト分子として水五分子とアセトン一分子を含んでおり、空隙はほとんど持っていない事がわかる。



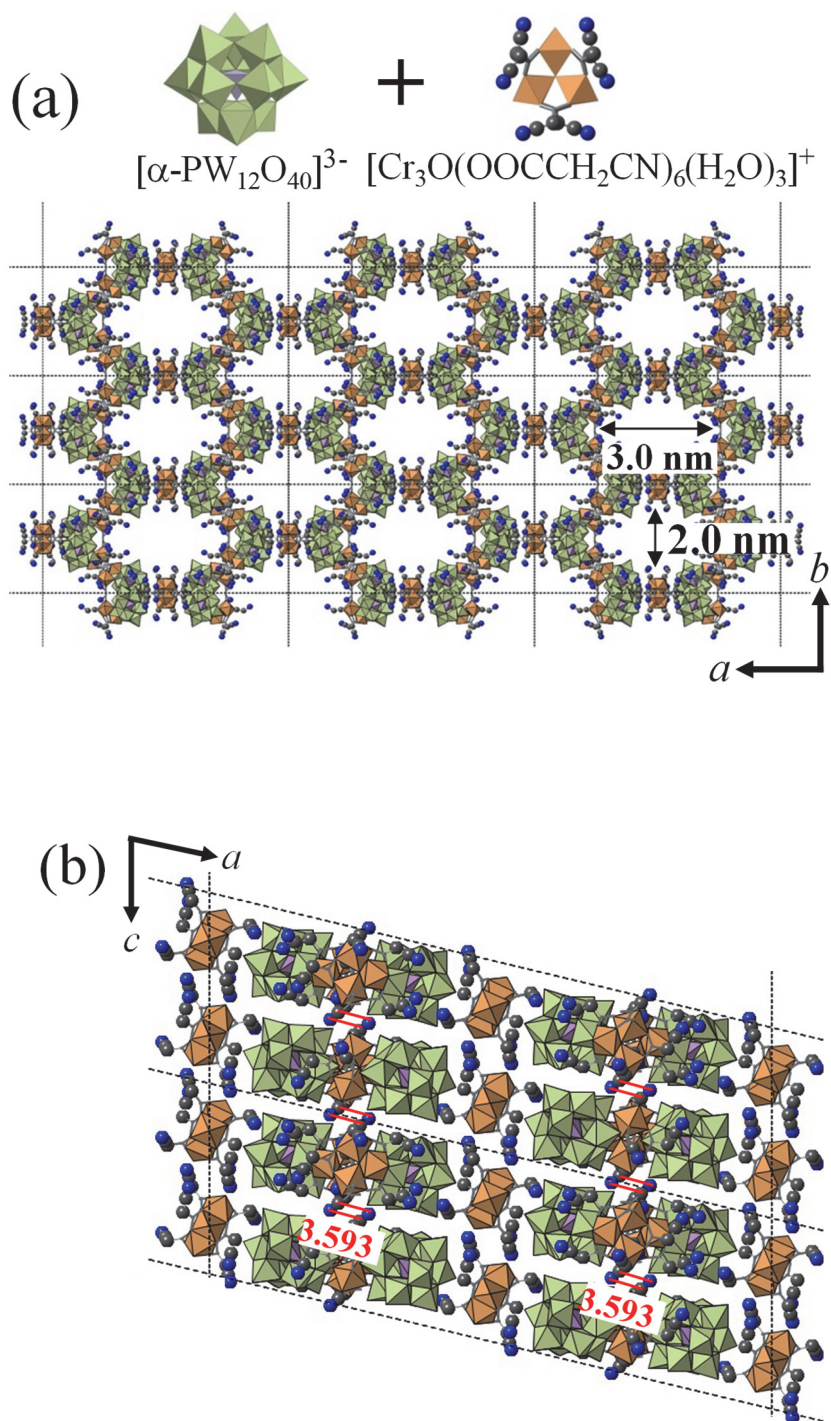


Figure 4-6. 化合物 III の結晶構造 (a)  $ab$  平面 (b)  $ac$  平面.  
 (図中 ● : 炭素, ● : 窒素)

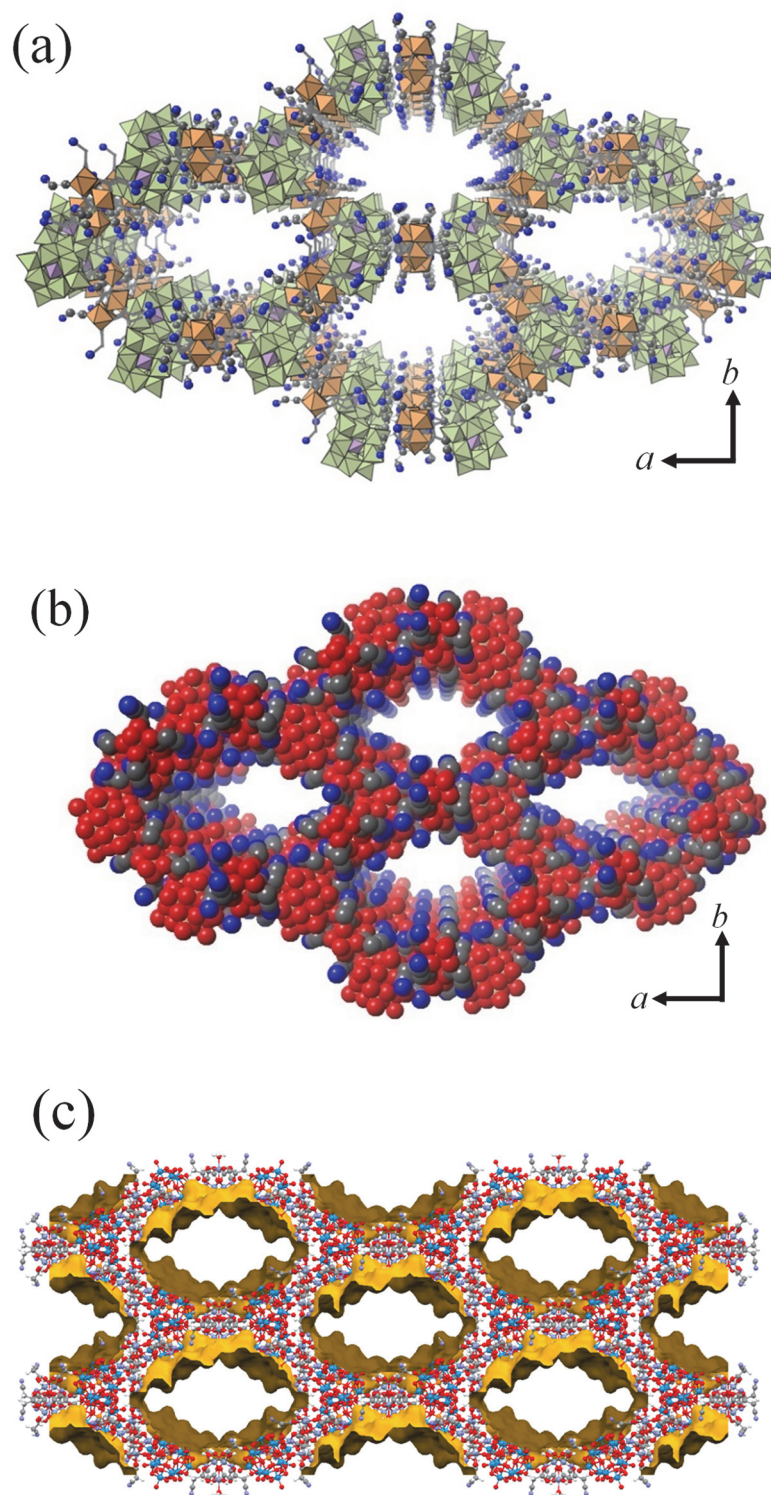


Figure 4-7. (a)  $ab$  平面から見た III の一次元細孔  
 (b) Space Filling model (図中 ●:炭素, ●:酸素, ●:窒素)  
 (c) Void Analysis (■ : 空隙).



Table 4-1. 化合物 III の結晶学的データ

Parameter	Compound III
Empirical formula	C <sub>54</sub> H <sub>82</sub> Cr <sub>10</sub> N <sub>18</sub> O <sub>102</sub> PW <sub>12</sub>
Formula weight	5372
Color, habit	Green, Plate
Crystal size, mm	0.2 × 0.3 × 0.2
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2 <sub>1</sub> /c (#15)
<i>a</i> , Å	57.01(2)
<i>b</i> , Å	24.477(11)
<i>c</i> , Å	18.797(7)
<i>α</i> , deg.	90.0
<i>β</i> , deg.	103.494(11)
<i>γ</i> , deg.	90.0
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	25506(18)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> <sub>cal</sub>	2.406
<i>F</i> (000)	17056.00
<i>μ</i>	11.312
<i>h</i>	-67/62
<i>k</i>	-25/29
<i>l</i>	-22/22
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0647
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.2009
GOF	1.105

Table 4-2. イオン結晶における空隙率の比較

Compound	Pore Size	Pore Volume (%)	Ref.
Cr[Cr <sub>3</sub> O(OOCCH <sub>2</sub> CN) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> [α-PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]	3.0×2.0 nm	44.2	This Work
[Al <sub>13</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>24</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>24</sub> ][H <sub>2</sub> W <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ](OH)	7.4×12.8 Å	34.4	17
[Al <sub>13</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>24</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>24</sub> ][V <sub>2</sub> W <sub>4</sub> O <sub>19</sub> ] <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub>	13.9×14.2 Å	52.8	18
[Calix[4]arene-Na] <sub>3</sub> [α-PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]	6×9 Å	34.0	19
K <sub>3</sub> [Cr <sub>3</sub> O(OOCH) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ][α-SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]	5×8 Å	26.7	20
[Cr <sub>3</sub> O(OOCCHCH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> [α-PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]	3.5×3.5 Å	13.5	21
TBA <sub>8</sub> [{Ni(OH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (OH)} <sub>2</sub> {Zn(OH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> {HSiW <sub>10</sub> O <sub>36</sub> } <sub>2</sub>	3.8 nm <sup>3</sup>	42.0	22
[Ni(bpp)(H <sub>2</sub> O)] <sub>3</sub> [P <sub>2</sub> W <sub>18</sub> O <sub>62</sub> ]	13.3, 16.3 Å <sup>2</sup>	38.4	23
Bi <sub>2</sub> [VMo <sub>9.4</sub> V <sub>2.6</sub> O <sub>40</sub> ]	7.7, 3.4 Å <sup>2</sup>	20.2	24
(C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> )[H <sub>15</sub> Mo <sub>12</sub> NaO <sub>62</sub> P <sub>8</sub> ]	9, 19 Å <sup>2</sup>	14.6	25
[Co <sub>8</sub> OQ <sub>12</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>a</sup>	4.3, 10 Å <sup>2</sup>	25.7	26
[Co(en) <sub>3</sub> ]Cl <sub>3</sub> <sup>b</sup>	10.8×10.8 Å <sup>2</sup>	19.6	27

<sup>a</sup>HQ = 8-hydroxyquinoline, <sup>b</sup>en = ethylenediamine.

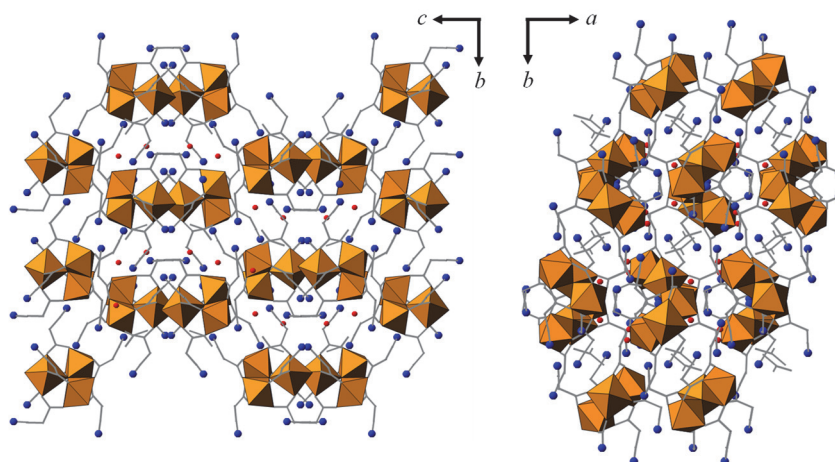
Figure 4-8.  $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)$  (原料)の結晶構造.

Table 4-3. Cr 錯体(原料)の結晶学的データ

Parameter	$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)$
Empirical formula	$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{Cr}_3\text{N}_7\text{O}_{25}$
Formula weight	941
Color, habit	Green, Plate
Crystal size, mm	$0.2 \times 0.2 \times 0.2$
Crystal system	Orthorhombic
Space group	$Pbca$ (#61)
$a$ , Å	14.880(12)
$b$ , Å	19.14(2)
$c$ , Å	24.637(19)
$\alpha$ , deg.	90.0
$\beta$ , deg.	90.0
$\gamma$ , deg.	90.0
$V$ , Å <sup>3</sup>	7016(11)
$Z$	8
$D_{\text{calc}}$	1.655
$F(000)$	3488.00
$\mu$	1.011
$h$	-17/19
$k$	-24/22
$l$	-31/31
$R_1$	0.1342
$wR_2$	0.3289
GOF	1.155

単結晶 X 線構造解析で得られなかったゲストカチオン  $\text{Cr}^{3+}$  の位置及びゲスト水が形成する水素結合ネットワークは DFT 計算によって求められた(Figure 4-9 (a), (b)).  $\text{Cr}^{3+}$  の位置はポリ酸と Cr 錯体付近に存在しており、静電相互作用距離は  $\text{Cr}^{3+}$ -Ot (POM): 2.355 Å,  $\text{Cr}^{3+}$ -OOC (Cr): 2.268 Å,  $\text{Cr}^{3+}$ -NC (Cr): 1.999–2.044 Å であった。またゲスト水の水素の位置を最適化し、水素結合距離に値するネットワークを結んだ図が Figure 4-9 (c) である。図中青線は水素結合している部分であり、一次元細孔に沿って水クラスターが存在していることが分かる。

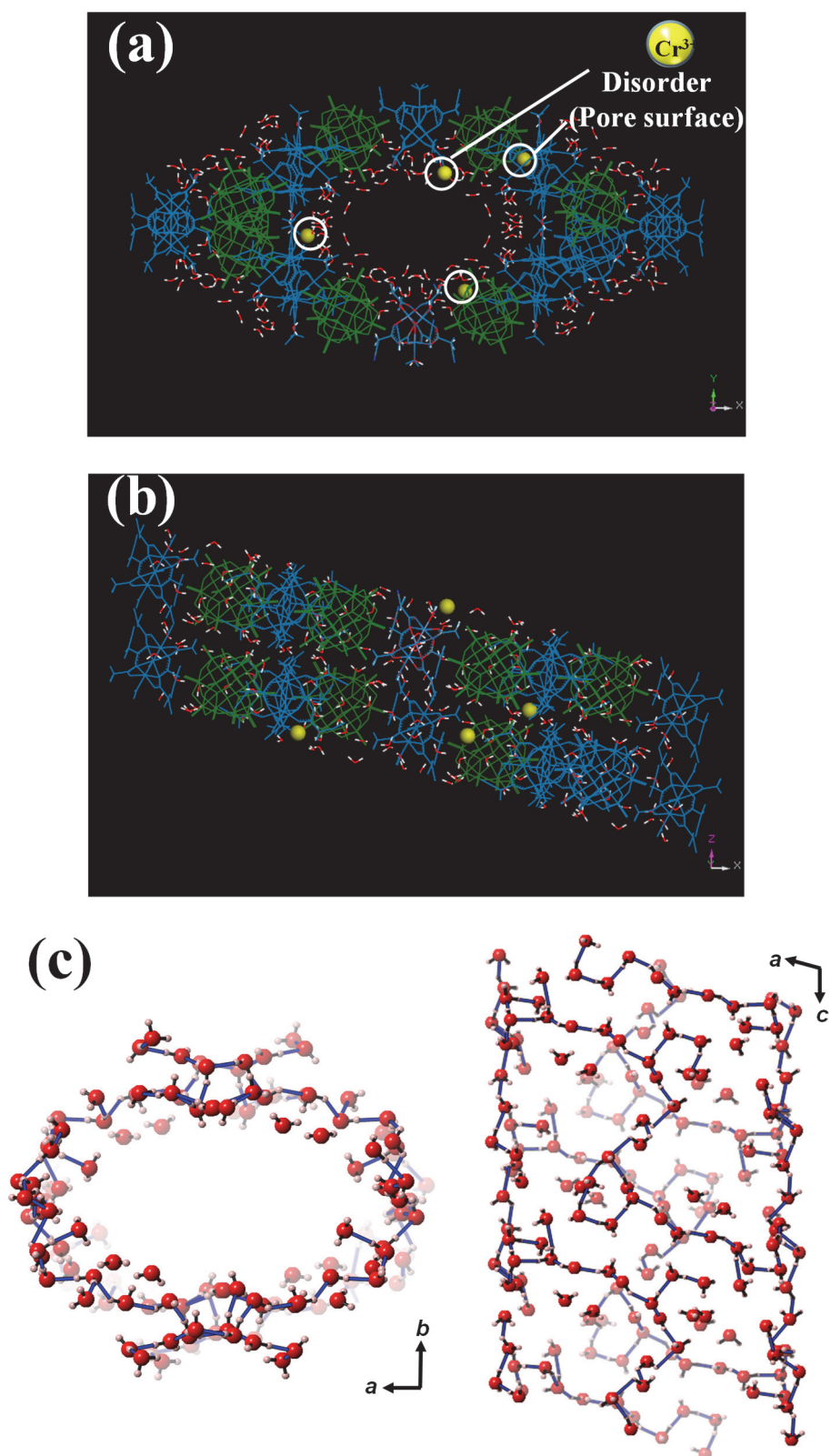


Figure 4-9. (a), (b) DFT 計算による  $\text{Cr}^{3+}$  の決定 (図中  $\text{Cr}^{3+}$ ).  
 (c) ゲスト水における水素の構造最適化(青線: 水素結合).

## 4.3.4. 粉末 X 線回折測定

Figure 4-10 は 粉末 X 線回折の結果である。化合物 **III** の回折パターンは単結晶 X 線構造解析から算出された計算パターンとよく一致しており、化合物 **III** が大気中で安定であることが分かる。一方で、化合物 **III** を真空排気したサンプルを測定すると、結晶性がなくなりアモルファス相へと変化した。この結果はゲスト水が構造維持するために必要不可欠な存在であることを示唆している。また、一度アモルファス相へと変化したサンプルは水中に浸しても再び化合物 **III** に復帰することは無かった。つまりゲスト水は化合物 **III** の構造を維持するだけでなく、集積構造形成の初期段階において大きな役割を果たしていると考えられる。化合物 **III-2** についても同様の結果が得られた。またゲスト水を脱離させるとアモルファス相へ変化するため、 $N_2$  吸着測定を行うことができず BET 比表面積を算出することはできなかった。このため、理論上の表面積を結晶構造より求めた。化合物 **III** は  $3.0 \times 2.0 \text{ nm}$  の楕円状一次元細孔をもっているため、表面積は以下の式によって求められる。

$$\{2 \times (1.6 \times 10^2) \times (1.9 \times 10^1) \times 10^{-20}\} / \{8.0 \times 10^3 \times 4 / (6.0 \times 10^{23})\} = 1.1 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{g}$$

この値はメソポーラスシリカ MCM-41 ( $9.8 \times 10^2 \text{ m}^2/\text{g}$ )と同程度の表面積であり、非常に大きいことが分かる。

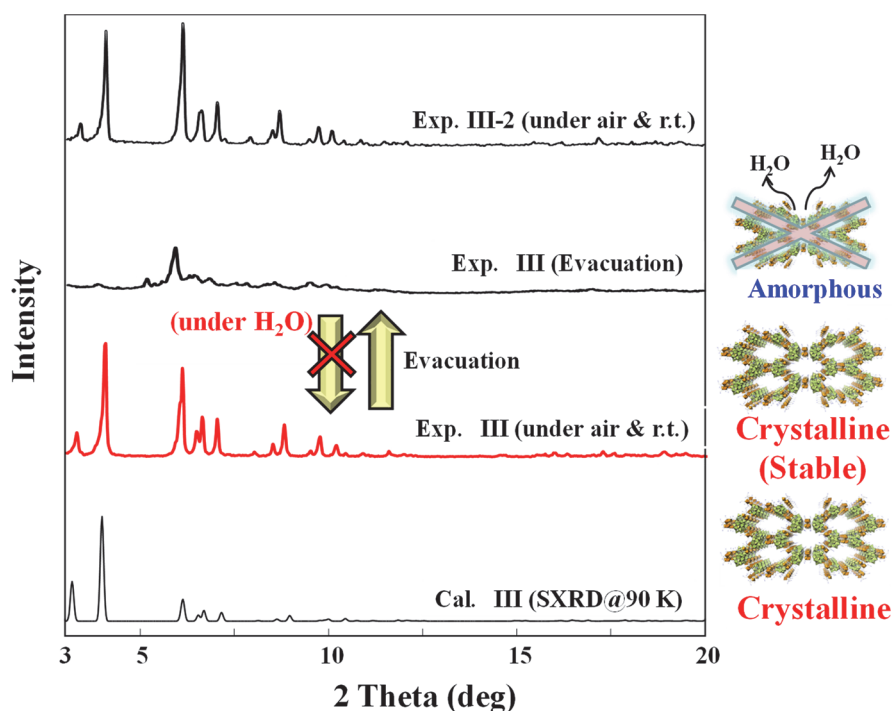


Figure 4-10. 化合物 **III**, **III-2** の粉末 X 線回折測定。

## 4.3.5. 熱重量分析

熱重量分析の結果を Figure 4-11 に示す。元素分析の結果を考慮すると、ホスト 1 mol あたりに 69 分子の水がゲストとして入っていることが分かった。熱重量分析の結果から、このゲスト水は二種類存在しており二段階にわたって脱離していることが確認できる。化合物 **III** の細孔壁はポリ酸の末端酸素と Cr 錯体の CN 基が配向しているため親水的環境となっている。そのため細孔壁はゲスト水を吸着しており、細孔中心に向かうにつれてその相互作用は弱くなっている。この比較的相互作用の弱いゲスト水が TG-DTA における 10.5% ( $54\text{H}_2\text{O}$ ) の減少量にあたり、細孔壁付近に存在する相互作用の強いゲスト水が第二段階 3.0% ( $15\text{H}_2\text{O}$ ) の減少量となっている。また 1.75% ( $9\text{H}_2\text{O}$ ) の減少は Cr 錯体に配位している水配位子の減少量であり、それ以降の減少は Cr 錯体の有機配位子の分解である。これらの結果から、化合物 **III** の細孔内はホスト-ゲスト相互作用の強い運動性の低い水分子と、相互作用の弱い運動性の高い水分子の 2 種類が存在していることが分かった。

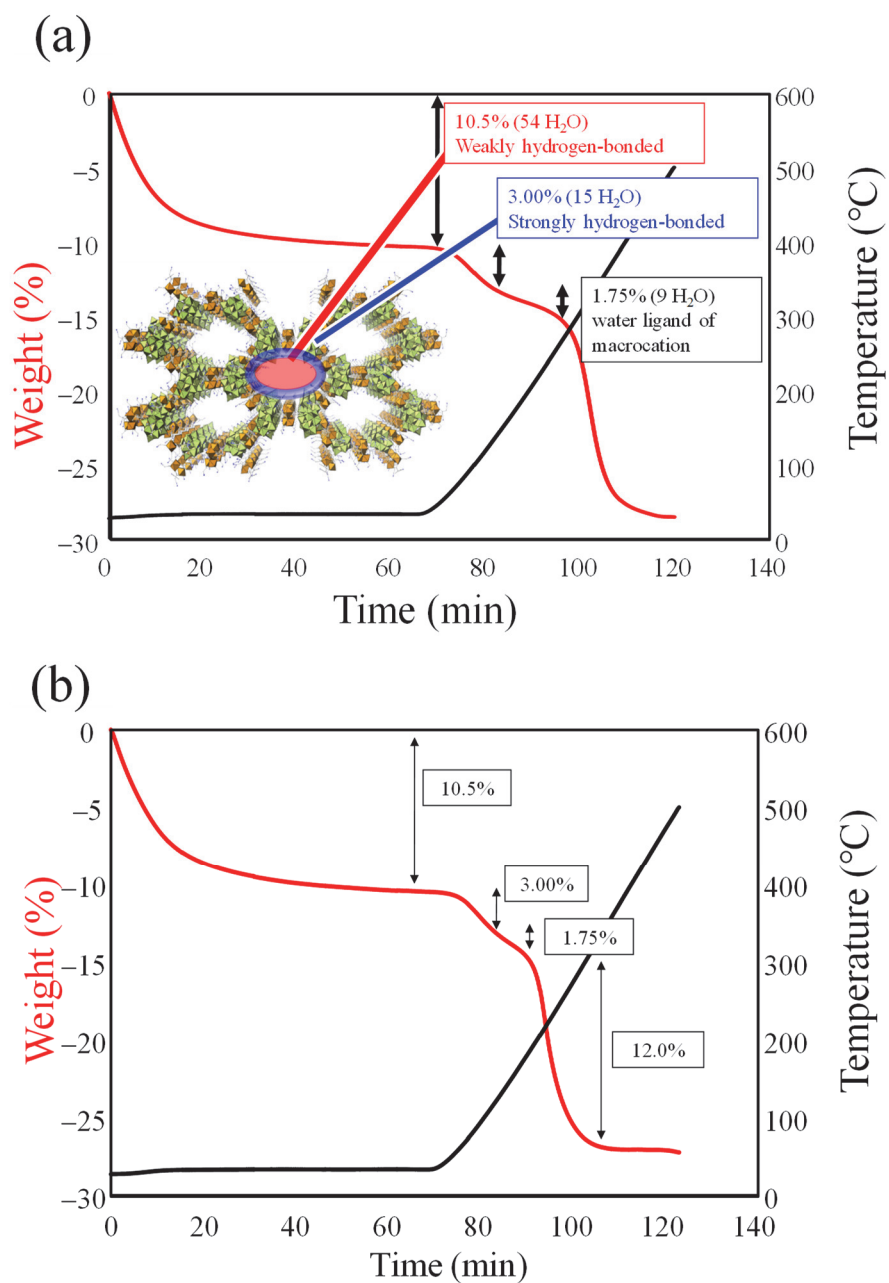


Figure 4-11. (a) 化合物 III (b) 化合物 III-2 における TG-DTA の結果.

4.3.6. D<sub>2</sub>O / H<sub>2</sub>O 交換における赤外分光スペクトル

ゲスト水の挙動をさらに調べるため、D<sub>2</sub>O 中にて合成された化合物 **III** (D<sub>2</sub>O) を用いて実験を行った。D<sub>2</sub>O は Cr 錯体とポリ酸を混合させる反応において用いた。Figure 4-12 の緑色のスペクトルが通常の化合物 **III**、青色が D<sub>2</sub>O 合成直後の **III** (D<sub>2</sub>O)、赤色のスペクトルが **III** (D<sub>2</sub>O) を 24 時間中にさらした **III** (D<sub>2</sub>O → H<sub>2</sub>O) である。このスペクトルは水分子の伸縮運動と変角運動を観察することで考察できる。**III** (D<sub>2</sub>O) は 0 h において 2000 cm<sup>-1</sup>~3000 cm<sup>-1</sup> に D<sub>2</sub>O 由来の伸縮運動、1200 cm<sup>-1</sup> 付近に D<sub>2</sub>O 由来の変角運動が観測されている。しかし、これらのピークは 24 時間後にはほとんどなくなり、新たな H<sub>2</sub>O の伸縮運動が 2500 cm<sup>-1</sup>~3500 cm<sup>-1</sup> に観測された。ただし、H<sub>2</sub>O の変角運動はホスト骨格のピークと重なっているため観測できなかった。24 時間後のスペクトルはほとんど H<sub>2</sub>O 分子に置換されているが、わずかに D<sub>2</sub>O 伸縮運動が残存していることが分かる。この結果は熱重量分析の結果と一致しており、ホスト-ゲスト相互作用の強い細孔壁に一部 D<sub>2</sub>O が残存している可能性を示している。この実験では定量的な議論に至っていないが、熱重量分析の結果を考慮するとゲスト水は 54H<sub>2</sub>O·15D<sub>2</sub>O の 69 分子であると考えられる。

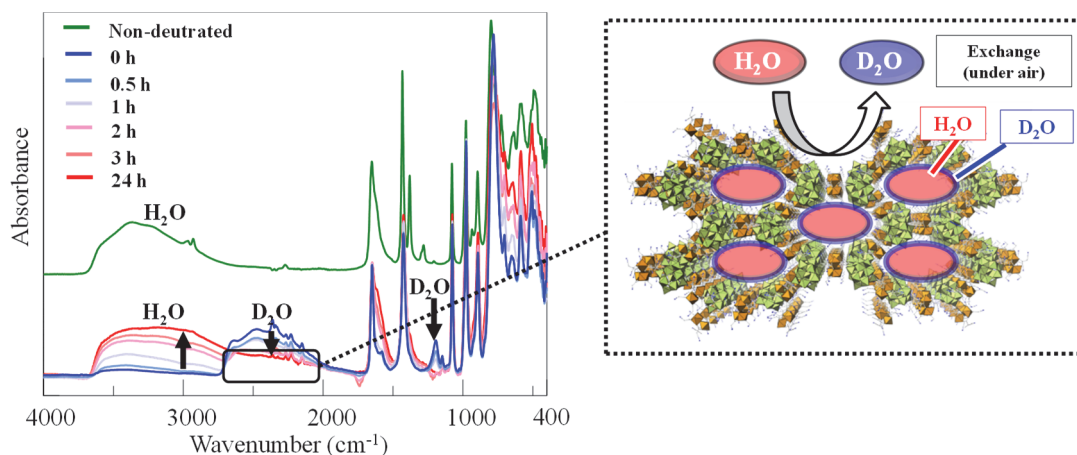


Figure 4-12. 化合物 **III** (D<sub>2</sub>O) の H<sub>2</sub>O 交換に伴う IR スペクトルの経時変化.



4.3.7.  $^1\text{H}$ -MAS 固体 NMR

Figure 4-13 は化合物 **III** の  $^1\text{H}$ -MAS 固体 NMR スペクトルである。化学シフト 4.8 ppm 付近に観測されたシャープなピークはゲスト水のプロトンに帰属される。バルクにおける水のピークは  $\text{C}_6\text{D}_6$  中において 0.40 ppm、 $\text{D}_2\text{O}$  中において 4.79 ppm であるため<sup>[28]</sup>、化合物 **III** における水分子は水素結合によって強く低磁場へシフトしていることが分かる。さらにシグナルがとてもシャープであることから、環境は溶液状態に近く、ゲスト水の運動性が非常に高い事が分かる。おそらくここで観測されている水分子は TG-DTA における第一段階の水分子であり、第二段階において脱離する水分子は Cr 錯体の常磁性の影響を強く受けて観測されてなかったと考えられる。このような多孔体内における水分子の高い運動性はイオンの伝導場や触媒反応場として有用に働くと考えられる。

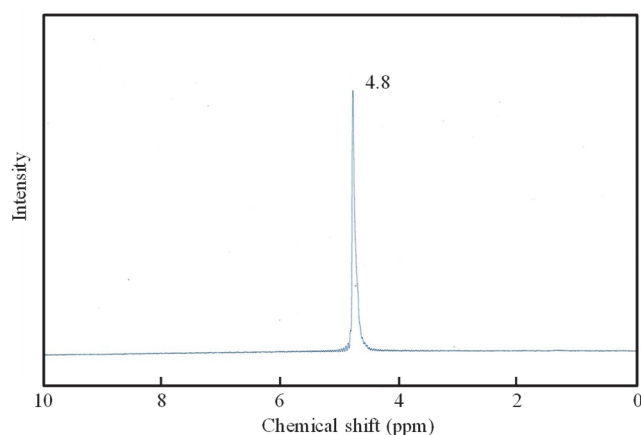


Figure 4-13. 化合物 **III** の  $^1\text{H}$ -MAS NMR.



## 4.3.8. 交流インピーダンス測定

以上の結果から、化合物 **III** は運動性の高いゲスト水と低いゲスト水の二種類を持っており、これらの発達した水素結合ネットワークはイオン伝導場として有用に働くことを述べた。よって交流インピーダンス測定を行い、イオン伝導場としての機能を評価した。この場合におけるイオンとはプロトンの事を指し、この解離プロトンはゲストカチオンである  $\text{Cr}^{3+}$  (or  $\text{Fe}^{3+}$ ) から生まれるものである。また、Figure 4-14 に示すように、カーブフィッティングは CPE (Constant Phase Element) を含む等価回路として取り扱った。序論でも述べた通り、電極に不均一性が見られる場合は真円からずれた Nyquist plot となり不均一性パラメーターを用いた解析が必要となる。交流インピーダンス測定の結果を Figure 4-15 に示す。高周波数領域がバルクの抵抗、低周波数領域が界面の抵抗であると考えられ、界面の Nyquist プロットは直線の軌跡を描いており、これはワールブルグインピーダンス (Warburg impedance)  $Z_w$  と呼ばれ、拡散律速に特有な電気化学インピーダンスの形状である。室温 303 K・相対湿度 95% において伝導度は  $1.0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  となり、組成式内に解離プロトンを含まないにもかかわらず他の多孔体と比べて高いイオン伝導度を示した (Table 4-4)。323 K におけるイオン伝導度は  $2.2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  であり、温度上昇に伴ってゲスト水の運動性が上昇したと考えられる。303 K から 323 K の範囲で Arrhenius プロットをとったところ、化合物 **III** における活性化エネルギーは 0.34 eV (32.6 kJ/mol) であることが分かった。この高いイオン伝導度と低い活性化エネルギーはメソ孔内の水素結合ネットワークの発達とゲスト水の高い運動性を示唆する。バルクの水におけるイオン伝導度は  $\sim 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$  程度であることから、メソ空間に秩序だって閉じ込められた水クラスターはバルク水とは異なる挙動を示していることが分かる。 $^1\text{H}$ -MAS 固体 NMR の結果からも分かる通り細孔中心には溶液のような高い運動性を示す水分子が存在する一方、メソ細孔壁にはホストと強く相互作用した水分子が秩序だって存在しているため二種類の水がイオン伝導場として働いていると考えられる。例えば、水素結合によって剛直すぎる水クラスターのみが存在する場合はゲスト水の自由回転を阻害し、逆に自由度の高すぎるゲスト水のみの場合は隣接するゲスト水に対するプロトンパスは分子間距離の観点から起こりづらいと推測される。そのため、適度に秩序だった構造と自由度の高い二種類の水分子が容易にプロトン伝導を起し、後に記述する Grotthuss メカニズムに近い伝導機構であると考えられる。

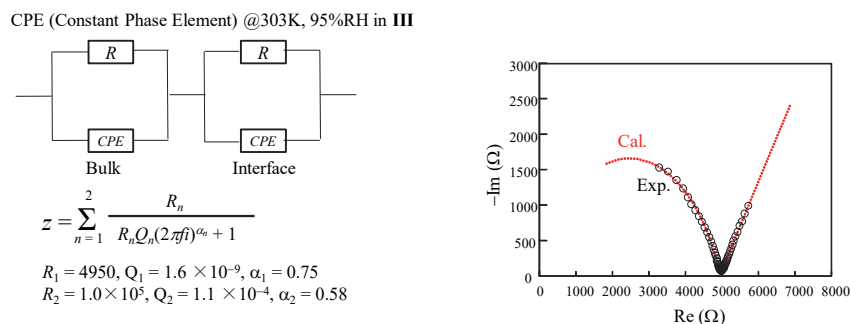


Figure 4-14. CPE を用いたカーブフィッティング(303 K, RH 95%).

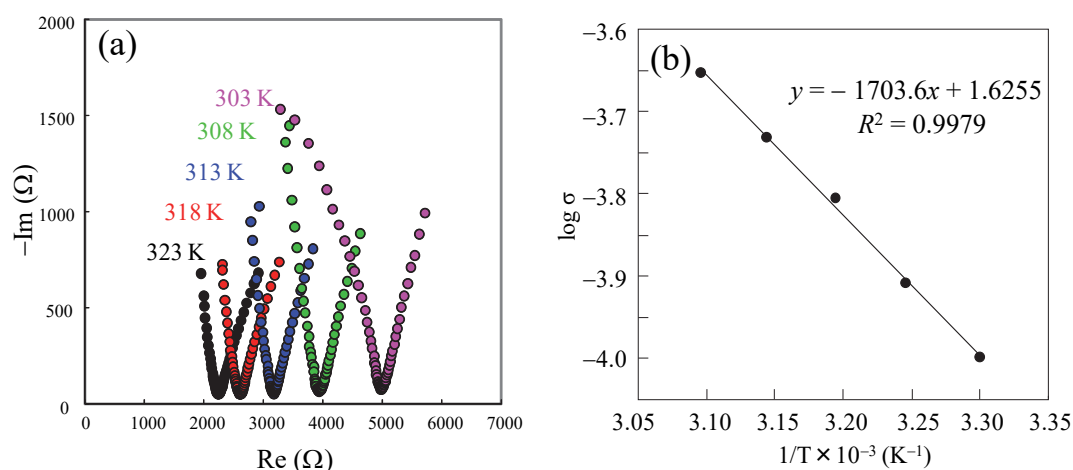


Figure 4-15. (a) 化合物 III における交流インピーダンス測定の結果 (303–323 K, 95% RH) (b) Arrhenius プロット.

これらの結果を踏まえて相対湿度 95%から徐々に低下させると、イオン伝導度は徐々に低下し相対湿度 55%においては  $6.7 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  まで減少した(Figure 4-16)。また、LiCl のような電解質は多孔体に導入されることでイオン伝導度に関与することが知られており<sup>[29]</sup>、化合物 III に LiCl を取り込む事でイオン伝導度の上昇を期待した(Table 4-5)。しかしイオン伝導度は上昇するどころか  $6.0 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  (303 K, 95% RH)に低下した。この結果は LiCl が水クラスターの水素結合ネットワークを阻害することによって生まれた結果であると考えられる。

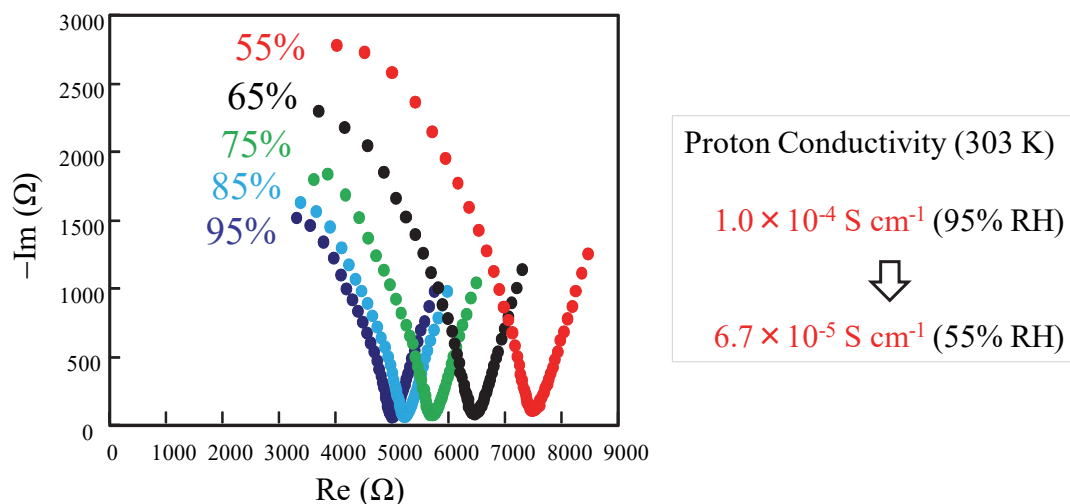


Figure 4-16. 湿度低下に伴う化合物 **III** のイオン伝導率の低下.

Table 4-4. イオン伝導体の伝導度及び活性化エネルギーの比較

Compound	Condition (Temp., RH)	Conductivity (S/cm)	Activation energy (eV)	Ref.
$\text{Cr}[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2$	303 K, 95%	$1.0 \times 10^{-4}$	0.34	This work
$\text{H}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 29\text{H}_2\text{O}$	298 K, 80%	0.18	0.16	30
$\text{H}_3[\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 29\text{H}_2\text{O}$	298 K, 80%	0.17	0.12	30
$\text{H}_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	298 K, 80%	$2 \times 10^{-2}$	0.39	31,32
$[\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_3[\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	301 K, 98%	$2.2 \times 10^{-5}$	0.23	33
$[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_8][\text{H}(\text{H}_2\text{O})_{2.5}](\text{HINO})_4[\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}]$	298 K, 98%	$3.8 \times 10^{-6}$	0.80	34
$\text{Na}_5[\text{H}_7\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}\text{Mo}_6\text{O}_{16}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]_4$	303 K, 98%	$7.6 \times 10^{-4}$	0.65	35
$\text{H}[\text{Cu}(\text{Hbpd})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\alpha\text{-PM}_{12}\text{O}_{40}]$ M= Mo, W <sup>a</sup>	298 K, 98%	$10^{-7} - 10^{-6}$	1.02	36
$\text{H}[\text{Cu}(\text{Hbpd})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\alpha\text{-PM}_{12}\text{O}_{40}]$ M= Mo, W	373 K, 98%	$10^{-4} - 10^{-3}$	1.02	36
$\text{Li}_3[\text{Mo}_8\text{S}_8\text{O}_8(\text{OH})_8\{\text{HWO}_5(\text{H}_2\text{O})\}]$	r.t., 70%	$2.2 \times 10^{-5}$	0.47	37

<sup>a</sup>bpdc = 2,2'-bipyridyl-3,3'-dicarboxylic acid.

さらに $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ と $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ の  $\text{pK}_a$  はそれぞれ 4.2、2.2 であり、 $\text{Fe}^{3+}$ の酸性度は高いことが知られている。<sup>[38]</sup>このため、化合物 **III-2** は化合物 **III** に比べて高いイオン伝導度を示すことが期待された。しかし実際に測定した結果、化合物 **III-2** の伝導度は  $1.0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  と同程度であり、化合物 **III** と比べてほとんど変わらなかった。この結果から、イオン伝導度は水クラスターの影響を大きく受け、ゲストカチオンは微量の解離プロトンを生成する役割のみである。すなわちゲストカチオンが解離プロトンを生成した後は水クラスターがイオン伝導度を増幅させていると考えられる。

最後に、イオン伝導機構について考察を行う。前述したとおり、組成内にはプロトンを含まないためゲスト金属イオンによる解離プロトンが生成しており、イオン伝導に寄与していると考えられる。また、この解離プロトンの伝導メカニズムとして Grotthuss メカニズムと Vehicle メカニズムの二種がよく知られている。<sup>[39]</sup>Grotthuss メカニズムは隣接するプロトン受容体に連続的にプロトンをパスしてイオンを運ぶのに対し、Vehicle メカニズムは  $\text{H}_3\text{O}^+$  や  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  自身がイオンとして動く。これらのイオン伝導における活性化エネルギーは異なり、Grotthuss メカニズムで 14–40 kJ/mol 程度<sup>[40]</sup>と言われ、実際に Grotthuss メカニズムの代表例でもある Nafion 膜は 9.15 kJ/mol 程度の活性化エネルギーである。化合物 **III** では、32.6 kJ/mol という低い活性化エネルギーに加え、ゲスト水による水クラスターが存在し適度に秩序だっている。このため、プロトン伝導メカニズムは Grotthuss 機構に近く、一次元チャンネルに沿った形でイオン伝導性を示すものと考えられる。

Table 4-5. **III** に関するイオン伝導度まとめ

Compound	Proton Conductivity (S/cm)
<b>III</b> (Cr)	$1.0 \times 10^{-4}$
<b>III-2</b> (Fe)	$1.0 \times 10^{-4}$
<b>III</b> containing LiCl	$6.0 \times 10^{-5}$
<b>III</b> (55% RH)	$6.7 \times 10^{-5}$

## 4.3.9. ベンズアルデヒドのアリル化反応

化合物 **III** は拡散性の高いメソ細孔と解離プロトンを持つため、不均一系酸触媒としての機能を評価した(Figure 4-17, Scheme 4-1)。ベンズアルデヒドのアリル化反応は水溶媒下における酸触媒反応であり、C-C 結合を生成するのに有用な反応である。<sup>[41-43]</sup>アリル化反応は 48 時間で概ね進行し、48 時間の段階で転化率 91% (ベンズアルデヒド基準)であった。48 時間後における 1-フェニル-3-ブテン-1-オール<sup>1</sup>の生成率は 76%であり、触媒回転数(TON, Turn Over Number)は 39 であり、この結果はスカンジウムトリフラート修飾されたメソポーラスシリカと同程度(収率: 81–91% @353 K, H<sub>2</sub>O 下)であった。<sup>[44]</sup>インピーダンス測定の結果と同様、解離プロトンが組成内に存在しないにもかかわらず高い不均一触媒反応性を示しており、これらの結果はメソ孔による高いゲスト拡散性や親水的な細孔内環境がアリル化反応に適している事に由来する結果であると考えられる。また化合物 **III-2** についても同様の条件で反応を行ったところ、転化率 76%, 1-フェニル-3-ブテン-1-オール<sup>1</sup>の生成率 47%, TON 19 であった。化合物 **III-2** は反応性が高くなるどころか化合物 **III** を大きく下回る TON を示し、酸触媒機能が低下している結果となった。この結果は化合物 **III-2** の純度が低い事に起因すると考えられる。一見すると粉末 X 線回折では化合物 **III-2** は単一化合物であるかのように見えるが、アモルファス体の副生成物は当然ながら確認することができない。元素分析の結果、W の値が実測値と計算値で 3%近く異なることから、組成の異なるアモルファス体が生成している可能性が考えられる。

最後に酸点の存在を確認するため、化合物 **III** にピリジン蒸気を吸着させた後に赤外分光スペクトルの測定を行った。本測定では酸点へのピリジン吸着に伴い、ピリジンの環伸縮運動と面内変角運動がシフトするため、ルイス酸点とブレンステッド酸点が判別できることが知られている。化合物 **III** の酸点は Cr<sup>3+</sup>付近であり、この Cr<sup>3+</sup>に水が配位するか否かでルイス酸点かブレンステッド酸点かが決まる。Figure 4-18 にスペクトルを示しており、その範囲は 1400–1700cm<sup>-1</sup> である。ブレンステッド酸点に由来するピークは 1534 cm<sup>-1</sup>、ルイス酸に由来するピーク及び水素結合性のピークは 1400 cm<sup>-1</sup> に現れている。<sup>[45]</sup>これらは面内変角運動に帰属されるピークである。この結果から、化合物 **III** はルイス酸点とブレンステッド酸を共に持っていることが分かった。しかし、化合物 **III** と **III-2** でイオン伝導度及び不均一系酸触媒としての反応性が変わらないことを考慮すると、ゲストカチオンは水和されていると考えるのが妥当なため、実際に酸点として機能しているのはブレンステッド酸点であると推測される。

Scheme 4-1. ベンズアルデヒドのアリル化反応.

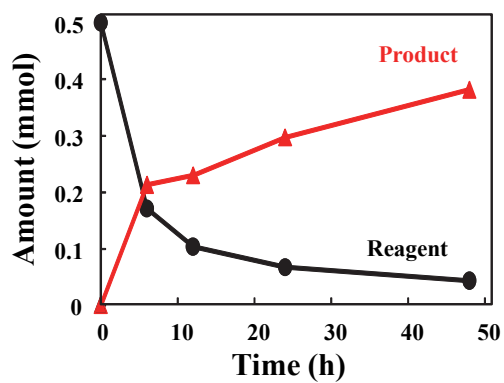
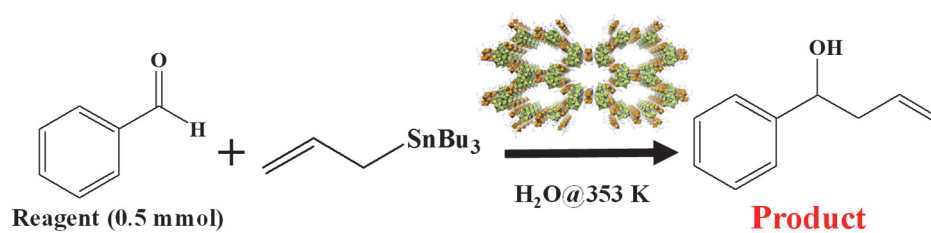


Figure 4-17. 化合物 III におけるベンズアルデヒドのアリル化反応.

Scheme 4-2. アリル化反応機構.

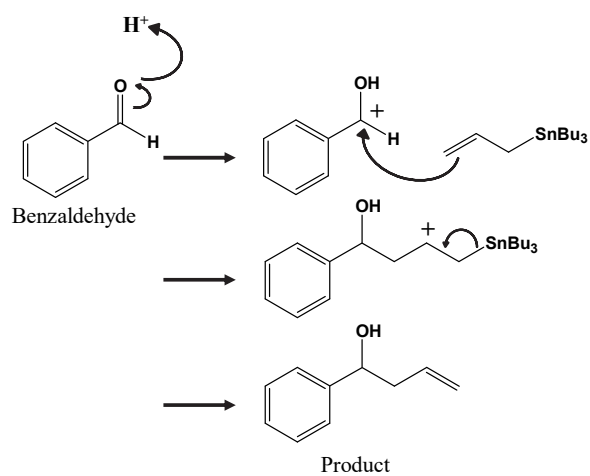


Table 4-6. ベンズアルデヒドのアリル化反応.

Materials	Solvent	Time	Temp. (K)	Yield (%)	Ref.
Cr[Cr <sub>3</sub> O(OOCCH <sub>2</sub> CN) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> -[α-PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	48 h	353	76	This work
Blank	H <sub>2</sub> O	24 h	353	0	46
NaSO <sub>3</sub> Ph-PMO <sup>a</sup>	H <sub>2</sub> O	24 h	353	8.7	46
Sc(OTf) <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	24 h	353	85	46
Sc(OTf) <sub>3</sub> -SO <sub>3</sub> Ph-PMO	H <sub>2</sub> O	24 h	353	91	46
Sc(OTf) <sub>3</sub> -SO <sub>3</sub> Ph-SBA-15	H <sub>2</sub> O	24 h	353	81	46
ZSM-5	MeCN	24 h	303	0	47
Ti-ZSM-5	MeCN	24 h	303	0	48
K <sub>5</sub> CoW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	MeCN	2.0 h	303	87	48
PMA/SiO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	none	4.0 h	303	85	49
Pincer-type Rh Complex	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	4 days	303	72	50
Silica-Bi(OTf) <sub>2</sub>	MeCN	40 min	303	80	51

<sup>a</sup>PMO = Periodic Mesoporous Organosilica, <sup>b</sup>PMA = phosphomolybdic acid

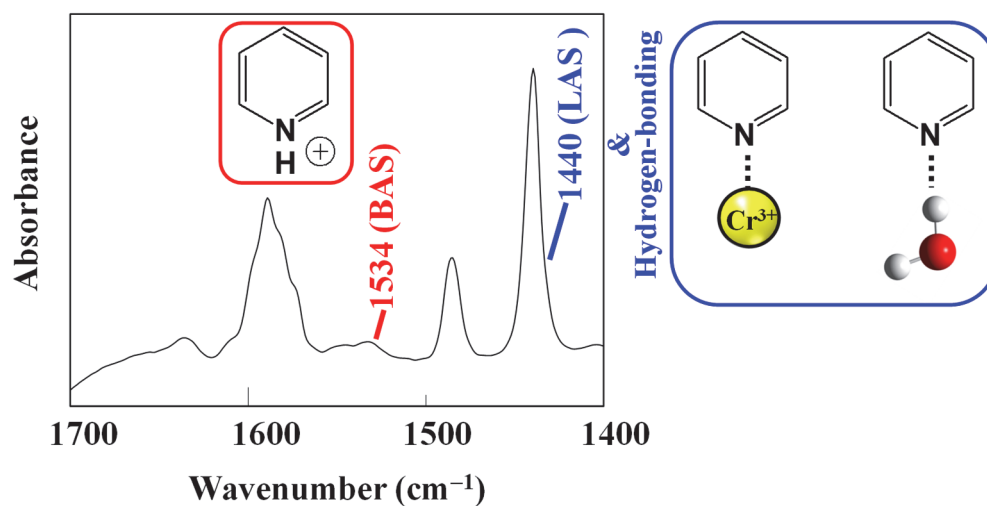


Figure 4-18. 化合物 III のピリジン吸着後の IR スペクトル

## 4.4. 結論

本研究では、CN 基を導入した Cr 錯体を用いることによってメソポーラス多孔性イオン結晶  $M[M_3O(OOCCH_2CN)_6(H_2O)_3]_3[\alpha-PW_{12}O_{40}]_2 \cdot 69H_2O$  ( $M = Cr^{3+}$  (**III**),  $Fe^{3+}$  (**III-2**)) を合成し、その結晶構造解析とイオン伝導体・不均一系酸触媒としての機能を評価した。これらメソポーラスイオン結晶は合成時に水クラスターをテンプレートとすることによって自己集積化し、そのメソ孔の大きさは  $2 \times 3$  nm (Void Volume 44.2%) でありこれまでに報告されたイオン結晶の中でも最大級の空隙率を有していた。この自己集積化の中核をなすゲスト水の運動性は二種類存在することが TG-DTA,  $^1H$ -MAS 固体 NMR、 $D_2O$  置換における挙動などから確認され、ホスト-ゲスト相互作用の強いゲスト水と、メソ孔内で溶液のように振る舞う運動性が高いゲスト水が存在した。このように一部秩序だっている、そのほかの自由度の高いゲスト水の挙動はイオン伝導場及び不均一系酸触媒の反応場として適切であった。これらの機能が化合物 **III** と **III-2** でほとんど変わらないのは機能に大きく関与する要因が水クラスターである可能性を示唆している。

今回メソポーラスイオン結晶が得られたが、このメソ孔が生成する詳細の原因についてははっきりと分かっていない。MOF やゼオライトなどの規則性多孔体が計画的に合成される一方で、これら多孔体は構造予測が立ちやすいがゆえ、本研究のような構造が得られる可能性は低い。多孔性イオン結晶の分野では構形成成時におけるホスト骨格が柔軟性に富んでいるがゆえ、ゲスト分子に応じた多様な構造をとる可能性がある。その点ではホスト骨格の相互作用のみならず、ホスト-ゲスト相互作用もしくはゲスト-ゲスト相互作用等も含めて自己集積化について考えていくことが、今後の多孔性イオン結晶の自己集積化における課題となる。



## 4.5. 参考文献

- [1] A. Corma, *Chem. Rev.*, **97**, 2373 (1997).
- [2] J. R. Li, R. J. Kuppler, H. C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1477 (2009).
- [3] A. Taguchi, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.*, **77**, 1 (2005).
- [4] K. Ariga, A. Vinu, Y. Yamauchi, Q. Ji, J. P. Hill, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **85**, 1 (2012).
- [5] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki.,  
*J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9611 (1999).
- [6] L. Ma, J. M. Falkowski, C. Abney, W. Lin, *Nat. Chem.*, **2**, 838 (2010).
- [7] K. Wang, D. Feng, T. F. Liu, J. Su, S. Yuan, Y. P. Chen, M. Bosch, X. Zou, H. C. Zhou,  
*J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 13983 (2014).
- [8] M. H. Beyzavi, R. C. Klet, S. Tussupbayev, J. Borycz, N. A. Vermeulen, C. J. Cramer,  
J. F. Stoddart, J. T. Hupp, O. K. Farha, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 15861(2014).
- [9] V. G. Ponomareva, K. A. Kovalenko, A. P. Chupakhin, D. N. Dybtsev, E. S. Shutova,  
V. P. Fedin, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 15640 (2012).
- [10] C. Zhao, E. N. Glass, B. Chica, D.G. Musaev, J. M. Sumliner, R. B. Dyer, T. Lian,  
C. L. Hill, *J. Am. Chem.*, **136**, 12085 (2014).
- [11] W. Salomon, C. Roch-Marchal, P. Mialane, P. Rouschmeyer, C. Serre, M. Haouas, F. Taulelle,  
S. Yang, L. Ruhlmann, A. Dolbecq, *Chem. Commun.*, **51**, 2972 (2015).
- [12] J. Song, Z. Luo, D. K. Britt, H. Furukawa, O. M. Yaghi, K. I. Hardcastle, C. L. Hill,  
*J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 16839 (2011).
- [13] Q. Han, C. He, M. Zhao, B. Qi, J. Niu, C. Duan, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 10186 (2013).
- [14] Z.-M. Zhang, T. Zhang, C. Wang, Z. Lin, L.-S. Long, W. Li,  
*J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 3197 (2015).
- [15] L. J. Barbour, G. W. Orr, J. L. Atwood, *Nature*, **393**, 671 (1998).
- [16] M. Tadokoro, Y. Ohhata, Y. Shimazaki, S. Ishimaru, T. Yamada, Y. Nagao, T. Sugaya, K. Isoda,  
Y. Suzuki, H. Kitagawa, H. Matsui, *Chem. Eur. J.*, **20**, 13698 (2014).
- [17] J. H. Son, Y. U. Kwon, *Inorg. Chem.*, **42**, 2702 (2003).
- [18] J. H. Son, Y. U. Kwon, *Inorg. Chem.*, **43**, 1929 (2004).
- [19] Y. Ishii, Y. Takenaka, K. Konishi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2702 (2004).
- [20] S. Uchida, M. Hashimoto, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2814 (2002).
- [21] R. Kawahara, S. Uchida, N. Mizuno, *Inorg. Chem.*, **53**, 3655 (2014).
- [22] K. Suzuki, Y. Kikukawa, S. Uchida, H. Tokoro, K. Imoto, S. Okoshi, N. Mizuno,  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 1597 (2012).
- [23] X. L. Wang, Y. G. Li, Y. Lu, H. Fu, Z. M. Su, E. B. Wang,  
*Cryst. Growth Des.*, **10**, 4227 (2010).

## Chapter 4

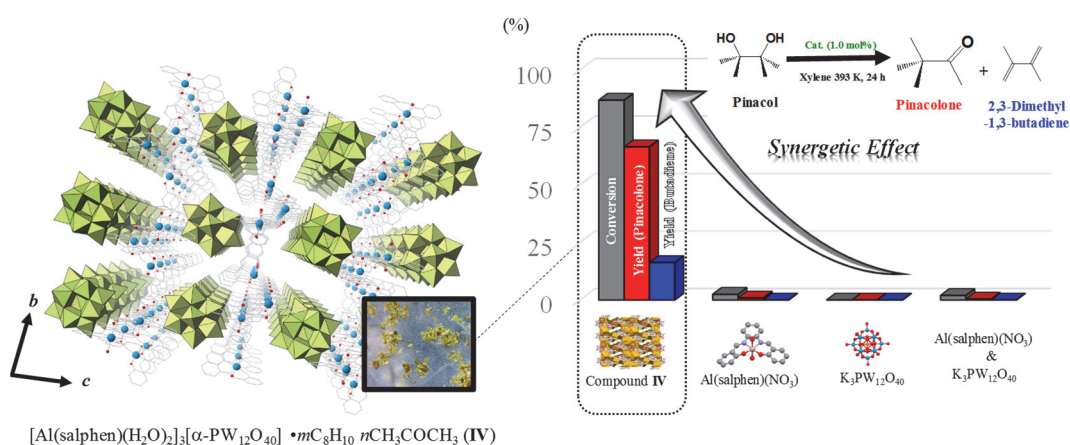
- [24] Z. Zhang, M. Sadakane, T. Murayama, S. Izumi, N. Yasuda, N. Sakaguchi, W. Ueda, *Inorg. Chem.*, **53**, 903 (2014).
- [25] C. Streb, D. L. Long, L. Cronin, *Chem. Commun.*, **43**, 471 (2007).
- [26] X. N. Cheng, W. Xue, J. B. Lin, X. M. Chen, *Chem. Commun.*, **46**, 246 (2010).
- [27] S. Takamizawa, T. Akatsuka, T. Ueda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 1689 (2008).
- [28] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.*, **62**, 7512 (1997).
- [29] S. Horike, Y. Kamitsubo, M. Inukai, T. Fukushima, D. Umeyama, T. Itakura, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 4612 (2013).
- [30] O. Nakamura, T. Kodama, I. Ogino, Y. Miyake, *Chem. Lett.*, 17 (1979).
- [31] J. W. Phair, S. P. S. Badwal, *Ionics*, **12**, 103 (2006).
- [32] K. D. Kreuer, *J. Mol. Struct.*, **177**, 265 (1988).
- [33] C. Dey, T. Kundu, R. Banerjee, *Chem. Commun.*, **48**, 266 (2012).
- [34] M. L. Wei, P. F. Zhuang, H. H. Li, Y. H. Yang, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1473 (2011).
- [35] L. Yang, P. Ma, Z. Zhou, J. Wang, J. Niu, *Inorg. Chem.*, **52**, 8285 (2013).
- [36] M. Wei, X. Wang, X. Duan, *Chem. Eur. J.*, **19**, 1607 (2013).
- [37] C. D. Peloux, A. Dolbecq, P. Barboux, G. Laurent, J. Marrot, F. Sécheresse, *Chem. Eur. J.*, **10**, 3026 (2004).
- [38] R. Gilson, M. C. Durrant, *Dalton Trans.*, **46**, 10223 (2009).
- [39] N. Agmon, *Chem. Phys. Lett.*, **244**, 456 (1995).
- [40] C. W. Lin, Y. F. Huang, A. M. Kannan, *J. Power. Sources*, **171**, 340 (2007).
- [41] S. Pratihar, S. Roy, *Organometallics*, **30**, 3257 (2011).
- [42] A. Yanagisawa, M. Morodome, H. Nakashima, H. Yamamoto, *Syn. lett.*, 1309 (1997).
- [43] G. E. Keck, K. H. Tarbet, L. S. Geraci, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8467 (1993).
- [44] M. Chen, C. Liang, F. Zhang, H. Li, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2**, 486 (2014).
- [45] T. Barzetti, E. Selli, D. Moscotti, L. Forni, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, 1401 (1996).
- [46] M. Chen, C. Ling, H. Li, *Sustainable Chem. Eng.*, **2**, 486 (2014).
- [47] B. K. Bhuyan, A. J. Borah, K. K. Senapati, Phukan, P. *Tetrahedron Letters*, **52**, 2649 (2011).
- [48] L. Nagarapu, G. Paturi, S. Apuri, R. Bantu, R. Bhavanthula, *Synthetic Communications*, **39**, 355 (2009).
- [49] B. Das, R. A. Kumar, P. Thirupathi, K. Suneel, P. Sunitha, *Can. J. Chem.*, **86**, 709 (2008).
- [50] A. Weissberg, M. Portnoy, *Chem. Commun.*, 1538 (2003).
- [51] P. Sreekanth, J. K. Park, J. W. Kim, T. Hyeon, B. M. Kim, B. M. *Catalysis Letters*, **96**, 201 (2004).

## Chapter 5

### 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

### 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.*, **46**, 3105–3109 (2017).

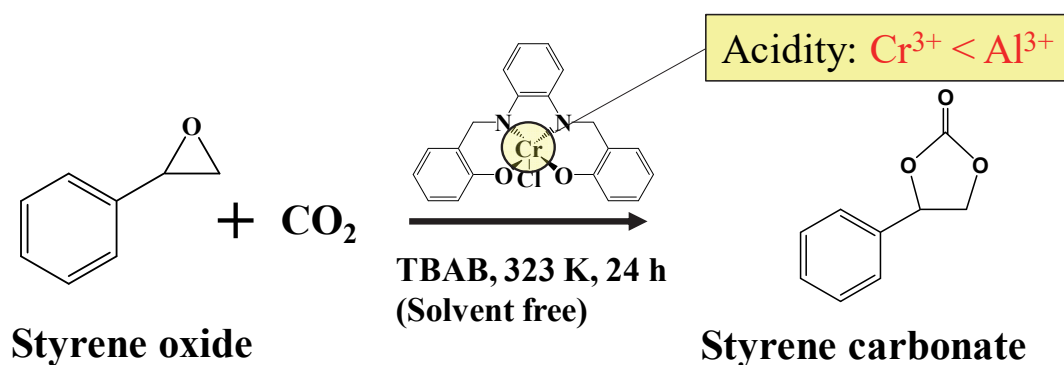


## 5.1. 序論

Salphen 配位子(salphen = *N,N'*-phenylenebis(salicylideneimine))は Schiff 塩基としてよく知られており、その骨格中に金属イオンを取り込むことで触媒、イオンセンサー<sup>[1]</sup>などとして幅広く用いられている。近年ではエポキシと二酸化炭素の反応による環状カーボネートの合成触媒としても使われている(Figure 5-1)。<sup>[2,3]</sup> W. Lin らは Mn salen 骨格によって構築されたキラル MOF を用いて不斉触媒反応を行い高い光学純度で生成物を得ることに成功している。

第 13 族の典型元素に属する Al は地球上に多く存在し、クラーク数では酸素・ケイ素に次ぐ三番目の元素として安価かつ有用な金属として用いられている。例えば、天然鉱物の代表でもあるゼオライトは  $\text{Si}^{4+}$  サイトを  $\text{Al}^{3+}$  に置換することでホスト骨格の電荷が減少し、それに伴う  $\text{H}^+$  や金属カチオンの導入によって酸性特性が向上することが知られている。<sup>[4,5]</sup>

また、ポリ酸は触媒として幅広く用いられているが、その理由の一つとしてカルボカチオン中間体を安定化させる事が多くの文献で述べられている。ケギン型ヘテロポリ酸は球状の *Td* 対称性を有する無機酸化物であり、溶液中において末端酸素は負に帯電しているためソフトな塩基として働く。そのため多くの有機反応で律速段階となるカルボカチオン中間体を効率的に生成する化合物として用いられている。<sup>[6-8]</sup>



※TBAB= *n*-tetrabutyl ammonium bromide

Figure 5-1. salphen 錯体による環状カーボネートの合成.

そこで本研究では、多孔性イオン結晶 $[\text{Al}(\text{salphen})(\text{H}_2\text{O})_2]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot m\text{C}_8\text{H}_{10}n\text{CH}_3\text{COCH}_3$  (**IV**)を合成し、 $\text{Al}(\text{III})\text{-salphen}$  錯体の酸点とポリ酸のカルボカチオン安定効果を利用したシナジー効果を期待した(Figure 5-2)。化合物 **IV** は三次元細孔を有しており、酸触媒としてピナコール転位反応を容易に進行させた。また、原料である  $\text{Al}(\text{III})\text{-salphen}$  錯体や  $\text{K}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]$  はピナコール転位反応をほとんど進行させることができず、化合物 **IV** はこれらのシナジー効果によって反応活性が高いことが分かった。また、ルチジン添加による反応停止実験によってブレンステッド酸点のみが活性点として優位に働いていることが分かった。

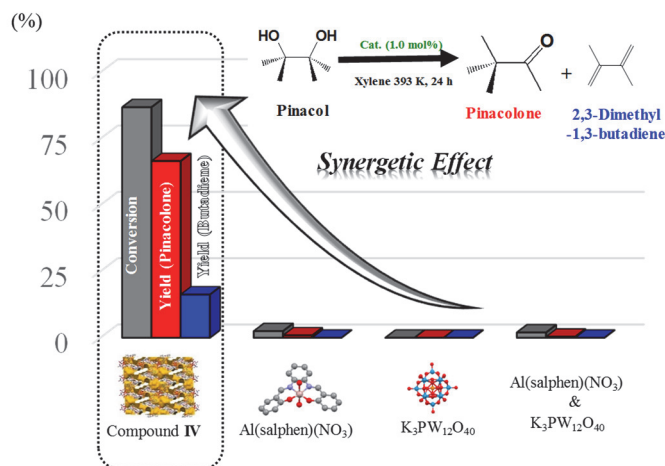
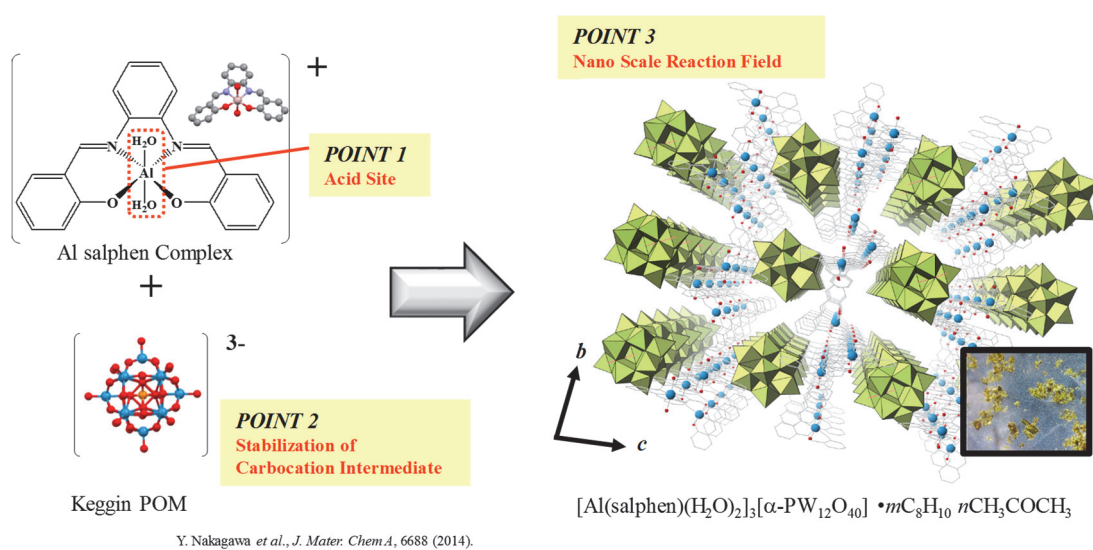


Figure 5-2. 化合物 **IV** の合成とシナジー効果.

## 5.2. 実験項

## 5.2.1. 試薬

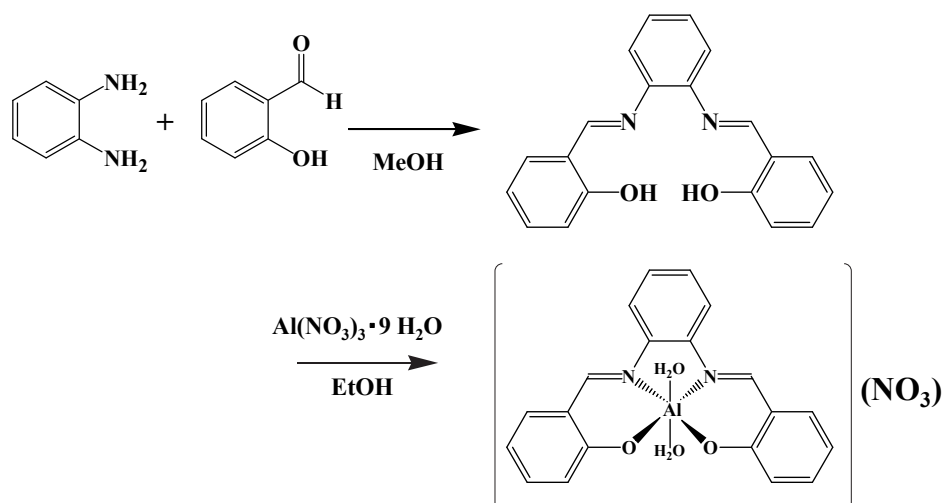
純水(関東化学)、メタノール(関東化学)、エタノール(関東化学)、*p*-キシレン(関東化学、モレキュラーシーブ 4A により乾燥)、アセトン(関東化学)、アンモニア水(関東化学)、*o*-フェニレンジアミン(関東化学)、サリチルアルデヒド(TCI)、硝酸アルミニウム・九水和物(関東化学)、2,6-ルチジン(関東化学)、ピナコール(関東化学)、ナフタレン(関東化学)

## 5.2.2. 合成

5.2.2.1.  $[\text{Al}(\text{salphen})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)$ <sup>[9]</sup>

$[\text{Al}(\text{salphen})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)$  は既報に従って合成した。ビーカーに *o*-フェニレンジアミン(2.0 g, 20 mmol)とサリチルアルデヒド(5.0 g, 40 mmol)を加えてメタノール(200 mL)中にて時間攪拌し、吸引濾過をすることによって橙色固体の salphen 配位子を得た。次に salphen 配位子(3.2 g, 10 mmol)と硝酸アルミニウム九水和物(3.6 g, 10 mmol)をエタノール(200 mL)中で 12 時間攪拌し、吸引濾過をすることによって黄色固体の  $[\text{Al}(\text{salphen})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)$ を得た(Scheme 5-1)。

Scheme 5-1. Al(III)-salphen 錯体の合成.



5.2.2.2.  $[\text{Al}(\text{salphen})(\text{H}_2\text{O})_2]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot m\text{C}_8\text{H}_{10} n\text{CH}_3\text{COCH}_3$  (**IV**)

化合物 **IV** は $[\text{Al}(\text{salphen})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)$  (4.4 g, 10.0 mmol)、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (3.8 g, 10.0 mmol)と  $\text{Na}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]$  (9.7 g, 3.3 mmol)をエタノール(200 mL), 水(100 mL)中で攪拌することで得られた。エタノール/水中で攪拌している溶液に貧溶媒として  $\text{H}_2\text{O}$  を 400 mL 加え、析出した固体を吸引濾過によって回収し乾燥させた。最後に得られた粉末を乾燥アセトン中に溶解させた後、乾燥-キシレンを貧溶媒として加えることによって結晶性固体 $[\text{Al}(\text{salphen})(\text{H}_2\text{O})_2]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot m\text{C}_8\text{H}_{10} n\text{CH}_3\text{COCH}_3$  (**IV**)を得た。(Yield: 21%)

IR (KBr): 1616  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , 1585, 1547, 1472, 1386, 1299, 1200, 1156, 1130, 749, 1074  $\nu_{\text{asym}}(\text{P}-\text{O})$ , 978  $\nu_{\text{asym}}(\text{W}=\text{O})$ , 896  $\nu_{\text{asym}}(\text{W}-\text{Oc}-\text{W})$ , 817  $\nu_{\text{asym}}(\text{W}-\text{Oe}-\text{W})$   $\text{cm}^{-1}$

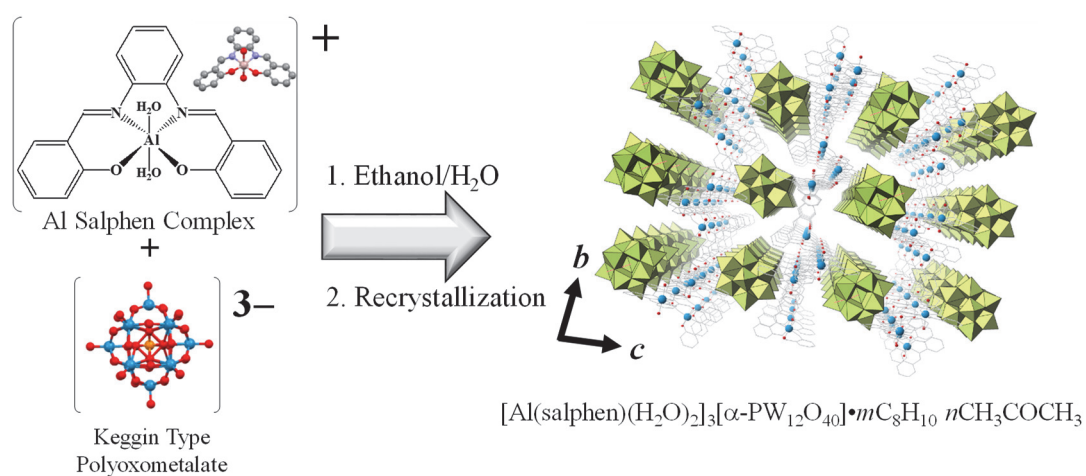


Figure 5-3. 化合物 **IV** の合成.

### 5.2.3. 元素分析

化合物 **IV** における元素の定量化は ICP-OES (Al, P, W) 及び C, H, N 元素分析によって行われた。いずれの測定も、サンプルは 24 時間 80°C で真空排気処理をした化合物 **IV** を用いて測定を行った。また、ICP-OES におけるサンプル調製は NH<sub>3</sub> (1 mL) にサンプル (約 10 mg) を溶解させた後、100 mL のメスフラスコにて純水でメスアップした溶液の測定を行った。下記のデータが元素分析の結果であり、ゲスト分子として *p*-キシレンが単位組成あたり一分子存在していることが分かった。

元素分析値 (%) C<sub>76</sub>H<sub>70</sub>N<sub>6</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>52</sub>PW<sub>12</sub> (括弧内計算値): C 19.23 (19.86),  
H 1.94 (1.52), N 2.17 (2.04), Al 1.69 (1.97), P 0.74 (0.69), W 53.3 (53.6)

### 5.2.4. ピナコール転位反応

ピナコール転位反応は化合物 **IV** (0.21 g, 0.05 mmol; 1 mol%)、ピナコール (0.59 g, 5.0 mmol) を *p*-キシレン (5 mL) 中 393 K で攪拌することによって行った。また、内標としてナフタレン (0.13 g, 1.0 mmol) を加えている。他の触媒として用いた [Al(saplen)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)、K<sub>3</sub>[α-PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] 及びこれらの物理混合も同様のスケールで行った。



### 5.3. 結果と考察

#### 5.3.1. 合成項

化合物 **IV** は Na 型ポリ酸  $\text{Na}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]$  を用いて合成された。プロトン型ポリ酸  $\text{H}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]$  は強い酸性度を持つ事が良く知られており、今回の合成で用いた場合 salphen 骨格の中心金属 Al が脱離しプロトネーションされる可能性がある。そのため、プロトン型ポリ酸によって合成された複合体は Al の元素分析値が低い結果となった。また再結晶の際に乾燥溶媒を用いているが、通常の溶媒を用いた場合、化合物 **IV** を結晶として得ることができなかった。化合物 **IV** はアセトン/水 混合溶媒によく溶解するため、乾燥溶媒を用いなかった場合キシレン層とアセトン/水 混合溶媒層に分離してしまうため結晶性固体として析出してこない。そのため、再結晶には乾燥溶媒が使われた。

#### 5.3.2. 赤外分光スペクトル

化合物 **IV** の IR スペクトルを Figure 5-4 に示す。化合物 **IV** のスペクトルは原料である Al(III)-salphen 錯体とポリ酸の吸収帯を共に含んでおり、尚且つ Al(III)-salphen 錯体硝酸塩の  $\text{NO}_3^-$  のピークが消失していることが分かる。これらの事から化合物 **IV** は Al(III)-salphen 錯体とポリ酸の複合化合物であることが分かる。

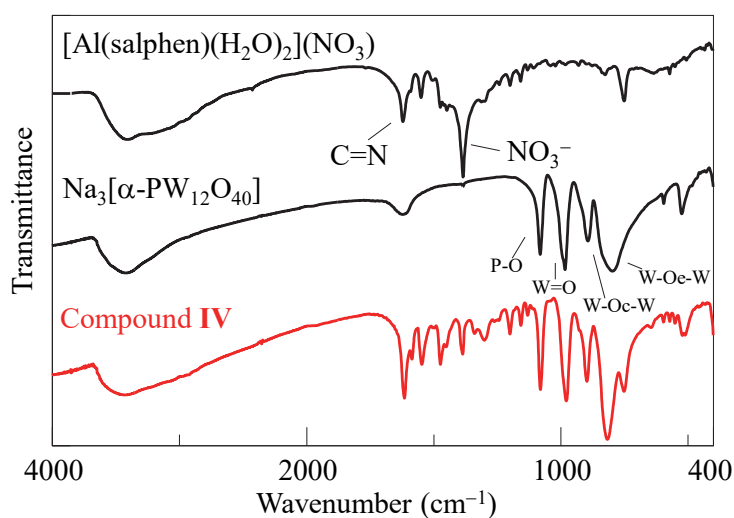


Figure 5-4. 化合物 **IV** の赤外分光スペクトル.

## 5.3.3. 単結晶 X 線構造解析

Figure 5-5 (a)は化合物 **IV** の単結晶 X 線構造解析の結果である。図中の水色で示す部分は Al(III)-salphen 錯体が三分子で一つのユニットとなっている事を示している。Al(III)-salphen 錯体間は axial 位の水配位子と salphen 骨格の酸素原子が水素結合をしており、その距離は 2.601–2.676 Å となっている。また、ユニットのうち末端の水配位子は水素結合に関与しておらず、細孔表面に存在しているため、触媒反応における活性点となり得る。bc 平面における図では隣接する Al(III)-salphen 錯体が三分子ユニットとなっていることが分かるが、この隣接分子ユニット距離は水配位子間において 8.935, 8.582 Å であった。また、格子内の POM 間距離は末端酸素間で 4.611, 4.775, 5.957, 7.642 Å の距離で存在している。アニオン性 POM はカチオン性の Al(III)-salphen 錯体と 3.515, 3.568 Å (C(H)-O<sub>i</sub>)の距離で存在しており、静電相互作用によって構築されていることが分かる。

化合物 **IV** は(102) 面に 5 Å の空隙、その面に交差する形で[010]方向に沿った空隙 6×12 Å を持っており、三次元細孔を有している事が分かった(Probe radius: 1.2 Å, Grid Spacing: 0.7 Å)。また、細孔内には四分子のアセトンが存在しており、それらは Al(III)-salphen 錯体と 2.633–2.761 Å の距離で相互作用していた。一方で、*p*-キシレンは単結晶 X 線構造解析によって決定されていない。これは *p*-キシレンがアセトン分子に比べて疎水性が高いためホスト骨格との相互作用が弱く、大きな空隙の中でディスオーダーしているためであると考えられる。

また、アセトン分子を除去した際の化合物 **IV** の空隙率は単位格子に対して 38.3%であった。前章で述べたメソポーラスイオン結晶 **III** は非常に大きな空隙率(44.2%)を持っていたが、化合物 **IV** の空隙率もそれに匹敵する。メソポーラスイオン結晶の細孔径はマイクロ孔に比べて大きく、孔の形状が一次元細孔であった。今回の化合物 **IV** の細孔径はそれに比べて小さいが、三次元細孔のため **IV** に匹敵する空隙率を保有していると考えられる。このような三次元の空間は不均一系の機能においてゲストの拡散に対し有利に働く事が多くの文献にて報告されている。

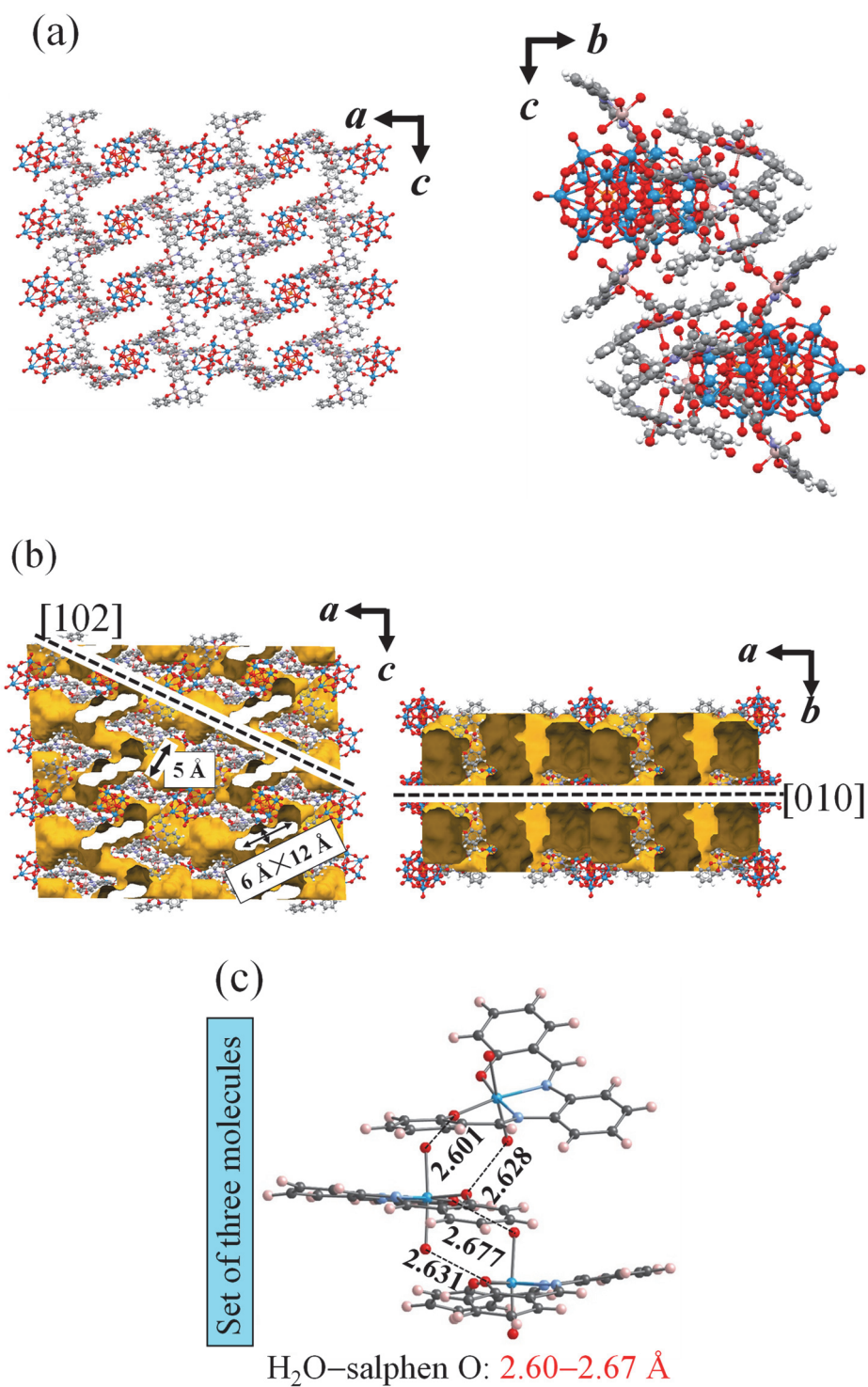


Figure 5-5. 化合物 IV の結晶構造.

(a)  $ac$  平面,  $bc$  平面 (b) Void Analysis (■:空隙).

(c) Al(III)-salphen 錯体間における水素結合.

## 5.3.4. 粉末 X 線回折測定

Figure 5-6 は粉末 X 線回折測定の結果である。図中の下から順に化合物 **IV** の単結晶 X 線構造解析の結果から導かれた Calc. Data、As prepared(再結晶前)、化合物 **IV** (再結晶後)、そして再結晶後に真空排気されたアモルファス相である。合成直後で再結晶前である as prepared はアモルファスであったが、再結晶後の化合物 **IV** の回折データは Calc. Data とよく一致しているためバルクにおいても前項に示した結晶構造を維持していることが分かった。化合物 **IV** は *p*-キシレン下において安定に存在するが、大気中もしくは真空状態にてゲスト溶媒が抜けることで徐々にアモルファスへと変化することが分かる。

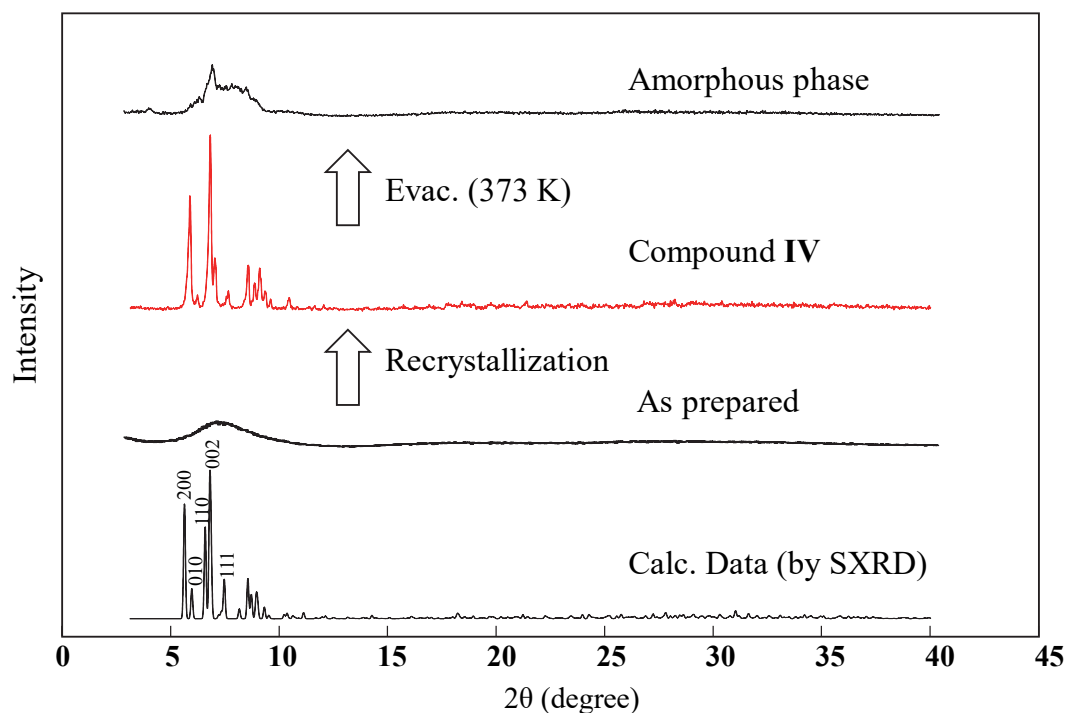


Figure 5-6. 粉末 X 線回折測定の結果.

Table 5-1. 化合物 IV の結晶学的データ

Parameter	Compound IV
Empirical formula	$C_{72}H_{78}Al_3N_6O_{56}PW_{12}$
Formula weight	4242
Color, habit	Yellow, Block
Crystal size, mm	$0.2 \times 0.2 \times 0.2$
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2/c$ (#13)
$a$ , Å	32.127(7)
$b$ , Å	15.117(4)
$c$ , Å	26.528(7)
$\alpha$ , deg.	90.0
$\beta$ , deg.	92.984(4)
$\gamma$ , deg.	90.0
$V$ , Å <sup>3</sup>	12866(5)
$Z$	4
$D_{cal}$	2.190
$F(000)$	7768
$\mu$	10.804
$h$	-32/38
$k$	-15/18
$l$	-31/31
$R_1$	0.0889
$wR_2$	0.2519
GOF	1.120

## 5.3.5. 熱重量分析

次に熱重量分析の結果を示す(Figure 5-7)。Salphen 錯体は熱耐性が高いため、Pt パンを用いて 303–1273 K の範囲で測定を行った。室温から 723 K まではゲストとして残存した *p*-キシレンが徐々に脱離していき、その質量減少量は約 10% であり *p*-キシレン 4 分子に相当する。723 K から 1273 K までは急激に質量減少が始まり、大部分が salphen 配位子の脱離となっている。ピナコール転位反応を 393 K という高温で行うため、それまでの温度領域において安定に存在することが確認された。

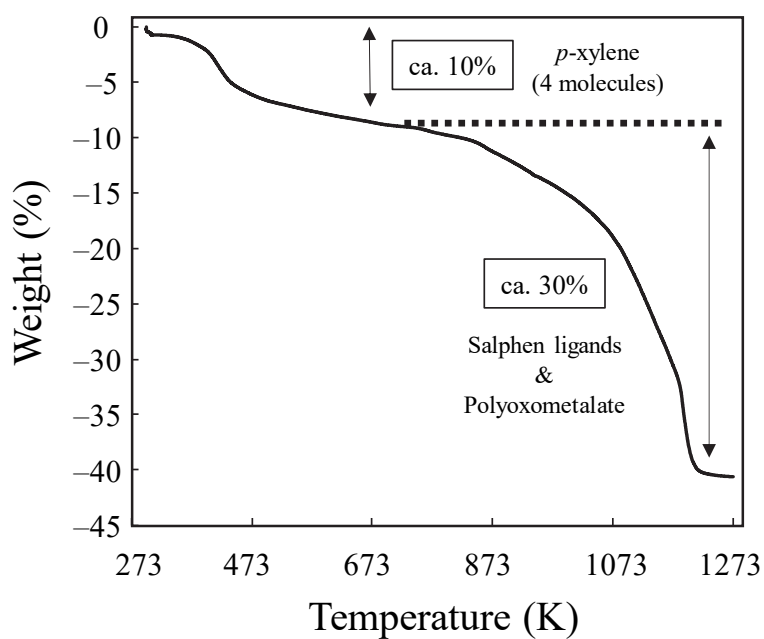


Figure 5-7. 化合物 IV の結晶学的データ.

5.3.6. N<sub>2</sub> 吸着測定

化合物 **IV** の N<sub>2</sub> 吸着の結果について述べる。PXRD の結果からわかる通り、化合物 **IV** は *p*-キシレンが脱離することによってアモルファス相へと転移する。そのため、結晶性の細孔は消失していると考えられる。予想された通り、N<sub>2</sub> 吸着における前処理によって細孔がなくなっているため、N<sub>2</sub> 分子がほとんど吸着できないことが Figure 5-8 より確認できる。さらに、相対圧 0.05 から 0.30 の範囲内で BET プロットをとった結果、比表面積 *S* は 1.0 m<sup>2</sup>/g であることが分かった。これらの結果より、アモルファス体は化合物 **IV** に比べて触媒としての反応性が大きく低下することが考えられる。よって不均一系酸触媒反応の際には *p*-キシレン溶媒共存の元、結晶性を崩さないよう留意した。

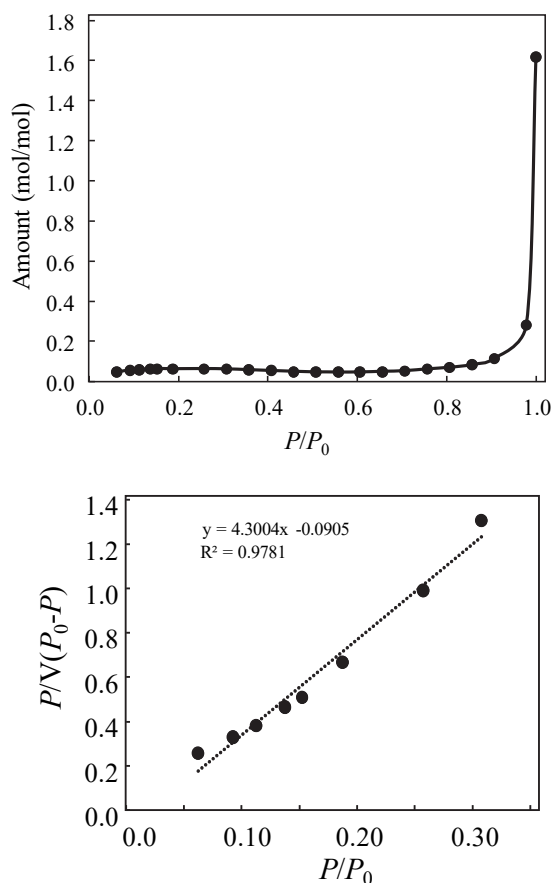
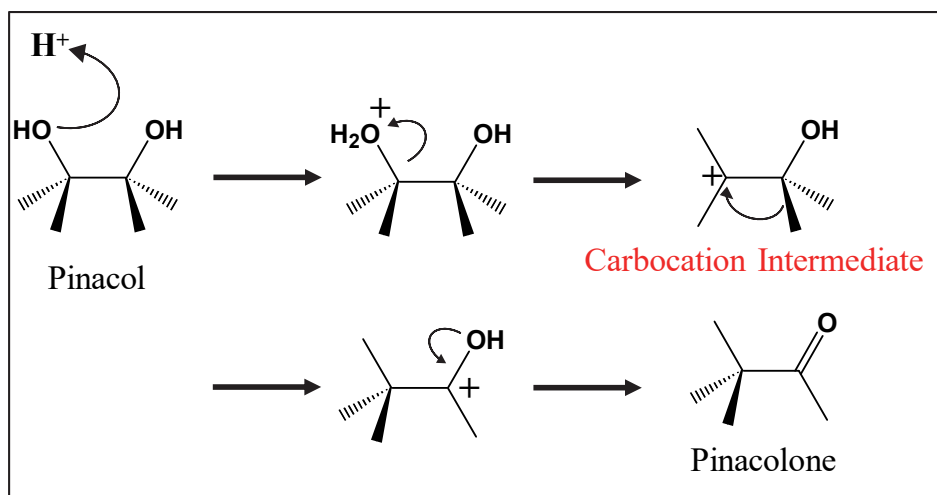
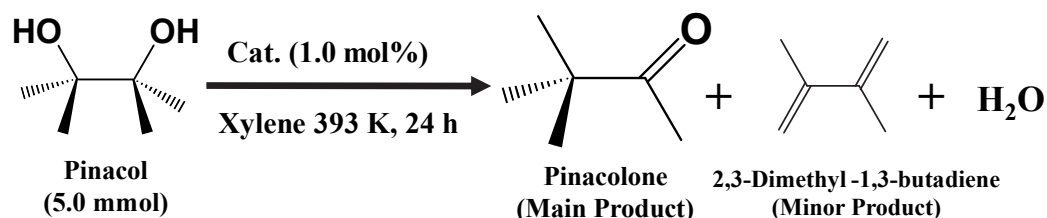


Figure 5-8. 化合物 **IV** の N<sub>2</sub> 吸着測定結果.

## 5.3.7. ピナコール転位反応

化合物 **IV** を用いて不均一系酸触媒としての機能を評価した (Scheme 5-2, Figure 5-9)。ピナコール転位反応は酸触媒によって進行し、脱水反応を起点としてカルボカチオン中間体を生成した後に置換基  $R$  が転位する反応である。主生成物はピナコロン、副生成物は 2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンであることが知られている。化合物 **IV** の誘導体として Mo 型の多孔性イオン結晶も合成しているが、ピナコールのようなアルコールを持つ分子とは高温で酸化還元反応を起こしてしまうため、W 型のポリ酸を用いる方が適切である。ピナコール転位反応は 12 時間で概ね進行し、24 時間の段階で転化率 86.9% であった。24 時間後におけるピナコールの生成率及び 2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンの生成率はそれぞれ 66.6%、16.3% であった。Table 5-2 は先行研究のピナコール転位反応の結果である。これらと比べると、化合物 **IV** の反応性は他の不均一系酸触媒に比べて決して高くない。しかし、H-ZSM-5、H-Nafion や  $H_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]$  と異なり化合物 **IV** は組成内に解離プロトンを保有しないにも関わらず高い酸触媒反応性を示したことは、salphen 骨格の Al イオンが触媒としてうまく機能したこと、ゲスト拡散性の高い三次元細孔と大きな空隙を持つことが大きな理由として考えられる。

Scheme 5-2. ピナコール転位反応と反応機構





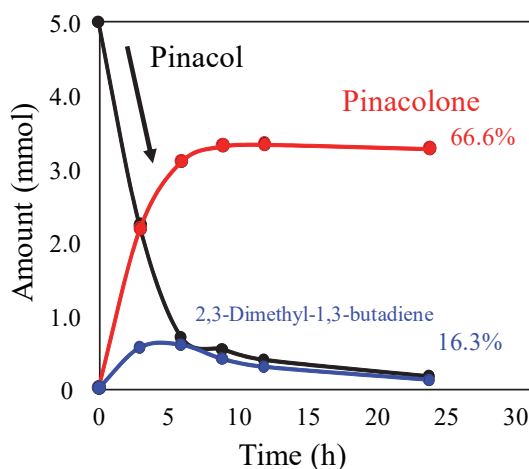


Figure 5-9. 化合物 **IV** におけるピナコール転位反応の経時変化.

また、化合物 **IV** の原料である  $[\text{Al}(\text{salphen})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)$ 、 $\text{K}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]$  及びこれらの物理混合体を用いて同様の反応を行った。 $\text{Na}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]$  は組成内にプロトンを取り込みやすいため、 $\text{K}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]$  を用いることでプロトン量を限りなくゼロへ減らした。これらの結果を Figure 5-10, Table 5-3 に示しており、化合物 **IV** と異なってこれらの三種の触媒は不均一系酸触媒としての機能をほとんど示さなかった。 $[\text{Al}(\text{salphen})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)$  は酸点を有しているがカルボカチオン中間体を効率的に安定化できないため反応性が低く、 $\text{K}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]$  はそもそも酸点を持ってない。また、これらの物理混合体は酸点とカルボカチオン中間体の安定化する機能を持ち合わせているにも関わらず反応性がほとんどなかった。これらの結果は、化合物 **IV** が不均一系酸触媒として働くために三つの条件(①酸点の存在 ②カルボカチオン中間体の安定化 ③ナノスケールの反応場)を必要とすることを示している。すなわち化合物 **IV** の触媒反応において、 $[\text{Al}(\text{salphen})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  と  $[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  がナノスケールの反応場を持ってシナジー効果を発揮し、効率的に酸反応を促進させる事が非常に重要であると考えられる。また、このようなシナジー効果が固体触媒における単純な分子の拡散性の影響でないことを示すため、原料の均一系においても反応を行った。 $\text{Al}(\text{III})\text{-salphen}$  硝酸塩を溶解させるためエタノール：水 (1:1) 混合溶媒下で反応を行った結果、不均一系同様ほとんど反応は進行しなかった。均一系であるにもかかわらず反応がほぼ進行しないのは溶媒であるエタノール配位による酸点の被毒が原因として考えられる。このようにほぼ進行しない  $\text{Al}(\text{III})\text{-salphen}$  硝酸塩に対して  $\text{K}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]$  を添加したところ反応は飛躍的に上昇していることが分かる。これらの事から、本研究で行った実験がゲスト分子の拡散性のみならずナノスケールの反応場を活かすことができていると考えられる。

化合物 **IV** (結晶体)はアセトン/*p*-キシレンで再結晶されることによって得られ、さらに大気中において有機溶媒が抜けることで構造崩壊を起こしアモルファス相へと変化する事を述べた。これら結晶 **IV** とアモルファス相におけるピナコール転位反応の反応性について議論を行う。化合物 **IV** は 24 時間で反応が概ね終了するのに対し、構造崩壊したアモルファス相は同程度の転化率を得るのに三日間の期間を要した(Figure 5-11 (a))。ピナコールの転化率の経時変化より、反応速度定数を算出した。ピナコール転位反応は同分子間における反応は起こらないため、一次反応であることが推測される。速度定数の算出式を Figure 5-11 (b)に示す。この結果、化合物 **IV** の反応速度定数は  $k_1 = 0.262 \text{ h}^{-1}$ 、アモルファス相の反応速度定数は  $k_2 = 0.0361 \text{ h}^{-1}$  となった。すなわち、化合物 **IV** の速度定数はアモルファス相と比べて 7.25 倍大きく、この結果は化合物 **IV** が結晶表面のみでなく結晶内部の多孔質空間を利用して速やかに反応を進行させていることを示唆する。

Table 5-2. ピナコール転位反応における反応性の比較

Catalyst	Temp (K)	Solvent	Time(h)	Conv. (%)	Selec. <sup>a</sup> (%)	Ref.
H-ZSM-5	393	-	4	80	90	10
Ca-HY	393	-	4	70	88	10
La-HY	393	-	4	68	82	10
Nafion-H	448	-	0.6	92	75	11
Fe-AIPO	383	Toluene	3	69	81	12
Ni-AIPO	383	Toluene	3	50	80	12
Cu-AIPO	383	Toluene	3	54	80	12
Fe-ZSM-5	383	Toluene	6	0	-	13
Fe-MCM-41	383	Toluene	6	33	64	13
MCM-41	383	Toluene	6	13	14	13
Phosphonate-polysilsesquioxane	413	-	12	-	80 <sup>d</sup>	14
Fe-Na-montmorillonite <sup>b</sup>	398	-	1	34	100	15
Al <sub>13</sub> -montmorillonite <sup>b</sup>	398	-	1	100	100	15
Fe-Al <sub>13</sub> -montmorillonite <sup>b</sup>	398	-	1	100	100	15
None	573-723	scH <sub>2</sub> O	-	100	100	16
H <sub>4</sub> SiMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	423	-	1	100	44 <sup>c</sup>	17
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	423	-	1	100	43 <sup>c</sup>	17
H <sub>4</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	423	-	1	100	71	17
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	423	-	1	100	78	17
[Cr <sub>3</sub> O(OOCPh) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ][SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]	373	Toluene	12	100	79	18
[Fe <sub>3</sub> O(OOCPh) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ][SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]	373	Toluene	6	100	80	18
[ε-Al <sub>13</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>25</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>11</sub> ][α-CoW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]-34H <sub>2</sub> O (needle polymorph)	373	Toluene	40	31	58	19
[ε-Al <sub>13</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>25</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>11</sub> ][α-CoW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]-42H <sub>2</sub> O (plate polymorph)	373	Toluene	40	76	78	20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	473	-	1	62	44	20
Aluminum phosphate	473	-	1	62	46	20
SiO <sub>2</sub>	473	-	1	34	42	20
ZrO <sub>2</sub>	473	-	1	31	44	20

a: by-product is 2,3-dimethyl-1,3-butadiene. b: catalyst : reactant = 5 : 1. c: by-product is acetone.

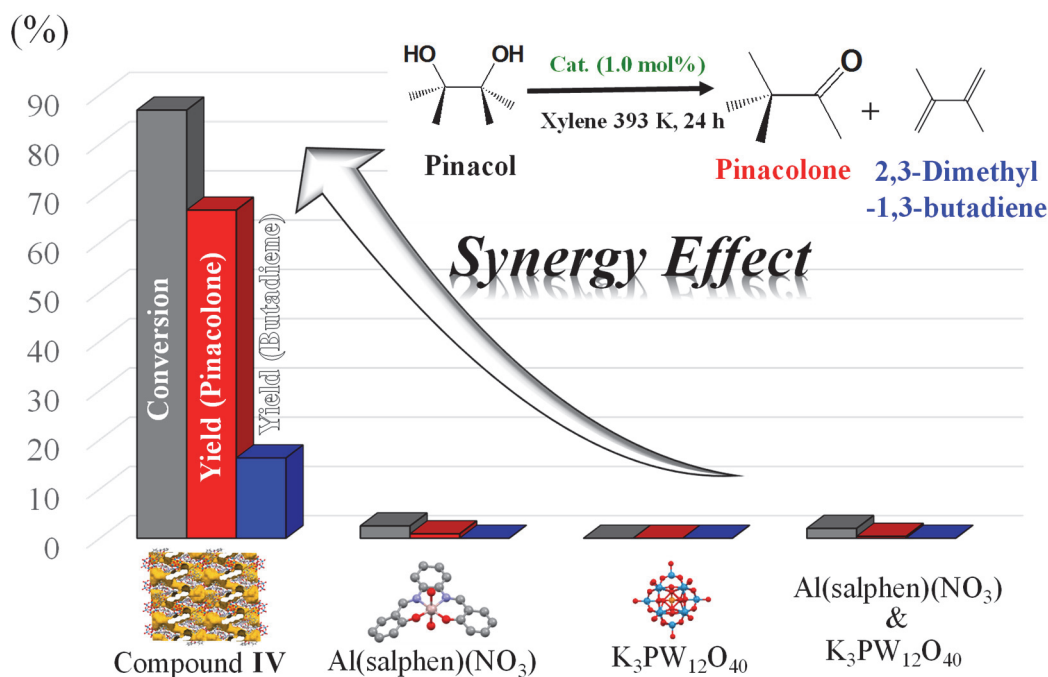


Figure 5-10. ピナコール反応における触媒ごとの活性比較.

Table 5-3. 触媒における反応性の比較

Catalyst	Conversion (%)	Pinacolone (%)	2,3-dimethyl-1,3-butadiene (%)
Compound IV	86.9	66.6	16.3
Amorphous Phase	55.3	33.5	7.0
[Al(salphen)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> )	2.5	0.9	0.0
K <sub>3</sub> [α-PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]	0.0	0.0	0.0
Physical mixture of raw materials	2.0	0.4	0.0
[Al(salphen)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) (as homogeneous cat.)	7.1	5.0	0.0
Al(salphen)&K <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (as homogeneous cat.)	45.1	31.9	12.5

※ Homogeneous reactions were carried out in EtOH/H<sub>2</sub>O (1:1)

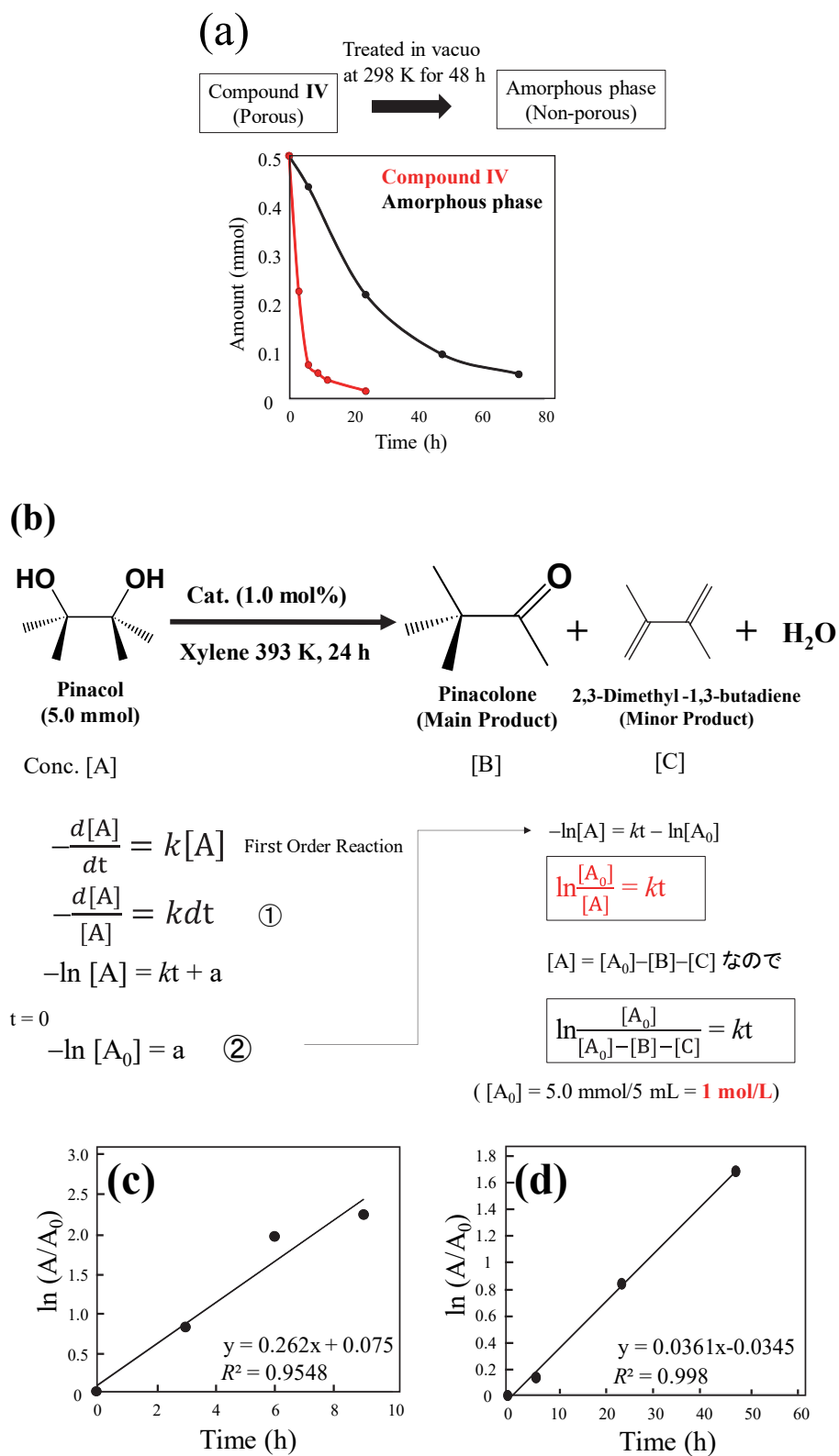


Figure 5-11. (a) 化合物 IV とアモルファス相の経時変化 (ピナコール減少量).  
(b) 一次反応速度式.

不均一系酸触媒は序論でも記した通り、反応後における触媒回収の容易さ・再利用特性などが均一系触媒に比べて有用な点である。そこで、化合物 **IV** の再利用特性を検討した。まず触媒の安定性について粉末 X 線回折測定で評価を行った(Figure 5-12)。反応後の回折パターンは計算及び反応前の回折パターンとよく一致しており、多孔体としての集積構造を維持していることが分かる。前項でも述べた通り、化合物 **IV** は大気中においてゲスト溶媒が抜けてアモルファス化することが分かっているため、反応前後の回折パターンが変わらないことは *p*-キシレン下における反応において自己集積構造が崩壊しない事を示唆する。また、4°付近に新たに現れたピークは反応によって化合物 **IV** の結晶格子がわずかに歪み、消滅則に適応されていたピークが現れたものと考えられる。化合物 **IV** の空間群は *P2/c* であり、(001), (101), (10-1)などを始めとする低指数面のミラー指数の *d* 値を格子定数から算出し、これらの値をブラッグの式( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ )より変換すると概ね 4°付近にあたる。触媒反応前後における触媒の安定性が確認できたため、再利用反応を試みた。反応条件は前項と同一であり、反応後に反応系を吸引濾過した後に *p*-キシレンでよく洗浄し、触媒として再利用した。Figure 5-13 が化合物 **IV** の再利用特性の結果である。化合物 **IV** は 5 回繰り返し利用した際にも高い転化率 68%を示し、不均一系酸触媒として機能した。しかし、三回目より転化率や生成率が減少しだしており、この結果は触媒の多孔性が徐々に失われている事が原因であると考えられる。

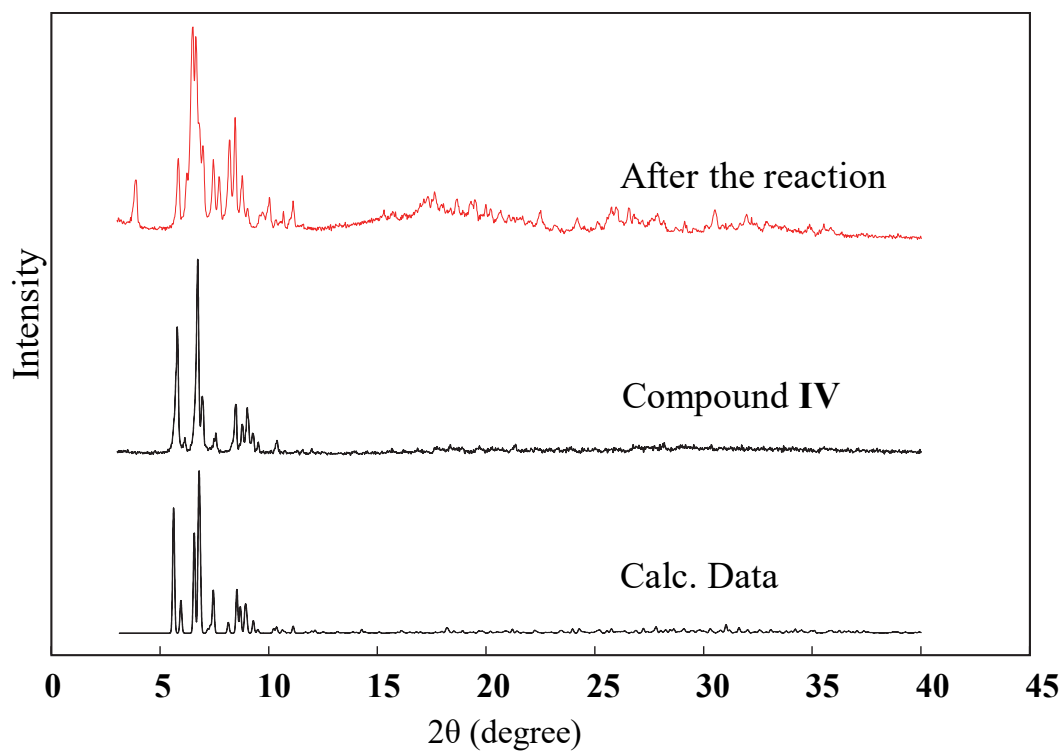


Figure 5-12. 化合物 IV の不均一系酸触媒としての再利用特性.

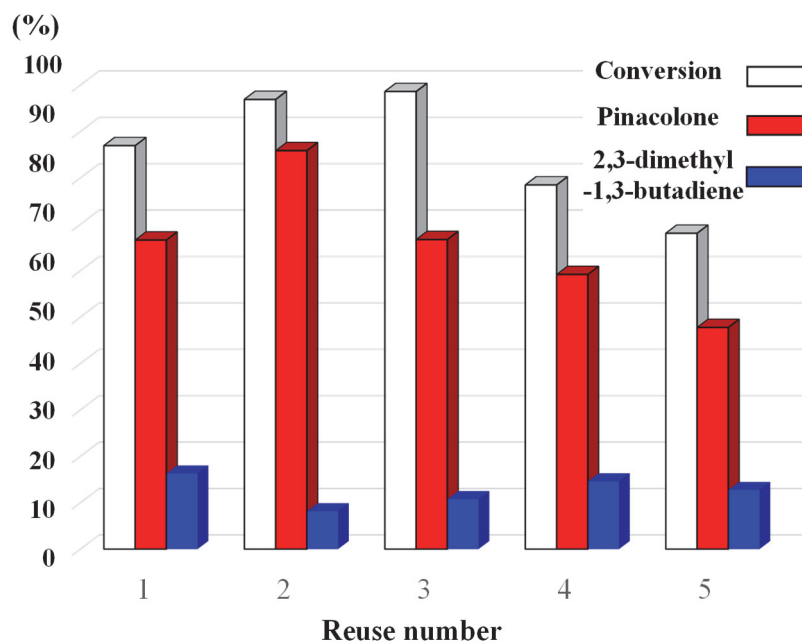


Figure 5-13. 化合物 IV の不均一系酸触媒としての再利用特性.

5.3.8.  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS 固体 NMR

Figure 5-14 は触媒反応後における化合物 **IV** の  $^{13}\text{C}$ /CP-MAS 固体 NMR スペクトルである。サンプルは触媒反応後に *p*-キシレンで洗浄された後よく乾燥して測定された。図中の下部が触媒反応後のサンプル、上部がピナコロンのみでの  $^{13}\text{C}$  溶液 NMR の結果である。反応後の NMR スペクトルには **salphen** 配位子に帰属されるピークと反応後に細孔内でゲストとして取り込まれているピナコロンのピークが観測された。ピークの帰属は図中に示す通りである。この結果から、触媒反応は細孔内部で進行しており、化合物 **IV** が生成物であるピナコロンを強く吸着している事が分かる。触媒反応が表面で進行している場合、*p*-キシレンによる洗浄操作でピークは現れないと考える。多孔性イオン結晶は序論で示した通り、強い静電場によってピナコールやピナコロンのような分極した分子を効率的に取り込むことができる。この特徴を活かし、本反応はスムーズに多孔体の内部で進行したと考えられる。

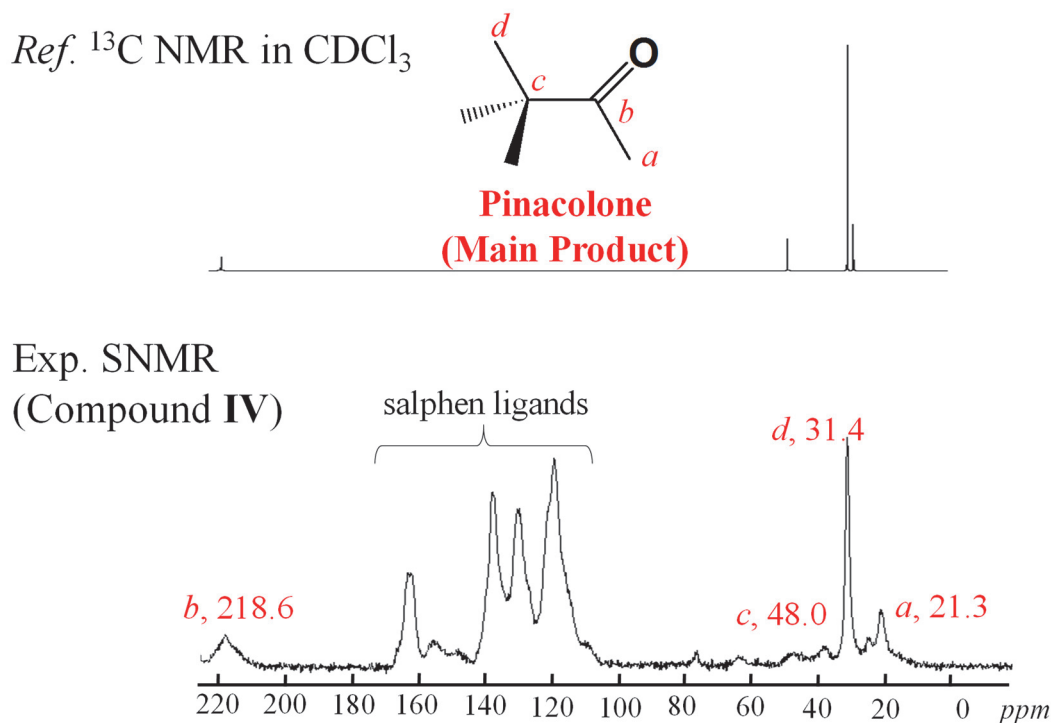


Figure 5-14. ピナコール反応後の NMR スペクトル.



## 5.3.9. ピリジン蒸気下における赤外分光スペクトル

酸点の存在を確認するため、ピリジン蒸気吸着下における IR スペクトルの測定を行った。本測定では酸点へのピリジン吸着に伴い、ピリジンの環伸縮運動と面内変角運動がシフトするため、ルイス酸点とブレンステッド酸点が判別できることが知られている。化合物 **IV** の酸点は Al 付近であるが、水配位子が脱離しているか否かでルイス酸もしくはブレンステッド酸になり得る。Figure 5-15 にスペクトルを示しており、その範囲は  $1400\text{--}1700\text{cm}^{-1}$  である。ブレンステッド酸点に由来するピークは  $1632$ 、 $1540\text{ cm}^{-1}$ 、ルイス酸に由来するピークは  $1614$ 、 $1454\text{ cm}^{-1}$ 、そして水素結合性のピークは  $1438\text{ cm}^{-1}$  に表れている。<sup>[21]</sup>いずれも  $1600\text{ cm}^{-1}$  付近は環伸縮運動、 $1500\text{ cm}^{-1}$  付近は面内変角運動に帰属されるピークである。この結果から、化合物 **IV** はルイス酸点とブレンステッド酸を共に持っていることが分かった。単結晶 X 線構造解析の結果は Al(III)-salphen 錯体が三分子のユニットとなって水素結合していることを示しており、ユニット間の水分子は強く配位していると考えられる。そのため、ユニットの末端部である水配位子が配位平衡となる結果、ルイス酸とブレンステッド酸点が共に生じた可能性が挙げられる。

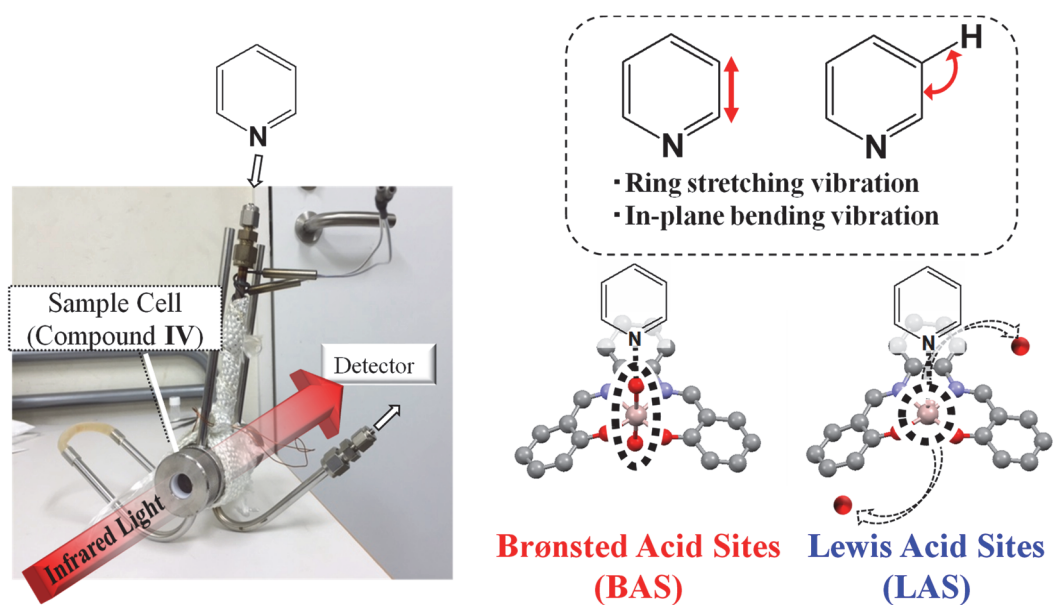


Figure 5-15. 化合物 IV の酸点判別.

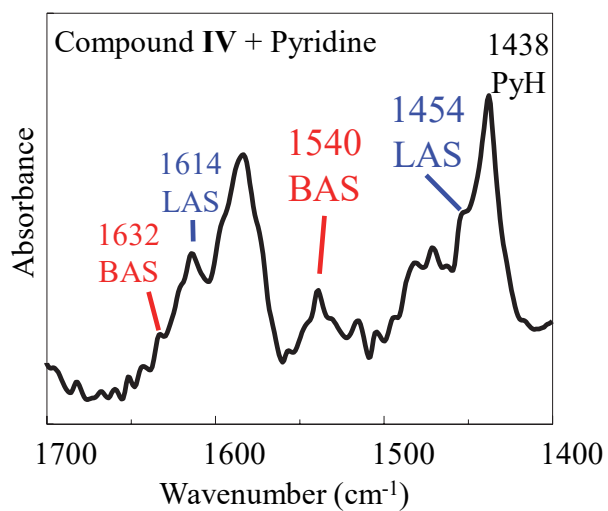


Figure 5-16. ピリジン蒸気吸着後の赤外分光スペクトル.

## 5.3.10. 2,6-ルチジン添加による反応停止

ピナコール転位反応において、ルイス酸点とブレンステッド酸点のどちらが反応に関与しているかを調べるため、塩基(ピリジン, 2,6-ルチジン)による反応停止実験を行った。<sup>[22,23]</sup>ピリジンや2,6-ルチジンのような塩基は酸触媒反応を停止させ、その立体障害の違いからルイス酸点及びブレンステッド酸点を選択的につぶすことが知られている(Figure 5-17)。ピリジンはヘテロ部位に立体障害をほとんど持たないため、ルイス酸点とブレンステッド酸点を共に潰す。一方で2,6-ルチジンはヘテロ部位の隣にメチル基が付加しているため立体障害が発生し、ルイス酸に配位することができない。このため2,6-ルチジンはブレンステッド酸点のみを選択的につぶす試薬として知られている。触媒反応条件はこれまでと同様であり、反応 1 時間後に塩基を滴下することで実験を試みた。塩基の滴下量は触媒に対し六当量であり、これは Al(III)-salphen 錯体の水配位子の数に対応している。ピナコール転位反応は2,6-ルチジン添加後に速やかに停止し、その後の酸触媒反応は全く進まなかった。この結果は化合物 **IV** がルイス酸点とブレンステッド酸点を共に持っているにも関わらず、ブレンステッド酸点のみが触媒反応に関与している事を示唆する。この反応結果の理由として、ピナコール転位反応が脱水反応であることが挙げられる。すなわち、反応が進行するとともに H<sub>2</sub>O 分子が生成し、Al(III)-salphen 錯体に配位することでブレンステッド酸点のみが反応に寄与していると考えられる。またピリジン添加実験も同様にして行ったが、この場合も反応停止する事を確認している。

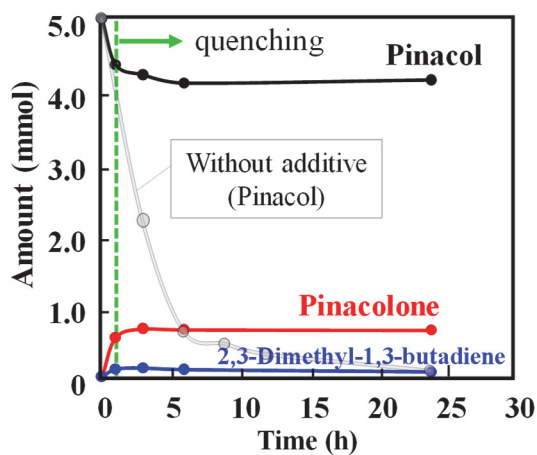
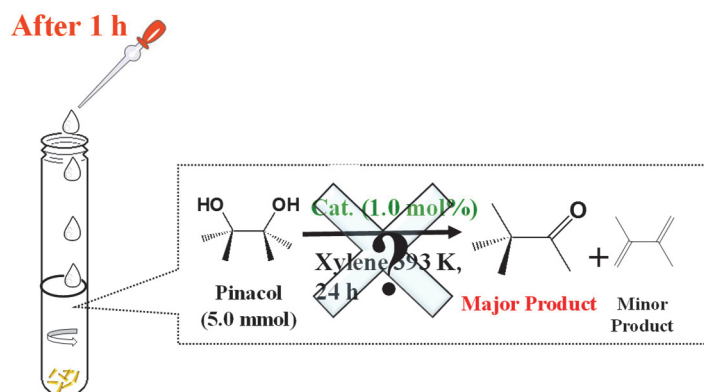
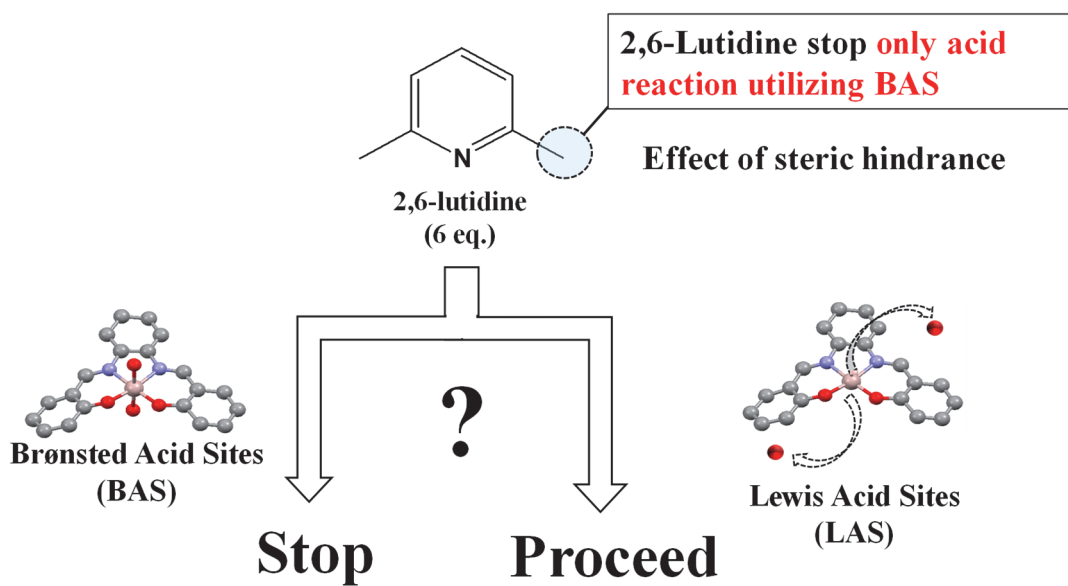


Figure 5-17. 化合物 IV のルチジン添加による反応停止実験。

## 5.3.11. モンテカルロシミュレーションによる活性サイトの推測

最後に反応物のピナコール、生成物のピナコロンが化合物 **IV** に対し、どのような最安定配置をとるかモンテカルロシミュレーションを行った。DFT 計算によって化合物 **IV** の水素を含めた構造最適化を行った後、ピナコール及びピナコロンを導入した際の最安定配置をモンテカルロシミュレーションによって決定した。Figure 5-18 (a)にピナコールを導入した際の結果を示す。ピナコールの分子数は化合物 **IV** の Z 値に対応するよう 4 分子導入した。その結果、ピナコールはポリ酸と Al(III)-salphen 錯体との間に存在し、その距離は 3.45 Å (ピナコール(C)-POM(Ot))及び 3.29 Å (ピナコール(O)-(Al(III)-salphen(O)))であった。この結果は触媒反応において物理混合体が酸触媒としてほとんど機能しなかったこと、固体 NMR においてピナコロンが観測された事と合致し、ピナコール転位反応においてナノスケールの反応場が非常に重要であるという事を示している。すなわち、Al(III)-salphen 錯体によって脱水反応が起きた後、隣接するポリ酸によってカルボカチオン中間体が効率的に安定化されることによって反応がスムーズに進行していると考えられる。また、Figure 5-18 (b)はピナコールを 10 分子導入した結果であり、計算上これ以上のピナコールが導入できなかった事から化合物 **IV** の単位格子に対して 10 分子のピナコールを吸着する空隙を有していることが分かる。ピナコロンの最安定配置・導入量に関してもピナコールと同様の結果が得られた(Figure 5-18 (c))。

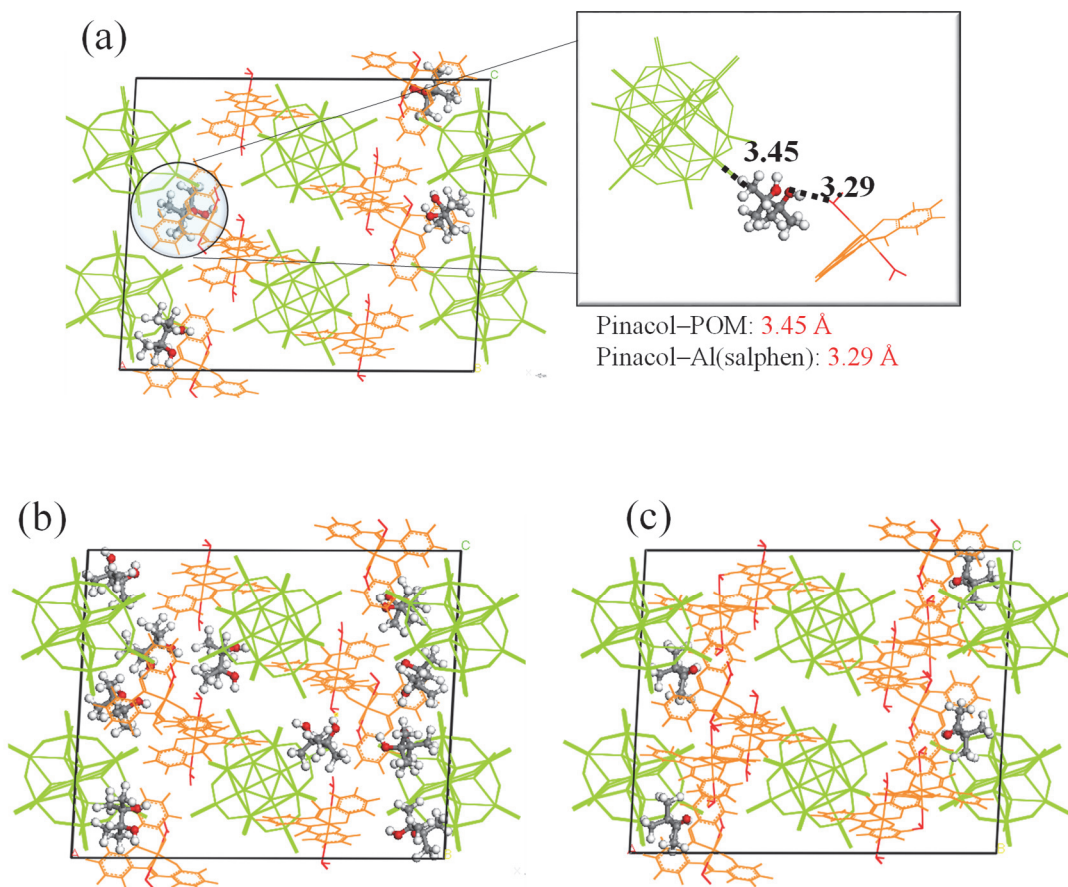


Figure 5-18. モンテカルロシミュレーション結果  
 (図中 緑：ポリ酸、茶色：Al(III)-salphen 錯体).  
 (a) ピナコール 4 分子導入.  
 (b) ピナコール 10 分子導入.  
 (c) ピナコロン 4 分子導入.

## 5.4. 結論

本研究ではカチオン性錯体に **salphen** 骨格、アニオン性錯体に **Keggin** 型ポリ酸を用いることによって不均一系酸触媒として機能が向上することを期待し、多孔性イオン結晶 **IV** を合成した。化合物 **IV** は単結晶 X 線構造解析の結果から、ゲスト分子の拡散性に有利な三次元細孔を持っていることが分かり、空隙率は 38.3%であった。この Void は前章で示したメソポーラスイオン結晶に近い値であり、不均一系酸触媒反応を行うにあたって優位に働く。また、結晶構造の構築素子は主に Al(III)-salphen 錯体間に働く水素結合であるが、この水素結合は無限に連続していないためフリーな水配位子が存在した。すなわち、このフリーな水配位子が細孔表面に突出しており酸触媒機能を担っていると考えられる。今回の構成ブロック間の役割として Al(III)-salphen 錯体は安価かつルイス酸性度の高い Al イオンを使うことによって酸触媒として機能し、ポリ酸はピナコール転位反応におけるカルボカチオン中間体を安定化させるということが考えられた。また双方のシナジー効果だけでなく、これら二つの分子が近接するナノスケールの反応場を利用することによって化合物 **IV** のみが大きく反応を促進させることを示した。すなわち、化合物 **IV** の特徴として①Al 酸点 ②ポリ酸による中間体安定化 ③ナノスケールの反応場の利用 の三点が挙げられる。また、化合物 **IV** の反応活性点を明確にするため、ピリジン蒸気吸着による酸点判別と 2,6-ルチジン添加による触媒反応停止実験を行った。その結果、化合物 **IV** はルイス酸点とブレンステッド酸点を共に持つものの、ブレンステッド酸点のみが反応に寄与することが分かった。これはピナコール転位反応が脱水反応であるため、脱離した水配位子が逐次 Al 酸点に配位しているためであると考えられる。本研究では、このようなカチオン性錯体とアニオン性錯体の役割分担及び、それらがなす多孔性構造によって不均一系酸触媒としての機能を示した。

## 5.5. 参考文献

- [1] J. Cheng, X. Ma, Y. Zhang, J. Liu, X Zhou, H. Xiang, *Inorg. Chem.*, **53**, 3210 (2014).
- [2] D. A. Atwood, J. A. Jegier, D. Rutherford, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6779 (1995).
- [3] J. A. Castro-Osma, M. North, X. Wu, *Chem. Eur. J.*, **22**, 2100 (2016).
- [4] J. W. Ward, *J. Catal.*, **11**, 271 (1968).
- [5] H. Knözinger, S. Huber, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 2047 (1998).
- [6] Y. Izumi, K. Matsuo, K. Urabe, *J. Mol. Catal.*, **18**, 299 (1983).
- [7] M. J. Janik, J. Macht, E. Iglesia, M. Neurock, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 1872 (2009).
- [8] Y. Nakagawa, M. Tamura, K. Tomishige, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 6688 (2014).
- [9] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1833 (1955).
- [10] C. P. Bezouhanova, F. A. Jabur, *J. Mol. Catal.*, **87**, 39 (1994).
- [11] I. Bucsí, Á. Molnár, M. Bartók, G. A. Olah, *Tetrahedron*, **50**, 8195 (1994).
- [12] B. -Y. Hsu, S. Cheng, *Microporous Mesoporous Mater.*, **21**, 505 (1998).
- [13] M. Hsien, H. -T. Sheu, T. Lee, S. Cheng, J. -F. Lee, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **181**, 189 (2002).
- [14] M. J. Gonzalez, D. L. Ou, B. Ormsby, A. C. Sullivan, J. R. H. Wilson, *Chem. Commun.*, 67 (2001).
- [15] I. Pálinkó, Á. Molnár, J. B. Nagy, J. -C. Bertrand, K. Lázár, J. Valyon, I. Kiricsi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **93**, 1591 (1997).
- [16] Y. Ikushima, K. Hatakeda, O. Sato, T. Yokoyama, M. Arai, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 1908 (2000).
- [17] B. Török, I. Bucsí, T. Beregszászi, I. Kapocsi, Á. Molnár, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **107**, 305 (1996).
- [18] S. Uchida, A. Lesbani, Y. Ogasawara, N. Mizuno, *Inorg. Chem.*, **51**, 775 (2012).
- [19] K. Mizuno, T. Mura, S. Uchida, *Cryst. Growth Des.*, **16**, 4968 (2016).
- [20] C. R. H. Florence, N. Anthony, J. W. Sahayaraj, A. J. Amalaj, S. Rajendran, *Indian J. Chem. Technol.*, **12**, 447 (2005).
- [21] S. Kashanian, M. B. Gholivand, F. Ahmadi, A. Taravati, A. Hosseinzadeh Colagar, *Spectrochim. Acta Part A*, **67**, 472 (2007).
- [22] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1087 (1953).
- [23] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10024 (1992).



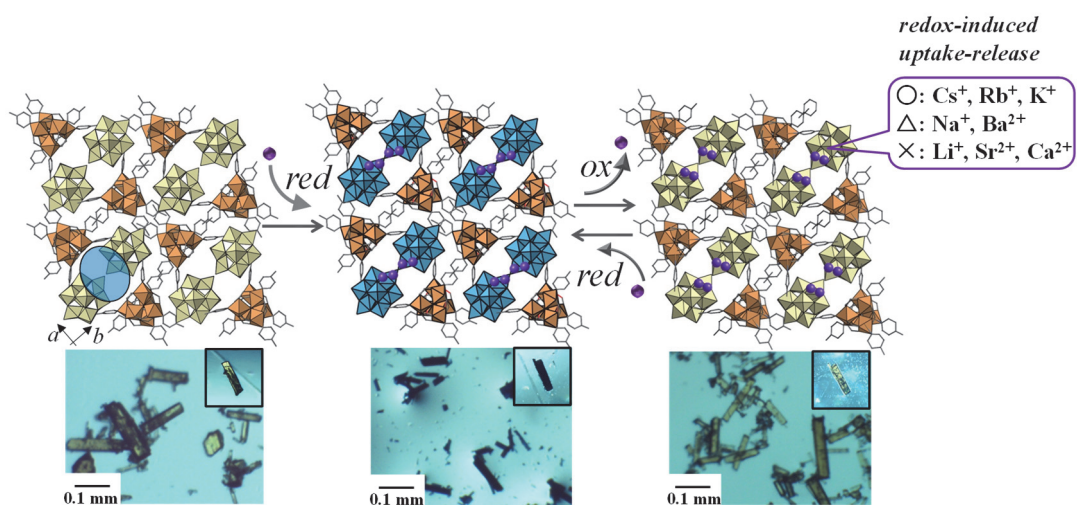
## Chapter 6

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

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**, 2092–2099 (2015).



## 6.1. 序論

Keggin 型ポリ酸は酸化還元特性を持つことで有名であり、その酸化力は W よりも Mo を含むものの方が高いことが知られている。例えば、Awaga らは Keggin 型ポリ酸 $[\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ をカソードとして用いることでバッテリーとしての応用を試みた。<sup>[1]</sup> $[\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ は  $\text{Mo}^{6+}$ を 12 個含んでおり、 $\text{Mo}^{4+}$ へ還元させることで理論上は 24 電子貯蔵することができる。また Cronin らは Keggin 型ポリ酸のネットワーク構造や $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}\}^{40-}$ をビルディングブロックとして可逆的な酸化還元を行ってきた。<sup>[2,3]</sup>特に $\{\text{Mn}_8(\text{H}_2\text{O})_{48}\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}\}^{24-}$ は組成内に含む  $\text{Li}^+$ と  $\text{K}^+$ を  $\text{Cu}^{2+}$ とイオン交換を行った後、 $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ と酸化することによって  $\text{Cu}^{2+}$ を排出している(Figure 6-2)。

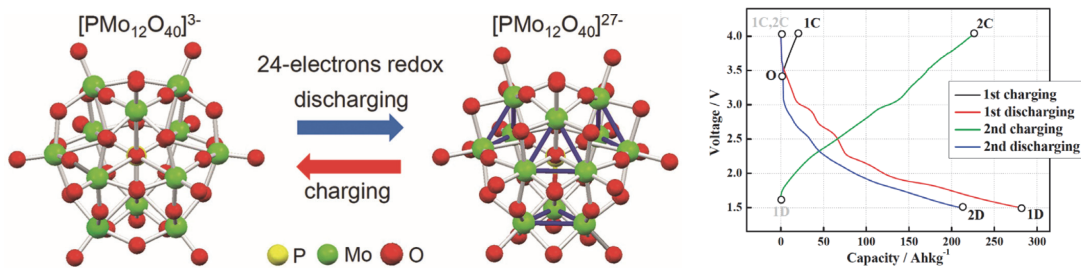


Figure 6-1.  $[\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ の 24 電子還元と電子貯蔵材料としての応用。

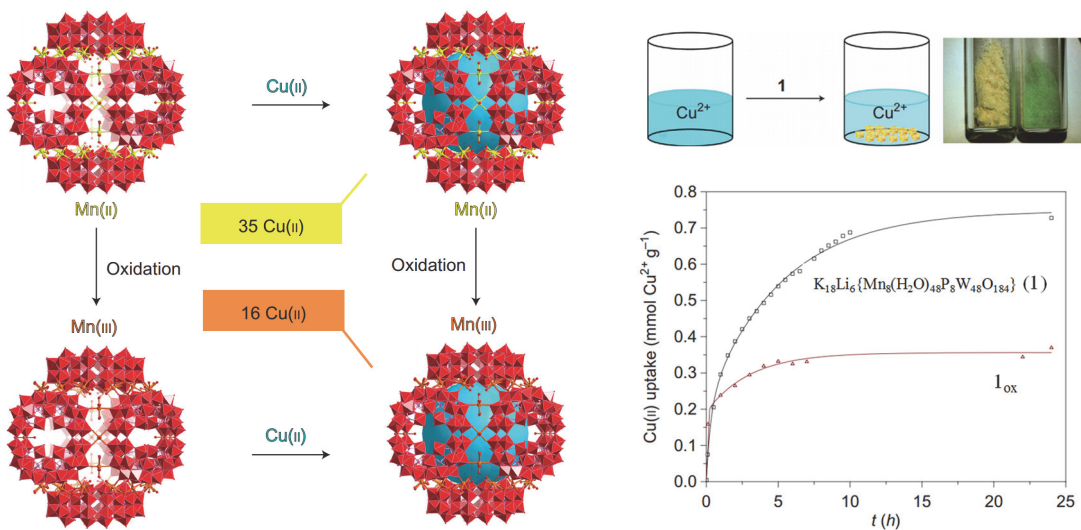


Figure 6-2.  $\{\text{Mn}_8(\text{H}_2\text{O})_{48}\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}\}^{24-}$ を用いた酸化的  $\text{Cu}^{2+}$ 排出。

固体における可逆的酸化還元特性は二次電池において非常に重要な役割を果たし、 $\text{Li}^+$ は電気化学的に遷移金属酸化物の中へ挿入されることで細孔のサイズや次元性だけでなく骨格の安定性も機能に影響を与える。<sup>[4]</sup> $\text{Na}$  二次電池は  $\text{Li}$  より安価で膨大に存在している  $\text{Na}$  が用いられている一方、マンガン酸化物の固体は  $\text{Na}^+$  を可逆的に挿入することができる。<sup>[5]</sup> またプルシアンブルー  $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$  では  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  間の酸化還元特性を用いることによって  $\text{Li}^+$  の可逆的挿入や  $\text{Cs}^+$  の放出に成功している。<sup>[6,7]</sup>

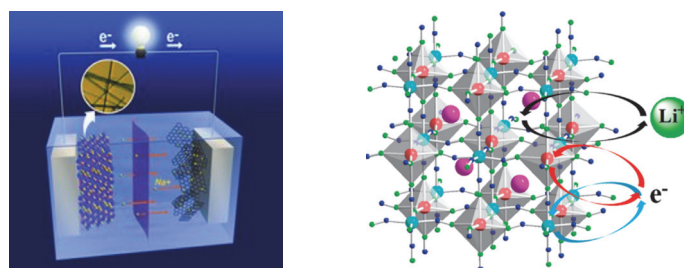


Figure 6-3.  $\text{Na}$  二次電池やプルシアンブルーによる  $\text{Li}^+$  の可逆的挿入.

近年、Post Synthesis 法により多孔性材料の機能の向上の試みがなされており、多孔体の機能を制御するだけでなく高機能化できる手法として注目を浴びている。例えばゼオライトの分野では、結晶骨格中のアルミニウムを除去した後  $\text{Ti}$  を導入(atom-planting 法)することで触媒作用を制御しており、実際にシリカライト(MFI)やモルデナイトへの  $\text{Ti}$  の挿入例が報告されている。<sup>[8,9]</sup> 最近では MOF において様々な Post Synthesis 法が報告されており、Figure 6-4 (a)ではアゾベンゼン誘導体の光応答性(cis/trans 異性化)を利用することによってメタンの吸着量を変化させている。<sup>[10]</sup> 当研究室でも有機配位子の脱離を伴う Post Synthesis 法を行っており、Figure 6-4 (b)は一度構築した自己集積体に対し、塩酸処理をすることで空隙率の向上を図っている。<sup>[11]</sup>

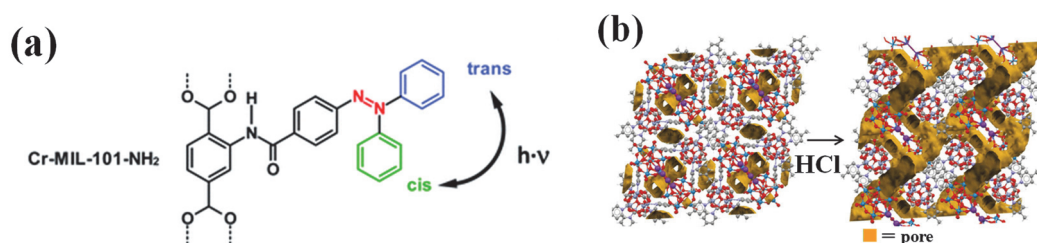


Figure 6-4. (a) 光応答性の利用 (b) 有機配位子の脱離に伴う空隙率の拡張.

MOF では特に構成ブロックである有機配位子や金属イオンの酸化還元に着目されている。Hupp らは有機配位子の還元に伴い吸着点となるアルカリ金属イオン(Li<sup>+</sup>)を導入し、窒素や水素の吸着量が増加した事を報告している(Figure 6-5 (a))。[12]最近、同グループは MOF の薄膜を合成し、配位子を電気化学的に酸化還元することにより薄膜の色が可逆的に変化することも報告している。[13]ほとんどの酸化還元的 Post Synthesis 法の例が配位子を利用しているのに対し、Dinca らは低酸化数(Fe(III))の金属イオンを用いて MOF を合成し、細孔内に一酸化窒素を吸着して活性化できること、また構成イオンである Cr(II)を骨格構造の変化なしに Cr(III)に酸化できることを報告している。[14]また Long らは Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>を用いることによって N<sub>2</sub> より O<sub>2</sub> を選択的に吸着させることに成功した。[15,16]これは Figure 6-5 (b)に示すように、Fe<sup>2+</sup>の不飽和サイトを利用したものであり、数少ない金属イオンの酸化還元による Post Synthesis 法の例である。金属イオンの酸化還元を利用した例は配位数の変化を伴うため困難でありいまだ報告が少ない。

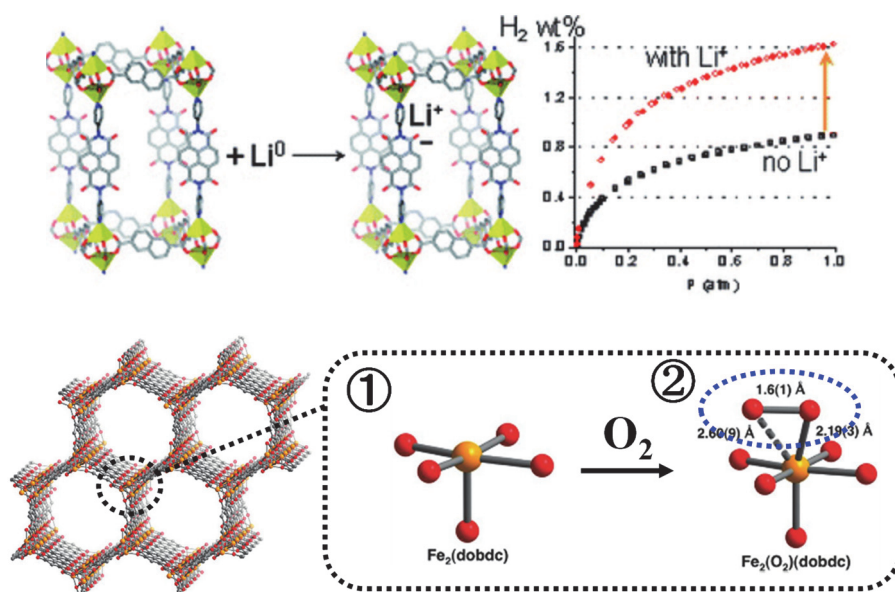


Figure 6-5. (a) Hupp らによる Li<sup>+</sup>導入と水素吸着特性.

(b) Long らによる Fe の酸化還元を利用した O<sub>2</sub> 吸着

Post Synthesis 法は当研究室の扱う多孔性イオン結晶にとって非常に有効な手法である。なぜならば多孔性イオン結晶はイオン結合性の多孔体であるため、前述したメソポーラスイオン結晶のようなユニークな構造をとる一方、構造予測が非常に難しいためである。合成される化合物の機能は集積構造や細孔表面の状態に依存することが多いため、Post Synthesis 法はユニークな構造を持つ多孔性イオン結晶の機能をさらに活かす事ができる手法と言える。また、MOF では困難な酸化還元的 Post Synthesis 法もホスト骨格間の柔軟性が高いイオン結晶であれば解決できると考えた。そこで、本研究ではポリ酸の持つ酸化還元特性と多孔性イオン結晶の持つ柔軟な骨格による酸化還元応答性を用いる事で酸化還元反応を行い、多孔体の機能の制御を行うことを目的とした。酸化還元反応を行うにあたり、酸化還元反応の進行しやすい Mo を含むポリ酸 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ と金属錯体を複合化させた (4-methylpyridine)  $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(4\text{-methylpyridine})_3]_2$   $[\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (V)を用い、様々な金属イオンの導入を試みた。ゲストとして取り込まれる金属イオンは細孔内の環境を大きく変化させることができる。化合物 V の構造や物性は単結晶 X 線構造解析、吸着測定、UV-vis スペクトル、元素分析などによって解析を行った。

## 6.2. 実験項

### 6.2.1. 試薬

純水(関東化学)、硝酸クロム(III)九水和物(関東化学)、水酸化ナトリウム(関東化学)、ギ酸(関東化学)、4-メチルピリジン(関東化学)、エタノール(関東化学)、1,2-ジクロロエタン(関東化学)、ジエチルエーテル(関東化学)、過塩素酸ナトリウム(関東化学)、 $H_3[\alpha-PMo_{12}O_{40}]$  (関東化学)、メタノール(関東化学)、アスコルビン酸(関東化学)、金属塩 MCl 各種(関東化学)、塩素水(関東化学)、硝酸(関東化学)、アンモニア水(関東化学)

### 6.2.2. 合成

#### 6.2.2.1. $[Cr_3O(OOCH)_6(H_2O)_3](OOCH)$

$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (40.0 g, 0.10 mol)に水 35 mL を加えて溶解させた。その溶液に攪拌しながら、3 M の水酸化ナトリウム水溶液 100 mL をゆっくりと 15 分以上かけて滴下すると、青緑色の固体  $Cr(OH)_3 \cdot nH_2O$  が生成した。生成した固体をろ過後、約 200 mL の水で洗浄した。得られた固体をギ酸 15 mL に溶解させ、2 時間加熱還流した。溶液を室温まで冷却すると、緑色の結晶が収量 16.6 g で得られた。

IR(KBr): 1653  $\nu_{as}(COO)$ , 1383  $\nu_{sym}(COO)$ , 766, 652  $\nu_{asym}(Cr_3O)$ , 477  $\nu_d(CrO)$ , 417  $cm^{-1}$ .

#### 6.2.2.2. $[Cr_3O(OOCH)_6(4\text{-methylpyridine})_3](ClO_4)^{[17]}$

$[Cr_3O(OOCH)_6(H_2O)_3](OOCH)$  (50 g, 0.092 mol)にエタノール 600 mL、4-メチルピリジン 200 mL、ギ酸 100 mL を加え 20 分加熱還流した。その溶液に  $NaClO_4$  (50 g, 40mmol)を加えて攪拌すると、茶色の粉末が生成した。この粉末をろ別し、1,2-ジクロロエタン/ジエチルエーテルによる再結晶を行い茶色の粉末を収量 40.2 g で得た。

IR(KBr): 1639  $\nu_{asym}(COO)$ , 1507  $\nu_{sym}(COO)$ , 1088 ( $ClO_4$ ), 625  $\nu_{asym}(Cr_3O)$ , 482  $\nu_d(CrO)$   $cm^{-1}$

6.2.2.3. (mepyH)[Cr<sub>3</sub>O(OOCH)<sub>6</sub>(mepy)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[α-PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·5H<sub>2</sub>O (**V**)

[Cr<sub>3</sub>O(OOCH)<sub>6</sub>(mepy)<sub>3</sub>]ClO<sub>4</sub> (10.0 mmol, 8.2 g) (mepy = 4-methylpyridine)を 1,2-ジクロロエタン(600 mL)に溶かし H<sub>3</sub>[α-PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] (5.0 mmol, 9.0 g)を溶かしたメタノール溶液(300 mL)と混ぜ合わせ、一日攪拌した。析出した黄色結晶を吸引濾過により回収することで(mepyH)[Cr<sub>3</sub>O(OOCH)<sub>6</sub>(mepy)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[α-PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·5H<sub>2</sub>O (**V**)を収量 11.3 g で得た。

IR(KBr): 1639  $\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$ , 1507  $\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$ , 1088 (ClO<sub>4</sub>), 625  $\nu_{\text{asym}}(\text{Cr}_3\text{O})$ , 482  $\nu_{\text{d}}(\text{CrO})$ , 1064  $\nu(\text{P-O})$ , 962  $\nu(\text{Mo=O})$ , 869  $\nu(\text{Mo-Oc-Mo})$ , 784  $\nu(\text{Mo-Oe-Mo})$  cm<sup>-1</sup>.

6.2.2.4. M<sub>x</sub>[Cr<sub>3</sub>O(OOCH)<sub>6</sub>(mepy)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[α-PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·5H<sub>2</sub>O (**V-red**)

化合物 **V** (0.1 mmol, 0.33 g)、アスコルビン酸(0.1 mmol, 0.0176 g)、MCl (10 mmol)を H<sub>2</sub>O (50mL)のもとで 1 日攪拌することで M<sub>x</sub>[Cr<sub>3</sub>O(OOCH)<sub>6</sub>(mepy)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[α-PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·5H<sub>2</sub>O (**V-red**)を得た。また用いたアルカリ金属塩は Li, Na, K, Rb, Cs、アルカリ土類金属塩は Mg, Ca, Sr, Ba である。

6.2.2.5. M[Cr<sub>3</sub>O(OOCH)<sub>6</sub>(mepy)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[α-PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·5H<sub>2</sub>O (**V-ox**)の合成

化合物 **V-red** (1.0 mmol, 3.3 g)を塩素水(50mL)中で 5 時間攪拌することで M[Cr<sub>3</sub>O(OOCH)<sub>6</sub>(mepy)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[α-PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·5H<sub>2</sub>O (**V-ox**)を収量 3.0 g で得た。

## 6.2.3. 元素分析

元素の定量化は ICP-OES (Cr, P, Mo, Ba)、AAS (Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr)及び C, H, N 元素分析によって行われた。ICP-OES 及び AAS におけるサンプル調製はサンプル(約 10 mg)に対し、HNO<sub>3</sub> (1 mL)→NH<sub>3</sub> (2 mL)→HNO<sub>3</sub> (2 mL)の順で加えて溶解させた後、100 mL のメスフラスコにて純水でメスアップした溶液の測定を行った。このように溶解させるは次のような理由からである。最初に硝酸を加えることで Cr 錯体を分解すると、ポリ酸の金属塩(黄色)が沈殿する。その後 NH<sub>3</sub> を加えることでポリ酸を分解し、最後に沈殿が起きるのを防止するため酸の状態へ再び戻している。また、各データに関しては 6.3.7 で詳しく述べる。

#### 6.2.4. 拡散反射スペクトル

拡散反射スペクトルはサンプル(約 1 mg)を NaCl (100 mg)で希釈して均一に混ぜた後 V-560 UV-vis spectral (800–250 nm)を用いることで測定された。

#### 6.2.5. V の還元における経時変化の観察

化合物 **V** の還元的金属イオン導入( $K^+$  or  $Cs^+$ )における経時変化の観察は、6.2.2.4.の反応溶液から **V-red** ( $K^+$  or  $Cs^+$ )を約 10 mg 回収し、AAS 及び UV-vis スペクトルを測定することで行った。AAS は 6.2.3. 元素分析の項で示した方法と同様に溶液調製を行い、金属イオンの定量化を行った。

また、溶液 UV-vis スペクトルは DMSO に溶解させたサンプルを V-560 UV-vis spectra を用いることで測定され、後に記述する IVCT ( $13900\text{ cm}^{-1}$ ; 720 nm)の吸光度によって定量化された。UV-vis スペクトルではポリ酸の還元に伴う電子量の増加を定量化している。



## 6.3. 結果と考察

### 6.3.1. 合成項

化合物 **V** は Cr 錯体とプロトン型ポリ酸を有機溶媒中でゆっくりと拡散させることで合成され、複合体における存在比は 2:1 であったため、電荷バランスを保つ形でプロトン化されたメチルピリジニウムイオンが一つ存在している。プロトン型ポリ酸は強酸であるため、Cr 錯体と混合した際に Cr 錯体の mepy 配位子の一部が脱離し、ゲストカチオンとなったと考えられる。

### 6.3.2. 赤外分光スペクトル

化合物 **V** の IR スペクトルを Figure 6-6 に示す。化合物 **V** のスペクトルは原料である Cr 錯体とポリ酸の吸収帯を共に含んでおり、尚且つ Cr 錯体過塩素酸塩の  $\text{ClO}_4^-$  のピークが消失していることが分かる。これらの事から化合物 **V** は Cr 錯体とポリ酸の複合化合物であることが分かる。

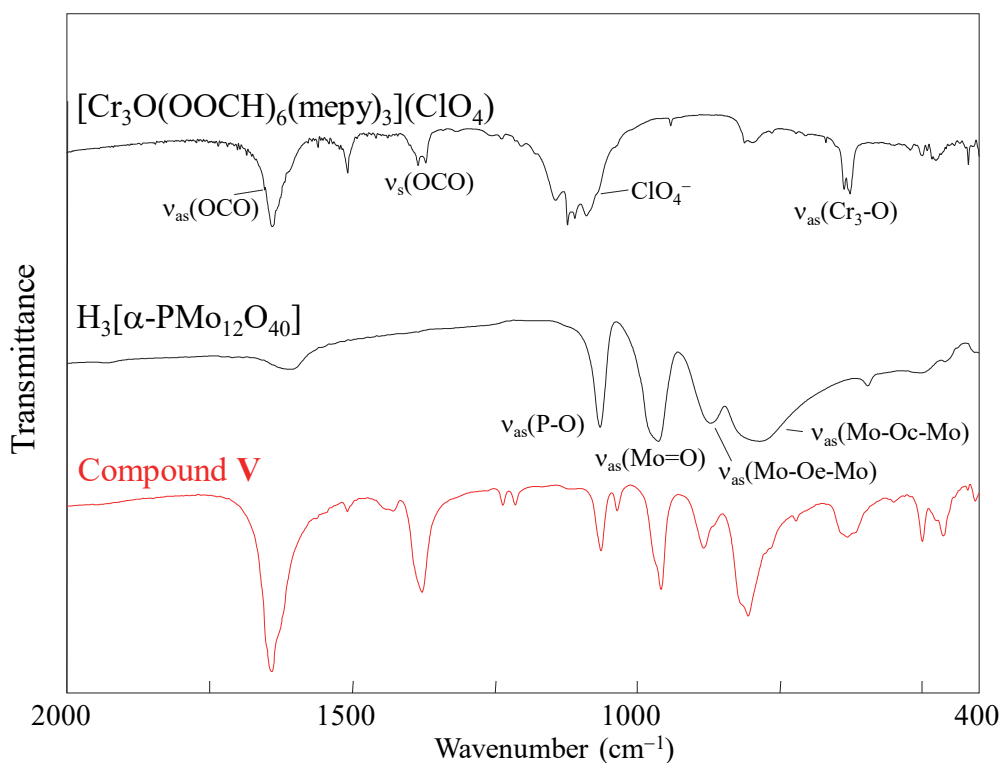
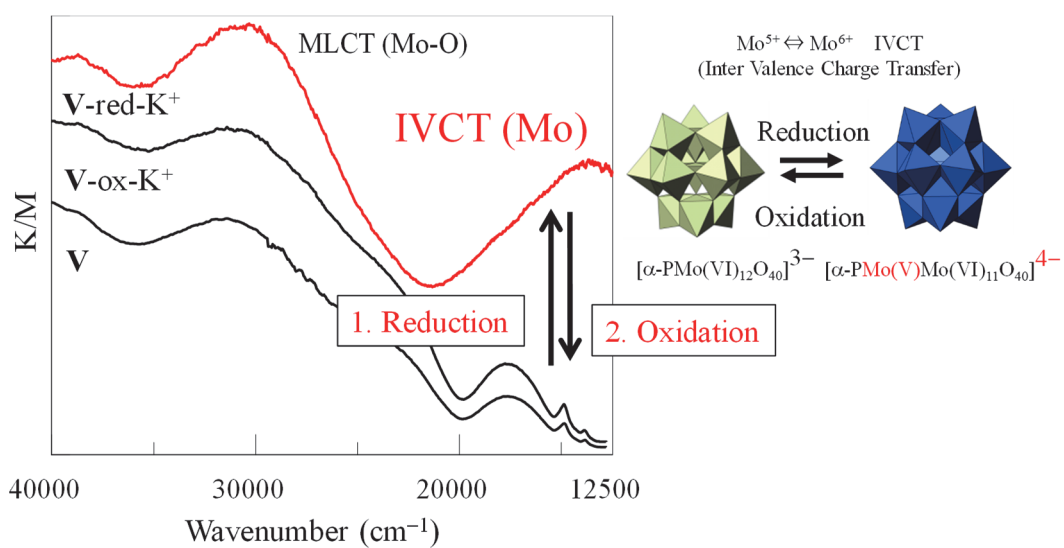
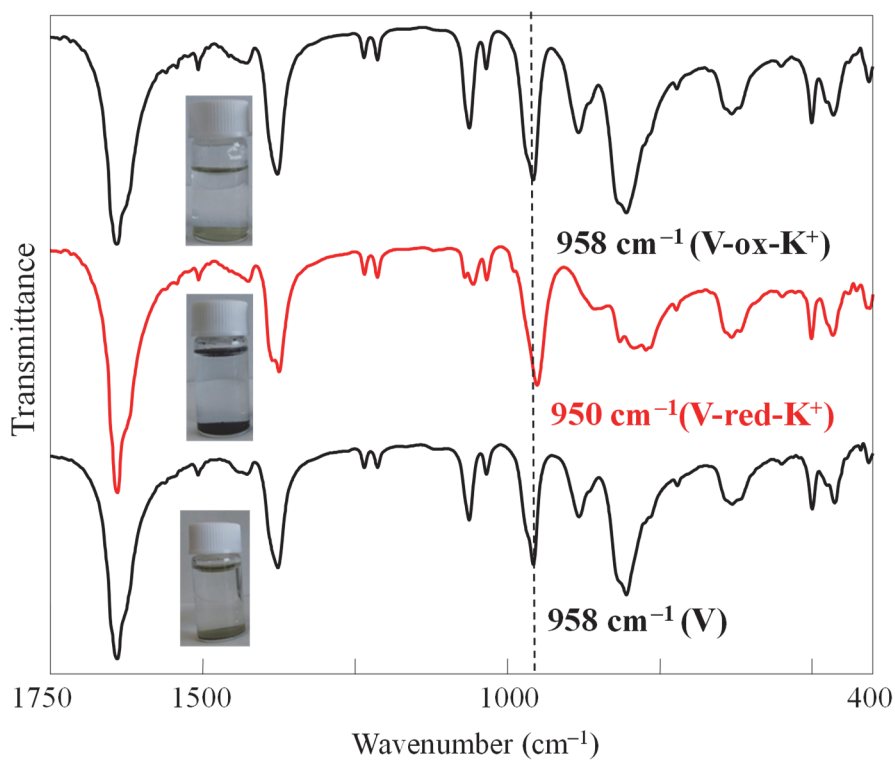


Figure 6-6. 化合物 **V** と原料の赤外分光スペクトル.

## 6.3.3. 還元反応に伴う UV-vis スペクトル及び赤外分光スペクトル

化合物 **V** の還元反応は前項に示した通り、アスコルビン酸と金属塩化物を用いて水溶液中で行われた。基本的なモデルとして塩化カリウムを用いた場合についての議論を行う。化合物 **V** はアスコルビン酸と塩化カリウムを加えて 24 時間攪拌することによって黄色結晶から深い青色結晶へと変化した。この色の変化は Keggin 型ポリ酸に基づくものであり、一部 Mo の価数が六価から五価へ還元されることで 12 個の Mo の中で非局在化するようになる。この遷移は原子価間電荷移動(Intervalence Charge Transfer)として知られる。<sup>[18-20]</sup>Figure 6-7 は化合物 **V** の酸化還元前後における紫外可視吸収スペクトルであるが、還元後に IVCT (13900 cm<sup>-1</sup> or 720 nm)が現れた直後、酸化反応によって IVCT が消失していることが分かる。Lambert-Beer の式より  $\epsilon$  を求めた結果、 $\epsilon = 3.54 \times 10^3$  となり POM と近い値( $\epsilon = 1 \times 10^3$ )となった。

また、このケギン型ポリ酸の酸化還元状態は赤外分光スペクトルからも考察を行うことができる。一部 Mo が五価へ還元されることでポリ酸の末端酸素 Mo=O のピークが低波数シフトすることが知られており<sup>[21-23]</sup>、Figure 6-8 にデータを記載した。紫外可視吸収スペクトルと同様、還元直後に Mo=O 伸縮運動が 950 cm<sup>-1</sup> へシフトし、酸化反応を行うことによって再度化合物 **V** と同じ 958 cm<sup>-1</sup> へ可逆的に戻った。Mo の価数は四価をとることも可能であるが、四価の場合はさらなるピークシフトが観測されるため、本系では Mo の価数は五価と六価の混合状態であると考えられる。これらの酸化還元反応は全て単結晶状態を保持したまま(Single-Crystal to Single-Crystal)進行し、結晶崩壊に伴う溶液中への溶解は全く起こらなかった。序論でも述べたが、このように固体状態で結晶構造を保持したまま酸化還元反応を行える多孔体の例はほとんど報告されていない。このようにして得られた単結晶を用い、次項で化合物 **V**、**V-red-K**<sup>+</sup>、**V-ox-K**<sup>+</sup>の単結晶 X 線構造解析の結果について説明する。

Figure 6-7. 化合物 **V** の酸化還元反応による UV-vis スペクトル.Figure 6-8. 化合物 **V** の酸化還元反応による IR スペクトル変化.

## 6.3.4. 単結晶 X 線構造解析

得られた化合物 **V**, **V-red-K<sup>+</sup>**, **V-ox-K<sup>+</sup>** の単結晶を用いて構造解析を行った。酸化還元スキームと各結晶学的パラメーターを Figure 6-9, Table 6-1 に示しており、順にデータについて考察を行う。化合物 **V** はゲストカチオンとして **mepyH<sup>+</sup>** を含んでいるが、構造解析ではその位置を決定することができなかった。この **mepyH<sup>+</sup>** のディスオーダーにより、最小二乗法において Shift/Error 値が収束しなかったため、SQUEEZE プログラムを用いて残存電子密度を除去した。その結果、データは収束し Table 6-1 に記載するデータとなっている。一方で、還元された化合物 **V-red-K<sup>+</sup>** における *R* 値は化合物 **V** の *R* 値と比べて約 5% も改善された。この結果は **V-red-K<sup>+</sup>** が **K<sup>+</sup>** を二つ取り込み **mepyH<sup>+</sup>** を排出することに起因する。**K<sup>+</sup>** はポリ酸の末端酸素と強く静電相互作用するため、構造解析が **V** に比べ容易であった。**K<sup>+</sup>** はディスオーダーとして処理している。最後に **V-ox-K<sup>+</sup>** のデータについて考察を行うが、**V-ox-K<sup>+</sup>** は三つの化合物の中で最もデータの質が悪かった。**V-ox-K<sup>+</sup>** は単結晶状態で二つの反応を終えており、多結晶化してしまうためデータの質が低下したと考えられる。また、これら酸化還元反応に関してそれぞれの格子体積を比較すると酸化状態と還元状態で 2.3% 程度の変化が見られた。この変化は酸化還元に伴うホスト骨格の電荷増加によってクーロン相互作用が強くなり、格子が縮小している結果である。**V-ox-K<sup>+</sup>** の格子体積が再び増加していることから、化合物 **V** はクーロン力による多孔体ネットワーク構築によって柔軟性に富んだ自己集積構造をとっており、多孔性イオン結晶の特徴を活かしていると言える。酸化還元反応に対するこのような柔軟なホスト骨格の応答性は MOF やゼオライトにはほとんど見られない。一般に金属酸化数が配位結合に直接影響するような MOF では、配位結合距離・配位結合角・配位数などが一定に保たれることで集積構造を成しているわけであるが、酸化還元反応に伴う環境の変化に結晶性固体が均一に反応することは難しく、結果として結晶性は崩れて応答性が低くなると考えられる。

これら三種の化合物はホスト構造がほとんど変わらないため、データが最も良い **V-red-K<sup>+</sup>** を用いて詳細の構造について議論を行う。Figure 6-10 が化合物 **V-red-K<sup>+</sup>** の単結晶 X 線構造解析の結果である。Figure 6-10 (a) は *ab* 平面から見た結晶構造であり、**V-red-K<sup>+</sup>** は *c* 軸方向へ 3.2 Å の一次元細孔を有していた。この一次元細孔はポリ酸と Cr 錯体に覆われており、Cr 錯体の **mepy** 配位子が自己集積化に大きく関与している。Cr 錯体の **mepy** 配位子三つのうち二つは隣接する Cr 錯体と 3.2–3.6 Å の距離で  $\pi$ - $\pi$  スタッキング相互作用をしていた。また、**K<sup>+</sup>** はポリ酸の末端酸素と 2.837–3.156 Å の距離で静電相互作用をしていた。

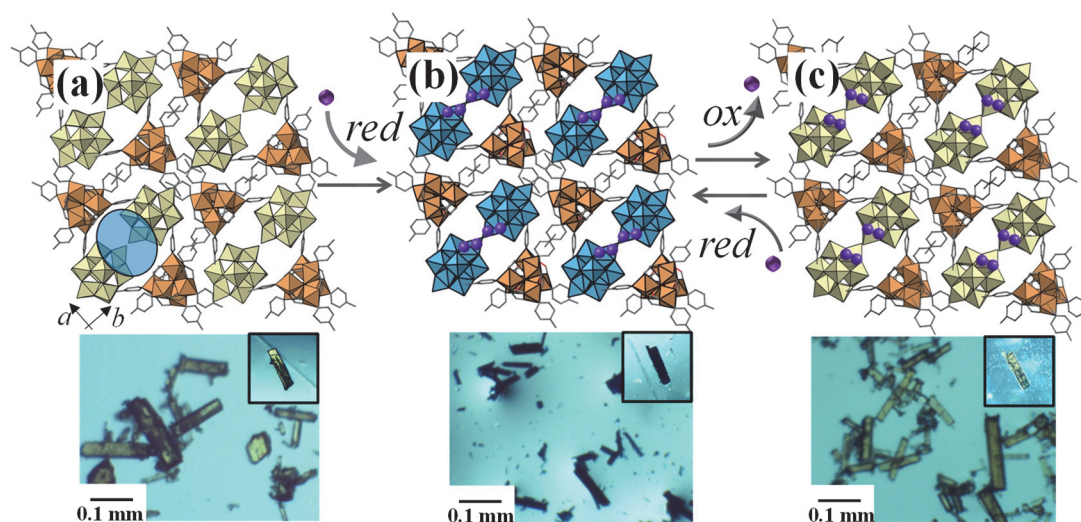


Figure 6-9. 化合物 V における Redox スキームと結晶構造.

(a) V (b) V-red-K<sup>+</sup> (c) V-ox-K<sup>+</sup>.

Table 6-1. 化合物 V に関わる結晶学的データ.

Parameter	Compound V	V-red-K <sup>+</sup>	V-ox-K <sup>+</sup>
Empirical formula	C <sub>54</sub> H <sub>71</sub> Cr <sub>6</sub> N <sub>7</sub> O <sub>71</sub> PMo <sub>12</sub>	K <sub>2</sub> C <sub>48</sub> H <sub>64</sub> Cr <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>71</sub> PMo <sub>12</sub>	KC <sub>48</sub> H <sub>64</sub> Cr <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>71</sub> PMo <sub>12</sub>
Formula weight	3348	3433	3394
Color, habit	Yellow, Block	Blue, Block	Yellow, Block
Crystal size, mm	0.2 × 0.2 × 0.2	0.2 × 0.2 × 0.2	0.2 × 0.2 × 0.2
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (#13)	<i>P</i> $\bar{1}$ (#2)	<i>P</i> $\bar{1}$ (#2)
<i>a</i> , Å	29.59(6)	13.362(4)	13.527(8)
<i>b</i> , Å	25.19(5)	20.179(6)	20.304(13)
<i>c</i> , Å	13.39(2)	20.186(7)	20.367(12)
$\alpha$ , deg.	90.0	76.11(4)	75.84(3)
$\beta$ , deg.	91.23(4)	72.33(3)	72.18(3)
$\gamma$ , deg.	90.0	72.24(3)	72.14(3)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	9979(32)	4873(3)	4998(6)
<i>Z</i>	4	2	2
<i>D</i> <sub>cal</sub>	2.137	2.241	2.159
<i>F</i> (000)	6084.00	3118.00	3090.00
$\mu$	2.190	2.329	2.229
<i>h</i>	-38/38	-16/16	-15/16
<i>k</i>	-26/32	-24/19	-24/24
<i>l</i>	-15/17	-24/21	-24/16
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.1660	0.1164	0.2332
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.4461	0.3477	0.5534
GOF	1.092	1.043	1.784

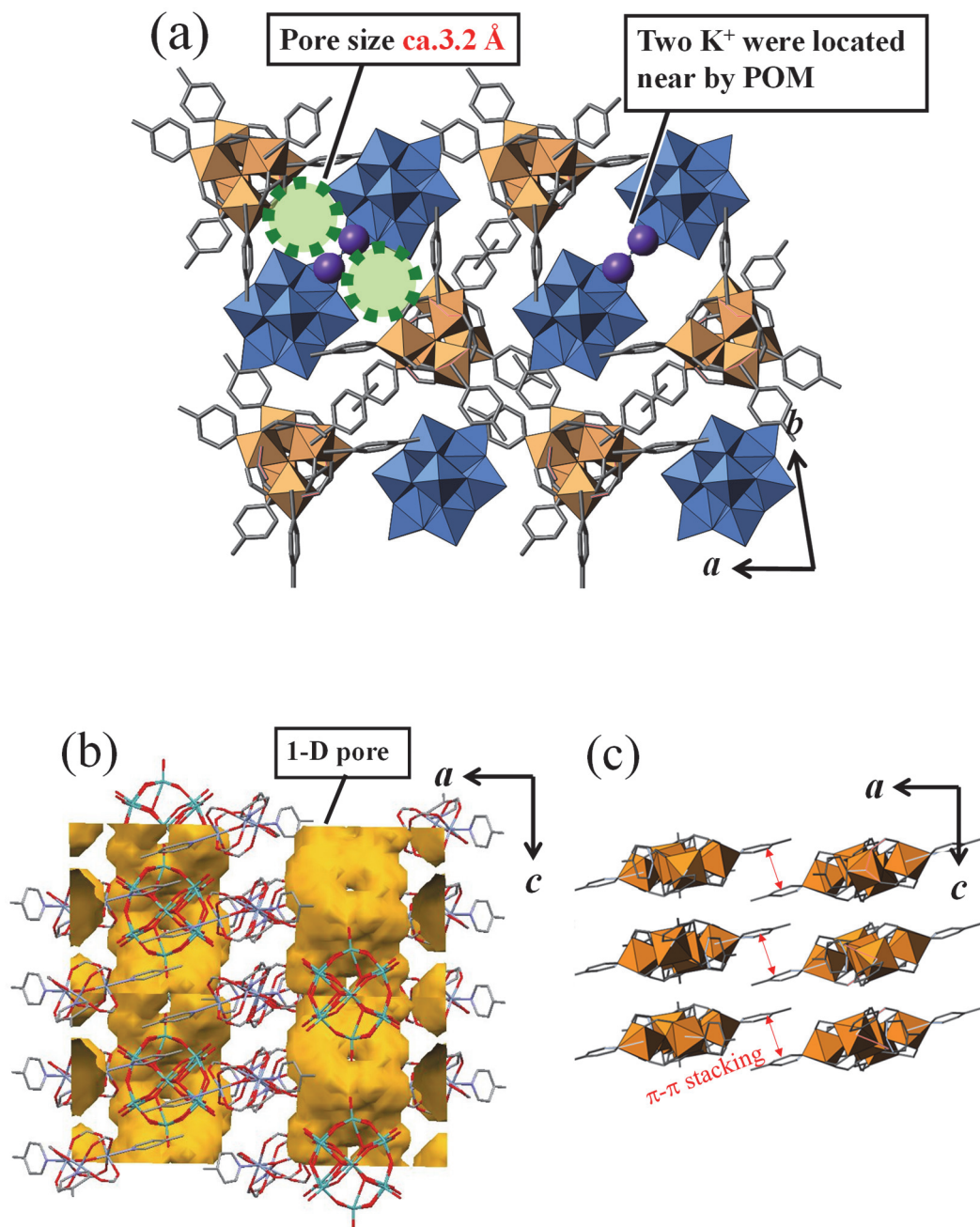


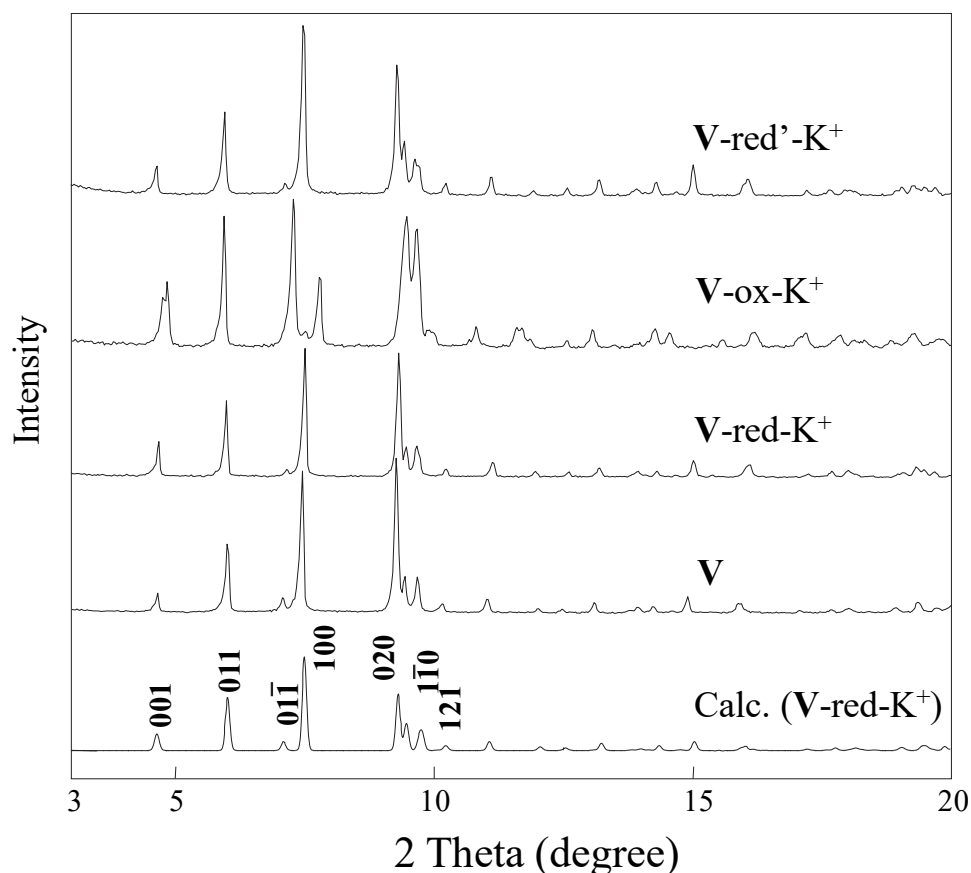
Figure 6-10. 化合物 V における単結晶 X 線構造解析の結果.

(a) *ab* 平面図 (b) *ac* 平面図 (c) Cr 錯体のみに着目した *ac* 平面図.

## 6.3.5. 粉末 X 線回折測定

Figure 6-11 は 粉末 X 線回折の結果である。単結晶 X 線構造解析から算出された Calc. Data は **V-red-K<sup>+</sup>** の構造解析データを基としている。化合物 **V**、**V-red-K<sup>+</sup>** は計算パターンとよく一致しており、化合物 **V** が大気中で安定かつ還元反応においても耐性があることが分かる。一方で化合物 **V-ox-K<sup>+</sup>** は(00 $\bar{1}$ )と(100)面について変化が見られたが、単結晶 X 線構造解析の結果から同一構造であることが考えられる。**V-red'-K<sup>+</sup>** はこの酸化還元サイクルを五回繰り返した結果であり、五回反応を行った際でも構造は維持されていることが分かる。また **V-ox-K<sup>+</sup>** の回折パターンが僅かに異なる事に加えて単結晶 X 線構造解析の結果が悪かったため、Material Studio の Pawley 法を用いて格子定数の精密化を行った(Figure 6-12)。

[24]

Figure 6-11. 化合物 **V** の粉末 X 線回折測定の結果.

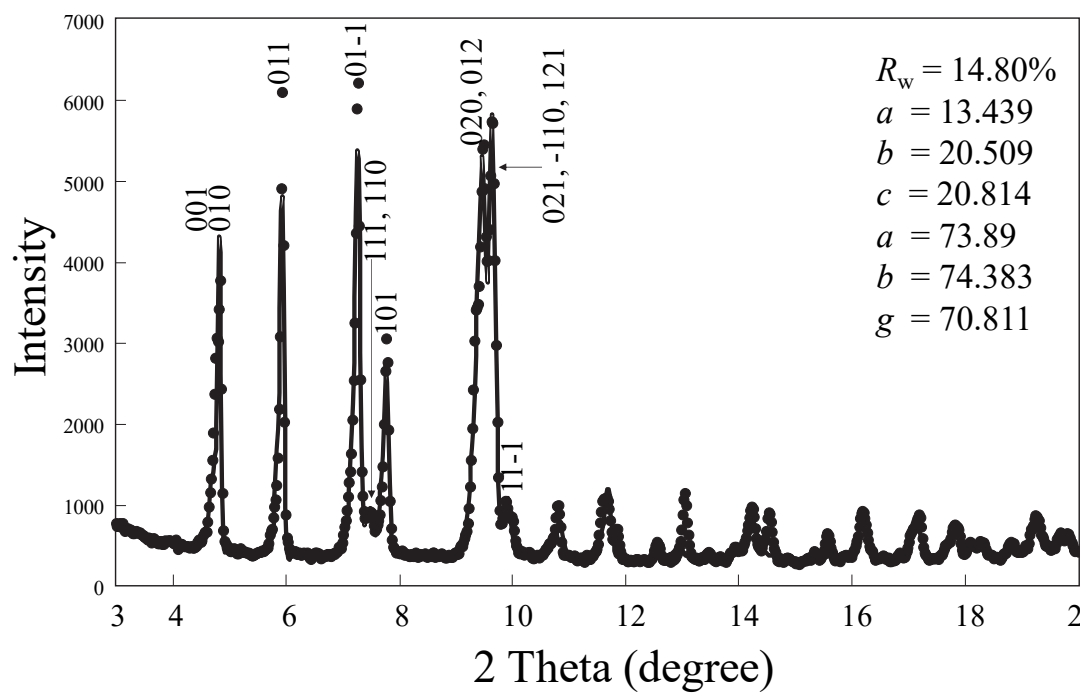


Figure 6-12. Pawley 法によるプロファイルフィッティング.



## 6.3.6. 熱重量分析

熱重量分析の結果を Figure 6-13 に示す。それぞれ 303 K で一時間保った後、723 K まで昇温させた。303 K では 1.1–1.8% 程度の質量減少が見られ、この値は 5 mol/mol のゲスト水の分子量と一致する。また、423 K から見られる減少は mepy 配位子の脱離である。

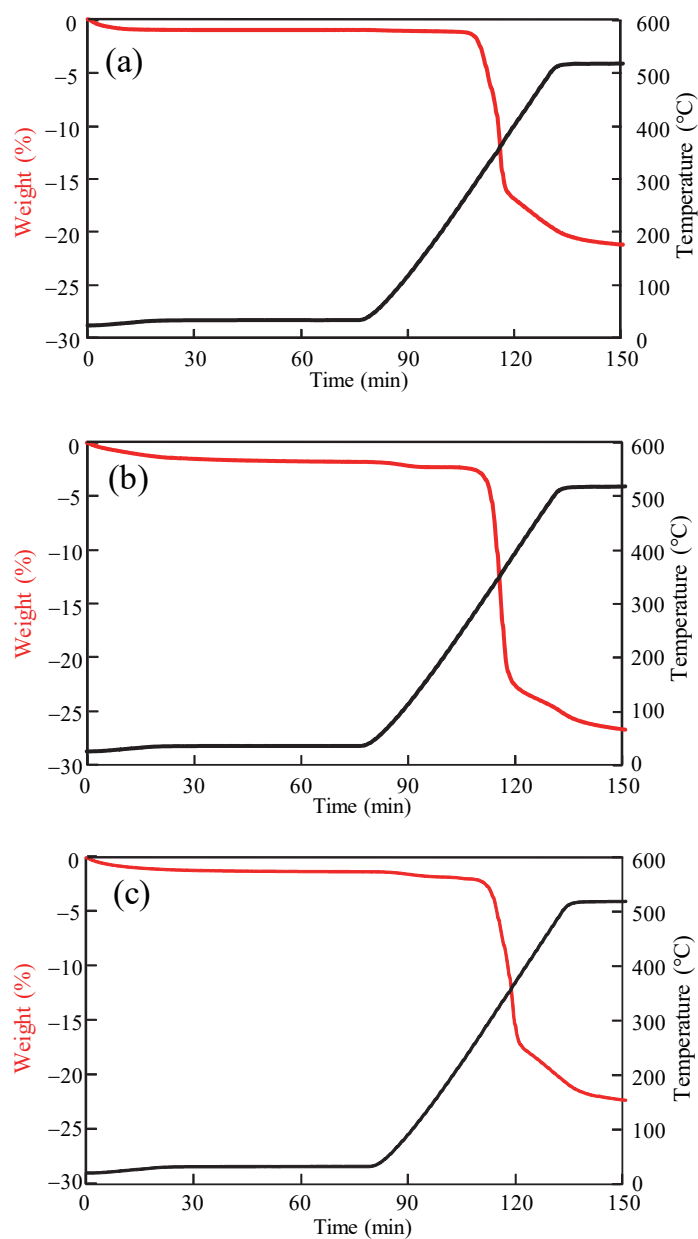


Figure 6-13. (a) V (b) V-red-K<sup>+</sup> (c) V-ox-K<sup>+</sup> の熱重量分析.

## 6.3.7. 化合物 V の還元的イオン導入

前項で酸化還元反応における定性分析を行ったため、本項では各イオン導入について定量的議論を行う。Table 6-2 に元素分析の結果を示す。

Table 6-2. 元素分析結果.

	Formula Elemental analysis (%) exp. (calc.)
1	(mepyH)[Cr <sub>3</sub> O(OOCH) <sub>6</sub> (mepy) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [α-PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]·5H <sub>2</sub> O [V] C: 18.82 (18.80), H: 2.06 (2.10), N: 2.48 (2.84), Cr: 9.50 (9.04), K: 0.0 (0.0), Mo: 35.40 (33.38), P: 0.95 (0.90).
2	K <sub>2</sub> [Cr <sub>3</sub> O(OOCH) <sub>6</sub> (mepy) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [α-PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]·5H <sub>2</sub> O [V-red-K <sup>+</sup> ] C: 17.44 (16.79), H: 1.97 (1.88), N: 2.31 (2.45), Cr: 9.10 (9.09), K: 2.04 (2.28), Mo: 34.60 (33.53), P: 0.94 (0.90).
3	K[Cr <sub>3</sub> O(OOCH) <sub>6</sub> (mepy) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [α-PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]·5H <sub>2</sub> O [V-ox-K <sup>+</sup> ] C: 17.80 (16.98), H: 1.98 (1.90), N: 2.04 (2.48), Cr: 9.53 (9.19), K: 0.85 (1.15), Mo: 35.45 (33.92), P: 1.23 (0.91).
4	<sup>a</sup> K <sub>2</sub> [Cr <sub>3</sub> O(OOCH) <sub>6</sub> (mepy) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [α-PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]·5H <sub>2</sub> O [V-red <sup>2</sup> -K <sup>+</sup> ] C: 16.43 (16.79), H: 2.03 (1.88), N: 2.28 (2.45), Cr: 9.10 (9.09), K: 2.25 (2.28), Mo: 33.70 (33.53), P: 0.93 (0.90).
5	Rb <sub>2</sub> [Cr <sub>3</sub> O(OOCH) <sub>6</sub> (mepy) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [α-PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]·5H <sub>2</sub> O [V-red-Rb <sup>+</sup> ] C: 16.45 (16.35), H: 1.92 (1.83), N: 2.30 (2.38), Cr: 8.96 (8.85), P: 0.91 (0.88), Mo: 33.12 (32.65), Rb: 4.28 (4.85).
6	Cs <sub>2</sub> [Cr <sub>3</sub> O(OOCH) <sub>6</sub> (mepy) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [α-PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]·5H <sub>2</sub> O [V-red-Cs <sup>+</sup> ] C: 16.14 (15.92), H: 1.74 (1.78), N: 2.26 (2.32), Cr: 8.28 (8.62), Cs: 7.10 (7.34), Mo: 32.41 (31.79), P: 1.17 (0.86).
7	Na(mepyH)[Cr <sub>3</sub> O(OOCH) <sub>6</sub> (mepy) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [α-PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]·5H <sub>2</sub> O [V-red-Na <sup>+</sup> ] C: 18.70 (18.68), H: 2.10 (2.09), N: 2.74 (2.82), Cr: 9.24 (8.98), Mo: 33.56 (33.16), Na: 0.99 (0.66), P: 1.21 (0.89).
8	Ba <sub>0.5</sub> (mepyH)[Cr <sub>3</sub> O(OOCH) <sub>6</sub> (mepy) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [α-PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]·5H <sub>2</sub> O [V-red-Ba <sup>2+</sup> ] C: 18.12 (18.44), H: 1.97 (2.06), N: 2.64 (2.79), Ba: 1.97 (1.95), Cr: 8.28 (8.87), Mo: 32.41 (32.72), P: 1.07 (0.88).
9	<sup>b</sup> Cs <sub>2</sub> [Cr <sub>3</sub> O(OOCH) <sub>6</sub> (mepy) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [α-PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]·5H <sub>2</sub> O [V-red-Cs <sup>+</sup> /Na <sup>+</sup> ] C: 15.57 (15.92), H: 1.82 (1.78), N: 2.18 (2.32), Cr: 8.74 (8.62), Cs: 7.00 (7.34), Mo: 32.50 (31.79), Na: 0.0 (0.0), P: 1.14 (0.86).
10	<sup>c</sup> KNa[Cr <sub>3</sub> O(OOCH) <sub>6</sub> (mepy) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [α-PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]·5H <sub>2</sub> O [V-red-K <sup>+</sup> /Na <sup>+</sup> ] C: 17.90 (16.87), H: 1.98 (1.89), N: 2.56 (2.46), Cr: 9.56 (9.13), K: 0.76 (1.14), Na: 0.42 (0.67), Mo: 35.20 (33.69), P: 0.90 (0.91).
11	<sup>d</sup> K <sub>0.1</sub> (mepyH) <sub>0.9</sub> [Cr <sub>3</sub> O(OOCH) <sub>6</sub> (mepy) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [α-PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]·5H <sub>2</sub> O [V-IE-K <sup>+</sup> ] C: 18.84 (18.62), H: 1.98 (2.08), N: 2.72 (2.81), Cr: 9.90 (9.06), K: 0.13 (0.11), Mo: 36.28 (33.43), P: 1.29 (0.90).

a: Redox サイクル 5 回目における red-K<sup>+</sup>

b: Cs:Na = 1:1 の水溶液中で還元

c: K:Na = 1:1 の水溶液中で還元

d: V のイオン交換(IE = Ion Exchange)

まず始めに **V**、**V-red-K<sup>+</sup>**、**V-ox-K<sup>+</sup>**について議論を行う。これらはそれぞれカウンターカチオンとして **mepyH<sup>+</sup>**を 1 個, **K<sup>+</sup>**を 2 個, **K<sup>+</sup>**を 1 個含んでいることが分かった。すなわち還元反応に伴って **K<sup>+</sup>**を 2 個導入した後、酸化反応によって **K<sup>+</sup>**を 1 個排出したことになる。還元時に **K<sup>+</sup>**が 2 個取り込まれたのは、**mepyH<sup>+</sup>**との単純なイオン交換に加えて、ポリ酸の一電子還元に伴う形で **K<sup>+</sup>**が取り込まれたことになる。そのため酸化時には一電子酸化しか行われず **K<sup>+</sup>**が 1 個残存する。この結果は単結晶 X 線構造解析の結果とも一致し、酸化還元サイクルを五回繰り返した際にも同様のデータが得られている(**V-red'-K<sup>+</sup>**)。また **V-red-K<sup>+</sup>**における **K<sup>+</sup>**導入は完全でなく、五回繰り返すことによって **K** の定量値は 2.04 から 2.25 wt %へと上昇し、**C** の定量値は **mepyH<sup>+</sup>**の除去に伴って 17.44 から 16.43 wt %へと減少した。このように可逆的な一電子酸化還元反応は電子をため込む材料として捉えることもでき、以下の式から本化合物の放電容量を求めた。

化合物 **V** の分子量 : 3360 g/mol 化合物 **V** の体積 : 1502 cm<sup>3</sup>/mol

1 mAh = 1.0 × 10<sup>-3</sup> C/s × 3600 s = 3.6 C 1 F = 96500 C/mol であるため

$$96500/3360 \times 1/3.6 = 8.0 \text{ mAh/g} \quad (6-1)$$

$$96500/1502 \times 1/3.6 = 18 \text{ mAh/cm}^3 \quad (6-2)$$

また、酸化反応において水溶液中に放出された **K<sup>+</sup>**水溶液を濃縮し、AAS にて定量化を行った結果 **K<sup>+</sup>**濃度 9.4 ppm の溶液であることが分かり、理論値 11.4 ppm に近い値が得られた。また、**Mo** ではなく **W** を含んでいる同様の構造を持つ **K<sub>2</sub>[Cr<sub>3</sub>O(OOCH)<sub>6</sub>(mepy)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[α-SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]**を用いて還元反応を行った場合、還元が進行しなかった。このような容易な酸化還元特性は **PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup>**の持つ特性であり、アルカリ金属イオンを導入できる多孔性の空間を構築することで固体状態での反応を可能としている。

**Keggin** 型ポリ酸は **Mo** を 12 個有しており、**Mo** は六価から四価へ還元することが可能であるため、理論上は 24 電子還元することができる。しかし、本反応は一電子の酸化還元反応しか行われなかった。アスコルビン酸を大過剰に加えた場合でも同様の結果となっているため、本反応は化合物 **V** の空隙率に対するアルカリ金属イオンの占有率が鍵となっている。すなわち空隙率を拡張することによってアルカリ金属イオンの導入量が増えると共にポリ酸の電子受容量も増えると考えられる。また、**K<sup>+</sup>**の理論上の占有率を求める。化合物 **V** の空隙は格子あたり約 603 Å<sup>3</sup>であり、**K<sup>+</sup>** ( $r = 1.38 \text{ \AA}$ )の体積は約 11 Å<sup>3</sup>である。**K<sup>+</sup>**が近接して細孔内に入っていたとすると占有率は 74%であり、**Z** 値は 4 なので空隙に占める事ができる **K<sup>+</sup>**の理論個数は

$$603 / 4 \times 0.74 / 11 = 10 \text{ mol/mol}$$

となる。しかし、実際に  $K^+$  が近接して存在する可能性は静電反発を考えれば低く、実際の値は理論値よりも低いはずである。

その他 KI、ヒドラジン、亜ジチオン酸ナトリウムなどの還元剤を用いて実験を行ったが、アスコルビン酸より反応が進行する還元剤は見つからなかった。またヒドラジンは塩基性のため、速やかにポリ酸の構造崩壊を引き起こした。これらの結果から最も反応が進行し、なおかつ KI や亜ジチオン酸ナトリウムのようにアルカリ金属イオンを含まないアスコルビン酸を用いて実験を行った。また、アスコルビン酸が還元の際に細孔内へ取り込まれていないことは IR スペクトルから確認している (Figure 6-14)。アスコルビン酸は二電子還元することでデヒドロアスコルビン酸となり、平衡を経てヘミアセタール構造へと変化するため、反応後の溶液を濃縮し DMSO- $d_6$  中で溶液  $^1H$ -NMR スペクトルを測定した。<sup>[25]</sup> Figure 6-15 は上から順に (a) アスコルビン酸のみ (b) V-red- $Cs^+$  生成後 (アスコルビン酸 2 当量) (c) V-red- $Cs^+$  生成後 (アスコルビン酸 1 当量) である。これらのスペクトルからもアスコルビン酸は細孔内に取り込まれていないことが分かる。

また驚くことに、V のイオン交換を行ったところ mepyH<sup>+</sup> は  $K^+$  とイオン交換することができなかった (V-IE- $K^+$ )。この結果は mepyH<sup>+</sup> がホスト骨格と親和性が高く、還元を駆動力とした  $K^+$  導入時にしか脱離できないことを意味する。mepyH<sup>+</sup> がホスト骨格との親和性が高い理由は明確でないが、おそらくホスト骨格の mepy 配位子との  $\pi$ - $\pi$  相互作用によるものと考えられる。

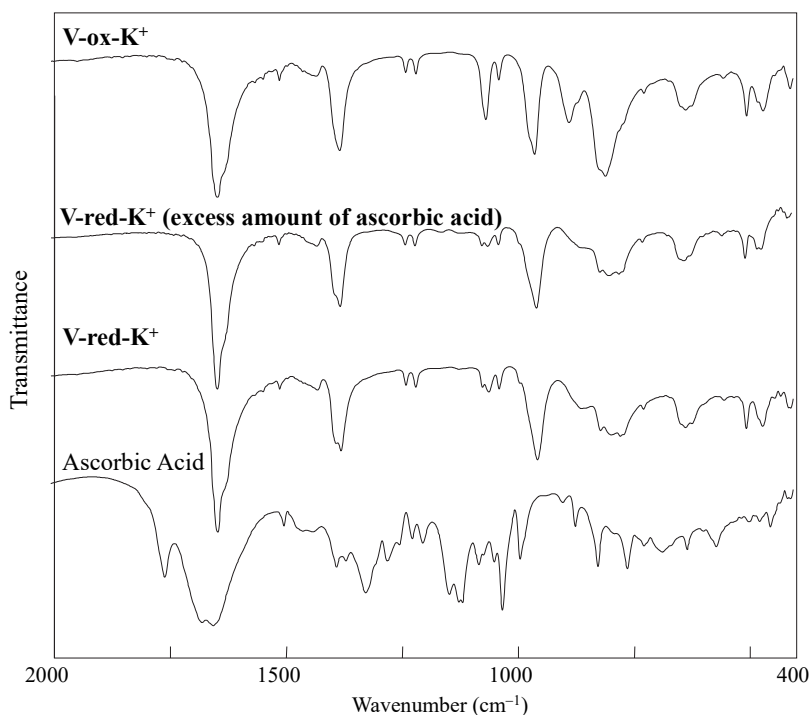


Figure 6-14. 化合物 V の酸化還元反応後の IR スペクトル (Mo=O シフト).

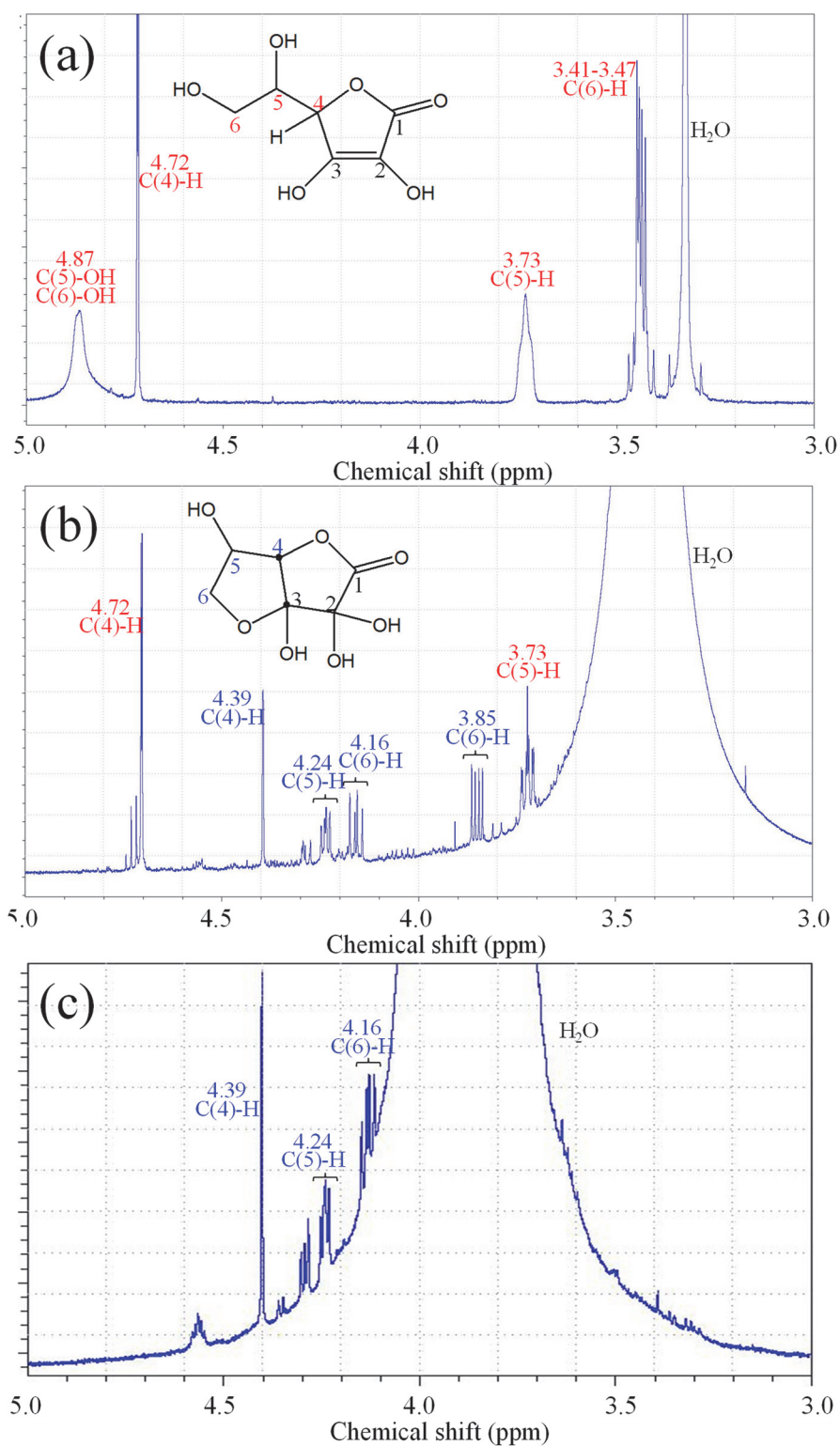


Figure 6-15. (a) アスコルビン酸 (b) 還元反応後(二当量) (c) 反応後(当量).

## 6.3.8. 酸化還元前後における水吸着測定と比較

ゼオライトは金属イオン交換することで機能が変化することが良く知られており、本研究においても同様の結果を期待した。Figure 6-16 に化合物 **V**, **V-red-K<sup>+</sup>**, **V-ox-K<sup>+</sup>** における水吸着測定の結果を述べる。原料である **V** では、圧力増加に応じて直線的に吸着量が増加しており、明確な吸着点はなかった。一方、還元された **V-red-K<sup>+</sup>** は相対圧が低い部分で急激な立ち上がりを見せ、吸着能が向上した。これは還元に伴って水の吸着点となる **K<sup>+</sup>** が二つ導入されたためであり、酸化することで **V-ox-K<sup>+</sup>** は再び低い吸着量へと戻った。**V** と **V-ox-K<sup>+</sup>** が完全に可逆的でないのは、原料 **V** の対カチオンが **mepy** であるためである。また **V-red-K<sup>+</sup>** において 2 mol/mol 吸着したところで変曲点が見られた。この吸着等温線は二段階に分かれており、最初の立ち上がりが **K<sup>+</sup>** に対する吸着現象、その後の吸着はマイクロ孔に対する吸着であると考えられる。このようにホスト骨格構造を維持したまま金属イオンの可逆的な脱挿入によって水吸着量を制御することに成功した。序論で示した通り、このような手法は **Post Synthesis** 法と呼ばれ、自己集積構造を構築した後に機能変化・高機能化させるのに有用な手段である。

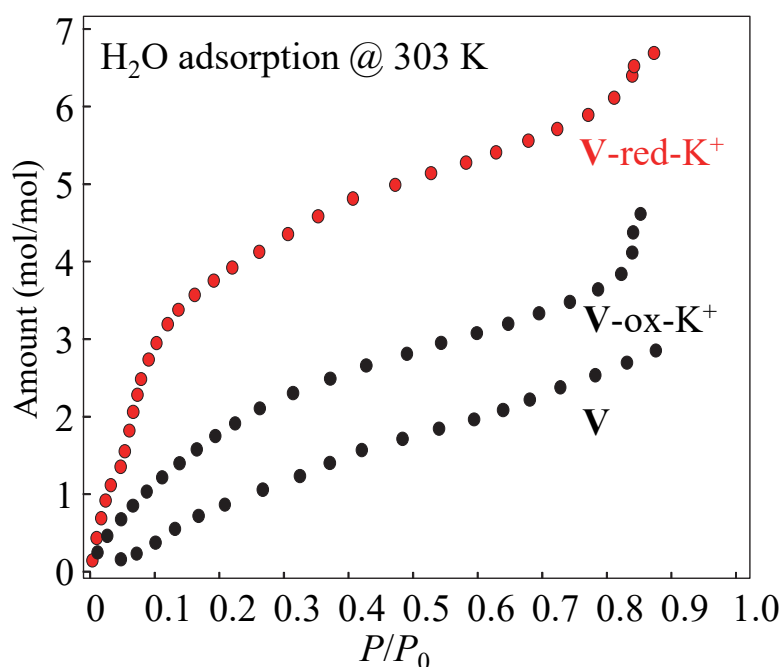


Figure 6-16. 酸化還元における前後における水吸着量の変化.

## 6.3.9. 酸化還元前後における二酸化炭素吸着測定と比較

水吸着測定と同様、二酸化炭素吸着における機能変化について評価した。198 Kにおける化合物 **V** と **V-red-K<sup>+</sup>**の二酸化炭素吸着等温線は Figure 6-17 のような結果になった。水吸着測定とは対照的に原料の **V** が強い I 型の二酸化炭素吸着特性を示し、一方で **V-red-K<sup>+</sup>**はほとんど吸着しなかった。<sup>[26]</sup>この結果は細孔径の影響を強く受ける。単結晶 X 線構造解析の結果から **V-red-K<sup>+</sup>**の細孔径が 3.2 Å であることが分かっているが、これに対して二酸化炭素の分子径は 3.3 Å であり、細孔径が分子径をわずかに下回る大きさとなっているため、サイズ選択的に二酸化炭素を吸着できない。一方で **V** はポリ酸の酸化数が-3 であるため **V-red-K<sup>+</sup>**に比べて格子全体が大きくなっている。そのため、二酸化炭素を吸着しやすくなっており、加えて **mepyH<sup>+</sup>**が二酸化炭素と相互作用することによって相対圧低下部でも強い吸着を示したと考えられる。

また、これらの化合物では細孔径が 3.2 Å 前後であるため、分子径が 3.64 Å の窒素吸着による比表面積を算出することができなかった。そこで **V** を用いた二酸化炭素吸着測定の結果から、BET 比表面積を求めた。その結果、化合物 **V** の比表面積は 52 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> となっている。

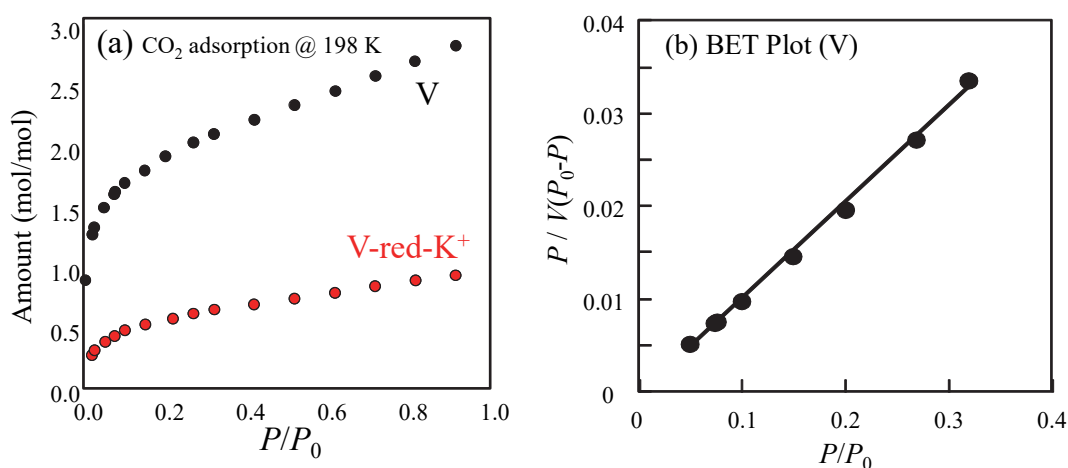


Figure 6-17. 二酸化炭素吸着測定の結果と BET プロット.



## 6.3.10. 様々な金属イオンの導入

次に  $K^+$ 以外の金属イオン導入について議論を行う。用いた金属イオンはアルカリ金属イオンとして  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ 、アルカリ土類金属イオンとして  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ である。Table 6-2 に元素分析の結果を示したが、これら金属イオンのうち  $K^+$ と同様ほぼ完全に導入できたのは  $Rb^+$ と  $Cs^+$ のみであり、完全ではないが半分程度導入できたのは  $Na^+$ と  $Ba^{2+}$ であった。 $Li^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ に関しては全く導入することができなかった。これら金属イオンの違いによってポリ酸の還元反応は進行するものと進行しないものに分かれ、その結晶の見た目は大きく異なった。Figure 6-18 にアスコルビン酸のみ(金属塩なし)、**V-red- $Li^+$** 、**V-red- $Cs^+$** の経時変化における写真を載せた。アルカリ金属イオンの中でも  $Li^+$ は最も導入されにくく、一方で  $Cs^+$ は最も導入されやすかった。これらの写真を見ると、5時間後には  $Cs^+$ を含む反応系のみが青色に変色していることが分かる。すなわち、アスコルビン酸のみで還元することができず、細孔内に対カチオンとして入ることができる金属イオンが不可欠である事が明らかになった。したがって、本反応は金属イオンと電子が協奏的に多孔体内に導入されていることが分かった。<sup>[27,28]</sup>また、 $Li$ の経時変化において色がわずかに青色に変色している理由は結晶表面における還元反応が僅かに起こっているためであると考えられる。

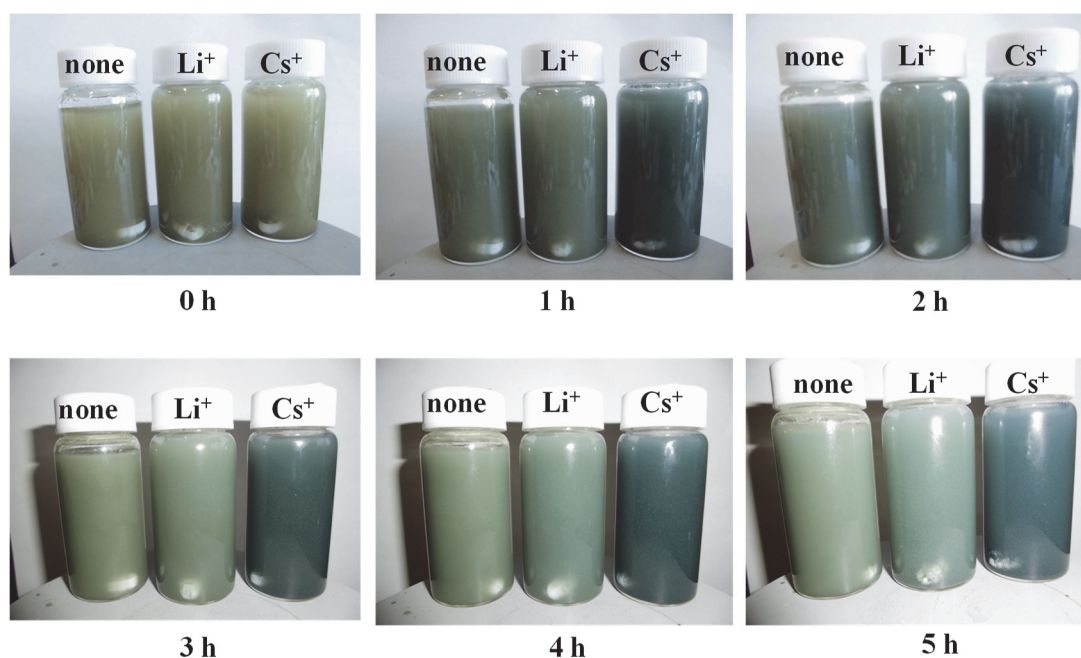


Figure 6-18. 異なる金属イオンを用いた還元反応における経時変化.



## 6.3.11. 様々な金属イオン導入における水吸着等温線

前項で得られたアルカリ金属イオンを導入した4種類の **V-red-M<sup>+</sup>** について水吸着測定を行った (Figure 6-19)。アルカリ金属イオンは周期表の上から順に  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  となっている。吸着測定の結果、相対圧低圧部に着目すると  $\text{K} > \text{Na} > \text{Rb} > \text{Cs}$  の順で吸着量が大きいことが分かった。この結果はイオンポテンシャル  $z/r$  に比例し、イオン半径が  $\text{K}^+$  ( $r = 1.38 \text{ \AA}$ )  $<$   $\text{Rb}^+$  ( $r = 1.52 \text{ \AA}$ )  $<$   $\text{Cs}^+$  ( $r = 1.67 \text{ \AA}$ ) となっているためである。<sup>[29]</sup> また、 $\text{Na}^+$  についてはその他のアルカリ金属イオンに対して半分程度(1個)しか導入できていないため低い吸着量となっている。吸着量  $2 \text{ mol/mol}$  に着目すると、それぞれ変曲点を確認できる。 $\text{K}^+$  と同様、第一段階に金属イオンへの水吸着が起きて第二段階でマイクロ孔への吸着が起きている。このように金属イオン種を変える事によって吸着量を制御するだけでなく、相対圧を変化させることにも成功した。また、最終的には  $6 \text{ mol/mol}$  付近ですべて落ち着いているが、これはホスト骨格の空隙の問題である。

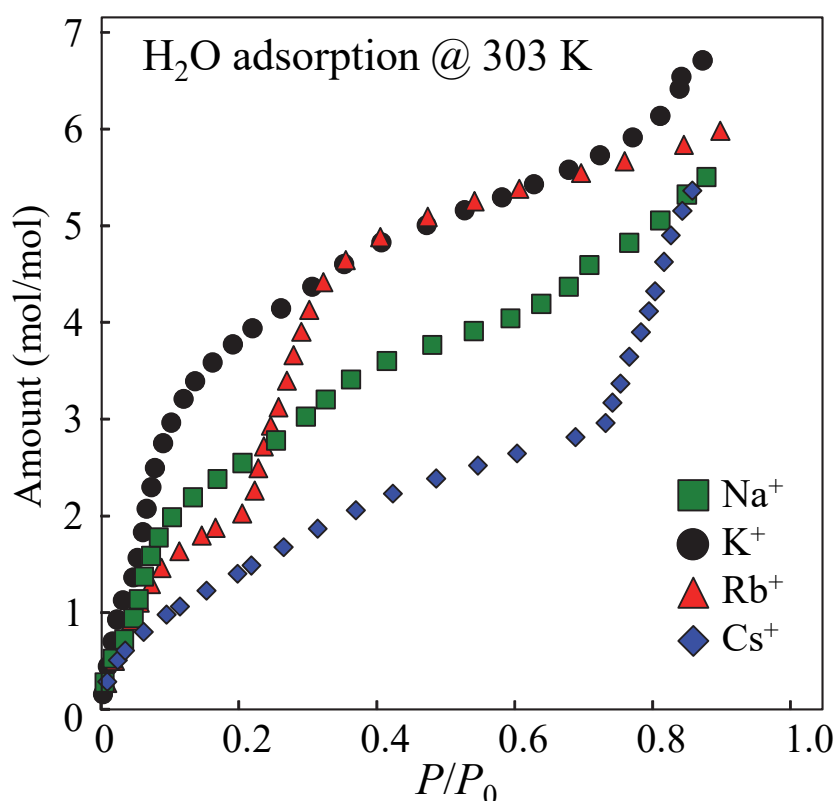


Figure 6-19. アルカリ金属イオンごとによる水吸着等温線.

6.3.12. V-red-K<sup>+</sup>と V-red-Cs<sup>+</sup>の経時変化

化合物 V に対し、K<sup>+</sup>と Cs<sup>+</sup>を導入した際の経時変化を Figure 6-20 に示す。Figure 6-20 (a)はポリ酸の還元量(電子)を定量化したものであり、測定は紫外可視吸収スペクトルを用いてポリ酸の IVCT の吸光度から行った。また、Figure 6-20 (b)は K<sup>+</sup>の還元量に加えてイオンの導入量を AAS より定量化したグラフ、Figure 6-20 (c)は Cs<sup>+</sup>で同様のプロットをとったものである。K<sup>+</sup>導入は一度だけの還元では 100%導入することができず、8 割程度のイオン吸着量を飽和吸着量とした。これらのフィッティングは全て LDF (Linear Driving Force) モデルを用いて行った。<sup>[30,31]</sup>還元反応(電子)の速度定数  $k_{\text{red}}$  とイオン導入(カチオン)の速度定数  $k_{\text{ion}}$  を算出した結果、K<sup>+</sup>の速度定数は  $k_{\text{red-K}} = 8.0 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ 、 $k_{\text{ion-K}} = 9.0 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$  であり、Cs<sup>+</sup>の速度定数は  $k_{\text{red-Cs}} = 1.5 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$ 、 $k_{\text{ion-Cs}} = 3.9 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$  であった。

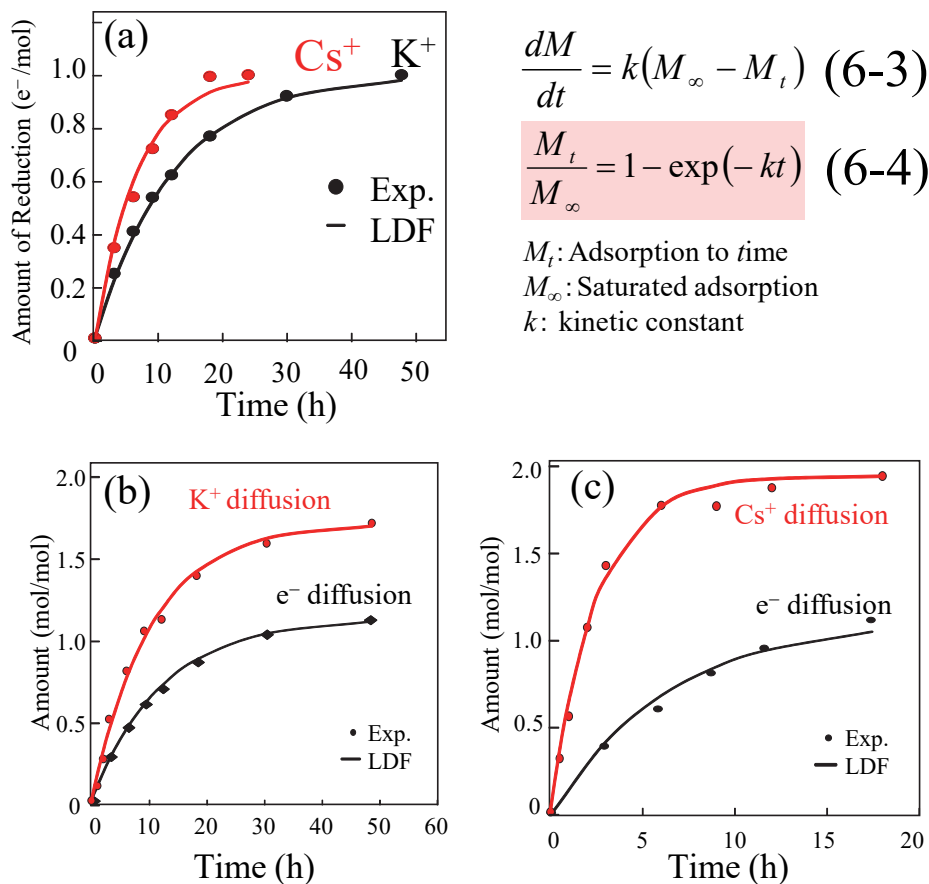


Figure 6-20.(a) K<sup>+</sup>と Cs<sup>+</sup>における還元反応の経時変化.

(b) K<sup>+</sup>におけるイオン導入と還元反応の経時変化.

(c) Cs<sup>+</sup>におけるイオン導入と還元反応の経時変化.

特に還元反応における速度定数に着目すると、Cs<sup>+</sup>に対する速度定数はK<sup>+</sup>よりも二倍近く大きな値となった。イオン導入の速度定数についても同様の結果となっている。このように金属イオン種が異なる事でイオン導入速度が変化する理由は金属イオンの脱水和エネルギーから理解できる。本反応ではアスコルビン酸が結晶表面から電子を渡し、それと共に金属イオンが協奏的に細孔内へ入っていくことを述べた。この反応では水溶液中で反応を行っているため、金属イオンが導入される際は強く水和されていると想定される。すなわち、導入される際に金属イオンから水分子が脱水和された後に細孔内へ取り込まれると考えられる。このため、異なるイオン種におけるイオン導入量は脱水和エネルギーが密接に関係し、脱水和エネルギーを左右するのはイオン半径の大きさと電荷である ( $z/r$ )。同じ電荷においてイオン半径が大きければイオンポテンシャルは下がり脱水和エネルギーも低くなる一方、イオン半径が小さければイオンポテンシャルが上がり脱水和エネルギーが増加する。電荷についても同様の事が言える。実際、水和半径の大きさは Li<sup>+</sup> (3.82 Å) > Na<sup>+</sup> (3.58 Å) > K<sup>+</sup> (3.31 Å) > Rb<sup>+</sup> (3.29 Å) > Cs<sup>+</sup> (3.29 Å) であることが知られており<sup>[32]</sup>、それぞれのイオン半径に反比例する (Li<sup>+</sup> = 0.76 Å, Na<sup>+</sup> = 1.02 Å, K<sup>+</sup> = 1.38 Å, Rb<sup>+</sup> = 1.52 Å, Cs<sup>+</sup> = 1.67 Å)。化合物 V の細孔径が 3.2 Å 程度であるため、これらの水和直径 6.6–7.6 Å では細孔内に入る事ができず脱水和される必要がある。この脱水和における Gibbs エネルギーはイオン半径と反比例し、Li<sup>+</sup> (–529 kJ mol<sup>–1</sup>) < Na<sup>+</sup> (–424 kJ mol<sup>–1</sup>) < K<sup>+</sup> (–352 kJ mol<sup>–1</sup>) < Rb<sup>+</sup> (–329 kJ mol<sup>–1</sup>) < Cs<sup>+</sup> (–306 kJ mol<sup>–1</sup>) となることが知られている。<sup>[33]</sup>このため、K<sup>+</sup>は Cs<sup>+</sup>よりもより強いエネルギーで脱水和する必要があるため、Cs<sup>+</sup>の方が容易に導入しやすい結果となった。アルカリ土類金属イオンにも同様の考察ができるが、電荷が+2 であるため、最も水和半径の小さい Ba<sup>2+</sup>のみが唯一少量導入する事ができた。また、アスコルビン酸のみを用いた反応ではプロトンがカチオンとして導入される可能性があったが、プロトンの水和半径はアルカリ金属よりもさらに大きく、導入困難であることを 6.3.10. で述べている。

イオン種ごとの導入速度について Gibbs の脱水和エネルギーを用いて議論を行ったが、この反応においてエントロピーとエンタルピーのどちらの寄与が大きいかについて検討した。細孔導入時における K<sup>+</sup>の水和状態を系 1、脱水和状態を系 2 とする。ボルツマンの式よりエントロピー変化は  $\Delta S = k_B \ln(W_2/W_1)$  ( $k_B$ : ボルツマン定数,  $W$ : 状態数) で表される。ファンツホッフの法則  $\pi V = nRT$  より、状態数は比例定数  $C$  と体積  $V$  を用いて、 $W = (CV)^N$  ( $N$ : 分子数) と書き換えられる。そのため、エントロピー変化は  $k_B N_A = R$  ( $N_A$ : アボガドロ定数,  $R$ : 気体定数) によって  $\Delta S = nR \ln(V_2/V_1)$  と表される。この式における  $V_1, V_2$  は系の半径  $r$  を用いて  $V = 3/4 \pi r^3$  より算出できる。系 1 では 3.3 Å の水和半径  $r_1$ 、系 2 では [イオン半径 (1.38 Å) + 脱水和距離] を系内の半径  $r_2$  とした。脱水和距離は仮に 5 Å とし、K<sup>+</sup> と H<sub>2</sub>O

が十分に離れたものと考え。これらの  $r$  からエントロピー変化を求めると  $\Delta S = 16.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  となり、 $T\Delta S = 4.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  と算出された。前述したとおり、 $\text{K}^+$  における Gibbs の脱水和エネルギーは  $-352 \text{ kJ mol}^{-1}$  であるため、エントロピーの寄与は 1 割にも満たず、本反応ではエンタルピーが優位に働いて進行していると考えられる。

このような結晶におけるカチオンと電子の協奏的還元プロセスの例として PCET (Proton-Coupled Electron Transfer) が挙げられる。<sup>[34,35]</sup>PCET はタンパク質や酵素、金属酸化物などに関連するエネルギー変換や貯蔵などにおいて存在し、 $\text{Li}^+$  二次電池における  $\text{Li}^+$  と電子の協奏的移動に類似している。化合物 **V** と **V-red- $\text{K}^+$**  のポリ酸-ポリ酸間距離はそれぞれ  $3.06, 2.95 \text{ \AA}$  である。そのため、この一次元集積構造はカチオンをパスするのに十分な距離があり、実際に単結晶 X 線構造解析の結果から  $\text{K}^+$  がポリ酸の末端酸素と  $3.12, 3.32 \text{ \AA}$  の距離で相互作用をしている。これらの事から、ポリ酸の還元に伴ってホスト骨格の電荷を維持しようと外部からカチオンが協奏的に導入されていると考えられる。

最後に、混合イオン下での選択性について議論する。 $\text{K}^+/\text{Na}^+ = 1:1$  の混合溶液下では、**V-red- $\text{K}^+/\text{Na}^+$**  は  $\text{K}^+$  と  $\text{Na}^+$  が  $1:1$  で取り込まれ濃度に依存しているといえる。一方で  $\text{Cs}^+/\text{Na}^+ = 1:1$  の場合は  $\text{Cs}$  が約 100% の選択性で二つ取り込まれた。この結果は前述したとおり脱水和における Gibbs エネルギーと相関があると考えられ、Figure 6-21 のようなシステムを構築できる。これは福島第一原発の放射性  $\text{Cs}$  の海洋流出を想定したものであり、海水中に多量に含まれる  $\text{Na}$  を混在させた溶液で選択的イオンの導入を試みた結果である。また、このシステムは  $\text{Cs}$  を選択的に導入するのみならず、酸化反応によって容易にゲストを再放出することで再生可能なイオンふるい材料としての機能が期待される。<sup>[36]</sup>

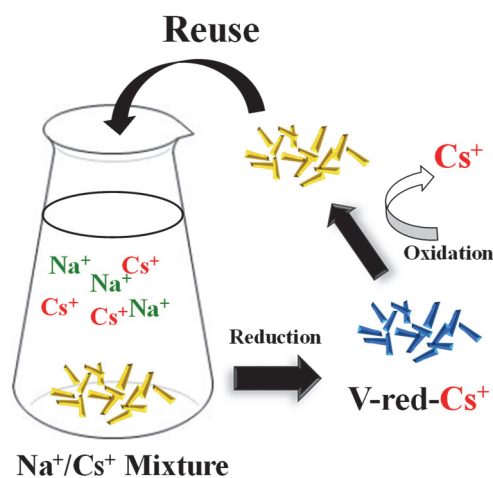


Figure 6-21. Redox 型多孔性イオン結晶の再利用システム.

## 6.4. 結論

本研究では Mo を含む Keggin 型ポリ酸  $\text{H}_3[\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}]$  を用いる事で  $(\text{mepyH})[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{mepy})_3]_2[\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (V) を合成し、酸化還元反応を利用した多孔体機能への応用を目指した。このような多孔体における酸化還元活性例はまだまだ少なく、自己集積構造の予測が難しい多孔性イオン結晶において、Post Synthesis 法は機能を制御・高機能化する数少ない解決策である。この酸化還元的 Post Synthesis 法は多孔性イオン結晶ならではの手法であると考えており、イオン結合による高い柔軟性によって Single-Crystal to Single-Crystal で反応を進行させることができた。実際に水の吸着点として働く  $\text{K}^+$  を電子と協奏的に導入することによって、酸化還元反応前後によって多孔体の水吸着量を可逆的に変化させることに成功している。また、 $\text{K}^+$  のみならず  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  と異なる金属イオンを導入することによって、水の相対圧に応じて吸着を変化させることもできた。このような酸化還元による多孔体への金属イオン導入には一定の傾向が見られ、水溶液中の反応では脱水和における Gibbs エネルギーと相関があった。その結果、周期表の上部周期に属する  $\text{K}^+$  と下部周期に属する  $\text{Cs}^+$  の還元的導入速度は異なり ( $k_{\text{red-K}} = 8.0 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ ,  $k_{\text{red-Cs}} = 1.5 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$ )、これらよりも水和半径が大きな金属イオンの導入には成功していない。このような特徴を活かすことによってイオンふるいとしての機能を果たすことができ、多孔体の酸化還元的イオンの脱挿入による  $\text{Cs}^+$  除去技術としても期待されると考える。

## 6.5. 参考文献

- [1] H. Wang, S. Hamanaka, Y. Nishimoto, S. Irle, T. Yokoyama, H. Yoshikawa, K. Awaga, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 4918 (2012).
- [2] C. Ritchie, C. Streb, J. Thiel, S. G. Mitchell, H. N. Miras, D.-L. Long, T. Boyd, R. D. Peacock, T. McGlone, L. Cronin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 6881 (2008).
- [3] S. G. Mitchell, C. Streb, H. N. Miras, T. Boyd, D.-L. Long, L. Cronin, *Nat. Chem.*, **2**, 308 (2010).
- [4] Y. Inaguma, C. Liquan, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta, M. Wakihara, *Solid State Commun.*, **86**, 689 (1993).
- [5] Y. Cao, L. Xiao, W. Wang, D. Choi, Z. Nie, J. Yu, L. V. Saraf, Z. Yang, J. Liu, *Adv. Mater.*, **23**, 3155 (2011).
- [6] M. Okubo, D. Asakura, Y. Mizuno, J. D. Kim, T. Mizokawa, T. Kudo, I. J. Honma, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 2063 (2010).
- [7] T. Tatsuma, Y. Kuroiwa, K. Ishii, K. Kudo, A. Sakoda, *Chem. Lett.*, **43**, 1281 (2014).
- [8] T. Yashima, K. Sato, T. Hayasaka, N. Hara, *J. Catal.*, **26**, 303 (1972).
- [9] A. Philippou, J. Rocha, M. W. Anderson, *Catal. Lett.*, **57**, 151 (1999).
- [10] A. Modrow, D. Zargarani, R. Herges, N. Stock, *Dalton Trans.*, **41**, 8690 (2012).
- [11] S. Uchida, K. Mizuno, R. Kawahara, E. Takahashi, N. Mizuno, *Chem. Lett.*, **43**, 1192 (2014).
- [12] K. L. Mulfort, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 9604 (2007).
- [13] C.W. Kung, T. C. Wang, J. E. Mondloch, D. F. Jimenez, D. M. Gardner, W. Bury, J. M. Klingsporn, J. C. Barnes, R. V. Duyne, J. F. Stoddart, M. R. Wasielewski, O. K. Farha, J. T. Hupp, *Chem. Mater.*, **25**, 5012 (2013).
- [14] C.K. Brozek, M. Dinca, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 12886 (2013).
- [15] D. J. Xiao, E. D. Bloch, J. A. Mason, W. L. Queen, M. R. Hudson, N. P. Planas, J. B. Allison, L. Dzubak, P. Verma, K. Lee, F. Bonino, V. Crocellà, J. Yano, S. Bordiga, D. G. Truhlar, L. Gagliardi, C. M. Brown, J. R. Long, *Nat. Chem.*, **6**, 590 (2014).
- [16] E. D. Bloch, L. J. Murray, W. L. Queen, S. Chavan, S. N. Maxximoff, J. P. Bigi, R. Krishna, V. K. Peterson, F. Grandjean, G. J. Long, B. Smit, S. Bordiga, C. M. Brown, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 14814 (2011).
- [17] M. K. Johnson, D. B. Powell, R. D. Cannon, *Spectrochim. Acta*, **37A**, 995 (1981).
- [18] W. Fang, T. Zhang, Y. Liu, R. Lu, C. Guan, Y. Zhao, J. Yao, *Mater. Chem. Phys.*, **77**, 294 (2002).
- [19] C. Sanchez, J. Livage, J. P. Launay, M. Fournier, Y. Jeannin, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3194 (1982).

## Chapter 6

- [20] H. N. Miras, C. J. Richmond, D. L. Long, L. Cronin, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 3816 (2012).
- [21] M. Fournier, C. Rocchiccioli-Deltcheff, L. P. Kazansky, *Chem. Phys. Lett.*, **223**, 297 (1994).
- [22] H. R. Sun, S. Y. Zhang, J. Q. Xu, G. Y. Yang, T. S. Shi, *J. Electroanal. Chem.*, **455**, 57 (1998).
- [23] T. Akutagawa, D. Endo, H. Imai, S. Noro, L. Cronin, T. Nakamura, *Inorg. Chem.*, **45**, 8628 (2006).
- [24] G. S. Pawley, *J. Appl. Crystallogr.*, **14**, 357 (1981).
- [25] G. M. Tsivgoulis, P. A. Afroudakis, P. V. Ioannou, *J. Inorg. Chem. Biochem.*, **98**, 649 (2004).
- [26] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area, and Porosity*; Academic Press: London, 1982.
- [27] N. Mizuno, T. Watanabe, M. Misono, *J. Phys. Chem.*, **89**, 80 (1985).
- [28] S. Itagaki, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Mater.*, **23**, 4102 (2011).
- [29] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **32**, 751 (1976).
- [30] C. R. Reid, K. M. Thomas, *Langmuir*, **15**, 3206 (1999).
- [31] A. J. Fletcher, E. J. Cussen, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, K. M. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 9750 (2004).
- [32] E. R. Nightingale, Jr. *J. Phys. Chem.*, **63**, 1381 (1959).
- [33] W. R. Fawcett, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 11181 (1999).
- [34] D. R. Weinberg, C. J. Gagliardi, J. F. Hull, C. F. Murphy, C. A. Kent, B. C. Westlake, A. Paul, D. H. Ess, D. G. McCafferty, T. Meyer, *J. Chem. Rev.*, **112**, 4016 (2012).
- [35] J. N. Schrauben, R. Hayoun, C. N. Valdez, M. Braten, L. Fridley, J. M. Mayer, *Science*, **336**, 1298 (2012).
- [36] J. M. Pigga, J. A. Teprovich, R. A. Flowers II, M. R. Antonio, T. Liu, *Langmuir*, **26**, 9449 (2010).

## *Chapter 7*

総括

Summary



本研究ではケギン型ポリ酸とカチオン性錯体を組み合わせることにより多孔性イオン結晶 **I, II, III, IV, V** を合成し、第二章と第三章ではガス吸着特性、第四章と第五章ではイオン伝導特性および不均一系酸触媒としての利用、そして第六章ではイオン導入特性と機能変化などについて結果と考察を述べた。これらの結果から分かる通り、多孔性イオン結晶は各々の自己集積構造や細孔内環境によって有用とされる機能に変化する。特に機能に大きな影響を与える集積構造の予測は容易でなく、今後綿密な集積構造の設計を行っていくためには得られた一つ一つの結晶構造について深く理解することが必要不可欠である。本研究ではこの点に留意し、化合物の合成・評価を行ってきた。このような構造設計性の課題を解決できれば、第一章で示したような多孔性イオン結晶の特徴をより活かす事ができ、今後さらなる研究の進展が期待される。

第二章及び第三章で述べた化合物 **I, II** は二酸化炭素やアセチレンを高選択的に吸着する結果となったが、これらは偶発的に創られた集積構造と細孔内環境が生み出した結果と言わざるを得ない。しかし、このような構造予測の難しさはメソポーラスイオン結晶 **III** のような自己集積構造をとることの裏返しであり、MOFs などの設計性が高い多孔体では生まれない結果である。

多孔性イオン結晶の展望の一つとしてカチオン性錯体とアニオン性錯体(ポリ酸)の機能分担が挙げられる。つまり、これら双方が自己集積構造の構築のみならず、機能に直結する分子構造を有することで機能性を高めることができる。これを表した例が第五章の化合物 **IV** であり、双方のイオンが自己集積構造に関与するだけでなく、互いの役割を担う事で不均一系酸触媒として素晴らしい結果を導いた。

今後特に注力していくべき研究は第六章で示した「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」であると考えられる。上述したとおり、多孔性イオン結晶の課題は集積構造の予測が困難であることに基づく機能設計性であったが、第六章では多孔体の酸化還元反応を行う事で自己集積構造を構築した後に機能変化させることに成功した。この酸化還元的 **Post Synthesis** 法は MOFs を含む多孔体などにおいてほとんど例がなく、イオン結合の柔軟性を最大に活かした多孔性イオン結晶ならでは手法であるといえる。今後の研究指針としては、第五章で述べたようにカチオン性錯体に機能を担わせる必要がある。具体的には、イオン補足の機能を担わせたクラウンエーテルを代表とする超分子錯体を形成することでイオン選択性を向上させ、アニオン側のポリ酸の還元電位や還元手法などを検討する。特にポリ酸についてはまだ検討の余地があり、試薬還元のみならず紫外光を利用した還元も行う事が可能である。これらのような設計が可能となれば、**Post Synthesis** 的機能制御の幅が大きく広がるだけでなく、学術的にも大変興味深い結果が見込まれると考えている。

付録

Appendix

## 1. 核磁気共鳴スペクトル (Nuclear Magnetic Resonance Spectra)

### 1.1. 測定原理<sup>[1-3]</sup>

核磁気共鳴吸収法では  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  などの磁気モーメントを持つ原子核を磁場の中に入れた上で適当な周波数を持つ電磁波を与えることで核磁気共鳴を起こし、電磁エネルギーを吸収する。この電磁エネルギーの吸収を観測することで化学シフトやスピン-スピン相互作用など、試料の構造に関する情報を得ることができ、定量・定性情報を得ることが可能である。ここで得られる化学シフトは原子周りの電子状態を把握するのに特に有用な情報であり、次式で表される。

$$\text{化学シフト値 } (\delta, \text{ppm}) = \frac{\text{基準物質からの信号の位置 (Hz 単位)}}{\text{観測周波数 (Hz 単位)}} \times 10^6 \quad (1)$$

測定される原子核(特にプロトン)は周りに回転している電子が磁氣的に核を遮蔽するため、環境の違いによって共鳴周波数がわずかに異なり、結果として化学シフト値として現れる。

また溶液状態と異なり固体における NMR スペクトルは原子の核スピンを利用して、原子の周りの局所的な幾何学的構造や結合状態、各スピンを含む分子やイオンの運動を理解することができる。特に  $^{13}\text{C}$  核のような相対感度が低い原子核を測定するときは  $^1\text{H}$  と  $^{13}\text{C}$  のスピン間の交差緩和を利用し、これを交差分極 CP (Cross Polarization) と呼ぶ。交差分極では静磁場中のプロトン  $^1\text{H}$  の大きな核磁化によって  $^{13}\text{C}$  NMR 信号として観測される  $^{13}\text{C}$  の核磁化を増大させるために感度が上昇する。また、固体状態では核磁気双極子相互作用や化学シフトの異方向性を消す必要があるため試料容器を人為的に回転させる必要がある。溶液の NMR スペクトルは熱エネルギーによる分子の激しい回転運動のため、静電場の向きに対して分子の向きがランダムに変化しているため角度依存性が平均化されてゼロになる。一方で固体 NMR ではマジック角回転 MAS (Magic Angle Spinning) を利用することでスペクトルの線幅を狭くすることができ化学シフトの違いを見分けることができるようになる。以上のように固体 NMR では特に天然存在比が低い元素に対し、交差分極 CP とマジック角回転を組み合わせた CPMAS 法による測定が行われ、溶液と同様の平均値を得ることが可能である。

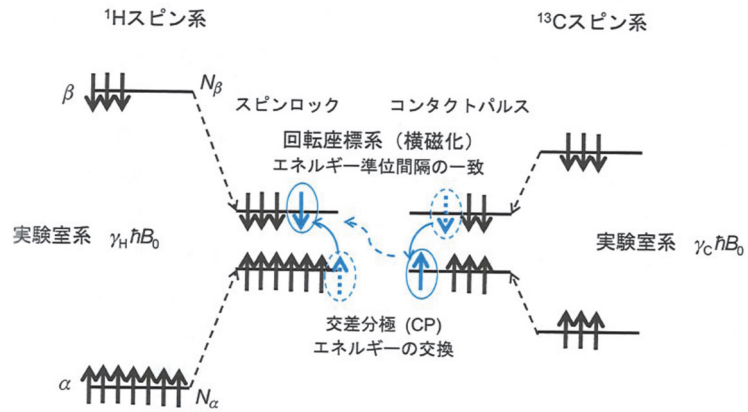


Figure 1. プロトン及び  $^{13}\text{C}$  が感じる磁場とエネルギー準位とスピン分布図.

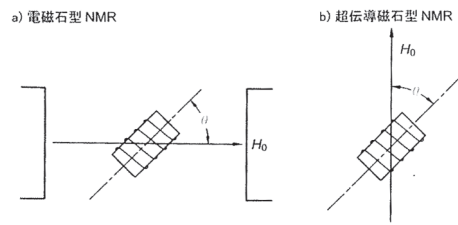


Figure 2.マジック角回転 (MAS).

## 1.2. 測定条件

溶液  $^1\text{H}$ -NMR 及び固体 NMR は Bruker 社の Advance III 500 (500 MHz)及び Advance III 400 を用いて測定された。詳細については各章に記載する。



Figure 3. 溶液 NMR 装置(左)と固体 NMR 装置(右).

## 2. 赤外分光スペクトル (IR Spectra)

### 2.1. 測定原理<sup>[2,4]</sup>

赤外分光スペクトルではサンプルに赤外線を当てることによって分子運動の双極子モーメントの変化に伴う振動の吸収を測定する。分子の運動には大別して伸縮運動 (Stretching Vibration)と変角運動 (Deformation Vibration)が存在し、いずれも双極子モーメントの変化を伴うときのみ観測される。このため、振動による双極子モーメントの変化を伴わないものは赤外不活性と言われ、この際の遷移を禁制遷移と呼ぶ。このような化合物に関してはラマンスペクトルが有用である。

赤外分光スペクトルは横軸が波数 ( $\text{cm}^{-1}$ )、縦軸が透過率 (%)で表され、この赤外吸収波数により定性分析、透過率により定量分析を行うことが可能である。この際の赤外吸収波数は特に有機化合物の官能基ごとに顕著に異なり、化合物がどのような官能基を含むか推定する際には非常に有力な手段となる。また、本項で扱うような金属錯体・無機酸化物などにおいても固有のピークとなって現れるため化合物の分子構造を推定することができる。また、同じ結合でもその環境下によってエネルギー吸収領域が異なるため、第四章及び第五章で記載しているピリジン蒸気下における運動性の判別が可能となる。測定におけるサンプリング手法は本論文で用いている KBr 錠剤法を代表とし、流動パラフィンと混在させて測定する Nujol 法、試料表面で全反射する光を測定することによって得られる ATR (Attenuated Total Reflection)法などが挙げられる。

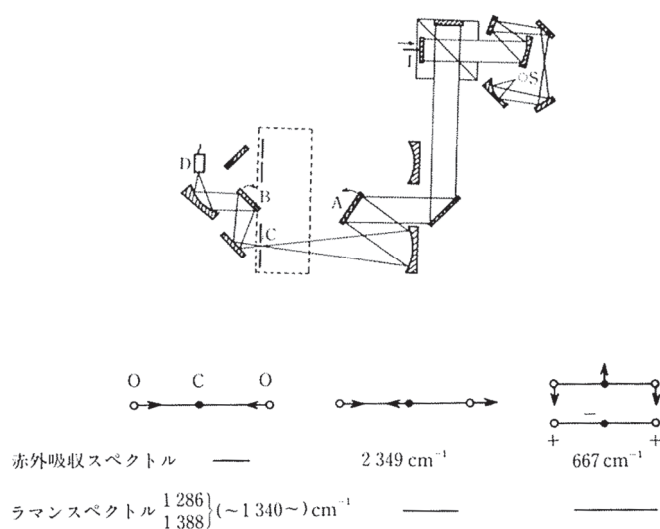


Figure 4. フーリエ変換赤外分光計の構成と二酸化炭素における赤外・ラマンスペクトル.

## 2.2. 測定条件

FT-IR スペクトルは JASCO FT-IR-4100 分光計を用い、KBr 錠剤法により測定した。錠剤は試料約 1 mg を KBr 約 100 mg と混合してメノウ乳鉢でよくすりつぶし、10 mmφの錠剤成型器で 100 kgf/cm<sup>2</sup> に加圧して成型した。また第四章で記述した D<sub>2</sub>O→H<sub>2</sub>O 置換では KBr による吸湿の影響を避けるため ATR 法によって測定を行った。



Figure 5. 赤外分光装置.

### 3. 紫外可視吸収スペクトル (UV-vis spectra)

#### 3.1. 測定原理<sup>[2,5]</sup>

紫外可視吸収スペクトルは呈色した溶液に対し、光を照射することで基底状態の最低振動準位から励起状態の種々の振動準位へと分子軌道電子の遷移が起こる。この際の電子遷移には大別して 3 種類あり、一つ目は分子の基底状態における結合軌道からのエネルギーの高い反結合軌道への遷移である。これを  $N \rightarrow V$  遷移と呼び、 $\sigma$ 電子の $\sigma$ 軌道間の遷移である $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 遷移や $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移が含まれる。二つ目は原子に局在する非結合軌道からのエネルギーの高い反結合軌道への遷移である。これは  $N \rightarrow Q$  遷移と呼ばれ、孤立電子対を持つ原子(N, O, S, ハロゲン)を含んだ分子の反結合軌道が $\pi$ 軌道か $\sigma$ 軌道かにより  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ 遷移となる。最後は基底状態から非常に高エネルギーに遷移し、イオン化するものを  $N \rightarrow R$  遷移と呼ぶ。また、これらの吸収はランバート・ベール(Lambert-Beer)の法則によって吸光係数を以下の式より求めることができる。

$$A = -\log T = -\log (I/I_0) = abc = \epsilon bc_{\text{mol/l}} \quad (2)$$

( $A$ : 吸光度,  $T$ : 透過度,  $a$ : 比例定数,  $b$ : 媒質の長さ,  $c$ : 濃度,  $\epsilon$ : モル吸光係数)

ここで得られるモル吸光係数は呈色化学種の種類、波長、温度などによって定まる定数で、 $\epsilon$ が大きいほど呈色は強く定量の感度は増える。

#### 3.2. 測定条件

溶液 UV-vis スペクトルは有機溶媒に溶解させたサンプルを V-560 UV-vis spectra を用いることで測定された。また、拡散反射スペクトルはサンプル(約 1 mg)を NaCl (100 mg)で希釈して均一に混ぜた後 V-560 UV-vis spectral (800–250 nm)を用いることで測定された。



Figure 6. 紫外可視吸光度計.

## 4. 単結晶 X 線構造解析 (Single Crystal X-ray Diffraction Analysis)

### 4.1. 測定原理<sup>[2,4,6,7]</sup>

X 線回折は原子が規則的に正しく並んでいる物質に対して X 線が当たると各原子による散乱された X 線が干渉しあうことによって起こる。この回折現象はブラッグの式に基づき、原子全体からの散乱は電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  を用いることで  $f$  は原子散乱因子 (atomic scattering factor) として表される。実際の単結晶 X 線回折測定では結晶による X 線の散乱は結晶の電子密度分布を反映し、結晶が規則的に並んだ単位格子の積み重なりであるため結晶内の各単位格子の位置ベクトルを  $\mathbf{r}_q$ 、単位格子からの散乱を  $F_q(\mathbf{k})$  として次の式のようにかける。

$$F_{\text{cryst}}(\mathbf{k}) = \sum_q F_q(\mathbf{k}) \exp(2\pi i \mathbf{r}_q \cdot \mathbf{k}) \quad (3)$$

ここでの位置ベクトル  $\mathbf{r}_q$  は三次元空間で周期性を持ち、単位格子による散乱  $F_{\text{cell}}(\mathbf{k})$  は

$$F_{\text{cell}}(\mathbf{k}) = \sum_j f_j(\mathbf{k}) \exp(2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{k}) \quad (4)$$

のようにあらわされる。この式に対し単位格子からの X 線散乱を逆格子点を使って表すとミラー指数  $h, k, l$  を用いて

$$F(h\ k\ l) = \sum_j f_j \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\} \quad (5)$$

と書き換えることができ、これを結晶構造因子と呼ぶ。また、結晶は対称性に応じて 7 種の晶系に分類され、さらに格子の方の組み合わせに応じて結晶格子は合計 14 種類存在する。これはブラベ格子と言われ、格子内の対称要素が加わることで 230 種の空間群となる。らせん軸や映進面を持つ結晶は、その種類と軸方向に対応した特定の指数の反射強度がゼロとなり、これは消滅則と呼ばれる。解析プログラムが選択した空間群で解析がうまくいかないときは消滅を利用して空間群の候補を絞り込み、正確な空間群を選ぶ必要がある。

構造解析は測定で得られた結晶構造因子  $F(h\ k\ l)$  の絶対値をもとにして原子の種類や座標を決める。最初に構造の初期モデルを決める必要があり、現在では直接法、重原子法、ベクトルサーチ法などの種類から初期位相を決定する事が主流となっている。これらによって得られた初期構造に対し原子座標や温度因子のパラメーターを用いて最小二乗法により精密化する。この最小二乗法では実測値と計算値の差の二乗を最小にするパラメーター値を求め、計算された構造因子の大きさ  $|F_c(h)|$  と実測値  $|F_o(h)|$  がどの程度一致するかを  $R$  因子によって示す。



$$R(F) = \frac{\sum_h \left| |F_o(\mathbf{h})| - |F_c(\mathbf{h})| \right|}{\sum_h |F_o(\mathbf{h})|} \quad (6)$$

この  $R$  因子は残差 (residual) を得示し、構造モデルと結晶構造の一致具合を示す値である。 $R$  因子が十分に低いと正確な構造とされ、これに重みを掛けたものが  $R_w$  因子とされ次式で表される。

$$R_w(F) = \sqrt{\frac{\sum_h w(\mathbf{h}) (|F_o(\mathbf{h})| - |F_c(\mathbf{h})|)^2}{\sum_h w(\mathbf{h}) |F_o(\mathbf{h})|^2}} \quad (7)$$

また、最小二乗法で定めた個々のパラメーターの精度は標準偏差を用いることで次のように  $S$  で表される。

$$S = \sqrt{\frac{\sum_h w(\mathbf{h}) (|F_o(\mathbf{h})| - |F_c(\mathbf{h})|)^2 / (N_o - N_p)}{}} \quad (8)$$

この  $S$  は GOF (Goodness Of Fit) と呼ばれ、構造モデルがどれだけ適合しているかの指標であり、 $|F_o|$  に対する重みづけがどれほど正しいか表す指標となっており、1 に近づくほど理想的とされる。

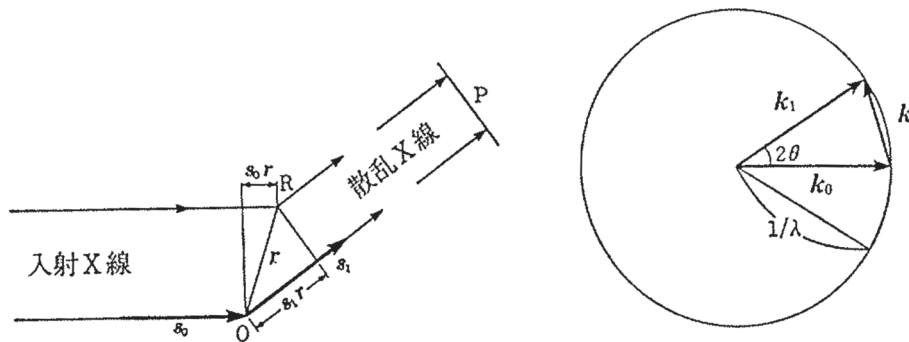


Figure 7. 入射 X 線と散乱 X 線.

## 4.2. 測定条件

回折データは、結晶をキャピラリー上にグリースで固定したのち、2D CCD 検出器を備えた Rigaku 社の Saturn -70RC X 線回折装置で、グラファイトにより単色化された  $\text{MoK}\alpha$  線 ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ) を用いて測定した。データの指数付け、格子定数の精密化、吸収補正などのデータ処理には CystalClear1.4.0 ソフトウェアパッケージを用いた。構造解析は Crystal Structure ソフトウェアパッケージ (Rigaku/MSO) を使用した。初期位相は直接法 (SHELXS) により決定し、差フーリエ合成で構造を拡張して最小二乗法による構造精密化を行った。水素原子は精密化計算に含めなかった。結晶構造の描画及び粉末 XRD パターンの計算は Crystal Maker, Crystal Diffract (Hulinks) を用いた。また、高い残差電子密度が存在する場合は PLATON の SQUEEZE を行うことによって除去した。

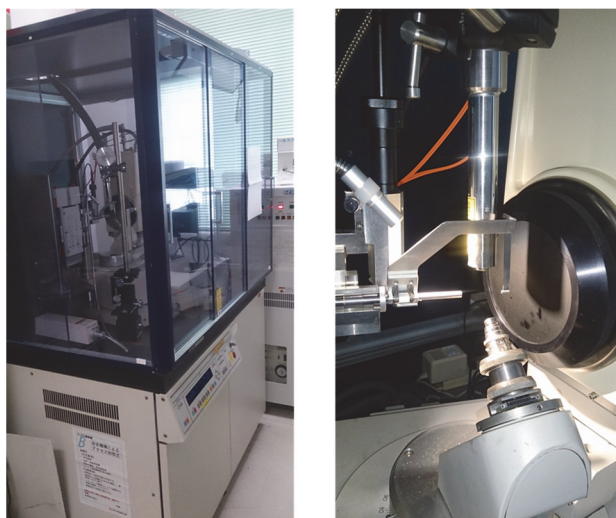


Figure 8. 単結晶 X 線回折装置.

## 5. 粉末 X 線回折測定 (Powder X-ray Diffraction)

### 5.1. 測定原理<sup>[2,4,6,7]</sup>

粉末 X 線回折測定では単結晶 X 線回折測定と異なり多結晶状態における微細な集合体の構造を観測することができる。単結晶 X 線と同様、回折に用いられる X 線の波長は  $0.5\sim 10\text{ \AA}$  程度であるため原子間距離や原子の大きさに相当する。しかし、粉末回折パターンでは単結晶のそれと異なり、三次元的な電子密度は分からないが比較的簡便かつ多結晶状態でも測定が可能というメリットが存在する。実際に得られるデータは横軸が回折角  $2\theta$ 、縦軸が回折強度であるが、それ以外にも回折線のプロファイル(半値全幅)や反射の消滅測なども得られる。上記でも述べた通り、粉末 X 線は実際に三次元逆空間に存在する多数の逆格子点が一次元のデータとして得られるため、反射の重なりが深刻化する。このような問題はリートベルト法と呼ばれる解析法によって解消できる。リートベルト法は粉末 X 線全体を対象とした結晶構造パラメーターと格子定数を直接精密化する解析法であり、重なった反射を分離せず回折パターン全体を対象として最小二乗法による当てはめを行うことで、このように一次元に集約されることによる構造情報の劣化を解決することができる。また、反射の消滅測を利用することによって格子タイプ、映進面、らせん軸に関する情報を得ることができる。

粉末 X 線回折測定は主に特性 X 線源の発散ビームを効率よく利用するための集中型光学系と、平行ビーム光学系の 2 種に大別される。前者はブラッグブレンターノ集中法光学系が主として用いられており、分解能と回折強度のバランスがよい上測定が簡便であることがメリットである。しかし、入射角度が任意に設定できない、試料形状が平板である必要があること、試料内部からの X 線回折による光学収差が生じること、試料の凹凸などに対して強度が変化しやすい事などがデメリットとしてある。一方で平行ビーム法では、平行化した入射 X 線を試料に入射する。これによって試料の形状、すなわち表面の凹凸や光学系の幾何学的な制限を受けないため、薄膜やひずみなどを利用した測定に用いられる。

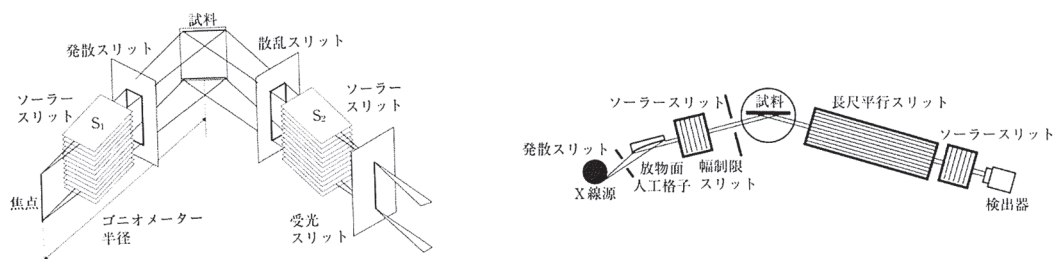


Figure 9. 集中光学系(左)と平行光学系(右)の構成.

## 5.2. 測定条件

### <集中法>

Bruker 社の Advance D8 X 線回折装置を用い、 $\text{CuK}\alpha$ 線 ( $\lambda = 1.54056$ , 30 kV–40 mA)、 $1.8^\circ/\text{min}$  で測定を行った。

### <平行法>

粉末 X 線回折データは、Rigaku 社の XRD-DSC II (50 kV–300 mA)まで  $\text{CuK}\alpha$ 線 ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ )を用いて測定した。測定試料は結晶をメノウ乳鉢ですり潰したのちテフロン製のふるいで粒径を揃えて調製した。XRD-DSC II では試料を測定用パン(Al 製)上に均一にのせて、乾燥窒素気流下で測定を行った。



Figure 10. 集中型光学系(左)と平行型光学系(右).

## 6. 熱重量分析 (ThermoGravimetric Analysis)

### 6.1. 測定原理<sup>[2,4]</sup>

多くの化合物は温度変化に対し、相転移・ガラス転移・燃焼・結晶化・分解・酸化など多くの変化を起こす。TG-DTA ではあらかじめ指定された温度プログラムに対し、上記のような化学変化を重量や熱量として観測する測定法となっている。熱重量分析(ThermoGravimetric Analysis)は指定されたプログラムに沿って温度を上昇させ、試料の物理化学的性質を測定する分析手法である。TG では温度制御された状態における質量減少量を天秤で測定し、測定中における化学変化を観測する。TG は試料の状態を即時に反映した信号が得られるため、時間が関係した反応速度の解析などに適しているとされている。また、ガスの発生を伴う分解反応などが主な測定となっている。そのため、試料体積に比べて表面積が少ない場合、反応速度は試料内部におけるガス拡散が律速となるため、サンプリングはなるべく細かい粉末にした方がよい。示差熱分析(Differential Thermal Analysis)は温度差を原因として起きるエネルギー移動を対象とし、物質からの熱の出入りを観測することができる。DTA はリファレンスとの挙動の差を利用することによって熱電対により熱を検出する。これら TG と DTA を組み合わせた TG-DTA では互いの特徴を活かすことにより様々な化学変化を観測することができる。

### 6.2. 測定条件

Rigaku 社の Thermo Plus 2 を用い、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  を基準試料として測定を行った。詳細のプログラムは各項に記載する



Figure 11. 熱重量分析装置.

## 7. C, H, N 元素分析 (C, H, N Elemental Analysis)

### 7.1. 測定原理<sup>[8,9]</sup>

これまでの C, H, N 元素における定量分析は試料を石英燃焼管に入れて酸素を混合した窒素をキャリアガスとして加熱分解し、酸化銅によって水素と炭素をすべて水や二酸化炭素とした後に、それぞれ水吸収剤と炭酸吸収剤に吸収させることで重量を計り百分率を求めるものであった。一方で、近年では炭素窒素同時定量と言われる手法が主流となり、分析時間・手数の短縮化や試料量の節減に大きく貢献されてきた。本論文ではガスクロマトグラフィーの技術を応用した水、二酸化炭素、窒素三成分の分離及び定量を行う自動分析計<sup>[10-13]</sup>を用いているが、一方でクロマト分離を伴わず、差動熱伝導度法 (Differential Thermal Conductometry) によって同時に検出記録する手法もある。

また、フッ素の定量法として選択性電極による直接電位差法が知られる。<sup>[14]</sup> その他の定量法としてはフラスコ燃焼によるフッ素分解を行った後にアリザリン系色素による発光によって定量化する手法がある。<sup>[15-17]</sup> 直接電位法では、電極は水素イオン濃度を測定するガラス電極と同じ電気化学的動作を行うことによって電極電位をネルンストの式によって求める。

$$E = \text{const} - \frac{2.303 RT}{F} \log [F^-] \quad (9)$$

$R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度、 $F$  はファラデー定数であるが、 $-\log[F^-]$  と  $E$  のプロットによる検量線を引くことでフッ素元素の定量化を行うことが可能である。

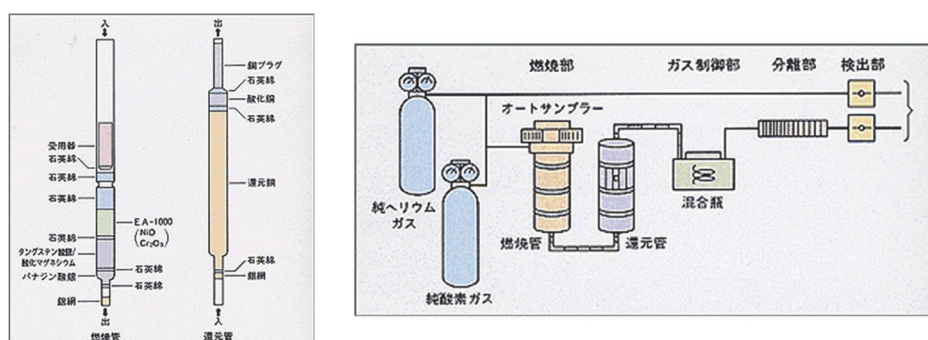


Figure 12. C, H, N 元素分析の装置構成.

### 7.2. 測定条件

C, H, N, F の元素分析は、東京大学理学部化学科有機元素分析室に依頼した。



## 8. 原子吸光光度計 (Atomic Absorption Spectrometry)

### 8.1. 測定原理<sup>[2,5]</sup>

原子吸光分光法は試料中のアナライトを原子化することで原子の光吸収をもとに元素の定量化を行う分光法である。試料は適当な条件で溶液とした後、高温バーナーにさらすことで原子に熱解離させる。熱解離させられた原子は設定された元素ランプにより基底準位から励起準位へ遷移し、その際の吸収をランバート・ベールの式によって定量化する。そのため、原子吸光分光法は選択性が高く感度もよいとされており、環境試料や生体試料など ppt レベルの分析にも応用されている。特に銀、銅、カルシウム、マグネシウム、カドミウム、亜鉛、アルカリ金属などは高感度である。一方で、原子吸光分光法は分光干渉、物理干渉、化学干渉などによって測定の精度が落ちることが知られている。分光干渉は異なる二つの吸収線が接近している場合に起こる共存物質妨害である。物理干渉はサンプリング溶液が強酸である場合などにおいて噴霧効率や気化効率が減少し、分析値が過小評価されるという現象である。また、化学干渉はバーナー温度が高すぎる際に原子化を通り越してイオン化してしまい、基底状態の原子が減るので物理干渉と同様過小評価となる。

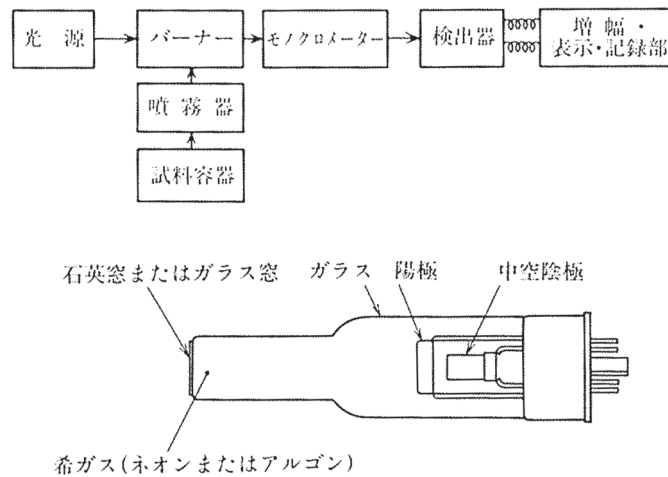


Figure 13. 原子吸光光度計の構成と中空陰極ランプ構造.

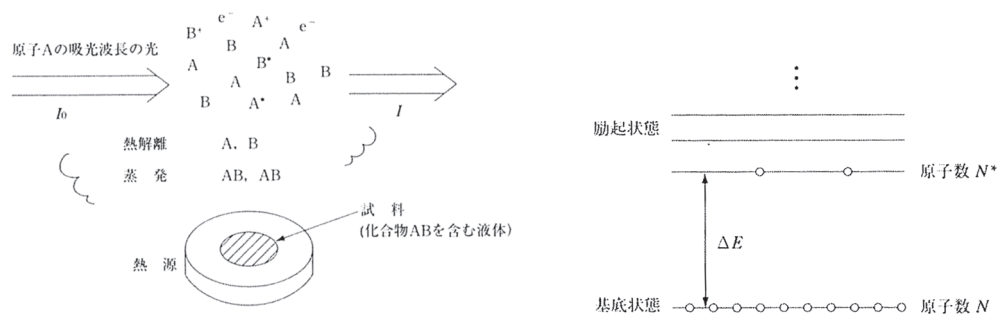


Figure 14. 原子吸光分光法の原理.

## 8.2. 測定条件

アルカリ金属( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) 及びアルカリ土類金属( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ )の元素分析は東京大学工学部化学生命系分析実験室の日立ハイテク社 Z-2000 シリーズ(or ZA3000)偏光ゼーマン原子吸光光度計を用いて行った。各検量線は関東化学から購入した 1000 ppm 標準液を所定濃度に希釈して調製した。サンプルの調製法は各章に記載している。



Figure 15. 原子吸光光度計.



## 9. 誘導結合プラズマ発光分光分析法

### (Inductive Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)

#### 9.1. 測定原理<sup>[2]</sup>

誘導結合プラズマ発光分光分析法は石英トーチにアルゴンガスを通し、トーチに巻かれた誘導コイルに 5～50 MHz の高周波電流を流すと、高周波がトーチ内のガス中に誘導されてフレーム状のプラズマを発生させる。ICP で用いられるプラズマの温度は電子温度で数万度に達するため前項で示した AAS では無視できていた励起状態の原子数が増加するため、励起状態から基底状態に戻る原子の発光が測定に十分な量となる。トーチ内にキャリアガスとともに導入された試料溶液が霧状化し、試料は原子化、イオン化及び励起準位へ遷移する。プラズマによって励起された原子やイオンの外殻電子が再び低いエネルギー準位に遷移する際の発光する光を測定することによって定量化を行う。ICP-OES は適用元素が多いうえ高感度であり、多くの元素を同時に分析することが可能である。AAS とは異なりアナライトの種類に応じたランプを用意する必要がないため、このような多種元素同時分析を行うことができる。ICP-OES も AAS と同様、溶液にして測定をする必要があるため、分光干渉、物理干渉、化学干渉などが生じる上、発光による自己吸収も妨害要因となりうる。これらの妨害を緩和するためには AAS と同様、濃度を希釈する必要がある。

#### 9.2. 測定条件

ICP-OES 測定はアジレント・テクノロジー株式会社の ICP-OES 720 を使用した。検量線は関東化学から購入した 1000 ppm 標準液を所定濃度に希釈して調製し、W, Mo については  $\text{Na}_2\text{XO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X}=\text{W}, \text{Mo}$ ) の重量を精確に秤量したのち純水に溶かして調製した。サンプルの調製法は各章に記載している。

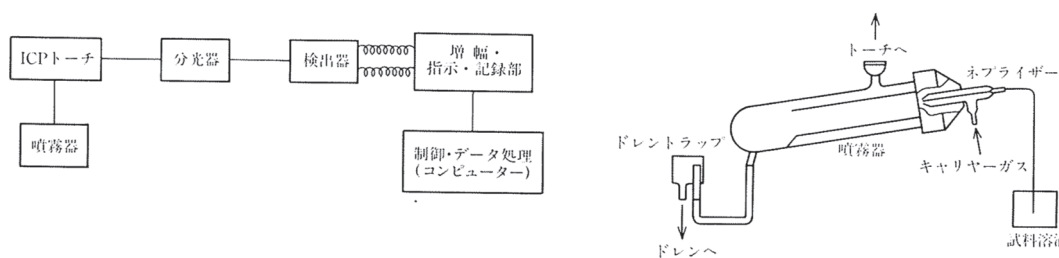


Figure 16. ICP 発光分析装置の構成と噴霧器の構造.

## 10. 吸着測定 (Adsorption Measurement)

### 10.1. 測定原理<sup>[18]</sup>

吸着の種類には物理吸着と化学吸着の二種類が存在し、物理吸着はファンデルワールス力、化学吸着は共有結合やイオン結合などを伴うものと定義されている。<sup>[19]</sup>すなわち物理吸着は真空処理や加熱処理によって吸着室が脱離することが可能なのに対し、化学吸着は吸着に伴って化学結合を生成した後固体表面の構造が変化する。物理吸着はファンデルワールス力によって吸着されるため、吸着質の運動エネルギーが小さくなる低温でより吸着量が増加する。化学結合は反応を伴う吸着であるため、様々な温度範囲で進行する。また、これら二種類の吸着は吸着に伴う熱量が全く異なり、一般的には物理吸着で吸着質の凝縮熱の数倍程度、化学吸着では吸着質と吸着の反応熱程度と大きな差がある。

吸着等温線は扱う吸着材料によって大きくその形を変える。IUPAC の定義<sup>[20]</sup>によるとほとんどの吸着等温線は I 型～VI 型のいずれかに分類される。

- I 型： マイクロ孔に見られる Langmuir 型
- II 型： マクロ細孔もしくは無細孔に見られる BET 型
- III 型： 吸着質間の引力的相互作用がある場合
- IV 型： メソ細孔への毛管凝縮によるヒステリシスの出現
- V 型： III 型に加えて毛管凝縮が見られる場合
- VI 型： グラファイト化活性炭への希ガスの低温吸着等温線

Langmuir 型の吸着が単分子層を仮定しているのに対し、BET (Brunauer-Emmett-Teller) 式は多分子吸着に拡張したもので、以下の式で表される。

$$x / \{V(1-x)\} = 1 / V_m C + (C-1)x / V_m C \quad (10)$$

$x: P/P_0, V: \text{吸着量}, V_m: \text{単分子層吸着量}, C: \text{定数}$

BET の式は N<sub>2</sub> 吸着測定によって比表面積を求める際に用いられることが多い。N<sub>2</sub> 吸着測定は吸着質の分子間相互作用が小さいため比表面積を測定するのに適しており、得られた吸着等温線を BET 式に適応することで  $V_m$  と  $C$ 、そして BET 比表面積を求めることができる。また、吸着熱を算出する式として Clausius-Clapeyron の式がある。

$$Q = RT^2 (d \ln p / dT) \quad (11)$$

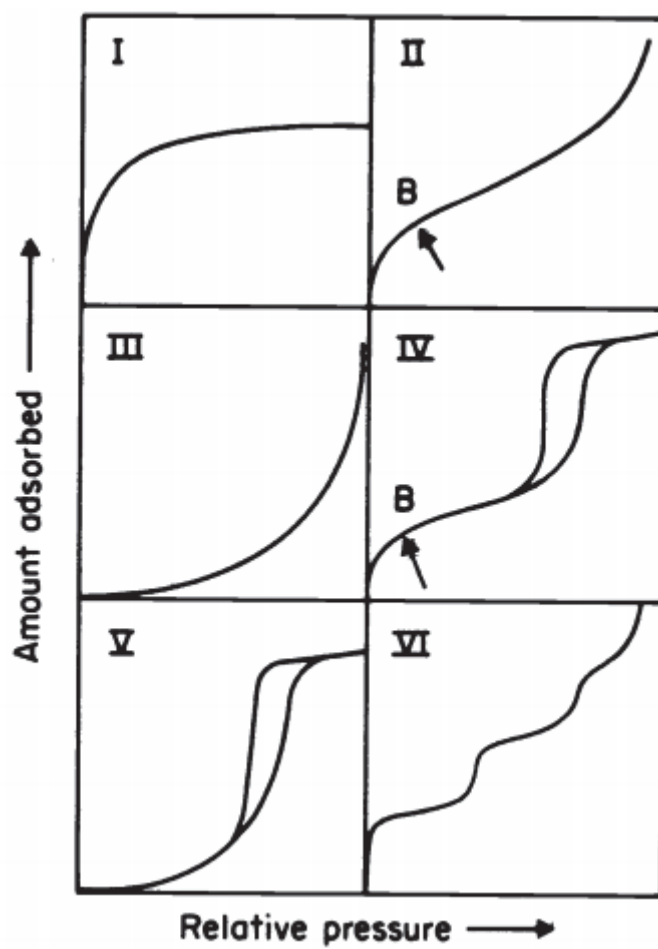


Figure 17. IUPAC による吸着等温線の分類.

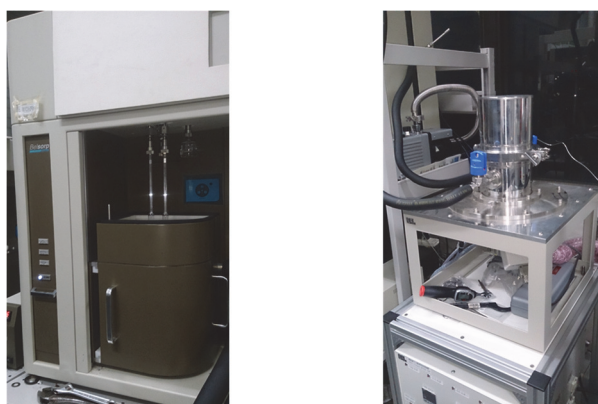


Figure 18. 蒸気・ガス吸着装置(左)と極低温冷却装置(右).

## 10.2. 測定条件

## 【定容法】

低圧(1 気圧以下)のガス収着測定はマイクロトラックベル社(旧日本ベル社)の高精度ガス/蒸気吸着量測定装置 BELSORP-max を用いて行った。合成した化合物をメノウ乳鉢ですりつぶした後、約 0.1 g を精確に量り取り、測定時の試料重量とした。ガラス製の測定用セルに入れて 298 K で 3 h 真空引きすることで前処理を行い、ゲストフリー体にして測定を行った。測定の際の平衡判断は 5 分間で 0.3%以内の変化であるときとした。また、蒸気吸着の際は凍結脱気を数回繰り返し系内に残存するガスを取り除いた。

## 【重量法 (高圧ガス吸着)】

Rubotherm の磁気浮遊式天秤(MSB, Magnetic suspension Balance)を組み込んだマイクロトラックベル社(旧日本ベル社)の高圧ガス吸着量測定装置 BELSORP-MSB-AD-H を用いた。試料の飛散防止のため、合成した化合物を約 1 g メノウ乳鉢ですりつぶした後、20 mmφの錠剤成型器で 10 kgf/cm<sup>2</sup> の圧力で数秒程度加圧してペレット状に成型した。ペレットを測定用セルに入れ、298 K で約 72 時間真空引きすることで前処理を行い、ゲストフリー体にした。各測定点で試料の重量変化が 180 秒間で±0.01 mg 以内になったところで平衡とみなし、収着量を測定した。収着量は測定時の浮力の影響を考慮し、以下の式に従い算出した。

$$n_{sorp} = \frac{\Delta w + V \cdot \rho}{w} \times \frac{M}{m} \quad (12)$$

記号はそれぞれ、 $n_{sorp}$  が収着量(mol/mol)、 $w$  が試料重量 g、 $\Delta w$  が見かけの重量変化 g、 $V$  が試料体積 cm<sup>3</sup>、 $\rho$  が収着ガスの流体密度 g/cm<sup>3</sup>、 $M$  が試料分子量 g/mol、 $m$  が収着ガス分子量 g/mol を表す。

## 11. 交流インピーダンス測定

### (Alternating Current Impedance Measurement)

#### 11.1. 測定原理<sup>[21,22]</sup>

電気回路を構成する基本回路素子として抵抗  $R$  (resistance)、キャパシタンス  $C$  (capacitance)、そしてインダクタンス  $L$  (inductance)の三種類が存在し、この中でも抵抗  $R$  は直流回路か交流回路かによって表記仕方が異なる。直流回路における電気抵抗  $\Omega$  はボルトとアンペアを用いて  $R = V/I$  で表されるのに対し、交流回路における電気抵抗  $Z$  は各パラメータを時間の関数として表すことができないため、交流電圧変調  $\Delta V$  と交流電流変調  $\Delta I$  を用いて  $Z = \Delta V / \Delta I$  と表される。この際の  $Z$  はインピーダンス (impedance) と呼ばれ、 $Z$  の逆数であるアドミッタンス(単位: ジーメンズ)は交流回路の電流の流れやすさを表す複素数であり、周波数  $f$  (Hz) の関数となる。このように求められたインピーダンススペクトルは複素数で表すことによって数値的な計算が容易となり、複素平面上で実数軸と虚数軸により表されるインピーダンススペクトルは「ナイキストプロット(Nyquist plot)」もしくは Cole-Cole プロットと呼ばれる。また、インピーダンススペクトルのメリットとして抵抗値を成分分離できる点にある。Nyquist プロットより得られる抵抗は主にバルク・粒界・電極界面の抵抗の三種に分離されるが、直流法ではこれらの合成の抵抗となっている。本項で扱うような抵抗は主にバルク抵抗に分類され、バルク粒子内(結晶内)におけるイオンの伝導度だけを求める際にとっても有用な手法と言える。

インピーダンス測定における電気回路測定システムの構成は Figure 19 に示すとおりであり、主にポテンショガルバノスタット、周波数応答解析装置 (Frequency Response Analyzer, FRA)、オシロスコープ、PC、そしてサンプルである。電極の電気化学的な制御はポテンショガルバノスタットが行っており、FRA によって電位・電流信号から電気化学インピーダンススペクトルが計算される。

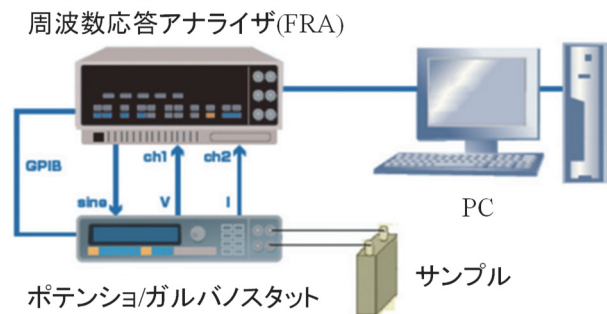
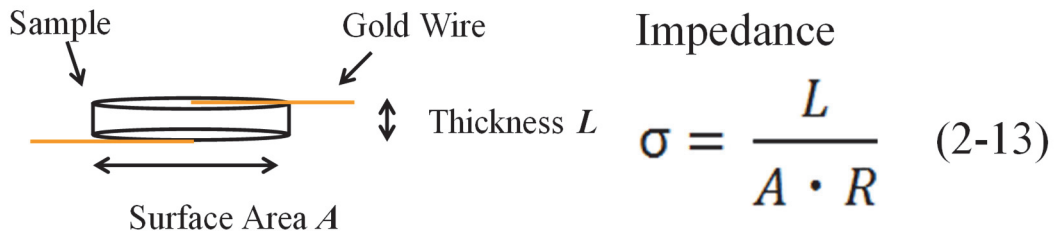


Figure 19. 電気化学測定システムの構成.

## 11.2 測定条件

交流インピーダンス測定は ESPEC 社の恒温恒湿チャンバーと BioLogic Science Instruments 社の VMP3 マルチポテンショスタット/ガルバノスタットを用いて周波数領域 5 Hz~500 kHz にて行われた。サンプルは約 100 mg の化合物を直径 10 mm の錠剤成型機に入れ、100 kgf/cm<sup>2</sup> の圧力で成型することで厚さ約 0.5 mm のペレットとして得られた。得られたペレットの両面に金線を乗せてトルエンに溶解した金ペーストを表面に塗り、乾燥させることで金線を付着させた。バルクの伝導度は Nyquist plot (≒ Cole-Cole plot) の半円にフィッティングを行うことで見積もられ、活性化エネルギーは温度可変の伝導度のデータを用いて Arrhenius の式から算出された。また、伝導度の解析はペレット厚さ 0.05 cm、電極面積 0.1 cm<sup>2</sup>、印加電圧 1 V、振幅 100 mV のもとで行われた。

また、本論文では CPE (contact phase element) を含む等価回路によるカーブフィッティングを行った。Nyquist プロットではインピーダンススペクトルが半円を描くことを述べたが、第四章で行うインピーダンス測定では Nyquist プロットが真円でないため、実数軸の方向につぶれた楕円に対してフィッティングを行う必要があった。これは作用極の電極表面の不均一性が原因となっているため CPE などの不均一性パラメーターを用いた解析が必要となる。



Temp. : 303~323 K, RH: 55%~95%

Figure 20. インピーダンス測定におけるサンプリング.

## 12. ガスクロマトグラフィー (Gas Chromatography)

### 12.1. 測定原理<sup>[2]</sup>

クロマトグラフでは二層の分配された物質の濃度比、分配係数 $\alpha$ の差によって分離が行われる。

$$\alpha = \frac{\text{固定相の単位体積当たりの溶質量}}{\text{移動相の単位体積当たりの溶質量}} \quad (14)$$

ガスクロマトグラフィーはクロマトグラフィーの一種であり、特に沸点が低い気体、液体に対して有用な手法である。GCにおける温度範囲(～300℃)で気化しないような試料は HPLC(高速液体クロマトグラフィー)が得意とする。GCの中でも固定相に吸着剤を用いる吸着型(GSC)と固体相に液体を用いる分配型(GLC)の二種類があるが、本項では GSC について記す。GSC は固定相のカラムに対して気化したサンプルを流すことで、各成分の固定相への吸着、分配係数の際によって移動速度の大小が生じるため分離することが可能となっている。特に多成分系の混合試料や微量定量分析に使われ、理論段数が多いため分解能が大きい事、試料の適用範囲が広い事、サンプル量が少ない事などが長所として挙げられる。

### 12.2. 測定条件

ガスクロマトグラフィーは不均一系触媒反応における化合物の定量化に用いた。用いた装置は GC-2014 (島津製作所)、カラムとして TC-WAX キャピラリーカラム、検出器は FID (Flame Ionization Detector)を使用した。詳細の反応条件に関しては第四章及び第五章にそれぞれ記載している。

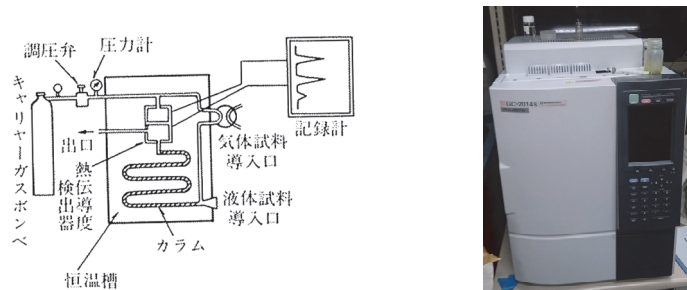


Figure 21. ガスクロマトグラフィーの構成と装置図.

## 13. DFT 計算及びモンテカルロシミュレーション

## (DFT Calculation &amp; Monte Carlo Simulation)

13.1. 測定原理<sup>[23]</sup>

密度汎関数法 (DFT, Density Functional Theory) は 1951 年に Slater が提唱した  $X\alpha$  法に端を発し、波動関数の代わりに基底状態の電子の確率密度  $\rho_0(r)$  を求め、エネルギーなどの物理量を  $\rho_0(r)$  の汎関数として計算する手法である。電気双極子モーメントの期待値は次式で表される。

$$\langle \mu \rangle = -e \int r \rho(r) dv + \sum_{A=1}^N Z_A e R_A \quad (15)$$

電気双極子モーメントの期待値は  $\rho_0(r)$  をもとに計算され、 $\langle \mu \rangle$  は  $\rho_0(r)$  の汎関数である。また、 $n$  電子系のハミルトニアンは

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N v(r_i) + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (16)$$

で表され、電子  $i$  にはたらくポテンシャルである。このため、外部ポテンシャル  $v(r_i)$  と電子数  $n$  が分かれば  $\hat{H}_{el}$  が決定する。すなわち Schrodinger の方程式  $\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_e \Psi_{el}$  を解くことによって固定関数  $\Psi_{el}$  と固有値  $E_e$  が得られ、基底状態のエネルギーが決定される。Kohn-Sham の方程式を解くためには局所密度近似法 (LDA, Local Density Approximation) で  $E_{xc}[\rho(r)]$  を表す必要がある。

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dv \quad (17)$$

この式で  $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$  は一電子あたりの(交換+相関)エネルギーに相当しているとされている。LDA では  $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$  に連続的に均一に分布する正電荷を持つ無限容積の空間中で運動する無限個の電子からなる電氣的に中性の系である均一電子気体の式を使う。



また、LDA は電子密度 $\rho(r)$ が  $r$  とともに緩やかに変化する系では良い結果を与えるが、これらの近似において  $E_{xc}$  は $\rho$ または $\rho^\alpha$ と $\rho^\beta$ のみの関数である。電子密度の場所による急激な変化に対応するためには $\rho^\alpha$ と $\rho^\beta$ の勾配を汎関数に組み込む必要があり、これを勾配補正密度近似(GGDA, Gradient-Corrected Density Approximation)または一般化勾配近似 (GGA, Generalized Gradient Approximation) と呼ぶ。この近似では交換相関エネルギーは次式で表される。

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int G(\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r), \nabla \rho^\alpha(r), \nabla \rho^\beta(r)) dv \quad (18)$$

### 13.2. 計算条件

モンテカルロシミュレーション (MC Simulation, Monte Carlo Simulation)は Material Studio ソフトウェアパッケージを用いて CIF をもとに DFT 計算を行った後に実行した。<sup>[24,25]</sup> ホスト骨格の部分原子電荷は以下のように DFT 計算から求めた: (1)構成イオン(リンタングステート、マクロカチオン)を結晶構造から切り出す。(2)構造最適化、ESP 電荷計算を Material Studio ソフトウェアパッケージの Dmol<sup>3</sup>を用いて行った。<sup>[26]</sup> モンテカルロシミュレーションによって得られたゲスト分子の構造や配置を、Dmol<sup>3</sup>を用いて周期 DFT 計算によって更に最適化した。Dmol<sup>3</sup>による DFT 計算では、交換相関汎関数として GGA-PBE (Generalized Gradient Approximation-Perdew Burke Ernzerhof)<sup>[27]</sup>を、基底関数として分極関数 (d,p)を加えた二重数値基底関数(DNP: Double Numerical plus polarization)を用いた。

## 14. 参考文献

- [1] 北川進, 水野元博, 前川雅彦, 多核種の溶液及び固体 NMR, 三共出版 (2008).
- [2] 田中誠之, 機器分析, 裳華房 (2009).
- [3] 大塩寛紀, 金属錯体の機器分析 下, 三共出版 (2010).
- [4] 大塩寛紀, 金属錯体の機器分析 上, 三共出版 (2010).
- [5] 北村武彦, 宮村一夫, 分析化学 II 分光分析, 丸善 (2002).
- [6] 大場茂, 矢野重信, X 線構造解析, 朝倉書店 (1999).
- [7] 中井泉, 泉富士夫, 粉末 X 線の実際, 朝倉書店 (2009).
- [8] 穂積啓一郎, 有機定量分析, 共立出版 (1974).
- [9] <http://www.perkinelmer.co.jp/ea/tabid/649/Default.aspx> パーキンエルマー社 HP
- [10] 木村栄作, 有機微量定量分析, 292 (1969).
- [11] O. N. Hinsvark, *Chem. Eng. News.*, **41**, 62 (1963).
- [12] 小野菊繁, 分析機器, **2**, 46, (1964).
- [13] W. Simon, P. F. Sommer, G. H. Lussy, *Microchem. J.*, **6**, 239 (1962).
- [14] M. S. Frant, J. W. Ross, *Science*, **154**, 1553 (1966).
- [15] 奈良明雄, 有機定量分析, 383, 南江堂 (1969).
- [16] R. Belcher, M. A. Leonard, T. S. West, *J. Chem. Soc.*, 3577 (1959).
- [17] M. E. Fernandopulle, A. M. G. Macdonald, *Microchem. J.*, **11**, 41, (1966).
- [18] 小野嘉夫, 八嶋建明, ゼオライトの科学と工学, 講談社 (2007).
- [19] D. H. Everett, *Pure and Appl. Chem.*, **31**, 579 (1972).
- [20] K. S. W. Sing, *Pure and Appl. Chem.*, **57**, 603 (1985).
- [21] 板垣昌幸, 電気化学インピーダンス法, 丸善出版 (2011).
- [22] <http://www.toyo.co.jp/material/casestudy/detail/id=5498> 東陽テクニカ HP
- [23] 原田義也, 量子化学 下巻, 裳華房 (2007).
- [24] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1087 (1953).
- [25] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10024 (1992).
- [26] B. Delley, *J. Chem. Phys.*, **113**, 7756 (2000).
- [27] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).

謝辭

Acknowledgement

本研究は日本学術振興会、東京大学総合文化研究科及び多くの方々から指導を頂いた結果成し得たものであり、ご指導して下さった内田さやか准教授に深く感謝いたします。内田先生には研究における発想・進め方・まとめ方など様々な面でご指導いただき自身の成長へとつなげることができました。素晴らしい環境で五年間研究を行えたことを心から感謝いたします。

工学系研究科 応用化学専攻 水野哲孝教授、日比野光宏上席研究員、小笠原義之助教、そして水野研究室の皆様には大変お世話になりました。水野研の皆様には私の研究環境を充実させてもらうだけでなく、研究へのアドバイスなどをいただき、深く感謝しております。

東京工業大学 科学技術創成研究院の野村淳子准教授、大須賀遼太さんには赤外分光スペクトルの測定をしていただき大変お世話になりました。野村先生には測定に加えて原著論文に対するご助言などをいただき、深く感謝しております。

広域科学専攻 広域システム科学専攻 松尾基之教授、小豆川勝見助教には ICP-OES の実験においてサポートしていただき大変お世話になりました。厚くお礼申し上げます。

広域科学専攻 相関基礎科学系 小川桂一郎教授、内田彩乃さんには拡散反射スペクトルの実験でサポートしていただき大変お世話になりました。厚くお礼申し上げます。

広域科学専攻 相関基礎科学系 錦織紳一教授、平岡秀一教授、角野浩史准教授、生産技術研究所 小倉賢教授には博士審査会にて多くのご指摘・ご助言を頂きました。厚くお礼申し上げます。

最後に修士・博士課程の五年間を終えるにあたり支えて下さった研究室の後輩の皆様、周りの研究室の先生方や友人にお礼申し上げます。また、精神面・生活面で支えてくれた家族に感謝を申し上げます。

2017年3月23日

川原良介

#### 【業績】

1. “Highly selective sorption and unique packing geometries of unsaturated hydrocarbons and CO<sub>2</sub> 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.*, **46**, 3105 (2017).

#### 【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)