

論文の内容の要旨

論文題目 イオン性固体の合成と分子収着特性制御

氏 名 河本 亮介

緒言

固体の結晶格子内のサブナノ空間は、表面とは異なる分子収着場を与え、高効率な物質貯蔵プロセスを可能にする。ポリオキシメタレートはアニオン性酸化物クラスター(マクロアニオン)であり、カチオン性有機金属錯体(マクロカチオン)及びアルカリ金属イオンと複合化し、サブナノ空間を有するイオン性固体を生成する。本研究では、イオン性固体は、強く等方的なイオン結合のために密なパッキングを有するが、構成ブロックにマクロイオンを用いるとイオン結合に加えて水素結合や π - π スタックも利用でき超微空間が構築される、マクロイオンの電荷を変化させるとイオン配列や超微空間サイズが制御される、ことを利用して、構成ブロック(一価金属イオン-マクロカチオン-ポリオキシメタレート)の組み合わせを変化させて、構造と分子収着特性を制御することを目的とした。

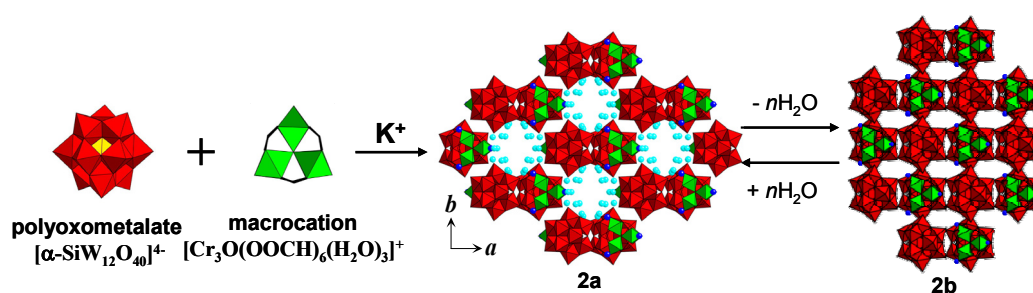


Figure 1. Synthesis and the crystal structure of $K_3[Cr_3O(OOCH)_6(H_2O)_3][\alpha-SiW_{12}O_{40}] \cdot 16H_2O$ along the c -axis. Dark and light blue spheres show the K^+ ion and water of crystallization, respectively.

1. 親水チャンネルを有するイオン性固体の構築と分子収着特性制御

Keggin 型ポリオキシメタレート $[\alpha-SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ 、マクロカチオン $[Cr_3O(OOCH)_6(H_2O)_3]^+$ 及びカリウムイオンからなるイオン性固体 $K_3[Cr_3O(OOCH)_6(H_2O)_3][\alpha-SiW_{12}O_{40}] \cdot 16H_2O$ は、結晶水を含む親水チャンネルを有する(図1)。このイオン性固体を室温で真空排気すると、構成イ

オンが密にパッキングしたゲストフリー相が得られた。ゲストフリー相での分子収着特性を検討したところ、水、エタノールやアセトニトリルといった C_2 以下の極性分子のみ収着することがわかった。この

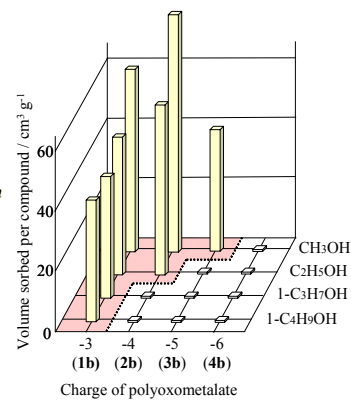
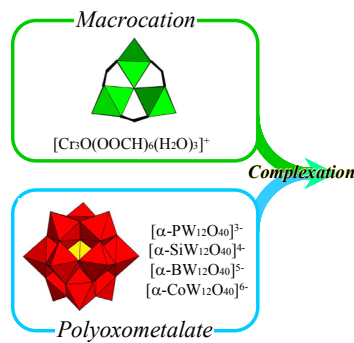


Figure 2. Recognition of small polar molecules by **1b** – **4b**.

ような高選択的な分子収着には、構成イオン間のクーロン相互作用、構成イオンとゲスト分子との間のイオン–双極子相互作用が関わっている。従って、イオン性固体のアルカリ金属イオンの種類やポリオキソメタレートの前荷を変化させることにより、系統的にイオン性固体の分子収着特性が制御できるのではないかとこの着想に至った。

そこで、ポリオキソメタレートの負電荷が3の $[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ から6の $[\alpha\text{-CoW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ に至る範囲で、マクロカチオン及びアルカリ金属イオンとの複合化を行った結果、 $\text{Na}_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ [**1a**], $\text{K}_3[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ [**2a**], $\text{Rb}_4[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\alpha\text{-BW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ [**3a**], $\text{Cs}_5[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\alpha\text{-CoW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ [**4a**]が得られた。**1a-4a**は結晶水を含む親水チャネルを有し、室温で真空排気すると対応するゲストフリー相 **1b-4b** が得られた。**1a-4a** 及び **1b-4b** の構造を単結晶及び粉末 XRD により解析した結果、格子体積は **1a(1b)** > **2a(2b)** > **3a(3b)** > **4a(4b)** の順に減少した。これは、イオン性固体の構成ブロックであるポリオキソメタレートの負電荷が **1a(1b)** < **2a(2b)** < **3a(3b)** < **4a(4b)** の順に増加し、構成イオン間のイオン結合が強くなってパッキングが密になったためと考えられる。ゲスト分子として直鎖アルコールを例にとり、**1b-4b** の分子収着特性を検討した結果を示す(図2)。ポリオキソメタレートの負電荷が3と最も小さい**1b**はブタノールを収着し、負電荷の増加に伴い、収着できるアルコール分子の炭素数は減少した。さらに、**1b-4b** は有機極性ゲスト分子(アルコール、ニトリルやエステル)の炭素鎖一つ分の違いを識別し、混合物の分離にも応用可能であった。

イオン性固体 **1a-4a** の構成イオンの配列は、Keggin 型ポリオキソメタレートの負電荷の変化に伴って変化し、結晶構造の精密制御は困難であった。そこで、分子構造の対称性がマクロカチオン (D_{3h} 対称)と同じである Dawson 型ポリオキソメタレート $[\alpha\text{-P}_2\text{V}_x\text{W}_{18-x}\text{O}_{62}]^{(6+x)-}$ を構成ブロックとし、ポリオキソメタレートの対称性及び負電荷の違いがイオン性固体の結晶構造に与える影響を検討した。得られたイオン性固体はハニカムパッキングを有し、構成イオンの対称性が結晶構造(hexagonal, $P6_3/m$)に反映された。イオン性固体の細孔径は負電荷の増加に伴って縮小した。これは構成イオン間のイオン結合が強くなったためと考えられる。

2. 親水チャンネルと疎水チャンネルを併せ持つイオン性固体の合成とその分子収着特性

二種類以上の空間(チャンネル)を格子内に併せ持つ結晶性固体が合成できれば, 混合物の分離・貯蔵, 複数種の収着分子間の反応制御等, 興味ある物性を示すことが期待される. そこで親水チャンネルのみを有する **1a-4a** への疎水チャンネルの導入を試みた. 具体的には, マクロカチオンの有機配位子をギ酸イオンからプロピオン酸イオンに伸長した $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ を用いて複合化を行った. 得られたイオン性固体

$\text{K}_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [**5a**]は, ac 面に沿って形成された層が b 軸方向に積層した構造を有し, 層間には K^+ が存在することがわかった(図3(a)(b)). **5a** の層間には, マクロカチオンの炭素鎖に囲まれたチャンネルが存在し, この部位に結晶水は存在しなかった(図3(a)). 一方, $[1\ 1\ 0]$ 方向には結晶水が配列し, ポリオキソメタレート, K^+ に挟まれたチャンネルが存在した(図3(c)). 結晶水は, ポリオキソメタレート, K^+ 及びマクロカチオンの配位水と水素結合距離にあった (2.73–3.10 Å). 従って, **5a** は結晶格子内に結晶水の存在する親水チャンネルと炭素鎖に囲まれた疎水チャンネルを併せ持つことがわかった.

5a を室温で真空排気すると, ほぼ構造を保持したまま結晶水は全て脱離し, ゲストフリー相 **5b** が得られた. 図4に **5b** の水及びアルコールの収着等温線を示す. **5b** は全蒸気圧範囲において $\text{C}_1\text{-C}_3$ アルコール ($> 35\ \mu\text{L g}^{-1}$) を水 ($20\ \mu\text{L g}^{-1}$) より多く収着した. 一方, 低級炭化水素, 窒素 (77 K) やハロカーボン等の無極性・低極性分子の収着量は, 固体粒子表面一層分程度と小さかった.

図5(a)に定圧下の **5b** の水収着量の経時変化を示す. **5b** の水収着量の経時変化は1次

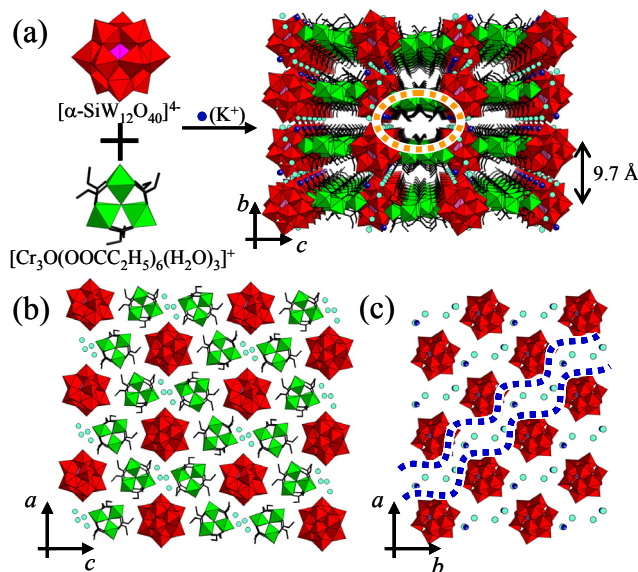


Figure 3. (a) Synthesis and the perspective view of the crystal structure of **5a** along the a -axis. Arrangements of the constituent ions and the water of crystallization in (b) bc -plane and (c) ab -plane. The hydrophobic and hydrophilic channels are surrounded by the orange and blue broken lines, respectively.

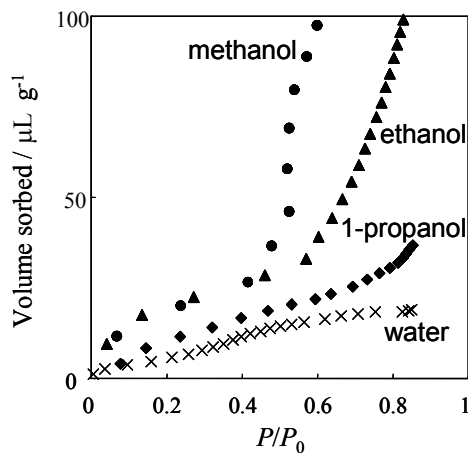


Figure 4. Water and alcohol sorption isotherms of **5b** at 298 K.

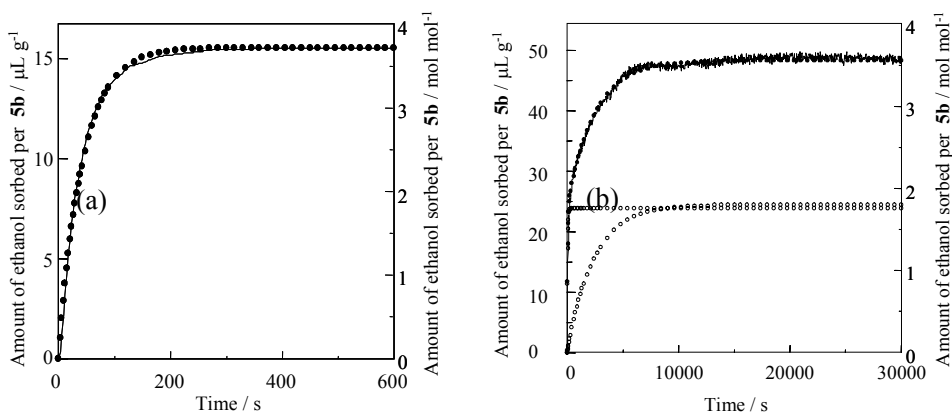


Figure 5. Changes in the amounts of water (a), and ethanol (b) sorption of **5b** at 303 K as a function of time ($P/P_0 = 0.60$). The solid line shows the experimental data, solid circles show the calculated data, and open circles show the two components for the calculation.

の速度式で再現された。**5a**の結晶水はすべて親水チャネルに存在したことから、得られた速度定数は水分子の親水チャネルへの吸着に対応するものと考えられる。一方、図5 (b)に示すように、**5b**のエタノール吸着量の経時変化は速度定数の異なる1次の速度式の和として再現された。2つの速度定数は、それぞれエタノール分子の親水チャネル、疎水チャネルへの吸着に対応するものと推察される。

次に、**5b**のゲスト分子の吸着状態を、エタノールをプローブ分子として各種 *in situ* 分光法(IR, NMR, 粉末XRD)により検討した。図6にエタノール蒸気下の**5b**の *in situ* IR スペクトルのOH伸縮振動領域を示す。エタノール蒸気を導入すると、主に 3300 cm^{-1} と 3480 cm^{-1} に弱い吸収帯が観察され、蒸気圧の増加に伴ってこれらの吸収帯強度は増加した。水酸基の伸縮振動の吸収帯位置は水素結合の形成により低波数シフトすることから、これらの吸収帯はそれぞれ親水チャネル(3300 cm^{-1})と疎水チャネル(3480 cm^{-1})に吸着したエタノール分子に由来するものと考えられる。また、 ^{13}C -NMR スペクトルにおいても吸着エタノール分子のメチル炭素、メチレン炭素に由来するシグナルがそれぞれ2種類ずつ観測され、シグナル面積はIRの吸収帯面積と同様に増加した。さらに、エタノール蒸気下

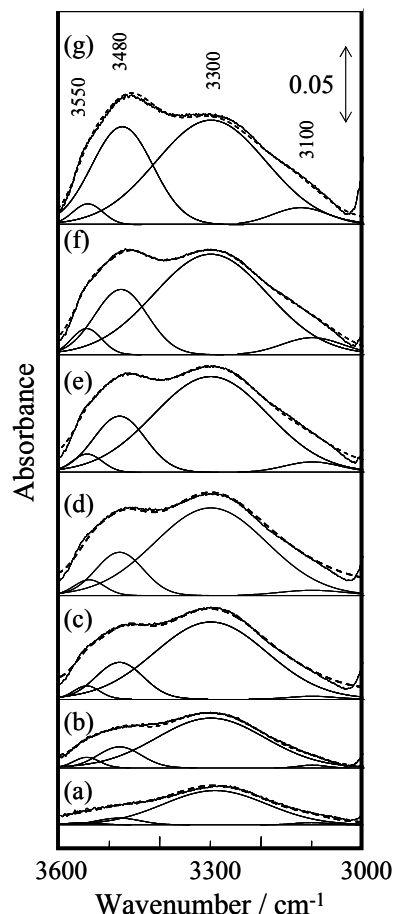


Figure 6. Changes in the *in situ* IR spectra of **5b** under ethanol vapor at 303 K. $P/P_0 =$ (a) 0.05, (b) 0.1, (c) 0.2, (d) 0.3, (e) 0.4, (f) 0.5, and (g) 0.6. The observed spectra are well reproduced by the sum (broken lines) of the deconvoluted bands (solid lines).

における **5b** の XRD パターンから、低蒸気圧($P/P_0 < 0.5$)では構造がほぼ維持されるのに対し(各結晶軸方向に $\pm 0.1 \text{ \AA}$ 以内)、高蒸気圧では b 軸のみ 0.8 \AA 伸長し、疎水チャンネルの孔径が $2.5 \times 5.1 \text{ \AA} \rightarrow 3.3 \times 5.1 \text{ \AA}$ と拡大した相が生成することがわかった。エタノールの分子径は 3.4 \AA であり、拡大したチャンネルの短径に近い値である。従って、エタノール分子は、低蒸気圧では主に親水チャンネルに収着され、蒸気圧の上昇に伴い疎水チャンネルへ収着されることが明らかとなった。

3. イオン性固体の疎水性チャンネルの拡大と疎水性分子の収着

親水チャンネルと疎水チャンネルを併せ持つイオン性固体 **5b** は、水や両親媒性分子を収着するものの、疎水性分子を収着しなかった。イオン性固体の結晶格子内に疎水性分子の収着場を構築するため、**5b** の K^+ の代わりに Ag^+ を導入し、生成したイオン性固体のオレフィン収着量を測定した。得られたイオン性固体の炭化水素の収着特性を検討したところ、メタン、エタンやプロパンなどのパラフィン(表面収着量($< 0.3 \text{ mol mol}^{-1}$)程度であったのに対し、エチレンやプロピレンなどのオレフィン(表面収着量は 1 mol mol^{-1} 以上収着されることが明らかとなった。このオレフィン/パラフィンの収着特性は、石油化学工業における分離プロセスにも適用可能である。

4. まとめ

本研究ではイオン性固体の、構成ブロック(一価金属イオン-マクロカチオン-ポリオキソメタレート)の組み合わせを変化させて、構造と分子収着特性を制御することを目的とした。その結果、(1) ポリオキソメタレートの負電荷に応じて結晶格子密度、親水的な収着特性が制御された (2) マクロカチオンに疎水基を導入することでイオン性固体内に疎水場を構築した (3) イオン性固体内に銀イオンを導入することで疎水性分子であるパラフィンの収着特性を制御した。