

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 22 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13657

研究課題名(和文)ヒドリドイオンを安定に内包する錯体骨格の合成と機能

研究課題名(英文)Synthesis and functionality of hydride-based coordination framework

研究代表者

堀毛 悟史 (HORIKE, SATOSHI)

京都大学・物質-細胞統合システム拠点・准教授

研究者番号：70552652

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：水素のアニオンであるヒドリド(H⁻)は高い還元性を持ち有機反応によく用いられる。一方固体中でヒドリド種を導入しその反応性や動きを制御する研究はなされていない。本研究では金属イオンと架橋性配位子からなる配位高分子結晶を用い、内部にヒドリド種を導入する合成研究を行った。各種合成条件や組成を検討したところ、安定にヒドリド種が導入した配位高分子結晶構造を得た。それらは二酸化炭素ガス等の小分子に対する高い還元活性を示し、固体状態で機能性ヒドリドとして働くことを示した。

研究成果の概要(英文)：Anion form of hydrogen atom is hydride (H⁻) and H⁻ is widely used as a reductant agent for organic reaction. They are used in liquid state, whereas the control of reactivity and mobility of H⁻ in solid state is a challenge. We incorporated H⁻ species in solid state by use of coordination polymer crystal composed of metal ions and bridging ligands. Optimized synthetic condition of coordination polymer enabled to accommodate H⁻ with different reactivity, and some materials showed high reductant activity for CO₂ and other small gases in solid state.

研究分野：錯体化学

キーワード：配位高分子 X線回折 ヒドリド ガス吸着

1. 研究開始当初の背景

水素アニオンであるヒドリド(H^-)は有機反応における還元剤として幅広く用いられているが、固体においても例えば金属水素化物のように様々な形で存在する。一方分子性の構造体(固体)においてヒドリド種の反応性や動きを制御する研究は発展しておらず、新たな物質系が求められていた。特に固体中のヒドリド種の還元特性や水素放出特性などを、分子を利用することで制御できれば機能性材料としての展開も強く期待できる。

2. 研究の目的

分子性の骨格中にヒドリド種を導入し、その還元特性や動きを制御するため、そのプラットフォームとして金属イオンと架橋性配位子からなる配位高分子を用いた。配位高分子は様々な配位子が金属イオンにより連結するため、内部に空隙や高い分子運動を有する。一方でそれら合成の多くはプロトン性の配位子や溶媒を利用するため、ヒドリド種を導入することは難しい。本研究ではヒドリド種の存在下において分解せず、かつヒドリドの有する反応性を損なわない分子性骨格の合成を目的とし、特に配位高分子を用いた機能発現を目的として進めた。

3. 研究の方法

配位高分子は一般的に第一遷移金属イオンあるいはアルカリ土類金属イオンから得られることが多いため、 $Mn(BH_4)_2$ や $Mg(BH_4)_2$ などの金属水素化物を出発物質として用い、嫌気下雰囲気にて非プロトン性配位子との反応を各種検討した。得られた生成物は単結晶あるいは粉末結晶であり、X線構造解析によってその構造を同定した。多くの生成物は高い還元特性とともに空気に対する反応性を有するため、グローブボックス内による各種評価システムを立ち上げた。具体的には IR@GB、TGA@GB (GB: グローブボックス) などである。これらを用い生成物にヒドリド種が導入されているかの確認を行い、場合によっては放射光高輝度X線回折を用いたリートベルト解析を併用し、配位高分子の水素原子を含む構造を解析した。

また配位高分子の構造内部のヒドリド種の反応性は CO_2 等のガスをフローとし、その還元特性を調べた。アルゴン雰囲気中でフローをしたのち、 CO_2 ガスをフローを切り替えることにより、その重量変化を読み取り、 CO_2 との相互作用、特にヒドリド種と反応量および反応速度を観察した。また構造自体の多孔性やガス吸着等温線の測定、および伝導性・誘電特性については交流インピーダンス測定を用いて行った。

4. 研究成果

研究開始当初は化学的かつ熱的に安定とされるいくつかの多孔性配位高分子を合成し、それらに対しヒドリド種を反応させ骨格

中に組み込む実験を検討した。 $Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}$ のジルコニウムクラスターとテレフタル酸からなる UiO-66 と呼ばれる配位高分子が高い安定性と架橋性 OH 基を有するため、この結晶を用い、各種金属ヒドリド(CaH_2 , MgH_2 など)を嫌気下にて固相で混合加熱処理を行うことにより、 O^{2-} と H^- の交換反応を検討した。その結果分光学的には一部 O^{2-} と H^- が交換している可能性が示唆されたが、結晶構造が大きく変化することから全体構造の理解までには至っていない。そこで H^- イオンだけではなく、ヒドリド含有アニオン、特に BH_4^- に着目し、その利用と導入を配位高分子結晶に対して行った。上述したように配位高分子の合成には専らプロトン性配位子あるいは溶媒を用いるため、それらと BH_4^- 塩との反応性や回避を各種合成条件において検討し、下記の結果を得た。

まず金属 BH_4^- 塩を用いた配位高分子結晶の合成の可否を検討するため、 $Mg(BH_4)_2$ と 2-メチルイミダゾールを非プロトン性溶媒中で反応させた。結果、ヒドリド種は導入されなかったが、 $[Mg(2\text{-メチルイミダゾレート})_2]$ の組成からなる正方晶系の多孔性配位高分子が得られ、 $1500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ を超える BET 表面積を示すことがわかった。この構造は正四面体 Mg^{2+} -4N 型配位からなり、この配位モードは過去に数例しか報告のない稀な構造であった。 $Mg(BH_4)_2$ を出発物質として用いることで配位高分子骨格の形成にあたり副生成物が気体(H_2)のみであったことから、平衡が配位高分子形成に大きく偏り、その結果特殊な配位構造を形成したと考えられる。当該配位高分子はソーダライト型の多孔性構造を有するが、これまでは遷移金属イオンを用いたときにのみ得られる構造であった。金属 BH_4^- 塩を利用し、結晶成長速度を制御することによって当該構造をアルカリ土類金属イオンへと展開することができた。

次にヒドリド種を配位高分子の構造中に導入することを試み、 $Mn(BH_4)_2$ と 4,4'-ビピリジルエチレンを非プロトン性溶媒中で反応させた。結果、 BH_4^- と 4,4'-ビピリジルエチレンがそれぞれ 2 つずつ Mn^{2+} に配位した一次元鎖構造が得られ、配位高分子結晶中に BH_4^- を安定に導入することに成功した。 Mn^{2+} は六配位であり、 BH_4^- 2 つにより cis 配位構造を有している。この構造は単結晶 X 線解析から得られたが、その際ホウ素周りの H 原子も実験的に明確に観察することができ、 BH_4^- の配位高分子中における位置も同定ができた。

この結晶中における BH_4^- の還元特性を評価するため熱重量測定装置(TGA)本体をアルゴン雰囲気のグローブボックス中に導入し、大気に触れない環境で定量的に評価するシステムを立ち上げた。これを利用し、グローブボックス内部で CO_2 ガスをフローさせたところ、 BH_4^- 1 つあたり 2 つの CO_2 分子が速やかに反応していることがわかった。その後得られた粉末を分解させ、溶液 1H NMR 測定を行っ

たところ BH_4^- と反応しギ酸アニオンが選択的に生成することがわかり、配位高分子結晶中の BH_4^- が還元性を失わず導入されていることを確認した。

一方で 4,4'-ビピリジルエチレン以外の線形ピリジル系架橋性配位子を用いた場合、異なる BH_4^- 含有配位高分子の合成が系統的に得られることを示した。これらの中には CO_2 ガスとの反応においてギ酸生成ではなく BH_4^- に対し CO_2 が挿入した反応が進行するものもあり、配位高分子結晶の構造に依存した BH_4^- イオンの異なる反応性が見て取れた。また合成においてはヒドリド種を配位高分子合成に適用する際には非プロトン性溶媒、配位子を用いるのはもちろんであるが、遊星ボールミル装置による固相混合が強力であることを見出した。アルゴン雰囲気各種金属水素化物を用い数時間で単相の配位高分子結晶を得ることができる。この際は単結晶を得ることはできないが、放射光 X 線回折とそれに伴うリートベルト解析から構造を理解することができる。上述した遷移金属イオン以外に Sr^{2+} や Mg^{2+} イオンなどのアルカリ土類金属イオンにおいても BH_4^- 含有配位高分子の合成に成功しており、これらの反応性の多様化が期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 7 件、全て査読有り)

1. Chen, W.; Horike, S.; Umeyama, D.; Ogiwara, N.; Itakura, T.; Tassel, C.; Goto, Y.; Kageyama, H.; Kitagawa, S. Glass Formation of a Coordination Polymer Crystal for Enhanced Proton Conductivity and Material Flexibility. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 5195-5200.
2. Itakura, T.; Horike, S.; Inukai, M.; Kitagawa, S. Freeze-drying synthesis of an amorphous Zn^{2+} complex and its transformation to a 2-D coordination framework in the solid state. *Dalton Trans.* 2016, 45, 4127-4131.
3. Kongpatpanich, K.; Horike, S.; Fujiwara, Y.; Ogiwara, N.; Nishihara, H.; Kitagawa, S. Formation of Foam-like Microstructural Carbon Material by Carbonization of Porous Coordination Polymers through a Ligand-Assisted Foaming Process. *Chem. Eur. J.* 2015, 21, 13278-13283.
4. Ogiwara, N.; Inukai, M.; Itakura, T.; Horike, S.; Kitagawa, S. Fast Conduction of Organic Cations in Metal Sulfate Frameworks. *Chem. Mater.* 2016, 28, 3968-3975.

5. Inukai, M.; Horike, S.; Itakura, T.; Shinozaki, R.; Ogiwara, N.; Umeyama, D.; Nagarkar, S.; Nishiyama, Y.; Malon, M.; Hayashi, A.; Ohara, T.; Kiyonagi, R.; Kitagawa, S. Encapsulating Mobile Proton Carriers into Structural Defects in Coordination Polymer Crystals: High Anhydrous Proton Conduction and Fuel Cell Application. *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 8505-8511.
6. Kishida, K.; Okumura, Y.; Watanabe, Y.; Mukoyoshi, M.; Bracco, S.; Comotti, A.; Sozzani, P.; Horike, S.; Kitagawa, S. Recognition of 1,3-Butadiene by a Porous Coordination Polymer. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 13784-13788.
7. Panda, T.; Horike, S.; Hagi, K.; Ogiwara, N.; Kadota, K.; Itakura, T.; Tsujimoto, M.; Kitagawa, S. Mechanical Alloying of Metal-Organic Frameworks. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 2413-2417.

[学会発表](計 11 件)

1. 日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム「錯体化学、MOF から見たアモルファス - 結晶相転移: バイオミネラル形成との関連」堀毛悟史 (H27.9.16)
2. Pacificchem2015 “Melting, and glassy MOFs with porosity and ion conductivity” Satoshi Horike (H27.12.19)
3. 8th International Conference on Materials for Advanced Technologies “Control of Disorder in Coordination Framework Crystals for Solid State Ionics” Satoshi Horike (H27.6.28)
4. JSPS 二国間交流事業オープンパートナーシップセミナー「日本 - 台湾若手化学者のための環境・エネルギーセミナー」 “Molecular Motions in Metal Organic Framework for Solid State Ionics and Glass Chemistry” Satoshi Horike (H28.6.24)
5. ISCA-Japan Workshop “Design and characterization of advanced materials” “Porous inorganic-organic hybrid solids for gas separation and fuel cell technologies” Satoshi Horike (H28.6.27)
6. Solid State Protonic Conductors-18 “Glass Formation of Coordination Framework for Anhydrous Proton Conductivity” Satoshi Horike (H28.9.22)
7. 1st International Conference of Molecular Engineering of Polymers (MEP-2016) “Porous Coordination

- Polymers and Their Applications in Energy” Satoshi Horike (H28.10.14)
8. 東北大学 WPI-AIMR Joint Seminar “Solid State Ionics and Glass Science of Molecular-based Framework Materials” Satoshi Horike (H28.10.28)
9. 5th International Conference on Metal Organic Frameworks & Open Framework Compounds “Disorder and Phase Control of MOFs for Anhydrous Proton Conductivity and Fuel Cell Application” Satoshi Horike (H28.9.16)
10. iCeMS-VISTEC Joint Symposium “Design and Synthesis of Ion Conducting Materials for Energy Applications” Satoshi Horike (H28.2.29)
11. Workshop on Materials Science under Ultra-high Pressure 「金属 - 有機構造体 (MOF) 結晶の相変化と機能」堀毛悟史 (H29.3.3)

〔図書〕(計1件)

1. 「ナノ空間材料」 株式会社エヌ・ティ
ー・エス 堀毛悟史 p.129-141.

〔産業財産権〕

出願状況(計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

堀毛悟史 (HORIKE SATOSHI)
京都大学・物質 - 細胞統合システム拠点・
准教授
研究者番号：70552652

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()