

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：15401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20559

研究課題名（和文）凹型欠損サイトを有するポリオキソメタレートを基盤とした触媒開発と特性制御

研究課題名（英文）Development of catalysts based on polyoxometalates with caved vacant sites

研究代表者

湊 拓生（Minato, Takuo）

広島大学・先進理工系科学研究科（工）・助教

研究者番号：50902475

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では凹型の欠損サイトを有するポリオキソメタレート(POM)を新規に合成し鑄型として用いることで、金属多核構造の一部をPOM骨格に埋没させ従来の欠点を克服した金属多核活性点を有する高活性・高機能触媒の開発を行った。
6欠損型POMは酸の添加や加熱による縮合反応では主にPOM骨格の異性化反応が進行したが、配位子を添加することにより凹型欠損サイトを有するPOMの合成に成功した。また、合成条件に応じて異性化するPOMの種類を変化させることも可能であった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分子状金属酸化物クラスターである欠損型ポリオキソメタレート(POM)は剛直な無機多座配位子として機能し、導入した金属活性点構造を原子レベルで制御することができる。しかし、多核金属活性点においては、多電子的な酸化還元反応が期待される一方で、活性点同士の縮合反応等により触媒としての利用が困難であるという問題があった。本研究では凹型の欠損サイトを有するPOMを新規に合成した。今後、合成したPOMを鑄型として用いることで、金属多核構造の一部をPOM骨格に埋没させ従来の欠点を克服した金属多核活性点を有する高活性・高機能触媒の開発を行うことが可能になると期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, by synthesizing a new polyoxometalate (POM) with caved vacant sites and using it as a template, development of highly active and highly functional catalyst within multinuclear metal oxo clusters has been conducted. By addition of acids or heating, hexavacant lacunary POMs were mainly isomerized, however, POMs with caved vacant sites were synthesized by addition of ligands. In addition, isomers could be selectively synthesized by changing reaction conditions.

研究分野：無機化学

キーワード：ポリオキソメタレート 金属多核構造 配位子設計

1. 研究開始当初の背景

触媒は石油化学工業、医農薬品合成、環境保全など物質変換に関わる全ての領域においてエネルギー・コスト削減や新規反応・プロセス開発の鍵となる材料であり、高活性・高機能触媒実現のためには触媒の酸塩基性、酸化還元電位、活性点構造などを反応に応じて適切に制御することが必要不可欠である。

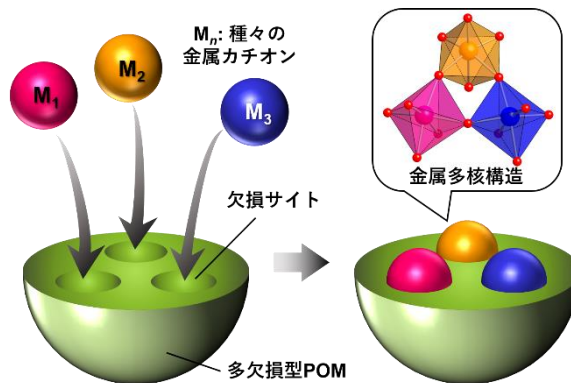


Figure 1. 多欠損型 POM への金属導入。

POM はアニオン性の分子状金属酸化物で、強酸性・強酸化力を示すことから触媒として工業プロセスでも用いられている。構成原子が一部欠損した欠損型 POM は、欠損サイトに活性点となる異種金属を導入することが可能で、活性点構造を原子レベルで構築することができる (Figure 1)。精密な構造制御により、温和な反応条件で有害物質を副生しない環境調和型の反応系構築や、触媒活性・選択性の飛躍的向上を達成可能である。

一般的に欠損サイトへの金属導入は水熱合成によって行われているが、POM 骨格の構造変化や、アルカリ金属カチオンの配位による金属導入の阻害、プロトン化/脱プロトン化の量論制御が困難といった問題が存在する。一方で、有機溶媒に可溶な欠損型 POM を用いて有機溶媒中で金属導入を行うことによって、上記の問題を解決できるだけでなく、水溶液中での導入が困難な金属の導入も可能となる。特に、多欠損型 POM を用いることにより、金属多核構造を構築することが可能で、多電子的な酸化還元反応を利用した触媒反応への応用が期待されている。これまでに申請者は、従来不安定と考えられていた有機溶媒に可溶な三欠損 Keggin 型 POM と六欠損 Dawson 型 POM の合成に初めて成功し、種々の異種金属多核構造を逐次的に構築可能であることを見出してきた。しかし、これらの構造では、欠損サイト上に構築された金属多核構造が大きく露出しており、導入した金属を介した縮合反応や金属への配位子結合により活性点が不活性化されるため、触媒としての利用が困難であった (Figure 2)。このような背景から、活性点構造を保持した金属多核触媒の実証を学術的問いとして設定した。

2. 研究の目的

本研究では、新規金属多核構造を合成し多電子酸化還元触媒として利用することを目的として、「**凹型欠損サイトを有するポリオキシメタレート**を基盤とした触媒開発と特性制御」を行う。有機溶媒に可溶な七欠損 Preyssler 型 POM を新規に合成し種々の金属を導入することによって、精密に制御された活性点構

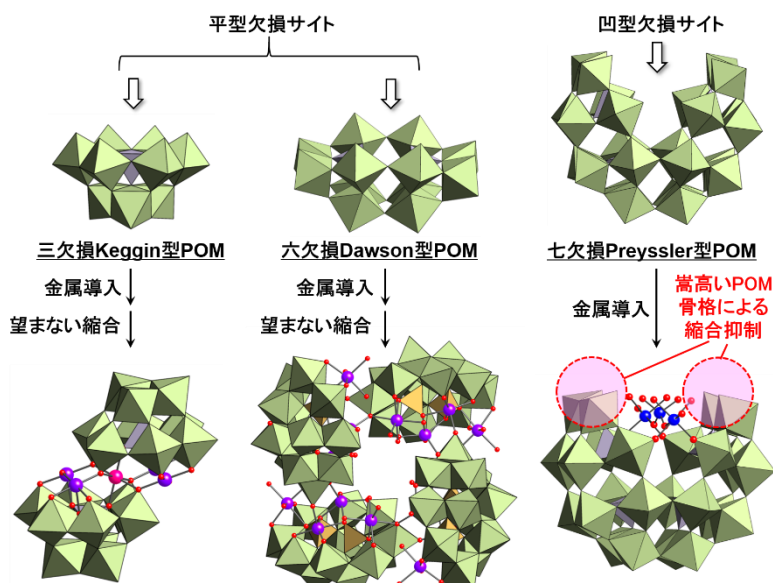


Figure 2. 多欠損型 POM の欠損サイト構造と金属導入。

造を維持したまま触媒反応を行うことが可能となる (Figure 2)。また、凹型の POM 自体が高い配位子として機能するため特異な基質選択性が期待される。さらに、七欠損 Preyssler 型 POM は三種類の配位サイトを有することから、逐次的な金属導入による異種金属多核構造の構築も可能で、役割の異なる活性点を利用したタンデム型触媒や高基底スピンを有する磁性材料として応用できることも期待される。

3. 研究の方法

本研究では、炭素鎖長の異なるアルキルアンモニウム塩を用いて、骨格の分解や異性化が起きないように反応条件を厳密に制御し、有機溶媒に可溶性凹型欠損サイトを有する POM の合成を目指す。これまでに凹型の欠損サイトを有する POM の構造は明らかにされていないため、有機溶媒に可溶性七欠損 Preyssler 型 POM の構造を明らかにすることも本研究の重要な目的の一つである。その後、合成した POM を鑄型として有機溶媒中で種々の金属イオンの導入検討を行う。欠損サイトや活性点の構造は単結晶 X 線構造解析や質量分析などで明らかにし、導入した金属活性点の多電子酸化還元特性は分光分析や電気化学的分析により評価する。さらに、導入した金属イオンの種類・核数や活性点構造に応じた種々の触媒反応を行い、鍵活性点構造や反応メカニズムなどを解明する。

4. 研究成果

6 欠損型 POM を縮合させることにより凹型欠損サイトを有する POM の合成を試みた結果、酸の添加や加熱による縮合反応では主に POM 骨格の異性化反応が進行する一方で、配位子を添加することにより凹型欠損サイトを有する POM の合成に成功した。また、合成条件に応じて異性化する POM の種類を変化させることも可能であり、これまで明らかとはなっていなかった 6 欠損型 POM の縮合・異性化反応経路を制御することにも成功した。凹型欠損サイトに配位した有機配位子は POM の溶解により容易に脱離することから、多核金属活性点導入により安定な金属多核構造を構築することが可能となり、今後高活性・高機能な新規触媒の開発が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sugiarto, Takuo Minato, Hiroshi Sakiyama, Masahiro Sadakane	4. 巻 2022
2. 論文標題 Anion-Directed Conformation Switching and Trigonal Distortion in Hexakis(methylamine)nickel(II) Cations	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 e202200386
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/ejic.202200386	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Takuo Minato
2. 発表標題 STEPWISE CONJUGATION OF HETERO-MULTINUCLEAR METAL OXO CLUSTERS WITHIN POLYOXOMETALATES
3. 学会等名 44th International Conference on Coordination Chemistry（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takuo Minato
2. 発表標題 Stepwise conjugation method for constructing large hetero-multinuclear metal oxo clusters within lacunary polyoxometalates
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------