

Synthesis of a porous crystal based on a polyoxometalate
with coordination sites

1. 緒言

多孔性結晶を触媒材料へと応用する際、反応活性点の高分散化は重要な課題の一つである。金属有機構造体 (MOF) は、活性点となりうる金属部位を有機配位子により規則的に配置するという点で、触媒材料として理想的な構造である。近年、MOF骨格内の金属部位として金属酸化物クラスターであるポリオキソメタレート (POM) を導入した新規なMOF結晶 (POMOF) が報告されている。POMは複数の金属から構成されることから、同様のMOF結晶空間・サイズを維持したまま、目的の反応に応じた構成金属へと置換可能であり、その酸化還元特性によりMOF細孔内の触媒機能が期待できる。しかしながら、POMOF合成とその触媒機能に関する報告例は他のMOF材料と比較して少なく、POMOF結晶の合成経路や生成メカニズム、その性質に関しては未解明な点が多く残されている。本研究では、POMOF結晶の形成過程とその触媒作用の解明を目的とした。

2. 実験操作

モリブデン酸ナトリウム二水和物、ホスホン酸、塩化亜鉛をそれぞれH₂Oに溶解し、前駆体溶液を調整した。これらの溶液を混合し、テレフタル酸と水酸化テトラブチルアンモニウム (TBAOH)、モリブデン粉末を順に添加した。酸の滴下により溶液をpH = 5に調整し、反応溶液を1日加熱することでPOMOFの合成を試みた。また、原料の混合手順や反応条件についても詳細に検討した。得られた生成物は、粉末X線構造解析 (PXRD)、蛍光X線構造解析 (XRF)、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて評価した。

3. 結果と考察

二つの手法を用いてPOMOFの合成を試みた。初めに、文献^[1]を参考に1段階反応によるPOMOF合成を試みた。その結果、原料の溶解性や均一性等の問題により、反応終了後、副生成物や未反応の原料が残ることが明らかとなった。種々の条件検討の結果、反応溶媒としてH₂Oと*N,N*-dimethylformamideの混合溶媒が最適であった。PXRD測定結果より、得られた生成物は既報のPOMOFと類似する回折パターンを示した。

配位の中心となるPOM部分の合成と配位子とのネットワーク形成を2段階で行う合成方法についても検討した^[2]。種々の合成条件を検討した結果、既報の反応条件では、180 °Cで72時間の反応を要していたが、室温で24時間静置することで目的のPOM部位を合成することに成功した (Figure 1)。今後は、得られたPOMと様々な有機配位子を架橋することで数多くの多孔性結晶を合成することが可能になると期待される。

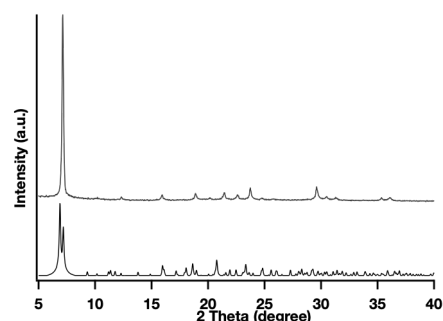


Figure 1. PXRD patterns of the obtained product (upper line), and reference POM simulated from cif file (lower line).

文献 [1] L. M. Rodriguez-Albelo *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 16078–16087.

[2] J.-S. Qin *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 7169-7177.