

学位論文題名

ケギン型ヘテロポリタングステン酸アルカリ金属塩の
特異な吸着-収着特性と触媒作用(Specific adsorption-absorption properties and catalysis of alkaline metal salts
of Keggin-type heteropoly tungstates)

学位論文内容の要旨

基質分子を高選択的に識別する固体材料は、資源やエネルギー消費の少ない化学プロセスを構築するための吸着剤や触媒として欠かせない。これらが高い選択性を発現するには、活性点（吸着点）構造が精密に制御されていることが必要である。ある特定の機能を発揮する単一構造の活性部位のみで構成された固体材料を創製することができれば、それらを吸着剤として用いれば特定の分子を高選択的に吸着分離でき、また触媒として用いれば、副反応の抑制や高難度反応を促進する優れた触媒となる。そのような、分子構造が厳密に既定された規則性集合体の合成に、Keggin型ヘテロポリアニオンを構成成分としたイオン結晶は非常に有用と考えた。

本研究の目的は、Keggin型ヘテロポリアニオンを構成成分とし、基質分子を高選択的に識別する、吸着剤や高機能な固体触媒として機能するイオン結晶材料を、合理的に設計・合成することである。分子構造や、結晶構造、細孔構造などの物性を系統的に調べ、吸着/収着特性や触媒作用との関連性を議論した。

第2章では、アニオン電荷が-4価の、12-タングストケイ酸Cs酸性塩 ($Cs_xH_{4-x}[SiW_{12}O_{40}]$) がマイクロ多孔体であることを見出し、それらの結晶構造および細孔構造のCs置換量依存性を調べた。Cs置換量が2.0以上のとき、 $Cs_xH_{4-x}[SiW_{12}O_{40}]$ はマイクロ孔のみを有する、外表面積の小さいマイクロ多孔体が生成した。Cs置換量が3.0で、最も表面積が大きくなった。 $Cs_xH_{4-x}[SiW_{12}O_{40}]$ の結晶構造は、Cs置換量によらずBCC構造であった。3価Keggin型ヘテロポリタングステン酸Cs塩 ($Cs_{2.1}H_{0.9}[PW_{12}O_{40}]$) マイクロ多孔体のマイクロ孔は、結晶子-結晶子間の結晶学的なミスマッチによって生成した隙間であるのに対し、 $Cs_xH_{4-x}[SiW_{12}O_{40}]$ ($x \geq 2.0$) のマイクロ孔は、その結晶自身に存在し、結晶中のヘテロポリアニオンが部分的に欠損した部位に形成されると推定した。最大表面積を有し、かつ外表面積の小さい $Cs_3H[SiW_{12}O_{40}]$ が、そのマイクロ孔特性に由来した、形状選択的な酸触媒作用を示すことを実証した。

第3章では、第2章で得られた知見をもとに、ヒドロキシル基、*n*-ブチル基、*n*-オクチル基で修飾した4価Keggin型ヘテロポリタングステン酸Cs中性塩 ($Cs_{3.6}K_{0.4}[PW_{11}O_{39}Sn-$

OH], Cs₄[PW₁₁O₃₉SnBu], Cs₄[PW₁₁O₃₉SnOc]) を合成し, それらの構造と分子吸着特性を詳細に調べた. 置換基導入の有無およびその種類によらず, Cs塩はマイクロ多孔体であった. Cs_{3.6}K_{0.4}[PW₁₁O₃₉SnOH], Cs₄[PW₁₁O₃₉SnBu], Cs₄[PW₁₁O₃₉SnOc]はいずれもBCC構造であり, -4価のヘテロポリアニオンであることから, Cs₄[SiW₁₂O₄₀]と同様, これらのCs塩もヘテロポリアニオンの欠損によってマイクロ孔が形成されたと推測した. Cs_{3.6}-K_{0.4}[PW₁₁O₃₉SnOH], Cs₄[PW₁₁O₃₉SnBu]の固体表面に存在する置換基の量は, 23%, 21%であり, 結晶構造とも矛盾しなかった. 分子吸着特性は置換基によって大きく変化し, Cs₄[PW₁₁O₃₉SnBu]は導入した*n*-ブチル基の効果により, 疎水的な分子吸着挙動を示した.

第4章では, 一欠損Keggin型タングストリン酸Cs-K塩 (Cs_xK_{7-x}[PW₁₁O₃₉]) が, H₂Oやメタノールのような極性の高い小分子のみを高選択的に結晶内部に収着することを見出した. Cs_{6.1}K_{0.9}[PW₁₁O₃₉]のH₂O収着特性およびH₂O収着に伴う結晶構造の変化は, 可逆的であった. Cs_{6.1}K_{0.9}[PW₁₁O₃₉]は, エタノール/水混合蒸気中の水分を選択的に除去した. その脱水性能は, 一般的な脱水剤の無水硫酸ナトリウムよりも高く, また, モレキュラーシーブス3Aよりも高選択的であった. Cs_{6.1}K_{0.9}[PW₁₁O₃₉]の脱水性能は, 水分選択除去を繰り返し行っても低下しなかった. Cs_xK_{7-x}[PW₁₁O₃₉]の分子収着特性は, Cs/K組成比によって変化し, *x*が大きくなるほど, Cs₇[PW₁₁O₃₉]の分子収着特性に近づいた.

第5章では, 12-タングストリン酸Cs中性塩 (Cs₃[PW₁₂O₄₀]) が, アルコールのH₂O₂酸化に有効な触媒であることを見出した. 例えば, ベンジルアルコール酸化反応に対して, 高選択的にベンズアルデヒドを与えることができた. Cs₃[PW₁₂O₄₀]触媒は再利用が可能であり, 反応中に触媒は溶出せず, また反応後のCs₃[PW₁₂O₄₀]の分子構造及び結晶構造にも変化はなかった. 種々の有機溶媒を用いて溶媒効果を調べた結果, 極性の塩基性溶媒であるアセトニトリルが最適な溶媒であることが分かった. Cs₃[PW₁₂O₄₀]を触媒に用い反応スケールを大きくしても, ベンジルアルコール酸化反応は順調に進行し, 触媒回転数は約50,000に達した. Cs₃[PW₁₂O₄₀]はベンジルアルコール以外にも, 1-フェニルエタノール, シクロペンタノール, シクロヘキサノール, 1-ブタノールのH₂O₂酸化を, 高選択的に促進した. Cs₃[PW₁₂O₄₀]は, H₂O₂との反応によって酸化活性種であるペルオキシタングステート種 ($\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$) を生成し易いこと, かつ中性塩であるために酸点上でのH₂O₂の分解が進行しないことが, Cs₃[PW₁₂O₄₀]触媒が高活性を示した要因であると考えられる.

以上, Keggin型ヘテロポリタングステン酸アルカリ金属塩の分子吸着/収着特性は, ヘテロポリアニオンの分子構造および対カチオンのアルカリ金属イオンの種類によって大きく変化し, それらを適切に制御することで高選択的な分子吸着/収着特性を示すことを見出した. 本博士論文で得られた知見は, 特定機能を発揮するように原子団を導入したKeggin型ヘテロポリアニオンを基本ユニットとして, 規則的に集積化させることにより, 特異な吸着/収着特性と触媒作用を示す固体材料を合理的に設計・合成するための重要な指針を与えたと結論する.

学位論文審査の要旨

主査	准教授	神谷裕一
副査	教授	中村博
副査	教授	太田信廣
副査	教授	小西克明
副査	准教授	野呂真一郎

学位論文題名

ケギン型ヘテロポリタングステン酸アルカリ金属塩の 特異な吸着-収着特性と触媒作用

(Specific adsorption-absorption properties and catalysis of alkaline metal salts
of Keggin-type heteropoly tungstates)

特定の機能を示す活性点のみで構成された固体材料を合成できれば、それらは分子を高選択的に分別する吸着剤や、高難度反応を選択的に促進する優れた触媒となりうる。本学位論文申請者は、そのような分子構造が厳密に既定された規則性集合体の創製に、分子性酸化物クラスターのヘテロポリアニオンを構成成分としたイオン結晶が非常に有用であると考えた。本博士論文では、ケギン型ヘテロポリタングステートアニオンを構成成分として規則性集合体（イオン結晶）を系統的に合成し、その構造と吸着/収着特性および触媒特性を詳細に調べた。

4 価ケギン型ヘテロポリタングステートアニオンのセシウム酸性塩 $Cs_xH_{4-x}[SiW_{12}O_{40}]$ や、種々の官能基を導入した $Cs_{3.6}K_{0.4}[PW_{11}O_{39}SnOH]$, $Cs_4[PW_{11}O_{39}SnBu]$, $Cs_4[PW_{11}O_{39}SnOc]$ では、アニオンの一部が結晶格子から欠損し、そこにマイクロ孔が形成されることを明らかにした。それら分子構造が規定された規則性集合体の分子吸着特性は、ヘテロポリタングステートアニオンに導入された置換基によって大きく変化し、特に μ -ブチル基の効果によって $Cs_4[PW_{11}O_{39}SnBu]$ は、特異的に高い疎水性を発現することを見いだした。

12 個のタングステンのうち 1 つが欠損した欠損型ヘテロポリタングステートアニオンのセシウム-カリウム塩は、 H_2O やメタノールのみを結晶内部に収着する特異な挙動を示すことを見いだした。この塩は、エタノールと水蒸気の混合気体中の水蒸気のみを選択的に気相から収着除去し、かつ繰り返し使用し

でも除去性能が低下しないことを実証した。

ケギン型ヘテロポリタングステートアニオン $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ が規則的に集積した $\text{Cs}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ は、工業的に重要なアルコールの H_2O_2 酸化反応に有効な触媒であることを見出した。 $\text{Cs}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ は反応中に溶出せず、再利用も可能な優れた酸化触媒であった。

以上、ケギン型ヘテロポリタングステートアニオンを基本ユニットとしその分子設計とイオン結晶として規則的に集積化させる材料合成法は、ある特定の機能を発揮する単一構造の活性部位のみで構成された固体材料を開発するための優れた方法論であると結論された。

本研究で得られた成果は、高性能な吸着剤および触媒を合目的に開発するための重要な指針を与えるものであり、環境保全ならびに環境改善に対して今後、大いに貢献するものと期待される。審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士（環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。