2024年度 各務記念材料技術研究所共同研究報告書

研究課題名	ポリオキシメタレートの物性予測システム構築を基盤とした高効率物質変換反応の開発
重点課題	Ⅲ-A (省エネルギーとプロセス), Ⅲ-B (省エネルギーと構造), Ⅲ-C (省エネルギーと物性)
新規・継続	継続
研究代表者	ウエダ タダハル
氏名	上田 忠治
所属機関・ 部局・職名	高知大学・教育研究部 総合科学系 複合領域科学部門・教授

研究目的

ポリオキシメタレート(POM)の組成および構造を制御した高機能性環境触媒材料を合成するとともに、その化学的性質を計算化学による理論的な解析と実験的なデータとの比較によって、POMの物性予測可能なシステムを構築する。これによって、目的の反応に対して適切な触媒を理論的に選択することが可能となることから、本研究は省エネルギーに資する研究を展開する。

高い酸性度および高い酸化力を示すPOMを利用した触媒反応開発は、活発に行われているが、使用されているPOMの種類は非常に限定されている。本共同研究によって創出されるPOMの物性予測システムを使えば、目的の化学反応に最適なPOMを選択出来るようになるとともに、その触媒反応効率も飛躍的に向上することが予想される。つまり、高い酸性度と高い酸化力を有する触媒が必要不可欠な物質変換反応が含まれるバイオマス、創薬化学、石油化学等の分野の研究との融合が推進できる。

実験内容と研究成果

下記の通り、今年度の研究計画（灰色部分）と、実際に得られた研究成果を示す。

(A) 新規 M-S-POM の電気化学的酸化還元測定および定量的解析

新規 M-S-POM ($[S_2MW_{17}O_{61}]^{n-}$, $[SMW_{11}O_{40}]^{n-}$)を、有機溶媒およびイオン性液体などの溶媒に溶かし、その電気化学的酸化還元挙動を、サイクリックボルタンメトリー(CV)やフーリエ変換交流ボルタンメトリー(FT-ACV)によって詳細に調べる。それらのデータから、各 M-S-POM の電子移動速度等の電気化学パラメータを算出する。さらに、POM の組成および測定に使用した電極材料と各種パラメータとの関連性を明らかにする。

支持電解質として 0.1 M n-Bu₄NPF₆ を含むアセトニトリル中における、Keggin 型の $[V_{in}V_{out}M_{11}O_{40}]^{4+}$ および $[V_{in}M_{12}O_{40}]^{3-}$ (M=Mo, W) の電気化学的酸化還元における酸化還元部位を、ESR によって明らかにするとともに、 $[V_{in}V_{out}M_{11}O_{40}]^{4+}$ の酸化還元における H⁺ との会合定数を、サイクリックボルタモグラム(CV)のシミュレーションから算出した。それぞれの POM のサイクリックボルタモグラムを測定し、各ピーク還元電位付近においてバルク電解を行った。その溶液を液体窒素温度で急速冷凍することによって、空気などによる再酸化を防ぎ、液体窒素温度で ESR スペクトルを測定した。得られたスペクトルから、 $[V_{in}V_{out}M_{11}O_{40}]^{4+}$ の第 1 還元は、骨格部分のバナジウム(V_{out})が +V 価から +IV 価へ還元されていることが分かった。一方、 $[V_{in}Mo_{12}O_{40}]^{3-}$ は骨格部分のモリブデンが +VI 価から +V 価に還元されたのに対して、 $[V_{in}W_{12}O_{40}]^{3-}$ は中心部分のバナジウム(V_{in})が +V 価から +IV 価に還元されることが分かった。さらに、 $[V_{in}V^{IV}_{out}Mo_{11}O_{40}]^{5-}$ の第 2 還元は、骨格部分のモリブデンが +VI 価から +V 価に還元されるのに対し、 $[V_{in}V^{IV}_{out}W_{11}O_{40}]^{5-}$ の第 2 還元は、中心部分のバナジウムが +VI 価から +V 価に還元されていることが分かった。骨格部分の主たる構成元素がモリブデンとタングステンの違いだけで、中心部分のバナジウムの還元の可否が決まるのは、非常に興味深い点であるが、その詳細については不明である。

また、0.5 mM $[V_{in}V_{out}M_{11}O_{40}]^{4+}$ のアセトニトリル溶液に様々な濃度(0-5.0 mM)の酸(CF₃SO₃H)を添加して CV を測定し、得られた CV から解析して、拡散係数と H⁺ との最大会合数を決定して、CV のシミュレーションを行った。最終的に、実験で得られた CV とシミュレーションで得られた CV が、測定した濃度範囲で一致した。そのシミュレーションから得られた H⁺ との会合定数を、同じ構造かつ同じ電荷の $[XVM_{11}O_{40}]^{4+}$ (X=P, As; M=Mo, W) の会合定数と比べた結果、ほぼ同程度の会合定数であることが分かった。つまり、H⁺ との会合定数は、POM の構造、組成および電荷で決まると言える。

昨年度、アセトニトリル中における、還元される部位が異なる第 1 還元と第 2 還元における、フーリエ変換交流ボルタンメトリー(FT-ACV)の測定と解析によって電位移動速度算出した結果は、下記の通り国際誌 (Electrochim. Acta) に掲載された。

(B) POM の量子化学計算による電気化学的酸化還元反応機構の解析

M-S-POM 自身の量子化学計算を行って、M-S-POM の電子状態を明らかにする。POM の組成および構造による酸化還元電位の差、各種イオンおよび分子との相互作用する部位の特定を行う。これらの量子化学計算は、実験から得られるデータを最大限利用して行う。

POM の骨格部分の組成の違い (モリブデンかタングステン) によって、中心部分もしくは骨格部分に導入されているバナジウムの酸化還元に関して、その優先性の原因を解明するために $[V_{in}V_{out}M_{11}O_{40}]^{4+}$ および $[V_{in}M_{12}O_{40}]^{3-}$ (M=Mo, W) の DFT 計算を行った。しかしながら、現在までのところ、HOMO-LUMO のエネルギー差から判断すると、骨格部分がモリブデンあるいはタングステンに関係なく、骨格部分の還元が優先される結果しか得られていない。これは、実際の実験データと一致していない。次年度は、DFT 計算の条件を再度検討して、実験データを十分説明できるだけの結果を得られるようにする予定である。

研究成果の公表状況 (論文、国際・国内会議、学会発表、特許等の知財)

論文

- 1) H. Sampei, H. Akiyama, K. Saegusa, M. Yamaguchi, S. Ogob., H. Nakai, T. Ueda, Y. Sekine, Factors Governing Protonation of Keggin-type Polyoxometalates: Influence of Core Structure in Clusters, *Dalton Trans.*, 53, 8576-8583 (2024). **BACK COVER**

国際会議

- 1) T. Ueda, Electrochemistry of Polyoxometalates: Proton Coupling and Electron Transfer Kinetics, The 10th International Symposium on Functional Materials (ISFM2024), Sendai, Japan (2024/8/3-6). **Invited Lecture**
- 2) T. Ueda, Recent achievements on voltammetric behavior of polyoxometalates, The International Meeting of the Polarographic Society of Japan, Kyoto, Japan (2024/11/16,17)