

平成 22 年 6 月 9 日現在

研究種目：若手研究 (A)

研究期間：2007～2009

課題番号：19685011

研究課題名 (和文) イオン性結晶のサブナノ空間の構造・機能の精密制御と触媒反応への応用

研究課題名 (英文) Design and syntheses of functional nano-structured ionic crystals

研究代表者

内田 さやか (UCHIDA SAYAKA)

東京大学・大学院総合文化研究科・准教授

研究者番号：10361510

研究成果の概要 (和文) : 現在の高度な文明社会は、様々な機能性材料 (電気、磁気、光、吸着、触媒材料など) によって支えられている。しかし、多くの機能性材料は、高価な原料や大量のエネルギーを消費して合成されており、その合成手法には大きな変革が必要とされている。本研究では、ポリオキソメタレートアニオンと構造・機能制御されたカチオンとの自己組織化によりイオン性結晶を合成し、分子の貯蔵・分離・変換プロセスへの応用を行った。

研究成果の概要 (英文) : The construction of nano-structured materials with advanced functions by the self-organization of molecular building blocks is one of the key topics in modern material chemistry. In this work, polyoxometalate-based ionic crystals with controlled pore size, volume, and shape are synthesized, and their functions are presented.

交付決定額

(金額単位：円)

|         | 直接経費       | 間接経費      | 合計         |
|---------|------------|-----------|------------|
| 2007 年度 | 11,200,000 | 3,360,000 | 14,560,000 |
| 2008 年度 | 6,300,000  | 1,890,000 | 8,190,000  |
| 2009 年度 | 2,500,000  | 750,000   | 3,250,000  |
| 年度      |            |           |            |
| 年度      |            |           |            |
| 総計      | 20,000,000 | 6,000,000 | 26,000,000 |

研究分野：無機化学・物理化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：ナノ構造体・多孔体・吸着・触媒・ポリオキソメタレート化合物

## 1. 研究開始当初の背景

資源の少ない我が国において、エネルギーや物質の有効利用を可能にする環境調和型かつ高機能な材料の開発は、重要な課題の一つである。なかでも結晶性多孔体は、高効率な物質凝縮・変換機能 (吸着分離、吸蔵、触媒、固体電解質材料など) を可能

とし、日本の研究者が世界をリードしている。例えばゼオライトは、 $[TO_4]$  ユニット (T = Si, Al 等) が共有結合により三次元的に連結することにより直径 0.4～1 nm 程度の細孔が構築され、吸着分離や触媒材料としての応用例も多い。また、近年研究が盛んな多孔性配位高分子は、金属イオンと有機分

子の配位結合、さらには、水素結合や $\pi$ - $\pi$ 相互作用など多様な結合様式により構築される。多孔性配位高分子は、構成ユニットである金属イオンの核数や配位数、あるいは、有機配位子の官能基等を選択できることから、構造設計の自由度が高い。しかし、ゼオライトは、主にゾル-ゲル法、共沈法や蒸着法等の経験学的手法により合成されるため、空間の形状や金属種の状態など、機能性と密接に関わる因子の精密制御には限界がある。また、多孔性配位高分子はゼオライトとは異なる機能性を示すものの、熱や酸化還元雰囲気への耐性、分子の吸着サイトや変換サイトとなる配位不飽和金属イオンサイトの構築、合成手法の実験室から工業レベルへのスケールアップなどに課題が残り、機能性材料としての応用例は未だ少ない。

以上の学術的背景をもとに、ゼオライトや多孔性配位高分子とは異なる機能性（主に吸着分離）を示す結晶性多孔体の構築を目指し、ナノサイズの無機金属酸化物クラスターであるポリオキソメタレートモチーフとしてイオン性結晶の合成を行うことにした。

## 2. 研究の目的

### (1) イオン性結晶の構造と吸着機能

ポリオキソメタレートの負電荷、マクロカチオンの配位子、一価カチオンのサイズや電子配置をパラメーターとして、イオン性結晶の細孔サイズや細孔壁の親水性/疎水性を系統的に変化させる。

### (2) 混合物の吸着分離、吸着分子の反応

識別が困難な有機小分子の形状選択的な吸着、親水性分子/疎水性分子の混合蒸気分離・回収、アルカン/アルケンの分離など、工業的かつ学術的に有用な吸着分離機能を実現させ、さらにイオン性結晶に特有な反応性を見出す。

### (3) 吸着分子の状態解析

各種分光法、X線回折法や速度論的手法により吸着分子の状態解析を行う。イオン性結晶に特有な吸着現象を見出す。

## 3. 研究の方法

### (1) イオン性結晶の合成

ポリオキソメタレート、マクロカチオンは既報あるいは新規に合成を行った。ポリオキソメタレートとマクロカチオン複合化反応は、水あるいは有機溶液中で行い、イオン性結晶を得た。得られたイオン性結晶について、元素分析、熱重量分析、赤外分光、単結晶X線構造解析などにより、キャラクタリゼーションを行った。

### (2) イオン性結晶の物性評価

各種気体分子の収着量測定は、収着量自動測定装置(Autosorb, Quantachrome)、高圧ガス収着量測定装置(MSB-AD-H, 日本ベル)、TG-DTA(Thermoplus2, Rigaku)などを用いて行った。分子吸着に伴うイオン性結晶の構造変化について、粉末XRDパターン(XRD-DSCII, Rigaku)の解析により決定した。解析は以下の手順で行った(Material Studio, Accelrys)：①Pawley法による晶系・空間群の決定、②Simulated Annealing法による構成分子配列の最適化、③Rietveld法による構造精密化を行った。分子の収着状態は、*in-situ* IR分光法により解析した。IR測定は以下の手順で行った：①イオン性結晶をシリコン板上に塗布した後、真空ラインに接続されたIR測定用セルに入れて真空排気、②IR測定用セルに吸着ガスを導入し、吸着が平衡に達するまで放置、③真空排気を行いつつ、所定時間毎にスペクトルを測定。

## 4. 研究成果

主な研究成果を図1にまとめ、以下に具体的に述べる。

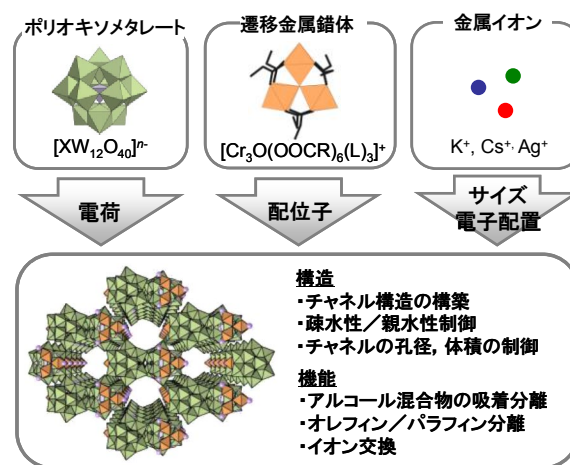


図1. 研究成果のまとめ。

(1) イオン性結晶  $\text{Cs}_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OCC}_2\text{H}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$  の合成と親水性・疎水性分子の分離回収機能

ポリオキソメタレート $[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 、マクロカチオン $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OCC}_2\text{H}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 、 $\text{Cs}^+$ により構築されたイオン性結晶は、親水性チャンネルと疎水性チャンネルを併せ持つ。分子収着過程の速度論解析により、親水性チャンネル/疎水性チャンネルにはそれぞれ親水性分子(水)/疎水性分子(ジクロロメタン)が個々に収着されることが明らかとなり、混合蒸気分離回収が実現された。

(2) Ag(I)を含む柔軟性ナノ構造体の設計と不飽和炭化水素分子の高選択的収着特性

高いオレフィン/パラフィン分離能を示すナノ構造体の創製を目的として、イオン性結晶  $\text{Ag}_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OCC}_2\text{H}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$  を合成した。イオン性結晶は細孔を持たないにもかかわらず、エチレン、プロピレン、アセチレン等の分子サイズの小さな不飽和炭化水素分子が収着され、エチレン/エタン分離係数(298 K, 100 kPa)は  $190 \pm 50$  と既報の10倍以上の値を示した。分子収着過程の速度論解析、*in situ* XRD 及び IR により、不飽和炭化水素分子は銀イオンとの相互作用( $\pi$ 錯体形成)を駆動力として、イオン性結晶の格子を押し広げながら収着されることが明らかとなった。

(3) 芳香族配位子を導入した有機-無機多孔体の創製と形状選択的分子収着特性

シリコタングステート $[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ をカリウムイオン及びピリジン配位子を有するマクロカチオン $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]^+$ との複合化を行った。得られたイオン性結晶は、シリコタングステートとマクロカチオンのピリジン配位子に囲まれた一次元チャンネルを有していた。ゲストフリー体は、エタン、エチレン、水、エタノール、1,2-ジクロロメタン等を収着した。これらの分子は、チャンネルの入口サイズより小さいことから、チャンネル内に収着されたと考えられる。一方、*n*-ブタン、1-ペンテン、1-ブタノール、1,2-ジクロロプロパン等、よりサイズの大きな分子は収着されず、形状選択的な分子収着特性を示すことが明らかとなった。

(4) ポリオキソメタレートと両親媒性ポリマ

一の複合化によるナノミセル・ベシクル合成

両親媒性ポリマー集合体の合成は、反応場、あるいは、材料合成の鋳型として利用できると期待され、活発に研究が行われている。本研究では、カチオン性の両親媒性ポリマー(ポリ(スチレン-*b*-4-ビニルピリジン):  $\text{S}_{480}\text{-}b\text{-V}_{57}$ )の対アニオンとして存在するヨウ素イオン(I<sup>-</sup>)を、ポリオキソメタレート( $[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ )に交換することにより、集合体の形態を系統的に変化させることを試みた。得られた集合体が、透過電子顕微鏡観察(TEM)と小角 X 線散乱(SAXS)により、内側が親水的なポリオキソメタレートとポリ 4-ビニルピリジンユニット、外側が疎水的なポリスチレンユニットから構成されるミセルであることが明らかとなった。一方、ポリオキソメタレートの導入量を増加させると、二重層ベシクル構造をとることがわかった。この形態の変化は、ポリオキソメタレート交換量の増加により、疎水部に対して親水部の体積が相対的に増加したためと考えられる。本研究は、硝酸水溶液中におけるイオン交換という簡便な方法により、両親媒性ポリマー集合体の形態を制御した初めての例である。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 11 件)

(1) “Hierarchical Design of Nano-Structured Materials based on Polyoxometalates”, N. Mizuno, S. Uchida, K. Uehara, *Pure Appl. Chem.* 2009, 81, 2369–2376.

(2) “Micelles and Vesicles Formed by Polyoxometalate-Block Copolymer Composites”, W. Bu, S. Uchida, Noritaka Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 8281–8284.

(3) “Size-Selective Sorption of Small Organic Molecules in One-Dimensional Channel of Organic-Inorganic Hybrid Ionic Crystal Stabilized by  $\pi$ - $\pi$  Interaction”, H. Tagami, S. Uchida, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 6160–6164.

(4) “A Tin-Tungsten Mixed Oxide as an Efficient Heterogeneous Catalyst for C-C Bond-Forming Reactions”, Y. Ogasawara, S. Uchida, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Eur. J.* 2009, 15, 4343–4349.

(5)“Cucurbit[*n*]uril-Polyanion Hybrids”, X. Fang, P. Kögerler, L. Isaacs, S. Uchida, N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, *131*, 432-433.

(6)“Synthesis of a Dialuminum-Substituted Silicotungstate and the Diastereoselective Cyclization of Citronellal Derivatives”, Y. Kikukawa, S. Yamaguchi, Y. Nakagawa, K. Uehara, S. Uchida, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, *130*, 15872-15878.

(7)“Highly Selective Sorption of Small Unsaturated Hydrocarbons by Non-Porous Flexible Framework with Silver Ion”, S. Uchida, R. Kawamoto, H. Tagami, Y. Nakagawa, N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, *130*, 12370-12376.

(8)“Control of Structures and Sorption Properties of Ionic Crystals of  $A_2[Cr_3O(OOCC_2H_5)_6(H_2O)_3]_2$  [ $\alpha$ -SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] (A = Na, K, Rb, NH<sub>4</sub>, Cs, TMA)”, A. Lesbani, R. Kawamoto, S. Uchida, N. Mizuno, *Inorg. Chem.* 2008, *47*, 3349-3357.

(9)“Self-Organization of All-Inorganic Dodecatungstophosphate Nanocrystallites”, K. Okamoto, S. Uchida, T. Ito, N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, *129*, 7378-7384.

(10)“States of Water in Ionic Crystals of  $[Cr_3O(OOCH)_6(H_2O)_3]^+$  Macrocation and  $\alpha$ -Keggin-type Polyoxometalate”, Y. Ogasawara, S. Uchida, N. Mizuno, *J. Phys. Chem. C* 2007, *111*, 8218-8227.

(11)“Preparation of Monodispersed Nanoparticles by Electrostatic Assembly of Keggin-Type Polyoxometalates and 1,4,7-Triazacyclononate-Based Transition-Metal Complexes”, S. Uchida, S. Hikichi, T. Akatsuka, T. Tanaka, R. Kawamoto, A. Lesbani, Y. Nakagawa, K. Uehara, N. Mizuno, *Chem. Mater.* 2007, *19*, 4694-4701.

[学会発表] (計 8 件)

(1)“芳香族配位子を導入した有機-無機多孔体の創製と形状選択的分子収着特性”, 内田さやか, 田上英恵, 水野哲孝, 第 59 回錯体化学討論会, 長崎, 2009 年 9 月.

(2)“分子の貯蔵・分離, 変換場となる有機-無機ナノハイブリッド物質の創製”, 内田さやか, 水野哲孝, 第 89 回日本化学会年会シンポジウム「革新的ハイブリッド物性を実現す

るナノ物質科学～金属錯体から次世代ナノハイブリッド材料への展開と展望～」, 船橋, 2009 年 3 月.

(3) “ポリオキソメタレート化合物の合成, 構造と収着特性制御”, 内田さやか, レスバニアルデス, 河本亮介, 田上英恵, 水野哲孝, 第 102 回触媒討論会, 名古屋, 2008 年 9 月.

(4) “イオン性結晶  $A_2[Cr_3O(OOCC_2H_5)_6(H_2O)_3]_2[\alpha$ -SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] (A = Na, K, Rb, NH<sub>4</sub>, Cs, TMA)の構造と収着特性制御”, 内田さやか, レスバニアルデス, 田上英恵, 河本亮介, 水野哲孝, 第 88 回日本化学会春季年会, 東京, 2008 年 3 月.

(5) “イオン性結晶の分子収着特性制御”, 内田さやか, 河本亮介, 水野哲孝, 第 21 回日本吸着学会, 東京, 2007 年 10 月.

(6) “イオン性結晶の自己組織化集合体の生成と機構解明”, 内田さやか, 岡本啓吾, 伊藤建, 水野哲孝, 第 57 回錯体化学討論会, 名古屋, 2007 年 9 月.

(7) “無機イオン性結晶  $M_3PW_{12}O_{40}$  自己組織化集合体の生成機構解明”, 内田さやか, 岡本啓吾, 伊藤建, 水野哲孝, 第 100 回触媒討論会, 札幌, 2007 年 9 月.

(8) “サブナノ空間を有するイオン性固体の創製”, 内田さやか, 水野哲孝, 錯体化学若手の会 夏の学校, 箱根, 2007/8.

[図書] (計 2 件)

(1) “細孔性ポリオキソメタレート集積体”, 内田さやか, 水野哲孝, 錯体化学選書 7 「超分子錯体」(藤田誠、塩谷光彦 監修), 三共出版, 2009, 28-35.

(2) “多孔性無機錯体の合成”, 内田さやか, 水野哲孝, 配位空間の化学-最新技術と応用- (北川進 監修), シーエムシー出版, 2009, 333-343.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

内田 さやか (UCHIDA SAYAKA)  
東京大学・大学院総合文化研究科・准教授  
研究者番号: 10361510

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし