

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：54502

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05664

研究課題名（和文）巨大ナノサイズ金属超分子を用いた触媒活性多孔質構造の構築

研究課題名（英文）Construction of Porous Materials Composed of Nano-sized Metallosupramolecular Complexes for Catalysis

研究代表者

小島 達弘 (Kojima, Tatsuhiro)

神戸市立工業高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：80766501

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では多孔性触媒の開発を目的として、錯体配位子法によって得られた多核錯体分子を構成要素としたナノサイズの多孔質フレームワークイオン結晶を構築し、その内部で分子性触媒であるポリオキシメタレート縮合反応により直接担持させた多孔性触媒の開発を行った。得られたポリオキシメタレート含有イオン性結晶のスルフィドに対する酸化反応への触媒活性を調べた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、現在主流となっている有機配位子と金属イオンが配位結合を形成して構成している金属有機構造体（Metal Organic Frameworks：MOFs）に対して、制御が極めて困難な弱いCH-相互作用で支えられた超分子フレームワークによってメソポーラス構造を構築することに成功しており、超分子構造による巨大空間の構築への可能性を示した。また、通常は溶液内で進行するポリオキシメタレート形成の縮合反応を、結晶内部のメソポーラス空間で進行することを実証しており、溶液反応とは異なる結晶相反応の新たな化学の解明のきっかけになると期待される。

研究成果の概要（英文）：We investigated the construction of a mesoporous ionic crystal composed of multi-nuclear complexes for catalyst. Through the ionic exchange reaction, oxometalate species were incorporated into porous spaces. By the addition of protons into the crystals, polyoxometalate species were formed through a condensation reaction in a porous crystalline solid. The catalytic activity of the polyoxometalate-containing ionic crystals for the oxidation reaction of sulfides was examined.

研究分野：錯体化学

キーワード：多孔質触媒 ポリオキシメタレート 超分子フレームワーク 多核錯体 X線結晶構造解析

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

医薬品や化学薬品の合成に用いられる精密化学合成に求められているのが、高効率かつ高選択性のある触媒開発である。触媒には均一系触媒と不均一系触媒の二種類が存在し、それぞれにメリットとデメリットが存在する。一般に均一系触媒は分子構造特有の高い選択性を示すが、安定性や生成物と触媒の分離といった面で困難が残る。一方で不均一系触媒としては、耐久性が高く生成物との分離が容易であるが、固体表面でのみ基質と作用するために、内部の触媒活性点となりうるサイトのほとんどが効率的に作用せず、分子構造に由来する選択性を示さないとされる。これらの問題に対するアプローチとして鍵となるのが多孔質触媒である。

多孔質触媒では内部にまで基質が浸透し、内在する触媒活性点への接近が可能となるため、触媒能の飛躍的な向上が可能である。そこで、触媒分子を多孔性材料に担持させることで、分子構造や反応空間に応じた様々な選択性を付与することが可能になり、均一系と不均一系の二面性を持った触媒として作用できると期待される。これまで多孔質材料や有機高分子に触媒分子を担持する研究はされていたが、一般にそれらへの触媒分子の担持は物理吸着によるものが多く、不均一触媒としては比較的不安定であった。本研究では錯体分子技術を駆使したナノ構造体を構築し、その細孔表面に化学吸着による分子性触媒を担持する方法を検討した。

2. 研究の目的

本研究では、分子設計による多孔質フレームワークを構築し、その内部に分子性触媒であるポリオキソメタレートを経由して化学吸着によって担持させた多孔性触媒の開発を目的とした。分子性の多孔質フレームワークと言えば、現在は有機配位子と金属イオンからなる金属有機構造体 (Metal Organic Frameworks : MOFs) が主流であるが、目的とする構造体の構築には有機合成による配位子設計が必要不可欠であり、高度な合成技術が必要かつ低い収率である点が課題となっている。

申請者らのグループは合成が容易な錯体配位子法によって数多くの多核錯体の合成を報告しており、その中で、得られた多核錯体が構成要素となった超分子フレームワークはフェニル基間の CH- π 相互作用を介して構築しており、巨大な二種類のケージ型細孔を有する構造 (Cubic $F4_132$, $a = 173.3$ (19) Å, $V = 2,195,996$ Å³) であることがわかっている。本研究では、高効率かつ選択性の高い多孔性触媒の開発を目的として、この多核錯体分子をベースとしたナノサイズの多孔質フレームワークの内部に分子性触媒であるポリオキソメタレートを担持させた多孔性触媒の開発を目的とした。

分子性触媒の中でポリオキソメタレートは触媒としての機能が広く研究されており、金属置換や有機配位子による修飾によって、特異な触媒活性や選択性を示すことが知られている。固体表面にポリオキソメタレートを担持させる研究例はいくつか報告されているが、いずれもバルク表面に物理吸着で付着した程度で、細孔内部の表面に担持した例は知られていない。本研究ではポリオキソメタレートの担持の手法として、その構成要素となる単核金属オキソ酸 MO_4^{2-} から直接固体内でポリオキソメタレートを合成するという方法を提案・実施した。得られた固体はスルフィドの酸化反応を中心に触媒反応を調べた。

3. 研究の方法

先行研究で三脚型のトリホスフィンと D-ペニシラミンを直線二配位性の金(I)で架橋した金(I)三核錯体配位子と2価の金属イオン (M^{2+}) との反応により、 Au_6M_3 型の9核錯体を得られていた。本研究では第一段階として、この金(I)三核錯体配位子と銀(I)金属イオンと Cu(II) との反応を行い、得られる $Au_6Ag_3Cu_3$ 十二核錯体を構成要素とする多孔質フレームワークイオン性結晶の合成法の確立を行った。このイオン性結晶の構造は高輝度な X 線である放射光を利用した単結晶 X 線構造解析によって決定した。

合成法の確立の後、得られたイオン性結晶は溶解度が高く不安定な構造であったために、各種塩水溶液に浸漬することでイオン交換により構造の安定化を図った。これらのイオン交換については IR スペクトルによって交換が進行したか否かを決定した。

続いて、ポリオキソメタレート形成の原料となる金属オキソ酸をイオン交換法によりフレームワーク内部へと取り込み、IR スペクトルおよび蛍光 X 線分析によってそれらの包接を確認した。同時に PXRD によってフレームワークが維持されているかを確認した。

陰イオン交換によりフレームワークを維持したまま金属オキソ酸の包接に成功した後、結晶内部でこれらを原料とした縮合反応を進行させるために酸を添加し、内部の生成物の構造変化を明らかにするために IR スペクトルにより確認し、内部のポリオキソメタレート種の決定を行った。

結晶内部でポリオキソメタレートが生成したことを確認した後、それらを使ってスルフィドの酸化反応に対する触媒活性を ¹H-NMR によって調べた。

また、触媒反応とは別に得られたメソポーラスイオン性結晶の色素吸着に対する挙動も吸収スペクトルを測定することで明らかにした。

4. 研究成果

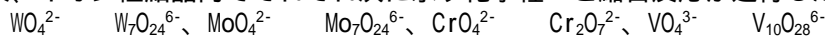
詳細な結晶化条件の検討の結果、反応溶液を低温で濃縮後に室温で素早く結晶化させることで、速度論的に安定なトリフルオロ酢酸イオンを対イオンとするイオン性結晶を高収率で得ることに成功した。

放射光を利用した単結晶 X 線構造解析の結果、 $Au_6Ag_3Cu_3$ 十二核錯体が形成されており、その分子配列は代表的な金属有機構造体(MOF)の一種である MIL-101 と類似のトポロジを有し、二種類の巨大なメソポーラス空間を有することを明らかにした。このイオン性結晶は配位結合で連結された MIL-101 とは異なり、フェニル基間の CH... 相互作用といった弱い分子間相互作用で支えられたカチオン性の超分子フレームワークであった。そのため、このメソポーラスイオン性結晶は水への溶解度が高く、非常に不安定であったが、対イオンをヘキサフルオロリン酸と交換し水への溶解性を下げることで、安定化に成功した。これにより、このメソポーラスイオン性結晶の結晶内部を反応空間として利用することが可能となった。

安定化に成功したメソポーラスフレームワークのイオン性結晶を用いて小分子の吸着及び包接を行った。まず種々の色素分子について吸着特性を調べたところ、メチレンブルーやレゾルフィンといったアニオン性の色素を素早く取り込むのに対し、中性のベーシックレッド 5 やカチオン性のメチレンブルーは取り込まないことがわかり、フレームワークがカチオン性の多核錯体で構成されているという特性を反映していた。この時アニオン性色素を取り込む速度は、報告されている中で最大の結晶格子をもつ NU-1301 が色素を取り込む速度を上回っていた。カチオン性とアニオン性の色素を混合した溶液から、アニオン性の色素のみを取り込むという選択制も見出している。また、取り込んだ色素はヘキサフルオロリン酸アニオンの溶液に浸漬することで可逆的に放出可能であることがわかり、生態系に有害な色素の回収への利用が期待される。

その他、アニオン性の各種有機分子や金属クラスター、及びポリオキシメタレーートの原料となる金属オキソ酸(タングステン酸(WO_4^{2-})、モリブデン酸(MoO_4^{2-})、クロム酸(CrO_4^{2-})、バナジウム酸(VO_4^{3-}))の包接が可能であることが分かった。また、アニオン性でなくとも、各種シクロデキストリンの包接が可能であることも確認している。

陰イオン交換により金属オキソ酸を包接したイオン性結晶を浸漬した各種金属オキソ酸塩水溶液の pH を HCl で 5~2 程度に調整したところ、結晶の色に変化が生じた。IR スペクトルの結果、イオン性結晶内でそれぞれ次に示す化学種へと縮合反応が進行したことが明らかとなった。



この時 PXRD 測定から溶液内での結晶性は維持されており、メソポーラスフレームワークは維持されていることを確認している。これらはいずれも溶液中の縮合反応と基本的に同等の傾向を示しており、期待した固相内での特異的な反応性は見られなかった。

以上のように、メソポーラスイオン性結晶内でポリオキシメタレート形成に成功し、多孔質フレームワーク内にポリオキシメタレーートの担持に成功した。

このポリオキシメタレーートを担持した固体を用いて各種触媒反応の検討を行った。各種スルフィド(ジメチルスルフィド、ジフェニルスルフィド)過酸化水素を酸化剤とし、各種固体を不均一系触媒として加えたアセトニトリル溶液の 1H -NMR によるスルフィドの酸化反応について検討を行ったところ、いずれの固体もわずかながら触媒活性を示すことが明らかとなった。しかしながら、反応の最中に固体が崩れていく様子と、一部の溶液に呈色が見られたことから元のフレームワークを維持していないことが分かった。溶媒を水にして同様の実験を行うことで、固体触媒の溶解と溶出は避けることはできたが、顕著な触媒回転数や安定性を示すような結果には至らなかった。これらはカチオン性多核錯体間の弱い分子間相互作用(CH...)によって支えられたフレームワークが反応に対して安定に構造を維持できなかったためであると考えられる。

以上の結果を踏まえて、本研究で得られた多孔質触媒は、液相での触媒反応よりも気相での触媒反応に適している可能性が示唆された。これらの提案は研究期間内での実施には至らなかったが、今後の課題として引き続き検討を行う。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Takeda Hiroto, Kojima Tatsuhiro, Yoshinari Nobuto, Konno Takumi	4. 巻 12
2. 論文標題 A mesoporous ionic solid with 272 AuI6AgI3CuII3 complex cations in a super huge crystal lattice	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 11045 ~ 11055
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1SC02497C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Kojima Tatsuhiro, Takeda Hiroto, Kuwamura Naoto, Konno Takumi	4. 巻 27
2. 論文標題 A Pseudorotaxane System Containing Cyclodextrin Formed via Chiral Recognition with an AuI6AgI3CuII3 Molecular Cap	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 15981 ~ 15985
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202102769	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 -
1. 著者名 Wahyudianto Benny, Imanishi Kento, Kojima Tatsuhiro, Yoshinari Nobuto, Konno Takumi	4. 巻 57
2. 論文標題 Intermediate snapshots of a 116-nuclear metallosupramolecular cage-of-cage in a homogeneous single-crystal-to-single-crystal transformation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 6090 ~ 6093
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC02219A	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 -
1. 著者名 Surinwong Sireenart, Kuwamura Naoto, Kojima Tatsuhiro, Yoshinari Nobuto, Rujiwatra Apinpus, Konno Takumi	4. 巻 60
2. 論文標題 Highly Porous Ionic Solids Consisting of AuI3CoII2 Complex Anions and Aqua Metal Cations	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 12555 ~ 12564
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c01877	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 該当する

1. 著者名 Uno Masashi, Kojima Tatsuhiro, Kuwamura Naoto, Yoshinari Nobuto, Konno Takumi	4. 巻 27
2. 論文標題 Racemic Tartrate/Malate Anions Combine with Racemic Complex Cations to Form Optically Active Ionic Crystals	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 8358 ~ 8364
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202100576	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 -

1. 著者名 Itai Takuma, Kuwamura Naoto, Kojima Tatsuhiro, Yoshinari Nobuto, Rujiwatra Apinpus, Konno Takumi	4. 巻 94
2. 論文標題 Photoluminescent Ionic Solids of S-Bridged Gold(I)-Gallium(III) and Gold(I)-Indium(III) Hexanuclear Complexes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 2076 ~ 2078
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20210180	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 該当する

1. 著者名 Somsri Supattra, Kuwamura Naoto, Kojima Tatsuhiro, Yoshinari Nobuto, Rujiwatra Apinpus, Konno Takumi	4. 巻 24
2. 論文標題 Inclusion of cyclodextrins in a metallocsupramolecular framework via structural transformations	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 33 ~ 37
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CE01416A	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 該当する

〔学会発表〕 計14件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Tatsuhiro Kojima, Hiroto Takeda, Naoto Kuwamura, Takumi Konno
2. 発表標題 A Pseudorotaxane Structure with β -Cyclodextrin Controlled by Chiral Recognition of an AuI6AgI3CuI13 Molecular Cap
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Tatsuhiko Kojima, Hiroto Takeda, Hiroyoshi Ohtsu, Naoto Kuwamura, Nobuto Yoshinari, Takumi Konno
2. 発表標題 Solid-state Coordination-Driven Molecular Rearrangement of Au ₁₆ Ag ₁₃ Cu ₁₁ 3 Complexes induced by Anion Exchange
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 D-ペニシラミンとジホスフィンをもつ金(I)銀(I)銅(II) ダンベル型錯体の合成
2. 発表標題 馬場 大知, 小島 達弘, 竹田 啓人, 吉成 信人, 今野 巧
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Zi Lang Goo, Keisuke Nomura, Nobuto Yoshinari, Tatsuhiko Kojima, Takumi Konno
2. 発表標題 Effect of Bulkiness of Metalloligands and Sulfide Sources on the Formation of Silver Sulfide Clusters Covered by S-donating Metalloligands
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中西 将司, 吉成 信人, 栗村 直人, 小島 達弘, 今野 巧
2. 発表標題 3-アミノプロパンチオールをもつ硫黄架橋 Rh ₁₁ 2Au ₁₃ 五核錯体と Rh ₁₁ 2Ag ₁₃ 五核錯体の金属 スクランプリング反応
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小島 達弘, 竹田 啓人, 桑村 直人, 今野 巧
2. 発表標題 AuI6AgI3CuII3十二核錯体を用いた β -シクロデキストリンとの擬ロタキサン構造における特異な分子認識
3. 学会等名 令和4年(2022年)度日本結晶学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Tatsuhiko Kojima, Hiroto Takeda, Takumi Konno
2. 発表標題 Construction of An Extremely Huge Crystal Lattice Containing 272 AuI6AgI3CuII3 Complex-cations in a Mesoporous Ionic Crystal
3. 学会等名 The 4th International Symposium of Ionic Coordination Chemistry (ISICC-4)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Tatsuhiko KOJIMA, Benny WAHYUDIANTO, Takumi KONNO
2. 発表標題 A Crystal Flask Composed of Huge Cage-of-Cage Metallosupramolecules for the Formation of Polyoxomolybdate
3. 学会等名 25th Congress of the International Union of Crystallography (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tatsuhiko KOJIMA, Hiroto Takeda, Takumi KONNO
2. 発表標題 An Extremely Huge Crystal Lattice with 272 AuI6AgI3CuII3 Complex-cations in a Mesoporous Ionic Solid
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小島達弘、竹田啓人、吉成信人、今野巧
2. 発表標題 金(I)銀(I)銅(II)12核錯体からなるメソポーラス イオン性結晶の構築 (1.合成と構造)
3. 学会等名 日本結晶学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小島達弘、竹田啓人、吉成信人、今野巧
2. 発表標題 金(I)銀(I)銅(II)12核錯体からなるメソポーラスイオン性結晶の構築 (2.アニオン交換反応とラセミ結晶化学動)
3. 学会等名 日本結晶学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小島達弘、竹田啓人、吉成信人、今野巧
2. 発表標題 金(I)銀(I)銅(II)12核錯体からなるメソポーラスイオン性結晶の構築 (2.アニオン交換反応とラセミ結晶化学動)
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tatsuhiko KOJIMA, Benny WAHYUDIANTO, Takumi KONNO
2. 発表標題 Condensations of Molybdate in a Single Crystal of AuICuII Metallosupramolecular Cage-of-Cage
3. 学会等名 錯体化学会第70討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Anna Carissa SAN ESTEBAN, Naoto KUWAMUTA, Tatsuhiro KOJIMA, Takumi KONNO
2. 発表標題 Controlled Formation of Pt ₁₁₂ Pd ₁₁₂ Mn ₁₁₂ Heterotrimetallic Coordination Polymers with Different Dimensionalities and Electrocatalytic Activities
3. 学会等名 錯体化学会第70討論会
4. 発表年 2020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