

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H02058

研究課題名(和文)機能性材料としての応用を指向した新規Preyssler型タングステートの合成

研究課題名(英文)Preparation of new Preyssler-type tungstates and application as functional materials

研究代表者

定金 正洋 (Sadakane, Masahiro)

広島大学・先進理工系科学研究科(工)・教授

研究者番号：10342792

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：Preyssler型と呼ばれるリン(P)とタングステン(W)の酸化物分子([P5W300110M(n+)](15-n)-, Mは内包金属)の、骨格元素および内包金属の種類を変えた新規化合物の合成と、触媒活性、伝導性およびウイルス染色能力を持つ新しいPreyssler化合物を合成することを目的に研究を行い、以下の研究成果を上げました。1)分子内外のイオンを移動させる固体加熱法を見出し、新規化合物の合成に成功。2)簡便に高収率で目的化合物が得られる新規方法の開発。3)得られた化合物が酸触媒、プロトン伝導材料、メモリ材料として応用可能。4)リンタングステン酸を担持できる新しい高分子を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

リンとタングステンという元素を含む新しい酸化物分子の合成方法を見出しました。得られた新しい化合物は様々な分析手法で確認しました。また、得られた新しい化合物が、触媒材料、プロトン伝導材料およびメモリ材料として優れた性質を示すことも見出しました。これらの成果は、これまでに知られていなかった新しい材料を発見するのみならず、社会の役に立つ材料の開発に役立ちます。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this research is to find new Preyssler-type phosphotungstates ([P5W300110M8n+])(15-n)-, M:encapsulated cations) by changing encapsulated cations and framework metals, and their applications as catalysis materials, conductive materials, and negative staining reagents.

I obtained following results. 1) I found a new solid state heating method to move encapsulated cations and outer counter cations, and found several new compounds. 2) I found new simple and high yield synthesis method of the Preyssler-type compounds. 3) I found that the new compounds are applicable to catalysis materials, proton-conducting materials, and memory materials. 4) I found new polymer materials which can support phosphotungstic acids.

研究分野：無機化学、材料化学

キーワード：ポリオキソメタレート Preyssler リンタングステート

1. 研究開始当初の背景

タングステン(W)は水中でポリオキソタングステートと呼ばれるアニオン性の酸化物分子を形成します。様々な構造が知られていますが、最も重要な化合物は、1つのリン(P)酸素(O)4面体(PO<sub>4</sub>)の周りを12個のWO<sub>6</sub>8面体を取り囲んだKeggin型リンタングステート(Phosphotungstate: PTA) ([PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup>) (図1、左)です。

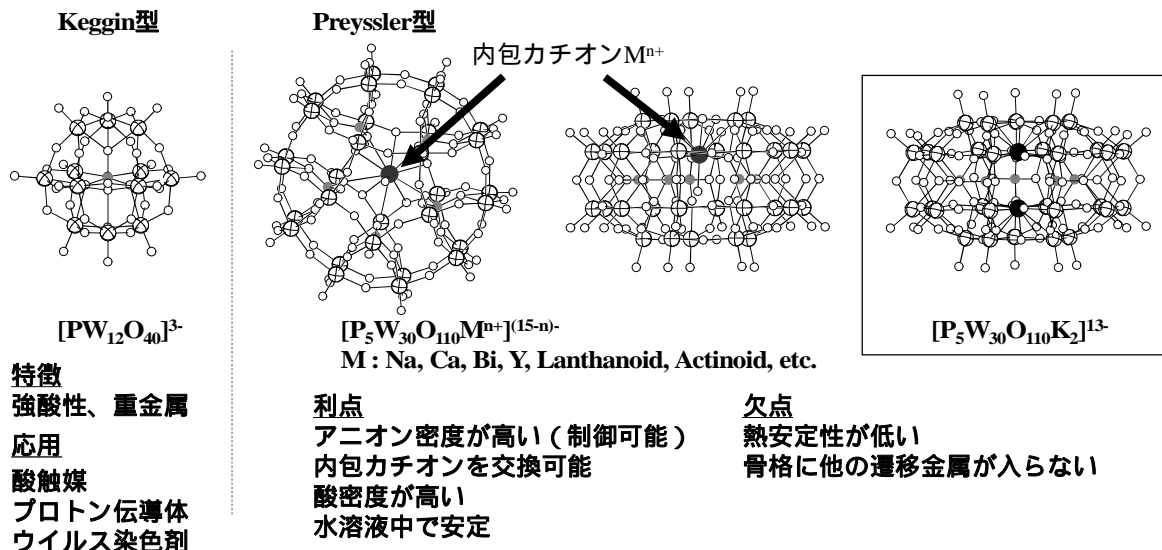


図1. Keggin型およびPreyssler型PTAの構造と組成式。白丸：酸素、灰色丸：リン、十字線の入った白丸：タングステン、黒丸：内包されたカチオン。およびKeggin型PTAの特徴・応用例とPreyssler型PTAの利点と欠点

このKeggin型PTAの対カチオンをプロトンにしたKeggin型リンタングステン酸(H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)は高い酸性質を示し、酸触媒として工業的に用いられています。また、プロトンの1部を他のカチオン(A<sup>+</sup>)に変えて水不溶性にした化合物(H<sub>3-x</sub>A<sub>x</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)は固体不均一系酸触媒またはプロトン伝導体として応用されています。更に、この化合物中のWの1部を他の遷移金属やランタノイド金属に置き換えた化合物の合成と触媒、磁性材料および電極材料への応用研究が世界中で活発に報告されています。また、Wが持つ高い電子散乱能を生かしてウイルスを電子顕微鏡で観察する際の染色剤として市販されているなど、様々な分野で応用されている無機材料です。

他のPTAとして、5つのPO<sub>4</sub>4面体の周りを30個のWO<sub>6</sub>8面体を取り囲んだドーナツ型分子であるPreyssler型PTA化合物([P<sub>5</sub>W<sub>30</sub>O<sub>110</sub>M<sup>n+</sup>]<sup>(15-n)-</sup>)が知られています。Preyssler型PTAをKeggin型PTAと比較すると以下に示す利点があります(図1)。

**利点** カチオンを内包可能: Preyssler形PTA分子中に空洞があり、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Bi<sup>3+</sup>、ランタノイド金属、アクチノイド金属などイオン半径が100pm程度以上のカチオン(M<sup>n+</sup>)1つを取り込みます。

**利点** 負電荷密度が高い: Keggin型PTAの負電荷が-3で1つのWあたりで-1/4であるのに対して、Preyssler型PTAは1つのWあたり-1/2から-1/3と大きく、対カチオンをプロトンとして酸触媒やプロトン伝導体として使う場合、より少ないW量で同量の酸点を持ちます。

研究代表者はこれらの優位点を生かしたPreyssler型PTAの合成および応用研究を行ってきました。しかし以下の2つの欠点があり触媒材料、導電材料および染色剤としての応用に限界がありました。

**欠点** 熱安定性が低い: Keggin型PTAは450度程度の加熱でもその分子構造は壊れませんが、一般的Preyssler型PTAは300度以上で分解が起きます。

**欠点** 分子骨格中への他の遷移金属を取り込むことが不可能: Keggin型PTAは分子構造骨格中のWの一部を他の遷移金属に置換し、導入した遷移金属の酸化還元特性や磁性特性を生かした触媒設計や磁性材料への応用が可能ですが、Preyssler型PTAでは出来ません。

研究代表者は、これらの弱点を克服するきっかけをつかんでいました。BiやCaを1つ内包したPreyssler型PTA([P<sub>5</sub>W<sub>30</sub>O<sub>110</sub>Bi]<sup>12-</sup>や[P<sub>5</sub>W<sub>30</sub>O<sub>110</sub>Ca]<sup>13-</sup>)を酢酸カリウム緩衝液中で加熱するとカリウム(K)が2つ内包された新しいPreyssler型PTA([P<sub>5</sub>W<sub>30</sub>O<sub>110</sub>K<sub>2</sub>]<sup>13-</sup>) (図1、右)が合成できました(*Inorg. Chem.* 2016, 55, 11583.)。この化合物は450度の加熱にも安定で(図2、左)工業的に用いられているKeggin型PTAと同程度です。また、超高分解能電子顕微鏡内の、真空下で電子線が当たる過酷な条件でも安定(図2、右)であり、触媒、導電材料や染色剤に必要な熱安定性を備えたPreyssler型PTAが合成できるようになりました。

更に、Bi や Ca を 1 つ内包した Preyssler 型 PTA ( $[P_5W_{30}O_{110}Bi]^{12-}$  や  $[P_5W_{30}O_{110}Ca]^{13-}$ ) に K が入る際、一度骨格中の W が外れて元に戻るという結果も得られ、このことから Preyssler 分子骨格中に他の遷移金属を導入できる可能性が出てきました。遷移金属導入による新しい触媒活性の可能性が広がりそうであるという手ごたえを得ていました。

## 2. 研究の目的

研究代表者が独自に合成し構造解析した熱や電子線にも安定な Preyssler 型 PTA や、独自に開発した Preyssler 型 PTA の分子内空洞および骨格中に遷移金属を導入する手法を用いて Preyssler 型 PTA を用いて実用的にも使える酸触媒、酸化還元触媒、プロトン伝導材料およびウイルス染色剤を開発することが目的でした。

## 3. 研究の方法

(1) 加熱により Preyssler 分子の外と中をカチオンが移動できるかを確認する手法として、様々なカチオンを含んだ Preyssler 化合物の水中および固体中での加熱実験を行います。加熱により新規化合物が得られた場合は、単離方法の検討とともに、分子構造の詳細な解析を試みます。

(2) 新しい Preyssler 型化合物が得られた場合は、そのプロトン伝導性、酸触媒活性、酸化還元触媒活性、ウイルス染色能力の検討を行います。

(3) 得られた様々な Preyssler 型 PTA を様々な担体に固定化する手法の開発と固定化した材料を用いての触媒反応を試みます。

(4) Preyssler 型 PTA の対カチオンを他のカチオンに変換する手法の検討と得られた化合物の触媒特性を検討します。

## 4. 研究成果

Preyssler 型 PTA の加熱による新規固体加熱合成手法を見出し、この手法を用いて新しい化合物の合成に成功するとともに応用可能であることを見出しました。

(1) 加熱により分子内のナトリウムカチオンの位置を動かすことが出来ることを見出し、この手法を用いてこれまでにない新しい化合物として分子の中心にナトリウムカチオンが 1 つ入った新しい化合物の合成および構造解析(単結晶構造解析、高分解能質量分析、赤外分光、元素分析、 $^{31}P$  NMR および  $^{183}W$  NMR) に成功しました。また、ナトリウムカチオンが分子内で移動し、メモリ材料として使える可能性を示すことに成功しました。

(2) 加熱により対カチオンのカリウムカチオンが分子内に移動する現象を見出しました。

(3) ユーロピウムカチオンが内包した化合物を固体加熱することでユーロピウムが分子外に出て、対カチオンとして存在していたカリウムカチオンが中に入った新しい化合物の合成および構造解析(単結晶構造解析、高分解能質量分析、赤外分光、元素分析、 $^{31}P$  NMR および  $^{183}W$  NMR) に成功しました。また、この化合物が高いプロトン伝導性を示すことを見出しました。更に、この化合物をポリアニリンという高分子と複合化することで耐熱性を向上できること、プロトン伝導性が更に向上することも見出しました。

(4) 固体加熱法によりカリウムを分子内に 1 つ、または 2 つ含有する Preyssler 型化合物を簡単に合成する方法を見出しました。

(5) さらに、これまでに報告のない Ce が分子内に入った化合物の詳細な構造解析(単結晶構造解析、高分解能質量分析)に成功しました。

これに加えて、骨格中に他の遷移金属を導入できることを見出しました。

(6) 骨格の W の 1 部を Mo に置換した化合物の合成および構造解析(単結晶構造解析、高分解能質量分析、赤外分光、元素分析、 $^{31}P$  NMR) に成功しました。

また、PTA を担持した酸触媒材料として以下の 2 つを見出しました。

(7) Preyssler 型 PTA を様々なメソポーラス材料へ担持した材料の合成と構造解析に成功しました。また、この材料がエタノールからエチレン合成への酸触媒として活性を示すことを見出しました。

(8) PTA を担持でき、水中でも PTA を話すことのない高分子ゲルの合成に成功しました。また、このゲルが酢酸エチルの加水分解反応に触媒活性を示すことを見出しました。

(9) これらの研究を行う際に新しいポリオキソタングステート化合物(Bi または希土類を含む) 2 つの合成と構造解析に成功しました。

これらの成果は、査読付き論文(10報)および特許(1報)として公開しました。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 5件 / うちオープンアクセス 2件）

|  |                             |
|--|-----------------------------|
| 1. 著者名<br>Zhu JunJie, Gotoh Takehiko, Nakai Satoshi, Tsunoji Nao, Sadakane Masahiro  | 4. 巻<br>-                   |
| 2. 論文標題<br>Poly(triethylene glycol methyl ether methacrylate) hydrogel as a carrier of phosphotungstic acid for acid catalytic reaction in water   | 5. 発行年<br>2021年             |
| 3. 雑誌名<br>Materials Advances   | 6. 最初と最後の頁<br>3556 ~ 3559   |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1039/D1MA00278C   | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>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<br>-                   |
| 1. 著者名<br>Shitamatsu Kota, Kojima Tatsuhiko, Waddell Paul G., Sugiarto, Ooyama Haruka Egawa, Errington R. John, Sadakane Masahiro  | 4. 巻<br>647                 |
| 2. 論文標題<br>Structural Characterization of Cerium encapsulated Preyssler type Phosphotungstate: Additional Evidence of Ce(III) in the Cavity  | 5. 発行年<br>2021年             |
| 3. 雑誌名<br>Zeitschrift fuer anorganische und allgemeine Chemie  | 6. 最初と最後の頁<br>1239 ~ 1244   |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1002/zaac.202100075   | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>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<br>該当する                |
| 1. 著者名<br>Iwano Tsukasa, Shitamatsu Kota, Ogiwara Naoki, Okuno Masanari, Kikukawa Yuji, Ikemoto Satoru, Shirai Sora, Muratsugu Satoshi, Waddell Paul G., Errington R. John, Sadakane Masahiro, Uchida Sayaka | 4. 巻<br>13                  |
| 2. 論文標題<br>Ultrahigh Proton Conduction via Extended Hydrogen-Bonding Network in a Preyssler-Type Polyoxometalate-Based Framework Functionalized with a Lanthanide Ion  | 5. 発行年<br>2021年             |
| 3. 雑誌名<br>ACS Applied Materials & Interfaces   | 6. 最初と最後の頁<br>19138 ~ 19147 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acsmi.1c01752  | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>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<br>該当する                |
| 1. 著者名<br>Hayashi Akio, Wihadi Muh. Nur Khoiru, Ota Hiromi, Lopez Xavier, Ichihashi Katsuya, Nishihara Sadafumi, Inoue Katsuya, Tsunoji Nao, Sano Tsuneji, Sadakane Masahiro                                 | 4. 巻<br>3                   |
| 2. 論文標題<br>Preparation of Preyssler-type Phosphotungstate with One Central Potassium Cation and Potassium Cation Migration into the Preyssler Molecule to form Di-Potassium-Encapsulated Derivative          | 5. 発行年<br>2018年             |
| 3. 雑誌名<br>ACS Omega  | 6. 最初と最後の頁<br>2363 ~ 2373   |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acsomega.8b00163   | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>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<br>該当する                |

|   |                           |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名<br>Wihadi Muh. Nur Khoiru, Sadakane Masahiro   | 4. 巻<br>646               |
| 2. 論文標題<br>Solid State Ion Migration in the Preyssler Type Phosphotungstate for the Preparation of the Dipotassium Cation Encapsulated Derivative | 5. 発行年<br>2020年           |
| 3. 雑誌名<br>Zeitschrift fuer anorganische und allgemeine Chemie   | 6. 最初と最後の頁<br>1297 ~ 1302 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1002/zaac.202000217  | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>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<br>-                 |

|  |                             |
|--|-----------------------------|
| 1. 著者名<br>Iwano Tsukasa, Shitamatsu Kota, Ogiwara Naoki, Okuno Masanari, Kikukawa Yuji, Ikemoto Satoru, Shirai Sora, Muratsugu Satoshi, Waddell Paul G., Errington R. John, Sadakane Masahiro, Uchida Sayaka | 4. 巻<br>13                  |
| 2. 論文標題<br>Ultrahigh Proton Conduction via Extended Hydrogen-Bonding Network in a Preyssler-Type Polyoxometalate-Based Framework Functionalized with a Lanthanide Ion  | 5. 発行年<br>2021年             |
| 3. 雑誌名<br>ACS Applied Materials & Interfaces   | 6. 最初と最後の頁<br>19138 ~ 19147 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acscami.1c01752  | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>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<br>-                   |

|  |                         |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名<br>Mahuya Bandyopadhyay, Divya Jadav, Nao Tsunoji, Tsuneji Sano, Masahiro Sadakane  | 4. 巻<br>128             |
| 2. 論文標題<br>Immobilization of Preyssler type heteropoly acids on siliceous mesoporous supports and their catalytic activities in the dehydration of ethanol | 5. 発行年<br>2019年         |
| 3. 雑誌名<br>Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis  | 6. 最初と最後の頁<br>139 ~ 147 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1007/s11144-019-01646-1   | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>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<br>該当する            |

|   |                             |
|---|-----------------------------|
| 1. 著者名<br>Khan Imran, Kaushik Reetam, Tiwari Ranjay K., Mbomekalle Israel, Oliveira Pedro de, Matono Takashi, Ooyama Haruka Egawa, Sadakane Masahiro, Hussain Firasat   | 4. 巻<br>4                   |
| 2. 論文標題<br>Self Assembled Tetrameric Lanthanide Containing Germanotungstates [(Ln <sub>2</sub> GeW <sub>10</sub> O <sub>38</sub> ) <sub>4</sub> (W <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )(OH) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>26</sub> -: Syntheses, Crystal Structure, Photoluminescence and Electrochemical Properties | 5. 発行年<br>2019年             |
| 3. 雑誌名<br>ChemistrySelect   | 6. 最初と最後の頁<br>12668 ~ 12675 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1002/slct.201903379  | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>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<br>該当する                |

|  |                         |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名<br>Wihadi Muh. Nur Khoiru, Hayashi Akio, Ozeki Tomoji, Ichihashi Katsuya, Ota Hiromi, Fujibayashi Masaru, Nishihara Sadafumi, Inoue Katsuya, Tsunoji Nao, Sano Tsuneji, Sadakane Masahiro | 4. 巻<br>93              |
| 2. 論文標題<br>Synthesis of Preyssler-Type Phosphotungstate with Sodium Cation in the Central Cavity through Migration of the Ion  | 5. 発行年<br>2020年         |
| 3. 雑誌名<br>Bulletin of the Chemical Society of Japan  | 6. 最初と最後の頁<br>461 ~ 466 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1246/bcsj.20190326  | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>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<br>-               |

|  |                       |
|--|-----------------------|
| 1. 著者名<br>Muh. Nur Khoiru Wihadi, Akio Hayashi, Katsuya Ichihashi, Hiromi Ota, Sadafumi Nishihara, Katsuya Inoue, Nao Tsunoji, Tsuneji Sano, Masahiro Sadakane   | 4. 巻<br>-             |
| 2. 論文標題<br>Self-Assembly of Mono-lacunary alpha-Keggin-type Phosphotungstate and Bismuth Cation: Preparation and Structural Characterisation of Sandwich Complex | 5. 発行年<br>2019年       |
| 3. 雑誌名<br>European Journal of Inorganic Chemistry  | 6. 最初と最後の頁<br>357-362 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1002/ejic.201800541   | 査読の有無<br>有            |
| オープンアクセス<br>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<br>-             |

〔学会発表〕 計3件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>下松恒太, Waddel Paul, Errington John, 津野地直, 佐野庸治, 定金正洋 |
| 2. 発表標題<br>ユーロビウムが骨格外に結合したPreyssler型リンタングステートの合成と構造解析          |
| 3. 学会等名<br>日本化学会春年会第100回春季年会                                   |
| 4. 発表年<br>2020年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>下松恒太, 定金正洋, 津野地直, 佐野庸治                       |
| 2. 発表標題<br>希土類金属を1つ内包したPreyssler型リンタングステートのカリウム塩の熱挙動の検討 |
| 3. 学会等名<br>錯体討論会第69回討論会                                 |
| 4. 発表年<br>2019年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Muh. Nur Khoiru Wihadi, Akio Hayashi, Katsuya Ichihashi, Hiromi Ota, Sadafumi Nishihara, Katsuya Inoue, Nao Tsunoji, Tsuneji Sano, Masahiro Sadakane |
| 2. 発表標題<br>Self-Assembly of Bismuth(3+) and Mono-Lacunary alpha-Keggin-type Phosphotungstate: Preparation and Structural Characterization of Sandwich complex   |
| 3. 学会等名<br>43rd International Conference on Coordination Chemistry (国際学会)   |
| 4. 発表年<br>2018年   |

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

|   |                           |               |
|---|---------------------------|---------------|
| 産業財産権の名称<br>分子性金属酸化物クラスター、電子デバイス、揮発性メモリ、揮発性メモリ又は不揮発性メモリ用単分子誘電体層、および記憶装置 | 発明者<br>西原禎文、藤林将、井上克也、定金正洋 | 権利者<br>同左     |
| 産業財産権の種類、番号<br>特許、特願2019-159643   | 出願年<br>2019年              | 国内・外国の別<br>国内 |

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

#### 6. 研究組織

|       | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)                   | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号)                | 備考 |
|-------|---|--------------------------------------|----|
| 研究協力者 | 内田 さやか<br>(Uchida Sayaka)<br>(10361510)     | 東京大学・大学院総合文化研究科・准教授<br><br>(12601)   |    |
| 研究協力者 | 西原 禎文<br>(Nishihara Sadafumi)<br>(00405341) | 広島大学・大学院先進理工系科学研究科・教授<br><br>(15401) |    |
| 研究協力者 | 尾関 智二<br>(Ozeki Tomoji)<br>(60214136)       | 日本大学・文理学部・教授<br><br>(32665)          |    |

#### 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                      |  |  |  |
|---------|------------------------------|--|--|--|
| 英国      | Newcastle University         |  |  |  |
| スペイン    | Universitat Rovira i Virgili |  |  |  |
| インド     | University of Dehli          |  |  |  |