

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月6日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22310058

研究課題名（和文）：有機-無機複合体を基盤とした分子・イオンの凝縮・変換システムの創製

研究課題名（英文）：Construction of Organic-Inorganic Complexes for Sorption and Reaction of Molecules and Ions

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）：エネルギーや物質の有効利用を可能にする機能性固体の開発は重要課題の一つである。本研究では、ナノサイズの金属酸化物クラスターを、金属錯体や単核金属陽イオンと複合化することにより、細孔の径・体積・次元性、ゲスト分子に対する親和性が制御された機能性空間を有するイオン結晶（複合体）が構築されることを見出した。さらに、結晶格子内へのゲスト分子の吸着過程・状態を *in-situ* 分光法、X線回折法や量子化学計算を用いて解析し、吸着分離・触媒材料としての機能開発を行った。

研究成果の概要（英文）：Synthesis of functional solids for the efficient use of energy and material is an important task. In this work, complexation of nano-sized metal-oxide clusters with macrocations and mononuclear metal cations was attempted. Ionic crystals (complexes) with controlled pore sizes, volumes, dimensionalities, and guest affinities were synthesized. Guest sorption properties were investigated with *in situ* spectroscopy, X-ray diffraction, quantum mechanics, and the compounds were applied as separation materials and catalysts.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2010年度 | 9,500,000 | 2,850,000 | 12,350,000 |
| 2011年度 | 3,500,000 | 1,050,000 | 4,550,000 |
| 2012年度 | 2,100,000 | 630,000 | 2,730,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 15,100,000 | 4,530,000 | 19,630,000 |

研究分野：ナノ構造科学

科研費の分科・細目：ナノ構造化学

キーワード：ナノ材料、複合材料・物性、自己組織化、触媒・化学プロセス

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 π - π 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。

2. 研究の目的

本研究では1で挙げた学術的背景や知見をもとに、連続的に分子やイオンの凝縮・変換を行うエネルギー操作システムの創製を目指し、金属の核数と距離が精密に規定されたポリオキシメタレート(=無機ユニット)と対カチオン(=有機ユニット)との複合化による機能性固体の構築を、サブナノ~マイクロレベルで行った。ポリオキシメタレートは特有な酸塩基、多電子酸化還元、磁性や電子物性を有し、分子の形状や構成元素によりこれらの物性が精密制御される。ポリオキシメタレートの機能性と対カチオンの構造設計性(親水性/疎水性、構造柔軟/堅固、動的自由度の導入)の協奏による、新奇な機能の開発に重点をおいた。

3. 研究の方法

本研究は、原料合成、複合体合成、キャラクタリゼーション(IR、元素分析、NMRなど)、X線回折を用いた構造決定、吸着分離実験、触媒反応実験による機能の解析を行った。

4. 研究成果

(1) 不均一系触媒への応用

有機アンモニウムの複合化触媒を合成した。粉末X線構造解析及び分子力学計算により、シリコタングステートが正方晶格子を形成し、有機アンモニウムがシリコタングステートを囲むように存在していた。複合体は格子内に細孔を持たず、結晶水は室温真空排気により脱離しゲストフリー相が得られた。ゲストフリー相の粉末XRDパターンは結晶水の脱離前と同様であったことから、結晶水の脱離による構造変化は起こらない。複合体の窒素比表面積は小さく、結晶格子内に細孔が

見られないことと合致する。複合体は酢酸エチル溶媒中で過酸化水素を酸化剤とした1-ヘキセンのエポキシ化反応に活性を示した。反応中に複合体をろ過により除去すると反応が停止し、反応溶液中に複合体の溶解は見られずに不均一系触媒として働いた。次に、複合体の反応基質及び酸化剤の吸着特性について検討した結果、細孔を持たないにもかかわらず、酢酸エチル共存下で1-ヘキセン、過酸化水素を吸着することが明らかとなった。酢酸エチルの吸着に伴い、結晶格子は正方晶から立方晶へと変化し、格子体積が増加した。以上の結果より、1-ヘキセン及び過酸化水素は酢酸エチル共存下で吸着され、固体バルク全体で反応が進行するものと考えられる。複合体に吸着された酢酸エチル分子の運動性を、 ^{13}C -固体CPMASNMRスペクトルの接触時間に対するシグナル強度依存性を用いて検討した。その結果、接触時間の増加に伴い、構成する有機アンモニウムのブチル鎖のシグナルが速やかに減衰したのに対し、酢酸エチル分子のシグナルは増加し続け、酢酸エチル分子の運動性はブチル鎖と比べて非常に高いことがわかった。このことは、吸着された酢酸エチル分子がブチル鎖の間をくぐって固体バルク内を速やかに拡散していくことを示唆している。

(2) 不均一系触媒への応用と形状選択性

相均一系で過酸化水素の活性化能を有するシリコタングステートとアルキル鎖長が異なる有機アンモニウムとの複合化によりアルキル鎖長が1, 3, 4, 5である**C1**, **C3**, **C4**, **C5**を合成し、これらの構造、動的挙動、不均一系酸化触媒活性の相関について検討した。

1-ヘキセン及びプロピレンのエポキシ化反応を、**C1**-**C5**を触媒、過酸化水素水を酸化剤、溶媒を酢酸エチルとして行ったところ、活性はそれぞれ、**C1** (< 1%) << **C3** (19%) < **C4** (92%) \approx **C5** (94%)、**C1** (6%) << **C3** (38%) < **C4** (89%) \approx **C5** (81%)であり、アルキル鎖が長いほど活性が高かった。溶媒として用いた酢酸エチルの吸着等温線を測定したところ、吸着量は**C1** << **C3** < **C4** \approx **C5**の順で増加し、反応活性と相関があった。**C1****C5**の酢酸エチル吸着前後のXRDパターンより、**C1**と**C3**は構造変化が小さいものの、**C4**と**C5**はほぼ吸着した酢酸エチルの体積分だけ格子体積が増加したことがわかった。 ^{13}C -CPMAS-NMRよりアルキル鎖の運動性を検討したところ、運動性は**C1** < **C3** < **C4** < **C5**の順で増加した。以上の結果より、高い不均一系酸化反応活性の発現には、構造の柔軟性と高い運動性が重要であるとの結論に至った。

(3) 吸着分離材料への応用

ゼオライトや配位高分子をはじめとした結晶性多孔体は、分子の吸着場として活発に研

究がなされている。我々は、ポリオキソメタレートとカチオン性金属錯体（マクロカチオン）の複合化により多孔性イオン結晶を合成し、小分子に対する吸着・分離・触媒特性を報告してきた。本研究では、ポリオキソメタレート $[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ とハロゲンを導入したマクロカチオン $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{X})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ との複合化により多孔性イオン結晶 $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{X})_6(\text{H}_2\text{O})_3]_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}](\text{X} = \text{Cl} \text{ [Ia]}, \text{Br} \text{ [IIa]})$ を得た。複合体 **Ia**, **IIa** は一次元細孔を有しており、細孔壁には電気陰性度の高い酸素やハロゲンが露出していた。複合体 **Ia**, **IIa** を室温真空排気処理すると、ほぼ構造を保持したまま結晶水が脱離し、ゲストフリー相 **Ib**, **IIb** が得られた。複合体 **Ib** の吸着特性を検討した結果、エチレン/エタン、プロピレン/プロパンの吸着量の比はそれぞれ 6.1 と 3.6 と高い値を示した。複合体 **IIb** のエチレン/エタン吸着量の比は 2.8 であり、**Ib** より低いものの既存の吸着剤(1.0-1.6)と比べて高い値を示した。 ^{13}C -MASNMR、DFT 計算、モンテカルロ計算により、エチレンの π 電子と電気陰性度の高いマクロカチオンのハロゲンやポリオキソメタレートの酸素との間に強い静電的相互作用が働いていることが示唆された。

また、ポリオキソメタレート $[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ と芳香環を導入したマクロカチオン $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{mepy})_3]^+$ との複合化により $\text{K}_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{mepy})_3]_2[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ (**1-K⁺**)を得た。**1-K⁺**の結晶構造中では、近接したピリジン環の距離は約 3.5, 4.0 Å であり π - π 相互作用していた。**1-K⁺**はポリオキソメタレートとマクロカチオンにより形成された一次元細孔を *a* 軸方向に有しており、その細孔断面積は最小の部分で約 25 Å²であった。イオン交換可能なカリウムイオンは細孔内のポリオキソメタレート近傍に存在していた($\bar{\text{K}}\text{O}$: 約 3.0 Å)。1-K⁺を室温真空排気(298/303 K)することで溶媒分子を除去し、ゲストフリー体を得た。粉末 X 線回折パターンを Pawley 法により解析した結果、1-K⁺はゲストフリー体においても一次元細孔構造を保持していることが明らかとなった。1-K⁺の各種蒸気に対する吸着等温線(298 K)を測定した結果、1-K⁺は水やメタノールを吸着するが、エチレンやジクロロメタン、*n*-プロパノール等のよりサイズの大きな分子は吸着せず、細孔断面積に応じた形状選択的吸着特性を示した。

さらに、ポリオキソメタレート $[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ と芳香環を導入したマクロカチオン $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{etpy})_3]^+$ との複合化により $\text{K}_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{etpy})_3]_2[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ (**2-K⁺**)を得た。2-K⁺は *c* 軸方向に一次元細孔を有しており、その細孔径は約 3.5 Å であった。結晶格子内には、ゲスト分子がアクセス可能な空間が 2 種類存在しており、1 つは一

次元細孔、もう 1 つは 4 つの etpy に囲まれた空間であった。組成式当たり 2 つのカリウムイオンは、ポリオキソメタレート近傍と etpy に囲まれた空間に位置していた。etpy に囲まれた空間内でカリウムイオンと etpy は弱くカチオン- π 相互作用していた。隣接するカチオン性金属錯体の etpy 配位子同士の距離は 4.04 Å であり、 π - π 相互作用していた。結晶溶媒であるメタノールは一次元細孔内のカリウムイオン近傍に存在していた。2-K⁺を 373 K で真空排気することで、ゲストフリーとなった。ゲストフリー体は窒素や酸素、一酸化炭素を吸着しないものの、二酸化炭素やアセチレンを吸着した。また、二酸化炭素に対する高い親和性を示し、吸着等温線から算出された BET 比表面積は 75 m² g⁻¹であった。二酸化炭素の吸着等温線には二段のステップと大きなヒステリシスが観測され、吸着に伴う構造変化が示唆された。二酸化炭素/アセチレンの吸着量の比は 4.8 に達した。この値は既存の多孔体であるゼオライトや配位高分子にみられる選択性とは逆であり、これまでで最も高い値であった。

吸着メカニズムを解明するため、吸着熱の算出を行った。二酸化炭素の吸着熱プロットには、骨格構造の相変化に必要なエネルギーに起因すると考えられる大きな谷が 2 つ観測された。2 つのプラトーの終端における吸着量はそれぞれ 1, 2 mol mol⁻¹ に対応しており、その吸着熱は比較的大きく互いに類似していた。2-K⁺は組成式当たり 2 つのカリウムイオンを異なる位置に有しており、アルカリ金属イオンを含むゼオライトにおいて二酸化炭素の吸着熱は約 30-40 kJ mol⁻¹ と報告されている。従って、構造変化はカリウムイオンへの二酸化炭素の吸着により誘起されたと考えられる。一方、アセチレンの吸着熱プロットは谷が 1 つのみ観測され、吸着熱は二酸化炭素よりも小さかった。従って、二酸化炭素とカリウムイオンとの間の強い相互作用により二段階の構造変化が誘起され、高い二酸化炭素/アセチレンの吸着選択性が発現したと考えられる。次に、二酸化炭素の吸着に伴う構造変化を粉末 XRD 測定により直接観測した。一段目、二段目の構造変化後の相に対応する粉末 XRD パターンは 2-K⁺とは異なっていた。Pawley 法による解析の結果、二酸化炭素の吸着に伴い格子体積が増加していた。従って、結晶格子を二段階で拡張しながら二酸化炭素を吸着し、アセチレンよりも二酸化炭素の吸着に対して高い構造柔軟性を示すことが明らかとなった。

(4) イオン交換体への応用

先に述べた 1-K⁺に含まれる K⁺は、1-K⁺を 1 M NaNO₃, RbNO₃, CsNO₃ 水溶液中、室温で一日攪拌することにより、ほぼ定量的に Na⁺, Rb⁺, Cs⁺交換された。複合体の構造がイオン

交換前後で変化しないことを粉末 XRD 測定により確認した。イオン交換後の複合体 $1-A^+$ ($A = Na, K, Rb, Cs$) の水吸着等温線において、一定圧における水吸着量は、 $1-Cs^+ < 1-Rb^+ < 1-K^+ < 1-Na^+$ の順に増加した。同様の順序は、アルカリ金属イオン交換 FAU ゼオライトの水吸着等温線においても観察され、ホスト(ゼオライト)–ゲスト(水分子)の間に働くイオン–双極子相互作用が、アルカリ金属イオンのイオン電位 z/r (z 価数, r イオン半径) の増加に伴い増加するため、と説明されている。複合体 $1-A^+$ の水吸着等温線は二段であり、一段目の吸着量は約 2 mol mol^{-1} であった。複合体 $1-A^+$ に吸着された水分子のサイトを分子力学計算により求めた結果、最初の 2 mol mol^{-1} の水分子はアルカリ金属イオン近傍に位置し、次の 1 mol mol^{-1} の水分子は構造内に残存するスペースに位置し、吸着量 2 mol mol^{-1} を境として吸着サイトが変化することが示唆された。複合体 $1-A^+$ の水吸着プロファイルは、Fick の拡散方程式により再現され、水の拡散係数は $1-Na^+ < 1-K^+ < 1-Rb^+ < 1-Cs^+$ の順に増加した。以上の結果と *in situ* IR 測定により、 $1-A^+$ に取り込まれた水分子は、まずアルカリ金属イオンに吸着し、さらにアルカリ金属イオンの周囲に凝集することにより一次元細孔内への拡散が妨げられる、ことが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 11 件)

- (1) “Highly Selective Sorption and Separation of CO_2 from a Gas Mixture of CO_2 and CH_4 at Room Temperature by a Zeolitic Organic-Inorganic Ionic Crystal and Investigation of the Interaction with CO_2 ”, R. Eguchi, S. Uchida, N. Mizuno, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 16105-16110. DOI: 10.1021/jp305890s
- (2) “Polyoxotungstate-Surfactant Layered Crystal toward Conductive Inorganic-Organic Hybrid”, T. Ito, N. Fujimoto, S. Uchida, J. Iijima, H. Naruke, N. Mizuno, *Crystals*, **2012**, *2*, 362-373. DOI: 10.3390/cryst2020362
- (3) “Structural and Dynamical Aspects of Alkylammonium Salts of a Silicodecatungstate as Heterogeneous Epoxidation Catalysts”, S. Uchida, K. Kamata, Y. Ogasawara, M. Fujita, *N. Mizuno, *Dalton. Trans.*, **2012**, *41*, 9979-9983. DOI: 10.1039/c2dt30492a
- (4) “Ionic Crystals $[M_3O(OOCC_6H_5)_6(H_2O)_3]_4$ [α - $SiW_{12}O_{40}$] ($M = Cr, Fe$) as Heterogeneous Catalysts for Pinacol Rearrangement”, S. Uchida, A. Lesbani, Y. Ogasawara, N. Mizuno, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 775-777. DOI: 10.1021/ic2025186

(5) “Three-Dimensional Ordered Arrays of $58 \times 58 \times 58 \text{ \AA}$ Hollow Frameworks in Ionic Crystals of M_2Zn_2 -Substituted Polyoxometalates ($M = Co, Ni, Zn$)”, K. Suzuki, Y. Kikukawa, S. Uchida, H. Tokoro, K. Imoto, S. Ohkoshi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 1597-1601. DOI: 10.1002/anie.201107041

(6) “Highly Selective CO_2 Sorption: Inverse and High CO_2/C_2H_2 Sorption Selectivity in Flexible Organic-Inorganic Ionic Crystal”, R. Eguchi, S. Uchida, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 1635-1640. DOI: 10.1002/anie.201107906

(7) “Selective Sorption of Olefins by Halogen-Substituted Macroanion-Polyoxometalate Porous Ionic Crystals”, S. Uchida, R. Eguchi, S. Nakamura, N. Kurosawa, N. Mizuno, *Chem. Mater.*, **2012**, *24*, 325-330. DOI: 10.1021/cm202976e

(9) “Tritium Removal from Tritiated Water using Mesoporous Silica”, A. Taguchi, R. Akai, M. Saito, Y. Torikai, M. Matsuyama, M. Ogura, S. Uchida, *Fus. Sci. and Tech.*, **2011**, *60*, 1395-1398.

http://www.ans.org/pubs/journals/fst/a_12691

(10) “Zeotype Organic-Inorganic Ionic Crystals by Facile Cation-Exchange and the Controllable Sorption Properties”, S. Uchida, R. Eguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 9930-9934. DOI: 10.1002/anie.201005176

(11) “Flexible Nonporous Heterogeneous Catalyst for Size-Selective Oxidation”, N. Mizuno, S. Uchida, K. Kamata, R. Ishimoto, S. Nojima, K. Yonehara, Y. Sumida, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 9972-9976. DOI: 10.1002/anie.201005275

[学会発表] (計 10 件)

- (1) “ポリオキソメタレートを基盤とした機能性イオン結晶の創製”, 内田さやか, 触媒学会埼玉地区講演会, 埼玉大学(浦和), **2013/1/11**.
- (2) “金属酸化物の配列制御による有機-無機イオン結晶の創製”, 内田さやか, 新学術領域研究若手合同シンポジウム, 東京大学(本郷), **2012/12/20**.
- (3) “シリコタングステートアルキルアンモニウム塩の構造・動的挙動と不均一系触媒機能”, 内田さやか, 鎌田慶吾, 小笠原義之, 藤田恵, 水野哲孝, 第62回錯体化学討論会, 富山大学(富山), **2012/9/21**.
- (4) “Creation of Functional Nanospace by Hierarchical Arrangement of Inorganic-Organic Units”, S. Uchida, *Mini-symposia Catalysis Research Initiative on Supramolecular Materials at 62nd JSCC*, Toyama, **2012/9/22**.
- (5) “分子の吸着・分離・反応場となるイオン結晶の創製”, 内田さやか, 触媒学会勉強会

「新規多孔体による吸着の科学」, 東京大学 (駒場), **2012/1/11**.

(6)“ポリオキシメタレートを基盤とした機能性固体の創製”, 内田さやか, 第4回ワークショップ固体材料合成および評価技術の新展開, 福島, **2011/9/12**.

(7)“Hierarchical Design and Synthesis of Polyoxometalate-Based Functional Ionic Crystals”, S. Uchida, N. Mizuno, *France-Japan Coordination Chemistry Symposium 2011*, Rennes, France, **2011/7/1**.

(8)“金属酸化物クラスターを基盤とした機能性固体の創製”, 内田さやか, 大阪府立大学ナノ科学・材料人材育成拠点第19回セミナー, 大阪, **2011/6/13**.

(9)“分子の貯蔵・分離, 変換場となるポリオキシメタレート複合体の創製”, 内田さやか, 第9回ナノ学会・ナノサイエンススクール, 札幌, **2011/6/2**.

(10)“Size-Selective Sorption of Small Organic Molecules in Polyoxometalate-Macrocation Hybrid Crystal Stabilized by π - π Interactions”, S. Uchida, N. Mizuno, *PACIFICHEM 2010 New Frontiers in Polyoxometalate Chemistry (#251)*, Hawaii, USA, **2010/12/17**.

[図書] (計4件)

(1)“二酸化炭素を見分ける! —多孔性イオン結晶の構築と機能開発”, 水野哲孝, 内田さやか, *化学*, **2012**, 67, 64-65.

(2)“ $\text{Ag}_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OCC}_2\text{H}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の調製”, 水野哲孝, 内田さやか, *触媒調製ハンドブック* (岩本正和監修), エヌ・ティー・エス, **2012**, **252-253**.

(3)“有機-無機ハイブリッド材料”, 内田さやか, *化学と教育*, **2010**, 58, 576-577.

(4)“多孔性有機かご型分子-軽い、可溶、プロセス化しやすい”, 内田さやか, *化学*, **2010**, 65, 66-67.

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