

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 3 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288025

研究課題名(和文) ポストシンセシスによる柔軟性イオン結晶の精密合成と高機能化

研究課題名(英文) Post-Synthesis Modification of Functional Porous Ionic Crystals

研究代表者

内田 さやか (UCHIDA, Sayaka)

東京大学・総合文化研究科・准教授

研究者番号：10361510

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,700,000円

研究成果の概要(和文)：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高機能材料の開発は、重要な課題の一つである。本研究では、分子性イオンをモチーフとした多孔性イオン結晶の合成を行い、既存の多孔体(ゼオライトや配位高分子錯体)とは異なる機能性を見出した。具体的には、多孔性イオン結晶の特長である、結晶格子内の電場勾配、構成ブロック間に強い結合がないために構成ブロックに構築した吸着点や反応活性点を結晶化後も活用できる、構造柔軟性、を活かし、セシウムイオンの高容量・高選択的吸着、メソ細孔(孔径>2ナノメートル)の構築と高いプロトン伝導性と酸触媒機能を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Ionic crystals are normally non-porous because of the isotropic and long-range Coulomb interactions. However, the use of molecular ions with appropriate elements, charges, sizes, shapes, or ligands enables the formation of pores. Polyoxometalates (POMs) are nano-sized metal-oxide macroanions, and have stimulated research in broad fields of science. Since POMs bear negative charges, they are potentially useful as building blocks of porous crystals in combination with appropriate macrocations. In this work, selective Cs⁺ uptake from aqueous solutions by an porous ionic crystal, and synthesis of mesoporous ionic crystals and with high proton conductivity and acid catalysis are reported.

研究分野：無機化学

キーワード：ナノ材料 複合材料・物性 自己組織化

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高機能材料の開発は、重要な課題の一つである。なかでも結晶性多孔体（ゼオライト、多孔性配位高分子など）は、高効率な物質凝縮・輸送・変換機能（吸着分離、吸蔵、触媒、センサー、イオン交換・伝導）を可能とし、この分野は日本の研究者が世界をリードしてきた（ゼオライト：東工大 辰巳ら、多孔性配位高分子：京大 北川ら）。

2. 研究の目的

我々は、分子性イオンの複合化による多孔性イオン結晶の合成を行い、既存の結晶性多孔体と異なる機能性を報告してきた。イオン結晶は、原料イオン種の溶液中における複合化により得られ、合成が簡便である。このような多孔性イオン結晶の特長を、上述の結晶性多孔体と比べると、(1) 結晶格子内に働く電場がゲスト分子やイオンの吸着状態に影響を及ぼすこと、(2) 構成ブロック間に強い結合（共有結合など）がないため、予め構成ブロックに構築した吸着点や反応活性点を結晶化後も活用できること、(3) 結晶構造の柔軟性（構成ブロックの配列がゲスト分子の吸着脱離により変化する）、などが挙げられ、これらの特徴を活かした系の探索を本研究の目的とした。

分子性イオンのなかでもポリオキシメタレートは、一般式 $MxOy^{n-}$ (M は前期遷移金属：Mo, V, W, など) で表される酸素酸アニオン（陰イオン）であり、pH、濃度や共存イオンに応じた脱水縮合反応により生成する。電荷、サイズ、形状や構成元素の異なる種々のポリオキシメタレートアニオン（POM）が合成されており、以下に挙げるように、適切なカチオン性金属錯体との複合化により結晶化し、分子そのものあるいは結晶構造に起因した機能を発揮する。

3. 研究の方法

各種 POM とカチオン性金属錯体との結晶性多孔体を合成し、単結晶 X 線回折をはじめとした各種キャラクタリゼーションを行った。多孔体の機能としては、ガス吸着分離、イオン（プロトン）伝導、不均一系酸触媒反応、選択的なイオン吸着をターゲットとした。

4. 研究成果

代表的な成果として、雑誌論文の(1)(2)(5)に関する成果を以下にまとめた。

POM として $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ を用いた結晶性多孔体に還元剤（ビタミン C 水溶液）を加えると POM が一電子還元され、電荷の中和のために水溶液から結晶内部へとアルカリ金属イオンが吸着される（図 1）。イオンの吸着及び還元速度の序列は、アルカリ金属イオンのなかでは $Cs^+ > Rb^+ > K^+$ の順であり、水和イオン半径及び水和エンタルピーの序列と合致している。この序列は、水溶液から次元細孔内へとアルカリ金属イオンと電子が協奏的に拡散するメカニズムにより説明が可能

である（雑誌論文(5)）。

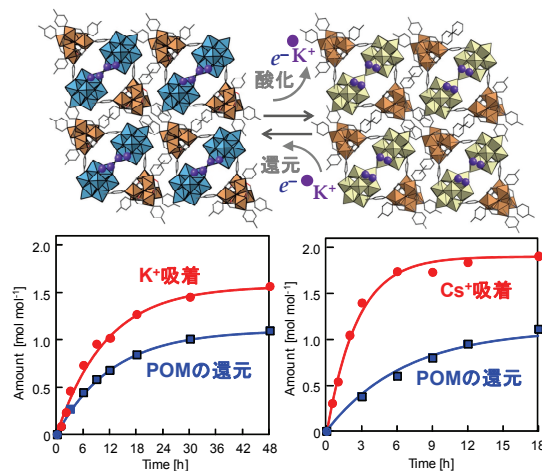


図 1. アルカリ金属イオンと電子の協奏的拡散。

この現象を活かし、アルカリ金属やアルカリ土類金属イオンのなかから Cs^+ のみを高選択的に吸着する化合物の合成に成功している。この化合物は「孤立した空隙」のみを有し、POM の分子回転が Cs^+ の拡散をアシストすることがわかっており、上述の多孔性イオン結晶の特長 3（構造柔軟性）と関わる（雑誌論文(1)）。

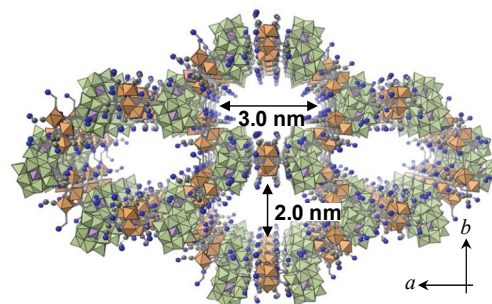


図 2. メソポーラスイオン結晶。

分子やイオンの拡散という観点からは、これまでに挙げたマイクロ細孔（International Union of Pure and Applied Chemistry による定義： $< 2nm$ ）よりも、メソ細孔（ $> 2 nm$ ）を持つ化合物が有利と考えられる。そこで、分極の大きなシアノ基を有するカチオン性金属錯体と POM とを水中で複合化させると、メソポーラスイオン結晶（図 2）が得られた。本化合物は、孔径約 $3.0 \times 2.0 nm$ の次元細孔を有し、細孔内には結晶水が存在し、シアノ基が結晶水と相互作用している。また、明確な酸点 (H^+) がないにもかかわらず、室温・水蒸気存在下（相対水蒸気圧 95%）で $1.0 \times 10^{-4} S cm^{-1}$ という高いプロトン伝導度を示し、これは氷の伝導度の 1 万倍程度の値である。さらに本化合物は、ベンズアルデヒドのアリル化などの酸反応の触媒としても働く。これらの機能は、水分子を分子性イオンに囲まれ

たナノサイズの空間に閉じ込めることにより発現したと考えられ、上述の多孔性イオン結晶の特長1（電場の効果）と関わる雑誌論文(2)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計10件)

(1) S. Seino, R. Kawahara, Y. Ogasawara, N. Mizuno, S. Uchida, “Reduction-Induced Highly Selective Uptake of Cs⁺ by an Ionic Crystal based on Silicododecamolybdate”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 3987-3991 (2016). 【査読有】 DOI: 10.1002/anie.201511633

(2) R. Kawahara, K. Niinomi, J. N. Kondo, M. Hibino, N. Mizuno, S. Uchida, “A Functional Mesoporous Ionic Crystal based on Polyoxometalate”, *Dalton Trans.*, **45**, 2805-2809 (2016). 【査読有】 DOI: 10.1039/C5DT04556H

(3) M. Tsuboi, M. Hibino, N. Mizuno, S. Uchida, “Crystalline Polyoxometalate (POM)-Polyethylene Glycol (PEG) Composites Aimed as Non-Humidified Intermediate-Temperature Proton Conductors”, *J. Solid State Chem.*, **234**, 9-14 (2016). 【査読有】

DOI: 10.1016/j.jssc.2015.11.030

(4) D. Hashimoto, S. Uchida, “High CO₂/CH₄ Separation Performance Exhibited at Room Temperature by a Non-porous Ionic Crystal with 3-Methylpyridinium Cation”, *Chem. Lett.*, **44**, 1179-1181 (2015). 【査読有】

DOI: 10.1246/cl.150423

(5) R. Kawahara, S. Uchida, N. Mizuno, “Redox-Induced Reversible Uptake-Release of Cations in Porous Ionic Crystals based on Polyoxometalate: Cooperative Migration of Electrons with Alkali Metal Ions”, *Chem. Mater.*, **27**, 2092-2099 (2015). 【査読有】 DOI: 10.1021/cm504526z

(6) S. Uchida, Y. Ogasawara, T. Maruichi, A. Kumamoto, Y. Ikuhara, T. Yamada, H. Kitagawa, N. Mizuno, “Morphology-Controlled Synthesis of Cubic Cesium Hydrogen Silicododecatungstate Crystals”, *Cryst. Growth Des.*, **14**, 6620-6626 (2014). 【査読有】 DOI: 10.1021/cg501575x

(7) S. Uchida, K. Mizuno, R. Kawahara, E. Takahashi, N. Mizuno, “Porous Ionic Crystals Modified via Coordination Programming through Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation: Effect of Basicity”, *Chem. Lett.*, **43**, 1192-1194 (2014). 【査読有】 DOI: 10.1246/cl.140251

(8) R. Kawahara, S. Uchida, N. Mizuno, “Concerted Functions of Anions and Cations in a Molecular Ionic Crystal with Stable Three-Dimensional Micropores”, *Inorg. Chem.*, **53**, 3665-3661 (2014). 【査読有】 DOI: 10.1021/ic4031574

(9) S. Uchida, R. Kawahara, Y. Ogasawara, N. Mizuno, “Highly Selective Sorption and Unique Packing Geometries of Unsaturated Hydrocarbons and CO₂ in a Fluorine-Substituted

Organic-Inorganic Ionic Crystal”, *Dalton Trans.*, **42**, 16209-16215 (2013). 【査読有】 DOI: 10.1039/c3dt51458g

(10) S. Uchida, E. Takahashi, N. Mizuno, “Porous Ionic Crystals Modified by Post-Synthesis of K₂[Cr₃O(OOCH)₆(etpy)₃]₂ [α-SiW₁₂O₄₀] · 8H₂O through Single-Crystal-to-Single Crystal Transformation”, *Inorg. Chem.*, **52**, 9320-9326 (2013). 【査読有】 DOI: 10.1021/ic4008334

〔学会発表〕(計30件)

(1) R. Kawahara, S. Uchida, Acid Catalysis in Porous Ionic Crystals with Salophen Complex and Polyoxometalate, 日本化学会第96春季年会, 2016年3月25日, 同志社大学, 京田辺市, 京都府

(2) 内田さやか, レドックス型多孔性イオン結晶によるセシウムイオンの高選択的吸着, JST CREST & さきがけ「超空間制御」合同シンポジウム(招待講演), 2016年3月27日, 同志社大学, 京田辺市, 京都府

(3) S. Seino, S. Uchida, Selective uptake of Cs⁺ by porous ionic crystals based on redox of polyoxometalates, PACIFICHEM 2015, 2015年12月20日, ホノルル, 米国

(4) S. Uchida, Redox-induced selective uptake-release of cations in porous ionic crystal based on polyoxomolybdates, PACIFICHEM 2015, 2015年12月19日, ホノルル, 米国

(5) T. Mura, S. Uchida, Synthesis of heterogeneous catalysts composed of aluminum hydroxide cluster and [CoW₁₂O₄₀]⁶⁻, PACIFICHEM 2015, 2015年12月18日, ホノルル, 米国

(6) K. Mizuno, S. Uchida, Synthesis of heterogeneous catalyst composed of aluminum hydroxide cluster polycation and [SiV₃W₉O₄₀]⁷⁻, PACIFICHEM 2015, 2015年12月18日, ホノルル, 米国

(7) R. Kawahara, K. Niinomi, S. Uchida, Mesoporous ionic crystals constructed with cationic metal complexes (M = Cr³⁺, Fe³⁺) and anionic polyoxometalates: Importance of water clusters as templates, PACIFICHEM 2015, 2015年12月18日, ホノルル, 米国

(8) S. Uchida, Redox-Induced Highly Selective Uptake of Cs⁺ by an Ionic Crystal based on Polyoxometalate, Topolgy/Geometry-driven Electron Systems toward New Horizon of Functional Materials (invited), 2015年12月12日, 名古屋大学, 名古屋市, 愛知県

(9) 川原良介, 内田さやか, Behavior and Functions of Water Clusters in Novel Mesoporous Ionic Crystals, 錯体化学会第65回討論会, 2015年9月22日, 奈良女子大学, 奈良市, 奈良県

(10) 新家和真, 内田さやか, Acid reaction catalyzed by mesoporous ionic crystals, 錯体化学会第65回討論会, 2015年9月22日, 奈良女子大学, 奈良市, 奈良県

(11) 村拓人, 内田さやか, 多核水酸化アルミニウムを用いた多孔性イオン結晶, 錯体化学会第65回討論会, 2015年9月22日, 奈良女子大学, 奈良市, 奈良県

(12) 間明祥太郎, 内田さやか, レドックス型多孔性イオン結晶による外部金属イオンの還元反応, 錯体化学会第65回討論会, 2015年9月21日, 奈良女子大学, 奈良市, 奈良県

(13) 清野紗央里, 内田さやか, 酸化還元型多孔性イオン結晶によるセシウムの選択的吸着, 錯体化学会第65回討論会, 2015年9月21日, 奈良女子大学, 奈良市, 奈良県

(14) 水野広介, 内田さやか, ポリ酸と多核水酸化アルミニウムイオンからなる多孔性触媒の合成, 第116回触媒討論会, 2015年9月18日, 三重大学, 津市, 三重県

(15) R. Kawahara, S. Uchida, Post-Synthetic Modification of Redox-Active Porous Ionic Crystals, ZMPC2015, 2015年6月30日, 札幌コンベンションセンター, 札幌市, 北海道

(16) S. Uchida, Redox-Induced Selective Uptake-Release of Cations in Porous Ionic Crystals, ICNM2015 (invited), 2015年6月23日, 国立台湾大学, 台北市, 台湾

(17) 水野広介, 内田さやか, ポリ酸と多核水酸化アルミニウムイオンからなる不均一系触媒の合成, 日本化学会第95春季年会, 2015年3月28日, 日本大学, 船橋市, 千葉県

(18) 川原良介, 内田さやか, Redox型多孔性イオン結晶による金属イオンの選択的導入と吸着機能制御, 日本化学会第95春季年会, 2015年3月27日, 日本大学, 船橋市, 千葉県

(19) 清野紗央里, 川原良介, 内田さやか, Redox-Induced Selective Uptake of Cs⁺ by Porous Ionic Crystals based on Polyoxometalates, 日本化学会第95春季年会, 2015年3月27日, 日本大学, 船橋市, 千葉県

(20) 村拓人, 内田さやか, 多核水酸化アルミニウムイオンを用いた多孔性イオン結晶の合成及び酸触媒機能, 日本化学会第95春季年会, 2015年3月26日, 日本大学, 船橋市, 千葉県

(21) S. Uchida, Redox-Induced Reversible Uptake-Release of Cations, CBNM4 (invited), 2015年3月18日, ホテルメトロポリタン長野, 長野市, 長野県

(22) 川原良介, 内田さやか, ポリ酸のレドックスを利用した多孔体のポストシンセシス, CSJ化学フェスタ2014, 2014年10月14日, 船堀, 江戸川区, 東京都

(23) 坪井優季, 内田さやか, 日比野光弘, 水野哲孝, PEG含有ポリ酸塩を基盤とした中温作動プロトン伝導体の合成, 錯体化学会第64回討論会, 2014年9月19日, 中央大学, 文京区, 東京都

(24) 橋本大地, 内田さやか, 3-メチルピリジン配位子とするCr錯体を用いた多孔性イオン結晶の構造と吸着機能, 錯体化学会第64

回討論会, 2014年9月19日, 中央大学, 文京区, 東京都

(25) 川原良介, 内田さやか, Redoxイオン結晶による吸着機能スイッチング, 錯体化学会第64回討論会, 2014年9月18日, 中央大学, 文京区, 東京都

(26) 水野広介, 川原良介, 内田さやか, 高橋恵理, 水野哲孝, 多孔性イオン結晶におけるポストシンセシス法の実践, 錯体化学会第64回討論会, 2014年9月18日, 中央大学, 文京区, 東京都

(27) S. Uchida, Hierarchically-Assembled Porous Ionic Crystals, 日本化学会第94春季年会(招待講演), 2014年3月29日, 名古屋大学, 名古屋市, 愛知県

(28) 内田さやか, 多孔性イオン結晶の構築と機能の開拓, 日本化学会第94春季年会(招待講演), 2014年3月29日, 名古屋大学, 名古屋市, 愛知県

(29) S. Uchida, Crystal Structure-Function Relationships in Porous Organic-Inorganic Ionic Crystals, The 12th Conference of the Asian Crystallographic Association (Invited), 2013年12月8日, 香港科技大, 香港, 中国

(30) 川原良介, 内田さやか, 水野哲孝, フッ素イオンを導入したイオン結晶の合成及び不飽和炭化水素と二酸化炭素の吸着分離, 錯体化学会第63回討論会, 2013年11月3日, 琉球大学, 那覇市, 沖縄県

[図書](計5件)

(1) 内田さやか, “イオン結晶の階層的構築”, ナノ空間材料ハンドブック(有賀克彦監修, NTS), p.334-341 (2016).

(2) 水野哲孝, 山口和也, 内田さやか, “ポリオキシメタレートを基盤とした階層的触媒設計”, 触媒(触媒学会), 56, p.324-329 (2014)

(3) 内田さやか, 鈴木康介, 鎌田慶吾, 水野哲孝, “ポリオキシメタレートの階層的配列制御による分子の吸着・反応場の創製”, 表面(日本表面科学会), 51(2), p.57-65 (2013)

(4) 内田さやか, “金属酸化物クラスターを基盤とした機能性固体の創製とその応用”, Material STAGE(技術情報協会), 13(4), p.23-25 (2013)

(5) 内田さやか, “ポリオキシメタレート化合物の吸着・触媒作用”, 触媒年鑑「触媒技術の動向と展望2013」(触媒学会), p.15-24 (2013)

[その他]

ホームページ

<http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/suchida/>

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