

《 解 説 》

ポリオキシメタレート-マクロカチオン複合体の 構造制御とその分子収着特性

水野哲孝, 内田さやか

東京大学大学院工学系研究科

ナノサイズのアニオン性金属酸化物クラスターであるポリオキシメタレートを、同程度のサイズを有するカチオン性遷移金属錯体（マクロカチオン）と複合化することにより、結晶格子内に空隙を有する結晶性ポリオキシメタレート化合物が生成した。アルカリ金属イオン、マクロカチオン、Keggin型ポリオキシメタレートをを用いて複合体を合成すると、負電荷の小さなポリオキシメタレートの複合体ほど空隙率が大きく、炭素数の多いアルコール分子を収着することが明らかとなった。これら一連の複合体は、極性分子の炭素鎖一つ分の違いを識別して収着し、その収着特性は混合物の分離や酸化反応活性にも反映した。

1. 緒言

無機ゼオライトやその類縁体は、 $[TO_4]$ 、 $[MO_6]$ ユニットが共有結合により連結した骨格・細孔構造を有し、細孔の大きさや形状に応じた吸着特性、触媒特性を示す¹⁾。近年、有機金属錯体を構成ブロックとした有機ゼオライトの合成が盛んに行われている²⁾。有機ゼオライトは、官能基等に起因した独特の収着特性を示すが、骨格構造が熱や酸化還元雰囲気と比較的弱く、また、反応の活性点となりうる配位不飽和な金属イオンの導入が困難であり、触媒としての応用例は少ない。

ポリオキシメタレートの分子構造を図1に示す。ポリオキシメタレートは、アニオン性の金属酸化物クラスターであり、水やアルコール等の極性分子に対し親和性を示す。さらに、酸化還元能や酸塩基能を有し、構成元素の選択によりこれらの物性が制御できる³⁾。例えば、対カチオンとしてプロトンを有する12-タングストリン酸は、極性分子をプロトン化して固体内に収着し、固体バルク全体で酸触媒反応が進行する³⁾。また、12-タングストリン酸の一部

のプロトンをセシウムイオンに置換すると、ナノ結晶子の自己集合体が生成し、ナノ結晶子の間隙（細孔）で形状選択的に反応が進行する⁴⁾。

一方、ポリオキシメタレートは“マクロアニオン”であり、同程度のサイズを有するカチオン性遷移金属錯体“マクロカチオン”との複合化により、結晶格子内に空隙を有する結晶性ポリオキシメタレート化合物を構築することが可能である。最近我々は、このような化合物が細孔径や細孔壁の組成に応じた収着特性を示すことを明らかにした。その結果を、以下に概説する。

2. ポリオキシメタレート複合体⁵⁻⁷⁾

2.1 複合体の合成とそのコンセプト

負電荷の異なるKeggin型ポリオキシメタレート $[\alpha-PW_{12}O_{40}]^{3-}$ 、 $[\alpha-SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ 、 $[\alpha-BW_{12}O_{40}]^{5-}$ 、

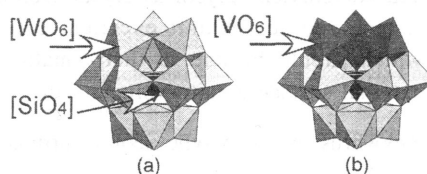


図1 ポリオキシメタレートの分子構造。(a) $[\alpha-SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ 、(b) $[\alpha-SiV_3W_9O_{40}]^{7-}$

〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1

東京大学大学院工学系研究科

e-mail: tmizuno@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

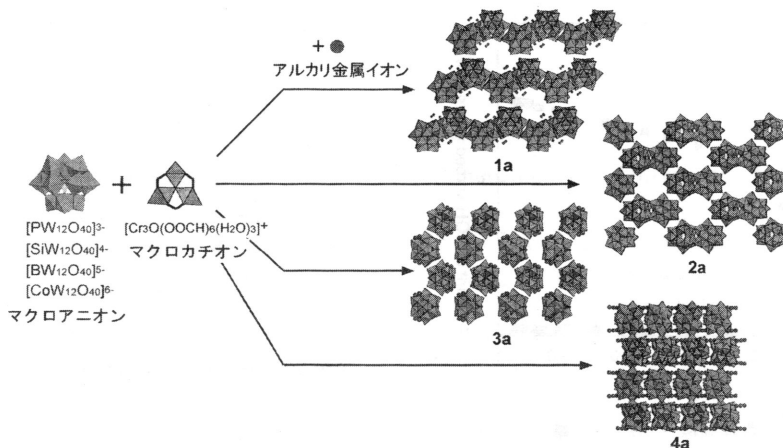


図2 ポリオキシメタレート-マクロカチオン複合体の合成スキームと結晶構造

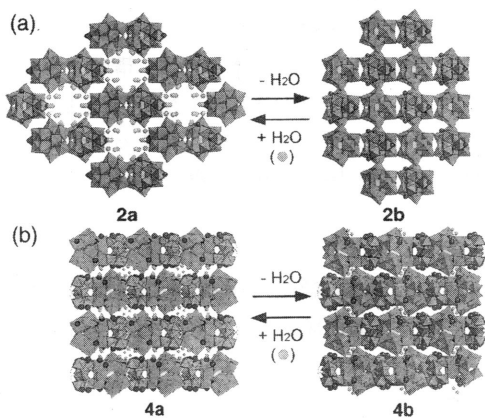


図3 水の吸着・脱離に伴う複合体の構造変化。(a) 2a, 2b, (b) 4a, 4b

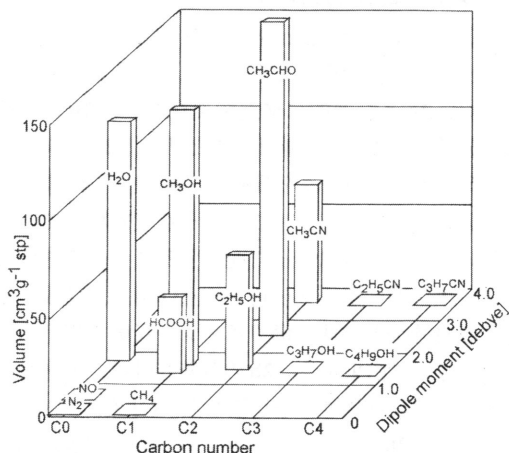


図4 複合体2bの吸着特性 (P/P0 = 0.8, 298 K)

[α -CoW₁₂O₄₀]⁶⁻とマクロカチオン[Cr₃O(OOCH)₆(H₂O)₃]⁺との複合化を行った。その結果、Na₂[Cr₃O(OOCH)₆(H₂O)₃][α -PW₁₂O₄₀] \cdot 16H₂O [1a], K₃[Cr₃O(OOCH)₆(H₂O)₃][α -SiW₁₂O₄₀] \cdot 16H₂O [2a], Rb₄[Cr₃O(OOCH)₆(H₂O)₃][α -BW₁₂O₄₀] \cdot 16H₂O [3a], Cs₅[Cr₃O(OOCH)₆(H₂O)₃][α -CoW₁₂O₄₀] \cdot 7.5H₂O [4a], が生成した。単結晶X線構造解析により決定した結晶構造を図2にあわせて示す。いずれの複合体も、ポリオキシメタレートとマクロカチオンが1対1で複合化し、余剰の負電荷をアルカリ金属イオンが中和していた。ポリオキシメタレートの負電荷が大きくなると、空隙の割合は1a-4aで36%, 36%, 31%, 17%と減少し、構成イオンのパッキングが密となっ

た。これは負電荷の増加によりカチオン-アニオン間のクーロン相互作用が増加したためと考えられる。なお、空隙内には結晶水を含み、室温真空排気により脱離してゲストフリー相1b-4bを形成した。

複合体1b-4bの水蒸気及びC1-C3アルコール吸着特性を検討した。その結果、1bは1-プロパノールまで、2bはエタノールまで、3bはメタノールまで、4bは水のみを吸着した。従って、負電荷の小さいポリオキシメタレートの複合体ほど、炭素数の多いアルコール分子まで吸着できること、アルコール吸着特性はアルコール分子の炭素鎖一つ分まで制御できることが、明らかとなった。以下では、複合体2bと4bの構造、吸着特性、その応用について記す。

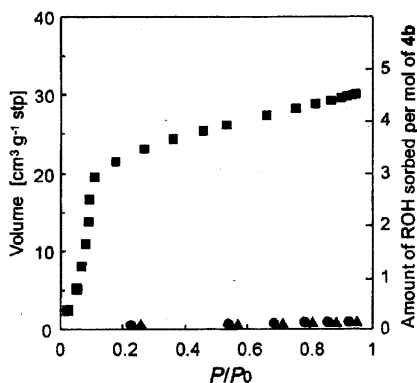


図5 複合体**4b**の吸着等温線 (298 K)。■：水、●：メタノール、▲：エタノール

2.2 **2b**の構造と吸着特性^{5,6)}

図3(a)に**2b**の構造を示す。**2b**は構成イオンが密にパッキングした構造を有し、水分子の吸着・脱離に伴い、**2a**と可逆的に構造が変化した。**2b**の各種気体分子の吸着特性を図4にまとめた。**2b**は炭素数2以下の極性分子のみを吸着し、極性分子の炭素鎖一つ分の差を識別した。このような吸着特性は、複合体の構造が吸着に伴って変化すること(複合体の構成イオン間に働くクーロン相互作用と、構成イオンと吸着分子との間に働くイオン-双極子相互作用の大きさ)に由来する。**2b**の吸着特性は、混合物の分離や酸化反応活性にも反映した。C1-C3アルコール混合物に**2b**を加えるとメタノールのみが選択的に吸着された。アルコール混合物の溶液に30% 過酸化水素水を添加すると、メタノールのみが選択的に酸化されてホルムアルデヒドが生成した。C2-C3アルコールの酸化反応は進行しなかった。

2.3 **4b**の構造と吸着特性⁷⁾

図3(b)に**4b**の結晶構造を示す。**4a**は ab 平面内に結晶水の水素結合ネットワークを有する。ネットワークのチャンネル径は約2.7 Åであった。**4b**は**4a**と同様の晶系、空間群を有しており(monoclinic, $P2_1/c$), a 軸及び b 軸長が**4a**と比べてわずかに($<3\%$)縮小していた。

図5に**4b**の吸着等温線を示す。水の吸着量は低圧で多く、アルコールは全く吸着されなかった。複合体**4b**のチャンネル径が約2.7 Åであるのに対し、水、

メタノール、エタノールのファンデルワールス径は、それぞれ、3.10 Å, 3.89 Å, 4.45 Åである⁸⁾。従って、**4b**はチャンネル径と同等のサイズを有する水分子を吸着できるものの、より大きなメタノール、エタノール分子を吸着できなかったと考えられる。

この吸着特性を利用すると高純度エタノール溶液中から水分子のみを選択除去することも可能であった。この水分子のみの除去は、モレキュラーシーブがエタノールも同時に吸着するのとは異なっている。**4b**は室温排気により繰り返し利用できた。

3. おわりに

以上、ポリオキソメタレート複合体は、ポリオキソメタレートの負電荷を変化させることにより、複合体の空隙率を系統的に制御できた。これらの複合体のゲストフリー相は、極性分子を炭素鎖一つ分で識別する吸着特性を示した。今後は、構成イオンの形状を生かした空隙の形状制御、反応活性点となりうるポリオキソメタレートの導入による原子レベルで制御された反応場の創製を目指したい。

謝 辞

本研究は、独立行政法人科学技術振興機構(JST)及び文部科学省の助成により行われた。

文 献

- 1) M. E. Davis, *Nature*, **417**, 813 (2002).
- 2) S. Kitagawa, R. Kitaura, and S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2334 (2004).
- 3) N. Mizuno and M. Misono, *Chem. Rev.*, **98**, 199 (1998).
- 4) Y. Yoshinaga, K. Seki, T. Nakato, and T. Okuhara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **36**, 2833 (1997).
- 5) S. Uchida, M. Hashimoto, and N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2814 (2002).
- 6) S. Uchida and N. Mizuno, *Chem. Eur. J.*, **9**, 5850 (2003).
- 7) S. Uchida and N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1602 (2004).
- 8) 分子を構成する原子のファンデルワールス径から算出した。これらの値は文献9の報告値と一致した。
- 9) A. L. McClellan and H. F. Harnsberger, *J. Colloid. Interface. Sci.*, **23**, 577 (1967).

Control of Structures of Polyoxometalate-macrocation Compounds and the Sorption Properties

Noritaka Mizuno and Sayaka Uchida

Department of Applied Chemistry, School of Engineering, The University of Tokyo

Crystalline polyoxometalate compounds with nano-sized voids were formed by the complexation of Keggin-type polyoxometalates [α - $XW_{12}O_{40}$] $^{n-}$ ($n = 3 - 6$) with a macrocation [$Cr_3O(OOCH)_6(H_2O)_3$] $^+$. Compounds with the smaller anion charges of the polyoxometalates had larger void volumes and sorbed alcohols with the longer methylene chain. The sorption properties were highly selective and difference of one methylene chain in the alcohol molecule was discriminated. The sorption properties reflected on the separation of the mixtures of water and alcohols and the oxidation of alcohols.

Keywords: polyoxometalate, macrocation, sorption (adsorption)