

ポリオキシメタレートを基盤とする新規ナノ構造体 固体触媒の開発とその機能解明

著者	河本 亮介
雑誌名	東京大学21世紀COEプログラム 化学を基盤とするヒューマンマテリアル創成 リサーチアシスタント
巻	平成17年度報告書
発行年	2006
URL	http://hdl.handle.net/2261/3856

平成 18 年 2 月 22 日

氏名 河本 亮介



21世紀COEプログラム

拠点：大学院工学系研究科
応用化学専攻、化学システム工学専攻、
化学生命工学専攻、マテリアル工学専攻

“化学を基盤とするヒューマンマテリアル創成”

平成 17 年度リサーチ・アシスタント報告書

ふりがな 氏名	かわもと りょうすけ 河本 亮介	生 年 月 日
所属機関名	東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻 水野研究室	
所在地	東京都文京区本郷7-3-1	
申請時点での 学 年	博士後期課程2年	
研究題目	ポリオキシメタレートを基盤とする新規ナノ構造体固体触媒の開発とその機能解明	
指導教員の所属・氏名	東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻 水野 哲孝	

I 研究の成果 (1000 字程度)

ゼオライトに代表されるポーラス材料は、細孔内で高選択的な物質貯蔵変換プロセスを達成し、過剰エネルギー消費を抑制することで環境負荷を低減する鍵となる物質である。我々はポリオキシメタレートを基本構成要素として、そのアニオン性に基づき、カチオン種との間に働く静電的相互作用を介してイオン性結晶を構築することを利用して、新規な機能性ナノ構造体固体物質（触媒）の開発を検討してきた。本研究では、マクロカチオンとケギン型ポリオキシメタレートとを複合化することで、結晶格子内に両親媒的な場を有する複合体を合成し、その吸着特性を明らかにすることを目的とした。

プロピオン酸架橋配位子を有するマクロカチオン $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{H}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ とケギン型ポリオキシメタレート $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ との複合化により $\text{K}_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{H}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を合成した。Figure 1 に単結晶構造解析により得られた **1a** の結晶構造を示す。結晶構造から **1a** は親水場と疎水場を併せ持つ多孔性固体であることが明らかとなった。親水場には結晶水が存在したが、疎水場はマクロカチオンの propionate 配位子に囲まれており結晶水は存在しなかった。

1b の水収着等温線を測定した結果、飽和蒸気圧付近 ($P/P_0 = 0.95$) の **1b** の水収着量は 4.3 mol/mol であった。これは、**1a** の結晶水の量 (4 mol/mol) と同程度であることから、水分子は親水チャンネルのみに収着されていると推察される。次に、**1b** のゲスト分子吸着量の経時変化を測定した。水吸着では1次の速度式で再現され、得られた速度定数は水分子の親水チャンネルへの収着に対応するものと考えられる。一方、エタノール吸着では1次の速度式の重ね合わせとして再現され、得られた2つの速度定数はエタノール分子の親水チャンネルと疎水チャンネルへの吸着に対応するものと考えられる。エタノール分子の2種のチャンネルへの吸着は各種分光法 (*in situ* IR, ^{13}C -MASNMR) から確認された。また、エタノール蒸気下 ($P/P_0=0.6$) の *in situ* 粉末 XRD パターンの解析より、**1b** の結晶格子が a 軸及び c 軸方向の変化なしに b 軸方向に $+0.8 \text{ \AA}$ 伸長し、疎水チャンネル径が $2.5 \times 5.1 \text{ \AA}$ から $3.1 \times 5.1 \text{ \AA}$ に拡大した相が観察された。酸素及び炭素のファンデルワールス径は 3.0 \AA , 3.4 \AA であり、拡大したチャンネルの短径に近い値である。従って、エタノール分子は、低相対圧では結晶格子の変化なしに主に親水チャンネルへ収着され、高相対圧では結晶格子を b 軸方向に押し広げながら疎水チャンネルに収着されると考えられる。

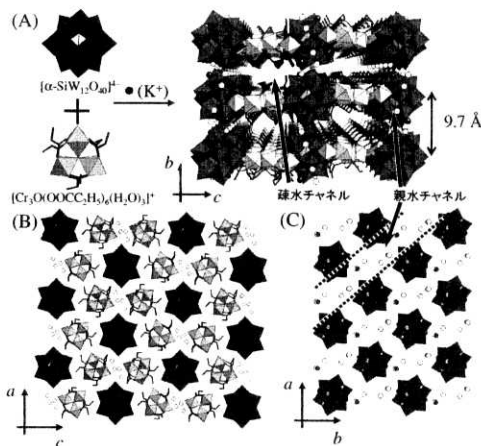


Figure 1. (A) Synthesis and the perspective view of the crystal structure of **1a** along the a -axis. Gray circles showed the water of crystallization. Arrangements of the constituent ions and the water of crystallization in (B) bc -plane and (C) ab -plane.

II (1) 学術雑誌等に発表した論文A (掲載を決定されたものを含む.)

共著の場合、申請者の役割を記載すること。

(著者、題名、掲載誌名、年月、巻号、頁を記入)

S. Uchida, R. Kawamoto, T. Akatsuka, S. Hikichi, N. Mizuno, Structures and Sorption Properties of Ionic Crystals of Macroocation-Dawson-type Polyoxometalates with Different Charges, *Chem. Mater.*, 17, 1367(2005).

申請者の役割：粉末X線回折を用いた結晶構造の解析に対して貢献した

R. Kawamoto, S. Uchida, N. Mizuno, Amphiphilic Guest Sorption of $K_2[Cr_3O(OCC_2H_5)_6(H_2O)_3]_2[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$ Ionic Crystal, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 10560 (2005).

II (2) 学会において申請者が口頭発表もしくはポスター発表した論文

(共同研究者 (全員の氏名)、題名、発表した学会名、場所、年月を記載)

河本亮介

多孔性ポリオキシメタレート複合体の両親媒的分子収着特性の解析

東京大学 21 世紀 COE (化学・材料系) 第 2 回合同シンポジウム

東京大学 弥生講堂、平成 17 年 6 月 3 日

Ryosuke Kawamoto, Sayaka Uchida, Noritaka Mizuno

Amphiphilic Guest Sorption of $K_2[Cr_3O(OOCC_2H_5)_6(H_2O)_3]_2[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$ Ionic Crystal

第 3 回 東京大学 21 世紀 COE 「化学を基盤とするヒューマンマテリアル創成」

国際会議 — ナノ化学、ナノ材料のフロンティア —

東京大学武田先端知ビル武田ホール、平成 17 年 10 月 3 日

Ryosuke Kawamoto, Sayaka Uchida, Noritaka Mizuno

Amphiphilic Guest Sorption of $K_2[Cr_3O(OOCC_2H_5)_6(H_2O)_3]_2[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$ Ionic Crystal

2005 環太平洋国際化学会議

ホノルル、ハワイ、平成 17 年 12 月 19 日

河本亮介、内田さやか、水野哲孝

イオン性結晶 $A_2[Cr_3O(OOCC_2H_5)_6(H_2O)_3]_2[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$ の両親媒的分子収着特性とその制御

日本化学会第 86 春季年会 (2006)

日本大学理工学部船橋キャンパス (千葉県船橋市習志野台)

平成 18 年 3 月 27 日 (月) ~ 30 日 (木) 発表予定