

# 研 究 報 告 書

## 「ゼオライト場を利用した既存金属の新奇電子状態の創出」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015 年 10 月 ~ 2019 年 3 月

研 究 者: 織田 晃

### 1. 研究のねらい

既存元素の新しい電子状態の創出は、これまでの化学の概念と我々の暮らしを一新する可能性を秘めた学術的に意義深い挑戦である。

近年、既存元素への新物性の附与を目指した研究が盛んに行われている。例えば、Castleman は金属と非金属元素を超真空条件下で結合させることにより価電子数の総和が等しい金属を生み出せる（錬金術）ことを見だし、現在、Mendeleev が既存元素の性質を一般化するためにつくった周期表を三次元化することにチャレンジしている。国内においても新物性に関する研究は盛んに行われており、北川らは合金化により既存元素にない新物性を創出できることを、春田らは金の粒子サイズを制御することによって不活性金属の特異な活性を創出できることなどを報告した。

一方、筆者は、「ゼオライトの細孔屈曲に適当な Al-Al 距離を有する Al 配列場」の利用により、亜鉛の新奇電子状態、即ち「室温で、水素やメタンを解離吸着するほど高いルイス酸性を示す二価亜鉛イオン」、「原子状の 0 価亜鉛」、「室温でさえ、酸素に一電子供与して超酸化物を形成する常磁性一価亜鉛イオン」、「光と熱に応答して可逆的に開裂・結合する  $Zn^{+}-Zn^{+}$  結合を有する反磁性一価亜鉛イオンの二量体」、を創出できることを見だし、Zn の新しい化学を切り開いた。一連の現象は亜鉛の主な酸化数 (+2) と閉殻電子配置 ( $[Ar](3d)^{10}(4s)^0$ ) を考慮すると極めて異常であり、ゼオライト空間内の特異 Al 配列場は既存金属の新物性を創出する性質をもつと解釈できる。

本研究では、ゼオライト骨格内に導入された Al 原子の配列によって創り出される特異な負電荷サイトを「既存元素の新奇電子状態を創出する場」として捉えて利用し、既存元素の新奇電子構造の系統的創出、それらの状態や物性の解析、創出原理の解明を目指した。更に、得られた知見を基礎として、「既存元素の新化学の展開」、「金属イオン交換ゼオライトへの新機能の附与」、および「ゼオライト場の性質の包括的理解」を目的とした。

### 2. 研究成果

(1) 概要: 本さがけ研究では、ゼオライト細孔内に存在するイオン交換サイト（電荷制約場）を新奇電子状態創出場として捉え、未知化学種の創製とそれに基づく新奇現象の探索、さらにはゼオライト場の配位子としての性質の包括的理解、をそれぞれ達成することを目的とした。

本さがけ研究で新たに見出した新奇現象は以下の四つである。

- 新奇活性酸素種（オゾナイド、オキシル）の創出
- オキシル上で室温でさえ進行するメタンの部分酸化反応
- Cd(I)の知られざる Redox 活性: 室温における  $N_2O$  から  $CO$  への酸素転移

● ゼオライト配位子を利用した Co(III)–peroxo の創出:  $\beta$ -diketimate 錯体との類似性

これらの発見によって、以下の三つの新しい見解が得られた。

● 非金属元素の新奇電子状態の創出: ゼオライトがもつ電荷制約場を配位子として利用することにより、金属元素だけでなく非金属元素の新しい電荷、スピン、構造も創り出せる。

● 酵素反応の擬似設計: 酵素反応では異常原子価の寄与が多様に見出されているが、その状態や機能に関して未知なる部分が多い。なぜならば、それらが高活性（不安定）であるが故に、解析が極めて困難であるためである。しかし、ゼオライトがもつ電荷制約能の利用により、それらの創出と解析が可能となる（例えば、室温でメタンの活性化を可能とするオキシルの創出）。

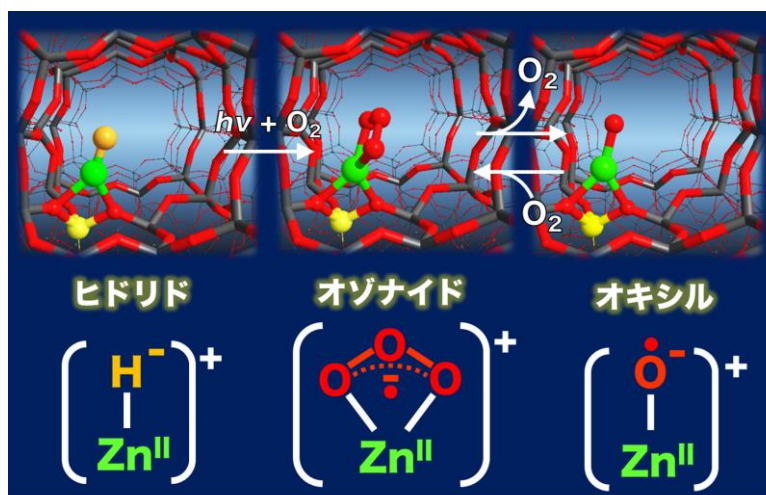
● ゼオライト配位子の設計指針: 本研究では、ゼオライト空間内で特異に創り出される Co(III)–peroxo の電子状態（電荷、スピン、構造）が  $\beta$ -diketimate 配位子で安定化された錯体と酷似することを見出し、これにより、ゼオライトが  $\beta$ -diketimate 配位子のように振る舞うことが示された。本発見は、錯体化学の力をもってして、ゼオライト配位子の模倣と利用が可能であることを示唆する。

これらの研究成果は、「既存元素の新化学の展開」、「金属イオン交換ゼオライトへの新機能の付与」、および「ゼオライト場の性質の包括的理解」に直結した、学術的に意義深い研究成果である。

(2) 詳細: 以下の(2.1)～(2.4)

(2.1) *Identification of a Stable  $Zn^{II}$ -Oxyl Species Produced in an MFI Zeolite and Its Reversible Reactivity with  $O_2$  at Room Temperature*: 研究成果リスト (1)

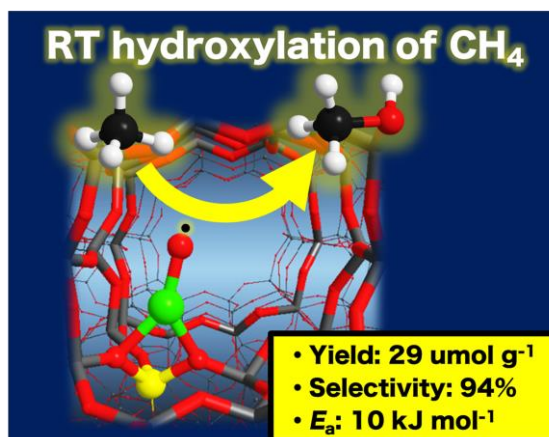
オキシル金属種 ( $M-O\cdot$ ) は「光学系 II における  $O_2$  生成反応」や「メタンモノオキシゲナーゼ上で起るメタン部分酸化反応」の重要な中間体として認識される活性酸素種である。しかし、 $M-O\cdot$  が安定に創り出された例はこれまでになく、その電子状態や物性、創出法に関して不明な点が多い。そのような中、本研究において、ゼオライト中の特異 Al 配列場の利用により、 $Zn^{II}-O\cdot$  の創出に成功した。そして、 $Zn^{II}-O\cdot$  が室温で  $O_2$  と可逆的に  $O-(O_2)$  結合を形成し、 $Zn^{II}-O_3\cdot$  が可逆的に形成・分解する新奇現象を見出した（下図を参照）。 $Zn^{II}-O\cdot$  や  $Zn^{II}-O_3\cdot$  は「形成例がない新奇化学種」であるが、それらに特有の振動電子遷移（基底状態と励起状態の幾何学構造や振動構造、電子状態の情報が複合的に反映された複雑なスペクトル）や ESR シグナルを実験で捉え、且つ  $Zn^{II}-O\cdot$  と  $Zn^{II}-O_3\cdot$  の形成を仮定した量子化学計算によって実験データを再現できる事実を示し、上記の新奇現象を実証した。本研究成果は、従来の錯体化学では達成できなかった分子設計をゼオライト空間がもつ電荷制約能（ゼオライト配位子）が可能とすることを表す学術的に意義深い成果である。



図ゼオライト空間内で見出された  $\text{Zn}^{\text{II}}\text{-O}^\cdot$  形成プロセスのスキーム

(2.2) Room-Temperature Activation of the C-H Bond in Methane over Terminal  $\text{Zn}^{\text{II}}\text{-Oxyl}$  Species in MFI Zeolite: A Combined Spectroscopic and Computational Study of the Reactive Frontier Molecular Orbitals and Their Origins: 研究成果リスト (3)

$\text{Zn}^{\text{II}}\text{-O}^\cdot$ の利用により、メタンの部分酸化によるメタノールへの高選択的転換を室温で達成した(下図を参照)。加えて、モデル計算の利用により、「反応機構の可視化」、「エネルギー解析」ならびに「遷移状態の軌道の解析」をそれぞれ行い、得られた結果を基に、上述の反応を可能とする「オキシルの電子構造の因子」の特定にも成功した。更には、ゼオライト骨格にAlが導入されることによって創り出されるイオン交換サイトの配位子としての役割を原子・電子レベルで解明した。即ち、ゼオライト場は電子供与配位子としてふるまい、 $\text{M-O}^\cdot$ 結合の分極を促すことで、室温でメタンを活性化できるほど活性な  $\text{M-O}^\cdot$ 結合の創出を可能とすることを明らかにした。一連の成果は「室温でメタンを活性化する  $\text{M-O}^\cdot$ を安定に創製し、その機能と電子状態との相関を原子・軌道レベルで明らかにし、且つ  $\text{M-O}^\cdot$ の創製因子を特定した」世界初の例である。今後、ゼオライト場、またはそれを模倣した反応場の利用により「オキシルを利用した革新的メタン転換プロセスの開発」が期待される。



図ゼオライト空間内で創り出された  $\text{Zn}^{\text{II}}\text{-O}^\cdot$ 上で起るメタン部分酸化反応のスキーム

(2.3) Room Temperature O Transfer from N<sub>2</sub>O to CO Mediated by Nearest Cd(I) Ions in MFI Zeolite Cavity: 研究成果リスト (4)

カドミウムの酸化数は主に+2 である。Cd<sup>+</sup>の化合物の形成例は皆無に等しく、Cd<sup>+</sup>の化学はほとんど発展していない。そのような中、本研究では、MFI ゼオライト中に存在する近接イオン交換サイト（-2 の負電荷が局在化したサイト）の利用により、873 K でも安定な反磁性の Cd<sup>+</sup>の二量体（Cd<sub>2</sub><sup>2+</sup>）の創出に成功した。これまでに報告されている Cd<sub>2</sub><sup>2+</sup>錯体（二例のみ!!）は、活性中心としての Cd<sub>2</sub><sup>2+</sup>をかさ高い配位子で保護することにより合成されていたため、それらの反応性に関する知見は得られていなかった。しかし、小分子がアクセス可能なゼオライト空間場を配位子として利用して Cd<sub>2</sub><sup>2+</sup>を合成した本研究では、Cd<sub>2</sub><sup>2+</sup>が本来持つ小分子に対するめざましい反応性（室温におけるN<sub>2</sub>O からCO への酸素転移など）を見出せた(図を参照)。生成物や反応中間体を全て分光学的に捉え、且つ実験結果に対応する DFT 計算の利用により新奇反応プロセスの可視化にも成功した。これらの結果は、カドミウムの新しい化学を切り開いた学術的に意義深い研究成果であると認識する。

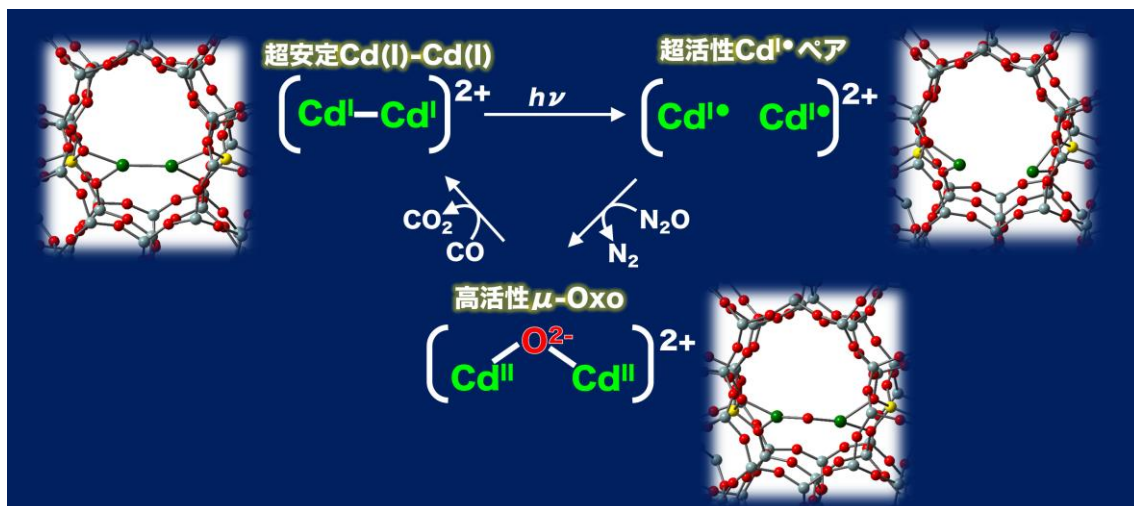


図 3 ゼオライト細孔内に創り出された Cd(I)–Cd(I)上で起る小分子活性化プロセスのスキーム

(2.4) Room Temperature activation of O<sub>2</sub> by Co(I) in MFI zeolite: Identification of the High spin Co(III)–peroxo similar to the β-diketiminato complexes: 研究成果リスト(5)

Co の主要酸化数は+2、+3 である。+1 の酸化状態はビタミン B<sub>12</sub> 上またはその局所構造を模倣した N 配位子を利用して合成された Co(I)錯体に限られる。そのような Co(I)の電子状態をゼオライトの電荷制約場（-2 の負電荷が局在化したサイト）を配位子として利用して創り出し、更にそれが O<sub>2</sub>と室温で反応することで高スピン Co(III)–peroxoを創出することを発見した。この酸素活性化機構は、これまで、β-diketiminato 配位子によって安定化された Co(I)でしか観測された例がない (Angew. 2017, 56, 3211)、極めて稀な現象である。言い換えると、不均一系触媒上で Co(III)–peroxo を創製し、それを捉えた初の例である。

更に、実験事実を忠実に再現可能な DFT クラスタ計算により、ゼオライト上に創り出される高スピン Co(III)–peroxo の電荷、スピン、構造が β-diketiminato 錯体と酷似することも明らかとなった。これはゼオライト細孔内に存在するイオン交換サイト（負電荷を有する骨格酸素）が

$\beta$ -diketiminato 配位子（ゼオライトのイオン交換サイトと同様に負電荷をもつ N 配位子）に類似した性質を示すことを表す。見方を変えると、本発見はゼオライト細孔内に存在するイオン交換サイトの性質を錯体化学の力をもって模倣できることを示唆する。本研究成果は、Co(I)の酸素活性化機構を不均一系触媒上で創り出せることを示しただけでなく、ゼオライト細孔内に存在するイオン交換サイトの配位子としての性質を模倣する指針を具体的に打ち立てた学術的に意義深い成果であると認識する。

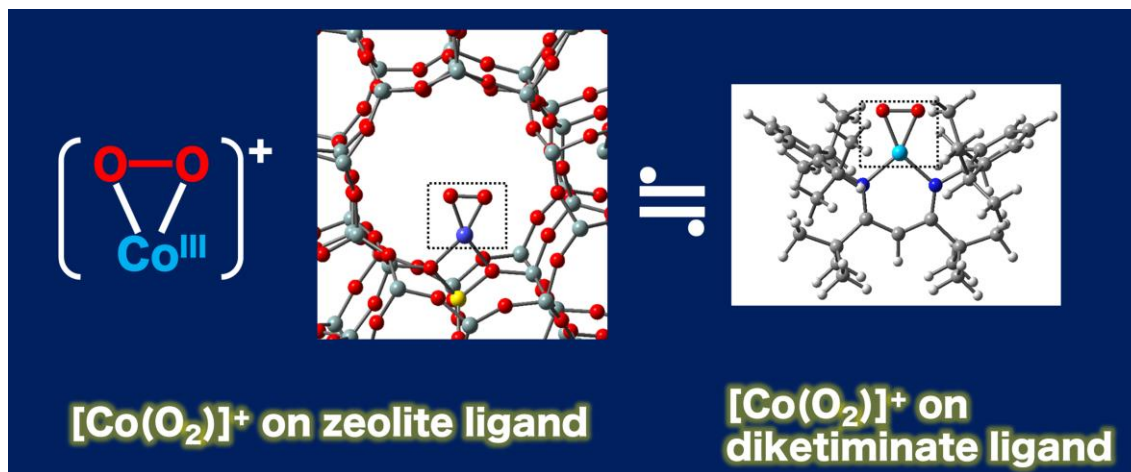


図 4 ゼオライト配位子または  $\beta$ -diketiminato 配位子で安定化された Co(III)–peroxo の局所構造

### 3. 今後の展開

ゼオライト場がもつ電荷制約能を利用して、既存元素の電子状態を基底する素因子（電荷、スピン、構造座標）を様々に制御できることを見出してきた。今後、期待される展開は以下の二点である。

- 酵素反応や化学工業プロセスにおいて、珍しい原子価の重要性が多様に見出されている。しかし、それらのほとんどは不安定であるため、合成や解析、利用は容易でない。一方、本研究により、「電荷制約能と優れた熱安定性を有するゼオライト局所構造: Al サイト」の利用によって異常原子価をはじめとする新奇電子構造を安定に創製できることがわかってきた。これにより、更なる未知物性の発見や元素戦略の基軸となる学理の創造が期待される。

- ゼオライトは「規則正しい細孔構造に由来する優れた分子ふるい能や分子集約効果」、「極めて高い熱安定性」を有するため、触媒や吸着材として有用性が高い。本研究では、その多様な機能が兼ね備わったゼオライト細孔内に新奇電子構造を活性点として創出できることを示した。これにより、ゼオライト反応場と新奇電子構造とのシナジーによって発現する革新的機能の発見が期待される。

これらは間違いなく、無機、固体表面、触媒、生物模倣など、あらゆる分野に学術的インパクトを与えるポテンシャルをもつ。真に独創的な学術領域の開拓が期待される。

### 4. 自己評価

主目標である「新奇電子状態の探索」においてめざましいブレークスルーがあった。先行研究では、ゼオライトがもつ電荷制約能の利用により、既存金属の新しい電子状態を創れることを見出した。さらに、さきがけ研究では、ゼオライト空間内に創り出した金属イオンの新しい電



子状態を利用すれば、**非金属元素**の新しい電子状態も創れる事実を見出した（主な研究成果リスト（1）を参照）。すなわち、ゼオライト細孔内に存在するイオン交換サイトの配位子としての新たな性質を見出した。この発見を機に、既存金属の新奇電子状態だけでなく、非金属元素の新しい状態や機能の創出も視野に入れた既存元素の新奇電子状態の系統的探索に注力し、「既存元素の新化学の展開」、「ゼオライトへの新機能の賦与」、「ゼオライト場の包括的理解」に直結する新現象を次々に発見することができた。この点については、当初想定していた以上の成果が得られたと自負している。

一方、さきがけ研究開始当初、「ゼオライト細孔内の Al 位置の制御手法の確立」を目標の一つとして掲げていたが、想定していた以上に Al 位置の制御が困難であることが判明し、研究方針の一部を修正した。その時その時に得られた研究成果を基に、新しい発想を得て、今までにない現象の発見につながる研究計画を打ち立て、遂行できたと自負している。

既存元素の新しい電子状態の創出は、これまでの化学の概念と我々の暮らしを一新する可能性を秘めた学術的に意義深い挑戦である。本さきがけ研究では、超熱安定なゼオライト細孔の中で成り立つ原子レベルにおける電荷補償を利用して、既存元素の新しい電荷、スピン、構造（結合）、を創出できることを明らかにした。これらの成果は、絶対的自然の法則である電荷補償の原理をうまく利用すれば、既存元素の未知電子状態の創出とそれに基づく新奇機能の創出が可能となることを意味する。本さきがけ研究によって、既存元素の新機能を創出するコンセプトを社会に提案できたと認識する。

## 5. 主な研究成果リスト

### （1）論文（原著論文）発表

- |   |
|---|
| 1 A.Oda, T.Ohkubo, T.Yumura, H.Kobayashi, Y.Kuroda “Identification of a Stable Zn <sup>II</sup> -Oxyl Species Produced in an MFI Zeolite and Its Reversible Reactivity with O <sub>2</sub> at Room Temperature” <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> <b>2017</b> 56 9715–9718 |
| 2 A.Oda, T.Ohkubo, T.Yumura, H.Kobayashi, Y.Kuroda “Why do Zeolites Induce an Unprecedented Electronic State on Exchanged Metal Ions?” <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> <b>2017</b> 19 25105–25114  |

### （2）特許出願

研究期間累積件数:0 件

### （3）その他の成果（主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等）

以下の 5 件。

1) **○A.Oda**, T.Ohkubo, and Y.Kuroda 「RT hydroxylation of methane over Zn<sup>II</sup>-Oxyl created in MFI zeolite」

日本化学会第 98 春季年会、日本大学理工学部船橋キャンパス、2018 年 3 月発表

2) **○織田 晃**、大久保 貴広、黒田 泰重 「ゼオライト場を利用した疑似気相金属オキシルの創製ならびにそれによる室温でのメタン部分酸化」 第 33 回ゼオライト研究発表会、長良川国際会議場、2017 年 11 月発表

3) **○織田 晃**、大久保 貴広、黒田 泰重 「金属イオン上で起る O<sub>2</sub> の活性化メカニズムを解析

するための新手法: Franck Condon 解析による MFI 中の Co-peroxo と Ni-superoxo の同定」 第 31 回日本吸着学会研究発表会、静岡市民文化会館、2017 年 11 月発表

4) ○織田 晃 「RT hydroxylation of methane over  $Zn^{II}$ -Oxyl created in MFI zeolite CREST 領域会議「多様な天然炭素資源を活用する革新的触媒の創製」、触媒研究所、2017 年 10 月

5) ○織田 晃、大久保 貴広、黒田 泰重 「ゼオライト場を利用した酸素原子ラジカル ( $Zn^{II}$ -Oxyl) の創出ならびにキャラクターゼーション」 第 120 回触媒討論会、愛媛大学、2017 年 9 月発表