

令和 3 年 6 月 18 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15293

研究課題名(和文)自己組織化を利用した金属クラスター錯体の配列制御に基づく新奇ナノ材料の創製

研究課題名(英文)Creation of self-assembled functional nanomaterials by controlling packing arrangement of metal clusters

研究代表者

齋藤 典生(Norio, Saito)

東京理科大学・工学部工業化学科・助教

研究者番号：20822456

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：八面体型モリブデンクラスター ($[\text{Mo}_6\text{X}_i\text{8Xa}_6]^{2-}$; Xはハロゲン)の配位子や対カチオン置換を用いて有機無機複合結晶を合成し、(a) 結晶構造の高次構造化や (b) 対称性制御に基づく新奇機能の開発を目的とした。特に、(a) 有機シラン修飾ホスフィンオキシド配位子をXaサイトに置換した+4価のカチオン性クラスターを合成し、それらが連結したナノ構造体を作製した。また、(b) 対カチオンをメチルアンモニウム (CH_3NH_3^+)に置換したメタルクラスター結晶を作製し、それらが対称中心のない極性結晶であることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で作製したメタルクラスターは、加水分解や脱水縮合反応を用いて、クラスター同士が連結した三次元状ナノ構造体の作製や、酸化物表面への固定化が可能であり、ナノ構造体を形成する構造素子として利用できる。また、 CH_3NH_3^+ を用いたカチオン交換で作製したクラスター化合物は、第二次高調波発生や圧電性を発揮する極性結晶であり、作製プロセスや成形加工の容易さの観点から既存セラミックスにない利点がある。今後、上記の特性を活用した材料創製を展開することで、メタルクラスターの応用範囲の大幅な拡大に繋がると考えている。

研究成果の概要(英文)：New class organic-inorganic hybrid compounds were synthesized through ligand- and cation-exchange reactions of the octahedral molybdenum clusters, and utilizing them development of high-ordered packing arrangement and nonsymmetric crystal structure was performed. For this purpose, phosphine oxide ligands with the silane groups were substituted with the Xa site of $[\text{Mo}_6\text{X}_i\text{8Xa}_6]^{2-}$ yielding a tetravalent cationic cluster, and it exhibited gelation ability in acetone by cross-linking of each cluster molecule. For latter purpose, high-purity metal cluster compounds of which cation was substituted with CH_3NH_3^+ was prepared. The structural analysis revealed that the compound crystallized in non-centrosymmetric space group which could exhibit non-linear optical property and piezoelectricity.

研究分野：工学系科学

キーワード：メタルクラスター 配位子置換 結晶構造 有機シラン化合物 対称中心

1. 研究開始当初の背景

八面体型モリブデンクラスター ($[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{X}^{\text{a}}_6]^{2-}$; X はハロゲン)は、表面に置換可能な6つの配位子を有する全長0.8~1 nmの巨大錯陰イオンである。 $[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{X}^{\text{a}}_6]^{2-}$ は、ハロゲン化金属特有の光電子機能と有機分子の柔軟性をあわせもち、新奇ナノ材料創製の有力な構造素子に位置づけられる。メタルクラスターを構造素子とした結晶固体の物質機能を設計するには、錯体の集積構造を高度に制御する必要がある。一方、これまでの全無機組成はイオン性が強く、静電相互作用が等方的かつ結晶全体に働いており、構造制御が難しい。そこで、申請者は、長鎖アルキルや結合性官能基を有する配位子や対カチオンを導入し、それらの疎水性相互作用や、メタルクラスターとの水素結合を用いて、メタルクラスターを自己組織化的に集積させることを着想した。また、 X^{a} (アピカルサイト)の置換数や置換位置によってメタルクラスターの電荷状態や相互作用の方向性を制御できれば、極性結晶(対称中心が無い)の形成や、メタルクラスター集積体の高次構造化が可能になると期待される。

2. 研究の目的

本研究は、メタルクラスターを固体結晶として集積化し、その空間群や分子配列を制御することで、新奇な物質機能を発現させることを目標とする。具体的には、中性配位子をアピカルサイトに置換し、その配位数を制御することで、カチオン性のメタルクラスターを作製する。また、配位子や対カチオンに長鎖アルキルや化学結合可能な官能基を導入することで、メタルクラスター配列の高次構造化や、結晶構造への極性付与を検討する。

3. 研究の方法

(1) ホスフィンオキシドやピリジンといった中性配位子を、 $[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{X}^{\text{a}}_6]^{2-}$ のアピカルサイトに修飾し、カチオン性メタルクラスターを合成する。また、配位子置換の合成条件を探索し、配位子の置換数に基づく価数制御が可能か検証する。

(2) (1)の配位子の末端に有機シランを修飾し、表面に結合性官能基を多数有する新規メタルクラスターを合成する。メタルクラスターに収束した官能基同士を化学結合で連結することで、メタルクラスターが三次元状に連なったネットワーク構造の形成を試みる。

(3) $[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{X}^{\text{a}}_6]^{2-}$ の対カチオンとして、アルキルアンモニウムを導入し、単結晶の作製を試みる。特に、結晶中の小分子や対称中心の有無に着目して結晶構造の解析を行い、分子吸着や第二次高調波発生(SHG)などの新奇機能の発現が期待できる組成を探索する。

4. 研究成果

(1) 中性配位子のアピカルサイト置換とその置換数の制御

$\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}^{\text{a}}_6]$ を出発原料に用い、 Cl^{a} をトリフェニルホスフィンオキシド(Ph_3PO)やピリジン(Py)といった中性配位子に置換し、メタルクラスターのカチオン化や価数制御を試みた。配位数を制御する方法として、(a)弱配位性の CF_3SO_3^- で Cl^{a} を置換した後、中性配位子を反応させる方法と、(b)中性配位子と $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}^{\text{a}}_6]$ を直接反応させる方法を検討した。

(a)について、 $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}^{\text{a}}_6]$ と6.6モル等量の AgCF_3SO_3 を反応させると AgCl が沈殿し、 Cl^{a} と CF_3SO_3^- のイオン交換を確認した。上澄み溶液に6.6モル等量の中性配位子を添加し、25℃で48h攪拌することで配位子置換を行った。エバポレーションで得られた固体を定量 $^1\text{H-NMR}$ で分析し、メタルクラスター1分子当たりの配位子の分子量(n)を推定したところ、 Ph_3PO 、Pyともに $n=6.0$ となり、6つのアピカルサイトを全置換したことを確認した。Py組成のESI-MS測定では、 $m/z=333$ を中心としたブロードなピークが観測され、 $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Py}^{\text{a}}_6]$ (分子量1333.86 g/mol)が価数+4のカチオンとして振る舞うことを確認した。以上の実験から、 Ph_3PO やPyなどの中性配位子をアピカルサイトに全置換する手法を確立した。

(b)について、 $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}^{\text{a}}_6]$ と6.6モル等量の Ph_3PO を溶解したメタノール溶液を50℃で攪拌すると、黄色沈殿が生じた。沈殿を定量 $^1\text{H-NMR}$ で分析すると、メタルクラスター1分子当たりおよそ2モル等量の Ph_3PO が観測された。得られた試料は、多くの溶媒に対し難溶性で、DMSOとDMFのみに溶解した。DMSOとジクロロメタンで単結晶を作製し、単結晶XRDで構造精密化したところ、メタルクラスターの2つのアピカルサイトにDMSOが配位し、 Ph_3PO は確認されなかった。この結果から、黄色沈殿の組成は $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}^{\text{a}}_4(\text{Ph}_3\text{PO})^{\text{a}}_2]$ で、DMSOに溶解すると Ph_3PO がDMSOに置換されたと推察される。

(2) シラン修飾ホスフィンオキシド配位子を用いた配位子置換反応

$\text{TBA}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}^{\text{a}}_6]$ (TBA: テトラブチルアンモニウム)の Cl^{a} を有機シラン配位子で置換することで、脱水縮合反応で共有結合を介した分子フレームワークの形成や、金属酸化物表面への化学修飾が可能な新規メタルクラスターを作製した。ジフェニルホスフィンオキシドを

出発原料とし、アゾビスイソブチロニトリルおよびトリエトキシビニルシランと共に 80 °C で 24 h 加熱還流することで、目的の配位子 (EtSiPO) を合成した (図 1a)。合成した EtSiPO 配位子は、 $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6]^{2-}$ に対して 6.6 モル等量を反応溶液に添加し、25 °C で 48 h 攪拌して $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{EtSiPO})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ の合成を試みた。

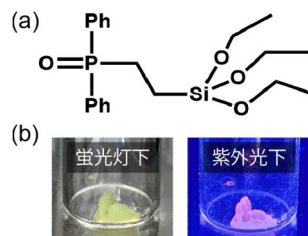


図 1. (a) EtSiPO の分子構造、
(b) $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{EtSiPO})_6]^{4+}$ 含有アセトンゲルの外観。

EtSiPO と $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{CF}_3\text{SO}_3)_6]^{2-}$ を超脱水アセトン中で反応させたところ、溶媒全体が増粘し、ゲル状態になった (図 1b)。ゲルを乾燥すると、黄色固体となり、DMSO や DMF 以外の溶媒に溶解性を示さなかった。定量 $^1\text{H-NMR}$ 測定を用いてメタルクラスター 1 分子に対する EtSiPO 配位子の分子量 (n) を推定したところ、 $n = 6.0$ であり、目的の置換反応が進行したことが示唆された。一方、 $^1\text{H-NMR}$ の高磁場領域において、EtSiPO 配位子のエトキシ基に対応するシグナルが消失しており、配位子の置換反応とともにエトキシ基の分解が進行したことが示唆された。FT-IR 測定から、 913 cm^{-1} および 3380 cm^{-1} に Si-OH と -OH に帰属されるピークが観測され、EtSiPO のエトキシ基がシラノール基に加水分解されたと推察される。

上記の結果から、メタルクラスターのアピカルサイトに脱水縮合が可能な官能基の修飾に成功した。一方、配位子の反応性の完全制御には至らず、置換反応とともに配位子の加水分解が進行し、生成したメタルクラスターの配位子末端はシラノール基で修飾されていることが示唆された。シラノール基同士は水素結合を形成するため、置換反応の進行とともにメタルクラスターがシラノール基の水素結合を介して連結し、ネットワーク構造を形成することでゲル化したと推察される。今後は、今回生成したメタルクラスターを前駆体とし、塩基などの触媒を加えてシラノール基の脱水縮合反応を進行させ、シロキサン結合を介してメタルクラスターが連結した三次元ネットワーク構造体を作製する。当初予定していた吸着能や光学特性を評価し、メタルクラスターを用いた新しい機能性材料を提案する。

(3) 対カチオンの置換反応

$\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{I}^a_6]$ を出発原料に用い、沈殿法を用いて Cs^+ を任意の対カチオン (A^+) に置換した。 Cs^+ は BF_4^- と反応すると難溶性の CsBF_4 を形成する。この反応を利用し、 $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{I}^a_6]$ と ABF_4 をメタノール中に添加して、 CsBF_4 の沈殿化と Cs^+ と A^+ をカチオン交換した。得られた上澄み溶液をエバポレーションした後、1-プロパノール中で室温下 24 h 還流して、水分などの不純物を除去した。得られた固体を、ジクロロメタンとアセトンを用いて再結晶化し、単結晶を作製した。

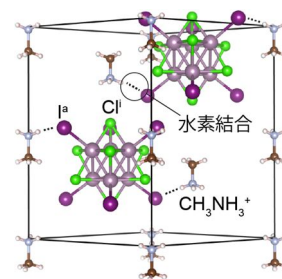


図 2. $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{I}^a_6]$ の結晶構造。

対カチオンに、アルキルアンモニウム ($\text{C}_{n+3}\text{H}_{2n+10}\text{N}^+$) およびメチルアンモニウム (CH_3NH_3^+) を用い、温度 100 K で単結晶 XRD 測定を実施した。測定の結果、 $(\text{C}_{n+3}\text{H}_{2n+10}\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{I}^a_6]$ ($n = 3, 5, 7, 9$) は、いずれの組成も空間群 $\text{C}2/c$ の単斜晶であった。とりわけ $n = 9$ は、メタルクラスターと対カチオンが a 軸方向に層状配列した構造で、メタルクラスター 1 分子に対してジクロロメタン 2 分子が結晶中に存在していた。さらに、メタルクラスターの間隙におよそ 9 電子分の余剰電子が確認され、結晶中にジクロロメタンを含めた小分子を取り込めることが示唆された。 $n < 9$ では結晶中に溶媒分子は確認されなかったことから、対カチオンのアルキル鎖をノナン基以上に伸長することで、溶媒などの小分子を取り込める間隙を結晶中に形成できると推察される。

$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{X}^a_6]$ ($\text{X}^a = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) の粉末および単結晶 XRD 解析を行ったところ、いずれの組成も $\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{X}^a_8\text{X}^a_6]$ と同じ三方晶で結晶化することがわかった。特に、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{I}^a_6]$ は、空間群 $\text{P}31c$ であり、構造中に対称中心がないことがわかった。結合距離の解析から、4 級アンモニウムのプロトンと I^a が水素結合しており、Cs 組成と比較して対カチオンの相対位置が c 軸方向にずれることで対称中心が消失した。

まとめ

- (1) 中性配位子を $[\text{Mo}_6\text{X}^a_8\text{X}^a_6]^{2-}$ のアピカルサイトに置換し、+4 価または無電荷のメタルクラスターの合成に成功した。一方、配位数の自在制御には至らなかった。
- (2) 有機シランを修飾したメタルクラスターを合成し、それらの水素結合ネットワークによるゲルの形成を確認した。本メタルクラスターを用いた脱水縮合反応は、現在検討中である。
- (3) 高純度処理を施した $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{I}^a_6]$ の結晶構造を分析した結果、空間群が $\text{P}31c$ で、SHG や圧電性を示しうる極性結晶であることを明らかにした。

当初の目的であるメタルクラスターの高次構造化や極性結晶化に供する組成の作製に成功した一方、具体的な特性評価に至らず、目的を完全達成できなかった。今後、SHG や圧電性、物質吸着を中心に材料作製や物性評価を実施し、新奇物性を発現しうるか検証を進める。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Norio Saito, Masataka Ono, Hiroki Komatsubara, Ko Fukushima, Yutaka Takahashi, Yukishige Kondo	4. 巻 179
2. 論文標題 Metal-free functionalized stilbene crystals exhibit silver luster	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dyes and Pigments	6. 最初と最後の頁 108394
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.dyepig.2020.108394	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Norio Saito, Sekito Itoyama, Rieko Takahashi, Yutaka Takahashi, Yukishige Kondo	4. 巻 582
2. 論文標題 Synthesis and surface activity of photoresponsive hybrid surfactants containing both fluorocarbon and hydrocarbon chains	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Colloid Interface Sci.	6. 最初と最後の頁 638-646
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jcis.2020.08.054	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Norio Saito, Sekito Itoyama, Yukishige Kondo	4. 巻 588
2. 論文標題 Multi-responsive organo- and hydrogelation based on the supramolecular assembly of fluorocarbon- and hydrocarbon-containing hybrid surfactants	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Colloid Interface Sci.	6. 最初と最後の頁 418-426
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jcis.2020.12.103	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Norio Saito, Pierrick Lemoine, Stephane Cordier, Yoshitaka Matsushita, Takeo Ohsawa, Fabien Grasset, Jeffrey Scott Cross, Naoki Ohashi	4. 巻 647
2. 論文標題 Structural and electronic properties of the metal cluster-based compounds including high concentration of solvent molecules	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ZEITSCHRIFT FÜR ANORGANISCHE UND ALLGEMEINE CHEMIE	6. 最初と最後の頁 1-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/zaac.202000427	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 齋藤典生	4. 巻 46
2. 論文標題 結晶化学を用いた八面体型メタルクラスター化合物の光学機能化	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 C & I Commun	6. 最初と最後の頁 23-25
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 齋藤典生, 近藤行成	4. 巻 8月号
2. 論文標題 光・電気刺激に応答する分子集合体	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 理大 科学フォーラム	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 齋藤典生	4. 巻 -
2. 論文標題 光応答性ハイブリッド界面活性剤の合成と溶液物性の探索	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 色材協会誌	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 野中陽司、齋藤典生、Pierric Lemoine、Stephane Cordier、和田芳樹、Fabien Grasset、大橋直樹、近藤行成
2. 発表標題 カチオン置換を用いて結晶化した六核モリブデンクラスター化合物の構造・物性探索
3. 学会等名 第35回日本セラミックス協会関東支部研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoji Nonaka, Norio Saito, Pierric Lemoine, Stephane Cordier, Yoshiki Wada, Fabien Grasset, Yukishige Kondo, Naoki Ohashi
2. 発表標題 Exploration of structure and physical properties of hexanuclear molybdenum cluster compounds crystallized by counter cation exchange
3. 学会等名 PACRIM13 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shumpei Kawamoto, Norio Saito, Yukishige Kondo
2. 発表標題 Synthesis and crystallization of cationic building blocks based on pyridine-coordinated octahedral molybdenum cluster
3. 学会等名 OKINAWA COLLOIDS 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川本俊平、齋藤典生、近藤行成
2. 発表標題 イオン交換法を用いたカチオン性六核モリブデンクラスターの合成と結晶化
3. 学会等名 2019年度材料技術研究協会討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三浦暢, 齋藤典生, 近藤行成
2. 発表標題 八面体型金属クラスターを基とした有機無機複合ナノビルディングブロックの作製
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 齋藤 典生, 野中 陽司, 西山 大貴, 和田 芳樹, レモンヌ ピエリック, コーディエ ステファン, グラッセ ファビアン, 近藤 行成, 大橋 直樹
2. 発表標題 八面体モリブデンクラスターを利用した有機無機ハイブリッド結晶の作製とその構造物性
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第33回秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	近藤 行成 (Kondo Yukishige)	東京理科大学・工学部工業化学科・教授 (32660)	
研究協力者	大橋 直樹 (Ohashi Naoki)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点 電子セラミックスグループ・教授 (82108)	
研究協力者	大澤 健夫 (Osawa Takeo)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点 電子セラミックスグループ・主幹研究員 (82108)	
研究協力者	和田 芳樹 (Wada Yoshiki)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点 電子セラミックスグループ・事務業務員 (82108)	
研究協力者	松下 能考 (Mtsushita Yoshitaka)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点 電子セラミックスグループ・グループリーダー (82108)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
フランス	仏レンヌ第一大学	仏CNRS	日仏国際共同研究ユニットLINK	