

令和 6 年 5 月 21 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H02028

研究課題名(和文)機能性材料を指向したPreyssler型タングステート自在合成法開発

研究課題名(英文)Development of synthesis method of Preyssler-type phosphotungstates and application as functional materials

研究代表者

定金 正洋(Sadakane, Masahiro)

広島大学・先進理工系科学研究科(工)・教授

研究者番号：10342792

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：Preyssler型タングステートという空洞を持つ分子に関して、以下の成果をあげた。(1)SrやBaを内包した新しい化合物の合成に成功した。また、Naが分子空洞内を移動する現象を見出した。(2)分子骨格中のタングステンをモリブデンに置換した化合物の合成に成功し論文を発表した。(3)単離収率をこれまでの30%程度から45%程度にまで上げた。(4)合成した化合物がウイルスの観察用の染色剤として優れていることを見出し、論文として発表した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Preyssler型タングステートは円盤状のアニオン性分子でその分子内に空洞を持つ。水溶液中で安定であることに加え対カチオンとしてプロトンを持つものは強酸性を示す。そのため酸触媒として工業的に有用な化合物である。また、空洞内に含まれるイオンが移動することにより次世代のメモリ材料として期待されている。空洞内にこれまでにないイオンを導入した新しい化合物の合成やイオンの移動挙動の解明は新しいメモリ材料開発に有用であり学術的意義は大きい。加えてこの分子がコロナウイルスなどのウイルスの観察に役立つ事が分かったので社会的意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：The following results were obtained for molecules with cavities called Preyssler-type tungstates.

(1) We succeeded in synthesizing a new compound that encapsulates Sr and Ba. We also found that Na moves within the molecular cavity. (2) We succeeded in synthesizing a new compound in which tungsten in the molecular framework was replaced by molybdenum, and published a paper. (3) The isolation yield was increased from about 30% to about 45%. (4) We found that the synthesized compound is excellent as a staining agent for virus observation, and published a paper on the subject.

研究分野：無機化学

キーワード：ポリオキソメタレート Preyssler リンタングステート

1. 研究開始当初の背景

タングステン(W)は水中でポリオキソタングステートと呼ばれるアニオン性の酸化物クラスターを形成します。その構造は、水溶液の pH や他に存在する元素によって様々に変化します。その中で近年注目を集めているのは、5つのリン(P)酸素(O)4面体(PO₄)の周りを30個のWO₆8面体を取り囲んだPreyssler型リンタングステート(Phosphotungstate: PTA) ([P₅W₃₀O₁₁₀Mⁿ⁺]⁽¹⁵⁻ⁿ⁾⁻) (図1)です。この分子の特徴は、分子中に空洞があり、Na⁺、Ca²⁺、Bi³⁺、ランタノイド金属、アクチノイド金属などイオン半径が100pm程度以上のカチオン(Mⁿ⁺)を1つまたは2つ内包できることです。この分子内空洞に取り込む金属の種類を変えることによりその物性を変化させることが可能です。このPreyssler型PTAを機能性材料(酸触媒、プロトン伝導材料、単分子メモリ材料、抗菌剤)として用いる研究が活発に行われています。

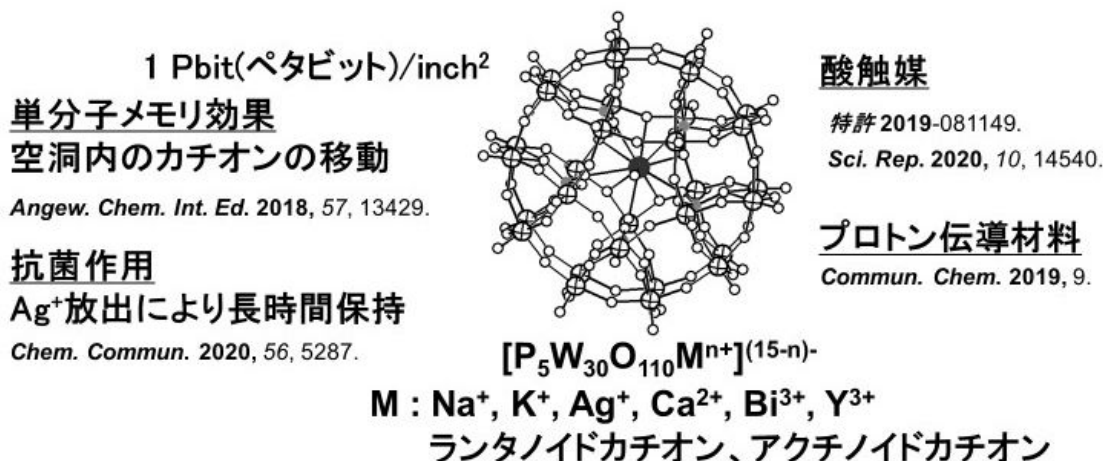


図1. Preyssler型PTAの構造と近年の応用例

Preyssler型PTA研究で重要な課題は以下の3つです。

(1) 分子空洞内のカチオンの移動の理解と、空洞内カチオンを自在に変えた分子の合成

全ての応用例で、分子内空洞中の金属カチオンが重要な機能制御因子となっています。

単分子メモリ材料の応用の際は、分子空洞中のカチオンの移動が誘電率の変化を引き起こすことでメモリとして機能します。また、プロトン伝導材料としての応用に関しては、Preyssler型PTAと高分子を複合した結晶が、高いプロトン伝導性を示すことが報告されています。また、内包金属を変えることでプロトン伝導性が制御できることが示されています。

Preyssler型PTAの分子空洞内のカチオン移動についての知見(カチオンの価数およびサイズと分子空洞内移動の関係)を得、これまでに報告されていないカチオンを空洞内に入れた新しい分子を構築することが、機能性材料としての応用に重要です。

(2) 分子骨格中のWを他の金属に変えた新規物質の合成

Preyssler型PTAで、Wを他の金属に置換できると、Preyssler分子中の酸還元特性や磁性特性を制御できるのみでなく、分子のアニオン電荷を更に変えることが出来ます。分子メモリ特性、プロトン伝導特性および酸触媒活性の向上も見込めます。

(3) 高収率合成法の開発

Preyssler型PTAを用いた触媒反応が工業化されていない一番の理由は、Preyssler型PTAの合成収率が低く、製造コストが高いためです。Preyssler型PTAは、Na₂WO₄とH₃PO₄を水の中で加熱して合成されますが、水中での収率が40%程度、単離精製後で30%程度の収率です。収率向上が、無機工業材料としての応用には必要不可欠です。

2. 研究の目的

Preyssler型PTAを実用的にも使える単分子メモリ材料、酸触媒、プロトン伝導性材料へと展開するために、この分子を自在に合成する方法を開発することが目的でした。

3. 研究の方法

背景にも書いた通り以下3つの研究を行います。

(1) 分子空洞内のカチオンの移動の理解と、空洞内カチオンを自在に変えた分子の合成

研究開始までに、 K^+ (イオン半径:約 1.6)までのカチオンが分子空洞内に入ることを見出していました。また、固体加熱により分子内にカチオンを導入する手法を見出しています。この手法を用いてこれまでに入ることが報告されていない Ba^{2+} (イオン半径:約 1.5)や Sr^{2+} (イオン半径:約 1.4),が入るのかどうかを明らかにする予定でした。また、これまでに、 K^+ のみが空洞内に2つ入ることを応募者は見出していました。他のカチオンが2つ入るのかを明らかにします。

(2) 分子骨格中の W を他の金属に変えた新規物質の合成

Preyssler 型 PTA ($[P_5W_{30}O_{110}Na]^{14-}$) は、 Na_2WO_4 と H_3PO_4 を水の中で加熱することにより分子が構築されます。この反応溶液中に W 以外の金属塩 (Mo, V, Nb, Ru, Mn, Fe, Cu など) を存在させ、Preyssler 分子中にその金属が取り込まれるかを明らかにします。取り込まれる場合は、その置換位置を分析します。また、他の金属を取り込んだことによる Preyssler 型 PTA の物性 (酸化還元電位、酸性度) がどう変化するかを明らかにする予定でした。

(3) 高収率合成法の開発。

Preyssler 型 PTA ($[P_5W_{30}O_{110}Na]^{14-}$) は、 $[PO_4]^{3-}$ や $[WO_4]^{2-}$ が集合して分子が構築されると思っています。反応系中に、更に Na^+ を加えると収率が向上しますが、まだ十分ではありません。合成条件 (反応温度、昇温速度、それぞれの基質濃度、添加物) を詳細に検討し、Preyssler 型 PTA を高収率で得られる合成法を明らかにします。更に、単離精製方法の検討を行う予定でした。

4. 研究成果

3つの研究を行い、以下に示す成果をあげました。

(1) 分子空洞内のカチオンの移動の理解と、空洞内カチオンを自在に変えた分子の合成

申請者が見出した固体状態で加熱することでカチオンを導入することで Preyssler 型 PTA に Sr^{2+} を1つ内包させた化合物、 Sr^{2+} を2つ内包させた化合物、および Ba^{2+} を1つ内包させた化合物の計3つの新しい化合物の合成と構造解析に世界で初めて成功しました。

分子空洞内に Na^+ を1つ分子の中央に入れた化合物では、溶液のプロトン濃度を上げる事によって Na^+ が分子内で分子の中央部分から外側に移動することを見出した。また、溶液のプロトン濃度をもとに戻すと、 Na^+ が分子の外側から中央部分に戻ることも見出した。

(2) 分子骨格中の W を他の金属に変えた新規物質の合成

Na_2WO_4 と H_3PO_4 を水の中で加熱して Preyssler 型化合物を合成する際に、W 以外の様々な金属を加える実験を行いました。その中で、 Na_2WO_4 と H_3PO_4 を水の中で加熱して Preyssler 型化合物を合成する際に、 Na_2MoO_4 を加えることで Preyssler 型分子の骨格中の W が一部 Mo に置換された新しい化合物の合成と構造解析に成功しました。Mo を導入することで Preyssler 型化合物の酸化還元電位が変化 (より還元されやすくなる: 電子を受け取りやすくなる) することを世界に先駆けて明らかにしました。現在のところ、Mo 以外に Preyssler 型化合物の W を置換できる金属は見つかっていません。この成果は、Euro. J. Inorg. Chem. という無機化学の査読付き英語雑誌に論文として発表しました。

(3) 高収率合成法の開発。

合成条件 (反応温度、昇温速度、それぞれの基質濃度、添加物) を詳細に検討し、Preyssler 型 PTA の合成過程での反応温度を2段階で上げていくことで収率をあげることができることを見出しました。その結果、単離収率が45%程度まで上げる事ができました。今後、さらに収率をあげるための知見が得られました。

(1) - (3)の実験に加えて、Preyssler 型 PTA がウイルスの染色剤として優れているという事を Sci. Rep. という査読付き英語雑誌に論文として発表しました。

査読付き英語論文の総数は2報でした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Sahiro Koichi, Kawato Yasuhiko, Koike Kanae, Sano Tsuneji, Nakai Toshihiro, Sadakane Masahiro	4. 巻 12
2. 論文標題 Preyssler-type phosphotungstate is a new family of negative-staining reagents for the TEM observation of viruses	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 7554
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-022-11405-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Khoiru Wihadi Muh. Nur, Haioka Terufumi, Kojima Tatsuhiro, Lopez Xavier, Ueda Tadaharu, Sano Tsuneji, Sadakane Masahiro	4. 巻 2022
2. 論文標題 Synthesis and Structural Characterization of Multi Molybdenum Substituted Preyssler type Phosphotungstates	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 e20220533
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/ejic.202200533	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

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Masahiro Sadakane
2. 発表標題 Solid State Migration of Encapsulated Cations of Preyssler-type Phosphotungstate
3. 学会等名 44th International Conference on Coordination Chemistry（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Masahiro Sadakane
2. 発表標題 Solid-state ion migration in Preyssler-type Phosphotungstate
3. 学会等名 INPOMS EPSRC-JSPS Core-to-Core Online Conference（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021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	西原 貞文 (Nishihara Sadafumi)		
研究協力者	内田 さかや (Uchida Sayaka)		
研究協力者	湊 拓生 (Minato Takuo)		
研究協力者	ロペス ザビエル (Lopez Xavier)		

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			
スペイン	Universitat Rovira i Virgili			
インドネシア	National Research and Innovation Agency			
英国	Newcastle University			