

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：32665

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620042

研究課題名(和文)非対称直接接合ポリ酸-エチニル銀複合クラスターの創製と化学的刺激による発光制御

研究課題名(英文)Syntheses of asymmetrically fused polyoxometalate-silver ethynide composite clusters and their luminescence properties

研究代表者

尾関 智二(OZEKI, Tomoji)

日本大学・文理学部・教授

研究者番号：60214136

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文):本研究において我々は、遷移金属元素と酸素からなる陰イオン性クラスター化合物であるポリ酸と、銀原子の集合体を複数のアセチレン誘導体を取り囲んで形成する陽イオン性クラスター化合物であるエチニル銀クラスターが直接接合した複合クラスター化合物を作り出すことに成功した。得られた化合物について、単結晶X線構造解析により、接合部の詳細な構造を明らかにするとともに、核磁気共鳴法などの溶液化学的手法を駆使して、得られた複合クラスターが溶液中でも構造を保っていることを明らかにした。さらに、それらがフォトルミネッセンスを示すことも見出した。

研究成果の概要(英文): We have successfully synthesized novel composite clusters by directly fusing polyoxometalates and silver ethynide clusters. Our design strategy is to use polyoxometalates with asymmetric surface charge distribution so that the silver ethynide moieties will attach to more negatively charged moiety of the precursor polyoxometalates. Single crystal X-ray diffraction experiments of the resultant samples revealed that the silver atoms selectively attach to the electron-rich part of the polyoxometalate, as designed. Solution studies using multi-nuclear and multi-dimensional nuclear magnetic resonances and sedimentation velocity analysis using an analytical ultracentrifuge demonstrated the structural integrity of the composite clusters. The composite clusters also exhibited photoluminescent properties.

研究分野：無機化学

キーワード：複合クラスター ポリオキソメタレート

1. 研究開始当初の背景

最高酸化状態にある5族および6族金属元素の酸素酸イオンは、酸性溶液中で脱水縮合して、金属原子数個～数百個および酸素原子数十個～千個程度からなるクラスター状化合物であるポリ酸を形成する。ポリ酸は、化学的・電気化学的・光化学的酸化還元活性や、フォト/エレクトロルミネッセンス特性、磁性など、様々な特性を示し、それらの特性を利用して触媒をはじめとする各種分子デバイスへの応用が研究されている。近年、さらなる高機能化合物を開発するために、有機物との複合化などの分子設計が盛んに行われている。

一方、エチニル銀クラスターは、+1価の銀原子が数十個集合し、その外周をエチニル基が保護したもので、クラスター形成の際に様々な陰イオンが鋳型として内部に取り込まれることが知られている。鋳型となるものには、ハロゲン化物イオンや炭酸イオンなどが知られている。

ポリ酸とエチニル銀クラスターを複合化すれば、それらの持つ様々な特性が、相加的、相乗的、あるいは予期できないほど変化することが予想される。その変化を制御するためには、複合体の構造を合理的に制御する方法論を確立しなければならない。近年、ポリ酸がエチニル銀クラスターに取り込まれた化合物が数例報告されているが、本研究開始時点では、ポリ酸とエチニル銀クラスター複合体の構造を制御した例はなかった。

そこで我々は、エチニル銀クラスターにおいて銀原子が+1価の陽イオンとして振

舞い、負に帯電したポリ酸の表面酸素原子に結合することに注目し、ポリ酸の表面酸素原子の電荷密度を制御することにより、ポリ酸とエチニル銀クラスターの複合体の構造を合理的に制御することを考案した。予備的実験の過程で、非対称ポリ酸 $[P_2W_{15}Nb_3O_{62}]^{9-}$ を前駆体として用いることにより、銀原子が $[P_2W_{15}Nb_3O_{62}]^{9-}$ のニオブ近傍の表面酸素原子に選択的に直接結合し(Ag...O 距離約 3 Å)、ポリ酸とエチニル銀クラスターが非対称に直接接合した全く新しいタイプの複合クラスター $[Ag_{25}(C\equiv C'Bu)_{16}(CH_3CN)_4(P_2W_{15}Nb_3O_{62})]$ (1)を得ることに成功した(図1)。

2. 研究の目的

本研究では、予備的実験の成果をふまえ、以下の3点に絞って研究を進める。

(1) 非対称直接接合ポリ酸 - エチニル銀複合クラスターの合理的合成法の確立

予備的実験において非対称直接接合ポリ酸 - エチニル銀複合クラスターの前駆体となることが示されたポリ酸 $[P_2W_{15}Nb_3O_{62}]^{9-}$ に加え、種々の非対称ポリ酸とエチニル銀を反応させることにより、ポリ酸 - エチニル銀複合クラスターの設計・合成手法を確立する。さらに、X線構造解析により、得られた化合物の構造の詳細を明らかにする。

(2) 非対称直接接合ポリ酸 - エチニル銀複合クラスターの溶存状態の解明

溶液化学的手法を駆使し、得られた化合物の溶液中における安定性を評価する。さらに、ポリ酸 - エチニル銀複合クラスターの生成過程の解明を目指す。

(3) 非対称直接接合ポリ酸 - エチニル銀複合クラスターの発光特性の解明

エチニル銀クラスターが可視部に発光を示すことから、ポリ酸との反応により得られる複合クラスターも発光を示すことが期待される。ポリ酸 - エチニル銀複合クラスターの構造制御により、その発光挙動を制御することを目指す。手始めに、複合クラスターの構造と、発光との関係を検討する。

3. 研究の方法

(1) 非対称直接接合ポリ酸 - エチニル銀複合クラスターの合理的合成法の確立

予備的実験にて使用した非対称ポリ酸 $[P_2W_{15}Nb_3O_{62}]^{9-}$ と同様に、一部のタングステン原子(+6価)を選択的に+5価の金属原子に置換し、置換部位近傍の表面酸素原子の電子密度分布を上昇させたポリ酸を前駆体として用いる。具体的には、Dawson型ポリ酸のタングステン原子の一部をバナジウムで置換した $[P_2W_{15}V_3O_{62}]^{9-}$ や Keggin型ポリ酸のタングステン原子の一部をニオブで置換した $[SiW_9Nb_3O_{40}]^{7-}$ などを用い、それらとエチニル銀を反応させることにより、非対称的にポ

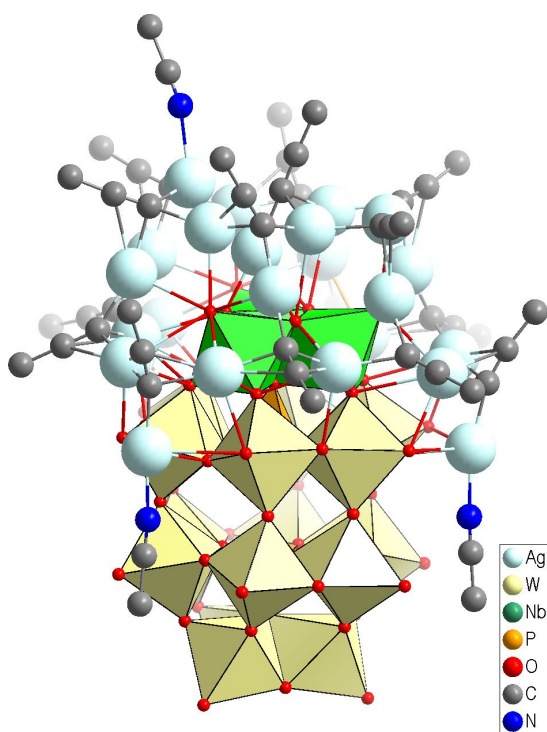


図1. $[Ag_{25}(C\equiv C'Bu)_{16}(CH_3CN)_4(P_2W_{15}Nb_3O_{62})]$ の構造

リ酸とエチニル銀クラスターを接合した複合体を合成する。

得られた化合物について、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の PF-AR にて稼働中の巨大分子用 X 線回折計を使用して単結晶放射光 X 線構造解析を行い、高い精度で結晶構造を決定する。その結果をもとに、ポリ酸の表面電荷密度を制御することにより、ポリ酸の特定の部位に選択的に Ag 原子を結合させるという分子設計戦略が有効に働くことを実証する。さらに、Ag 原子結合部位周辺の詳細な構造情報を得ることにより、ポリ酸から銀クラスターへのエネルギー移動についての知見を得ることを目指す。

(2) 非対称直接接合ポリ酸 - エチニル銀複合クラスターの溶存状態の解明

ポリ酸 エチニル銀複合クラスターは、エチニル銀クラスター部位の有機保護基に炭素及び水素原子を持ち、ポリ酸部位にはタングステン、ケイ素およびリン原子などを持つことから、NMR による構造研究に非常に適した化合物である。

また、生成するエチニル銀との複合クラスターは、前駆体のポリ酸と比較して、分子量が顕著に増加するため、沈降係数が大きく変化することが考えられる。

これらの点を踏まえ、得られたポリ酸 エチニル銀複合クラスターについて、分析用超遠心分離器による沈降係数分布測定や、多核・多次元 NMR 測定を行い、結晶構造解析から明らかになった複合体の構造が、溶液中でどの程度保たれているかを明らかにする。さらには、ポリ酸 エチニル銀複合クラスターの生成過程に迫る。

(3) 非対称直接接合ポリ酸 - エチニル銀複合クラスターの発光特性の解明

エチニル銀クラスターは可視部に発光を示す。また、ポリ酸は紫外部に酸素から金属原子への強い LMCT 電荷移動吸収を示すが、構造によって発光を示すものと示さないものがある。そこで、ポリ酸により吸収されたエネルギーを効率よくエチニル銀クラスター部位へと移動させることが出来れば、ポリ酸 エチニル銀複合クラスターは高効率の発光材料になると考えられる。そのエネルギー移動効率は、ポリ酸部位とエチニル銀クラスター部位の接合部の構造に大きく依存すると予想される。以上のことから、ポリ酸と銀クラスターの反応により得られる複合クラスターについて、合理的に構造を制御することが可能になれば、銀クラスターの発光挙動の制御が可能になると考えられる。

そこで本研究では、得られたポリ酸 エチニル銀複合クラスターについて、紫外光照射下における発光挙動と、複合クラスターの構造との関係を明らかにする。その知見をもとに、ポリ酸 エチニル銀複合クラスターの発光特性の制御を行っていく。

4. 研究成果

非対称ポリ酸 $[P_2W_{15}Nb_3O_{62}]^9$ をアセトニトリル中でエチニル銀 $AgC\equiv C^tBu$ およびトリフルオロメチルスルホン酸銀 CF_3SO_3Ag と反応させることにより、ポリ酸とエチニル銀クラスターの複合体 $[Ag_{25}(C\equiv C^tBu)_{16}(CH_3CN)_4(P_2W_{15}Nb_3O_{62})]$ (1) が得られた。単結晶 X 線構造解析を行った結果、化合物 1 は図 1 に示すように、前駆体として用いたポリ酸 $[P_2W_{15}Nb_3O_{62}]^9$ のうち、Nb 原子近傍に Ag 原子が結合していることが明らかになった。この結果は、ポリ酸中の 6 族金属原子の一部を 5 族原子で置換することにより、その部分の表面電荷密度を上昇させ、その近傍に選択的に Ag 原子を結合させるという分子設計が、有効に働くことを実証している。

本研究では、化合物 1 の生成機構に迫るため、分析用超遠心分離器を用いて、反応溶液の沈降係数分布を測定した。その結果を図 2 に示す。化合物 1 の溶液の沈降係数分布 (曲線 h) は、この溶液がほぼ単分散であり、前駆体 $[P_2W_{15}Nb_3O_{62}]^9$ (沈降係数分布を曲線 a に示す) と比較して分子量が顕著に大きな化合物を含んでいることを示す。すなわち、化合物 1 は溶液中で分解することなく、結晶中と同程度のサイズを保っていることが明らかになった。さらに、前駆体 $[P_2W_{15}Nb_3O_{62}]^9$ と Ag^+ イオンを様々な比で混合した溶液についても沈降係数分布を測定したところ (曲線 b~g)、沈降係数が最終的な値に収束する前に、中間的な値を示すことが明らかになった (曲線 b および c)。すなわち、 $[P_2W_{15}Nb_3O_{62}]^9$ と Ag^+ イオンが反応するとき、一気に化合物

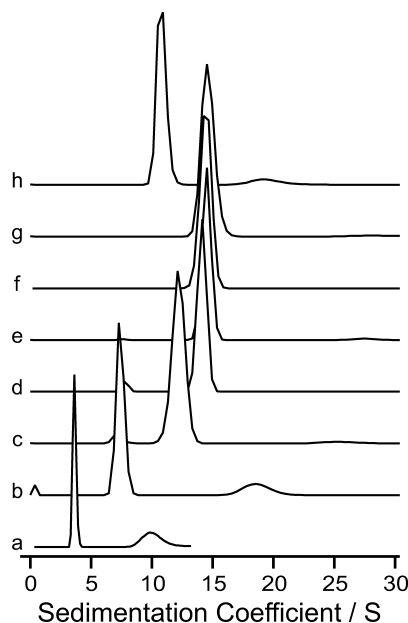


図 2 . アセトニトリル溶液の沈降係数分布 : a) 20 $\mu\text{mol/L}$ $[^n\text{Bu}_4\text{N}]_5\text{H}_4[P_2W_{15}Nb_3O_{62}]$, b-g) 20 $\mu\text{mol/L}$ $[^n\text{Bu}_4\text{N}]_5\text{H}_4[P_2W_{15}Nb_3O_{62}]$ に 5, 10, 15, 20, 25, 50 当量の Ag^+ を加えた溶液, h) 20 $\mu\text{mol/L}$ $[Ag_{25}(C\equiv C^tBu)_{16}(CH_3CN)_4P_2W_{15}Nb_3O_{62}]$

1 が生成するのではなく、化合物 1 よりは核数の少ない中間体を経ていることが明らかになった。

その他の非対称ポリ酸を前駆体として用いた場合にも同様の結果が得られるかを確認するため、 $[\text{SiW}_9\text{Nb}_3\text{O}_{40}]^{7-}$ をアセトニトリル中でエチニル銀 $\text{AgC}\equiv\text{C}'\text{Bu}$ およびトリフルオロメチルスルホン酸銀 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$ と反応させたところ、ポリ酸とエチニル銀クラスターの複合体 $[\text{Ag}_{42}(\text{CO}_3)(\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu})_{27}(\text{SiW}_9\text{Nb}_3\text{O}_{40})_2]^-$ (2) が得られた。単結晶 X 線構造解析を行った結果、図 3 に示すように、2 においても前駆体として用いたポリ酸 $[\text{SiW}_9\text{Nb}_3\text{O}_{40}]^{7-}$ のうち、選択的に Nb 原子の近傍に Ag 原子が結合していた。ここでも、ポリ酸中の 6 族金属原子の一部を 5 族金属原子で置換することにより、そこに結合した表面酸素原子の電荷密度を上昇させ、その近傍に選択的に Ag 原子を結合させるという分子設計が有効に働くことが明瞭に示された。

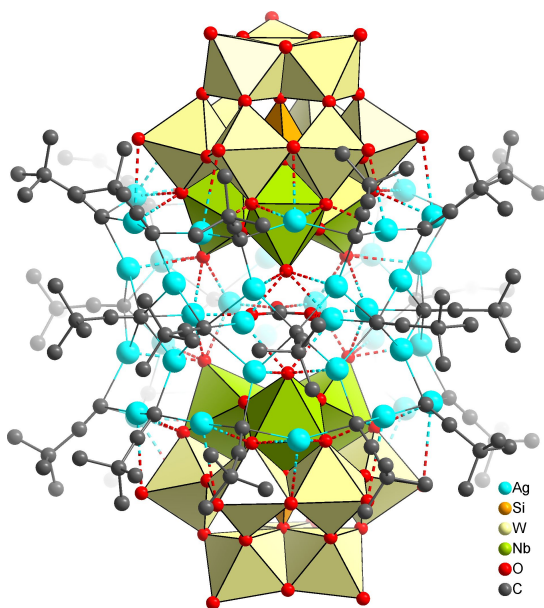


図 3 $[\text{Ag}_{42}(\text{CO}_3)(\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu})_{27}(\text{SiW}_9\text{Nb}_3\text{O}_{40})_2]^-$ の構造

化合物 1 が溶液中で結晶中と同程度の分子サイズを保つことは、分析用超遠心分離器による沈降係数分布解析により明らかになったが、構造の詳細まで保たれているかは明らかでなかった。化合物 1 は対称性が低く、分光学的手法による構造の確認が困難であったためである。そこで、化合物 2 が D_{3h} という非常に高い対称性を示すことを利用して、多核・多次元 NMR による溶液構造の確認を行った。

積分強度比 2:1:2:4 の 4 本の ^1H NMR シグナルおよびそれらの中にみられる NOE 相関 (図 4) は、図 3 に示す構造から予想されるパターンと完全に一致した。 ^{13}C NMR および ^1H - ^{13}C HETCOR スペクトル、 ^{29}Si NMR (1 本のシグナル)、 ^{183}W NMR (積分強度比 2:1 の

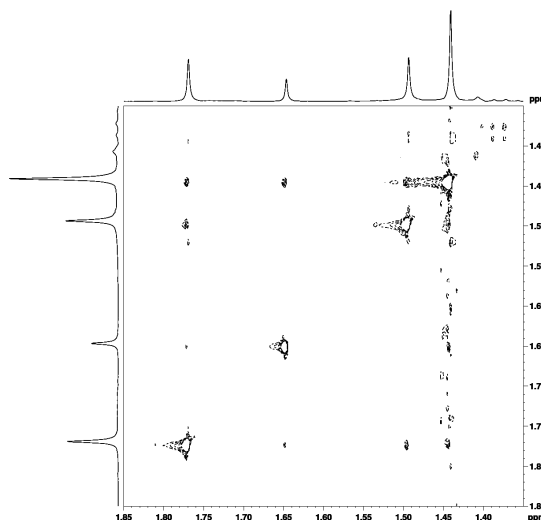


図 4 $[\text{Ag}_{42}(\text{CO}_3)(\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu})_{27}(\text{SiW}_9\text{Nb}_3\text{O}_{40})_2]^-$ の ^1H NOESY スペクトル

2 本のシグナル) も、図 3 の構造と矛盾しない。これらのことから、化合物 2 は溶液中でも結晶中と同じ構造を保つことが示された。

得られた化合物について、紫外線照射下での発光特性を測定した。化合物 1 は顕著な発光を示さなかった。一方、化合物 2 については、結晶構造によって発光特性が顕著に変化することが明らかになった。すなわち、六方晶系のサンプルは強い赤色の発光を示したが、三斜晶系のサンプルは顕著な発光を示さなかった。

三斜晶系の結晶、六方晶系の結晶いずれも、図 3 に示す構造の複合クラスターを含んでいる。ただし、三斜晶系の結晶では、対カチオンや結晶溶媒を含め、単結晶 X 線構造解析により精度良く構造を決定することが出来たが、六方晶系の結晶では対カチオンや結晶溶媒を決定することが出来なかった。そのため、結晶構造による発光特性の違いを解明するには至らなかった。良質の結晶を作成して精度良い構造解析を行い、結晶系による発光特性の違いの原因を解明することが今後の課題である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 7 件)

J. Imai, T. Ozeki & A. Yagasaki, "Reaction of the Hydrogen-bonded Hexamolybdo-platinate Tetramer $[\text{H}_{23}(\text{PtMo}_6\text{O}_{24})_4]^{9-}$ with Methanol: Formation of the Methylated Hydrogen-bonded Hexamolybdo-platinate Trimer $[(\text{H}_4\text{Me}_2\text{PtMo}_6\text{O}_{24})(\text{H}_3\text{Me}_3\text{PtMo}_6\text{O}_{24})_2]^{6-}$ ", *Chem. Lett.* 査読有 Vol. 45, 2016, pp. 19-20, DOI: 10.1246/cl.150897

S. Tamari, K. Ono, M. Hashimoto & T. Ozeki, "Control over the preference for binding sites of polyoxometalates to silver

ethynide clusters by surface charge modification", *Dalton Trans.* 査読有 Vol. 44, 2015, pp. 19056-19058, DOI: 10.1039/C5DT02972D

M. Kurasawa, F. Arisaka & T. Ozeki, "Asymmetrically Fused Polyoxometalate-Silver Alkynide Composite Cluster", *Inorg. Chem.* 査読有 Vol. 54, 2015, pp. 1650-1654, DOI: 10.1021/ic502644v

尾関智二 "ポリオキソメタレートイオンの対称性と結晶構造", *触媒* 査読有 Vol. 56, 2014, pp. 330-335, URL: <http://www.shokubai.org/jnl/cgi-bin/ccotw.cgi/5606033000f>

N. Shimizu, T. Ozeki, H. Shikama, T. Sano & M. Sadakane, "Synthesis and Structural Characterization of Isomers of Ru-Substituted Keggin-Type Germanotungstate with dmsO Ligand", *J. Cluster Sci.* 査読有 Vol. 25, 2014, pp. 755-770, DOI: 10.1007/s10876-013-0641-9

M. Saito & T. Ozeki, "Formation of a Kagome Lattice with Huge Channels by Very Large Spherical Anions (Invited)", *Photon Factory Activity Report 2012 Part A, Highlights and Facility Report* 査読有 2014, pp. 36-37, URL: http://pfwww.kek.jp/acr2012pdf/part_a/12ah3_4.pdf

S. Onaka, Y. Sakai, T. Ozeki, T. Nakamoto, Y. Kobayashi, M. Takahashi, R. Ogiso, T. Takayama & M. Shiotsuka, "Synthesis, structure and valence-trapping vs. detrapping for new trinuclear iron pentafluoro benzoate complexes: possible recognition of organic molecules by ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy", *Dalton Trans.* 査読有 Vol. 43, 2014, pp. 6711-6719, DOI: 10.1039/c3dt53623h

[学会発表](計 7 件)

尾関智二, "小角散乱を用いたポリオキソメタレートの溶液内会合状態の研究", PF研究会「徹底討論！小角散乱の魅力～基礎・応用・産業利用」, 2016.3.30-31, 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所(茨城県・つくば市)

K. Ohashi, T. Kojima, M. Sadakane, M. Hashimoto & T. Ozeki, "The stability difference of MO_4^{2-} (M = Mo, W) encapsulating silver(I) ethynide clusters", 日本化学会第96春季年会, 2016.3.24-27, 同志社大学京田辺キャンパス(京都府・京田辺市)

T. Ozeki, M. Kurasawa & F. Arisaka,

"Designer polyoxometalate - silver alkynide chimera cluster", The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015), December 15-20, 2015, Honolulu, Hawaii (USA)

K. Ohashi, T. Kojima & T. Ozeki, " MO_4^{2-} (M = Mo, W) encapsulating silver(I) ethynide clusters formed by template exchange reactions abstracting MO_4^{2-} groups from the Keggin-type polyoxometalates", The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015), December 15-20, 2015, Honolulu, Hawaii (USA)

J. Imai, T. Ozeki & A. Yagasaki, "Hydrogen-bonded trimer of methylated molybdoplatinate", The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015), December 15-20, 2015, Honolulu, Hawaii (USA)

K. Ohashi, T. Kojima, M. Sadakane, M. Hashimoto & T. Ozeki, "Template effects on the formation and stabilities of silver tetracos clusters", 錯体化学会第65回討論会, 2015.9.21-9.23, 奈良女子大学(奈良県・奈良市)

尾関智二, "ポリ酸の化学 - 結晶構造が解き明かす酸化物の多彩な姿", KEK 一般公開 特別講演, 2014.9.13, 高エネルギー加速器研究機構、茨城県つくば市

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

[その他]

ホームページ等

http://www.chs.nihon-u.ac.jp/chem_dpt/ozeki1.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

尾関 智二 (OZEKI, Tomoji)

日本大学・文理学部・教授

研究者番号: 60214136