

令和 2 年 6 月 9 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03037

研究課題名(和文) 金属酸化物ナノ反応場を用いたヘテロ金属ナノ材料の創製と触媒・高機能材料開発

研究課題名(英文) Creation of heterometallic nanomaterials using metal oxide nanospace toward development of catalysts and functional materials

研究代表者

鈴木 康介 (SUZUKI, Kosuke)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・准教授

研究者番号：40595667

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,640,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、反応性の高いナノ反応場を有する環状および多欠損型分子状金属酸化物(ポリオキソメタレート)への精密金属集積法を開発し、触媒材料や磁性材料の開発に向けた新たな無機材料設計技術を開拓した。特に、有機保護基の利用やプロトン化状態の制御により、これらの分子状金属酸化物の反応性を制御する新たな合成法を用いて、金属の数や配列を1原子単位で設計した多核活性点や異種金属多核構造の合成に成功した。また、これらの材料設計技術を応用して、可視光応答型光触媒や磁性材料などの機能性材料の開発が可能になった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、高効率反応や高難度反応を実現するための触媒開発や、これまでにない物性を有する高機能材料の開発に向けた、新しい無機材料設計が可能になった。このように、本研究で得られた知見は、無機触媒開発や機能性材料開発の発展に寄与し、将来的な持続可能社会の実現に貢献する可能性が期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we developed a new method to design inorganic materials for catalysts and magnetic materials by using ring-shape or multivacant molecular metal oxides (polyoxometalates) having highly reactive nanospace. In particular, by controlling the reactivity of the molecular metal oxides by using organic protecting groups, it has become possible to synthesize multinuclear active sites or heterometallic multinuclear structures in which the number and arrangement of metals can be precisely controlled in atomic level. In addition, by applying these material design techniques, we succeeded in developing functional materials, including visible-light-responsive photocatalysts and magnetic materials.

研究分野：錯体化学・触媒化学

キーワード：金属酸化物 ポリオキソメタレート 触媒 ナノ材料

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

金属酸化物は構成金属の種類、個数、構造、酸化状態等に応じた触媒特性、磁性、誘電性、イオン伝導性等の多様な性質を示し、学術的にも産業的にも重要な材料である。ナノメートルサイズの金属酸化物を1原子単位で構造や機能を自在設計して合成できるようになれば、従来の無機材料設計では成し得ない機能の発現や進化をもたらすと期待される。特に、複数種の金属から構成される金属酸化物の設計により、各金属の機能の協奏的・相補的作用や、新たな電子状態やスピン状態の創出が可能になり、新たな触媒材料や機能性材料等の設計を実現できると考えられる。

一方、研究代表者らは、配位サイトを有する分子状金属酸化物(ポリオキシメタレート)を分子鑄型として利用し、その配位サイトに様々な金属や有機分子を導入することにより、触媒材料や機能材料を開発することに成功している。特に、有機溶媒中で分子状金属酸化物と金属イオンの反応性を制御する独自の合成法を用いることで、導入される金属や有機分子の種類や配列の制御が可能になる。例えば、分子状金属酸化物に異種金属やアルコールを導入することにより可視光応答性酸化還元触媒の開発や、常磁性金属を配列することにより特異な分子磁性材料の設計の開発にも成功している。

2. 研究の目的

本研究では、反応性の高いナノ反応場を有する分子状金属酸化物への精密金属集積法を開発し、電子状態や反応活性点構造の設計による高機能触媒材料、磁性材料、光学材料等の開発に向けた新たな材料設計技術を開拓することを目的とする。特に、分子状金属酸化物の反応性を制御することにより、これまで利用が困難であった環状金属酸化物や多欠損型金属酸化物を利用した材料設計法を開発する。

3. 研究の方法

ナノ反応場を有する環状および多欠損型分子状金属酸化物(ポリオキシメタレート)を設計・合成し、有機溶媒中においてその反応性を制御して金属種を導入することにより、構造設計を行った。特に、アルコール等を有機保護基として利用することや、プロトン量を制御して分子状金属酸化物の反応性を制御する新たな合成法により、導入される金属の数や位置の制御を試みた。合成した化合物の構造決定は、単結晶X線構造解析、質量分析、元素分析、核磁気共鳴等を用いて行った。磁気特性の評価には超伝導量子干渉計を用いた。以下に、各研究項目についての詳細な研究成果を述べる。

4. 研究成果

(1) 分子状金属酸化物の反応性制御と異種金属多核構造の設計

分子状金属酸化物の反応性を制御し、金属イオンとの段階的・選択的な反応を実現するために、有機保護基を用いて分子状金属酸化物の配位サイトを一時的に保護する手法を開発した。図1に示す分子状金属酸化物は高い反応性を示すため、有機溶媒中においても容易に2量化および多量化反応が進行することが課題であった。本研究では、分子状金属酸化物の配位サイトに導入したアルコールが有機保護基として働き、分子状金属酸化物の自己縮合反応の抑制や金属イオンとの

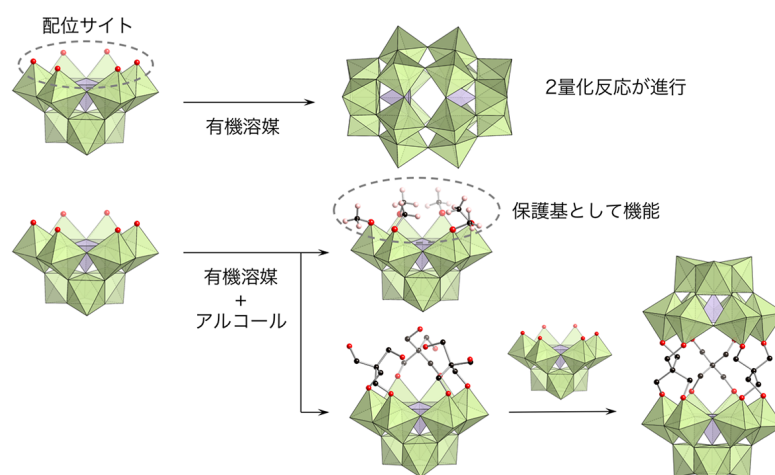


図1. 分子状金属酸化物へのアルコール保護基の導入と有機-無機ハイブリッド構造の構築

の反応の性制御に有効に機能することを見出した(図1)。また、2個以上の水酸基を有する多価アルコールと反応させることで、有機-無機ハイブリッド構造を合成することにも成功した。このような分子状金属酸化物とアルコールとの複合化により、アルコールから分子状金属酸化物への光誘起電荷移動も可能になった。例えば、S字型分子状金属酸化物は、可視光の照射によりアルコールから分子状金属酸化物への多電子移動が進行し、これを利用した有機基質の選択的還元反応が効率的に進行した。

さらに、分子状金属酸化物の反応サイトに複数種の金属イオンを逐次的に導入することにより、位置と数を定めて金属を配列した異種金属多核構造の合成に成功した。導入する金属種や反応条件を制御することにより、最大で4種9核からなる異種金属多核構造が選択的に生成した(図2)。特に、金属配列を変えることにより、金属の磁気相互作用や、分子間での磁氣的相互作用を制御できることを見出した(図3)。

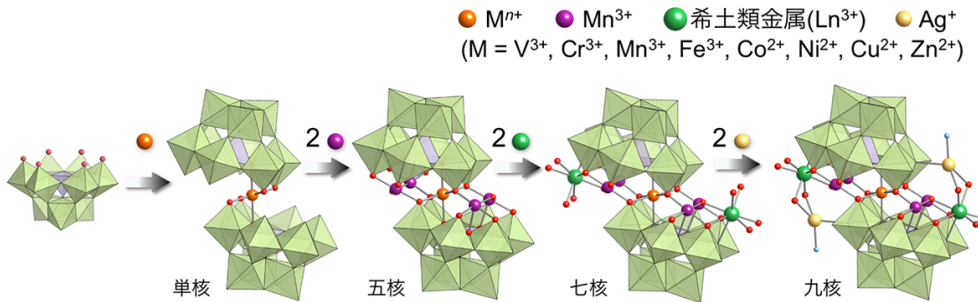


図 2. 分子状金属酸化物を利用した異種金属多核構造の逐次合成

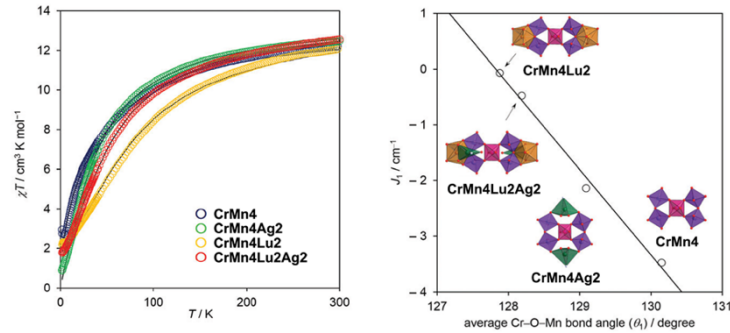


図 3. (左) 異種金属多核構造の直流磁化率. (右) 金属間の磁氣的相互作用と架橋角度の関係.

(2) 環状金属酸化物を利用した金属多核構造の合成

ナノ反応場を有する環状金属酸化物を新たに設計・合成し、これを利用した金属多核構造の合成を行った。単結晶 X 線構造解析より、1 nm のナノ空隙を有する環状金属酸化物のテトラブチルアンモニウム塩の構造を明らかにした。この環状金属酸化物の内側にはプロトン化された末端酸素原子が集積されており ($W-OH$, $W-OH_2$)、金属イオンと高い反応性を有するナノ反応場として機能することが示唆された。量子化学計算からも、環状構造の内側の酸素原子の電子密度が高いことが分かった。そこで、有機溶媒中において、この環状金属酸化物のプロトン化状態を制御して、環状金属酸化物と遷移金属イオンを反応させることにより、環状構造内に様々な金属種からなる多核構造を導入した。特に、上記 (1) の研究成果をもとに、環状金属酸化物の配位サイトの一部をアルコールで保護することにより、Mn, Co, Ni, Cu, Zn 等の金属イオンを金属の数や位置を制御して導入できることを見出した。単結晶 X 線構造解析により分子構造を決定し、これまでに報告例のない $\alpha, \gamma, \alpha, \gamma$ 型の新規環状金属酸化物が得られたことを明らかにした (図 4)。これらの化合物は環状構造内に反応活性の高い多核金属構造を有しており、今後、触媒材料開発への利用が期待される。また、環状金属酸化物の部分構造である $[P_2W_{12}O_{48}]^{14-}$ を用いて金属イオンとの反応を行った結果、環状金属酸化物と同様の構造変化を伴って金属が導入されることが明らかとなり、環状金属酸化物の反応性制御に関して重要な知見を得た。

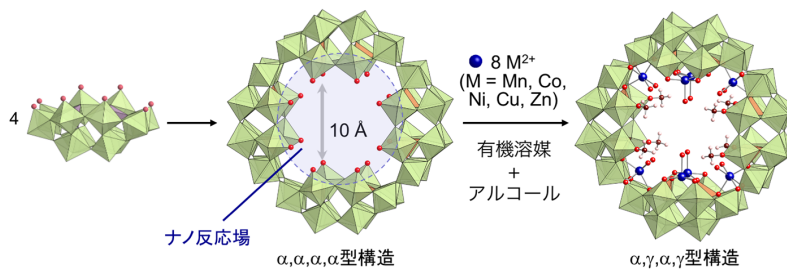


図 4. 環状金属酸化物のナノ反応場を利用した金属多核構造の合成

(3) 貴金属ナノクラスターの合成

分子状金属酸化物のナノ反応場を利用した貴金属ナノクラスターの合成を行った。特に、分子状金属酸化物を C 字型に 2 量化して得られるナノ反応場を利用して、生成するナノクラスターの安定性向上を図った。分子状金属酸化物と酢酸銀をアセトン中で反応させることにより、分子状金属酸化物の内部に銀 2 核構造が生成した。さらに、*N,N*-ジメチルホルムアミド中でこの銀 2 核構造と酢酸銀をさらに反応させることにより、自己集散的に銀ナノクラスターが生成することを見出した。量子化学計算や実験的手法による解析より、生成したナノクラスターの電子状態を決定した。特に、本合成法で得たナノクラスターは既存ナノ材料と比較して顕著に高い安定性を有するだけでなく、特異な分子内電荷移動特性を示すことが分かった。今後、触媒材料や機能性材料としての応用が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yonesato Kentaro, Ito Hiroyasu, Itakura Hiroyuki, Yokogawa Daisuke, Kikuchi Takashi, Mizuno Noritaka, Yamaguchi Kazuya, Suzuki Kosuke	4. 巻 141
2. 論文標題 Controlled Assembly Synthesis of Atomically Precise Ultrastable Silver Nanoclusters with Polyoxometalates	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 19550 ~ 19554
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1021/jacs.9b10569	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 Li Chifeng, Mizuno Noritaka, Yamaguchi Kazuya, Suzuki Kosuke	4. 巻 141
2. 論文標題 Self-Assembly of Anionic Polyoxometalate/Organic Architectures Based on Lacunary Phosphomolybdates and Pyridyl Ligands	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 7687 ~ 7692
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1021/jacs.9b02541	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 Sasaki Shinichi, Yonesato Kentaro, Mizuno Noritaka, Yamaguchi Kazuya, Suzuki Kosuke	4. 巻 58
2. 論文標題 Ring-Shaped Polyoxometalates Possessing Multiple 3d Metal Cation Sites: $[M_2(OH)_2]_2[M(OH)_2]_4P_8W_{48}O_{176}(OCH_3)_8]^{16-}$ (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 7722 ~ 7729
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.9b00061	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 Suzuki Kosuke, Minato Takuo, Tominaga Naoto, Okumo Ichiro, Yonesato Kentaro, Mizuno Noritaka, Yamaguchi Kazuya	4. 巻 48
2. 論文標題 Hexavacant Dawson-type phosphotungstates supporting an edge-sharing bis(square-pyramidal) $\{O_2M(\mu_3-O)_2(\mu-OAc)MO_2\}$ core (M = Mn ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , or Zn ²⁺)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 7281 ~ 7289
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8DT04850A	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 鈴木康介	4. 巻 42
2. 論文標題 分子状タングステン複合酸化物触媒の精密合成とその触媒機能	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ペトロテック	6. 最初と最後の頁 713 ~ 717
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 Li Chifeng, Suzuki Kosuke, Mizuno Noritaka, Yamaguchi Kazuya	4. 巻 54
2. 論文標題 Polyoxometalate LUMO engineering: a strategy for visible-light-responsive aerobic oxygenation photocatalysts	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 7127 ~ 7130
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8CC03519A	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 Suzuki Kosuke, Mizuno Noritaka, Yamaguchi Kazuya	4. 巻 8
2. 論文標題 Polyoxometalate Photocatalysis for Liquid-Phase Selective Organic Functional Group Transformations	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 10809 ~ 10825
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.8b03498	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 鈴木康介	4. 巻 69
2. 論文標題 金属酸化物ナノクラスターの精密合成法の開発と機能制御	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 化学工業	6. 最初と最後の頁 6-10
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 Minato Takuo, Suzuki Kosuke, Ohata Yusuke, Yamaguchi Kazuya, Mizuno Noritaka	4. 巻 53
2. 論文標題 A modular synthesis approach to multinuclear heterometallic oxo clusters in polyoxometalates	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 7533 ~ 7536
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7CC04072E	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 Suzuki Kosuke, Yamaguchi Kazuya, Mizuno Noritaka	4. 巻 46
2. 論文標題 Photoredox Catalysis of Visible-light-responsive Divacant Lacunary Silicotungstate for Selective Reduction of Aldehydes	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1379 ~ 1382
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.170577	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 Minato Takuo, Suzuki Kosuke, Yamaguchi Kazuya, Mizuno Noritaka	4. 巻 23
2. 論文標題 Alkoxides of Trivacant Lacunary Polyoxometalates	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 14213 ~ 14220
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201702883	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 Jeong Jinu, Suzuki Kosuke, Yamaguchi Kazuya, Mizuno Noritaka	4. 巻 41
2. 論文標題 Visible-light-responsive catalysis of a zinc-introduced lacunary disilicoicosatungstate for the deoxygenation of pyridine N-oxides	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 13226 ~ 13229
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7NJ03057F	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23件（うち招待講演 6件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Kosuke Suzuki
2. 発表標題 Polyoxometalate - Organic Architectures Self-Assembled by Lacunary Phosphomolybdates and Pyridyl Ligands
3. 学会等名 Frontiers in Metal Oxide Cluster Science VI (FMOCS VI) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木康介
2. 発表標題 分子状タングステン複合金属酸化物の精密合成とその触媒機能
3. 学会等名 石油学会第68回研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木康介
2. 発表標題 金属酸化物ナノクラスターの精密設計とその機能
3. 学会等名 令和元年度結晶学会年会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 神保篤弘, 李赤峰, 水野哲孝, 鈴木康介, 山口和也
2. 発表標題 三欠損Keggin型ホスホモリブデートを用いたマンガン多核構造の合成
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤快, 米里健太郎, 水野哲孝, 鈴木康介, 山口和也
2. 発表標題 リング状ポリオキシメタレートを用いたマンガンオキシクラスターの合成
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岡崎尚志, 米里健太郎, 水野哲孝, 鈴木康介, 山口和也
2. 発表標題 リング状ポリオキシメタレートを用いた合金ナノクラスターの合成 (4 /
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 米里健太郎, 伊藤宏泰, 板倉弘幸, 横川大輔, 菊池貴, 水野哲孝, 鈴木康介, 山口和也
2. 発表標題 Assembly Synthesis of Silver Nanoclusters Using Polyoxometalates
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 米里健太郎, 伊藤宏泰, 板倉弘幸, 水野哲孝, 鈴木康介, 山口和也
2. 発表標題 欠損型ポリオキシメタレートを用いた銀ナノクラスターの合成と構造解析
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 米里健太郎, 伊藤宏泰, 板倉弘幸, 水野哲孝, 鈴木康介, 山口和也
2. 発表標題 欠損型ポリオキシメタレートを用いた銀ナノクラスターの構造制御と電子状態解析
3. 学会等名 日本化学会秋季事業 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 米里健太郎, 伊藤宏泰, 板倉弘幸, 水野哲孝, 鈴木康介, 山口和也
2. 発表標題 欠損型ポリオキシメタレートを用いた銀ナノクラスターの構造制御と電子状態解析
3. 学会等名 日本化学会秋季事業 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kosuke Suzuki
2. 発表標題 Synthesis of Silver Nanoclusters within Polyoxometalates
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鈴木康介
2. 発表標題 金属酸化物クラスターの精密合成と選択的光酸化還元反応
3. 学会等名 第122回触媒討論会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鈴木康介, 米里健太郎, 佐々木眞一, 山口和也, 水野哲孝
2. 発表標題 ポリオキシメタレートを用いた銀ナノクラスターの合成
3. 学会等名 ナノ学会第16回大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐々木 眞一, 米里健太郎, 鈴木 康介, 山口 和也, 水野 哲孝
2. 発表標題 リング状ポリオキシメタレートを用いた金属多核構造の合成
3. 学会等名 錯体化学会第68回討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐々木 眞一, 米里健太郎, 鈴木 康介, 山口 和也, 水野 哲孝
2. 発表標題 リング状ホスホタングステートを用いた金属多核構造の合成とその特性
3. 学会等名 日本化学会秋季事業 第8回CSJ化学フェスタ2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐々木 眞一, 米里健太郎, 鈴木 康介, 山口 和也, 水野 哲孝
2. 発表標題 3d金属多核構造を有するリング状ホスホタングステートの合成と特性
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木康介
2. 発表標題 金属酸化物ナノクラスターの精密無機合成法の開発と機能開拓
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Suzuki, K. Yamaguchi, N. Mizuno
2. 発表標題 Modular synthesis approach to multinuclear heterometallic oxo clusters with polyoxometalates
3. 学会等名 The Fifth International Symposium of Frontiers in Metal Oxide Cluster Science (FMOCs V) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 C. Li, K.Suzuki, K. Yamaguchi, N. Mizuno
2. 発表標題 Aerobic Oxidative Trifluoromethylation of Arenes Catalyzed by Phosphovanadomolybdic Acids
3. 学会等名 16th Korea-Japan Symposium on Catalysis & 3rd International Symposium on Institute for Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 鈴木康介, 米里健太郎, 佐々木眞一, 山口和也, 水野哲孝
2. 発表標題 有機溶媒に可溶性リング状ホスホタングステートの合成
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 米里健太郎, 佐々木真一, 鈴木康介, 山口和也, 水野哲孝
2. 発表標題 リング状ホスホタングステートを用いた銀ナノクラスターの合成
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐々木真一, 米里健太郎, 鈴木康介, 山口和也, 水野哲孝
2. 発表標題 リング状ホスホタングステートを用いた遷移金属多核構造の合成
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Minato, K. Suzuki, K. Yamaguchi, N. Mizuno
2. 発表標題 Syntheses of Alkoxides of Trivacant Lacunary Keggin-Type Polyoxometalates
3. 学会等名 錯体化学会第67回討論会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 無機 - 有機三次元ナノ構造体	発明者 鈴木康介, 山口和也, 水野哲孝, 李赤峰	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-145430	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
---------	---------------------------	-----------------------	----