

令和 3 年 6 月 7 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01989

研究課題名(和文)有機ナノケージ分子をもちいた未知の金属酸化物の創出

研究課題名(英文)Creation of unique metal oxides using organic nanocages

研究代表者

二瓶 雅之(Nihei, Masayuki)

筑波大学・数理工学系・教授

研究者番号：00359572

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、有機ナノケージ分子の内部空間を利用した金属酸化物粒子のサイズ・構造制御を達成し、未知の超微小金属酸化物を創出することを目的とした。具体的には、親水性内部空間を持つ両親媒性有機ナノケージ分子に着目し、ケージ内部空間における選択的金属酸化物成長反応について検討した。その結果、反応初期課程における中間体の生成を鍵とすることで、様々な金属酸化物粒子がケージ内部空間で選択的に形成することを見出した。以上より、有機ナノケージ分子の内部空間を精密に設計し、その内部空間で選択的に金属酸化物成長反応を進行させることで、未知の金属酸化物粒子を論理的に合成可能であることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、これまでほぼ不可能と考えられてきた直径2nm以下の金属酸化物を合理的に合成可能とする、新たな金属酸化物粒子合成反応を開発した。本反応は、有機ナノケージ分子の高い設計性により様々な金属酸化物に適応可能であるのみならず、そのサイズ・形状についても合理的に設計可能となると期待される。すなわち、目的とする性質を持つ様々なサイズ・形状を持つ未知の金属酸化物を合成するための基盤技術となりえることから、エネルギー・環境問題に資する様々な機能性金属酸化物ナノ粒子の開発に大きく貢献できるものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：This project aimed at the development of ultra-small metal oxide particles by utilizing nano-sized inner space of organic molecular cages. For the organic nanocage, amphiphilic organic cage with hydrophilic inner space was employed as a nano-sized reaction space for the metal oxide growing. As a result of the optimization of reaction conditions, selective formations of metal oxide particles were achieved within the inner space of the organic nanocages, in which the initial formation of intermediate species within the cage space was found to be the key step for selective formation of metal oxide within the nanocage space. The developed synthetic strategy for ultrasmall metal oxide particles was suggested to be applicable for other metal oxides. In addition, the ferrihydrite particles obtained by the above reaction showed physical properties characteristic of ultrasmall size nano-particles.

研究分野：錯体化学

キーワード：金属酸化物 ナノ粒子 有機ケージ分子

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

21世紀の人類社会は深刻なエネルギー問題と希少資源の枯渇に直面しており、ありふれた物質のサイズ、形状、電子状態を制御することで潜在的革新機能を引き出すユビキタス元素戦略が求められている。クラーク数の上位を占める元素からなる金属酸化物は、金属イオンに特有の電子・スピン・軌道の自由度に基づく多様な機能を示すことが知られている。しかしながら、直径2 nm以下の金属酸化物粒子は殆ど存在しない。また、分子性酸化物である金属オキソクラスタは量子磁性の観点から精力的に研究がなされてきたが、その核数は30核程度にとどまっている。すなわち、分子とバルクの境界領域と言われる1-2 nmサイズの金属酸化物はほとんど合成されておらず、“missing material”といっても過言では無い状況であった。このような“超微小金属酸化物粒子”ではコアと表面の金属イオン数が拮抗し、量子性の顕在化や特異触媒活性など、バルクと全く異なる機能の発現が期待される。すなわち、1-2 nmサイズの金属酸化物は未知の物性・機能の宝庫と考えられる。以上のような背景から、1-2 nmサイズの金属酸化物を合理的に得ることを可能とする新たな合成手法の開発は喫緊の課題であった。

2. 研究の目的

本研究では、金属酸化物粒子の性質を左右する主要パラメータ（サイズ、形状、表面・コア電子状態）の自在制御を可能とする超精密合成法を開発し、未知の超微小金属酸化物を創出するとともに、構造・機能の相関解明に基づく革新的機能の開拓を目的とした。超微小金属酸化物粒子の精密合成を達成するためのアイデアとして、直径1-2 nm程度の内部空間に多数の核形成サイト(配位サイト)を有する両親媒性有機ナノケージ分子(Molecular Organic Cage: OC)に着目し、親水性ケージ内部空間を反応場として金属酸化物粒子を合成することを着想した。ここで、OCの疎水性周辺空間によって金属酸化物粒子の凝集を抑制できれば、OCの空隙に電子的・化学的に活性な粒子表面を露出させることや、OCの末端構造によって粒子間距離(相互作用)を制御することが可能となる。その結果、①OC内部のナノ空間設計性を利用した酸化物粒子のサイズ・形状の超精密制御、②露出酸化物表面を利用した物理・化学的特性の制御、③配列制御による酸化物粒子間の空間機能制御、など、従来のナノ粒子とは全く異なる特徴を示すと期待される。これらを基盤として、物性(磁性、光学特性、電子特性)や反応(触媒)特性に与える制御パラメータを系統的に明らかにし、それらの機能を最大限に引き出すとともに全く新しい機能の発現が期待される。本研究では、有機ナノケージ分子の内部空間における選択的金属酸化物粒子系正反応を達成し、所望の粒形を持つ超微小金属酸化物粒子を合理的に得る合成法を開発を目的とした。

3. 研究の方法

有機ナノケージ分子を利用し、様々なサイズを持つ超微小金属酸化物粒子を合理的に得る手法を開発することを目的とし、以下の三点に特に注力して研究を行った。

(1) 両親媒性有機ナノケージ分子 OC_[12+8]を用いた金属酸化物粒子の合成

両親媒性有機ナノケージ分子として、12個のジホルミルフェノール誘導体と8個のトリアミン誘導体からなる有機ナノケージ分子 OC_[12+8]について、内部空間に配置された金属配位部位における錯形成挙動について検討を行った。具体的には、有機ナノケージ分子 OC_[12+8]と各種金属イオンを様々な比率で反応させ、その反応過程を質量分析等の手法により追跡することで、金属イオン段階的な内部空間蓄積挙動を詳細に検討した。

(2) MO_x@OC のキャラクタリゼーション

上記の知見を基に、有機ナノケージ分子 OC_[12+8]の内部空間における金属酸化物粒子系正反応について検討した。特に、反応溶媒、等量、pH、および反応温度について系統的に検討を行い、選択的にケージ内部空間で金属酸化物粒子が形成可能な条件を最適化した。得られた有機ナノケージ包接型金属酸化物 MO_x@OC のキャラクタリゼーションとして、透過型電子顕微鏡で内部空間に包接された金属酸化物粒子のサイズと構造について検討した。また、原子間力顕微鏡を用いて有機ナノケージ分子の外径と形状を評価した。また、電子状態については各種分光法により明らかにした。

(3) 様々なサイズを持つ有機ナノケージ分子 OC_[m+n]の合成

金属酸化物粒子のサイズ制御を目的とし、様々なサイズを持つ一連の有機ナノケージ分子 OC_[m+n]の合成を行った。具体的には、様々な架橋様式を持つトリアミン誘導体およびジホルミル化合物を原料とし、それらの脱水縮合反応条件を最適化することで合成を行った。生成物については単結晶構造解析および質量分析によりキャラクタリゼーションを行った。また、それらの金属作形成挙動についても検討を行った。

4. 研究成果

(1) 両親媒性ケージ分子 OC_[12+8]の内部空間における錯形成挙動

両親媒性有機ナノケージ分子 OC_[12+8]は、内部ナノ空間内に金属イオンに配位可能な NO 二座

キレート部位が 8 個存在し、金属イオンを内部空間に蓄積できると期待される。鉄(II)イオンと $\text{OC}_{[12+8]}$ との反応課程を質量分析により追跡した結果、興味深いことに 8 個の鉄イオンを内包した $\text{Fe}_8@OC_{[12+8]}$ が選択的に生成することが明らかとなった。推定構造を量子科学計算により最適化した結果、図 1 に示す構造を得た。 $\text{OC}_{[12+8]}$ の内部空間には、シクロヘキサントリアミンで 2 つの二座キレート部位が架橋されることで形成される多座配位部位が 4 つ存在する。この多座配位部位においてそれぞれ鉄二核錯体が形成されることで、4 つの二核錯体を内包した図 1 に示す分子が選択的に形成されたと考えられる。すなわち、有機ナノケージ分子 $\text{OC}_{[12+8]}$ は、内部空間に配置された多座配位部位により金属イオンを蓄積することで、特殊な内部空間を形成可能であることが分かった。

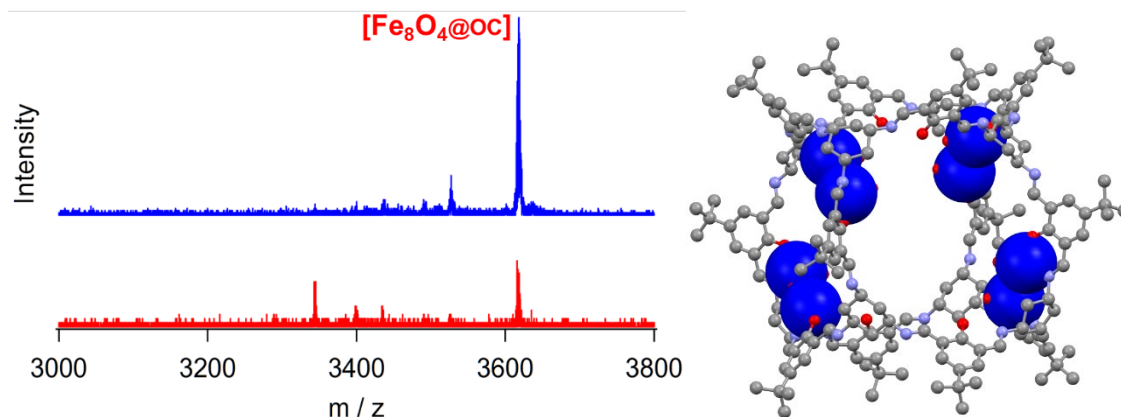


図 1 反応溶液の質量分析結果(左、赤：1 時間後、青：24 時間後)、生成物の推定構造(右)

(2) 有機ケージ包接型金属酸化物粒子の合成

両親媒性有機ナノケージ分子 $\text{OC}_{[12+8]}$ をもちい、金属酸化物粒子形成反応を行った。酸化鉄粒子の合成について検討を行った結果、(1) で示した $\text{Fe}_8@OC_{[12+8]}$ を前駆体として反応を行うことで、ケージ内部空間で選択的に酸化鉄成長反応を進行することを見出した。これは、 $\text{Fe}_8@OC_{[12+8]}$ における二核錯体部位が金属酸化物成長反応の自触媒サイトとして機能することで、親水性内部空間における選択的な金属酸化物粒子成長反応を促進するためと考えられる。得られた酸化鉄粒子についてキャラクタリゼーションを行った結果、原子間力顕微鏡では有機ナノケージ分子の外径に対応する粒子が観測されるのに対して、電子顕微鏡増ではケージ内部空間に対応する直径 1.9nm 程度の粒子が観測された。すなわち、酸化鉄粒子は有機ナノケージ分子 $\text{OC}_{[12+8]}$ に包接された構造を持つことを確認した。また、各種分光学的手法、組成分析、粉末 X 線回折などを用いて酸化鉄の構造と電子状態について検討した結果、得られた粒子は酸化鉄の一種であるフェリハイドライト粒子であることを確認した。以上より、 $\text{OC}_{[12+8]}$ に鉄イオンを反応させることで、反応初期中間体として $\text{Fe}_8@OC_{[12+8]}$ が生成し、これを前駆体することでケージ内部空間に史上最少フェリハイドライト粒子を包接する ($\text{Fh}@OC_{[12+8]}$) ことが可能であることを見出した。本挙動は、天然の鉄貯蔵たんぱく質におけるバイオミネラリゼーションに類似した機構であり、興味深いものである。さらに、マンガンイオン、亜鉛イオンを用いて同様の検討を行った結果、これらについても金属酸化物粒子が得られることを示唆する結果を得た。

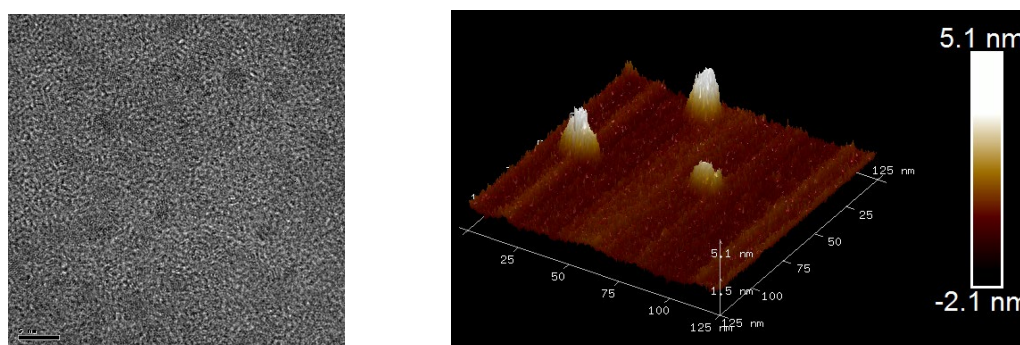


図 2 $\text{Fh}@OC_{[12+8]}$ の TEM 像(左)および AFM 像(右)

(3) 有機ケージ分子包接型酸化鉄粒子の物性解明

(2) で得られた金属酸化物粒子の物性について検討した。 $\text{Fh}@OC_{[12+8]}$ の電子構造について吸収スペクトル測定から検討した。 MeCN 溶液の吸収スペクトルから Tauc プロットを作成した結果、バンドギャップの値は 2.29 eV と見積もられた(図 3 左)。これは、バルク Fh のバンドギャップ(約 2.1 eV)と比較して顕著に大きな値である。本研究で得られた Fh 粒子のサイズ(1.9nm)は、ナノ粒子と分子の境界に位置するサイズ領域であり、ここで観察されたバンドギャップの増大は

量子サイズ効果によるものであると考えられる。一方、Fh 粒子の磁性について磁化率測定により検討した結果、室温では常磁性を示すのに対して低温で磁気秩序を示すことを確認した。10 K におけるメスbauerにおいて、図 3 右に示す明瞭な磁気分裂が観測された。これは、微細化した磁性体に特徴的な超常磁性によるものであり、超微小サイズに特徴的な磁性を示すことが明らかになった。

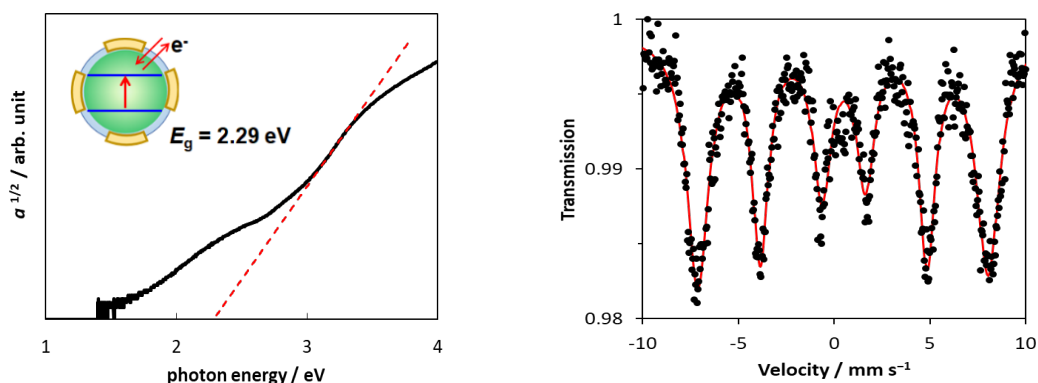


図 3 Fh@OC_[12+8]の吸収スペクトルから得た Tauc プロット (左)、および 10 K におけるメスbauer スペクトル(右)

また、酸化還元挙動について電気化学測定により検討した結果、従来の酸化鉄粒子では見られない可逆性の高い酸化還元挙動を示すことを見出した(図 4 左)。電流値の掃引速度依存性をプロットした結果、良好な一次の相関がみられることから、観測された酸化還元波は溶液内種の拡散律速電子移動反応に基づくものであることが確かめられた(図 4 中)。従来の酸化鉄粒子は、表面が保護配位子で被覆されているため電子移動反応が遅く、かつ粒形が大きいため拡散係数が大きいことに起因して良好な酸化還元挙動を示さない。本研究で得た Fh 粒子は、有機ナノケージに空隙に露出した表面が存在するとともに、分子レベルのサイズに起因した大きな拡散係数を持つことから、このような特異な酸化還元挙動を示したものと考えられる(図 4 右)。以上より、本研究で得られた有機ナノケージ分子包接型金属酸化物粒子が、従来の金属酸化物ナノ粒子とは全く異なる性質を示すことを示唆する結果を得た。

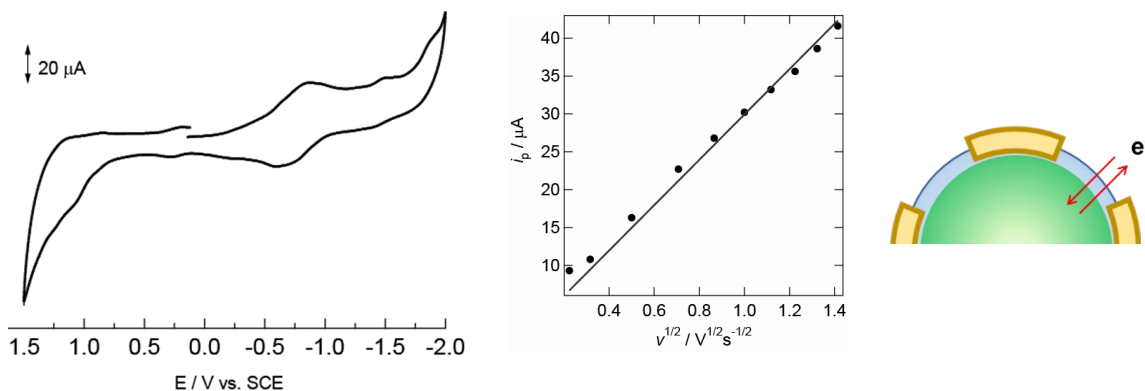


図 4 Fh@OC_[12+8]の酸化還元挙動(左)、電流値の掃引速度依存性(中)、および電子移動概念図(右)

(4) 様々なサイズを持つ有機ナノケージ分子の合成

上記の成果より、有機ナノケージ分子の内部空間と同じサイズの金属酸化物粒子が合理的に合成可能であることが示唆された。ここで、様々な形状とサイズの内部空間をもつ有機ナノケージ分子を合成できれば、その内部空間に応じた金属酸化物粒子を合理的に得ることが可能となる。そこで、様々な架橋様式を持つトリアミン誘導体とジホルミル化合物との脱水縮合反応を行い、汎用性の高い両親媒性有機ナノケージ分子合成法の確立を目指した。その結果、同一の出発原料を用いた場合でも反応条件を変えることで多様なケージ分子が得られることを見出した。また、得られたケージ分子の錯形成挙動について質量分析により検討を行った。その結果、ケージ分子の内部空間のサイズに依存した多核錯体形成挙動が確認され、有機ナノケージ分子の内部空間設計が金属酸化物粒子の合理的合成に有用であることが示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shiga Takuya, Tachibana Minami, Oshio Hiroki, Nihei Masayuki	4. 巻 9
2. 論文標題 Synthesis of a Ru(II) Complex with a Naphthoquinone-Annulated Imidazole Ligand Exhibiting Proton-Responsive Redox and Luminescent Behavior	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganics	6. 最初と最後の頁 24 ~ 24
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/inorganics9040024	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 Nihei Masayuki	4. 巻 49
2. 論文標題 Molecular Prussian Blue Analogues: From Bulk to Molecules and Low-dimensional Aggregates	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1206 ~ 1215
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200428	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 Nihei Masayuki, Shiroyanagi Karin, Kato Marina, Takayama Ryo, Murakami Haruki, Kera Yosuke, Sekine Yoshihiro, Oshio Hiroki	4. 巻 58
2. 論文標題 Intramolecular Electron Transfers in a Series of [Co ₂ Fe ₂] Tetranuclear Complexes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 11912 ~ 11919
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.9b00776	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 Nihei Masayuki, Yanai Yuta, Natke Dominik, Takayama Ryo, Kato Marina, Sekine Yoshihiro, Renz Franz, Oshio Hiroki	4. 巻 25
2. 論文標題 Solid State Hydrogen Bond Alterations in a [Co ₂ Fe ₂] Complex with Bifunctional Hydrogen Bonding Donors	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry -A European Journal	6. 最初と最後の頁 7449 ~ 7452
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201901383	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 Nihei Masayuki, Ida Hiromichi, Nibe Takayuki, Moeljadi Adhitya Mangala Putra, Trinh Quang Thang, Hirao Hajime, Ishizaki Manabu, Kurihara Masato, Shiga Takuya, Oshio Hiroki	4. 巻 140
2. 論文標題 Ferrihydrite Particle Encapsulated within a Molecular Organic Cage	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 17753 ~ 17759
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.8b10957	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8件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Masayuki Nihei
2. 発表標題 Multi-nuclear Cluster as a Functional Unit of Bulk Materials
3. 学会等名 5th Japan-Taiwan-Singapore-Hong Kong Quadrilateral Symposium on Coordination Chemistry (QSCC2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masayuki Nihei
2. 発表標題 Multi-nuclear Cluster as a Functional Unit of Bulk Materials
3. 学会等名 12th China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masayuki Nihei
2. 発表標題 Multi-nuclear Cluster as a Functional Unit of Bulk Materials
3. 学会等名 The 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 二瓶雅之
2. 発表標題 多核クラスター分子の創出：固体から分子機能を切り出す
3. 学会等名 錯体化学若手の会夏の学校（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masayuki Nihei
2. 発表標題 Multi-nuclear Cluster as a Functional Unit of Bulk Materials
3. 学会等名 IWMS2018（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ryo Takayama, Marina Kato, Masayuki Nihei, Hiroki Oshio
2. 発表標題 Hydrogen bond networks constructed by a cyanide-bridged tetranuclear complex
3. 学会等名 The 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Dominik Natke, Masayuki Nihei, Hiroki Oshio, Franz Renz
2. 発表標題 Control of electron transition in a cyanide-bridged [Co ₂ Fe ₂] square complex by a bifunctional hydrogen donor
3. 学会等名 The 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高山 怜、加藤万里奈、二瓶雅之、大塩寛紀
2. 発表標題 シアン化物イオン架橋鉄-コバルト四核錯体からなる水素結合集積体の構築
3. 学会等名 第4回TIA光・量子計測シンポジウム
4. 発表年 2019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

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