

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750122

研究課題名(和文) 環境可変空間における異種金属クラスターの精密合成と機能制御

研究課題名(英文) Synthesis and Properties of Heteronuclear Metal Clusters within Controllable Spaces

研究代表者

鈴木 康介 (SUZUKI, KOSUKE)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：40595667

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：分子性金属酸化物であるポリオキシメタレートの特異な配位性空間を利用して、複数種の金属を精密配列した希土類金属および遷移金属多核構造を合成することに成功した。これらの多核構造体はルイス酸・塩基触媒特性や単分子磁石特性などの優れた分子特性を示し、原子レベルで構造や構成元素を設計することで機能制御できることを見出した。

研究成果の概要(英文)：Heteronuclear lanthanoid and transition metal cores were successfully synthesized by using unique coordination spaces of molecular metal oxide clusters. These multinuclear compounds showed remarkable properties such as Lewis acid-base properties and single molecule magnet properties, which could be precisely controlled by the structures and constituent elements.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：ポリオキシメタレート 構造・機能材料 触媒 磁性

1. 研究開始当初の背景

複数種の金属元素を精密配置した金属多核構造は、構成金属の種類、数、配置に依存した特異な触媒特性や物性を示すことから、新たな機能性材料として注目されている。このような金属多核構造に適切な配位性空間を提供することにより、大きさや金属配列を厳密に制御可能な金属多核構造の合成が期待できるだけでなく、環境や性質に応じた新たな触媒特性の発現や物性の制御が可能になると考えられ、高機能材料の開発への展開が期待できる。精密設計された有機多座配位子を用いて構築された金属多核構造が精密有機合成触媒などとして利用されているが、有機配位子や多核構造の安定性や原子レベルでの精密な機能設計において課題があった。一方、前周期遷移金属からなる分子性金属酸化物クラスターであるポリオキシメタレートは、配位部位を残した状態で単離することにより、金属イオンや有機分子を固定化可能なマクロ配位子として機能することができる。また、酸化物であることから、高い耐熱性や耐酸化性も有している。構成原子の種類、酸化数、構造に応じた特異な物性を示し、構造やプロトン化状態などに応じた多様な配位環境を設計できるなど、堅固性と分子性を兼ね備えた材料であり、特異な機能を示す金属多核構造の開発に有用な分子材料であると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、分子性金属酸化物であるポリオキシメタレートの特異な配位性空間を利用して、原子レベルで制御された同種および異種金属多核構造の精密合成手法を確立し、触媒特性や磁気特性などの機能制御を行うことを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、ポリオキシメタレートの特異な配位性空間を利用した金属多核構造の合成手法を確立し、分子構造や構成元素に応じた機能制御を行う。特に、触媒特性や磁気特性などを原子レベルで制御することを検討する。まず、ポリオキシメタレートを利用した遷移金属および希土類金属多核構造の合成を行う。さらに、これらの合成で得られた知見をもとにして、原子単位で配列制御された異種金属多核構造の精密合成法を開発する。具体的には、段階的に複数種の金属イオンを導入する手法や、一段階で複数種の金属イオンを導入する手法を開発し、様々な金属配列を選択的に構築することを目指す。また、種々の分光学的手法、物理化学的手法、計算化学的手法を用いて、構造と特性の相関関係を明らかにし、得られた知見をもとに更なる高機能材料の開発へと展開する。

4. 研究成果

(1) 希土類金属を導入したシリコタングステ

ートの合成と触媒特性

$\text{TBA}_4\text{H}_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]$ ($\text{TBA} = [(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$) と $\text{Ln}(\text{acac})_3$ ($\text{Ln} = \text{Y}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$; $\text{acac} = \text{acetylacetonato}$) をアセトン中で反応させることで、2つのシリコタングステートにサンドイッチされた希土類金属二核構造を合成することに成功した。これらの構造体が、トリメチルシリルシアニドを用いた種々のカルボニル化合物のシアノシリル化反応に高い触媒活性を示すことを見出した。単結晶X線構造解析および各種分光分析の結果、この高活性の要因は、希土類金属イオンと高い負電荷を持つシリコタングステートがそれぞれ同一分子上におけるルイス酸・塩基点として機能し、カルボニル化合物とトリメチルシリルシアニドを同一分子状で活性化しているためであることが示唆された。導入する希土類金属のイオン半径が大きいほど触媒活性が向上し、ネオジウム二核構造体が最も高い触媒活性を示した。特に、*n*-ヘキサナールの反応では、触媒回転頻度は $714\,000\text{ h}^{-1}$ 、触媒回転数 $23\,800$ に達した。

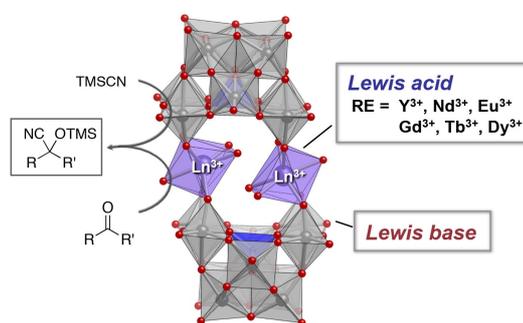


図1. 希土類金属二核構造と触媒特性

(2) ジスプロシウム二核構造の合成と可逆構造変換による単分子磁石特性の制御

ジスプロシウム二核構造を導入したシリコタングステートが、金属間の架橋配位子の形成と除去により、可逆制御が可能な単分子磁石特性を示すことを見出した。まず、 $\text{TBA}_4\text{H}_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]$ と $\text{Dy}(\text{acac})_3$ を1:1の比率でアセトン中で混合し、硝酸を加えることで、ジスプロシウム二核構造(Dy_2)を合成した。それぞれのジスプロシウムイオンには、2個の水分子、1個のアセトン分子、4個のシリコタングステートの酸素が配位していた。 Dy_2 をアセトンに溶解し、2当量のTBAOHメタノール溶液を加え、ジクロロメタン中で再結晶を行うことにより、2つのジスプロシウムイオン間が2個の($\mu_2\text{-OH}$)配位子により架橋された Dy_2' を合成することに成功した。 Dy_2 と Dy_2' は、塩基および酸の添加によって可逆な構造変換が可能であった。超伝導量子干渉計(SQUID)を用いた交流磁化率測定の結果、 Dy_2 は磁化率の χ' と χ'' に周波数依存性がほとんど見られなかった。一方、ジスプロシウムイオン間を $\mu_2\text{-OH}$ 配位子で架橋した Dy_2' は、1.9–15 Kの温度領域において顕著な周波数依存性を示し、単分子磁石特性を示すこと

が示唆された。アレニウスプロットより見積もった $\text{Dy}2'$ の磁化反転の活性化エネルギーは 65.7 K であった。さらに、 $\text{Dy}2$ と $\text{Dy}2'$ の相互の構造変換に伴い、単分子磁石挙動の可逆なスイッチングが可能であることを見出した。

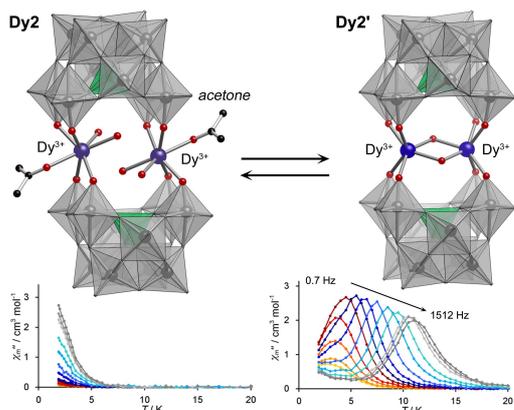


図2．ジスプロシウム二核構造の構造変換に伴う単分子磁石特性の可逆制御

(3) ジスプロシウム-希土類金属からなる異種金属二核構造の合成と磁気特性の制御

有機溶媒中でシリコタングステートの配位サイトに2種類の希土類金属イオンを段階的に導入する新たな合成法を開発することで、ジスプロシウムイオン-希土類金属イオンからなる異種金属二核構造を合成し、磁気特性の制御を行うことを検討した。まず、2つの欠損部位を有するシリコタングステート $\text{TBA}_4\text{H}_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]$ と $\text{Dy}(\text{acac})_3$ をアセトン/水混合溶液中で2:1の比率で反応させることで、ジスプロシウム単核構造 ($\text{Dy}1$) を合成した。単結晶 X 線構造解析より、 $\text{Dy}1$ は2個の $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ ユニットと1個のジスプロシウムイオンから構成され、水素結合ネットワークにより安定化された空き配位サイトを有する特異な構造を有していた。この空きサイトには様々なランタノイドイオンを導入することが可能であり、1,2-ジクロロエタン中で $\text{Dy}1$ と1当量の $\text{Ln}(\text{acac})_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$) を反応させることで、異種希土類金属二核構造を有する $\text{TBA}_8\text{H}_4[\{\text{Dy}(\mu\text{-OH})_2\text{Ln}\}(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2]$ (DyLn) を選択的に合成することに成功した。交流磁化率測定の結果、 DyLn はいずれも交流磁化率虚部に温度と周波数に依存したピークが観測され、単分子磁石特性を示した。また、磁化反転の活性化障壁は異核構造の構成元素により変化し、 $\{\text{Dy}(\mu\text{-OH})_2\text{Ln}\}^{4+}$ 二核構造におけるジスプロシウムイオンの配位構造の違いが単分子磁石特性に影響を与えることが示唆された。

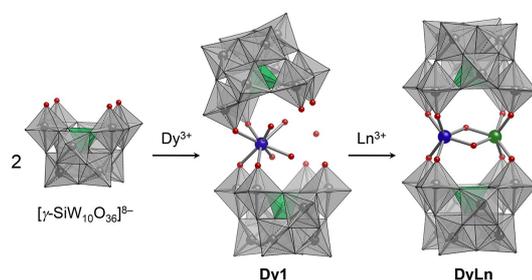


図3．ジスプロシウムイオン-希土類金属イオンからなる異種金属二核構造の合成と磁気特性の制御

(4) M_2Zn_2 異種遷移金属四核構造の一段階合成と巨大中空構造の構築

$\text{TBA}_4\text{H}_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]$ と、異なる配位環境を持つ2種類の遷移金属イオン ($\text{Zn}(\text{acac})_2$, $\text{M}(\text{acac})_2$, $\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$) を反応させることにより、3d-3d'異種金属四核構造を有するシリコタングステートを一段階で合成できることを明らかにした。単結晶 X 線構造解析、UV-Vis 測定、質量分析、磁化率測定などにより、アニオン構造と金属配列を一義的に決定することができた。これらのアニオン種と様々な有機カチオンとの複合化を検討したところ、テトラブチルアンモニウムを用いた場合に、巨大空隙を有するイオン結晶を構築することに成功した。この構造体は $58 \times 58 \times 58 \text{ \AA}^3$ の骨格構造からなり、その内部には直径約 38 \AA の空隙を有していた。 ^{13}C CPMAS NMR を用いた交差緩和の時定数測定解析の結果、空隙内に存在する溶媒分子が高い運動性を有していることが明らかとなった。それぞれの空隙は約 8 \AA 径のチャンネルによって3次元的に連結されており、結晶性を保持したまま様々な分子とのゲスト交換を行うことが可能であった。

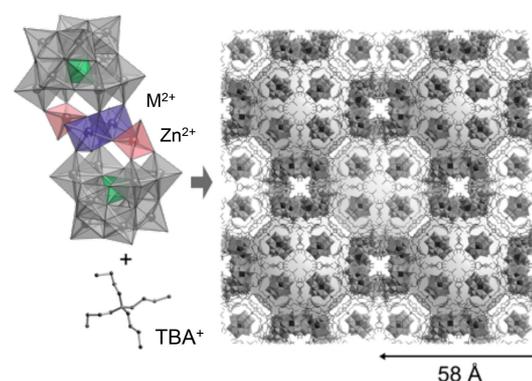


図4． M_2Zn_2 異種金属四核構造と巨大中空構造

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8件)

“Heterodinuclear Lanthanoid-Containing Polyoxometalates: Stepwise Synthesis and

Single-Molecule Magnet Behavior”,
R. Sato, K. Suzuki, M. Sugawa, N. Mizuno,
Chem. Eur. J. **2013**, *19*, 12982–12990.
DOI: 10.1002/chem.201302596, 査読有

“Synthesis, Structure Characterization, and Reversible Transformation of a Cobalt Salt of a Dilacunary γ -Keggin Silicotungstate and Sandwich-Type Di- and Tetra-Cobalt-Containing Silicotungstate Dimers”,
Y. Kikukawa, K. Suzuki, K. Yamaguchi, N. Mizuno,
Inorg. Chem. **2013**, *52*, 8664–8652.
DOI: 10.1021/ic4008075, 査読有

“Reversible switching of single- molecule magnet behaviors by transformation of dinuclear dysprosium cores in polyoxometalates”,
K. Suzuki, R. Sato, N. Mizuno,
Chem. Sci. **2013**, *4*, 596–600.
DOI: 10.1039/C2SC21619A, 査読有

“A discrete octahedrally shaped $[Ag_6]^{4+}$ cluster encapsulated within silicotungstate ligands”,
Y. Kikukawa, Y. Kuroda, K. Suzuki, M. Hibino, K. Yamaguchi, N. Mizuno,
Chem. Commun. **2013**, *49*, 376–378.
DOI: 10.1039/C2CC37591E, 査読有

“Synthesis and Reversible Transformation of Cu_n -Bridged ($n = 1, 2, \text{ or } 4$) Silicodecatungstate Dimers”,
K. Suzuki, M. Shinoue, N. Mizuno,
Inorg. Chem. **2012**, *51*, 11574–11581.
DOI: 10.1021/ic301488a, 査読有

“Cyanosilylation of Carbonyl Compounds with Trimethylsilyl Cyanide by Yttrium-Pillared Silicotungstate Dimer”,
Y. Kikukawa, K. Suzuki, M. Sugawa, T. Hirano, K. Kamata, K. Yamaguchi, N. Mizuno,
Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, *51*, 3686–3689.
DOI: 10.1002/anie.201200486, 査読有

“Strategic Design and Refinement of Lewis Acid-Base Catalysis by Rare-Earth-Metal-Containing Polyoxometalates”,
K. Suzuki, M. Sugawa, Y. Kikukawa, K. Kamata, K. Yamaguchi, N. Mizuno,
Inorg. Chem. **2012**, *51*, 6953–6961.
DOI: 10.1021/ic3008365, 査読有

“Three-Dimensional Ordered Arrays of $58 \times 58 \times 58 \text{ \AA}^3$ Hollow Frameworks in Ionic Crystals of M_2Zn_2 -Substituted Polyoxometalates”,
K. Suzuki, Y. Kikukawa, S. Uchida, H. Tokoro, K. Imoto, S. Ohkoshi, N. Mizuno,
Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, *51*, 1597–1601.
DOI: 10.1002/anie.201107041, 査読有

〔学会発表〕(計5件)

鈴木康介, 佐藤林太, 須河碧, 水野哲孝,
“ランタノイド異種二核構造を導入したシリコタングステートの合成と単分子磁石特性の制御”, 日本化学会第94春季年会, 愛知,

2014年3月29日.

鈴木康介, 佐藤林太, 水野哲孝, “希土類金属二核構造を導入したポリオキシメタレートの合成と単分子磁石特性の制御”, 錯体化学会第63回討論会, 沖縄, 2013年11月4日.

鈴木康介, 篠江真広, 水野哲孝, “銅多核構造を有するシリコタングステートの合成と可逆構造変換”, 日本化学会第93春季年会, 滋賀, 2013年3月22日.

鈴木康介, 佐藤林太, 水野哲孝, “ジスプロシウム二置換ポリオキシメタレートの構造変換を利用した単分子磁石挙動のスイッチング”, 日本化学会第93春季年会, 滋賀, 2013年3月22日.

鈴木康介, 菊川雄司, 須河碧, 平野智久, 鎌田慶吾, 山口和也, 水野哲孝, “希土類金属を導入したシリコタングステートの合成と触媒特性”, 第110回触媒討論会, 福岡, 2012年9月25日.

〔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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 康介 (SUZUKI, KOSUKE)
東京大学・大学院工学系研究科・助教
研究者番号: 40595667

(2) 研究分担者
なし

(3) 連携研究者
なし