

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：15501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24750129

研究課題名(和文) 巨大金属酸化物クラスターのテンプレート合成

研究課題名(英文) Exploring template reaction of polyoxometalates

研究代表者

綱島 亮 (Tsunashima, Ryo)

山口大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：70466431

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：ポリ酸形成におけるテンプレート効果を用いた分子形状制御を目指し、暁に、分子スケールを凌駕した巨大なナノ構造体や機能性有機分子をテンプレートとした複合ナノ材料の構築を目指した。巨大リング状Mo₁₅₄クラスターはモリブデン酸イオン、酸、還元剤らが適切な混合比の元one-pot反応で形成する。混合比を変えた場合、異なるクラスターの形成を構造とともに明らかにした。いずれのクラスターも、反応系中に存在したオキソ酸イオンがテンプレートとなった構造で、反応条件の決定において、テンプレート候補となるアニオンの塩基性の制御が重要である知見を得た。

研究成果の概要(英文)：This project aimed to realize rational synthesis of metal-oxide nanoclusters. For the purpose, template reaction become unique if molecular understandings of template molecules or ions are cleared. We investigated several controlled reactions with reaction parameters of pH and molar ratio of reactants. The relationships between reaction and the Lewis basicity of the anionic species, the extent of the reduction and the polarity of the solvent were revealed.

研究分野：錯体化学

キーワード：ポリ酸 ポリオキソメタレート 巨大分子 テンプレート合成 電気泳動

1. 研究開始当初の背景

ポリ酸は6から368個の遷移金属が酸素で架橋し、リングや球、レモンなどの特異で巨大なナノ分子を形成する。水溶液からボトムアップ的に得られ、骨格や組成は、有機系では為しえない選択を可能にする。一方で、無機ナノ構造体よりも構造は高度に均一になる。これら特徴は、次世代ナノ材料創製へのプラットフォームの一つとして位置付けられ、活発な研究が国内外で行われている。詳細は執筆した Review を参照されたいが、分子カプセルや自己組織化材料など幅広い。

巨大ポリ酸の構造や修飾の“可能性”は広いが、“設計性”は低い。問題は、I: “結晶化”がボトルネックになった合成プロトコル、II: 設計可能な組み立て式の合成ではない、の二点にある。I について極論すれば、設計通りのポリ酸を溶液中に得ていても、結晶化できなければ見いだせない。技術的な解決なしに II は着手できないが、申請者はこれまで、ゲル電気泳動を用いた解決策を見出した(科研費 研究活動スタート支援 H22-23 「巨大ナノクラスターのゲル電気泳動法による分離手法開発」)。

2. 研究の目的

分子性金属酸化物あるポリ酸についてテンプレート合成法の確立を目標に、本提案はクラスター形成におけるテンプレート効果の実証までを目指した。これにより形状や構造の設計を可能にし、暁に、分子スケールを凌駕したナノ構造体や機能性有機分子をテンプレートとした複合ナノ材料の構築が可能になる。従来の結晶化が全ての律速となる合成プロトコルでは達成困難であるが、申請者はこれまで進めてきたゲル電気泳動を用いる事で解決可能になる。つまり、ゲル電気泳動によるクロマトグラフィー分析を利用すれば、合成条件の最適化や純度の評価、副生物の単離など、反応生成物の直接評価が可能になると考えた。

3. 研究の方法

建設的ポリ酸合成を可能にするプロトコルに位置付けたテンプレート合成について、まずはテンプレート効果を実験的に示すことを検討した。これを収量(生成物相図)や生成定数から評価し、モデル反応として Mo154 形成、 XO_n アニオンからヘテロポリ酸形成、を用いる。得られた知見をもとに、他のポリ酸やイオン・有機化合物をテンプレートにし、より複雑な巨大ポリ酸形成を試みた。

4. 研究成果

Mo154 クラスターの合成反応について反応条件を変えながら反応系を電気泳動および質量分析によりモニターした。pH や還元剤濃度を変えることで生成物が、少なくとも Mo154 から変化することを明らかにした。質量分析では、少なくとも既存のいかなるポリ酸にも帰属できない種を同定できた。電気泳

動からも単一な生成物ではないことも明らかになり、反応条件しだいでは安定なポリ酸種が存在していないことを示した。

そこで、全モリブデン酸イオン種をテトラブチルアンモニウム塩として単離し、反応系をアセトニトリル中に移行した。数日後には、18核や6核のポリ酸種が単結晶として析出し、いずれも既存の構造であったが、共に亜硫酸イオンをテンプレートとしたポリ酸であった。亜硫酸イオンは、用いた還元剤の酸化により生じることから、初期の水系反応においても存在する。しかし、アセトニトリル中に反応系を移行したことで、水溶液中では起きなかったテンプレート反応が進行したためと考えられた。

既存のヘテロポリ酸について、分子内部に取り込まれているヘテロ酸イオン(テンプレート)の種類と反応条件について調べたところ、テンプレートイオンの塩基性と反応性・溶媒選択・酸化還元状態には明確な相関があることを見出した。これらは、Mo が+5 に還元される条件、有機溶媒との混合による溶媒極性の低下やテンプレートイオンの塩基性の増加することで反応性が増加する傾向が見られた。

そこで、上記仮説を実証する目的で、亜硫酸イオンと同等の塩基性を持つフェニルホスホン酸イオンを反応系に導入することを試みた。反応条件の精査から、亜硫酸イオンがテンプレートとなりつつ、フェニルホスホン酸がクラスター表面に組み込まれた新規クラスターの合成に成功した。これは、亜硫酸イオンとフェニルホスホン酸イオンは同等のルイス塩基性を持つものの、後者でフェニル基の立体障害はテンプレート反応を阻害するため、クラスター表面にのみ組み込まれたためと考えら、ホスホン酸イオンと亜硫酸イオンの酸素原子が Mo へと求核的に反応したためと考えられる。

ポリ酸のテンプレート反応をより効率的に行うための反応条件について分子論的な知見から理解を進めることに成功した。今後、得られた条件を基にしてより複雑で、機能性を期待できるようなポリ酸合成から、10 nm のメゾ領域やトップダウン的製法では成しえない複雑形状な Mo や W 酸化物を形成でき、将来的には、エレクトロニクス材料や触媒への発展が見込める。

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10件)

Investigating the Formation of
'Molybdenum Blues' with Gel
Electrophoresis and Mass Spectrometry
J. Am. Chem. Soc., , 2015, accepted

I. Nakamura, H. N. Miras, A. Fujiwara, M. Fujibayashi, Y.-F. Song, L. Cronin* and R. Tsunashima* 査読有り

Electrical Network of Single-Crystalline Metal Oxide Nanoclusters Wired by π -Molecules

Angew. Chem. Int. Ed., 2014, 42, 11228-11231(cover picture)

R. Tsunashima*, Y. Iwamoto, Y. Baba, C. Kato, K. Ichihashi, S. Nishihara, K. Inoue, K. Ishiguro, Y.-F. Song, T. Akutagawa 査読有り

Concentration Dependent Stability of Fullerene-shaped Metal-oxide Nanocluster $\{Mo_{132}\}$ in Aqueous Solution

Sci. Adv. Mater., 2014, 6, 1389-1393

T. Matsumoto, I. Nakamura, K. Ishiguro, R. Tsunashima* 査読有り

Recent advances on polyoxometalates intercalated layered double hydroxides: From synthetic approaches to functional material applications

Coord. Chem. Rev., 2014, 258-259, 58-71

S.Omwoma, W. Chen, R. Tsunashima, Y.-F. Song* 査読有り

Heterocyclic bismuth carboxylates based on a diphenyl sulfone scaffold: Synthesis and antifungal activity against *Saccharomyces cerevisiae*

Eur. J. Med. Chem., 2013, 63, 531-535

T. Murafuji,* K. Kitagawa, D. Yoshimatsu, K. Kondo, K. Ishiguro, R. Tsunashima, I. Miyakawa, Y. Mikata 査読有り

Quick and selective synthesis of $Li_6[a-P_2W_{18}O_{62}] \cdot 28H_2O$ soluble in various organic solvents

Dalton. Trans., 2013, 42, 11363-11366

C. Kato, S. Nishihara,* R. Tsunashima, Y. Tatewaki, S. Okada, X.-M. Ren, K. Inoue,* D.-L. Long and L. Cronin 査読有り

Electrospun Self-Supporting Nanocomposite Films of $Na_9[EuW_{10}O_{36}] \cdot 32H_2O/PAN$ as pH-Modulated Luminescent Switch

Ind. Eng. Chem. Res., 2013, 52, 2598-2603

X.Wang, J. Wang, R. Tsunashima, K. Pan,* B. Cao, and Y.-F. Song* 査読有り

Color-Tunable Luminescent Films Based on the Hybrid Assemblies of $[EuW_{10}O_{36}]^{9-}$, Bis(*N*-methylacridinium) Nitrate, and Layered Double Hydroxide

Eur. J. Inorg. Chem., 2013, 9, 1475-1480.

Z. Han, Y. Guo, R. Tsunashima, Y.-F. Song* 査読有り

Recent advances on polyoxometalates-based molecular and composite materials

Chem. Soc. Rev., 2012, 41, 7384-7402.

(cover picture)

Y. F. Song* and R. Tsunashima* 査読有り

Incorporation of Cationic Electron Donor of Ni-pyridyl-tetrathiafulvalene with Anionic Electron Acceptor of Polyoxometalate

Dalton. Trans., 2012, 41, 10060-10064

R. Tsunashima*, T. Matsumoto, N. Hoshino, W. Niiho, M. Kimura, K. Kondo, Y. Suyama, Y. Nishioka, J. Kawamata, S.-i. Noro, T.Nakamura, T. Akutagawa, K. Ishiguro* 査読有り

{学会発表}(計 27 件)

R. Tsunashima, "Designs and Characteristics of Polyoxometalate-Based Functional

Materials”, International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, **2013**, 28-30th September, Sendai, Japan. (invited), 東北大 (仙台市)

R. Tsunashima, “Design and electronic properties of polyoxometalate-based molecular and hybrid materials”, The 5th International Symposium on Nano and Supramolecular Chemistry, **2013**, 26-27th August, Yogyakarta, Indonesia. (invited) 東北大 (仙台市)

〔その他〕

ホームページ等

<http://web.cc.yamaguchi-u.ac.jp/~ryotsuna/tsunashima/index.html>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

綱島 亮 (RYO Tsunashima)

山口大学大学院 理工学研究科 准教授

研究者番号 : 70466431