

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2012～2013

課題番号：24860023

研究課題名(和文) 金属クラスターを有するポリオキシメタレートの合成と触媒特性

研究課題名(英文) Synthesis and Catalysis of Metal Cluster Containing Polyoxometalates

研究代表者

菊川 雄司 (Kikukawa, Yuji)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・特任研究員

研究者番号：10637474

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円、(間接経費) 690,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、二欠損型ポリオキシメタレートと銀原料の反応により、種々の銀クラスター構造を有するポリオキシメタレートの合成をおこなった。合成に成功した化合物を用いて、有機シランと水を反応させることで対応するシラノールと水素が高効率で得られた。異なる金属クラスター構造を構築するために、新規欠損型ポリオキシメタレートの合成を検討した。欠損型ポリオキシメタレートの二価金属塩の合成に成功し、コバルト塩を前駆体とすることで、これまで合成が困難であった多核コバルト構造を有するポリオキシメタレートが合成可能であることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：In this study, polyoxometalates with various silver cluster have been synthesized by the reaction of dilacunary polyoxometalate and silver sources. In the presence of silver-cluster-containing polyoxometalates, hydrolytic oxidation of various kinds of silanes selectively proceeded, giving the corresponding silanols in high yields. For the purpose of the development of metal-cluster-containing polyoxometalates, syntheses of novel lacunary polyoxometalates have been investigated. We can successfully develop the syntheses of various divalent metal salts of dilacunary polyoxometalates. Although the encapsulation and substitution of multicobalt into dilacunary polyoxometalates without isomerization have been considered to be difficult, by the reaction of a cobalt salt of dilacunary polyoxometalate and required components, di- and tetracobalt-containing polyoxometalates could be synthesized.

研究分野：無機化学

科研費の分科・細目：5503

キーワード：ポリオキシメタレート 銀クラスター シランの水酸化 コバルト 構造変化

## 1. 研究開始当初の背景

ロジウム、白金、金、銀、銅などは、金属間に架橋配位子を介さず、直接的な金属-金属相互作用により金属クラスターを形成することが知られている。1-100 nm 程度の金属クラスター(金属ナノ粒子)は単核や、バルクの金属とは異なる性質を示し、金属ナノ粒子を担持した不均一触媒において、アルコールの酸化的脱水素反応、ニトリルの水和反応などに活性を示すことが明らかにされてきた。金属クラスターは触媒材料としてだけではなく、量子化に由来する様々な有用な性質を示すことが知られ、多岐にわたって研究が行われている。これらの特性と構造との相関を解明することは、さらなる高機能性材料、実用材料開発へ向けての礎となる。構造が規定された金属クラスター構造は、有機化合物を配位子とした金属錯体の分野で研究されているが、有機配位子は、熱、酸化的雰囲気不安定である。熱安定性、耐酸化性にまさる無機化合物で、金属クラスターを用いた実用的な触媒反応が報告されているが、金属の数・原子配列を完全に制御して、幾何構造や周辺環境が規定された金属クラスターを選択的に構築することはできない。

タングステン、モリブデン等の前周期遷移金属の最高酸化数のオキソ酸が自己縮合して生成するアニオン性金属酸化物分子であるポリオキシメタレートは、高い熱安定性、耐酸化性を有している。さらに、構成元素の一部が欠損したポリオキシメタレートは無機配位子として、欠損部位に核数、幾何構造を厳密に制御した多核金属構造(金属-酸素構造)を構築することが可能である。

研究代表者は当該研究開始までに、ケイ素、タングステンから成る二欠損型ポリオキシメタレートと適切な金属原料を反応させることでアルミニウム、ジルコニウム、ハフニウム、希土類金属などの多核金属構造を有するポリオキシメタレートを合成し、これらの化合物を用いた、ジアステレオ選択的エン反応、過酸化水素を酸化剤とした選択的アルコールの酸化反応、カルボニルのシアノシリル化反応などの触媒反応系の開発を行ってきた。

そこで、欠損型ポリオキシメタレートとクラスター化しやすい金属である銀化合物を反応させることで、ポリオキシメタレートの骨格内に、大きさ(核数)、形(幾何構造)が既定された銀クラスター構造が構築できるのではないかと着想した。

実際、ケイ素、タングステンを基盤とする二欠損型ポリオキシメタレートと酢酸銀を有機溶媒中で反応させることにより、四核銀クラスター構造をポリオキシメタレート骨格内に有する化合物が得られた(図 1)。この化合物を用いると水を酸化剤としたシランの水酸化反応が効率的に進行することが明らかとなった。

## 2. 研究の目的

金属クラスターは量子化に由来する様々な有用な性質を示すことが知られ、触媒、磁性、電気化学、光化学材料として近年注目を集めている。クラスターの大きさ、形状によって電子状態が大きく変化するため、核数、幾何構造の制御が重要である。

本研究では、(1)欠損型ポリオキシメタレートの欠損部位に金属クラスター構造を導入した新規ポリオキシメタレートを合成し、それらの触媒、電気化学、磁化率、光学特性などを明らかにすることを目的とした。また、(2)カチオンや、構成元素の異なるポリオキシメタレートなど、用いる欠損型ポリオキシメタレートの種類によって、クラスターの構造や、電子状態が制御可能であると考えられるため、新規欠損型ポリオキシメタレートの合成を検討した。従来の欠損型ポリオキシメタレートの対カチオンとしては、アルキルアンモニウムカチオンや、アルカリ金属カチオンといった一価のカチオンであったが、二価の遷移金属を対カチオンとした欠損型ポリオキシメタレートの合成を検討した。

## 3. 研究の方法

(1)銀クラスター構造を有するポリオキシメタレートの合成：ケイ素、タングステンを基盤とする二欠損型ポリオキシメタレートと酢酸銀を有機溶媒中で反応させることにより、四核銀クラスターを有するポリオキシメタレートが得られた。合成時に、還元剤としてジメチルフェニルシランを加えることにより、一部が還元された六核銀クラスター構造[Ag<sub>6</sub>]<sup>4+</sup>を有するポリオキシメタレートが得られた。合成時の還元剤の添加量を変えることで、合成条件を最適化した。単結晶 X線構造解析により、この化合物の分子構造を明らかにした。元素分析、コールドスプレイオン化質量分析、<sup>29</sup>Si、<sup>109</sup>Ag、<sup>183</sup>W NMR、磁化率測定、電位差滴定により、キャラクタリゼーションをおこなった。合成した化合物を用いて、有機シランの水酸化反応を検討した。

(2)カチオンを変えた二欠損型ポリオキシメタレートの合成：有機溶媒中で、二欠損型ポリオキシメタレートのテトラブチルアンモニウム塩と、硝酸コバルトなどの金属原料を反応させることで、金属カチオンが、欠損部位ではなく、骨格の外側に対カチオンとして存在する二欠損型ポリオキシメタレートの二価金属塩を合成した。単結晶 X線構造解析、IR により、キャラクタリゼーションをおこなった。欠損型ポリオキシメタレートのコバルト塩を前駆体として、コバルト二核構造、四核構造をポリオキシメタレート骨格内に有するポリオキシメタレートを合成した。これらの化合物に塩基や金属原料を反応させることで、可逆な構造変換がおこなえることを明らかにした。

#### 4. 研究成果

(1) 銀クラスター構造を有するポリオキシメタレート合成：二欠損型ポリオキシメタレートと酢酸銀を1:3の物質質量比で反応させ、さらに還元剤としてジメチルフェニルシランをポリオキシメタレートに対して0、0.25、0.5、1当量加えるとそれぞれ沈殿が生じた。得られた沈殿を再度溶解させ、 $^{29}\text{Si}$  NMRを測定すると、還元剤を加えない場合、四核銀クラスター構造を有するポリオキシメタレート由来のシグナルが観測され、0.25当量の還元剤を加えた場合は上記シグナルに加えて新たなシグナルが観測され、強度比が1:1であった。0.5当量では、新たに観測されたシグナルのみが一本になった。1当量加えても同様のシグナルが観測された。0.5当量の還元剤を加えたサンプルの元素分析では、テトラブチルアンモニウム、ケイ素、タングステン、銀の比が8:2:20:6であることが明らかとなった。 $^{183}\text{W}$  NMRでは、強度比2:1:2で三本のシグナルが観測されたことから、欠損型ポリオキシメタレートの骨格構造が保たれていることが明らかとなった。

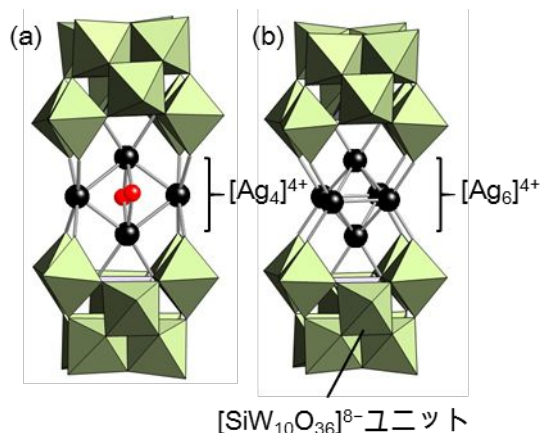


図1. (a)四核、(b)六核銀クラスター構造を有するポリオキシメタレートのアニオン構造。黒丸は銀、赤丸は酸素をあらわす。

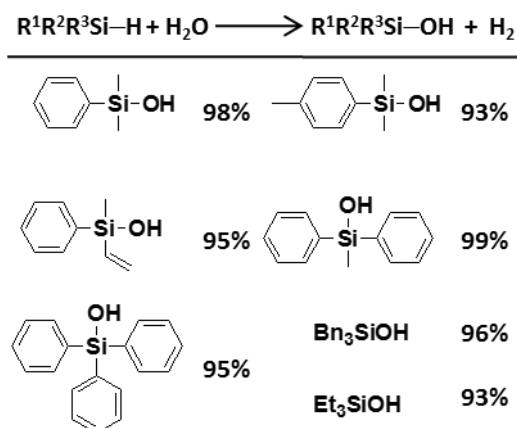


図2. 六核銀クラスター構造を有するポリオキシメタレートを用いたシランからシラノールの合成。シラン0.25 mmol, 水1.4 mmol, ポリオキシメタレート0.5 mol%, アセトニトリル1 mL, 70°C, 1 min-4.5 h.

単結晶X線構造解析により、六核銀クラスター構造を有するポリオキシメタレートの分子構造を明らかにした。この化合物は六核八面体の銀クラスターが二つの欠損型ポリオキシメタレートで挟まれた構造であることが明らかとなった(図1)。還元剤の量論、元素分析、電位差滴定により、六核銀クラスターの価数は4価であることが明らかとなった。磁化率測定により、この化合物は非磁性であり、二つの過剰な電子は、六つの銀カチオン上に非局在化して存在し、ペアをなしていることが示唆された。

これまでに $[\text{Ag}_6]^{4+}$ のユニットを持つ化合物が数例報告されているが、これらは、 $[\text{Ag}_6]^{4+}$ ユニットが酸素原子や銀カチオンで架橋された無限構造であったが、本研究で得られた化合物は、立体障害の大きいポリオキシメタレート配位子で囲まれており、 $[\text{Ag}_6]^{4+}$ が独立に存在しているのは初めての報告であった。

この化合物の存在下、有機シランと水を反応させると、対応するシラノールと水素が高效率で得られることが明らかとなった(図2)。

(2) カチオンを変えた二欠損型ポリオキシメタレートの合成：欠損型ポリオキシメタレートと銀原料を反応させることで、核数、幾何構造、電荷が制御された銀クラスター構造を構築できることが明らかとなった。これまでの研究では、ケイ素、タングステンからなる欠損型ポリオキシメタレートのアルキルアンモニウム塩を用いてきた。銀クラスターの構築には、配位子の大きさや電子状態が関係していることが考えられる。そこで、新たな欠損型ポリオキシメタレートの合成を検討した。

ケイ素、タングステンからなる欠損型ポリオキシメタレートのテトラブチルアンモニウム塩をジメチルホルムアミド(DMF)存在下、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、カドミウムの二価金属の硝酸塩や、過塩素酸塩を反応させると、欠損型ポリオキシメタレートの二価金属塩が得られた(図3)。通常、金属カチオンと欠損型ポリオキシメタレートとの反応では、欠損部位に金属カチオンが導入された化合物が得られるが、本合成法では、欠損部位には金属が導入されず、ポリオキシメタレートの骨格の外側に金属カチオンが対カチオンとして存在していることが明らかとなった。これまで、二欠損型ポリオキシメタレートの対カチオンはアルカリ金属カチオンやアルキルアンモニウムカチオンといった一価の報告であり、二価の金属塩は初めての報告であった。

二欠損型ポリオキシメタレートのコバルト塩とテトラブチルアンモニウム塩を有機溶媒中で反応させると、黄色沈殿が得られた。単結晶X線構造解析から、この化合物はコバルト二核構造を有するポリオキシメタレートであることが明らかとなった(図3)。

コバルト二核構造を有するポリオキシメタレートと、硝酸コバルトと硝酸を反応させ

ると、桃色沈殿が得られ、IR、UV/Vis スペクトルから、この化合物が二欠損型ポリオキシメタレートのコバルト塩であることが明らかとなった。

二欠損型ポリオキシメタレートのコバルト塩と水酸化テトラブチルアンモニウムを有機溶媒中で反応させると、紫色沈殿が得られた。単結晶 X 線構造解析から、この化合物は、コバルト四核構造を有するポリオキシメタレートであることが明らかとなった(図 3)。

コバルト四核構造を有するポリオキシメタレートと酸を反応させると、桃色沈殿が得られ、IR、UV から二欠損型ポリオキシメタレートのコバルト塩であることが明らかとなった。

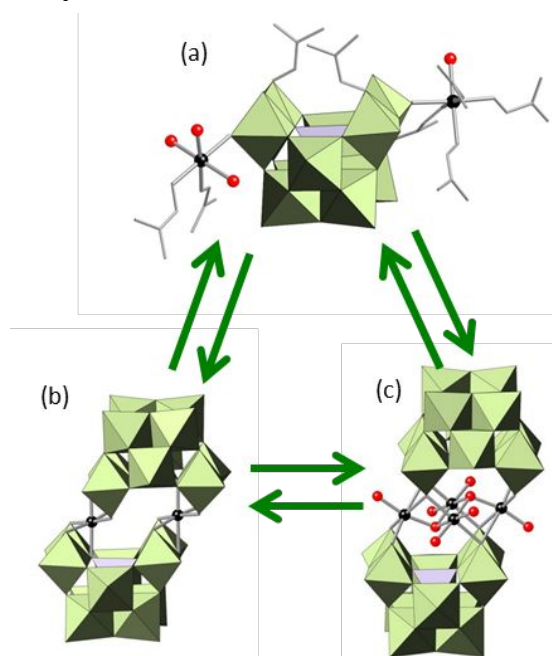


図 3. (a)二欠損型ポリオキシメタレートのコバルト塩。(b)コバルト二核,(c)四核構造を有するポリオキシメタレートのアニオン構造。黒丸はコバルト、赤丸は酸素、スティック構造は DMF をあらわす。

コバルト二核構造と四核構造は、いずれも二量体構造をとっており、対カチオンの数も等しかった。コバルトの個数だけが異なっていた。そこで、コバルト二核構造を有するポリオキシメタレートとコバルトアセチルアセトナートを反応させたところ、コバルト四核構造を有するポリオキシメタレートが得られることが IR、UV スペクトルから明らかとなった。さらに、コバルト二核構造を有するポリオキシメタレートに異なる金属種として亜鉛アセチルアセトナートを反応させると、コバルトと亜鉛が 1:1 で導入された異核四核構造を有するポリオキシメタレートが得られることが明らかとなった。

コバルト四核構造を有するポリオキシメタレートと欠損型ポリオキシメタレートを反応させることで二核構造体を得られることが IR、UV スペクトルから明らかとなった。

以上のように、欠損型ポリオキシメタレートの二価金属塩の合成に成功し、コバルトを用いた場合、コバルト塩と、二核構造、四核構造の三種類の化合物間で、可逆な構造変換が可能であることが明らかとなった。二欠損型ポリオキシメタレートとコバルトカチオンの反応は、世界中で数多く試みられてきたが、ポリオキシメタレートの骨格構造を保持した多核コバルト構造を有するポリオキシメタレートの合成に成功しておらず、本研究が初めての報告となった。

## 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 2 件)

Yuji Kikukawa, Yoshiyuki Kuroda, Kosuke Suzuki, Mitsuhiro Hibino, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, "A Discrete Octahedrally shaped  $\{Ag_6\}^{4+}$  Cluster Encapsulated within Silicotungstate Ligands" *Chemical Communications* **2013**, 49, 376-378. DOI: 10.1039/C2CC37591E, 査読あり

Yuji Kikukawa, Kosuke Suzuki, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, "Synthesis, Structure characterization, and Reversible Transformation of a Cobalt Salt of a Dilacunary -Keggin Silicotungstate and Sandwich-Type Di- and Tetracobalt-Containing Silicotungstate Dimers" *Inorganic Chemistry*, **2013**, 52, 8644-8652, DOI: 10.1021/ic4008075, 査読あり

〔学会発表〕(計 2 件)

菊川雄司、黒田義之、鈴木康介、日比野光宏、山口和也、水野哲孝、「シリコタングステート配位子に包まれた四核銀クラスターの合成とシランの酸化反応」日本化学会 第 93 春季年会、2014 年 3 月 22 日、滋賀県、立命館大学

菊川雄司、鈴木康介、山口和也、水野哲孝、「コバルトを有する -Keggin シリコタングステートの合成と可逆な構造変換」日本化学会 第 94 春季年会 2014 年 3 月 29 日、愛知県、名古屋大学

〔その他〕

ホームページ等

<http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/mizuno/>

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

菊川 雄司 (KIKUKAWA, Yuji)

東京大学・大学院工学系研究科・特任研究員  
研究者番号：10637474