

氏名	鈴木 康介
所属機	東京大学大学院工学系研究科
研究題	金属ナノ酸化物の精密合成法の開発と機能開拓

1. 研究の目的

金属酸化物は構造や組成等に応じた特性を示し、触媒、磁性材料、光学材料等、基礎研究から実用材料まで様々な分野で利用される機能性無機材料である。金属の種類、個数、位置、酸化状態等を1原子単位で制御する精密金属ナノ酸化物材料の合成を実現できれば、従来の無機材料では成し得ない機能や物性の発現をもたらすと考えられ、革新的な触媒材料や高機能材料の開発につながると期待できる。しかし、既存の材料設計では一般に高温での固相反応や水熱合成を用いるため、構造や機能を一義的に設計・制御することが困難であった。本研究では、新たな触媒材料や電子材料を創成するために、ナノメートルサイズの空隙を有する「環状金属酸化物」を設計し、その内側の空間を使って金属酸化物を合成する精密無機合成法を確立することを目的とした。特に、穏和な条件下で金属イオンとの反応を行うことにより、環状金属酸化物内に導入される金属の位置や数を制御し、構成元素と構造が明確に定まった金属ナノ酸化物を設計通りに合成することに挑戦した。

2. 研究の内容(手法、経過、評価など)

本研究では、金属ナノ酸化物を合成するため反応場として、アニオン性の「環状タングステン酸化物」であるホスホタングステート ($[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$, 図1) に着目した。この構造体は、4つの $[P_2W_{12}O_{48}]^{14-}$ が環状に縮合することで生成し、環状構造の内部には反応性の高い酸素原子に囲まれた直径約1 nmの空孔を有している。そのため、構造や機能を制御した金属ナノ酸化物を設計・構築するための優れた分子鋳型として機能すると考えられる。しかし、水溶液中でこの環状タングステン酸化物と金属イオンを反応させた場合には、金属の数、位置、結合様式を制御して金属を導入することが困難である。これは、下記2点が主な要因であると考えられる。

- (1) 環状タングステン酸化物と金属イオンの反応が平衡にあるため、水溶液中で反応を促進するために過剰の金属イオンを加える必要があること
- (2) 環状タングステン酸化物の対カチオンであるカリウムイオンやリチウムイオンが、金属イオンの導入を阻害すること

金属の数や位置を厳密に制御することは、金属ナノ酸化物の特性の予測や制御を行う上で極めて重要である。そこで本研究では、対カチオンとしてテトラアルキルアンモニウムを有する環状タングステン酸化物 (I) を新たに合成し、これを分子鋳型として用いて有機溶媒中における金属ナノ酸化物の合成を行うことを検討した(図1)。環状タングステン酸化物 (I) は、硝酸水溶液中において $K_{28}Li_5H_7[P_8W_{48}O_{184}] \cdot 92H_2O$ とテトラブチルアンモニウムブロミドを反応させることで合成した。しかし、1回の反応では環状構造の内側に取り込まれたカリウムイオンを完全に除去することは困難であった。そこで、水による洗浄とテトラブチルアンモニウムブロミドとの反応をさらに2回繰り返したところ、カリウムイオンを全て除去した環状タングステン酸化物を合成

2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です)

することに成功した。 ^{31}P NMR スペクトルより、I は溶液中において単一構造として存在することを確認した(図2)。また、単結晶 X 線構造解析より、このタングステン酸化物は、4 つの $[\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{14-}$ から形成された環状構造が保持された構造であることを明らかにした。対カチオンのテトラブチルアンモニウムは、環状構造内ではなく分子間に存在していた。BVS 計算より、リンおよびタングステンの酸化数はそれぞれ+5 および+6 であることが分かった。また、環状構造の内側に配列した 16 個の酸素原子(図1中に球で表示)はプロトンと結合しており、10 個のアクア配位子 $((\text{W}-)\text{OH}_2)$ と 6 個のヒドロキシル配位子 $((\text{W}-)\text{OH})$ であることが示唆された。一方、他の酸素原子上にはプロトンの存在は確認されず、環状構造の内側の酸素原子が選択的に金属イオンと反応できることが示唆された。

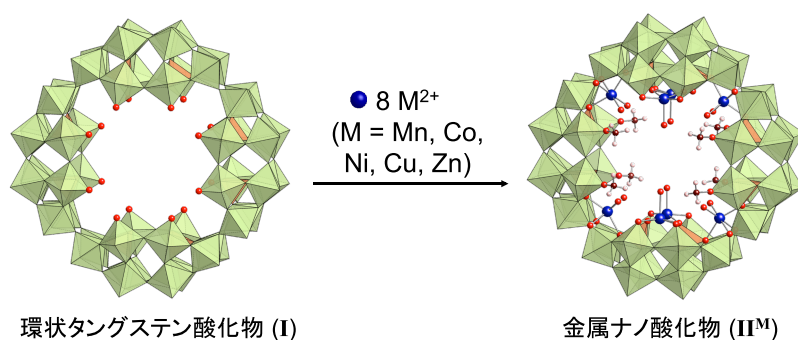


図1.環状タングステン酸化物を利用した金属ナノ酸化物の合成

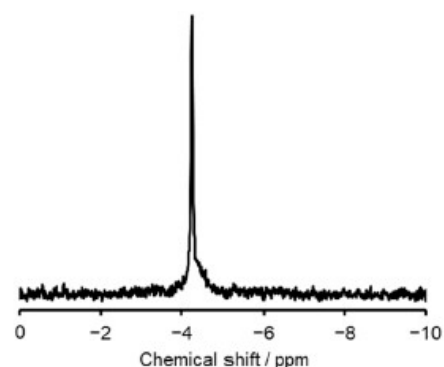


図2. I の ^{31}P NMR スペクトル

そこで、有機溶媒中、室温での穏和な反応条件において、この環状タングステン酸化物 (I) とコバルト (Co^{2+}) イオンの反応を検討した。しかし、環状構造の内部にコバルトイオンは導入されたが、コバルトイオンの数や位置を制御することはできなかった。一方、反応溶媒にメタノールを加えたところ、8 つのコバルトイオンが導入された構造体 (II^{Co}) を選択的に合成することに成功した。得られた構造体は $\alpha,\gamma,\alpha,\gamma$ -型の新規環状構造であり、その内部には 2 つのコバルト二核構造と、4 つのコバルト単核構造が導入されていた。一方、コバルトイオンが導入されず残された反応部位には、メトキシ配位子 $((\text{W}-)\text{OCH}_3)$ が導入されており、これが保護基として働くことにより、選択的な合成を実現できたと考えられる。コバルト二核構造上の酸素原子はプロトン化されたアクア配位子 $((\text{Co}-)\text{OH}_2)$ であり、反応性の高い酸素原子が環状構造内に保持された特異な構造であった。この二核構造は様々な有機反応を行うための触媒活性点となりうると期待される。

同様に、コバルトイオンだけでなく、マンガン、ニッケル、銅、亜鉛イオンと環状タングステン酸化物 (I) をそれぞれ反応させた場合にも、8 つの金属イオンが導入された構造体 (II^{M} ; $\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) を選択的に合成することができた。導入する金属の種類により直流磁化率は大きく変化し、金属間の相互作用が変化することを明らかにした(図3)。また、これらの構造体 (II^{M}) と異種金属イオンを反応させることにより、異種金属多核構造を合成できることも見出した。

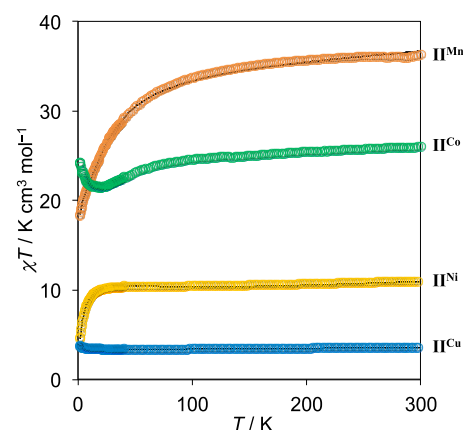


図3. II の直流磁化率

3. 研究の結論、今後の課題

環状タングステン酸化物の内部空孔（内径約 1 nm）を反応場として用いて、有機溶媒中の穏和な条件下で金属イオンと反応させることにより、金属の数や位置を制御した金属ナノ酸化物の合成に成功した。様々な遷移金属を選択的に配列できるだけでなく、異種金属を導入した酸化物合成も可能であることを実証した。また、予備的検討において、さらなる多核構造の設計も可能であり、1~3 nm 程度の金属ナノ酸化物を設計できることも見出している。今後、金属間の相互作用を利用した新規物性の発現や、新規触媒の開発への利用が期待できる。

4. 成果の価値(とくに判りやすく書いて下さい)

4. 1. 社会的価値

金属酸化物は工業化学における触媒材料や、磁気記録材料、光学材料、圧電材料、センサーなど多様な分野において実用材料として用いられる重要な材料であり、産業を支える基盤材料の一つである。本研究において、金属酸化物の自在な構造設計・機能設計を行うための新たな方法論を提供することにより、学術面だけでなく、社会的な波及効果も大きいと考えられる。

4. 2. 学術的価値

本研究で得られた成果により、環状金属酸化物を反応場(分子鑄型)として利用して、1原子単位で制御した金属ナノ酸化物の開発が可能になり、これまでに合成できなかった金属配列、組成、酸化状態等を有する新物質を探索することができると期待される。無機ナノ材料の構造と機能の相関関係の解明につながり、新しい触媒設計・機能材料設計の方法論を提供する点で学術的な波及効果は大きい。また、新概念の触媒材料・高機能材料開発に向けて世界をリードするものになると考えている。

4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いて下さい。未発表のものは公表予定を書いて下さい)

[1] S. Sasaki, K. Yonesato, N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Suzuki,

“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, Ni, Co, Cu, or Zn)”

Inorg. Chem. **2019**, *58*, 7722–7729.

(掲載誌の表紙絵 Supplementary Cover に選出)

[2] 鈴木康介, “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”, 日本化学会第98春季年会 進歩賞受賞講演(船橋, 2018年3月)

[3] 佐々木眞一, 米里健太郎, 鈴木康介, 水野哲孝, 山口和也, “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”, 日本化学会第99春季年会(神戸, 2019年3月)