

博 士 論 文

環状無機分子鑄型を用いた
銅ナノクラスターの合成に関する研究

小泉 慶洋

目次

第1章 序論	1
1.1. 金属ナノクラスター	2
1.1.1. 金属ナノクラスター	2
1.1.2. 銅ナノクラスター	5
1.1.2.1. 銅ナノクラスターの合成	5
1.1.2.1.1. 水溶液中での銅ナノクラスター合成	5
1.1.2.1.2. 有機溶媒中での銅ナノクラスター合成	10
1.1.2.1.3. 細孔性鋳型を用いた銅ナノクラスター合成	15
1.1.2.2. 銅ナノクラスターの物性	19
1.1.2.3. 銅ナノクラスターの応用	21
1.1.2.3.1. 触媒特性の利用	21
1.1.2.3.2. 蛍光特性の利用	24
1.2. ポリオキシメタレート	26
1.2.1. ポリオキシメタレートの構造	26
1.2.2. 欠損型ポリオキシメタレート	28
1.2.2.1. 欠損型ポリオキシメタレートの構造	28
1.2.2.2. 欠損型ポリオキシメタレートを用いた金属オキシクラスターの設計	30
1.2.2.2.1. 水溶液中での金属イオン導入	31
1.2.2.2.2. 有機溶媒中での金属イオン導入	33
1.2.2.2.3. 欠損型ポリオキシメタレートと金属オキシクラスターの複合化	35
1.2.2.3. 欠損型ポリオキシメタレートの多量化	37
1.2.3. 環状ポリオキシメタレート	39
1.2.3.1. 環状ポリオキシメタレート	39
1.2.3.2. 欠損型ホスホタングステートの四量体	40
1.2.3.2.1. 水溶液中での金属イオン導入	42
1.2.3.2.2. 有機溶媒中での金属イオン導入	49
1.3. 本研究の目的	51
1.4. 参考文献	53

第2章 環状無機分子鑄型内部での選択的かつ逐次的な銅オキシクラスター合成	63
2.1. 緒言	64
2.1.1. 有機配位子によるポリオキシメタレートの配位サイトの保護	64
2.1.2. 本章の目的	68
2.2. 実験	70
2.2.1. 試薬	70
2.2.2. 装置と分析	70
2.2.3. 銅オキシクラスター内包環状ポリオキシメタレートの選択的合成	71
2.2.4. 銅オキシクラスター内包環状ポリオキシメタレートの逐次的合成	74
2.3. 結果と考察	75
2.3.1. Cu₄ と Cu₈ の合成	75
2.3.2. Cu₁₂ と Cu₁₆ の合成	80
2.3.3. 銅オキシクラスターの逐次的合成	89
2.4. 本章の総括	93
2.5. 参考文献	94
第3章 固相水素還元による環状無機分子鑄型内部での銅ナノクラスター合成	97
3.1. 緒言	98
3.1.1. ポリオキシメタレートを鑄型に用いた銀ナノクラスターの合成	98
3.1.2. 本章の目的	101
3.2. 実験	104
3.2.1. 試薬	104
3.2.2. 装置と分析	104
3.2.3. Cu₁₆ の還元	106
3.2.4. Cu₁₆_I を触媒に用いた水素化反応	107
3.3. 結果と考察	108
3.3.1. 銅イオン導入環状ポリオキシメタレートの固相還元	108
3.3.2. 還元した銅導入環状ポリオキシメタレートの構造解析	113
3.3.3. 還元した銅導入環状ポリオキシメタレートの結晶の構造解析	117
3.3.4. Cu₁₆ の可逆的な酸化還元特性	124
3.3.5. 還元特性に与える銅イオン導入核数と還元温度の効果	127

3.3.6. Cu16I を触媒に用いた水素化反応	132
3.4. 本章の総括	136
3.5. 参考文献	137
第4章 総括	139
4.1. 本研究の総括	140
4.2. 本研究の展望	144
4.3. 参考文献	146
発表状況	147
謝辞	148

第 1 章

序論

1.1. 金属ナノクラスター

1.1.1. 金属ナノクラスター

100 nm 以下の大きさを有し、少ない核数の金属原子が集まって形成された粒子は、バルク金属とは異なる特異な物性を示すことが昔から知られており、多様な分野で注目されてきた^[1]. 中でも、数百個以上の金属原子から構成される金属ナノ粒子とは別に、数個から 100 個程度の金属原子から構成される金属ナノクラスターは、電子のフェルミ波長である約 2 nm よりも小さな粒子サイズを有するため、分子と同様の離散的なエネルギー準位を持つ^[2]. したがって、金属ナノクラスターはナノ粒子とも異なる特異な物性を示し、ナノ材料分野で盛んに研究されている^[3]. 核数の小さな金属ナノクラスターの表面状態や電子状態はクラスターサイズに大きく依存するため、ナノクラスターが発現する物理化学的性質もクラスターサイズすなわち金属核数に大きく依存する. この性質を利用し、幅広い分野への応用を指向して、様々な核数の金属ナノクラスターが合成されてきた.

金属ナノ粒子においては、これまでに、粒子サイズや形状、露出する表面の格子平面を制御することで、それらの物性を制御し、合成法も発展してきた^[4]. 一方、ナノクラスターの場合、金属核数が非常に小さいため、クラスターの形状には限りがあるほか、構成する原子のうち表面に露出している原子の割合が非常に高いため、あらゆる物性は実質的にクラスターを形成する金属の核数とクラスター表面の環境によって決定される. しかし、高活性な表面金属種の割合が多いナノクラスターを安定化させるためには、何らかの配位子や鋳型骨格を活用する必要があった. 1987 年に Haruta らによって金属酸化物上に担持した金粒子が -70°C の低温で一酸化炭素の酸化反応に高活性を示すことが報告されたことで^[5], 金を中心とする小さな金属粒子の合成と、それらが有する特異的な物性の研究が盛んに進められた. 1994 年には Brust らにより、水-有機二相系で単層のチオラート配位子によって覆われた 1-3 nm の金ナノ粒子の合成法が提唱された^[6]. 形成された金ナノ粒子は安定性に優れていたが、粒子サイズの制御は困難であり、当時はサイズ分散の広い生成物から単離、精製する技術も限られていた. しかし、合成技術やキャラクタリゼーション技術が発展し、2007 年には金ナノクラスターの結晶構造がはじめて明らかになったほか^[7], 翌年には速度論制御に基づいた単一組成の金ナノクラスターの合成が報告された (Figure 1.1)^[8]. 金属ナノクラスターの物性は核数が 1 個異なることによっても変化することから、単一の構造を単離する手法の確立は金属ナノクラスターの化学を大きく発展させることとなった. 以後、脂肪族チオラート配位子を用いた金ナノクラスターをはじめ、配位子や反応条件を変化させることで様々な金ナノクラスターの合成法が開発された. しばらくして金に続き銀ナノクラス

一やこれらの合金ナノクラスターの合成開発も行われ、近年ではその他貴金属・遷移金属のナノクラスターの合成も報告されている (Figure 1.2)^[9-13].

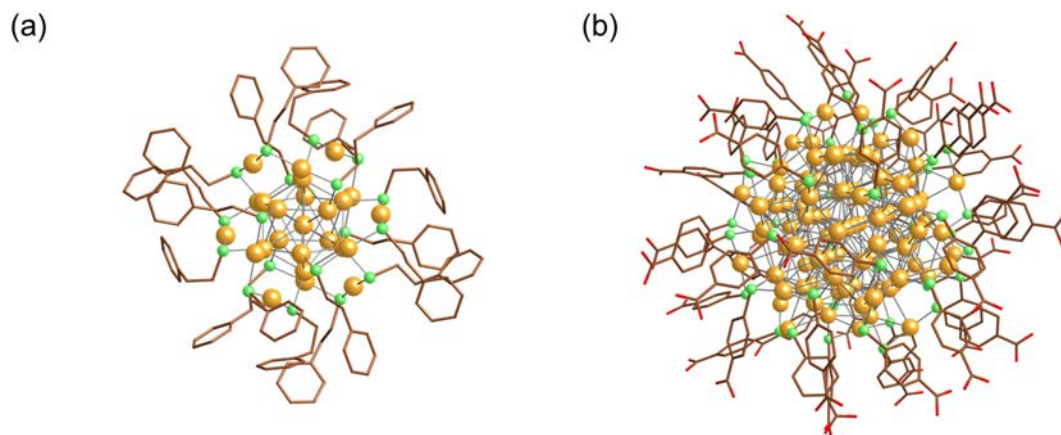


Figure 1.1. Structures of Au nanoclusters; (a) $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{18}]^-$ and (b) $[\text{Au}_{102}(\text{p-MBA})_{42}]$ (p-MBA = mercaptobenzoic acid). Color code: Au, yellow; C, brown; O, red; S, green.

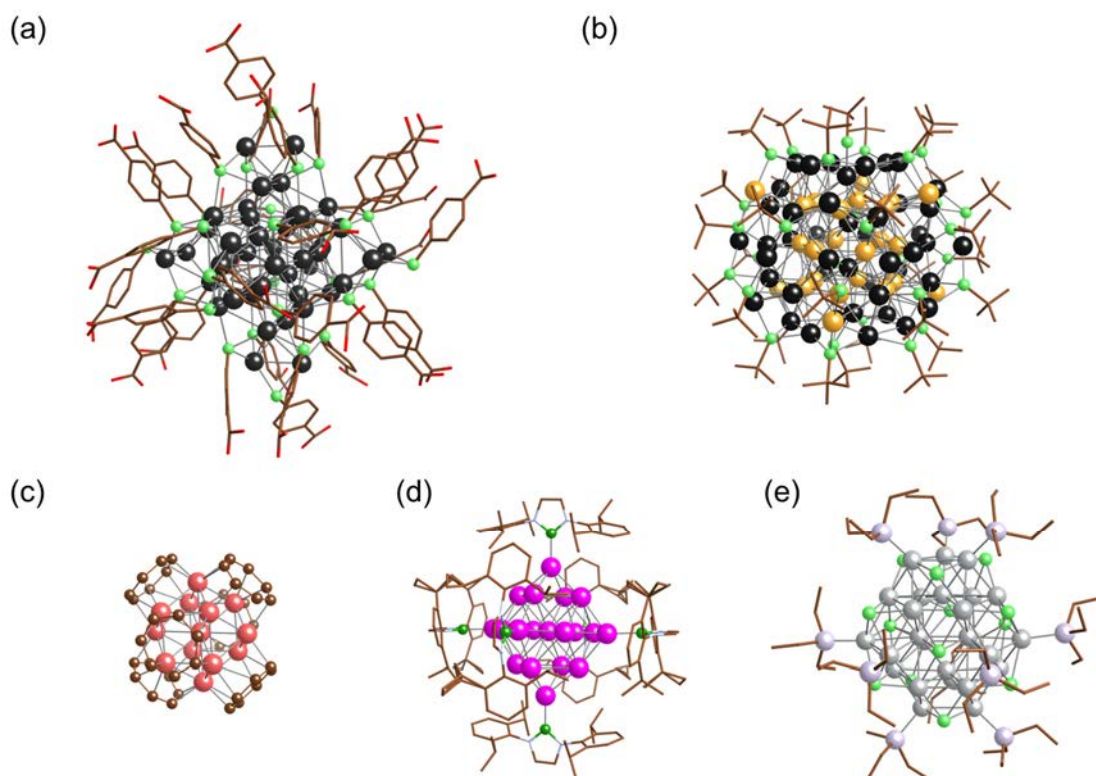


Figure 1.2. Structures of various metal nanoclusters: (a) $[\text{Ag}_{44}(\text{p-MBA})_{30}]^{4-}$, (b) $[\text{Ag}_{46}\text{Au}_{24}(\text{S}'\text{Bu})_{32}]^{2-}$, (c) $[\text{Pd}_3(\mu_3\text{-C}_7\text{H}_7)_2]^{2+}$, (d) $\text{In}_{19}\{\text{B}(\text{NDippCH})_2\}_6$ (Dipp = 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃), and (e) $\text{Ni}_{30}\text{S}_{16}(\text{PEt}_3)_{11}$. Color code: Ag, black; Au, yellow; Pd, salmon; In, grey; C, brown; B, dark green, N, light blue; O, red; S, light green.

現在、金属ナノクラスターの合成法は数多に存在し、Brust らによって提唱された Brust-Schiffrin 法をはじめとするボトムアップ型と、合成原理上逆の手法であるトップダウン型に大別される。ボトムアップ型は、原料に用いる金属塩から生じるイオンを還元剤によって還元し、生成した 0 価の金属原子同士が結合、集合することでナノクラスターを合成する手法である。本手法は主に液相で行い、光や電気、マイクロ波を活用する手法から、分子や三次元構造体を活用する手法まで幅広く展開されている。金属塩と配位子の種類や当量・濃度、還元剤の種類、溶媒の種類、その他反応温度や時間などの実験条件を細かく制御することで、異なる核数と電子状態を有する金属ナノクラスターを合成可能である。一方、トップダウン型は過剰量の配位子存在下で溶液の pH や温度を制御しながら、既に形成された金属ナノ粒子をより核数の小さな粒子に分解する手法であり、熱力学的に安定な構造が主生成物となる。本論では、銅ナノクラスターの合成法を中心に次項で詳細に触れる。

金属ナノクラスターのなかには、安定性の非常に高い構造が報告されており、「jellium モデル」^[14]や「超原子モデル」^[15]を用いて説明される。これらのモデルによれば、価電子はクラスター中を非局在化して存在しており、これらが正電荷を持つクラスターコアによって形成される静電ポテンシャルに束縛される。ナノクラスターの構造はその核数の小ささゆえに球状に近いと仮定できるため、クラスターコアと束縛される価電子との関係は、原子における原子核と電子との関係と同様である。よって、ナノクラスターについても主量子数と角運動量子数によって定まるエネルギー準位の低い軌道から占有される構造原理がナノクラスターについても成り立つと考えることができる。なお、このモデルに基づく軌道 (1S, 1P, 1D, 2S, ...) は一般の原子 (1s, 2s, 2p, 3s, ...) と区別してアルファベットの太文字を使用する。各軌道が閉殻になるとき、すなわち価電子数が魔法数 (2, 8, 18, 20, 34, ...) となるとき、ナノクラスター構造は異常に安定化される。このモデルにおいて、ナノクラスターのイオン式を $\{M_n L_m\}^q$ とすると、そのクラスターが有する電子数 n_e は金属の核数 n 、1 電子分供与すると仮定した配位子の数 m 、クラスターの持つ電荷 q を用いて次のように表される：

$$n_e = n - m - q$$

このモデルは代表的な金ナノクラスターの一つである $[Au_{25}(SR)_{18}]^-$ ($\{Au_{25}\}^{17+}$, $1S^2 1P^6$) をはじめ、結晶として単離可能な金や銀のナノクラスターに広く適用可能であることが知られており、同じ 11 族元素である銅ナノクラスターでも同様のモデルが成り立つと考えられる。

1.1.2. 銅ナノクラスター

銅は地球上に豊富に存在し、以前より合成研究が行われてきた同じ 11 族元素の金や銀に代わる安価な材料として期待されている。そこで近年、金や銀のナノクラスター合成法を基にして、化学センシング・イメージング・光学材料などの機能性材料や触媒への応用を指向した銅ナノクラスターの合成研究が行われている。しかし、 Cu^+/Cu^0 の標準電極電位 (0.52 V vs. NHE) は Ag^+/Ag^0 (0.80 V) や Au^+/Au^0 (1.83 V) よりも低く、0 価の銅原子は酸化されやすいため、銅ナノクラスターの合成はより困難であった。そのため、これまでに様々な配位子や鋳型を用いて反応条件が詳細に検討され、銅ナノクラスターを安定化して合成する手法が模索されてきた^[16]。近年では、金や銀ナノクラスターと同様に結晶として単離することによって詳細な構造の議論が行えるようになりつつある。本項では、まず銅ナノクラスターを合成する代表的な手法を紹介し、続けて銅ナノクラスターの特筆すべき物性と応用例をまとめた。

1.1.2.1. 銅ナノクラスターの合成

1.1.2.1.1. 水溶液中での銅ナノクラスター合成

トップダウン型の合成法

トップダウン型の合成法では、大きな核数の粒子を細かくすることで、最終的に熱力学的に安定な生成物に落ち着く (Figure 1.3)^[17]。Patra らはグルタチオン (GSH) で保護された銅ナノ粒子 (2.67 ± 0.05 nm) を水溶液中で過剰量の GSH と混ぜ、異なる反応温度でエッチングすることで、異なる組成の銅ナノクラスターを合成した^[17a]。室温でエッチングすると、32–34 核の銅原子からなるナノクラスターの混合物が得られたのに対し、70°C でエッチングすると非常に安定な単一の $\{\text{Cu}_{25}(\text{SG})_{20}\}$ クラスターが得られたことを質量分析で明らかにした。

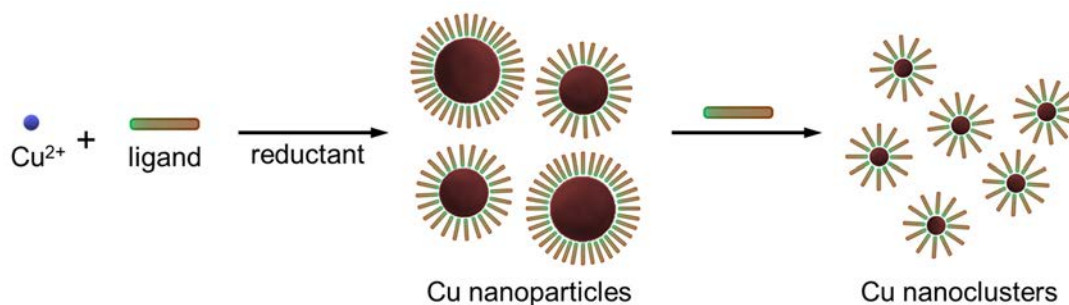
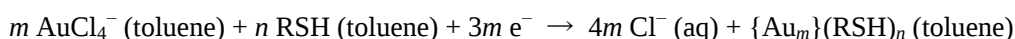
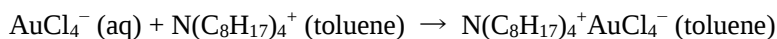


Figure 1.3. Top-down synthesis method of Cu nanoclusters.

Brust-Schiffrin 法

1994 年に Brust らによって単層の配位子層に保護された金属ナノクラスター合成法が提唱され^[6], それを基に様々なバリエーションの合成法が確立された. 本来 Brust-Schiffrin 法では, 水と有機溶媒 (一般にはトルエンが使用される) の二相系が用いられる. まず, (i) 金属塩は水相に溶解し, 臭化テトラオクチルアンモニウムなどの相間移動剤によって有機相に移動する. 続いて, (ii) 有機相に保護基として働く配位子と還元剤を加えることで, 保護基によって安定化されたナノクラスターが形成される:



本合成法の詳細なメカニズムについては, ¹H NMR やラマン分光法などを用いて未だに議論されているが^[18], 後に極性溶媒を用いた単相系での合成法へも拡張され, 非常に汎用性の高い合成手法の一つである. 銅ナノクラスターでは, Chen らにより, 2-メルカプト-5-*n*-プロピルピリミジン (MPP) を保護基に用いて 8 核以下の小さな銅ナノクラスターが合成された^[19]. このクラスターはエタノール中で銅イオンをテトラオクチルアンモニウムイオンと反応させ, 0°C 不活性雰囲気下で MPP, 水素化ホウ素ナトリウム (NaBH₄) を順に反応させることで得られ, 423, 593 nm の 2 波長における発光特性を有していた. Mei らは銅イオンの還元を用いる還元剤の強度について検討した^[20]. NaBH₄ のような強い還元剤は水溶液中で素早く分解するため, 安定性の乏しい 0 価の銅原子の酸化を抑制することができない. そこで, 還元剤にヒドラジンを用いたところ, 水溶液中での自身の分解速度は遅くなったが, ナノクラスターの安定性を向上させることはなかった. 一方, 塩化テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウム (THPC) を還元剤に用いたところ, THPC が嵩高い保護基としても働くことでナノクラスターの安定性が向上したほか, 反応条件の制御による発光特性の制御も可能になった.

マイクロエマルション法

マイクロエマルションとは, 互いに混和しない一方の溶液がもう一方の溶液中で微細な液滴として分散したものであり, 熱力学的にも速度論的にも安定な直径 100 nm 以下の微小なミセルである. すなわち, 混和しない水と有機溶媒から作られるマイクロエマルションは微視的には液体のコア-シェル構造を有する. よって, サイズを制御したコア内部で粒径分布の小さなナノクラスターを合成可能である. 例えば, シクロヘキサンと硫酸銅(II)水溶液

の二相系にドデシル硫酸ナトリウム (SDS) とイソペンタノールを界面活性剤として加えてマイクロエマルジョンを作製し、そこへ NaBH_4 水溶液を滴下することで、複数の核数が異なる小さな銅ナノクラスターが合成された^[21]。この合成法では NaBH_4 の添加量によってナノクラスター、ナノ粒子のサイズを容易に制御可能であり、銅の核数が 13 以下の場合のみで発光特性を発現することも明らかになった。

電解還元を用いた合成法

還元剤の代わりに電解還元を用いる手法は、電流密度の制御によってサイズや形状の異なるパラジウムナノクラスターを合成できたとして Helbig らにより初めて報告された^[22]。本手法では、目的金属でできた犠牲陽極から溶出した金属イオンが陰極で還元され、溶液中の電解質によって保護された金属ナノクラスターが形成される。室温以下の低温で合成できるほか、電流や電圧、電極、溶液中の保護剤の濃度など合成条件の制御も容易である。Serra らは硝酸テトラブチルアンモニウム水溶液中に陽極の銅板から溶出した銅イオンを白金シートの陰極上で還元することで、発光特性を示す 14 核以下の小さな銅ナノクラスターを合成した^[23]。得られたナノクラスターは複数の非極性溶媒に可溶であるほか、4°C で約 2 年間保管した後も発光スペクトルが変化しないような安定性を有していた。また、電解還元を用いる手法は、保護基によって表面が覆われていない反応性の高いナノクラスターの合成に非常に適している。López-Quintela らは電解還元により保護基に覆われていない銅 5 核ナノクラスターを合成した^[24]。このナノクラスターは紫外光や熱、溶液 pH の変化に対する安定性を有していた。同様に合成された露出表面を持つ銅ナノクラスター {Cu₂₀}, {Cu₈}, {Cu₅} の酸化還元特性を比較すると、核数が大きいほどクラスターは酸化されやすく、再度還元されにくいことも明らかになった。

マイクロウェーブを利用した合成法

マイクロウェーブ照射は目的化合物を素早くかつ均一に加熱できるため、有機分子の合成だけでなく、粒径分布の小さな金属ナノクラスターの合成にも有用である。Arakawa らは保護剤や還元剤を直接添加せず、マイクロウェーブによるポリオール合成を利用して銅ナノクラスターを合成した^[25]。塩化銅(II)と水酸化ナトリウムをエチレングリコールに加え、窒素雰囲気下 185°C で反応させることで、エチレングリコールの脱水に伴い生成したアル

デヒドが銅イオンを還元した。また、ポリエチレングリコールが形成した銅ナノクラスターの表面に吸着することで、ナノクラスターの凝集や酸化を抑制した。

(高)分子鑄型を用いた合成法

銅ナノクラスターの安定性は低いため、界面活性剤や有機配位子によってナノクラスターの表面を保護することでその安定性を担保する合成法が広く用いられている (Figure 1.4). また、デンドリマーを含む有機高分子や、たんぱく質やデオキシリボ核酸 (DNA) などの生体高分子、ヒドロゲルなど、種々の(高)分子鑄型を使用することにより、これらが持つ空間の内部に銅ナノクラスターを取りこんで安定化することが可能である。ナノクラスターのサイズや形状は(高)分子鑄型の有する空間の大きさや形状、配位サイトの数や位置によって制御可能であり、反応開始時点でクラスターサイズがある程度定まっている本手法はここまでに紹介した手法と大きく異なる。

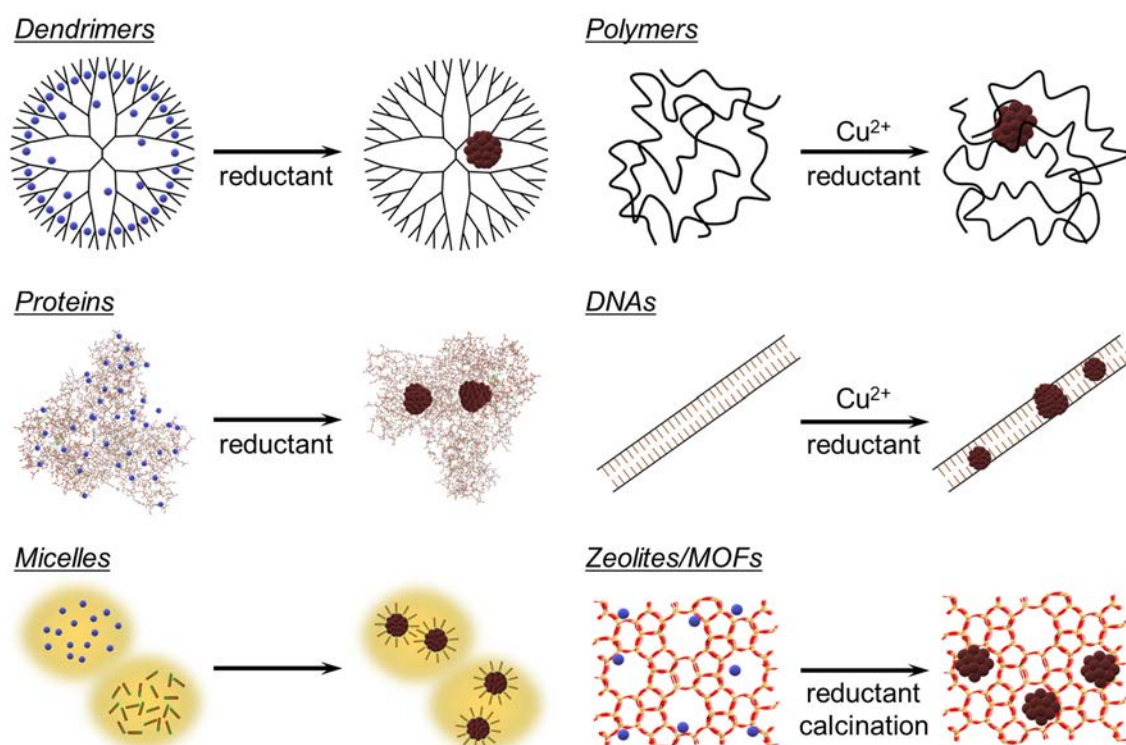


Figure 1.4. Template-mediated syntheses of Cu nanoclusters.

Crooks や Balogh らはデンドリマーの一種ポリ(アミドアミン) (PAMAM) を分子鋳型に用いた銅ナノクラスターの合成をそれぞれ報告した^[26]. 溶液中で PAMAM と硫酸銅(II)を混ぜ、続けて NaBH_4 と反応させることにより、PAMAM のアミン部位に配位した銅イオンが還元されてナノクラスターを形成する. アミン部位への配位は金属イオンとプロトンとの間で競争的に起こるため、溶液の pH を制御することで、金属イオンが配位可能なサイト数を制御し、ナノクラスターの核数も同時に制御することが可能である. デンドリマー以外のポリマーについても、これまでに多くの銅ナノクラスター合成が報告されている. Dong らはポリメタクリル酸 (PMAA) を鋳型に用いて銀イオンを光還元し、蛍光特性を有する水溶性の銀ナノクラスターの合成に成功した^[27]. PMAA のカルボキシ基が銀原子に配位するため、クラスターのサイズは溶液の pH に大きく依存した. また、溶液の pH によって PMAA の立体配座も変化し、pH 4.5 で蛍光強度が最大のクラスターが形成された. Chang らはペニシアミンで保護された銅ナノクラスターの合成時にポリスチレンスルホン酸 (PSS) を加えることで、銅ナノクラスターの安定性および蛍光による硫化水素の検出感度が大幅に向上することを見出した^[28]. PSS の表面と銅イオンとの間にクーロン相互作用が働き、さらに還元後も銅チオラート凝集体とポリスチレン骨格との間の疎水性相互作用が働くためだと考えられる. また、PSS の添加量を制御することで、形成されるクラスターサイズを制御することが可能だった. Jin らはアクリル酸とメルカプトエチルアミンからなるグラフトポリマーを銅イオンと反応させて光還元することにより、1 nm 以下の小さく安定な銅ナノクラスターを容易に合成することに成功した^[29]. PMAA と同様に、溶液の pH に伴うカルボキシ基のプロトン化状態に応じてポリマーの立体配座が変化し、ナノクラスターの安定性を制御できたほか、銅イオンとカルボキシ基の比率によって、形成されるクラスターサイズを制御可能であった.

生体高分子を鋳型に用いることで、生体適合性を有する銅ナノクラスターを合成することができる. 中でも、ウシ血清アルブミン (BSA) は水への溶解度が高く、様々な分子との結合を作りやすいことから非常によく利用される. 中性の水溶液中で BSA と銅イオンを混ぜることでカルボキシ基が銅イオンに配位し、その溶液を強塩基に変えて加熱することで、BSA による還元に伴う銅ナノクラスター形成が始まる. さらに、過酸化水素やヒドラジンなど、より強い還元剤を添加し加熱することでナノクラスターの形成が促進されるほか、BSA の二次構造の変化や一部のペプチド結合の開裂が生じ、アミノ基やヒドロキシ基などナノクラスターを安定化可能な配位サイトを増やすことができる. 多様な長さや塩基配列を有する DNA について、2 本鎖 DNA は銅ナノクラスターおよびナノ粒子を合成する鋳型

として広く利用されてきた。Wang らは、溶液中の銅イオン濃度が低いと銅イオンがリン酸基と結合し、濃度を高くすることでより親和性の高い塩基と結合し始めることを明らかにした^[30]。よって、これをアスコルビン酸で還元することで銅ナノクラスター合成に成功した。形成する銅ナノクラスターの蛍光特性は主構に位置する塩基に大きく依存し、これを利用して一塩基多型を識別できることを明らかにした。また、Ouyang らは銅ナノクラスターの形成やその蛍光特性が塩基配列に依存することを示した。特にアデニン-チミン塩基対が多いほどナノ粒子に区分される大きな粒子が形成された^[31]。チミンがナノクラスターのサイズや蛍光特性に与える影響は 1 本鎖 DNA を鋳型に用いた場合にも同様であることが確かめられており、ポリチミン以外の塩基配列ではナノ粒子、ナノクラスターともに形成されなかった^[32]。

Hazra らは水溶性のコアを有する逆ミセルを鋳型に使用して、逆ミセル内部に L-システインで保護された銅ナノクラスターを合成することに成功した^[33]。界面活性剤を溶かしたヘプタン溶液に塩化銅(II)と L-システインの水溶液をそれぞれ別々に加え、穏和な条件で反応させることで小さな銅ナノクラスターを合成でき、得られたナノクラスターは室温で半年間安定であった。ナノクラスターの発光波長は銅原子の核数や $\text{Cu}^I \cdots \text{Cu}^I$ の平均距離に依存するが、同じ核数のクラスターであっても、逆ミセルを形成する界面活性剤の種類によって生成したナノクラスターの発光波長は異なっていた。負に帯電した親水基を持つ界面活性剤を使用すると、親水基と L-システインのカルボキシ基が反発してナノクラスターが逆ミセルの中央に集まる。その結果、分子間で $\text{Cu}^I \cdots \text{Cu}^I$ 相互作用が働いてその平均距離も増加し、クラスターは青色を発光する。逆に、正に帯電した親水基を持つ界面活性剤を使用すると、ナノクラスターは逆ミセル内部の外側に集まり、 $\text{Cu}^I \cdots \text{Cu}^I$ 相互作用が働くのは分子内のみとなって、緑色を発光する。

1.1.2.1.2. 有機溶媒中での銅ナノクラスター合成

有機溶媒中では金属塩と還元剤、保護基となる配位子を反応させることで、単一の構造を持つ結晶を得ることができる。この合成法は単結晶 X 線構造解析などにより金属原子の配列が明確になるほか、それを基にした計算化学的な手法を利用してナノクラスターの電子状態の解析や表面での触媒反応機構の探索を可能にするため、非常に有用な手段となる。これまでに金や銀原子からなる貴金属ナノクラスターを中心に、様々な核数のコア構造を有するナノクラスターの合成が報告されてきた^[9a,b]。一方、銅ナノクラスターにおいては、還

元された銅原子，特に 0 価の銅の安定性が低いため，合成と結晶化による単離が難しく，近年では+1 価の銅イオンで構成される銅ナノクラスターの合成が主流となっている^[34]。

+1 価の銅イオンで構成される銅ナノクラスターのコア構造は，銅イオン間を硫黄などのカルコゲン原子で架橋されているか否かで 2 種類に大別される．カルコゲン原子で架橋された銅ナノクラスターは銅イオンと配位子の反応で形成する中間体に $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ などの還元剤兼カルコゲンソースを反応させることで得られる^[35]．ホスフィン配位子のような形式的に電荷中性の配位子のみを使用した場合には， $[\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{dpppt})_4]$ ($\text{dpppt} = \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{PPh}_2$) のように $\{\text{Cu}_{2n}\text{S}_n\}$ 構造を形成し^[35a]，負電荷を有するチオラート配位子なども使用すると， $[\text{Cu}_{52}\text{S}_{12}(\text{SR})_{28}(\text{PPh}_3)_8]$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4^t\text{Bu}$) のようにカルコゲン原子の架橋形式が変わってより多様なクラスター構造を形成できるようになる^[35b]．カルコゲン原子の架橋が存在しない場合，銅イオン間は $d^{10}\text{--}d^{10}$ 相互作用 (cuprophilic interaction) によって緩やかに結合し，銅イオン同士の隙間に存在する還元剤由来のヒドリドやナノクラスター表面に配位する有機配位子によって安定化されている．

特に，有機配位子の構造は金属核数と並んでナノクラスターの構造や電子状態，およびそれに伴う物性や安定性を左右する重要なファクターである．これまでにチオラート配位子やアルキニル配位子，(ジチオ)カルボキシ配位子，ホスフィン配位子などが銅ナノクラスターのいわば保護基として活用されてきた．また，同類の配位子であっても，置換基の種類など配位子としての嵩高さや電子状態が変化すると，ナノクラスターの構造や物性も変化する．例えば，塩化銅(I)とトリフェニルホスフィン，ベンゼンチオールが溶けた有機溶媒に NaBH_4 を反応させて得られた銅ナノクラスターでも，ベンゼンチオールの *p* 位における ^tBu 基の有無で異なる核数と組成からなる別の構造 $[\text{Cu}_8(\text{SPh})_8(\text{PPh}_3)_4]$ ^[36a]， $[\text{Cu}_{11}(\text{TBBT})_9(\text{PPh}_3)_6](\text{SbF}_6)_2$ ($\text{TBBT} = \text{HSC}_6\text{H}_4^t\text{Bu}$)^[36b] が形成される (Figures 1.5a and b)．また，前者のクラスターに PhSeH を反応させて配位子交換反応を行うと，配位サイト (S または Se) の配位可能な形態の差異に由来して新たに別のクラスター $[\text{Cu}_{13}(\text{SePh})_{13}(\text{PPh}_3)_4]$ が得られる (Figures 1.5c–e)^[36c]．

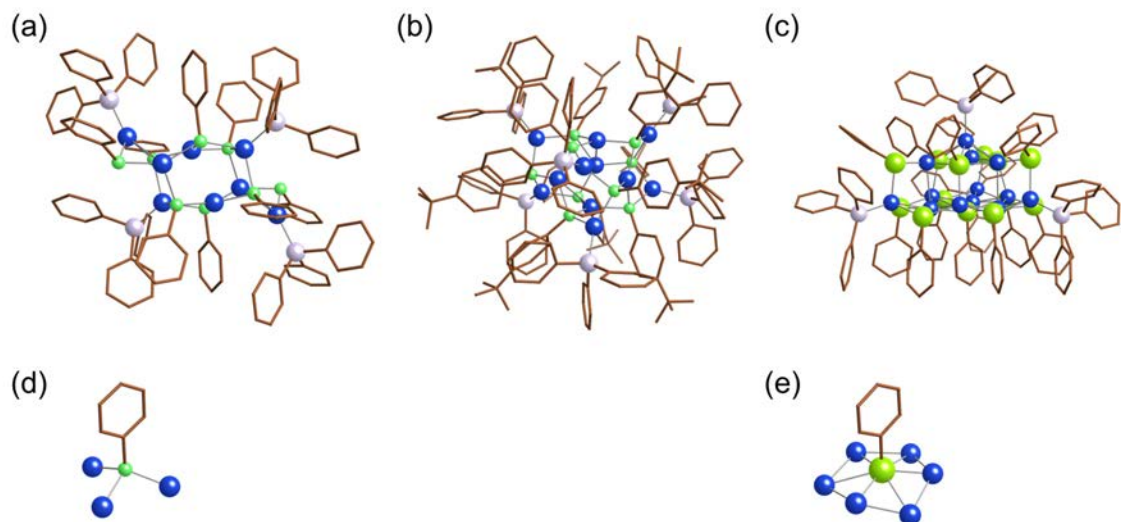


Figure 1.5. Different structures of Cu nanoclusters using different protecting ligands; (a) $[\text{Cu}_8(\text{SPh})_8(\text{PPh}_3)_4]$, (b) $[\text{Cu}_{11}(\text{TBBT})_9(\text{PPh}_3)_6]^{2+}$ (TBBT = $\text{HSC}_6\text{H}_4^t\text{Bu}$), and (c) $[\text{Cu}_{13}(\text{SePh})_{13}(\text{PPh}_3)_4]$. (d) and (e) represent the coordination geometries of thiolate and selenolate ligands respectively. Color code: Cu, blue; C, brown; P, purple; S, green; Se, light green.

ヒドリドを有する金属ナノクラスターは、エネルギー密度が高くクリーンなエネルギー資源である水素を貯蔵可能な材料としても注目されている (Figure 1.6)^[37]. ジカルコゲン配位子で安定化され、空気や水にも安定な銅ナノクラスター $[\text{Cu}_{20}\text{H}_{11}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2\}_9]$ は、65°C 以上での加熱や日光照射、酸添加により、水素を発生させながら核数の小さなクラスター $[\text{Cu}_7\text{H}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2\}_6]$ に変化することが示された^[38]. 分子量の大きな配位子を有するため、水素貯蔵効率は高くないが、水素利用の研究の基盤となる成果である.

2015 年, Hayton らによって 0 価の銅原子を有する, すなわち超原子モデルが適用可能な銅ナノクラスターの結晶構造が初めて報告された (Figure 1.7a)^[39]. 中心の $\{\text{Cu}_{13}\}$ 構造は $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ クラスターと同一の化学構造であり, 2 個の価電子によって 1S 軌道が閉殻となった安定な電子状態を有していた. これまでに報告された形式的に 0 価の銅原子を有するナノクラスターの結晶は少数であり (Table 1.1)^[40], これらのほとんどは 2 個または 4 個しか価電子を持たない. 3 層のシェル構造に覆われた大きな銅ナノクラスター

$[\text{Cu}_{53}(\text{RCOO})_{10}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{20}\text{Cl}_2\text{H}_{18}]^+$ も例外ではなく^[40i], 同様のコア構造で 18 個の価電子を有する銀ナノクラスター $[\text{Ag}_{44}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H})_{30}]^{4-}$ ^[10]と比較すると非常に少ないことがわかる. この事実は, 0 価の銅原子を安定化することが困難であることを示唆している. 価電子を 4 個より多く有する銅ナノクラスターでは, 面心立方格子と六方最密構造が混在した特異な銅原子配列を有する $\{\text{Cu}_{53}\}$ (32 電子)^[40j]が報告されている. $\{\text{Cu}_{53}\}$ は電子スピン共鳴 (EPR) 測定などによって不対電子を持っていなかったことから, 魔法数でない価電子数を持つ閉殻電子配置を有することが示された.

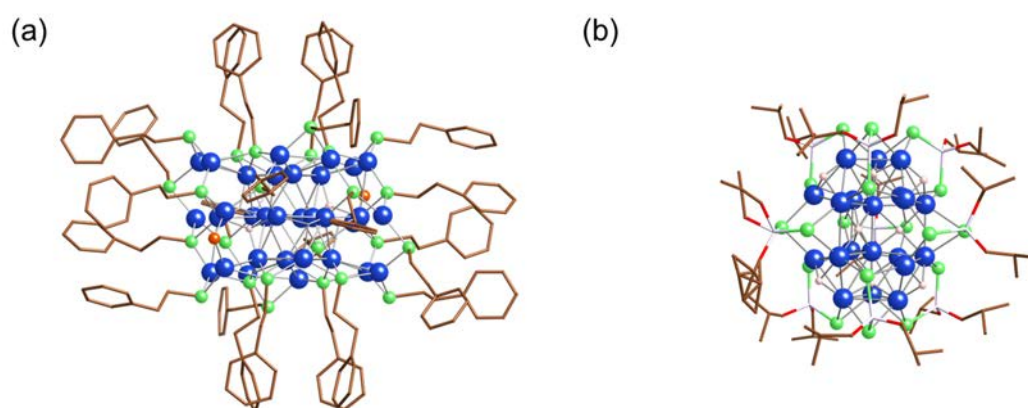


Figure 1.6. Structures of atomically precise Cu-hydride nanoclusters; (a) $[\text{Cu}_{32}(\text{PET})_{24}\text{H}_8\text{Cl}_2]^{2+}$ (PET = 2-phenylethanethiolate) and (b) $\text{Cu}_{20}\text{H}_{11}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2\}_9$. Color code: Cu, blue; C, brown; O, red; P, purple; S, green; Cl, orange; H, light pink.

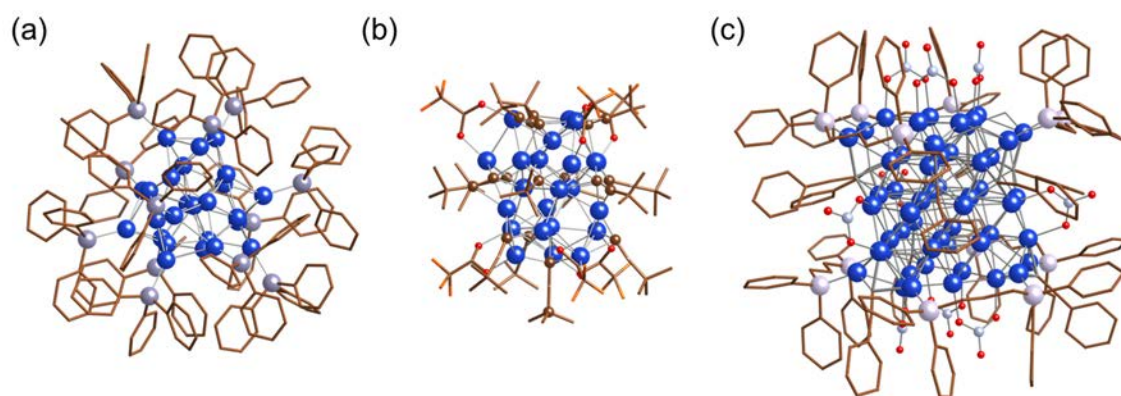


Figure 1.7. Structures of superatomic Cu nanoclusters; (a) $[\text{Cu}_{25}\text{H}_{22}(\text{PPh}_3)_{12}]^-$, (b) $\text{Cu}_{23}(\text{tBuC}\equiv\text{C})_{13}(\text{CF}_3\text{COO})_6$, and (c) $[\text{Cu}_{53}(\text{C}\equiv\text{CPhPh})_9(\text{dppp})_6]^{12-}$ (dppp = 1,3-bis(diphenylphosphino)propane). Color code: Cu, blue; C, brown; O, red; F, orange; P, purple; H, light pink.

Table 1.1. Molecular formula of superatomic Cu nanoclusters reported so far.

Molecular formula	n_e	Ref.
$\text{Cu}_6(\text{SMPP})_6$, SMPP = 2-mercapto-5- <i>n</i> -propylpyrimidine	4	40a
$\text{Cu}_8(\text{MPP})_4$, HMPP = 2-Mercapto-5- <i>n</i> -propylpyrimidine	4	40b
$[\text{Cu}_{13}(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Bu}_2)_6(\text{C}\equiv\text{CR})_4](\text{PF}_6)$, R = CO_2Me , $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$	2	40c
$[\text{Cu}_{13}\{\text{S}_2\text{CNR}_2\}_6\{\text{C}\equiv\text{CR}'\}_4](\text{PF}_6)$ (R, R') = (^nBu , CO_2Me), (^nBu , CO_2Et), (^iPr , CO_2Et), (^nPr , 3,5- $(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$)	2	40d
$\text{Cu}_{14}(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{S}_2)_6(\text{CH}_3\text{CN})_8$	2	40e
$[\text{Cu}_{18}\text{H}_3(\text{S-Adm})_{12}(\text{PPh}_3)_4\text{Cl}_2]$, S-Adm = adamantanethiolate	1	40f
$[\text{Cu}_{20}(\text{C}\equiv\text{CPh})_{12}(\text{OAc})_6]$	2	40g
$[\text{Cu}_{23}(\text{BuC}\equiv\text{C})_{13}(\text{CF}_3\text{COO})_6]$	4	40h
$[\text{Cu}_{25}\text{H}_{22}(\text{PPh}_3)_{12}]\text{Cl}$	2	39
$[\text{Cu}_{29}\text{Cl}_4\text{H}_{22}(\text{Ph}_2\text{phen})_{12}]\text{Cl}$, Ph_2phen = 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline	2	40i
$[\text{Cu}_{53}(\text{CF}_3\text{COO})_{10}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{20}\text{Cl}_2\text{H}_{18}]^+$	2	40j
$\text{Cu}_{53}(\text{C}\equiv\text{CPh})_9(\text{dppp})_6\text{Cl}_3(\text{NO}_3)_9$, dppp = 1,3-bis(diphenylphosphino)propane $\text{Cu}_{53}(\text{C}\equiv\text{CPh})_9(\text{dppp})_6\text{Cl}_3(\text{NO}_3)_9$ $\text{Cu}_{53}(4\text{-FPhC}\equiv\text{C})_9(\text{dppp})_6\text{Cl}_6(\text{OAc})_6$	32	40k
$[\text{Cu}_{61}(\text{S}^t\text{Bu})_{26}\text{S}_6\text{Cl}_6\text{H}_{14}]^+$	2	40l

構造が精密に定まった金属ナノクラスターのほとんどは、配位サイトを1つあるいは2つしか持たない有機配位子によって全方位が覆われているが、多数の配位サイトを有する剛直な環状配位子を使用することで、異なる配位形態の分子構造を生むと同時にナノクラスターをより強く安定化することができる。例えば、円錐台型のカリックスアレーン類は一般的な保護基とは異なる嵩高い多座配位子兼ホスト分子として機能する^[41]。Wang らは銀イオンと還元剤を混合した溶液に8つの配位サイトを有するチオカリックス[4]アレーンを反応させることで、クラスター表面の半分をチオカリックス[4]アレーンで覆った $\{\text{Ag}_{35}\}$ ナノクラスターを合成した (Figure 1.8a)^[42]。このナノクラスターに酸・塩基を反応させることで、チオカリックス[4]アレーンに配位する銀原子の数を4個または5個に調節でき、それに伴ってナノクラスターの電子状態も変化させることができた。近年ではクラスター表面のほとんどをチオカリックス[4]アレーンで覆った、より大きな銀ナノクラスターも合成されて

いる^[43].

一方, Zhang らは, アセトニトリル中で酸化銅(I)と安息香酸を反応させ, そこへチタン(IV)イソプロポキシドとアルキニル配位子を反応させることで, 環状のチタンオキソクラスター内部に銅 4 核クラスターを内包した複合体を合成し, 単結晶 X 線構造解析によって金属酵素と非常に類似した銅原子配列を有することを明らかにした (Figure 1.8b)^[44]. チタンオキソクラスターの環平面に対して垂直の方向は嵩高いアルキニル配位子で覆われ, 十分な安定性を有していた. また, この擬生体触媒は二酸化炭素からエチレンへの電解還元非常に高い活性を示した. 彼らは先にチタンオキソクラスターを用いた銀ナノクラスター合成を報告しており^[45], 無機分子鑄型を用いた先駆的な研究の 1 つである.

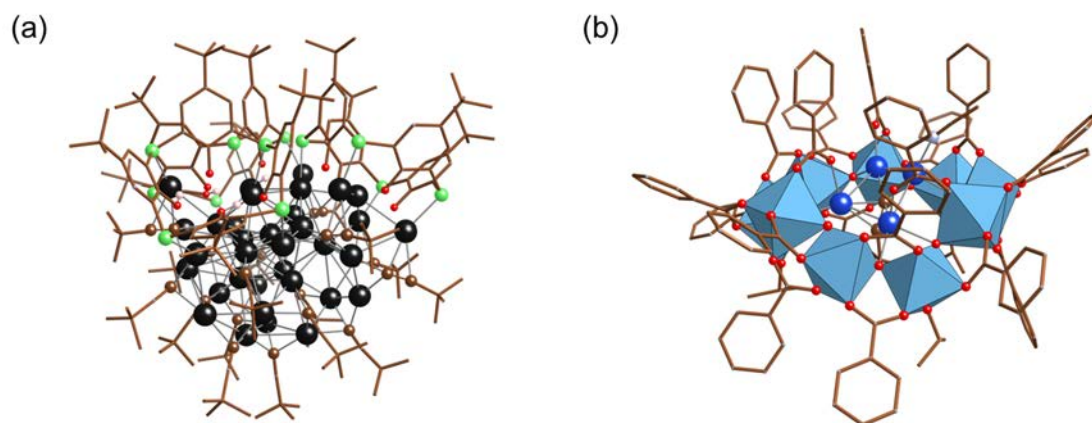


Figure 1.8. Structures of Ag and Cu nanoclusters protected by cyclic templates; (a) $[\text{Ag}_{35}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{L})(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{16}]^{3+}$, ($\text{H}_4\text{L} = p$ -tert-butylthiacalix[4]-arene) and (b) $[\text{Cu}_4\text{Ti}_9\text{O}_9(\text{BC})_{18}(\text{O}^i\text{Pr})_3(^t\text{BuC} \equiv \text{C})(\text{CH}_3\text{CN})]$ (BC = benzoic acid). Color code: Ag, black; Cu, blue; TiO_6 , dull blue; C, brown; N, purple; O, red; S, green; H light pink.

1.1.2.1.3. 細孔性鑄型を用いた銅ナノクラスター合成

表面エネルギーが高くて不安定な金属ナノクラスターを安定化する手法の 1 つとして, 金属酸化物やゼオライト, 金属有機構造体 (MOF), 炭素系材料, メソポーラスシリカなどの細孔性鑄型も活用されている. シリカやアルミナをはじめとする酸化物担体に金属を直接担持することも可能であるが, このようにして形成された金属種は一般に熱力学的に不安定なため, 還元処理や触媒反応などでシンタリングや凝集を起こしやすく, 粒子サイズの

均一性の担保が困難である^[46]。一方、多孔性物質は、一般に大きさが規定された空孔の内部で金属ナノクラスターが構築されるためクラスターサイズを制御可能なほか、鑄型とナノクラスター間に働く種々の相互作用もクラスターの安定化に寄与する。また、多孔性物質に金属ナノクラスターを「担持」することで、高い比表面積と担体との協奏効果に伴う特異な触媒特性を発現することも期待できる。中でも、ゼオライトや MOF などの結晶性鑄型は耐熱性や化学的安定性にも優れているため、分子性鑄型では困難な環境での合成や応用も可能となる。これらの化合物には大きさと形状、配位環境が異なる空孔を有する様々な構造が存在し、反応条件によって単原子からナノクラスター、ナノ粒子まで、異なるサイズと形状、電子状態を有する金属種を構築することができる (Figure 1.9)^[47]。

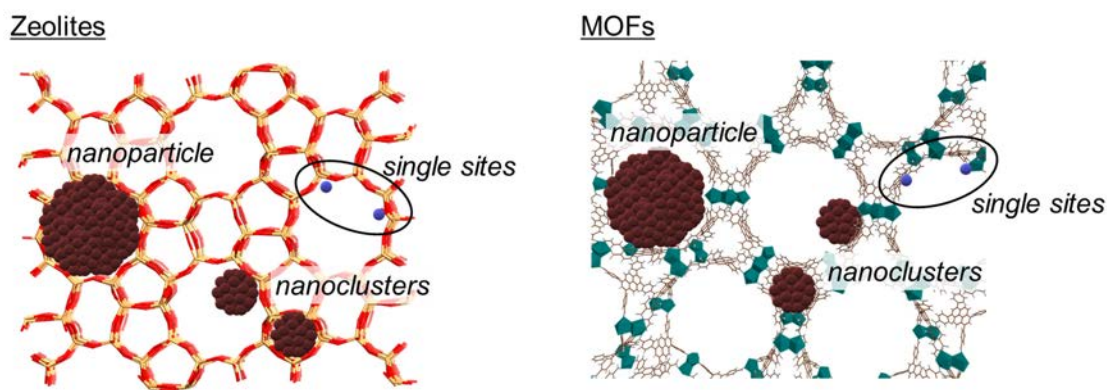


Figure 1.9. Location of various metal species confined within the cavities of crystalline porous templates.

ゼオライトを鑄型に用いる場合、金属ナノクラスターは空孔やチャンネル内に形成され、鑄型との化学結合やクーロン力、van der Waals 力によって安定化され得る。ゼオライトを鑄型に用いる金属ナノクラスターの合成法は post-synthesis 法と one-pot 合成法に大別される。

Post-synthesis 法の代表例としては、イオン交換法や含浸法、原子堆積法などが挙げられる。中でも、イオン交換法はゼオライトの空孔に金属種を導入する最もメジャーな手法である。はじめに、アニオン性のゼオライトがチャンネルに有するプロトンやアルカリ金属イオンを水溶液中で導入金属イオンと交換する。次に、高温焼成によって残留するアニオンなどを除去してから水素還元によって金属ナノクラスターを合成する。銅イオン交換ゼオライト

を直接還元する場合、プロトンやアルカリ金属イオンと交換して導入された銅イオンは鑄型と強く結合しているため、水素還元による銅ナノクラスター合成は困難である。[Cu-O-Cu]²⁺や Cu(OH)⁺-Z など特定の種に限り Cu²⁺から Cu⁺への還元温度は 200°C 程度と低めであるが^[48]、これらの種を 0 価まで還元するには 400°C 以上を必要とし、それ以外の Cu²⁺種の還元には酸化銅よりも高温が必要である^[49,50]。しかし、銅イオン交換ゼオライトを予め 500–600°C 以上の高温で長時間焼成または酸素処理した場合、200°C 程度で Cu⁰まで水素還元可能な例も報告されており、高温処理に伴って Cu²⁺が高分散に存在するためだと主張されている^[51]。一方、こうした高温処理で一部の Cu²⁺種の自動還元や過剰量の銅イオンの反応が進行し、それによって生成した CuO_x種が 200°C 以下の低温で 0 価まで還元できることも報告されている^[52]。デンドリマーを鑄型に用いて合成された銅ナノクラスターを一度空気酸化することで得られる Cu₂₈O_xも 150°C 以下で+1 価に水素還元可能であることが報告されているが、0 価まで還元するためには 300°C 程度まで昇温する必要があった^[53]。このように、post-synthesis 法ではイオン交換時の銅イオンの添加量による影響や交換する銅イオンの分散性・均一性に課題がある。

One-pot 合成法では、ゼオライトの原料と同時に金属塩を反応させることで金属イオンが空孔に導入されたゼオライトの結晶を合成し、それを還元して空孔内にナノクラスターを構築する手法である。ゼオライトの鑄型骨格が構築される最中にナノクラスターを構築する金属種も溶存しているため、post-synthesis 法と比較して、より均一なサイズのナノクラスターを分散して空孔内部に導入することができる^[54]。また、ナノクラスターがより安定化され、クラスターのシンタリングや凝集を抑制可能である。一般に、ゼオライトの結晶化溶液は強塩基性であり、導入金属種のみが沈殿することを防ぐため、金属イオンを適切な大きさの有機配位子で安定化させておくことが多い。例えば、オルトケイ酸テトラエチルとチタンブトキシドを塩基性溶液下で反応させて得られるゲルに硝酸銅(II)とテトラエチレンペンタミン (TEPA) の水溶液を加えて水熱合成を行うと、銅-TEPA 錯体が TS-1 ゼオライトの空孔に内包された生成物が得られる^[55]。これを 550°C で 6 時間焼成した後、400°C で 2 時間水素により還元することで、1.9 ± 0.5 nm のサイズを有する銅ナノクラスターを構築できる。これに硝酸ナトリウムを反応させてイオン交換反応を行い、再度 400°C で水素還元を行っても、得られた生成物はイオン交換前と同程度のサイズ (1.8 ± 0.6 nm) を有する銅ナノクラスターを内包していた。

MOF を鋳型に用いた金属ナノクラスターの合成法には, MOF の空孔内部でナノクラスターを構築する ship-in-bottle 法, ナノクラスターを核に MOF を構築する bottle-around-ship 法, 各々合成した MOF とナノクラスターを混合する sandwich assembly 法と, one-pot 合成法が知られている^[56]. MOF では無機酸化物クラスター同士を架橋する有機リンカーにも金属イオンを配位させることができるため, リンカーの構造に応じた金属イオン導入も可能になる. しかし, MOF はゼオライトよりも大きな空孔を有する構造が多く, 配位子保護を利用せずに銅ナノクラスターを内包した MOF を合成することは困難である. 例えば, MOF の一種 NU-1000 に銅イオンを反応させた後, 200°C で 2 時間水素気流下に晒すと, 2 種類の大きさを持つ空孔内に 4 nm 程度の大きさのナノ粒子と 1 nm 程度の大きさのナノクラスターがそれぞれ形成された^[57]. MOF に内包された銅ナノクラスターの合成例は非常に限られているが, 中でも bottle-around-ship 法がいくつか報告されている^[58]. Serre らは, ジルコニウムソースと有機リンカー, L-アスコルビン酸保護の銅ナノクラスター溶液を室温で反応させることで, 2 種類の銅ナノクラスター内包 Zr-MOF を合成した^[58b]. 銅ナノクラスターは MOF 粒子の内部のみに存在し, 合成時の銅ナノクラスター濃度が高いほど MOF の粒子径も小さくなった. 銅ナノクラスターが MOF 形成の核として機能することで, MOF 粒子が大きな結晶へ成長することを抑制すると考えられる. He らは, 亜鉛塩と有機リンカー, 銅塩と GSH を同時に室温で反応させることで, GSH 保護の銅ナノクラスターを内包する MOF を one-pot で合成することに成功した^[59]. MOF の空孔に閉じ込められた銅ナノクラスターは, 保護基の振動が抑制できるため非放射遷移の割合が減り, 大幅な蛍光強度の向上が示された. なお, 合成溶液の pH が MOF と金属ナノクラスターの生成速度に大きな影響を与えるため, 適切や金属塩と溶液 pH, 保護基の選択が不可欠であった.

1.1.2.2. 銅ナノクラスターの物性

吸光特性

金属ナノ粒子では、核数の大きさゆえに連続的なバンド帯を形成するため、多数の電子に占有されることでバルク金属の自由電子に似た挙動を示す。そのため、特定の波長の光によって電子の集団振動が誘起され、表面プラズモン共鳴に帰属可能な吸収帯が吸収スペクトルに現れる^[60]。一方、金属ナノクラスターは核数の小ささゆえに量子サイズ効果に伴って離散的なエネルギー準位を有する。金属の核数は反応に使用する金属塩の濃度や配位子との比率に大きく影響するほか、配位子の構造によっても金属コアとの相互作用は変化するため、その構造ごとに特異な電子遷移に由来する吸収スペクトルを示す^[61]。吸収スペクトルは、金属ナノクラスターの構造の安定性の議論や反応の追跡に利用されるほか、吸収波長を光子エネルギーに変換することで光学ギャップを計算できる。一般に、金属の核数が大きくなるほど光学ギャップは小さくなる。さらに、DFT 計算を活用することで、吸収スペクトルに現れた吸収帯から電子遷移を帰属することも可能である。金や銀ナノクラスター^[62]と比較すると、銅ナノクラスターでは、可視光領域に明瞭な吸収帯が観測できることは少なく、紫外光領域に配位子に由来する強い吸収が存在し、可視光より長波長側の領域では指数関数的な吸収が見えるだけのことが多い。この傾向は結晶として単離されている銅ナノクラスターにも成り立つ。例えば、チオラート配位子で保護された{Cu₃₂}ナノクラスターの溶液の UV-vis スペクトルは一見すると、300–800 nm の波長領域でなだらかに単調減少しているが、実際には 405, 460, 550 nm の 3 か所に吸収帯が存在する^[63]。実際に単結晶 X 線構造解析の結果をもとに TD-DFT 計算で算出したスペクトルからは、実測スペクトルと類似した位置に明瞭な吸収帯が現れた。また、アセテートとアルキニル配位子で保護された{Cu₂₃}ナノクラスターの溶液の UV-vis スペクトルでは、同じ核数の金ナノクラスターと比較して、300 nm 以上の波長領域に明瞭なピークが観測されなかった^[40h]。DFT 計算により、電子が占有可能な準位は多く存在するが、HOMO から LUMO–LUMO+9 への遷移はいずれも振動子強度が小さく支配的にならないためであると説明された。なお、有機溶媒に可溶な銅ナノクラスターにおいては、吸収スペクトルの測定温度を下げることで原子の熱振動を抑制し、吸収帯をより明瞭に観察することも可能である^[40c]。

蛍光特性

小さな金属コアを有する金属ナノクラスターは量子サイズ効果に伴って離散的なエネルギー準位を有するため、特定の波長の光を吸収し、ときにはより長波長の光を発することがある。中でも蛍光特性は次項で触れる環境化学や生物医学で極めて重要な化学センシングやイメージング用のプローブとして大きな役割を担うため、生体適合性と量子収率の高い蛍光材料の開発は精力的に行われている^[64]。Oliver らはサファイア板上に露出した金属表面を有する貴金属 (Au, Ag, Pt) ナノクラスターを構築し、これらの発光スペクトルを測定した^[65]。得られたスペクトルはガウス型のクラスターサイズ分布と jellium モデルを仮定したシミュレーションと良く一致し、これらの発光特性が量子サイズ効果によるものであることを示した。すなわち、クラスターの発光エネルギー ΔE とバルク金属のフェルミエネルギー E_{Ferm} との間には、金属核数 N を用いて $\Delta E = E_{\text{Ferm}}/N^{1/3}$ が成立した。しかし、核数が大きくなるにつれて電子遮蔽効果の影響が大きくなるほか、配位子によりクラスター表面の電子状態が変化するため、金属ナノクラスターの発光特性は先の数式から逸脱する^[66]。例えば、Ganjali らは水溶液中のシステインの濃度を高くすることで、蛍光強度の大きな銅ナノクラスターが形成されることを報告した^[66c]。また、有機溶媒に可溶な銅ナノクラスターでは、温度や結晶のパッキングによっても蛍光特性は変化する。 $[\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{dpppt})_4]$ は溶媒分子を含むか否かで異なるパッキングを形成し、それに伴って蛍光のピーク波長と減衰挙動が異なることが示された^[61]。

Aggregation(Assembly)-induced emission

“Aggregation(Assembly)-induced emission” (AIE) は 2001 年に染料分子で発見された現象であり、金属ナノクラスターにも適用できることが知られている^[67]。AIE は一度合成したナノクラスターの後処理や、溶液の pH・極性の変化、添加剤の追加に伴って自己集合や凝集が生じることに由来し、発光強度の増大や高い蛍光量子収率、大きなストークスシフト、長い励起寿命などの特徴がある。AIE のメカニズムは完全には明らかになっていないが、分子の振動/回転モードに制限がかかることで非放射遷移が抑制され、発光パスを経由するエネルギー移動が容易に進行するためだと考えられている。凝集したナノクラスターは赤や赤外光を発することが多いため、生体適合性も高く、組織の自家発光とも干渉しない化学センシング・イメージング材料の開発につながる。例えば、保護基に用いるチオフェノールの p 位に置換する電子供与性基を選択することで、形成されるナノクラスターの発光波長のピー

クを 548 nm から 698 nm まで変化させることが可能であった^[68]。電子吸引性基を使用すると、ナノ粒子サイズまで凝集し発光特性は失われた。また、ポリエチレンイミンを鋳型に用いた銅ナノクラスターを多数の極性溶媒に分散させて発光特性を比較したところ、テトラヒドロフラン (THF) と水の混合溶媒を用いた場合に最も大きな AIE の向上効果が確認された^[69]。THF が強い水素結合を形成できるため、基底状態と励起状態のエネルギーギャップが広がり、発光波長のブルーシフトが観察できたほか、水溶性のポリエチレンイミンの分岐構造が崩壊し立体配座が変化することで発光強度が大きく増大したと考察されている。

1.1.2.3. 銅ナノクラスターの応用

1.1.2.3.1. 触媒特性の利用

金属ナノクラスターは、小さな核数とそれに伴う高い表面エネルギーの観点から、特異な触媒特性を発現することが期待される。特に、銅は 0 価から+2 価、ときに+3 価まで幅広く価数を変化させることができるため、酸化還元を伴う触媒反応に有効である。これまでに貴金属ナノクラスターや一部を銅や他の金属原子で置換した合金ナノクラスターを触媒に用いた反応探索は数多く模索されてきたが、活性中心を銅原子のみとする銅ナノクラスターを用いた触媒反応の研究は相対的に非常に少ない。計算化学的な側面からも反応機構の検討が可能な、構造が精密に規定された銅ナノクラスターの合成も徐々に報告されてきていることから、銅ナノクラスターの触媒利用も貴金属ナノクラスターに続いて今後さらに発展してゆくと想像される。

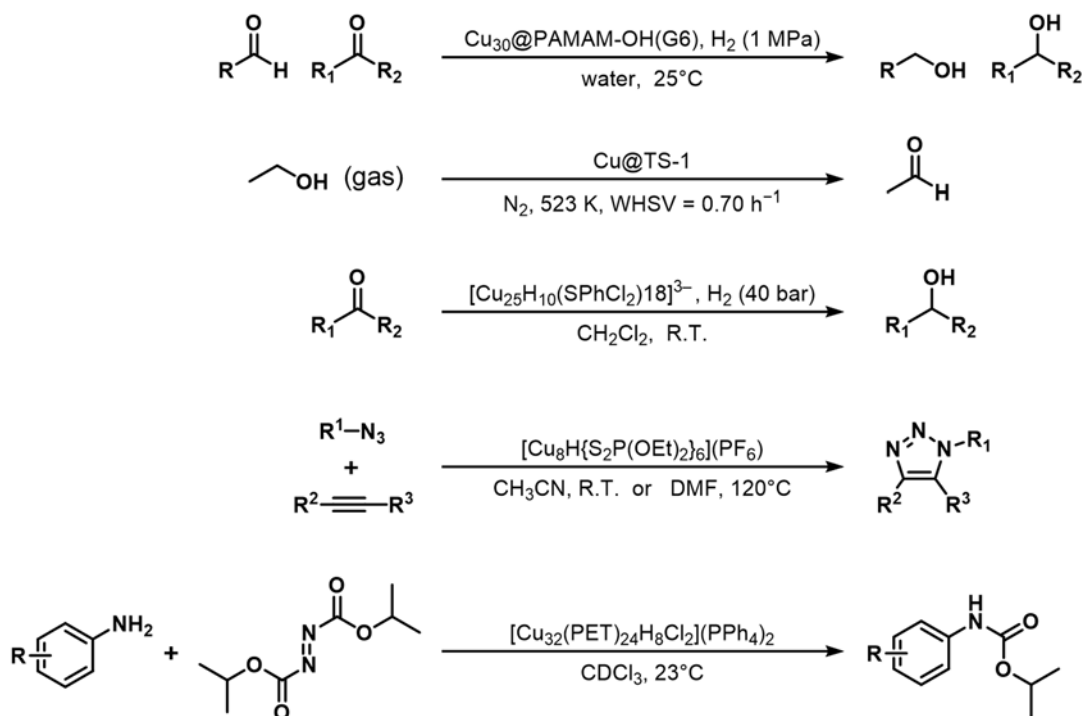
電解還元によって合成された{Cu₅}、{Cu₁₃}ナノクラスターは、ヒドラジンを還元剤に用いたメチレンブルー (MB) の還元反応に高活性を示し、再使用可能な優れた安定性を有していた^[24]。一方、より核数の大きな{Cu₂₀}クラスターでは還元反応が進行しなかった。銅ナノクラスターの LUMO のエネルギー準位が、ヒドラジンと MB の酸化還元準位の間に入るときにクラスターを介した電子移動が進行するためである。

塩化銅と金ナノ粒子が溶解した溶液にパルスレーザーを照射すると、金ナノ粒子から生じた高エネルギー電子によって銅イオンが還元され、平均粒径 2.0 ± 0.4 nm の裸の銅ナノクラスターが合成できる^[70]。これをグラッシーカーボン電極に担持して酸素還元反応 (ORR) を行くと、還元電流の電流密度は同程度の大きさを持つ保護基で覆われた銅ナノクラスターと比べて 1500 倍大きかった。この結果は露出したナノクラスター表面での電子移動が大

きく促進されることを示した。

また、デンドリマー (PAMAM-OH(G6)) を鋳型に用いて合成された{Cu₃₀}ナノクラスターは、室温で不飽和結合やカルボニル基の水素還元反応に活性を示したほか、 α,β -不飽和アルデヒドの選択的水素化にも成功し、クラスター表面上で分子状水素を解離吸着させて活性化できることを示唆した^[71]。

ゼオライトのような耐熱性に優れた結晶性鋳型で安定化された銅ナノクラスターは、反応温度が数百°C の気相反応へも応用可能である^[72]。シリカライト-1 ゼオライト (TS-1) に内包された銅ナノクラスターは、エタノールからアセトアルデヒドへの選択的な脱水素反応に高い触媒特性を示した。この触媒は 250°C で 110 時間反応させても、銅原子がシンタリングせずに活性種 Cu⁺が保持され続けることでエタノール転化率が低下しない優れた熱安定性を有していた^[72a]。



Scheme 1.1. Organic molecular transformation reactions by Cu nanoclusters.

Jiang らは結晶構造が明らかになっている $[\text{Cu}_{32}\text{H}_{20}\{\text{S}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2\}_{12}]$ を触媒に用いて二酸化炭素の電解還元を行い、低い過電圧で高いギ酸選択性を達成した^[73]。DFT 計算より、クラスター表面上 2 か所のヒドリドが二酸化炭素と反応してギ酸を生成し、プロトンの還元により生成したヒドリドが空きサイトに補填されることで触媒サイクルが形成されていると推測された。また、Zheng らは、 $[\text{Cu}_{25}\text{H}_{10}(\text{SPhCl}_2)_{18}]^{3-}$ を触媒に用いてヘキサノン類の水素還元反応を行い、10 個のヒドリドがクラスターの安定化と還元反応の水素源としての役割を担っていることを示した^[74]。DFT 計算と実験結果を組み合わせることで、先の二酸化炭素還元と同様にクラスター表面上 2 か所のヒドリドが反応に使用されては補填される反応機構であることを示した (Figure 1.10)。

銅ナノクラスターは還元反応以外の触媒利用に関しても研究されており、特に環化反応については複数例報告されている^[40g,75]。例えば、 $[\text{Cu}_8\text{H}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2\}_6](\text{PF}_6)$ によって、有機アジド化合物と末端アルキンから 1,3-双極子付加環化反応を伴うトリアゾールの触媒的合成が達成された^[75]。クラスター中央に存在するヒドリドによって、末端アルキンのプロトンが引き抜かれ、銅(I)アセチリド中間体を形成していることが示唆された。なお、反応温度を室温から少し高くすることで、内部アルキンから三置換トリアゾールを合成することも可能であった。また、 $[\text{Cu}_{32}(\text{PET})_{24}\text{H}_8\text{Cl}_2](\text{PPh}_4)_2$ はアニリン類のカルボニル化反応に触媒活性を示した^[63]。銅塩や銅-PET 錯体でもアニリン類の転化率は十分高かったが、目的生成物カルバメートの選択性は非常に低かったことから、アニリンとナノクラスター表面との間に特異な相互作用が働くことでカルバメートの選択性が向上することが示唆された。

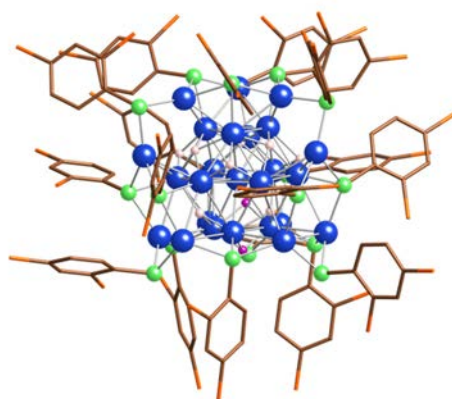


Figure 1.10. Position of hydrides in the $[\text{Cu}_{25}\text{H}_{10}(\text{SPhCl}_2)_{18}]^{3-}$ nanocluster catalyst estimated by a combination of DFT calculation and experimental results. Color code: Cu, blue; C, brown; O, red; S, green; Cl, orange; H, pink (darker ones were suggested to be utilized for the catalysis).

1.1.2.3.2. 蛍光特性の利用

金属ナノクラスターの物性、特に光特性は金属核数や配位子・鑄型の種類に応じて様々に変化する。また、生体適合性の高い、あるいは環境に優しい鑄型を使用することで、生物医学への応用も期待できる。銅ナノクラスターは、これまで合成されてきた多くの構造で吸光・発光特性が見出されており、標的物質存在下で蛍光特性が発現またはクエンチされることを利用した、蛍光プローブとしての応用例は非常に多く存在する。

センシング材料

これまでに環境分野や生物医学で重要な金属イオンやアニオンをはじめ、水や有機酸などの小分子からたんぱく質を含む高分子まで、多様な物質を標的とした例が報告されている。特に、金属イオンの検出はその種類も豊富なため、報告例も非常に多い。例えば、水銀は毒性が非常に高く、神経系から消化器系まで身体のあらゆる部位を乱す危険な元素であり、極微量の Hg^{2+} を検出できる必要がある。Dou らは 14.3% の高い蛍光量子収率を有する L-システインで保護された銅ナノクラスターを用いて水中の Hg^{2+} 検出を行ったところ、 Hg^{2+} 濃度 0.1 μM –1 mM の広い範囲で蛍光強度と Hg^{2+} の対数濃度の間にリニアな相関関係が確認され、検出限界は 24 nM であった^[76a]。このように、蛍光特性の利用は非常に高感度での検出を可能にする。鉄は赤血球にも含まれる一方、過剰の摂取は血鉄症などの症状を引き起こす。Luo らは水溶性で光退色が進行しにくい安定な L-ヒスチジン保護銅ナノクラスターを合成した^[76b]。 Fe^{3+} 存在下では保護基のアミン基と Fe^{3+} が結合することでナノクラスター同士が凝集し、蛍光がクエンチされる。このナノクラスターはアルカリ金属イオンや他の 3d 遷移金属イオン、ハロゲンイオンなどと比較して、 Fe^{3+} の選択的な検出性能に優れていた。アルミニウムは食品添加剤や化粧品などの消費者製品に含まれる身近な元素の一つである。Ngeontae らは、システアミンを配位子に用いて合成した銅ナノクラスターが水中の Al^{3+} を選択的に検出できることを見出した^[76c]。先述の例とは逆に、配位子のアミノ基と Al^{3+} が結合することで、クラスター同士が凝集し、蛍光強度が増加する。この銅ナノクラスターは 1–7 μM の計測範囲内で Al^{3+} 濃度が高いほど蛍光強度もリニアに増加した。

化学反応や生体反応において、温度や pH はその反応経路に大きく影響を与えるパラメータである。そのため、生物学や医薬学の分野では、細胞内で化学変化が生じている間の温度や pH を把握することが非常に重要である。そこで、生体適合性の高い鑄型を用いて発光特性を有するナノクラスターを活用し、ミクロスケールでの温度や pH 測定が検討されてきた。例えば、Feng らによって合成されたペプチドを鑄型に用いた銅ナノクラスターは 10–55°C

の範囲でリニアな温度依存性を有する蛍光特性を示した^[77a]. このナノクラスターは、高温と低温を交互に晒しても可逆的に蛍光強度が変化し、塩化ナトリウム水溶液などのイオン強度の大きな溶液や幅広い pH 帯 (3–9), Hg^{2+} や Fe^{3+} などの金属イオン共存下でも安定に蛍光特性を示した. また, Huang らによって合成されたトリプシン保護の銅ナノクラスターは, pH 2 で強い蛍光特性を示し, そこから pH を 12 まで上げると蛍光強度が 1/8 程度に減少するまでリニアに変化した^[77b]. 塩基水溶液中では一部沈殿が生成するが, 溶液を酸性に戻すと沈殿は再度溶解し, pH を酸と塩基で交互に切り替えても可逆的な蛍光応答を示した.

生体イメージング

銅は、生体内でも容易に隔離されやすく、市販のキレート剤も利用可能なため、特に低濃度では、金や銀よりも人体への使用が比較的容易である^[78]. そのため、銅ナノクラスターは高い蛍光量子収率や鑄型の生体適合性も考慮されて、化学センシング材料としてだけでなく、生体イメージングのプローブとしても応用可能である. 例えば、酵素リゾチーム内に形成され青色に発光する銅ナノクラスターは、18%の高い蛍光量子収率を示し、血液適合性を有するほか、ヒト子宮頸癌由来の HeLa 細胞をラベリングできることが明らかにされた^[79]. 青色の発光を誘起するための紫外光照射は、組織の自家蛍光も誘起しやすいため、より長波長の光を発光する銅ナノクラスターの材料開発も行われている^[80].

光学材料

銅ナノクラスターは、高い演色性と広色域を有する新世代の発光ダイオード (LED) としても注目されている. 一般に市販されている LED の多くが赤, 緑, 青色の燐光物質の組み合わせで発光しているが, そのうち, 青色発光体として銅ナノクラスターを白色 LED に組み込むことができる. Rogach らは、高い量子収率で青色に発光する銅ナノクラスターを合成し、赤, 緑色の発光と組み合わせることで演色性の高い白色 LED を設計した^[81]. PVP を鑄型に用いて合成された銅ナノクラスターの蛍光量子収率ははじめ 8%であったが、さらに GSH と反応させることで 27%まで向上した. 銅ナノクラスターと電子豊富な多数の官能基との相互作用が働いたためだと考えられる.

1.2. ポリオキソメタレート

1.2.1. ポリオキソメタレートの構造

ポリオキソメタレート (polyoxometalate, POM) とは, 高価数の前期遷移金属の無機酸素酸ユニット $\{\text{MO}_x\}$ ($\text{M} = \text{W}^{\text{VI}}, \text{Mo}^{\text{VI}}, \text{V}^{\text{V}}, \text{Nb}^{\text{V}}, \text{Ta}^{\text{V}}, \text{etc.}$) を基本骨格とし, それらの縮合を伴う自己集合によって形成されるアニオン性の金属酸化物クラスターである^[82]. POM は構成元素の種類や組成の選択, 有機配位子との複合化により, 多様な構造の設計ならびにそれに伴う酸化還元特性, 酸塩基特性, 磁気特性などの物理化学的特性の制御が可能である. また, 大きな負電荷を有する POM の対カチオンは, その種類に応じて各種溶媒に対する POM の溶解度が異なるため, 種々の構造の合成や単離に役立つほか, アニオン構造との相互作用によりアニオン構造の安定化にも寄与する^[83]. したがって, POM は構造化学, 触媒化学, 分析化学, 材料化学, 表面化学, 電気化学, 光化学, 医薬など, 広範な分野での応用が期待されている.

POM はその組成に応じて 2 種類に大別される. イソポリオキソメタレートは, 単一のポリ原子 M の酸素酸ユニットから構成され, 代表的なものに Lindquist 型 $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ が挙げられる (Figures 1.11a–e). 光触媒として着目されるデカタングステート $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ やデカバナデート $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ のように, 同じ核数から構成されるイソポリオキソメタレートであっても, ポリ原子の価数に応じて安定な構造は異なる. W をポリ原子とするイソポリオキソメタレートでは, 対カチオンの選択や添加剤の検討により, 中央のカリウムイオンを囲んだ $\{\text{W}_{36}\}$ を合成できる^[84]. Mo をポリ原子とするイソポリオキソメタレートの中には, モリブデン酸塩に還元剤も反応させることで, Mo^{V} と Mo^{VI} が共存した巨大構造体 $\{\text{Mo}_{132}\}$ ^[85]や $\{\text{Mo}_{154}\}$ ^[86]も合成可能である.

ヘテロポリオキソメタレートは, ポリ原子の酸素酸ユニット $\{\text{MO}_6\}$ に加えて, ヘテロ原子の酸素酸ユニット $\{\text{XO}_4\}$ ($\text{X} = \text{Si}^{\text{IV}}, \text{P}^{\text{V}}, \text{Ge}^{\text{IV}}, \text{As}^{\text{V}}, \text{Se}^{\text{VI}}, \text{B}^{\text{III}}, \text{Al}^{\text{III}}, \text{etc.}$) からも構成される. 構成金属の種類や結合様式に応じて多様な構造を形成することが可能であり, Anderson-Evans 型 $[\text{XM}_6\text{O}_{24}]^{n-}$, Keggin 型 $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$, Wells-Dawson 型 $[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{n-}$ が代表的である (Figures 1.11f–h). Keggin 型 POM は, 八面体 $\{\text{MO}_6\}$ ユニット 3 つが縮合した $\{\text{M}_3\text{O}_{13}\}$ ユニット 4 個が中心の四面体 $\{\text{XO}_4\}$ ユニットを取り囲んだ構造を有し, α 体は T_d の対称性をもつ. α 体のうち, $\{\text{M}_3\text{O}_{13}\}$ ユニットを 1 個ずつ最大 4 個までそれぞれ 60 度回転させることで, 対称性の低い構造異性体 β , γ , δ , ϵ 体 that 得られる (Figure 1.12). Wells-Dawson 型 POM も 2 個の $\{\text{M}_3\text{O}_{13}\}$ ユニットを有しており, 両ユニットを 60 度回転させるか否かで α , β , γ 体が存在する.

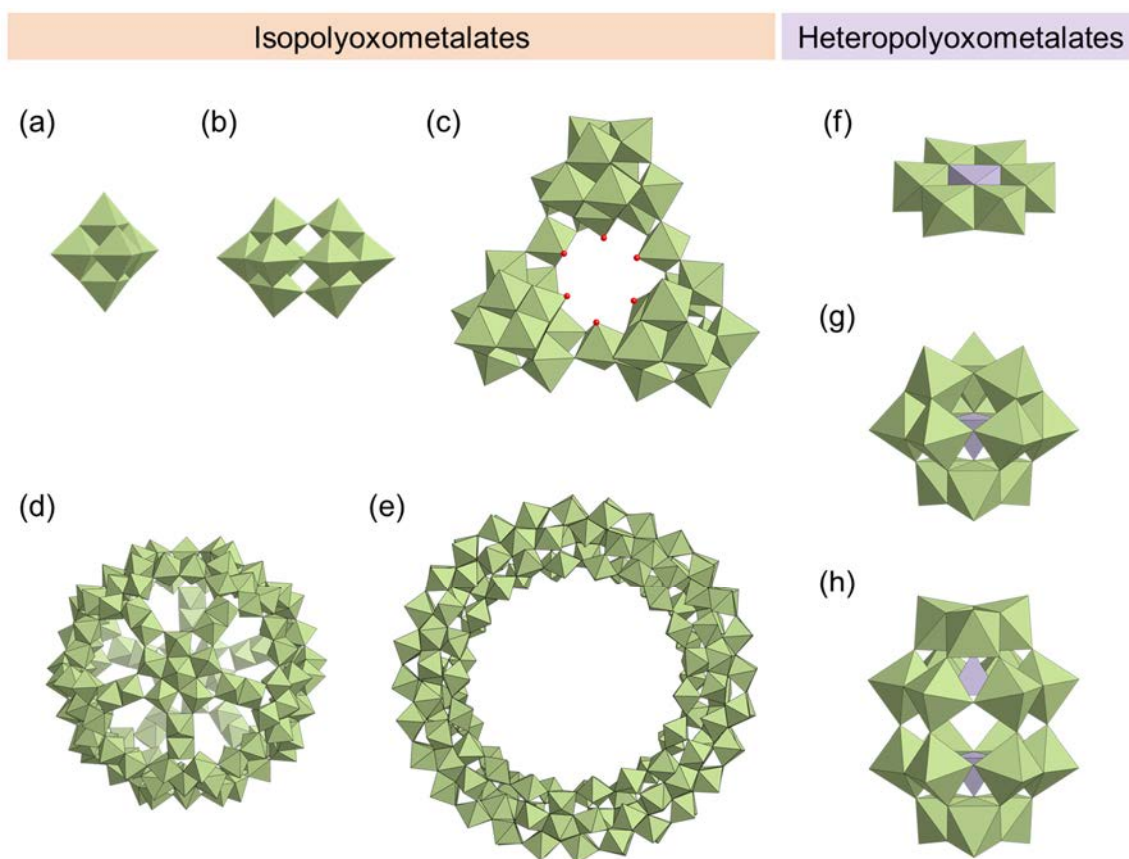


Figure 1.11. Structures of isopolyoxometalates (a) Lindquist type POM $[M_6O_{19}]^{2-}$, (b) $[W_{10}O_{32}]^{4-}$, (c) $[H_{12}W_{36}O_{120}]^{12-}$, (d) $\{Mo_{132}\}$, (e) $\{Mo_{154}\}$, and heteropolyoxometalates (f) Anderson-Evans type POM $[XM_6O_{24}]^{n-}$, (g) Keggin type POM $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, (h) Wells-Dawson type POM $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$. Color code: XO_4 , purple; MO_6 , green; O, red.

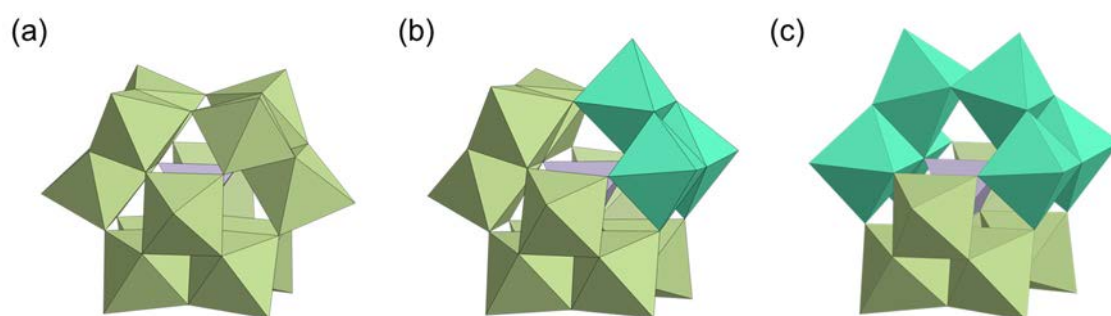


Figure 1.12. Isomers of Keggin type POMs; (a) α -type, (b) β -type, and (c) γ -type.

1.2.2. 欠損型ポリオキシメタレート

1.2.2.1. 欠損型ポリオキシメタレートの構造

一般に、POM は水溶液中で溶液の pH や温度、金属塩の種類とその濃度、添加剤の有無などを制御することにより、様々な構造を構築することが可能である。中でも、ポリ原子の一部が欠落した欠損型 POM は、欠損サイトの位置や数の異なる構造が複数報告されている。欠損サイトの酸素原子は他のサイトの酸素原子と比較して求核性が高いため、種々の金属イオンと反応して金属オキソクラスターとの複合体を構築できる。すなわち、欠損型 POM は、剛直な無機多座配位子として機能する。また、後述するように、欠損型 POM 同士の縮合によってより大きな多量体構造を構築することも可能である。特に、W をポリ原子とするヘテロポリオキシメタレートは安定性に優れているため、今日に至るまで盛んに合成研究が進められている。

Keggin 型 POM に関しては、 $\{\text{MO}_6\}$ ユニットが 1-3 つ欠落した一欠損、二欠損、三欠損 Keggin 型 POM が単離されている (Figure 1.13)。一欠損 Keggin 型 POM はヘテロ原子の種類も多数報告されており、導入する金属イオンのイオン半径に応じて配位数を変化させることや二量体を構築することが可能である。二欠損 Keggin 型 POM は Si, Ge, P をヘテロ原子に有する γ -Keggin 型構造のみが単離報告されている。一欠損型と比べて、二欠損 Keggin 型 POM は金属イオンが配位できる酸素原子の数が多いため、導入する金属に対する配位形態や多量体構造が多様化する。三欠損 Keggin 型 POM はヘテロ原子や構造異性体の種類が多様であると同時に、導入可能な金属の種類や数も多いため、様々な金属多核構造の合成が可能である。Wells-Dawson 型 POM については、P または As をヘテロ原子に有し $\{\text{MO}_6\}$ ユニットが 1 つ、3 つ、6 つ欠落した一欠損、三欠損、六欠損 Wells-Dawson 型 POM がそれぞれ単離されている (Figure 1.14)。中でも、六欠損 Wells-Dawson 型 POM $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{14-}$ は、カリウムイオン存在下で脱水縮合することにより、 $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$ をはじめとする環状 POM を構築できることが知られている^[87]。

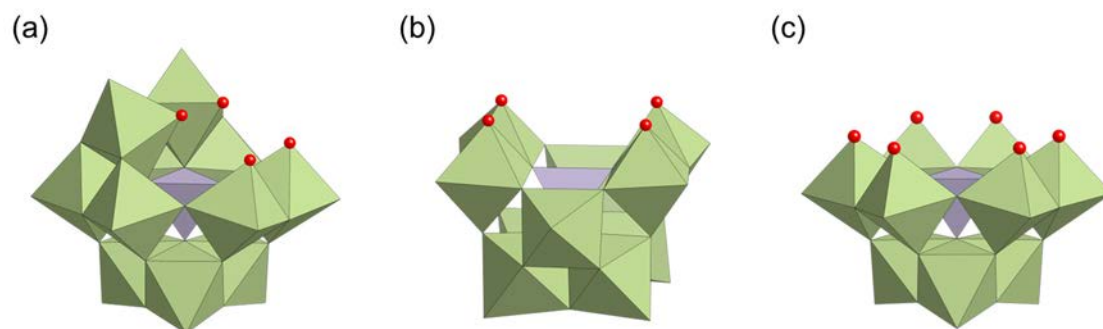


Figure 1.13. Molecular structures of lacunary Keggin type POMs; (a) monovacant POM $[\alpha\text{-XM}_{11}\text{O}_{39}]^{n-}$, (b) divacant POM $[\gamma\text{-XM}_{10}\text{O}_{36}]^{n-}$, and (c) trivacant POM $[\text{A-}\alpha\text{-XM}_9\text{O}_{34}]^{n-}$. Color code: XO_4 , purple; MO_6 , green; O, red.

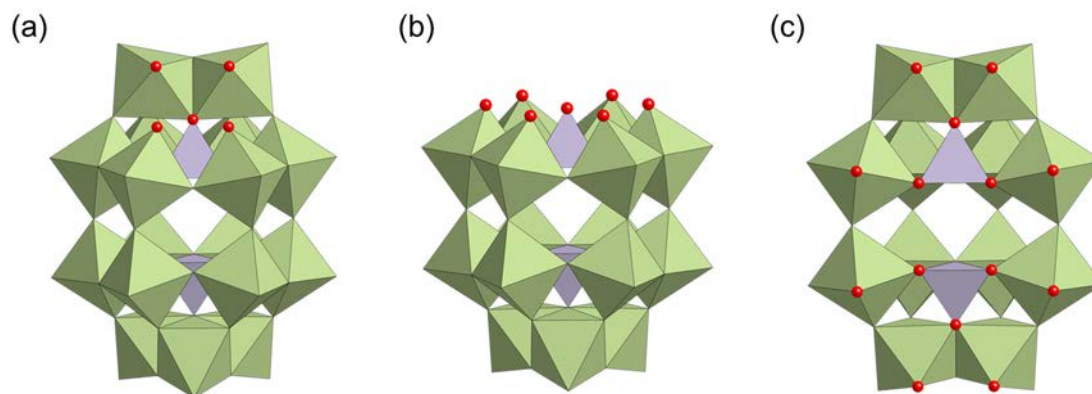


Figure 1.14. Molecular structures of lacunary Wells-Dawson type POMs; (a) monovacant POM $[\alpha\text{-X}_2\text{M}_{17}\text{O}_{61}]^{n-}$, (b) trivacant POM $[\alpha\text{-X}_2\text{M}_{15}\text{O}_{56}]^{n-}$, and (c) hexavacant POM $[\alpha\text{-X}_2\text{M}_{12}\text{O}_{48}]^{n-}$.

1.2.2.2. 欠損型ポリオキソメタレートを用いた金属オキソクラスターの設計

欠損サイトに高い求核性を有する欠損型 POM は、典型元素から遷移金属元素まで、多様な価数を有する多種の金属イオンと結合し金属オキソクラスターを形成することが可能である。金属オキソクラスターと複合化した POM の合成法にはいくつかの種類が存在する。1 つは、欠損型 POM の原料となる無機酸素酸塩と新たに導入する金属塩を同時に反応させて、one-pot で欠損型 POM を合成しながら金属オキソクラスターを構築する手法である。例えば、リン酸ナトリウム、タングステン酸ナトリウムと酢酸コバルト(II)を水溶液中で還流することで、コバルト 9 核構造を 3 つの欠損型 POM $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ で覆った $[\text{Co}_9(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HPO}_4)_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_3]^{16-}$ が合成できる^[88]。本合成法は、酸素酸イオン同士が縮合する組み合わせの自由度が高いため、単離が困難な欠損型 POM を鋳型に持つ構造の構築も可能にする。ヒ酸水素二ナトリウム、タングステン酸ナトリウム、塩化セリウム、塩化鉄を酸性水溶液中で加熱することで合成される $[\{\text{FeCe}(\text{AsW}_{10}\text{O}_{38})(\text{H}_2\text{O})_2\}_3]^{15-}$ は、 Ce^{3+} と Fe^{3+} が未だに単離されていない欠損型 POM $[\text{AsW}_{10}\text{O}_{38}]^{11-}$ の欠損サイトに導入されている (Figure 1.15)^[89]。しかし、本手法は反応によって形成される欠損型 POM の構造や導入金属の核数を制御することが困難であるほか、多くの場合、安定性の高い一欠損 POM や欠損サイトを持たない POM が副生しやすい。そのため、金属オキソクラスターは、予め合成した欠損型 POM に導入したい金属塩を反応させることで合成されることが多い。

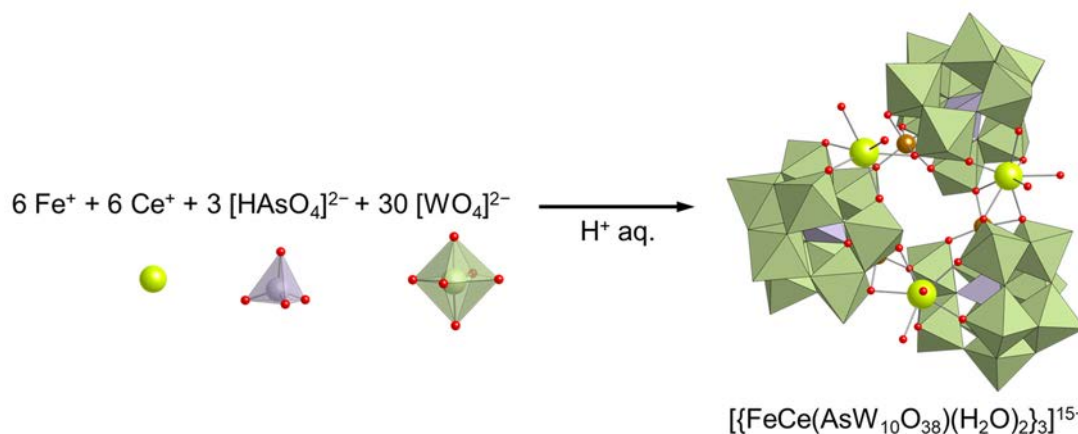


Figure 1.15. One-pot synthesis of polynuclear metal–oxo species via construction of lacunary POMs which have not been isolated yet.

1.2.2.2.1. 水溶液中での金属イオン導入

報告されている大半の金属オキソクラスターは、欠損型POMのアルカリ金属塩を原料に使用し、水溶液中で合成されてきた。特に、溶液のpHや温度、金属塩の種類とその濃度、添加剤の有無など、いずれか一つの条件を変化させることで、異なる構造の生成物が得られることも珍しくない。例えば、カリウム塩の三欠損Keggin型POM $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ と3当量の塩化鉄(III)をpH 6の弱酸性溶液中で反応させると、三角柱状の鉄6核オキソクラスターを欠損型POMで挟んだ二量体構造が形成されるのに対し、pH 1の強酸性溶液中で反応させると、ジクザグに連なる鉄6核オキソクラスターが形成される (Figure 1.16)^[90]。なお、カリウム塩の代わりにナトリウム塩の $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ を原料に用いてpH 6の溶液中で同様に反応させると、対カチオンの異なる同一のアニオン構造が得られる一方、pH 1の溶液中では、二量体よりも安定な鉄単核置換POM $[\alpha\text{-(FeOH}_2\text{)SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$ が得られ、二量体構造は形成されない。

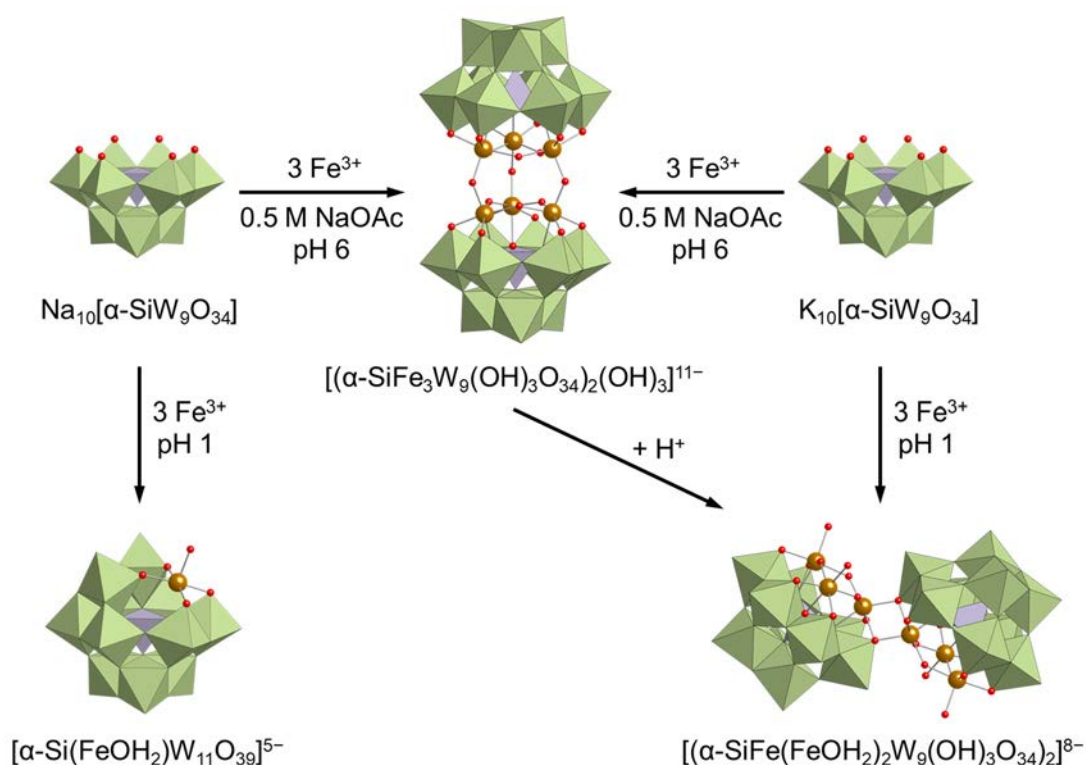


Figure 1.16. Schematic of Fe³⁺-introduced POMs in aqueous solution.

欠損型POMとその異性体は水溶液中で互いに平衡が成り立つため^[91], 先の例のように, 水溶液のpHを変化させることで, 無機酸素酸ユニットの加水分解と脱水縮合を繰り返し, ポリ原子の数や幾何構造が異なる別の異性体に変化する. 欠損型POMの平衡は非常に複雑であり, 各欠損型POMが安定に存在できるpH領域も様々なため, 反応中に溶液のpHが変化することで, 欠損型POMの構造も変化することがある (Figure 1.17)^[92]. 例えば, 二欠損Keggin型POM $[\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ をpH 4.8, 363 Kで亜鉛イオンと反応させると亜鉛オキソクラスターを挟んだ三欠損POMの二量体構造が^[92a], pH 8.4, 313 Kでマンガンイオンと反応させるとマンガンオキソクラスターが三欠損POMや四欠損POMにも覆われた三量体構造が^[92b], それぞれ得られる (Figure 1.18). このように, 水溶液中ではone-pot合成法も含めて多種多様な欠損型POMを鋳型に用いた金属オキソクラスターが構築可能である一方, 想定外の構造の副生も起こりやすい.

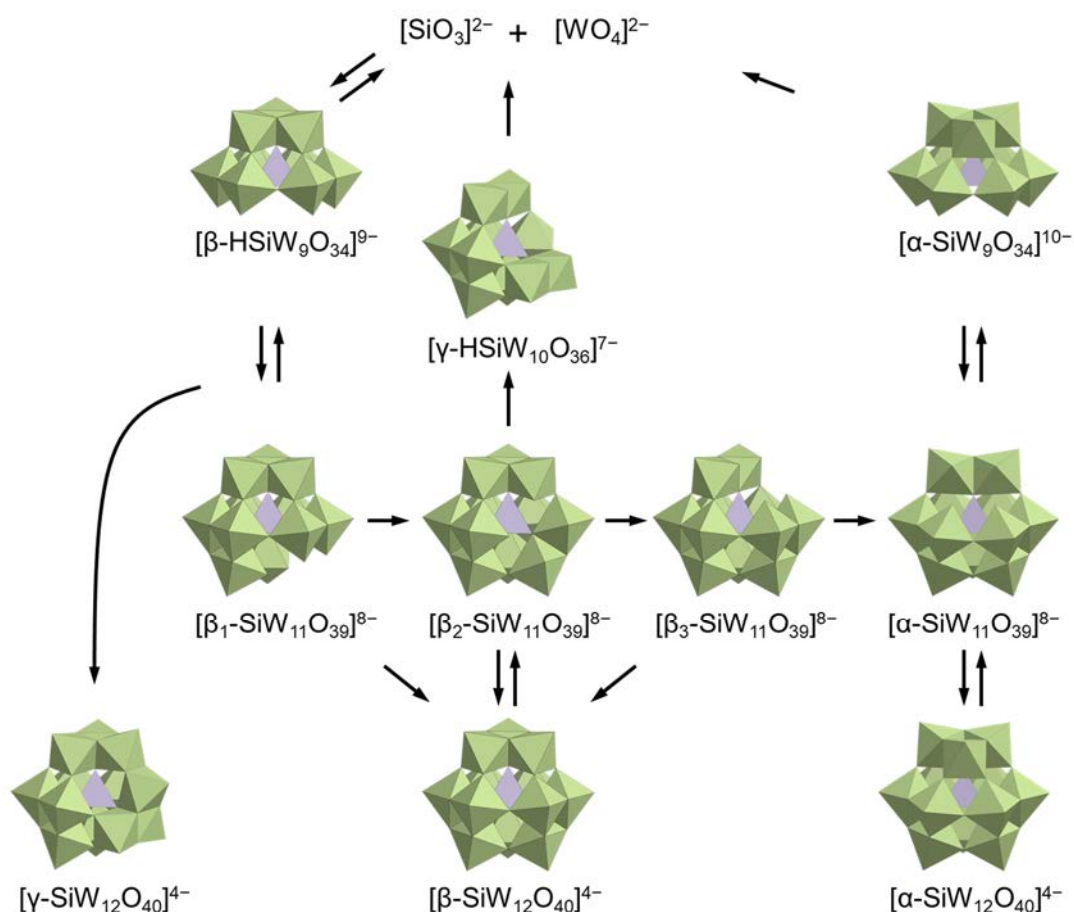


Figure 1.17. General route for the synthesis of a series of Keggin type POMs in aqueous solution.

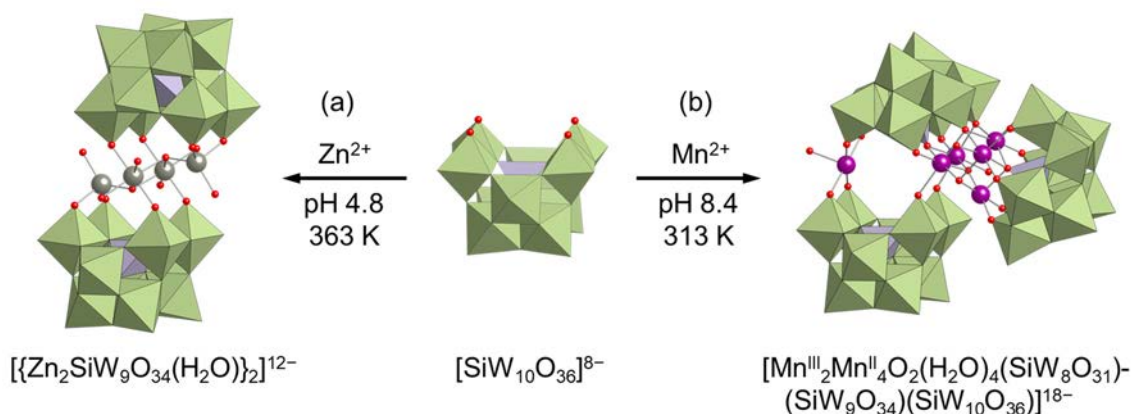


Figure 1.18. Structural transformation of lacunary POMs during the introduction of (a) Zn^{2+} and (b) Mn^{2+} ions in aqueous solution.

1.2.2.2.2. 有機溶媒中での金属イオン導入

POM は対カチオンをアルカリ金属イオンからテトラ-*n*-ブチルアンモニウム (TBA) イオンなどの有機カチオンに交換することで、アセトニトリルやアセトンをはじめとする有機溶媒に溶かすことが可能になる。有機溶媒中では、溶液の pH や加水分解の影響を受けないため、欠損型 POM の構造を保持したまま金属イオンを導入し、金属オキソクラスターを合成できる。当研究室では、これまでに欠損型 POM の TBA 塩を単離し^[93]、導入する金属塩の当量を制御することで金属の核数や配列を制御した金属オキソクラスターの合成を行ってきた。例えば、アセトンと水の混合溶媒中で三欠損 Keggin 型 POM $[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ と 1 当量の酢酸クロム(III) を反応させることにより、POM の骨格を保持した二量体構造 $[(\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34})_2\text{Cr}]^{17-}$ を合成した。これに種々の有機溶媒中で量論量の Mn^{3+} , Lu^{3+} , Ag^+ の塩を逐次的に反応させることで、異種金属多核構造を各々合成・単離することに成功した (Figure 1.19)^[94]。

また、特に有機溶媒中において、反応性の高い欠損サイトを多数有する欠損型 POM は、立体障害の小さな配位酸素サイト同士で脱水縮合することで安定な多量体構造を形成したり、再度自己集合してより安定な欠損型 POM に変化したりすることがある。これらの抑制には有機配位子の利用が優れている (Figure 1.20)。例えば、欠損型シリコタングステート $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ は欠損サイト同士が縮合して Wells-Dawson 型 POM でもある二量体

$[\text{Si}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{8-}$ を形成する．そこで、溶媒にメタノールを混合し、メトキシ基が各欠損サイトと縮合することで、二量化せずに $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ を単離できる^[93a]．また、 $[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ や $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ などへの構造変化が非常に速い不安定な欠損型ホスホモリブデート $[\text{PMo}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ を一度ピリジン溶液に溶かすことで、欠損サイトの一部をピリジル基が保護し、構造の安定性が大きく向上する^[95]．これに伴い、水溶液中でも不安定な欠損型モリブデートを鋳型に用いて新たに金属オキソクラスターを構築することに成功した^[96]．

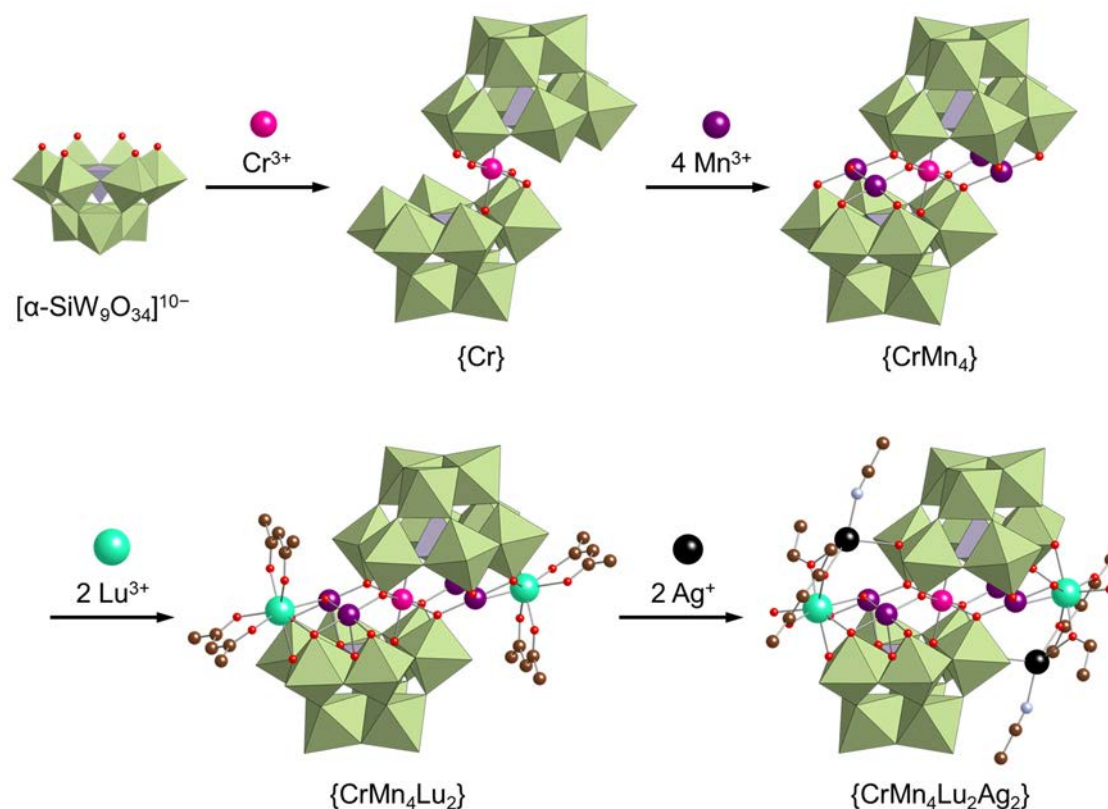


Figure 1.19. Sequential introduction of metal cations into a sandwich-type POM in organic solvents.

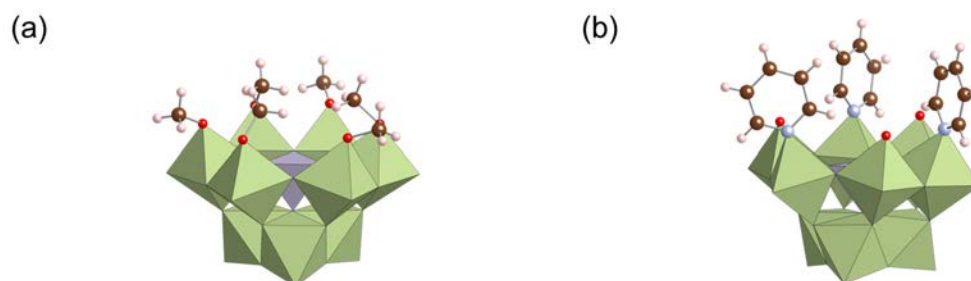
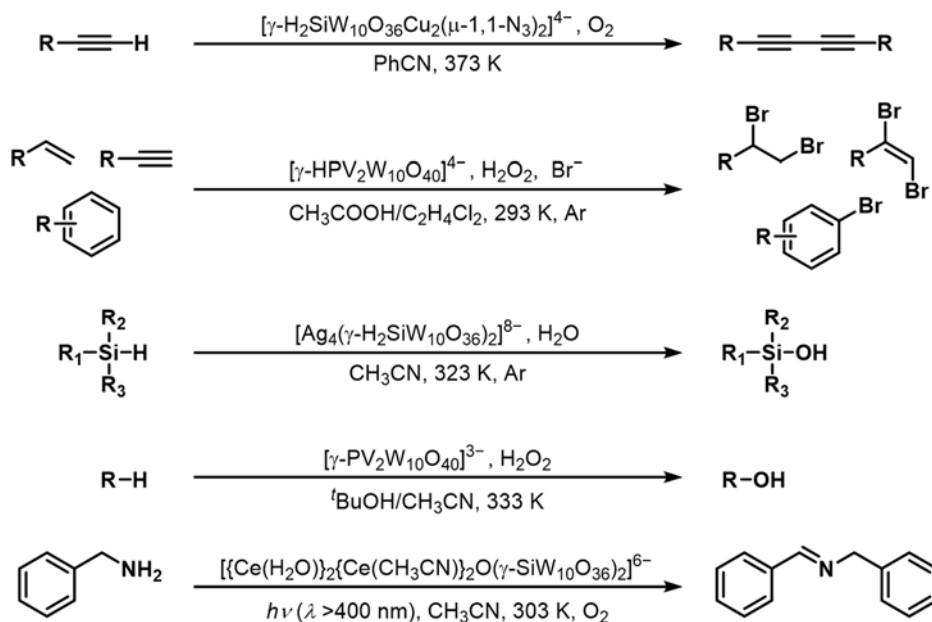


Figure 1.20. Protection of lacunary sites of POMs using organic ligands; (a) $[\text{SiW}_9\text{O}_{31}(\text{OMe})_3]^{7-}$ and (b) $[\text{PMo}_9\text{O}_{31}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]^{3-}$.

1.2.2.2.3. 欠損型ポリオキソメタレートと金属オキソクラスタの複合化

欠損型 POM と複合化した金属オキソクラスタは、これらの協奏効果に伴って、それぞれ単体では得られない特異な物性を示すため、幅広く応用が模索されている。中でも、POM の触媒利用に関して、Mizuno らは金属導入 POM の TBA 塩を有機溶媒に溶かし、触媒的な有機分子の変換反応を盛んに研究してきた (Scheme 1.2)^[97-99]。バナジウム 2 核構造を有する Keggin 型 POM $[\gamma\text{-H}_2\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{3-}$ は過酸化水素を酸化剤に用いた種々のアルカンからアルコールへの酸化反応およびアルケンのエポキシ化反応に活性を示した^[98]。[VO-(μ -OH)₂-VO]⁴⁺種が過酸化水素によって[VO-(μ -OH)(μ -OOH)-VO]⁴⁺に酸化され、これを脱水して得られる[VO-(μ - η^2 : η^2 -O₂)-VO]⁴⁺が基質を酸化する活性種であると考えられている。活性点の周囲が立体的に混みあっているため、弱い第三級の C-H 結合よりも第二級の C-H 結合を選択的に酸化する傾向があり、また過酸化水素の分解に伴う副反応を抑制できる点で大変優れている。また、セリウム 4 核構造を有する POM $[\{\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{Ce}(\text{CH}_3\text{CN})\}_2\text{O}(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2]^{6-}$ は、Ce³⁺に由来する電子軌道が POM の O²⁻に由来する HOMO と W⁶⁺に由来する LUMO の間に生成するため、 $\lambda > 400 \text{ nm}$ の可視光照射による POM への電荷移動遷移を利用してアミンの酸化的脱水素反応を達成した^[99]。



Scheme 1.2. Various catalysis of metal-introduced POMs by Mizuno and co-workers.

一方、有機分子の変換反応のほかに、ルテニウムやコバルト、マンガンなどの遷移金属のオキソクラスターと複合化した POM を用いた水の電気分解も盛んに研究されている^[100]。中でも、コバルト 9 核構造を有する POM $[\text{Co}_9(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_3]^{16-}$ のナトリウムカリウム塩は均一系触媒として水の酸素発生反応に非常に高い触媒活性を示した^[101a]。pH 7–9 の範囲でのみ安定なこの POM は、対カチオンをセシウムイオンに交換すると水に溶解しないため、カーボンペースト電極と複合化することで不均一系触媒としても機能した^[101b]。これに伴い、pH 1–8 の幅広い領域で安定性を保持しながらより高い触媒特性を示した。

また、欠損型 POM を鋳型に用いることで、協奏効果以外の効果を金属オキソクラスターに付与することも可能である。例えば、POM は一般に磁化しないため、ランタノイド金属や遷移金属のオキソクラスターとの複合体を構築することで分子間の双極子相互作用を抑制し、単分子磁石 (SMM) としての特性を示すことができる^[102]。また、多様な欠損型 POM と金属塩との反応により構築される分子の対称性も豊富なため、それに応じて異なる磁気特性が発現することも知られている (Figure 1.21)。例えば、+3 価と+4 価のマンガンイオンから構成されるキューバン型のマンガンオキソクラスターでは、欠損型 POM のヘテロ原子と 3 個の Mn^{3+} が 1 個の酸素原子によって架橋されているが、この酸素原子と各 Mn^{3+} の結合の向きすなわち Mn^{3+} の John-Teller 軸の向きが欠損型 POM の構造によって異なるため、これらが発現する磁気特性も異なる^[103]。さらに、POM は剛直かつ安定な構造であるため、種々の材料への担持や蒸着など機能性材料やデバイスへの応用へ展開しやすいほか、POM の多電子酸化還元特性や多電子・多プロトン貯蔵能を利用して新たな磁気特性を発現する金属オキソクラスターの構築も期待される。

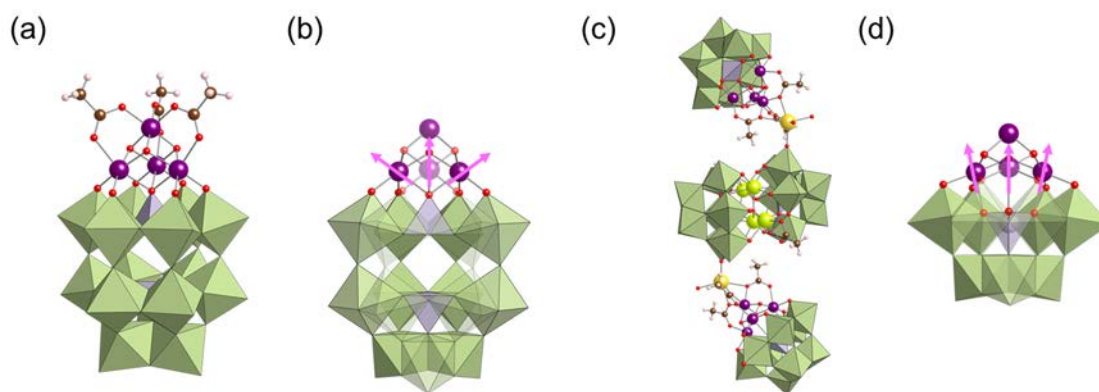


Figure 1.21. (a,c) Structures of the POMs possessing cubane $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Mn}^{\text{IV}}\}$ motifs and (b,d) the alignment of John-Teller axes of their cores.

1.2.2.3. 欠損型ポリオキシメタレートが多量化

大きな核数の金属オキソクラスターを形成する多くの場合において、金属オキソクラスターは複数の欠損型 POM と結合している。このとき、それらの構造を欠損型 POM の多量体と呼ぶ。イソポリオキシメタレートにも欠損型 POM は存在するが、安定性が低いほか、構造の種類も非常に限られているため、一般に構造の多様性に優れたヘテロポリオキシメタレート、特に Keggin 型や Wells-Dawson 型 POM が用いられる。

金属オキソクラスターを有する欠損型 POM の多量体には大きく分けて 2 種類存在する。1 つは各欠損型 POM がそれぞれ独立して金属オキソクラスター表面の金属イオンと結合している場合である。もう 1 つは欠損型 POM の配位酸素サイト同士で直接脱水縮合する、あるいは追加の無機酸素酸ユニット $\{M'O_6\}$ を介すことでより大きな鑄型分子を構築している場合である。よって、同種の金属のオキソクラスターを有する欠損型 POM の多量体であっても、様々なアニオン構造が形成される (Figure 1.22)^[104]。前者の場合、欠損型 POM 同士の配列の自由度が大きいため、核数の大きなクラスターとの複合化も容易である。後者の場合は欠損型 POM の有する配位酸素サイトの配列が固定されるほか金属オキソクラスターを構築可能な空間も前者の多量体より閉じているため、形成される金属オキソクラスターの構造はやや制限される。しかし、言い換えれば、欠損型 POM の多量体を剛直な鑄型として活用することで、金属オキソクラスターの大きさや配列も制御しやすくなる。以下本論では後者の多量体に着目する。

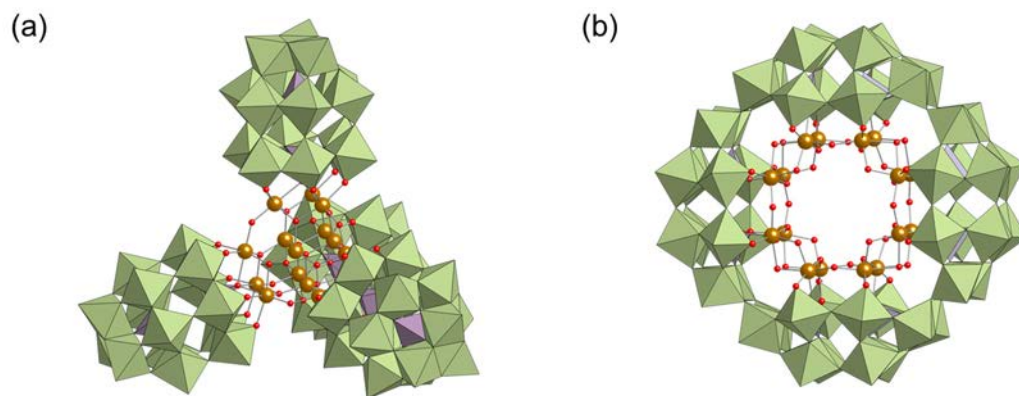


Figure 1.22. Construction of multinuclear Fe–oxo clusters using lacunary phosphotungstates; (a) $[\text{Fe}_{12}(\text{OH})_{18}(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_4]^{30-}$ and (b) $[\text{Fe}_{16}(\text{OH})_{28}(\text{H}_2\text{O})_4\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{20-}$.

欠損型 POM の多量体は、溶液中で欠損型 POM と金属塩を同時に混合し、合成系中で形成されることが多い。特に、二欠損、三欠損 Keggin 型 POM や六欠損 Wells-Dawson 型 POM の二量体 $[(\text{XW}_{10}\text{O}_{34})_2]^{n-}$, $[(\text{XW}_9\text{O}_{32})_2]^{n-}$, $[(\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{46})_2]^{24-}$ では、C 字型ないし Open-Dawson 型と呼ばれる構造や、S 字型と呼ばれる構造が良く知られている (Figure 1.23)^[105]。単離した欠損型 POM の二量体を金属塩と反応させて金属イオンを導入することもできるが、その場合の金属導入核数は小さい。Hervé らは三欠損 Keggin 型 POM のカリウム塩 $\text{K}_{10}[\text{A}-\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]$ を pH 6 程度の水溶液に溶かし直すことで Open-Dawson 型の二量体構造の単離に成功した^[105a]。しかし、単離した二量体と 3d 遷移金属の塩化物を反応させたところ、1 分子当たり最大 2 核しか導入されないことが滴定により明らかになった。単結晶 X 線構造解析より、配位酸素サイトは対カチオンのカリウムイオンと強く結合し、空隙の一部がカリウムイオンによって占有されていた (Figure 1.23c)。カリウムイオンやルビジウムイオンのような大きなイオン半径を有するアルカリ金属イオンは、POM の対カチオンとしてだけではなく、反応性の高い酸素原子と結合することで欠損型 POM を安定化する役割も担っていた。実際にリチウムイオンやナトリウムイオンではイオン半径が小さいため、カリウムイオンと同じ位置に存在しても $\{\text{SiW}_9\}$ ユニット同士が近づきすぎて不安定になり、より安定な $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ に構造変化する。カリウムイオンによる Open-Dawson 型の二量体の安定化は、近年単離された $[\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{14-}$ やその二量体 $[\text{WO}(\text{OH}_2)(\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48})_2]^{22-}$ でも確認された (Figure 1.23d)^[106]。

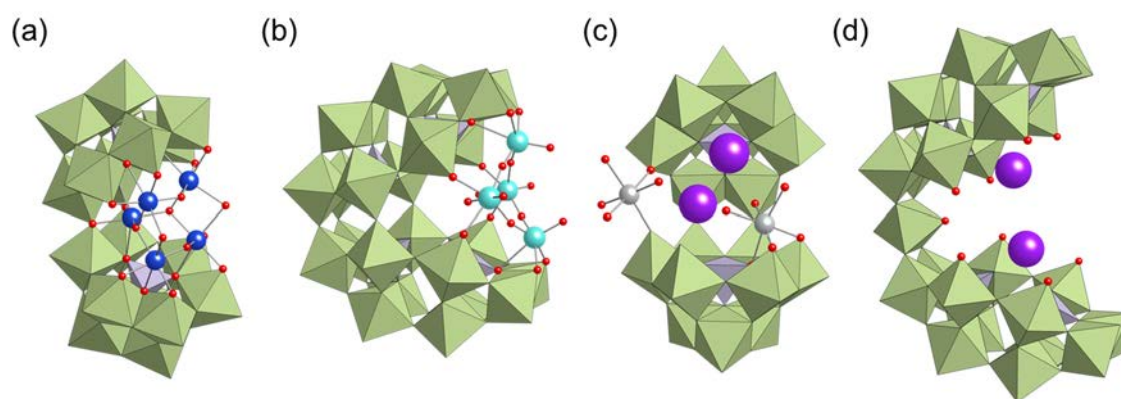


Figure 1.23. Dimeric structures of lacunary POMs; (a) $[\text{Cu}_5(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SiW}_9\text{O}_{33})_2]^{10-}$, (b) $[\{\text{W}_2\text{Co}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{46})_2]^{20-}$, (c) $[\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\}(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\}(\text{SiW}_9\text{O}_{33})_2]^{12-}$, and (d) $[\text{WO}(\text{OH}_2)(\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48})_2]^{22-}$. (c) and (d) show K^+ ions attributed to the stabilization of POMs by purple spheres.

1.2.3. 環状ポリオキソメタレート

1.2.3.1. 環状ポリオキソメタレート

欠損型 POM の多量体のうち、3 分子以上が多量化すると、一般に環状構造を形成する (Figure 1.24). これまでに、 $[\text{H}_6\text{P}_6\text{W}_{39}\text{O}_{150}]^{30-}$ ^[107a], $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$ ^[87,107b], $[\text{As}^{\text{V}}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$ ^[107c], $[\text{As}^{\text{III}}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}]^{28-}$ ^[107d], $[\text{H}_6\text{As}^{\text{III}}_3\text{W}_{27}\text{O}_{96}]^{15-}$ ^[107e], $[\text{Na}_2\text{Sb}^{\text{III}}_8\text{W}_{36}\text{O}_{132}(\text{H}_2\text{O})_4]^{22-}$ ^[107f], $[\text{H}_6\text{Se}^{\text{IV}}_6\text{W}_{39}\text{O}_{144}]^{24-}$ ^[107g]が報告され、 $[\text{H}_6\text{Se}^{\text{IV}}_6\text{W}_{39}\text{O}_{144}]^{24-}$ を除く環状構造は全て欠損型 POM を多量化することで合成される. これらのほかに、欠損型 POM を架橋する無機酸素酸ユニット $\{\text{WO}_6\}$ を別の金属に代えた構造^[107h]や、欠損型 POM とマンガン塩を有機溶媒中で反応させることで得られる $\{\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}\text{Mn}_4\}$ の六量体と四量体^[93c]が報告されている. また、欠損型 POM を経由していないが、Preysler 型 POM $[\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{15-}$ ^[108]やイソポリオキソメタレートの $[\text{H}_{12}\text{W}_{36}\text{O}_{120}]^{12-}$ ^[84], $\{\text{Mo}_{154}\}^{186}$ も環状 POM に含まれる. これらの環状 POM では、欠損型 POM が有する配位酸素サイトが全て内部空隙の中央を向いて存在するため、金属塩と反応させることで、金属イオンあるいは金属オキソクラスターを導入可能な無機分子鑄型として優れている.

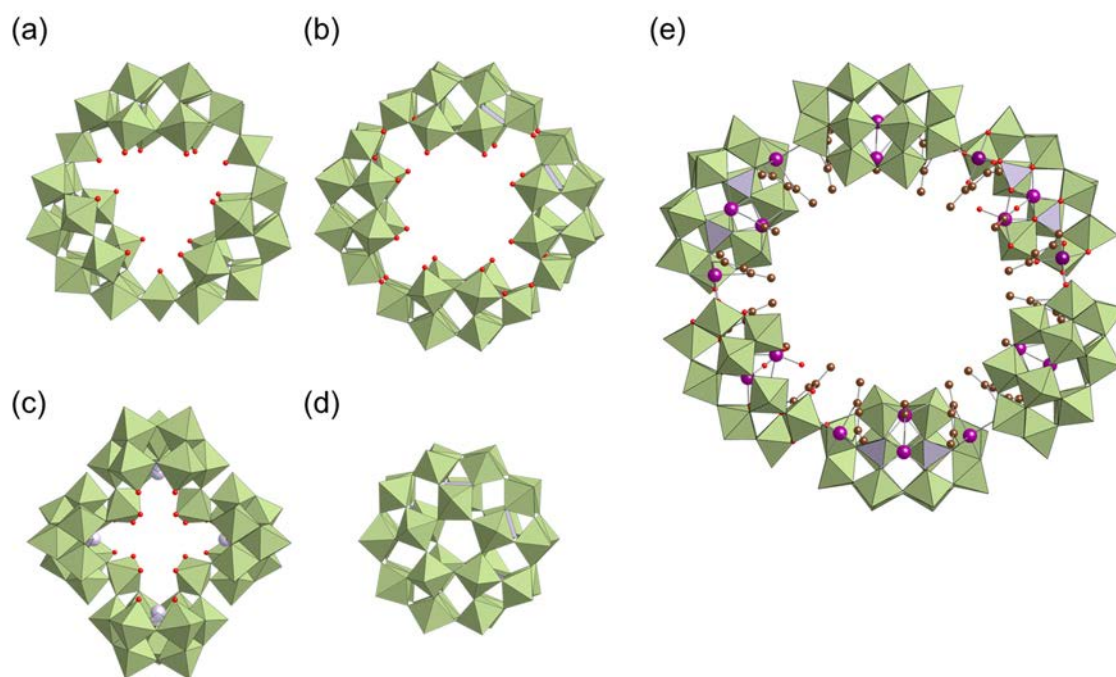


Figure 1.24. Structures of macrocyclic POMs; (a) $[\text{H}_6\text{P}_6\text{W}_{39}\text{O}_{150}]^{30-}$, (b) $[\text{X}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$, (c) $[\text{As}^{\text{III}}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}]^{28-}$, (d) $[\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{15-}$, and (e) $[\{\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}\text{Mn}_4(\text{acac})_2(\text{OAc})\}_6]^{42-}$ (acac = acetylacetonate).

1.2.3.2. 欠損型ホストタングステートの四量体

環状 POM のうち、六欠損 Wells-Dawson 型ホストタングステート $[\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{14-}$ の四量体 $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$ は空隙内部への金属イオンの導入に関して最も盛んに研究されている。1985 年、Contant と Tézé により、酢酸緩衝液中で $[\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{14-}$ のカリウム塩と塩化リチウムを混合し、溶液を静置しておくこと、 $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$ のカリウムリチウム塩の結晶が得られることが発見された^[87]。単結晶 X 線構造解析より、直径約 1 nm の空隙の内部には、合計 12 ヶ所にわたってカリウムイオンがディスオーダーして存在していた。非環状の欠損型 POM の多量体と同様に、対カチオンのカリウムイオンが空隙の内部に導入され、求核性の高い配位酸素サイトと結合することで、構造の安定化に寄与していると考えられる。また、 $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$ は pH 1–8 の幅広い領域で安定であり、強酸性溶液中で対カチオンを全てプロトンに交換することも可能であることが報告された。これはすなわち、様々な反応条件で $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$ と金属塩を反応させることが可能なことを意味する。そこで、2005 年に Kortz らは、pH 6 の酢酸緩衝液中で $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$ のカリウムリチウム塩と塩化銅二水和物を 80°C で反応させ、 $\{\text{Cu}_{20}\}$ オキソクラスターを内包する環状 POM $[\text{Cu}_{20}\text{Cl}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{25-}$ を合成することに成功した (Figure 1.25)^[109a]。以後、これまでに種々の遷移金属元素^[109–112]や典型元素^[113]のカチオンが $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$ の空隙内部に導入されている。

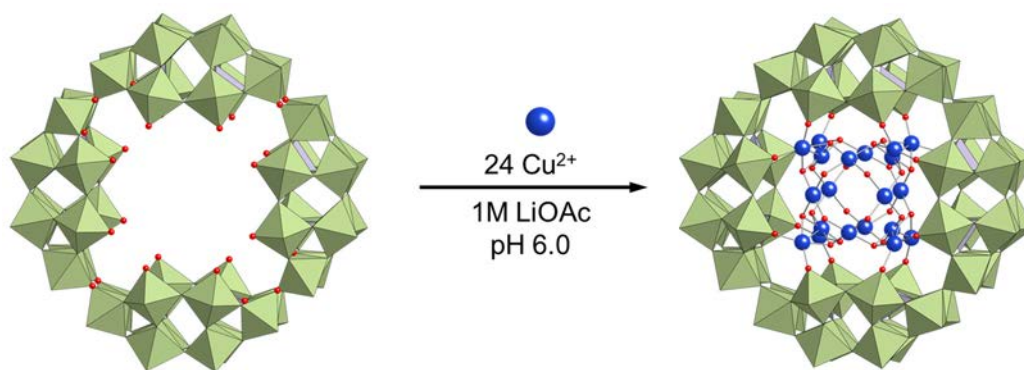


Figure 1.25. Synthesis of a Cu-oxo cluster inside a ring-shaped POM.

金属オキソクラスターを空隙内部に構築した環状 POM の中には、金属イオンの導入に伴う電気化学特性や磁気特性の変化以外に新たな特性を生じるものが報告されている。例えば、 $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$ に硝酸アルミニウムを反応させて得られる $\{\text{Al}_{16}\}$ オキソクラスター内包環状 POM $[\text{Al}_{16}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})]^{20-}$ は、非常に優れたプロトン伝導性を示した^[113b]。多数の酸素原子と大きな負電荷を持った $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ 骨格が Lewis 塩基として働き、Lewis 酸のア

ルミニウムオキソクラスターと直接結合を有するため、プロトンキャリアが無くともプロトン伝導を促進させることが可能であった。また、 $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$ と過塩素酸マンガン(II)を、当量や緩衝液の種類、温度を制御して反応させることで、3種類の異なるマンガンオキソクラスターを内包する環状 POM を合成し、いずれもアニオン構造が金属イオンによって架橋された無限構造を構築する様子が確認された (Figure 1.26)^[109g,h]。このような構造体は後に「POMZite(s)」と命名され、これまでに様々なモデル構造が提唱された。

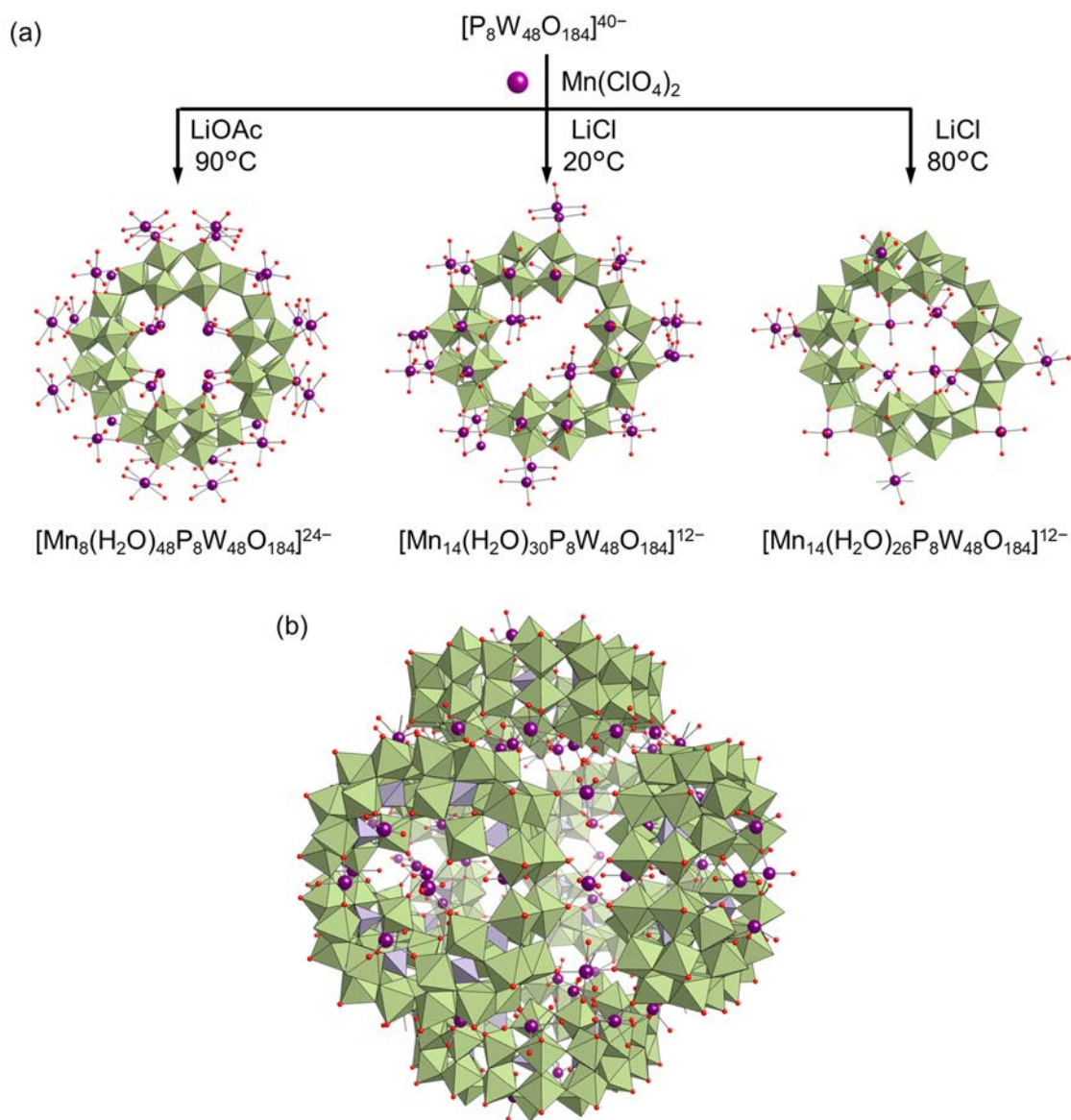


Figure 1.26. (a) Schematic of Mn^{2+} -containing ring-shaped POMs. (b) $[\text{Mn}_8(\text{H}_2\text{O})_{48}\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{24-}$ forms POMZite by Mn^{2+} combining adjacent $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ frameworks.

1.2.3.2.1. 水溶液中での金属イオン導入

環状 POM への金属イオン導入は従来水溶液中で行われてきた (Figure 1.27). pH を調整した水溶液中に $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$ と金属塩, 添加剤を加え, 室温から数十 $^{\circ}\text{C}$ で反応させ, 反応後の溶液をゆっくり蒸発させることで生成物の結晶が析出する. $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$ に酸化硫酸バナジウム(IV)を反応させて得られるアニオン構造の $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ 骨格は元の状態から少し歪んでおり, 八面体の配位形態を有する V^{4+} と四面体の配位形態を有する V^{5+} が合計 12 核導入された (Figure 1.27b)^[109b]. これにより, 環状 POM の空隙内部では複数の配位形態を有する異なる価数の金属イオンが混在したオキソクラスターも合成可能であることが示された. また, Mo や U など+6 価の金属を導入した場合は, 空隙を軽く包み込むような形で結合が形成される様子が観察された (Figures 1.27e and f)^[110c,112b].

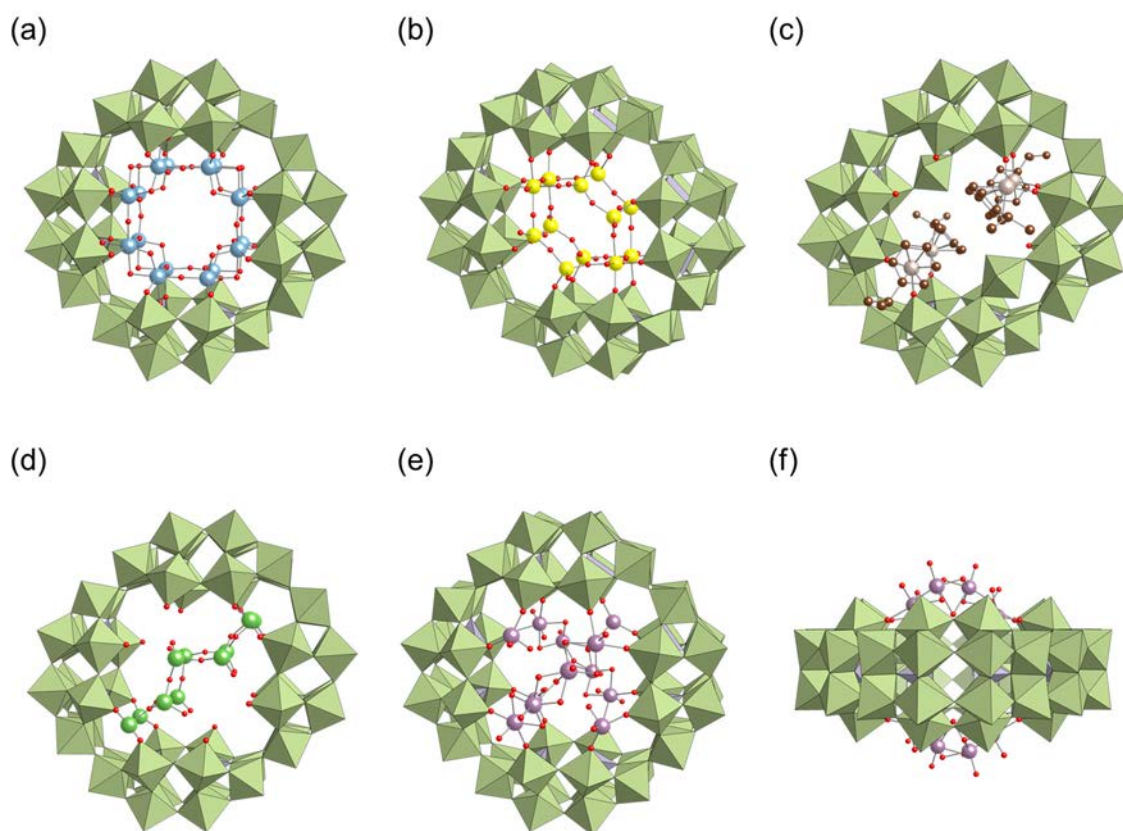


Figure 1.27. Introduction of a variety of metal cations within the $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ framework; (a) $[\text{Al}_{16}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})]^{16-}$, (b) $[\{\text{V}^{\text{V}}_4\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})]^{32-}$, (c) $[\{\text{Ru}(p\text{-cymene})\text{-(H}_2\text{O)}\}_4\text{P}_8\text{W}_{49}\text{O}_{186}(\text{H}_2\text{O})_2]^{30-}$, (d) $[\{\text{As}^{\text{III}}_5\text{O}_4(\text{OH})_3\}_2(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})]^{32-}$, and (e,f) $[\{\text{Mo}_4\text{O}_4\text{S}_4(\text{OH})_2\text{-(H}_2\text{O})_3\}_2(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})]^{36-}$.

しかし、水溶液中での金属イオン導入法において、 $\{P_8W_{48}\}$ 骨格の空隙内部に核数や配列を制御して導入することは困難であった。水溶液中における POM の金属イオンの導入反応は、配位酸素サイトと金属オキソ種との間の脱水縮合によって進行し、この反応は平衡反応であるため、多数の金属イオンを環状 POM へ導入する際は過剰量の金属塩を反応溶液に加えることで平衡を偏らせる必要がある。原料としてよく用いられる $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$ のカリウムリチウム塩は、空隙内部でカリウムイオンがディスオーダーしながら配位酸素サイトと強く相互作用しているため、多核の金属イオン導入が阻害されやすい (Figure 1.28)。また、小さなイオン半径と大きな電荷を有する導入金属イオンは POM の対カチオンとして $\{P_8W_{48}\}$ 骨格の外側の酸素原子と結合することもあり、 $\{P_8W_{48}\}$ 骨格同士を架橋することで POMZite のような無限構造を構築する上では大きな利点となるが、 $\{P_8W_{48}\}$ 骨格の内部に金属オキソクラスターを構築する上では欠点となり得る。実際に、POMZite を形成するマンガン(II)導入環状 POM では、約 60 当量の過塩素酸マンガン(II)を加えているにもかかわらず、 $\{P_8W_{48}\}$ 骨格内部に導入された核数はその 2 割以下であった (Figure 1.26a)^[109]。Table 1.2 に水溶液中で合成された環状 POM に必要な金属塩とその当量の一覧を示す。

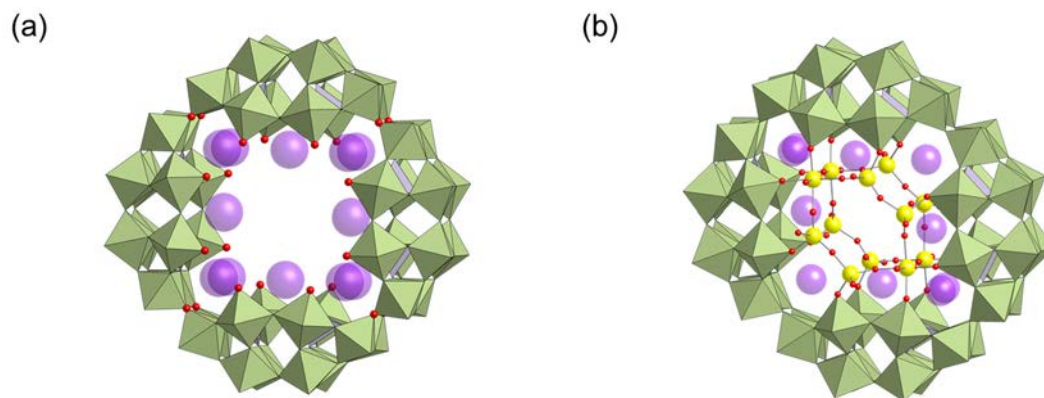


Figure 1.28. Remaining alkali-metal ions inside the $\{P_8W_{48}\}$ framework; (a) $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$ and (b) $[\{V^V_4V^{IV}_2O_{12}(H_2O)_2\}_2(P_8W_{48}O_{184})]^{32-}$. K^+ ions are shown in translucent purple spheres.

また, $\{P_8W_{48}\}$ 骨格の空隙内部の配位酸素サイトは反応性が高いため, 金属イオンの導入核数が少ない場合には導入金属イオンが多数の等価なサイト上で激しくディスオーダーし, $\{P_8W_{48}\}$ 骨格内部の構造の均一性が失われることがある. 例えば, $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$ に塩化銅(II) 二水和物を $70\text{--}80^\circ\text{C}$ で約 3 日間反応させて得られた POM は, 合計 4 個の銅イオンが $\{P_8W_{48}\}$ 骨格内部の計 24 サイト上にディスオーダーして存在していた (Figure 1.29)^[109p]. この例も含め, 反応中の溶液の pH の変化や過酸化水素の添加など, 反応条件によっては一部の $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$ が分解し, $\{WO_6\}$ ユニットが 1 つだけ $\{P_8W_{48}\}$ 骨格の空隙内部に取り込まれているアニオン構造も多く報告されている^[109e,i,o,115]. 実際に, $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$ と銀イオンを反応させた生成物のアニオン構造は, 一部の分解した $\{WO_6\}$ ユニットが再度自己集合して形成された欠損型 POM $[PW_9O_{34}]^{9-}$, $[P_2W_{12}O_{48}]^{14-}$ によって一部の銀イオンを覆っていた (Figure 1.30)^[110d].

以上より, 水溶液中で $\{P_8W_{48}\}$ 骨格の空隙内部に核数や配列を制御して金属オキソクラスターを構築することは容易ではなく, 別の合成戦略が必要となる.

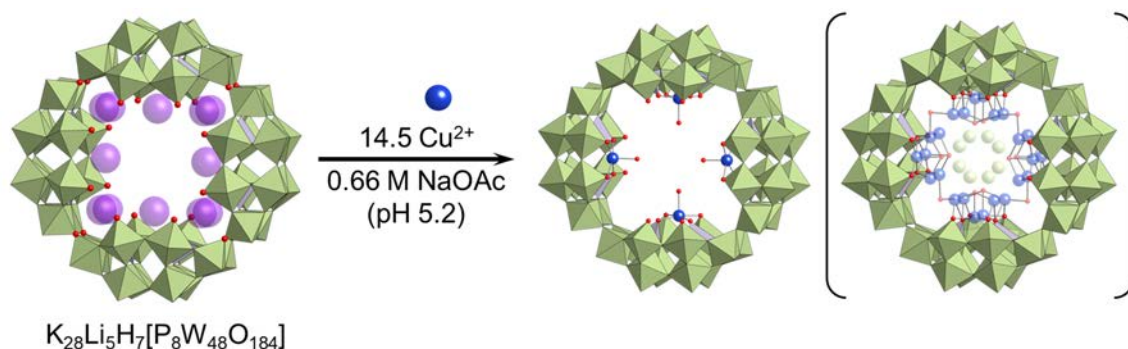


Figure 1.29. Synthesis of $[Cu_{2.425}(WO_4)_{1.325}[Cu_4(H_2O)_2P_8W_{48}O_{184}]]^{22.5-}$. Blue and green translucent spheres represent disordering Cu^{2+} and W^{6+} in the crystal structure.

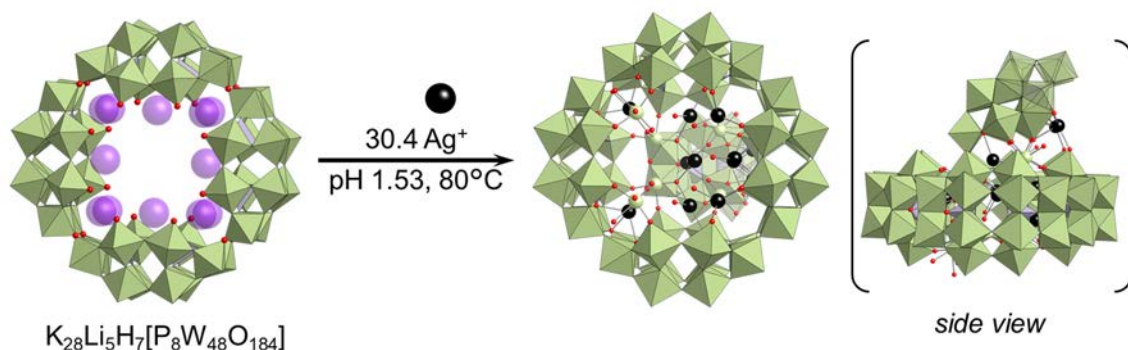


Figure 1.30. Synthesis of $[Ag_{21}\{H_{16}P_{10}W_{66}O_{251}\}_{0.5}\{H_{14}P_9W_{63}O_{235}\}_{0.5}]^{17.5-}$. Translucent polyhedral indicates the disorder of $\{PW_9\}$ and $\{P_2W_{12}\}$ units in the crystal structure.

Table 1.2. Reported structures of ring-shaped POMs encapsulating additional cations and the required amounts of metal salts for their syntheses in aqueous solution.

Molecular formula	Metal salts	/ equiv.	Ref.
<i>Introduction of 3d-transition metals</i>			
$K_{12}Li_{13}[Cu_{20}Cl(OH)_{24}(H_2O)_{12}(P_8W_{48}O_{184})]$	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	24	109a
$Na_{12}K_8H_4[K_8 \subset \{P_8W_{48}O_{184}\} \{V^V_4V^{IV}_2O_{12}(H_2O)_2\}_2]_2 \cdot xH_2O$ ($x \approx 80$)	$VOSO_4 \cdot 5H_2O$	57.5	109b
$LiK_{14}Na_9[P_8W_{48}O_{184}Cu_{20}(N_3)_6(OH)_{18}] \cdot 60H_2O$	$Cu(CH_3COO)_2$	20	109c
$Li_4K_{16}[P_8W_{48}O_{184}Fe_{16}(OH)_{28}(H_2O)_4] \cdot 66H_2O \cdot 2KCl$	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ / $Fe(ClO_4)_3 \cdot xH_2O$ / $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	25/22/25	104b
$Na_9K_{11}[P_8W_{48}O_{184}Fe_{16}(OH)_{28}(H_2O)_4] \cdot 100H_2O$	$[Fe_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3]Cl \cdot H_2O$ / $FeCl_2 \cdot 4H_2O$	6.7/12.5	
$K_{15}Li_5[Co_{10}(H_2O)_{34}(P_8W_{48}O_{184})] \cdot 54H_2O$	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	53.4	109d
$K_8Li_{12}[Co_{10}(H_2O)_{44}(P_8W_{48}O_{184})] \cdot 60H_2O$	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	53.4	
$K_{12}Li_{16}Co_2[Co_4(H_2O)_{16}P_8W_{48}O_{184}] \cdot 60H_2O$	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	25.4	109e
$K_{12}Li_{10}Mn_3[Mn_4(H_2O)_{16}(P_8W_{48}O_{184})(WO_2(H_2O)_2)_2] \cdot 67H_2O$	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	25.4	
$K_{14}Li_8Ni_3[Ni_4(H_2O)_{16}(P_8W_{48}O_{184})(WO_2(H_2O)_2)_2] \cdot 44H_2O$	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	25.4	
$K_{20}Li_{16}[(VO_2)_4(P_8W_{48}O_{184})] \cdot 48H_2O$	$VOSO_4 \cdot 5H_2O$	10.8	
$K_4Na_{22}\{[Co(H_2O)_2Cl][Co(H_2O)_3]_2[Co(H_2O)_5]_{1.5}Co(H_2O)_3H_4P_8W_{49}O_{187}(H_2O)]\} \cdot 2NaCl \cdot 41.5H_2O$	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	8*	109f
$Na_{30}\{[Ni(H_2O)_3]_2[\{Ni(H_2O)_3\}_{1.5}H_3P_8W_{49}O_{187}(H_2O)]\} \cdot 41.5H_2O$	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	8*	
$K_{18}Li_6[Mn_8(H_2O)_{48}P_8W_{48}O_{184}] \cdot 108H_2O$	$Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$	57.1	109g
$K_{12}[Mn^{II}_{14}(H_2O)_{30}P_8W_{48}O_{184}] \cdot 111H_2O$	$Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$	41.2	109h
$K_8Li_4[Mn^{II}_{14}(H_2O)_{26}P_8W_{48}O_{184}] \cdot 105H_2O$	$Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$	41.2	
$K_{13}Li_{11}[Mn_8(H_2O)_{26}(P_8W_{48}O_{184})] \cdot ca.60H_2O$	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	20	109i
$K_{12}Li_{13}[Mn_6(H_2O)_{22}(P_8W_{48}O_{184})\{WO_2(H_2O)_2\}_{1.5}] \cdot ca.75H_2O$	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	20	

* Synthesized from K^+ salt of $[P_2W_{12}O_{48}]^{14-}$ (thus the equivalents of metal salts shown here are per $[P_2W_{12}O_{48}]^{14-}$).

(continued)

Molecular formula	Metal salts	/ equiv.	Ref.
Na ₁₂ Li ₁₆ {[Cu(H ₂ O)] ₂ [Cu ₄ (OH) ₄ (H ₂ O) ₈] ₂ P ₈ W ₄₈ O ₁₈₄ }·55H ₂ O	CuCl ₂ ·2H ₂ O	362.1	109j
[K(H ₂ O) ₂] ₄ [K ₄ (μ-H ₂ O) ₈] ₂ [K(H ₂ O)] ₈ {[Mn ₈ (H ₂ O) ₁₆](H ₄ P ₈ W ₄₈ O ₁₈₄)}·36H ₂ O	Mn12 solution [†]		109k
Na ₈ Li ₈ Co ₅ [Co _{5.5} (H ₂ O) ₁₉ P ₈ W _{48.5} O ₁₈₄]·60H ₂ O	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	41.2	109l
K ₂ Na ₄ Li ₁₁ Co ₅ [Co ₇ (H ₂ O) ₂₈ P ₈ W ₄₈ O ₁₈₄]Cl·59H ₂ O	CoCl ₂ ·6H ₂ O	43.8	
K ₂ Na ₄ LiCo ₁₁ [Co ₈ (H ₂ O) ₃₂ P ₈ W ₄₈ O ₁₈₄](CH ₃ COO) ₄ Cl·47H ₂ O	CoCl ₂ ·6H ₂ O	65.8	
K ₈ Li ₁₇ [Mn _{6.5} {W _{0.5} O _{0.5} }P ₈ W ₄₈ O ₁₈₄]·91H ₂ O	Mn(ClO ₄) ₂ ·xH ₂ O	59.3	109m
Li ₁₈ Mn ₈ (NH ₄) ₆ [P ₈ W ₄₈ O ₁₈₄]·113H ₂ O	Mn(ClO ₄) ₂ ·xH ₂ O	59.3	
Li ₂₂ (NH ₄) ₅ Ni ₆ [{W _{0.25} O _{0.25} }P ₈ W ₄₈ O ₁₈₄]·90H ₂ O	NiCl ₂ ·6H ₂ O	54.8	
Li ₉ K ₇ WCo ₁₀ [H ₂ P ₈ W ₄₈ O ₁₈₆]·132H ₂ O	Co(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	87	109n
K ₃ Li ₈ Mn ₂ [(P ₈ W ₄₈ O ₁₈₄)(W ₄ O ₁₆)K ₁₀ Li ₄ Mn ₁₀ Na(H ₂ O) ₅₀ Cl ₂]·62H ₂ O	Mn(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	20.5	109o
K ₇ Li ₂ Na ₂₇ [αγγγ-P ₈ W ₄₈ O ₁₈₄ {Cu(H ₂ O)} ₂]·78H ₂ O	CuCl ₂ ·2H ₂ O	5.8	109p
K _{7.5} Na ₁₇ Cu _{2.425} (WO ₂) _{1.325} [γγγγ-P ₈ W ₄₈ O ₁₈₄ {Cu(H ₂ O) _{0.5} } ₄]·102H ₂ O	CuCl ₂ ·2H ₂ O	14.5	
K ₇ Li ₂ Na _{19.5} Cu _{1.75} (WO ₂)[αγγγ-P ₈ W ₄₈ O ₁₈₄ {Cu(H ₂ O)} ₃]·72H ₂ O	CuCl ₂ ·2H ₂ O	8	
Na ₁₉ H ₇ [{Mn(H ₂ O) ₃ (SnR(H ₂ O)) ₂ (μ-OH)(μ-SnR(H ₂ O))) ₂ (P ₈ W ₄₈ O ₁₈₄)]·72H ₂ O, R = CH ₂ CH ₂ COO	MnCl ₂ ·4H ₂ O	12.5	109q
KNa ₂₂ H ₃ [{Co(H ₂ O) ₃ (SnR(H ₂ O)) ₂ (μ-OH)(μ-SnR(H ₂ O))) ₂ (P ₈ W ₄₈ O ₁₈₄)]·85H ₂ O	CoCl ₂ ·6H ₂ O	30	
K ₂ Na ₁₅ H ₉ [{Ni(H ₂ O) ₃ (SnR(H ₂ O)) ₂ (μ-OH)(μ-SnR(H ₂ O))) ₂ (P ₈ W ₄₈ O ₁₈₄)]·75H ₂ O	NiCl ₂ ·6H ₂ O	30	
Introduction of 4d-transition metals			
K ₁₆ Li ₁₁ [{K(H ₂ O)} ₃ {Ru(<i>p</i> -cymene)(H ₂ O)} ₄ P ₈ W ₄₉ O ₁₈₆ (H ₂ O) ₂]·87H ₂ O	[Ru(<i>p</i> -cymene)Cl ₂] ₂	10	110a
K ₁₀ Na ₁₄ [K ₈ ⊂ {P ₈ W ₄₈ O ₁₈₄ } {Mo ^{VI} O ₂ } ₄ {Mo ^V ₄ O ₁₀ (H ₂ O) ₃ } ₂]·80H ₂ O	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	23.8	110b

[†] 1M $[\text{Mn}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_{12}]$ solution was added^[114].

(continued)

Molecular formula	Metal salts	/ equiv.	Ref.
$K_4Na_{24}Li_{10}\{(Mo^V O_2)_2(P_8W_{48}O_{184})\} \cdot 61H_2O$	$[Mo_2O_4(H_2O)_6]Cl_2$	30.9	109j
$K_{20}Li_6H_4[K_4\{Mo_4O_4S_4(OH)_2(H_2O)_3\}_2(WO_2)(P_8W_{48}O_{184})] \cdot 95H_2O$	$K_{2-x}(NMe_4)_x[I_2Mo_{10}O_{10}S_{10}(OH)_{10}(H_2O)_5] \cdot 20H_2O$	0.82	110c
$K_{26}Li_2H_8[\{Mo_4O_4S_4(OH)_2(H_2O)_3\}_2(P_8W_{48}O_{184})] \cdot 90H_2O$	$K_{2-x}(NMe_4)_x[I_2Mo_{10}O_{10}S_{10}(OH)_{10}(H_2O)_5] \cdot 20H_2O$	0.82	
$Li_8K_{9.5}Ag_{21}[H_{16}P_{10}W_{66}O_{251}]_{0.5}[H_{14}P_9W_{63}O_{235}] \cdot 0.5Cl_2 \cdot 50H_2O$	$AgNO_3$	30.4	110d
$Li_8K_{13}Ag_{13}[H_{12}P_8W_{51}O_{196}] \cdot 50H_2O$	$AgNO_3$	11.6	
$Li_{10}K_{12}Ag_4[H_{14}P_8W_{48}O_{184}] \cdot 170H_2O$	$AgNO_3$	14.5	
$K_wLi_x(NH_4)_yH_z[(P_8W_{48}O_{184})(NbO(H_2O))_m(C_2O_4)_n] \cdot qH_2O$	$(NH_4)[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$	4–16	110e
<i>Introduction of 5d-transition metals</i>			
$K_{22}(NH_4)_9H_3[\{Pt(OH)_3(H_2O)\}_6P_8W_{48}O_{184}] \cdot 79H_2O$	$[Pt(H_2O)_2(OH)_4]$	10	111
<i>Introduction of lanthanide / actinide metals</i>			
$Ln_4(H_2O)_{28}K_6Li_7[K \subset P_8W_{48}O_{184}(H_4W_4O_{12})_2Ln_2(H_2O)_{10}] \sim 57H_2O$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd)	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ $PrCl_3 \cdot 7H_2O$ $Ne(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	6 6 6 6	112a
$[K(H_2O)_2]_4[K_4(\mu-H_2O)_4(H_2O)_4]_2\{[Nd_2(\mu-OH)_4(H_2O)_8]_2(H_{24}P_8W_{48}O_{184})\} \cdot 28H_2O$	Nd_2O_3	89*	109k
$[K(H_2O)_2]_4[K_4(\mu-H_2O)_4(H_2O)_4]_2\{[Sm_2(\mu-OH)_4(H_2O)_{12}]_2(H_{24}P_8W_{48}O_{184})\} \cdot 28H_2O$	$Sm(OAc)_3 \cdot 6H_2O$	160.5*	
$[K(H_2O)_2]_4[K_4(\mu-H_2O)_4(H_2O)_4]_2\{[Tb_2(\mu-OH)_4(H_2O)_{12}]_2(H_{24}P_8W_{48}O_{184})\} \cdot 32H_2O$	Tb_4O_9	77*	
$(K_{11.3}Li_{8.1}Na_{22})[(UO_2)_{7.2}(HCOO)_{7.8}(P_8W_{48}O_{184})Cl_8] \cdot 89H_2O$	$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	7.9	112b
$K_{18}Li_{22}[\{(UO_2)_4(O_2)_4\}_2(P_8W_{48}O_{184})] \cdot 133H_2O$	$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	8.1	112c

* Synthesized from K^+ salt of $[P_2W_{12}O_{48}]^{14-}$ (thus the equivalents of metal salts shown here are per $[P_2W_{12}O_{48}]^{14-}$).

(continued)

Molecular formula	Metal salts	/ equiv.	Ref.
<i>Introduction of typical elements</i>			
$K_{10}Li_{17.5}[K_{4.5} \subset (ClSn)_8P_8W_{48}O_{184}] \cdot 50H_2O$	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	8.5	113a
$K_8Na_3Li_5\{[Na(NO_3)(H_2O)]_4[Al_{16}(OH)_{24}(H_2O)_8(P_8W_{48}O_{184})]\} \cdot 66H_2O$	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	50	113b
$K_{11}Li_9(NH_4)_4[Ga_{16}(OH)_{32}(P_8W_{48}O_{184})] \cdot 112H_2O$	$Ga(NO_3)_3$	50	
$K_6Na_{24}\{[(SnR(H_2O))_2(\mu-OH)(\mu-SnR(H_2O))]\}_2(P_8W_{48}O_{184}) \cdot 59H_2O$, $R = CH_2CH_2COO$	Cl_3SnRCH_3	24	109q
$K_8Li_{17}[(CH_3)_2NH_2]_7[(C_6H_5AsO)_4P_8W_{48}O_{184}] \cdot 130H_2O$	$C_6H_5AsO_3H_2$	10	113c
$K_{10.5}Li_{14}[(CH_3)_2NH_2]_{3.5}[(H_3NC_6H_4AsO)_4P_8W_{48}O_{184}] \cdot 92H_2O$	$p-(H_2N)C_6H_4AsO_3H_2$	10	
$K_{7.2}Li_{23-x}[(H_3NC_6H_4AsO)_3P_8W_{48}O_{184}H_x\{WO_2(H_2O)_2\}_{0.4}] \cdot nH_2O$	— [‡]		
$(Me_2NH_2)_{13}K_7Na_2Li_{10}[\{As^III_5O_4(OH)_3\}_2(P_8W_{48}O_{184})] \cdot 32H_2O$	As_2O_3	50	113d
$K_{20}Li_{12}[(Sb^III OH)_4(P_8W_{48}O_{184})] \cdot 52H_2O$	$K_2(SbC_4H_2O_6)_2 \cdot 3H_2O$	41.7	
$(Me_2NH_2)_8K_6Na_5Li_5[(Sb^III OH)_8(P_8W_{48}O_{184})] \cdot 65H_2O$	$Na_9[B-\alpha-Sb^III W_9O_{33}] \cdot 19.5H_2O$	33.3	
$K_{26}Li_6[(SeO)_4P_8W_{48}O_{184}] \cdot 98H_2O$	SeO_2	4.4	113e

[‡] Synthesized by heating $K_{10.5}Li_{14}[(CH_3)_2NH_2]_{3.5}[(H_3NC_6H_4AsO)_4P_8W_{48}O_{184}] \cdot 92H_2O$.

1.2.3.2.2. 有機溶媒中での金属イオン導入

当研究室では、非環状欠損型 POM と同様に、有機溶媒中で $\{P_8W_{48}\}$ 骨格の空隙内部に導入金属の核数と配列を制御しながら金属イオン導入を行ってきた。カリウムリチウム塩の環状 POM を酸性溶液中で臭化テトラブチルアンモニウムと繰り返し反応させることで、 $\{P_8W_{48}\}$ 骨格の空隙内部に残存するカリウムイオンが完全に除去された、有機溶媒に可溶な環状 POM の TBA 塩 $TBA_{12}H_{28}[P_8W_{48}O_{184}]$ (**P8W48**) を合成することができる^[116]。単結晶 X 線構造解析と、結合距離から各原子の価数を推定する BVS 計算により、 $\{P_8W_{48}\}$ 骨格の空隙内部に位置する 16 ヶ所の配位酸素サイトのみが選択的にプロトン化され、金属イオンとの反応性が高いことが明らかになった。そこで、アセトニトリルと 1,2-ジクロロエタンの混合溶媒中で **P8W48** と 8 当量の金属塩を反応させることで、 $\{P_8W_{48}\}$ 骨格の空隙内部に 8 個の金属イオンが導入された環状 POM [$\{M_2(OH_2)_2\}\{M(OH_2)_2\}_4P_8W_{48}O_{176}(OCH_3)_8$]¹⁶⁻ (**M8**; $M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$) が合成された。合成溶液にメタノールを添加し、反応性の高い配位酸素サイトの一部をメトキシ基によって保護することで、 $\{P_8W_{48}\}$ 骨格内部における導入金属イオンのディスオーダーを抑制し、導入の位置選択性の制御を可能にしている。この事実は、本手法で核数を増やすことも減らすことも可能な余地があることを示唆している。

また、反応に加えるマンガン塩の価数と当量を変化させることで、 $\{P_8W_{48}\}$ 骨格の空隙内部に異なる配列のマンガンオキソクラスター $\{Mn_{18}\}$ 、 $\{Mn_{20}\}$ を内包する 2 種類の環状 POM を選択的に合成することに成功した (Figure 1.31)^[117]。クラスターを構成するマンガンイオンの価数は $\{Mn_{18}\}(+2 \text{ と } +3)$ と $\{Mn_{20}\}(+3 \text{ と } +4)$ で異なるほか、有機溶媒中でも混合原子価の金属オキソクラスターを構築可能であった。また、これらの構造の違いに伴い、有機分子の脱プロトン能を有する $\{Mn_{18}\}$ のみがアルキルアレーンの酸化反応に対して高い触媒活性を示し、同じ価数のマンガン塩やマンガン酸化物と比較しても優れていた。

近年では、アセトン中で **P8W48** と酢酸銀を反応させることで、銀イオン 16 核導入環状 POM を合成し、それを *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) 中で追加の銀イオンと反応させることで、8 電子分還元された $\{Ag_{30}\}$ ナノクラスターを内包する環状 POM の合成を達成した (Figure 1.32)^[118]。溶媒 DMF が穏和な還元剤として働くことで、一部の Ag^+ が Ag^0 に還元されながら $Ag-Ag$ 結合を形成した。また、この $\{Ag_{30}\}$ ナノクラスターをさらに DMF 中で水素化ホウ素テトラブチルアンモニウム ($TBABH_4$) と反応させると、追加で 6 電子分還元されて銀原子の配列が体心立方格子から面心立方格子状に変化した新たな $\{Ag_{30}\}$ ナノクラスターを合成可能であった。これらの銀ナノクラスターは 10 個以上の銀原子が露出しており、表面が配位子などで覆われている従来の銀ナノクラスターとは一線を画していた。また、こ

これらの環状 POM は露出した銀ナノクラスター表面で分子状水素をプロトンと電子に解離し、それぞれを{P₈W₄₈}骨格と{Ag₃₀}クラスターで貯蔵することも可能であり、ニトロアレーンやアルデヒドの均一系水素還元反応に対して非常に高い触媒活性を示した。

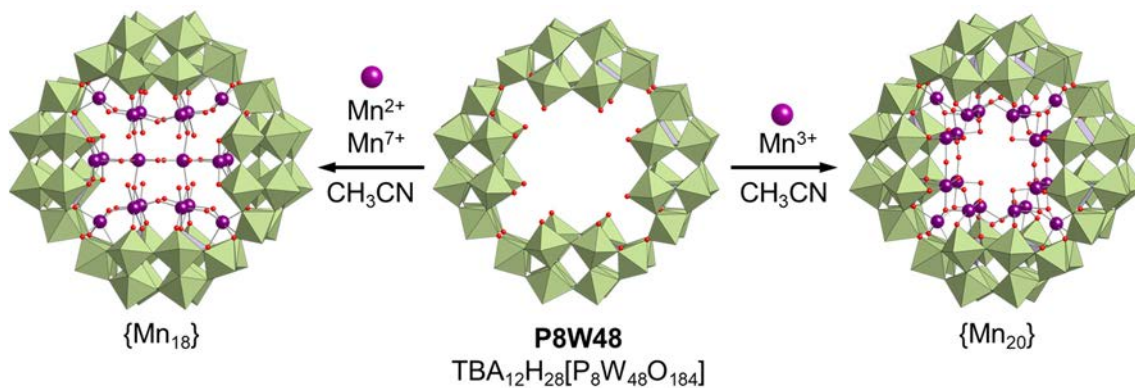


Figure 1.31. Schematic of Mn–oxo clusters with different oxidation states of manganese ions within the {P₈W₄₈} framework.

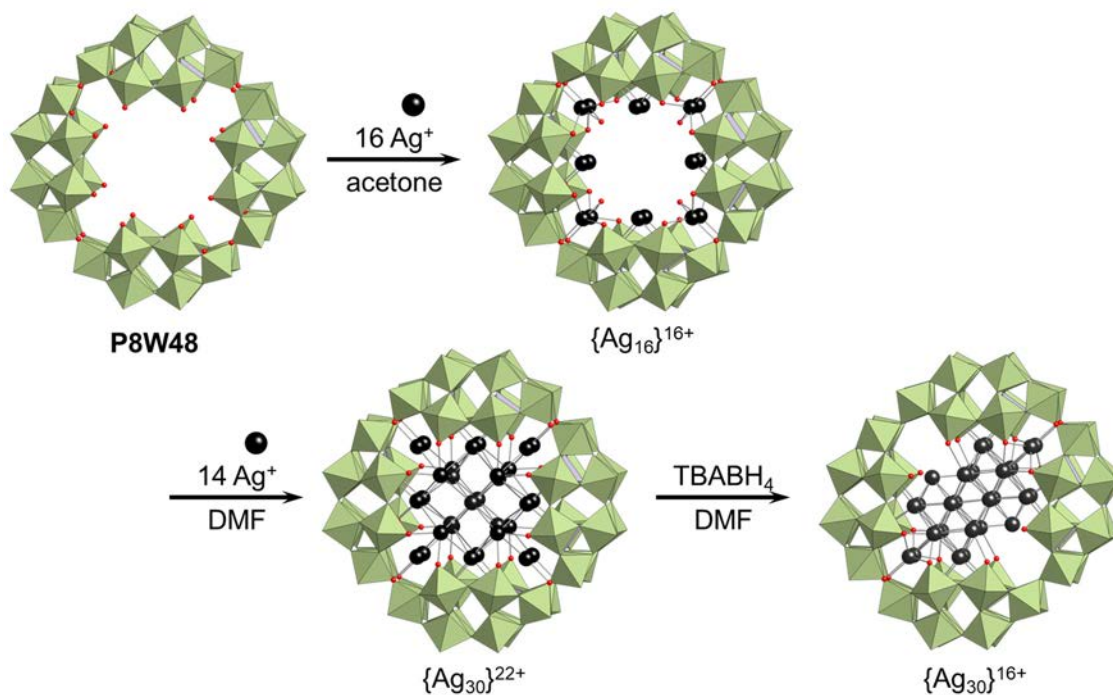


Figure 1.32. Synthesis of Ag nanoclusters within the {P₈W₄₈} framework through reduction of Ag⁺ in liquid phase.

1.3. 本研究の目的

銅ナノクラスターは、直径 2 nm 以下の大きさを有し、数個から数百個の銅原子で構成される粒子である。一般にナノクラスターは離散的なエネルギー準位を有するため、銅原子の核数や他原子・配位子との結合様式に応じた、ナノ粒子とは異なる特異な物理化学特性を示す。したがって、銅ナノクラスターは機能性材料や触媒など多方面での応用が期待されている。これまでに、配位性小分子、タンパク質やデンドリマーなどの高分子、ゼオライトなど様々な鑄型が銅ナノクラスターの合成と安定化に利用されてきた。

POM は無機酸素酸の脱水縮合により形成されるアニオン性の分子状金属酸化物であり、優れた耐熱性のほか、構成元素や組成に応じた特異な物理化学特性を示す。酸素酸ユニットの一部が欠落した欠損型 POM は、反応性の高い配位酸素サイトを複数有するため、ナノクラスターを合成するための配位子として利用できる。それに伴い、金属オキソクラスターや金属ナノクラスターに新たな特性を付与することも可能である。特に、環状 POM $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$ は、直径 1 nm 程度の空孔内部に配位酸素サイトを多数有するため、金属イオンを内部に集積可能な環状無機分子鑄型として注目されている。当研究室では、環状 POM の TBA 塩 **P8W48** に核数を定めて銀イオンを導入し、溶液中で還元剤と反応させることで銀 30 核ナノクラスターを合成した。この銀ナノクラスターは、露出した銀表面を有し、 $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ 骨格と銀ナノクラスターの協奏効果に伴う高い触媒特性を示した。

本研究では、環状 POM **P8W48** を鑄型に用いた固相水素還元による銅ナノクラスター合成に着目した (Figure 1.33)。前述の液相還元によるクラスター合成法では、金属種によっては還元された金属原子が溶液中へ溶出する可能性が考えられるが、固相還元では溶媒の沸点や反応性の影響を受けず、金属の溶出も防ぐことができる。核数が規定された銅オキソクラスターを $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ 骨格内部に構築し、これを水素還元することで、近接する銅原子同士が結合しナノクラスターを形成できると期待される。また、耐熱性に優れた $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ 骨格を分子鑄型として利用するため、加熱還元中も銅原子が $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ 骨格の内側に存在し、ナノ粒子の形成を抑制できると考えられる。生成した銅ナノクラスターは、 $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ 骨格との直接的な相互作用によって特異的な物性を発現することも期待される。

第 2 章では、有機溶媒中で有機配位子による保護基の有無や銅イオンの当量などの反応条件を制御することで、 $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ 骨格内部に異なる核数と配列からなる複数の銅オキソクラスターを選択的に合成することに成功した。その際、導入核数とその位置に加え、**P8W48** を構成する $\{\text{P}_2\text{W}_{12}\}$ ユニットの構造変化まで精密に制御することが可能であった。また、導入核数の少ない POM に量論量の銅イオンを逐次的に反応させることで、より核数の多い POM

を段階的に合成・単離可能であることも明らかにした。

第3章では、第2章で合成した、内部に精密に設計された銅オキソクラスターを内包する環状 POM を固相水素還元することで、 $\{P_8W_{48}\}$ 骨格の空隙内部に銅ナノクラスターを合成した。溶媒も使用せず、耐熱性に優れた無機分子鑄型を活用することで、銅原子を鑄型内部に保持したまま露出した銅ナノクラスターを合成することが可能であった。また、銅ナノクラスターの形成過程を X 線吸収微細構造解析によって追跡し、これらの銅オキソクラスターと銅ナノクラスターが酸化還元によって可逆的に相互変換可能であることも明らかにした。本手法は、液相還元が困難な金属種に対しても、固相還元によってナノクラスターを合成できる点で優れており、多様な金属ナノクラスターの合成に展開可能なことが期待される。

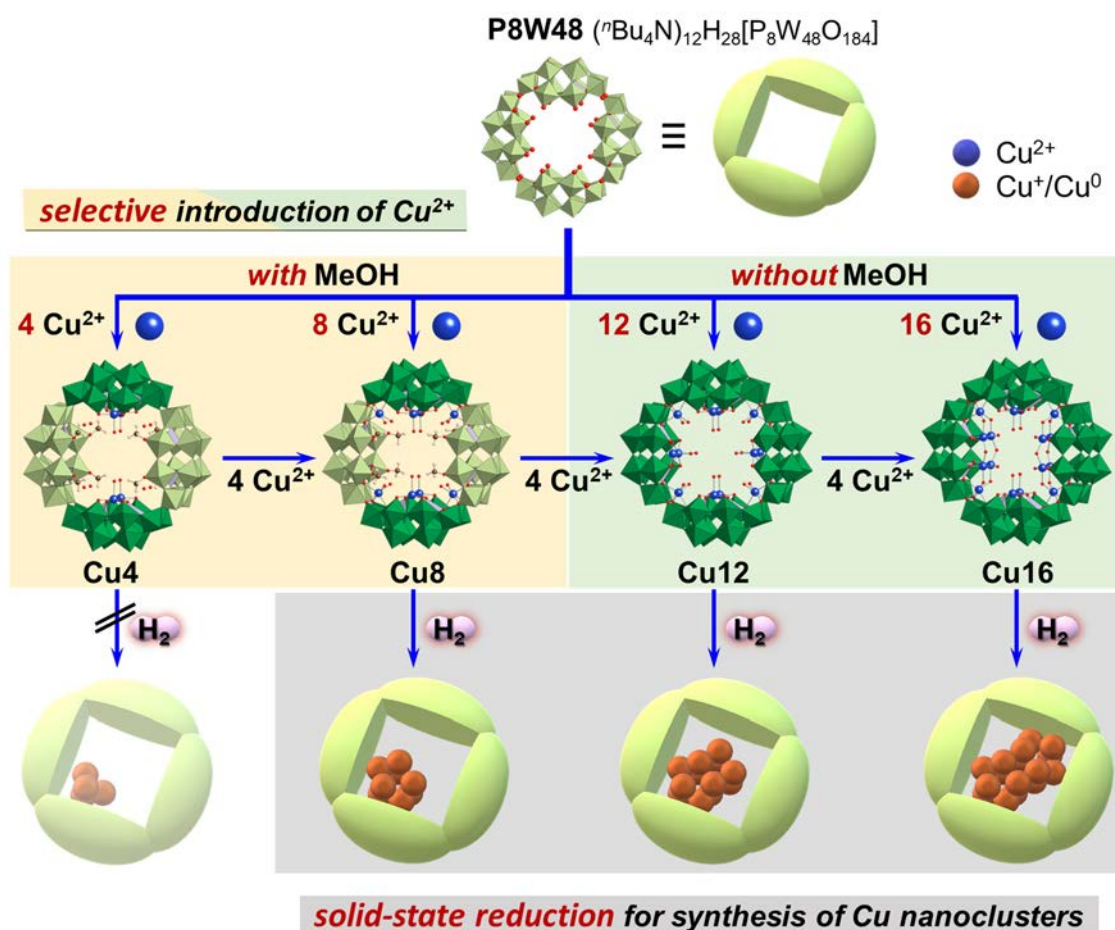


Figure 1.33. Outline of this work: two-step synthesis of Cu nanoclusters within the $\{P_8W_{48}\}$ framework.

1.4. 参考文献

- [1] (a) A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3757; (b) M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293; (c) R. Ferrando, J. Jellinek, R. L. Johnston, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 845; (d) C. N. R. Rao, G. U. Kulkarni, P. J. Thomas, P. P. Edwards, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 27.
- [2] (a) R. W. Murray, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2688; (b) T. Laaksonen, V. Ruiz, P. Liljeroth, B. M. Quinn, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1836.
- [3] (a) Y. Du, H. Sheng, D. Astruc, M. Zhu, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 526; (b) J. Fang, B. Zhang, Q. Yao, Y. Yang, J. Xie, N. Yan, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *322*, 1; (c) Y. Lu, W. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3594; (d) W. Kurashige, Y. Niihori, S. Sharma, Y. Negishi, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *320*, 238.
- [4] (a) C. J. Murphy, T. K. Sau, A. M. Gole, C. J. Orendorff, J. Gao, L. Gou, S. E. Hunyadi, T. Li, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13857; (b) K. An, G. A. Somorjai, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 1512; (c) N. Li, P. Zhao, D. Astruc, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1756; (d) M. Rycenga, C. M. Copley, J. Zeng, W. Li, C. H. Moran, Q. Zhang, D. Qin, Y. Xia, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3669.
- [5] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* **1987**, *16*, 405.
- [6] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 801.
- [7] P. D. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, D. A. Bushnell, R. D. Kornberg, *Science* **2007**, *318*, 430.
- [8] M. Zhu, E. Lanni, N. Garg, M. E. Bier, R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1138.
- [9] (a) R. Jin, C. Zeng, M. Zhou, Y. Chen, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10346; (b) I. Chakraborty, T. Pradeep, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8208; (c) K. Mayer, J. Weßing, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14372; (d) A. W. Cook, T. W. Hayton, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2456.
- [10] (a) A. Desireddy, B. E. Conn, J. Guo, B. Yoon, R. N. Barnett, B. M. Monahan, K. Kirschbaum, W. P. Griffith, R. L. Whetten, U. Landman, T. P. Bigioni, *Nature* **2013**, *501*, 399; (b) A. W. Cook, P. Hrobárik, P. L. Damon, G. Wu, T. W. Hayton, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 1471; (c) M. Teramoto, K. Iwata, H. Yamaura, K. Kurashima, K. Miyazawa, Y. Kurashige, K. Yamamoto, T. Murahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 12682.
- [11] S. Wang, S. Jin, S. Yang, S. Chen, Y. Song, J. Zhang, M. Zhu, *Sci. Adv.* **2015**, *1*, e1500441.
- [12] A. J. Touchton, G. Wu, T. W. Hayton, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 5171.

- [13] A. V. Protchenko, D. Dange, M. P. Blake, A. D. Schwarz, C. Jones, P. Mountford, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10902.
- [14] Z. Lin, T. Slee, D. M. P. Mingos, *Chem. Phys.* **1990**, *142*, 321.
- [15] M. Walter, J. Akola, O. Lopez-Acevedo, P. D. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, R. L. Whetten, H. Grönbeck, H. Häkkinen, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2008**, *105*, 9157.
- [16] (a) A. Baghdasaryan, T. Bürgi, *Nanoscale* **2021**, *13*, 6283; (b) Y. Lu, W. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3594; (c) S. Shahsavari, S. Hadian-Ghazvini, F. H. Saboor, I. M. Oskouie, M. Hasany, A. Simchi, A. L. Rogach, *Mater. Chem. Front.* **2019**, *3*, 2326; (d) Z. Wang, B. Chen, A. L. Rogach, *Nanoscale Horiz.* **2017**, *2*, 135.
- [17] (a) S. Maity, D. Bain, A. Patra, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 2506; (b) X. Jia, J. Li, E. Wang, *Small* **2013**, *9*, 3873.
- [18] Y. Li, O. Zaluzhna, B. Xu, Y. Gao, J. M. Modest, Y. J. Tong, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2092.
- [19] W. Wei, Y. Lu, W. Chen, S. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2060.
- [20] D. Li, Z. Chen, Z. Wan, T. Yang, H. Wang, X. Mei, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 34090.
- [21] C. Vázquez-Vázquez, M. Bañobre-López, A. Mitra, M. A. López-Quintela, J. Rivas, *Langmuir* **2009**, *25*, 8208.
- [22] M. T. Reetz, W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7401.
- [23] N. Vilar-Vidal, M. C. Blanco, M. A. López-Quintela, J. Rivas, C. Serra, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 15924.
- [24] N. Vilar-Vidal, J. Rivas, M. A. López-Quintela, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1693.
- [25] H. Kawasaki, Y. Kosaka, Y. Myoujin, T. Narushima, T. Yonezawa, R. Arakawa, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7740.
- [26] (a) M. Zhao, L. Sun, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4877; (b) L. Balogh, D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7355.
- [27] L. Shang, S. Dong, *Chem. Commun.* **2008**, 1088.
- [28] P.-C. Chen, Y.-C. Li, J.-Y. Ma, J.-Y. Huang, C.-F. Chen, H.-T. Chang, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 24882.
- [29] R. Gui, J. Sun, X. Cao, Y. Wang, H. Jin, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 29083.
- [30] X. Jia, J. Li, L. Han, J. Ren, X. Yang, E. Wang, *ACS Nano* **2012**, *6*, 3311.
- [31] Q. Song, Y. Shi, D. He, S. Xu, J. Ouyang, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 2417.
- [32] Z. Qing, X. He, D. He, K. Wang, F. Xu, T. Qing, X. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9719.
- [33] R. K. Koninti, S. Satpathi, P. Hazra, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 5742.

- [34] (a) X. Liu, D. Astruc, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 359, 112; (b) S. Sharma, K. K. Chakrahari, J.-Y. Saillard, C. W. Liu, *Acc. Chem. Res.* **2018**, 51, 2475; (c) Y. Liu, J. Yu, Y. Lun, Y. Wang, Y. Wang, S. Song, *Adv. Funct. Mater.* **2023**, 33, 2304184.
- [35] (a) X.-X. Yang, I. Issac, S. Lebedkin, M. Kühn, F. Weigend, D. Fenske, O. Fuhr, A. Eichhöfer, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 11043; (b) S. Bestgen, O. Fuhr, P. W. Roesky, D. Fenske, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 14907.
- [36] (a) C. Xu, X.-Y. Yi, T.-K. Duan, Q. Chen, Q.-F. Zhang, *Polyhedron* **2011**, 30, 2637; (b) H. Li, H. Zhai, C. Zhou, Y. Song, F. Ke, W. W. Xu, M. Zhu, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, 11, 4891; (c) F. Ke, Y. Song, H. Li, C. Zhou, Y. Du, M. Zhu, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 13921.
- [37] (a) T. Nakajima, K. Nakamae, Y. Ura, T. Tanase, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 2211; (b) R. S. Dhayal, W. E. van Zyl, C. W. Liu, *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49, 86.
- [38] R. S. Dhayal, J.-H. Liao, Y.-R. Lin, P.-K. Liao, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, C. W. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 4704.
- [39] T.-A. D. Nguyen, Z. R. Jones, B. R. Goldsmith, W. R. Buratto, G. Wu, S. L. Scott, T. W. Hayton, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 13319.
- [40] (a) H. Wu, R. Anumula, G. N. Andrew, Z. Luo, *Nanoscale* **2023**, 15, 4137; (b) T.-A. D. Nguyen, A. W. Cook, G. Wu, T. W. Hayton, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 8390; (c) K. K. Chakrahari, J.-H. Liao, S. Kahlal, Y.-C. Liu, M.-H. Chiang, J.-Y. Saillard, C. W. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 14704; (d) K. K. Chakrahari, R. P. B. Silalahi, J.-H. Liao, S. Kahlal, Y.-C. Liu, J.-F. Lee, M.-H. Chiang, J.-Y. Saillard, C. W. Liu, *Chem. Sci.* **2018**, 9, 6785; (e) Y.-L. Li, J. Wang, P. Luo, X.-H. Ma, X.-Y. Dong, Z.-Y. Wang, C.-X. Du, S.-Q. Zang, T. C. W. Mak, *Adv. Sci.* **2019**, 6, 1900833; (f) A. K. Das, S. Biswas, V. S. Wani, A. S. Nair, B. Pathak, S. Mandal, *Chem. Sci.* **2022**, 13, 7616; (g) A. W. Cook, Z. R. Jones, G. Wu, S. L. Scott, T. W. Hayton, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 394; (h) B.-L. Han, Z. Liu, L. Feng, Z. Wang, R. K. Gupta, C. M. Aikens, C.-H. Tung, D. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 5834; (i) T.-A. D. Nguyen, Z. R. Jones, D. F. Leto, G. Wu, S. L. Scott, T. W. Hayton, *Chem. Mater.* **2016**, 28, 8385; (j) P. Yuan, R. Chen, X. Zhang, F. Chen, J. Yan, C. Sun, D. Ou, J. Peng, S. Lin, Z. Tang, B. K. Teo, L.-S. Zheng, N. Zheng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 58, 835; (k) M. Qu, F.-Q. Zhang, D.-H. Wang, H. Li, J.-J. Hou, X.-M. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 6507; (l) A. Ghosh, R.-W. Huang, B. Alamer, E. Abou-Hamad, M. N. Hedhili, O. F. Mohammed, O. M. Bakr, *ACS Materials Lett.* **2019**, 1, 297.
- [41] (a) N. de Silva, J.-M. Ha, A. Solovyov, M. M. Nigra, I. Ogino, S. W. Yeh, K. A. Durkin, A. Katz,

- Nat. Chem.* **2010**, *2*, 1062; (b) X. Chen, H. Häkkinen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12944; (c) J. Hassinen, P. Pulkkinen, E. Kalenius, T. Pradeep, H. Tenhu, H. Häkkinen, R. H. A. Ras, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 585.
- [42] Z.-J. Guan, J.-L. Zeng, Z.-A. Nan, X.-K. Wan, Y.-M. Lin, Q.-M. Wang, *Sci. Adv.* **2016**, *2*, e1600323.
- [43] Z. Wang, H.-F. Su, Y.-W. Gong, Q.-P. Qu, Y.-F. Bi, C.-H. Tung, D. Sun, L.-S. Zheng, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 308.
- [44] X. Fan, J. Cheng, M. Qiu, Y. Zhang, S. Chen, Z. Zhang, Y. Peng, J. Zhang, L. Zhang, *ACS Materials Lett.* **2023**, *5*, 1527.
- [45] (a) S. Chen, W.-H. Fang, L. Zhang, J. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 11252; (b) X. Fan, F. Yuan, D. Li, S. Chen, Z. Cheng, Z. Zhang, S. Xiang, S.-Q. Zang, J. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 12949.
- [46] L. Mo, S. Kawi, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 7837.
- [47] (a) Q. Zhang, S. Gao, J. Yu, *Chem. Rev.* **2023**, *123*, 6039; (b) L. Liu, A. Corma, *Nat. Rev. Mater.* **2021**, *6*, 244; (c) N. Wang, Q. Sun, J. Yu, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1803966; (d) H. Wang, L. Wang, F.-S. Xiao, *ACS Cent. Sci.* **2020**, *6*, 1685.
- [48] (a) J. Song, Y. Wang, E. D. Walter, N. M. Washton, D. Mei, L. Kovarik, M. H. Engelhard, S. Proding, Y. Wang, C. H. F. Peden, F. Gao, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 8214; (b) Y. Jangjou, Q. Do, Y. Gu, L.-G. Lim, H. Sun, D. Wang, A. Kumar, J. Li, L. C. Grabow, W. S. Epling, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 1325.
- [49] (a) J. Y. Kim, J. A. Rodriguez, J. C. Hanson, A. I. Frenkel, P. L. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10684; (b) H. V. Le, S. Parishan, A. Sagaltchik, C. Göbel, C. Schlesiger, W. Malzer, A. Trunschke, R. Schomäcker, A. Thomas, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1403.
- [50] (a) M. K. Neylon, C. L. Marshall, A. J. Krypt, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5457; (b) P. Vanelderen, J. Vancauwenbergh, M.-L. Tsai, R. G. Hadpf, E. I. Solomon, R. A. Schoonheydt, B. F. Sels, *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 91.
- [51] P. Sazama, J. Moravkova, S. Sklenak, A. Vondrova, E. Tabor, G. Sadavska, R. Pilar, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 3984.
- [52] (a) B. Wichterlová, Z. Sobalík, M. Skokánek, *Appl. Catal. A Gen.* **1993**, *103*, 269; (b) T. Beutel, J. Sárkány, G.-D. Lei, J. Y. Yan, W. M. H. Sachtler, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 845; (c) P. N. Panahi, *Environ. Prog. Sustain. Energy* **2017**, *36*, 1049; (d) J. Shan, J. Du, Y. Yu, W. Shan, X.

- Shi, H. He, *Appl. Catal. B Environ.* **2020**, 266, 118655.
- [53] K. Sonobe, M. Tanabe, T. Imaoka, W.-J. Chun, K. Yamamoto, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 8452.
- [54] A. Corma, H. Garcia, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1143.
- [55] P. Cao, L. Lin, H. Qi, R. Chen, Z. Wu, N. Li, T. Zhang, W. Luo, *ACS Catal.* **2021**, 11, 10246.
- [56] L. Chen, R. Luque, Y. Li, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 4614.
- [57] A. E. Platero-Prats, Z. Li, L. C. Gallington, A. W. Peters, J. T. Hupp, O. K. Farha, K. W. Chapman, *Faraday Discuss.* **2017**, 201, 337.
- [58] (a) Z. Wang, R. Chen, Y. Xiong, K. Cepe, J. Schneider, R. Zboril, C.-S. Lee, A. L. Rogach, *Part. Part. Syst. Charact.* **2017**, 34, 1700029; (b) S. Dai, T. Kajiwara, M. Ikeda, I. Romero-Muñiz, G. Patriarche, A. E. Platero-Prats, A. Vimont, M. Daturi, A. Tissot, Q. Xu, C. Serre, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202211848.
- [59] B. Han, X. Hu, M. Yu, T. Peng, Y. Li, G. He, *RSC Adv.* **2018**, 8, 22748.
- [60] Y. Negishi, T. Nakazaki, S. Malola, S. Takano, Y. Niihori, W. Kurashige, S. Yamazoe, T. Tsukuda, H. Häkkinen, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 1206.
- [61] A. Eichhöfer, G. Buth, S. Lebedkin, M. Kühn, F. Weigend, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 9413.
- [62] R. Jin, *Nanoscale* **2015**, 7, 1549.
- [63] S. Lee, M. S. Bootharaju, G. Deng, S. Malola, W. Baek, H. Häkkinen, N. Zheng, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 13974.
- [64] J. Mu, Y. Peng, Z. Shi, D. Zhang, Q. Jia, *Microchim. Acta* **2021**, 188, 384.
- [65] J. Bornacelli, C. Torres-Torres, H. G. Silva-Pereyra, G. J. Labrada-Delgado, A. Crespo-Sosa, J. C. Cheang-Wong, A. Oliver, *Sci. Rep.* **2019**, 9, 5699.
- [66] (a) N. Goswami, Q. Yao, Z. Luo, J. Li, T. Chen, J. Xie, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7, 962; (b) G. Wang, R. Guo, G. Kalyuzhny, J.-P. Choi, R. W. Murray, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 20282; (c) Y.-S. Borghei, M. Hosseini, M. Khoobi, M. R. Ganjali, *J. Fluoresc.* **2017**, 27, 529.
- [67] Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 5361.
- [68] L. Ai, W. Jiang, Z. Liu, J. Liu, Y. Gao, H. Zou, Z. Wu, Z. Wang, Y. Liu, H. Zhang, B. Yang, *Nanoscale* **2017**, 9, 12618.
- [69] Y. Ling, J. J. Wu, Z. F. Gao, N. B. Li, H. Q. Luo, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 27173.
- [70] S. Pan, X. Zhang, W. Lu, S. F. Yu, *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 18687.
- [71] P. Maity, S. Yamazoe, T. Tsukuda, *ACS Catal.* **2013**, 3, 182.
- [72] (a) L. Lin, P. Cao, J. Pang, Z. Wang, Q. Jiang, Y. Su, R. Chen, Z. Wu, M. Zheng, W. Luo, *J. Catal.*

- 2022**, *413*, 565; (b) R. Ding, G. Fu, S. Wang, Y. Yang, Q. Lang, H. Zhao, X. Yang, V. Valtchev, *Catalysts* **2022**, *12*, 1296.
- [73] Q. Tang, Y. Lee, D.-Y. Li, W. Choi, C. W. Liu, D. Lee, D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9728.
- [74] C. Sun, N. Mammen, S. Kaappa, P. Yuan, G. Deng, C. Zhao, J. Yan, S. Malola, K. Honkala, H. Häkkinen, B. K. Teo, N. Zheng, *ACS Nano* **2019**, *13*, 5975.
- [75] B.-H. Lee, C.-C. Wu, X. Fang, C. W. Liu, J.-L. Zhu, *Catal. Lett.* **2013**, *143*, 572.
- [76] (a) X. Yang, Y. Feng, S. Zhu, Y. Luo, Y. Zhuo, Y. Dou, *Anal. Chim. Acta* **2014**, *847*, 49; (b) S. M. Lin, S. Geng, N. Li, S. G. Liu, N. B. Li, H. Q. Luo, *Sens. Actuators B*, **2017**, *252*, 912; (c) C. Boonmee, V. Promarak, T. Tuntulani, W. Ngeontae, *Talanta* **2018**, *178*, 796.
- [77] (a) H. Huang, H. Li, A.-J. Wang, S.-X. Zhong, K.-M. Fang, J.-J. Feng, *Analyst* **2014**, *139*, 6536; (b) W. Wang, F. Leng, L. Zhan, Y. Chang, X. X. Yang, J. Lan, C. Z. Huang, *Analyst* **2014**, *139*, 2990.
- [78] E. Gaggelli, H. Kozłowski, D. Valensin, G. Valensin, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1995.
- [79] R. Ghosh, A. K. Sahoo, S. S. Ghosh, A. Paul, A. Chattopadhyay, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 3822.
- [80] T. Zhao, X.-W. He, W.-Y. Li, Y.-K. Zhang, *J. Mater. Chem. B* **2015**, *3*, 2388.
- [81] Z. Wang, A. S. Sussha, B. Chen, C. Reckmeier, O. Tomanec, R. Zboril, H. Zhong, A. L. Rogach, *Nanoscale* **2016**, *8*, 7197.
- [82] (a) M. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, Berlin, **1983**; (b) C. L. Hill, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1; (c) D. E. Katsoulis, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 359; (d) T. Yamase, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 307; (e) A. Müller, S. K. Das, S. Talismanov, S. Roy, E. Beckmann, H. Bögge, M. Schmidtman, A. Merca, A. Berkle, L. Allouche, Y. Zhou, L. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5039; (f) C. L. Hill, C. M. Prosser-McCartha, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *143*, 407; (g) N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Kamata, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1944; (h) U. Kortz, A. Müller, J. van Slageren, J. Schnack, N. S. Dalal, M. Dressel, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2315; (i) D.-L. Long, R. Tsunashima, L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1736; (j) A. Dolbecq, E. Dumas, C. R. Mayer, P. Mialane, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6009; (k) H. N. Miras, J. Yan, D.-L. Long, L. Cronin, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7403; (l) S.-S. Wang, G.-Y. Yang, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 4893; (m) N. I. Gumerova, A. Rompel, *Nat. Rev. Chem.* **2018**, *2*, 0112.
- [83] A. Misra, K. Kozma, C. Streb, M. Nyman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 596.

- [84] D.-L. Long, H. Abbas, P. Kögerler, L. Cronin, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13880.
- [85] (a) A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, F. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3359; (b) J. Liu, N. Jiang, J.-M. Lin, Z.-B. Mei, L.-Z. Dong, Y. Kuang, J.-J. Liu, S.-J. Yao, S.-L. Li, Y.-Q. Lan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202304728.
- [86] A. Müller, E. Krickemeyer, J. Meyer, H. Bögge, F. Peters, W. Plass, E. Diemann, S. Dillinger, F. Nonnenbruch, M. Randerath, C. Menke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2122.
- [87] R. Contant, A. Tézé, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4610.
- [88] J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 221.
- [89] W. Chen, Y. Li, Y. Wang, E. Wang, Z. Zhang, *Dalton Trans.* **2008**, 865.
- [90] T. M. Anderson, W. A. Neiwert, K. I. Hardcastle, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 7353.
- [91] (a) A. Tézé, G. Hervé, *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 85; (b) B. J. Smith, V. A. Patrick, *Aust. J. Chem.* **2004**, 57, 261; (c) R. Contant, R. Thouvenot, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 212, 41; (c) N. I. Gumerova, A. Rompel, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, 49, 7568.
- [92] (a) U. Kortz, S. Isber, M. H. Dickman, D. Ravot, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2915; (b) S. G. Mitchell, P. I. Molina, S. Khanra, H. N. Miras, A. Prescimone, G. J. T. Cooper, R. S. Winter, E. K. Brechin, D.-L. Long, R. J. Cogdell, L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 9154; (c) H.-L. Li, C. Lian, D.-P. Yin, G.-Y. Yang, *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 12842.
- [93] (a) T. Minato, K. Suzuki, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 14213; (b) K. Kamata, K. Yonehara, Y. Sumida, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, *Science* **2003**, 300, 964; (c) T. Minato, K. Suzuki, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 9630.
- [94] T. Minato, K. Suzuki, Y. Ohata, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 7533.
- [95] (a) C. Li, N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 7687; (b) C. Li, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 6960.
- [96] C. Li, A. Jimbo, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Chem. Sci.* **2021**, 12, 1240.
- [97] (a) K. Kamata, S. Yamaguchi, M. Kotani, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2407; (b) K. Yonehara, K. Kamata, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 1692; (c) Y. Kikukawa, Y. Kuroda, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2434; (d) K. Kamata, T. Yamaura, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 7275.
- [98] (a) K. Kamata, K. Yonehara, Y. Nakagawa, K. Uehara, N. Mizuno, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 478; (b) Y. Nakagawa, K. Kamata, M. Kotani, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**,

- 44, 5136; (c) N. Mizuno, K. Kamata, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 2358.
- [99] K. Suzuki, F. Tang, Y. Kikukawa, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 5356.
- [100] (a) Y. V. Geletii, B. Botar, P. Kögerler, D. A. Hillesheim, D. G. Musaev, C. L. Hill, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3896; (b) A. Sartorel, M. Carraro, G. Scorrano, R. D. Zorzi, S. Geremia, N. D. McDaniel, S. Bernhard, M. Bonchio, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5006; (c) R. Al-Oweini, A. Sartorel, B. S. Bassil, M. Natali, S. Berardi, F. Scandola, U. Kortz, M. Bonchio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 11182.
- [101] (a) S. Goberna-Ferrón, L. Vígara, J. Soriano-López, J. R. Galán-Mascarós, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 11707; (b) J. Soriano-López, S. Goberna-Ferrón, L. Vígara, J. J. Carbó, J. M. Poblet, J. R. Galán-Mascarós, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 4753.
- [102] (a) Z.-X. Yang, F. Gong, D. Lin, Y. Huo, *Coord. Chem. Rev.* **2023**, 492, 215205; (b) C. Ritchie, A. Ferguson, H. Nojiri, H. N. Miras, Y.-F. Song, D.-L. Long, E. Burkholder, M. Murrie, P. Kögerler, E. K. Brechin, L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5609; (c) M. Ibrahim, V. Mereacre, N. Leblanc, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 15574; (d) H.-H. Wu, S. Yao, Z.-M. Zhang, Y.-G. Li, Y. Song, Z.-J. Liu, X.-B. Han, E.-B. Wang, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 342.
- [103] (a) X. Fang, M. Speldrich, H. Schilder, R. Cao, K. P. O'Halloran, C. L. Hill, P. Kögerler, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2760; (b) X. Fang, K. McCallum, H. D. Pratt III, T. M. Anderson, K. Dennis, M. Luban, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 9867.
- [104] (a) C. P. Pradeep, D.-L. Long, P. Kögerler, L. Cronin, *Chem. Commun.* **2007**, 4254; (b) S. S. Mal, M. H. Dickman, U. Kortz, A. M. Todea, A. Merca, H. Bögge, T. Glaser, A. Müller, S. Nellutla, N. Kaur, J. van Tol, N. S. Dalal, B. Keita, L. Nadjo, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 1186.
- [105] (a) N. Leclerc-Laronze, J. Marrot, G. Hervé, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 1275; (b) L.-H. Bi, U. Kortz, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 7961; (c) Z. Zhang, S. Yao, Y. Qi, Y. Li, Y. Wang, E. Wang, *Dalton Trans.* **2008**, 3051.
- [106] Sugiarto, M. Sadakane, *Chem. Eur. J.* **2023**, 29, e202301051.
- [107] (a) Z.-M. Zhang, S. Yao, Y.-G. Li, Y.-H. Wang, Y.-F. Qi, E.-B. Wang, *Chem. Commun.* **2008**, 1650; (b) T. Boyd, S. G. Mitchell, D. Gabb, D.-L. Long, L. Cronin, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 12010; (c) I.-M. Mbomekallé, B. S. Bassil, A. Suchopar, B. Keita, L. Nadjo, M. Ammam, M. Haouas, F. Taulelle, U. Kortz, *J. Clust. Sci.* **2014**, 25, 277; (d) M. Leyrie, G. Hervé, *Nouv. J.*

- Chim.* **1978**, 2, 233; (e) B. Kandasamy, T. Sudmeier, W. W. Ayass, Z. Lin, Q. Feng, B. S. Bassil, U. Kortz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 502; (f) M. Bösing, I. Loose, H. Pohlmann, B. Krebs, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1232; (g) I. V. Kalinina, E. V. Peresypkina, N. V. Izarova, F. M. Nkala, U. Kortz, N. B. Kompankov, N. K. Moroz, M. N. Sokolov, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 2076; (h) J. Guo, Y. Zhao, C. Zhang, P. Ma, D. Zhang, J. Niu, J. Wang, *Inorg. Chem. Commun.* **2017**, 75, 5.
- [108] M. H. Alizadeh, S. P. Harmalker, Y. Jeannin, J. Martin-Frere, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2662.
- [109] (a) S. S. Mal, U. Kortz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3777; (b) A. Müller, M. T. Pope, A. M. Todea, H. Bögge, J. van Slageren, M. Dressel, P. Gouzerh, R. Thouvenot B. Tsukerblat, A. Bell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4477; (c) C. Pichon, P. Mialane, A. Dolbecq, J. Marrot, E. Rivièrè, B. Keita, L. Nadjò, F. Sécheresse, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 5292; (d) S. G. Mitchell, D. Gabb, C. Ritchie, N. Hazel, D.-L. Long, L. Cronin, *CrystEngComm*, **2009**, 11, 36; (e) B. S. Bassil, M. Ibrahim, S. S. Mal, A. Suchopar, R. N. Biboum, B. Keita, L. Nadjò, S. Nellutla, J. van Tol, N. S. Dalal, U. Kortz, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 4949; (f) L.-C. Zhang, H. Xue, Z.-M. Zhu, Z.-M. Zhang, Y.-G. Li, E.-B. Wang, *J. Clust. Sci.* **2010**, 21, 679; (g) S. G. Mitchell, C. Streb, H. N. Miras, T. Boyd, D.-L. Long, L. Cronin, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 308; (h) S. G. Mitchell, T. Boyd, H. N. Miras, D.-L. Long, L. Cronin, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 136; (i) S.-W. Chen, K. Boubekeur, P. Gouzerh, A. Proust, *J. Mol. Struct.* **2011**, 994, 104; (j) Z.-J. Liu, Z.-M. Zhang, H. Fu, Y.-G. Li, W.-L. Chen, H.-H. Wu, E.-B. Wang, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 11700; (k) L. Huang, L. Cheng, W.-H. Fang, S.-S. Wang, G.-Y. Yang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 1693; (l) Y.-Q. Jiao, C. Qin, X.-L. Wang, C.-G. Wang, C.-Y. Sun, H.-N. Wang, K.-Z. Shao, Z.-M. Su, *Chem. Asian J.* **2014**, 9, 470; (m) T. Boyd, S. G. Mitchell, D. Gabb, D.-L. Long, Y.-F. Song, L. Cronin, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 5930; (n) C. Zhan, J. M. Cameron, D. Gabb, T. Boyd, R. S. Winter, L. Vilà-Nadal, S. G. Mitchell, S. Glatzel, J. Breternitz, D. H. Gregory, D.-L. Long, A. Macdonell, L. Cronin, *Nat. Commun.* **2017**, 8, 14185; (o) M. Ibrahim, I. M. Mbomekallé, P. de Oliveira, G. E. Kostakis, C. E. Anson, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 15545; (p) X. Yi, N. V. Izarova, T. Iftikhar, J. van Leusen, P. Kögerler, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 9378; (q) X.-S. Yu, H.-J. Cui, Q.-Z. Wang, J.-S. Li, F. Su, L.-C. Zhang, X.-J. Sang, Z.-M. Zhu, *Appl. Organomet. Chem.* **2020**, 34, e5720.
- [110] (a) S. S. Mal, N. H. Nsouli, M. H. Dickman, U. Kortz, *Dalton Trans.* **2007**, 2627; (b) F. L. Sousa, H. Bögge, A. Merca, P. Gouzerh, R. Thouvenot, A. Müller, *Chem. Commun.* **2009**, 7491; (c) V. S. Korenev, S. Floquet, J. Marrot, M. Haouas, I.-M. Mbomekallé, F. Taulelle, M. N.

- Sokolov, V. P. Fedin, E. Cadot, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2349; (d) C.-H. Zhan, Q. Zheng, D.-L. Long, L. Vilà-Nadal, L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 17282; (e) A. A. Shmakova, V. V. Volchek, V. Yanshole, N. B. Kompankov, N. P. Martin, M. Nyman, P. A. Abramov, M. N. Sokolov, *New J. Chem.* **2019**, *43*, 9943.
- [111] A. A. Kuznetsova, V. V. Volchek, V. V. Yanshole, A. D. Fedorenko, N. B. Kompankov, V. V. Kokovkin, A. L. Gushchin, P. A. Abramov, M. N. Sokolov, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 14560.
- [112] (a) M. Zimmermann, N. Belai, R. J. Butcher, M. T. Pope, E. V. Chubarova, M. H. Dickman, U. Kortz, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1737; (b) M. Dufaye, S. Duval, G. Stoclet, X. Trivelli, M. Huvé, A. Moissette, T. Loiseau, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 1091; (c) J. Goura, A. Sunder, B. S. Bassil, G. Ćirić-Marjanović, D. Bajuk-Bogdanović, U. Kortz, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 16789.
- [113] (a) N. V. Izarova, L. Klač, P. de Oliveira, I.-M. Mbomekalle, V. Peters, F. Haarmann, P. Kögerler, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 19200; (b) P. Yang, M. Alsufyani, A.-H. Emwas, C. Chen, N. M. Khashab, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 13046; (c) X. Yi, N. V. Izarova, P. Kögerler, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 13822; (d) Y. Niu, Y. Ding, H. Sheng, S. Sun, C. Chen, J. Du, H.-Y. Zang, P. Yang, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 21024; (e) K.-Y. Wang, S. Zhang, D. Ding, T. Ma, U. Kortz, C. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 512.
- [114] T. Lis, *Acta Cryst.* **1980**, *B36*, 2042.
- [115] A. H. Ismail, B. S. Bassil, G. H. Yassin, B. Keita, U. Kortz, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6163.
- [116] S. Sasaki, K. Yonesato, N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 7722.
- [117] K. Sato, K. Yonesato, T. Yatabe, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202104051.
- [118] K. Yonesato, D. Yanai, S. Yamazoe, D. Yokogawa, T. Kikuchi, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Nat. Chem.* **2023**, *15*, 940.

第 2 章

環状無機分子鑄型内部での
選択的かつ逐次的な銅オキソクラスター合成

2.1. 緒言

2.1.1. 有機配位子によるポリオキソメタレートの配位サイトの保護

ポリオキソメタレート (POM) は有機配位子や有機金属錯体と複合化することで無機-有機複合体を形成し, POM と有機骨格の両物性やこれらの協奏効果を活用した応用例が報告されてきた (Figure 2.1)^[1]. ヘテロポリオキソメタレートとの複合体においては, Anderson 型 POM の上下平面に三座アルコキシド配位子が結合した構造が良く知られているが^[2], 欠損型 POM の欠損サイトやそこに導入された金属イオン上に配位子が結合した構造も多数報告されている. また, POM 全体に負電荷が非局在化している無欠損の POM と比較して, 欠損型 POM では欠損サイトの酸素原子に負電荷が局在して存在するため, 反応性が高くなっている. よって, 金属イオンだけでなく, 有機ケイ素化合物などの求電子性の配位子も容易にこれらの酸素原子と結合可能なほか, 配位子の酸素サイトと欠損型 POM の酸素サイトで脱水縮合を起こし, 新たな結合を形成することも可能である.

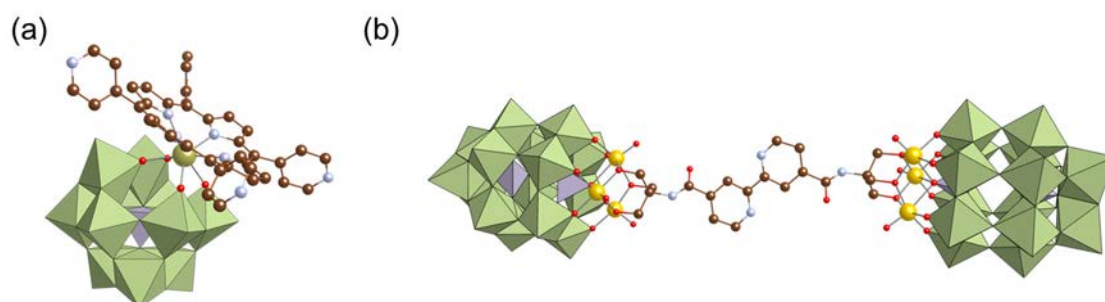


Figure 2.1. Coordination of organic ligands on the introduced-metal sites of POMs^[3]; (a) $[(\text{tpyp})\text{Hf}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})]^{5-}$ (tpyp = 5,10,15,20-tetra(4-pyridyl)porphyrin) and (b) $[\{\text{P}_2\text{V}_3\text{W}_{15}\text{O}_{59}(\text{OCH}_2)_3\text{NHCO}\}_2(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})_2]^{12-}$.

有機配位子は欠損型 POM の欠損サイトやそこへ導入された金属イオンと結合することで新規物性の付与や新規構造体の形成だけではなく, 欠損サイトに直接配位してその反応性を制御することも可能である. 当研究室では有機溶媒中で欠損型 POM のテトラ-*n*-ブチルアンモニウム (TBA) 塩を金属イオンと反応させることで, 金属オキソクラスターを形成してきた. 水溶液中では溶液の pH を制御することで種々の POM の平衡を制御し, 対カチオンであるアルカリ金属イオンが欠損型 POM の欠損サイトと相互作用することで欠損型 POM を安定化できる. 一方, 有機溶媒中において, POM の対カチオンはアルカリ金属イオンを

対カチオンに持っておらず、反応性の高い欠損サイトも剥き出しのため、もとの単量体構造を維持できないことがある。例えば、欠損型シリコタングステート $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ をジクロロメタン (DCM) などの配位性の低い溶媒に溶かすと、欠損サイト同士が縮合して Wells-Dawson 型 POM $[\text{Si}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{8-}$ を生成する (Figure 2.2)。しかし、溶媒にメタノールを混合すると、メタノールが各欠損サイトと縮合することで $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ の二量化を防ぎ、単量体を結晶として単離することができる^[4]。ジメチルスルホキシドのように配位能の高い溶媒を使用した場合には、溶媒分子が一部の欠損サイトに配位することで単量体構造を維持できることが ^{183}W NMR によって明らかになっており、スペクトル中のシグナル数から $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ が有する 6 つの欠損サイトにはオキソ種 ($=\text{O}$) とアクア種 ($-\text{OH}_2$) が交互に配列していることが推察された。欠損サイトの配列に関しては、4 つの欠損サイトを有する $[\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ でも同様であると推察されている^[5]。近年では、 $[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ や $[\text{PMo}_6\text{O}_{25}]^{9-}$ などへの構造変化が非常に速く水溶液中でさえも不安定な欠損型ホスホモリブデート $[\text{PMo}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ をピリジン溶液に溶かすことで、欠損サイトの一部をピリジル基が保護し、結晶として単離することに成功した^[6]。さらに、ピリジンを含む有機溶媒中に溶かし加熱することで、初めて二欠損ホスホモリブデート $[\gamma\text{-PMo}_{10}\text{O}_{36}]^{7-}$ が得られた^[7]。メトキシ基やピリジル基の代わりに他の多座配位子を用いることで、欠損型 POM の副反応を抑制して金属イオン導入が可能のほか^[8]、有機-無機複合体を構築することも可能であった (Figure 2.3)^[6,7,9]。

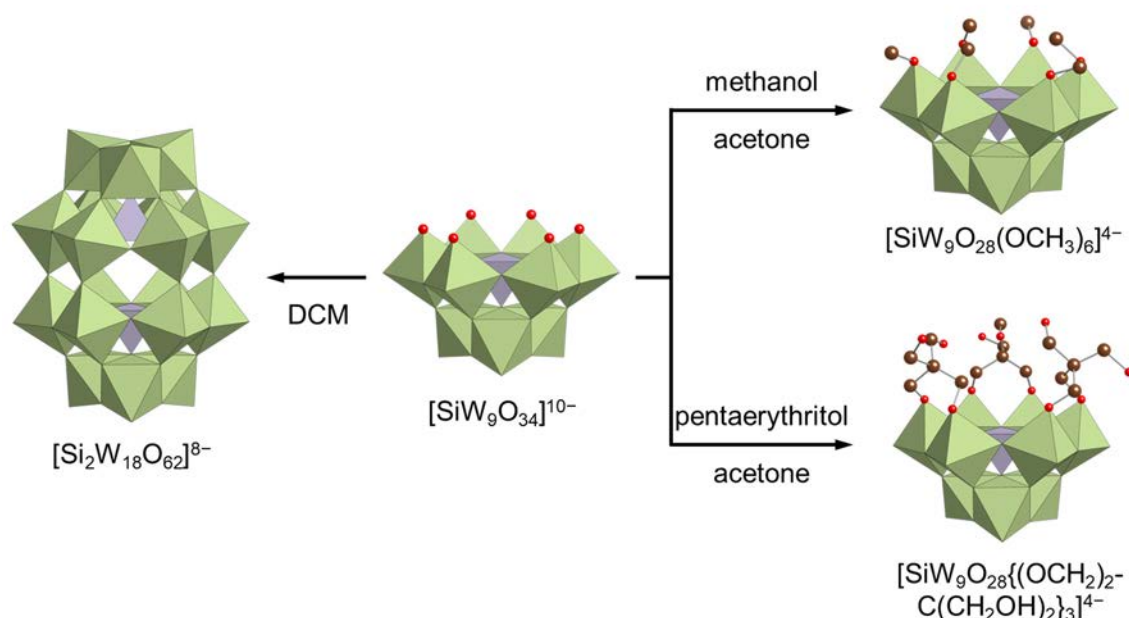


Figure 2.2. Schematic of the synthesis of alkoxides of trivacant lacunary silicotungstates.

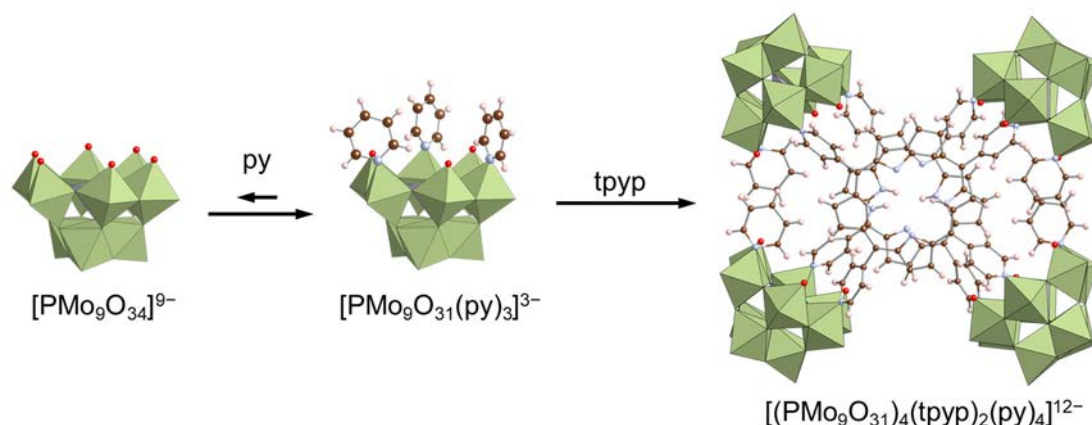


Figure 2.3. Schematic of the self-assembly of POM-organic hybrids from trivacant lacunary phosphomolybdates, where py = pyridine, tpyp = 5,10,15,20-tetra(4-pyridyl)porphyrin.

一方、Wells-Dawson 型の欠損型 POM $[\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{14-}$ とマンガン(III)イオンをジクロロメタン中で反応させると環状の六量体構造が得られるのに対し、 $[\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{14-}$ とマンガン(II)イオンをアセトニトリル中で反応させると欠損サイトの中央にマンガンイオンが導入された単量体構造が得られた (Figure 2.4)^[10]。単量体生成物において、マンガンイオンが導入されていない $\{\text{P}_2\text{W}_{12}\}$ ユニット両端の欠損サイトは、アセトニトリルの水和により生じたアセトイミデート配位子によって保護されていた。六量体生成物の場合、 $\{\text{P}_2\text{W}_{12}\}$ ユニットの欠損サイトには全てマンガンイオンが導入されており、両端に導入されたマンガンイオンが $\{\text{P}_2\text{W}_{12}\}$ ユニット間を架橋していた。したがって、有機配位子によって欠損型 POM が有する欠損サイトの反応性を制御できることが示された。

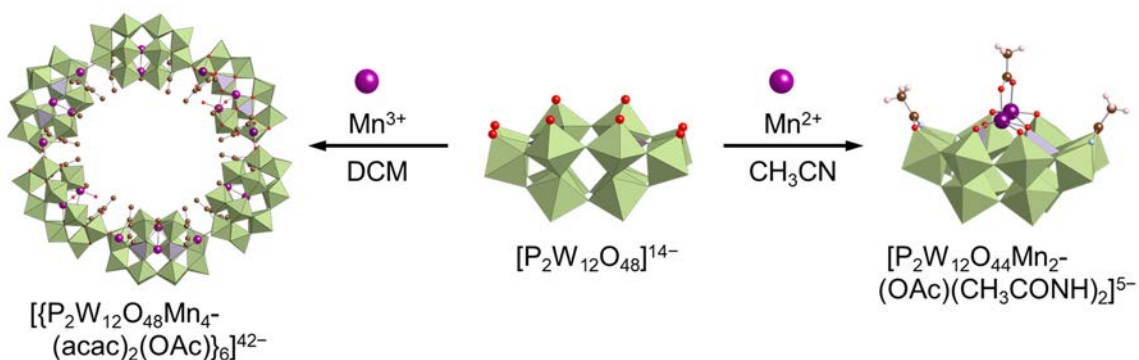


Figure 2.4. Schematic of the reaction between $[\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{14-}$ and manganese ions in different organic solvents, where Ac = acetate, acac = acetylacetonate.

欠損サイトの反応性の制御は、より多くの欠損サイトを有する POM にも適用可能であった。[P₂W₁₂O₄₈]¹⁴⁻の四量体である環状 POM [P₈W₄₈O₁₈₄]⁴⁰⁻の TBA 塩 (**P8W48**) は直径 1 nm 程度の空隙を有し、反応性の高い欠損サイトが多数剥き出しになっている空隙内部にはアルカリ金属イオンなどが存在しない (Figure 2.5a)。したがって、この環状 POM 内部に核数を定めて金属イオンを導入し、単一の生成物を得ることは、欠損型 POM の単量体を用いるよりも困難である。そこで、メタノールを加えた有機溶媒中で **P8W48** と 8 当量の金属塩を反応させることで、{P₈W₄₈}骨格の空隙内部に 8 個の金属イオンが導入された環状 POM [$\{M_2(OH_2)_2\}\{M(OH_2)_2\}_4P_8W_{48}O_{176}(OCH_3)_8$]¹⁶⁻ (**M8**; M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn) の合成に成功した (Figure 2.5b)^[11]。生成物の構造の詳細は 2.3.1 項に記す。メタノールを加えなかった場合は、金属イオンの導入可能なサイト数が導入核数よりも多いため、導入位置が一意に定まらないことが単結晶 X 線構造解析によって示された。よって、メトキシ基が欠損サイトの一部を保護することで、空隙内部における導入金属イオンの位置選択性を制御できたと考えられる。しかし、環状 POM **P8W48** を鋳型に利用した有機溶媒中での金属イオン導入の例は現状限られており^[11,12]、欠損型 POM の単量体を用いた有機溶媒中での金属イオン導入法を拡張すると同時に、大きな空隙を利用して異種も含む多様な金属オキシクラスターを構築するための基盤の確立が求められる。

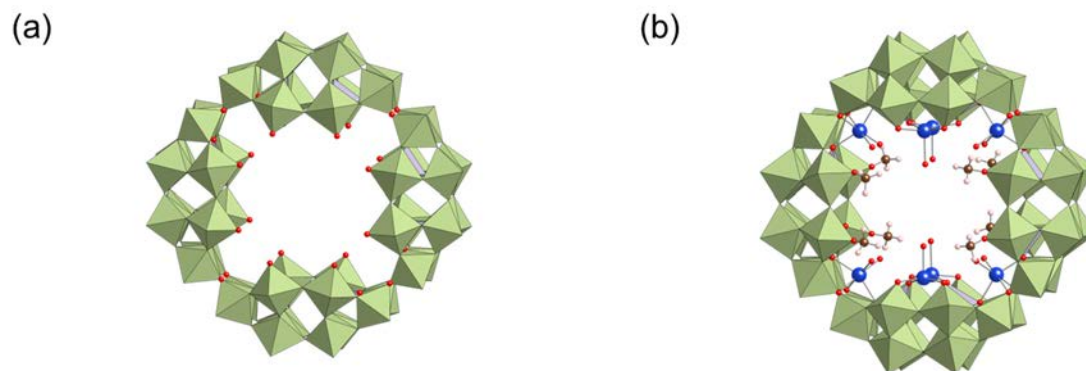


Figure 2.5. Anionic structures of (a) **P8W48** and (b) **M8**.

2.1.2. 本章の目的

欠損型 POM は塩基性の高い配位酸素サイトを多数有するため、無機多座配位子として機能することが知られている。中でも環状 POM $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$ は直径 1 nm 程度の大きな空隙内部に配位酸素サイトを多数有するため、金属イオンの集積および金属オキソクラスターの構築に適した鑄型分子である。これまでに $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$ のアルカリ金属塩を原料に用いて、水溶液中で $\{\text{Cu}_{20}\}^{[13a,b]}$ をはじめとする様々な金属オキソクラスターが合成されてきた^[13]。しかし、水溶液中では、 $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ 骨格内部に残存する多数のアルカリ金属イオンが導入金属イオンと激しくディスオーダーし、金属イオンの導入が抑制される。また、水溶液中において金属-アクア種と配位酸素サイト間の脱水縮合反応は平衡反応であるほか、ときに導入金属イオンは $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ 骨格外側の酸素原子とも結合し、POM の対カチオンとして存在するため、金属イオン導入に量論量以上の金属塩を必要とする。よって、水溶液中での金属イオン導入法では一般に、 $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ 骨格内部の核数と配列を適切に制御することが困難である。

そこで本章では、有機溶媒中で環状 POM $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$ を無機分子鑄型として使用し、有機配位子を保護基として活用することで、環状 POM 内部に銅イオンの核数と配列を制御して導入した (Figure 2.6)。環状 POM は有機溶媒に可溶な $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$ の TBA 塩 ($\text{TBA}_{12}\text{H}_{28}[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]$, **P8W48**)^[11] を使用し、 $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ 骨格の内側のみに銅イオンの核数と配列を制御して銅オキソクラスターを構築することに成功した。銅イオンの当量や保護基として働くメタノールの有無などの反応条件を検討することにより、4 種の銅イオン導入環状 POM **Cu4**, **Cu8**^[12], **Cu12**, **Cu16** を選択的に合成した。特に、 $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ 骨格の空隙内部に存在する配位酸素サイトの一部をメトキシ基で保護することで、銅イオンの導入配列を制御可能であった。また、単離した **Cu4** や **Cu8**, **Cu12** に量論量の銅イオンを追加で反応させることで、より銅イオン核数の多い環状 POM を合成でき、**P8W48** から **Cu16** までの逐次的な銅オキソクラスターの合成も可能であることを明らかにした。このような金属イオンの逐次的な導入法は、反応性の異なる配位酸素サイトを複数有する $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ 骨格の内部で異種金属オキソクラスターを構築できるほか、それに伴う多様な物性の創出が期待される。

In aqueous solvent,

-
- $\text{K}_{28}\text{Li}_5\text{H}_7[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]$
- K^+
- excess Mn^{2+}
- Disordering structures

In organic solvent with/without methanol,

-
- The diagram illustrates the synthesis and functionalization of Cu-MOFs. The central structure is $\text{TBA}_{12}\text{H}_{28}[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]$ (P8W48), a large green cage-like structure. It reacts with 4 Cu^{2+} and MeOH to form Cu4, which then reacts with 8 Cu^{2+} and MeOH to form Cu8. Alternatively, it reacts with 16 Cu^{2+} to form Cu16, which then reacts with 12 Cu^{2+} to form Cu12. A curved arrow indicates a direct reaction of Cu8 with 4 Cu^{2+} to form Cu12. Two insets show the mechanism: the left inset shows methoxy groups protecting vacant O-sites, and the right inset shows detachable methoxy groups by hydration, where H_2O removes MeOH to form a vacant site for Cu^{2+} binding.

69

2.2. 実験

2.2.1. 試薬

酢酸銅(II)一水和物，アセトン，アセトニトリル，1,2-ジクロロエタン，ジクロロメタン，ジエチルエーテル，メタノール，トルエンはそれぞれ関東化学株式会社から購入した．ニトロメタンは東京化成工業株式会社から購入した．水酸化テトラブチルアンモニウム三十水和物 (TBAOH·30H₂O) はメルク株式会社から購入した．臭化カリウムは富士フィルム和光純薬株式会社から購入した．溶媒は全て各々適切なモレキュラーシーブを用いて脱水したものを使用した．TBA₁₂H₂₈[P₈W₄₈O₁₈₄] (**P8W48**) と TBA₁₄H₂[Cu₈(H₂O)₁₂P₈W₄₈O₁₇₆(OCH₃)₈]·24H₂O·CH₃CN (**Cu8**) はそれぞれ既報^[11]に従って合成した．

2.2.2. 装置と分析

単結晶 X 線構造解析

回折像は回転対陰極 Mo K α 線 ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, 50 kV, 24 mA) と HyPix-6000 検出器を有するリガク製 Synergy-R により 93 K で測定した．回折像を基にしたデータ処理には CrysAlis^{PRO}^[14]を用いた．吸収補正ではローレンツ補正と分極補正を行った．構造解析は WinGX^[15]を用いて行った．構造の初期位相は SHELXS-2013/1 (直接法) によって決定し，SHELXL-2018/3^[16]によって精密化を行った．酸素，リン，銅，タングステン原子はすべて異方性温度因子で最適化を行った．ディスオーダーの激しい対カチオン TBA や溶媒分子に由来する電子密度は SQUEEZE プログラム^[17]により除外した．

Bond Valence Sum (BVS) 計算

BVS 計算法は，結合距離から結合次数を推定し，価数を決定する手法であり，Brown らによって提案された^[18]．各原子が有する全ての結合に関して BVS 計算法で算出される結合次数 s を合計することで，その原子の価数が求められる．結合次数 s は次式によって算出される：

$$s = \exp\left(\frac{r_0 - r}{B}\right)$$

ここで， r_0 は結合を形成する原子の組によって決まる，結合距離に関する経験的なパラメー

タである。また、 r は実際に単結晶 X 線構造解析等によって決定した構造から読み取る結合距離であり、 B は定数で $0.37 \text{ \AA}$ が用いられる。

赤外分光法 (IR)

IR スペクトルは日本分光製 FT/IR-4100 により、臭化カリウム錠剤法で測定した。分解能は 2 cm^{-1} ，積算回数は 64 回で測定した。

元素分析

リン，銅，タングステンの元素分析は島津製 ICPS-8100 を用いた誘導結合プラズマ発光分析 (ICP-AES) 法により測定した。水素，炭素，窒素の元素分析は東京大学大学院理学系研究科化学専攻 有機元素分析室に委託し，vario MICRO cube により測定を行った。

熱重量測定 (TG)

TG プロファイルは Al パンを搭載したリガク製 Thermo Plus TG 8120 により測定した。標準サンプルには $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を使用し，室温から 300°C まで $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で，窒素雰囲気中で測定した。

2.2.3. 銅オキソクラスター内包環状ポリオキソメタレートの選択的合成

TBA₁₁H₁₃[Cu₄(H₂O)₄P₈W₄₈O₁₇₆(OCH₃)₈]·28H₂O·3CH₃NO₂ (Cu4) の合成

ニトロメタンと 1,2-ジクロロエタンの混合溶媒 (10.0 mL, 1/1 v/v) に **P8W48** (387 mg, 25.0 μmol) を溶かし，メタノール (1.0 mL) を加えた。反応溶液を 10 分間攪拌した後，酢酸銅(II)一水和物 (17.6 mg, 88.2 μmol) を加え，室温で 24 時間攪拌した。反応溶液を多量のジエチルエーテル中に加えて淡青色沈殿を濾別回収した。得られた粗生成物を合成時と同様のニトロメタン，1,2-ジクロロエタン混合溶媒に溶かし，メタノールを加えた。10 分間の攪拌後にトルエンを加えて再結晶した。1 日後に単結晶 X 線構造解析可能な淡青色結晶を得た (47% yield)。

IR (KBr pellet): 3446, 2960, 2933, 2874, 1635, 1483, 1380, 1140, 1084, 1023, 934, 885, 823, 700, 535, 465 cm^{-1} .

Elemental analysis: calcd (%) for $\text{TBA}_{11}\text{H}_{13}[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_4\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{176}(\text{OCH}_3)_8]\cdot 28\text{H}_2\text{O}\cdot 3\text{CH}_3\text{NO}_2$, C 14.19, H 3.22, N 1.24, P 1.57, Cu 1.61, W 55.74; found, C 14.39, H 3.20, N 1.26, P 1.43, Cu 1.68, W 55.55.

$\text{TBA}_{14}\text{H}_2[\text{Cu}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{16}\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Cu12) の合成

アセトニトリルと 1,2-ジクロロエタンの混合溶媒 (10.0 mL, 1/1 v/v) に **P8W48** (387 mg, 25.0 μmol), $\text{TBAOH}\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ (40.0 mg, 50.0 μmol) を順に溶かし, 10 分間攪拌した. 反応溶液に酢酸銅(II)一水和物 (60.0 mg, 300 μmol) を加え, 室温で 24 時間攪拌した. 反応溶液を多量のジエチルエーテル中に加えて淡青色沈殿を濾別回収した. 得られた粗生成物はジクロロメタン, ジエチルエーテル混合溶媒中で再結晶した. 1 日後に単結晶 X 線構造解析可能な淡青色結晶を得た (46% yield).

IR (KBr pellet): 3457, 2961, 2935, 2874, 1631, 1482, 1382, 1132, 1098, 1050, 1013, 925, 800, 737, 696, 522 cm^{-1} .

Elemental analysis: calcd (%) for $\text{TBA}_{14}\text{H}_2[\text{Cu}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{16}\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, C 16.27, H 3.33, N 1.19, P 1.50, Cu 4.61, W 53.37; found, C 15.97, H 3.25, N 1.32, P 1.47, Cu 4.56, W 53.40.

$\text{TBA}_{16}\text{H}_8[\text{Cu}_{16}(\text{OH})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}\cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (Cu16) の合成

アセトン (10.0 mL) に **P8W48** (387 mg, 25.0 μmol) と $\text{TBAOH}\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ (160 mg, 200 μmol) を加えて 10 分間攪拌した. 反応溶液に酢酸銅(II)一水和物 (80.0 mg, 400 μmol) を加え, 50°C で 48 時間攪拌した. 反応溶液にジエチルエーテルを加え, 1 日後に単結晶 X 線構造解析可能な緑色結晶を得た (58% yield).

IR (KBr pellet): 3452, 2961, 2933, 2874, 1635, 1466, 1379, 1151, 1099, 1051, 1016, 928, 840, 801, 737, 697, 510, 457 cm^{-1} .

Elemental analysis: calcd (%) for $\text{TBA}_{16}\text{H}_8[\text{Cu}_{16}(\text{OH})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}\cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, C 17.74, H 3.67, N 1.28, P 1.41, Cu 5.80, W 50.31; found, C 17.43, H 3.53, N 1.39, P 1.42, Cu 5.71, W 50.29.

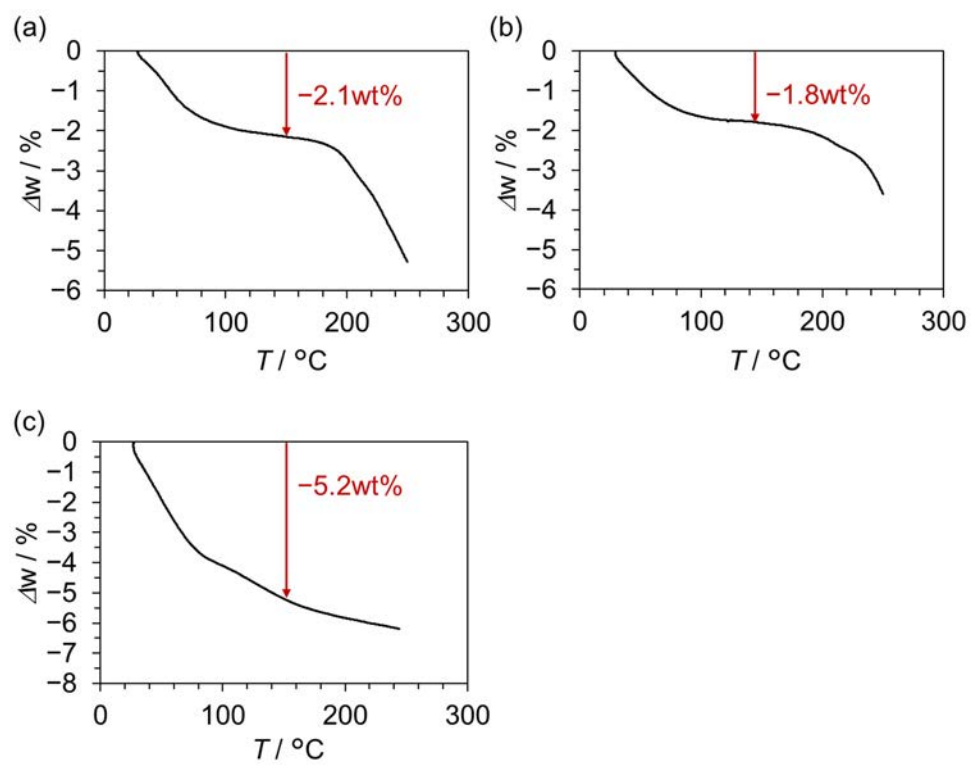


Figure 2.7. Thermogravimetric differential thermal analysis data for (a) **Cu4**, (b) **Cu12**, and (c) **Cu16**.

2.2.4. 銅オキソクラスター内包環状ポリオキソメタレートの逐次的合成

Cu4 から Cu8 の合成

アセトニトリルと 1,2-ジクロロエタンの混合溶媒 (1.0 mL, 1/1 v/v) に **Cu4** (39.6 mg, 2.5 μ mol) とメタノール (0.1 mL) を加えて 10 分間攪拌した. そこへ TBAOH $\cdot$ 30H₂O (4.0 mg, 5.0 μ mol) を加えてさらに 10 分間攪拌した. さらに酢酸銅(II)一水和物 (2.0 mg, 10.0 μ mol) を加え, 室温で 24 時間攪拌した. 反応溶液を多量のジエチルエーテル中に加えて淡青色沈殿を濾別回収した. 得られた粗生成物をアセトニトリル, 1,2-ジクロロエタン混合溶媒に溶かし, メタノールを加えた. 10 分間の攪拌後にジエチルエーテルを加えて再結晶した. 1 日後に単結晶 X 線構造解析可能な淡青色結晶を得た (48% yield).

Elemental analysis: calcd (%) for TBA₁₄H₂[Cu₈(H₂O)₁₂P₈W₄₈O₁₇₆(OCH₃)₈] $\cdot$ 8H₂O $\cdot$ CH₃CN, P 1.51, Cu 3.09, W 53.67; found, P 1.49, Cu 3.06, W 54.05.

Cu8 から Cu12 の合成

アセトニトリルと 1,2-ジクロロエタンの混合溶媒 (1.0 mL, 1/1 v/v) に **Cu8** (41.8 mg, 2.5 μ mol) と酢酸銅(II)一水和物 (2.0 mg, 10.0 μ mol) を加え, 室温で 24 時間攪拌した. 反応溶液を多量のジエチルエーテル中に加えて淡青色沈殿を濾別回収した. 得られた粗生成物はジクロロメタン, ジエチルエーテル混合溶媒中で再結晶した. 1 日後に単結晶 X 線構造解析可能な淡青色結晶を得た (46% yield).

Elemental analysis: calcd (%) for TBA₁₄H₂[Cu₁₂(H₂O)₁₆P₈W₄₈O₁₈₄] $\cdot$ 4H₂O, P 1.50, Cu 4.61, W 53.37; found, P 1.48, Cu 4.52, W 53.10.

Cu12 から Cu16 の合成

アセトン (1.0 mL) に **Cu12** (41.3 mg, 2.5 μ mol) と TBAOH $\cdot$ 30H₂O (12.0 mg, 15.0 μ mol) を加えて 10 分間攪拌した. 反応溶液に酢酸銅(II)一水和物 (2.0 mg, 10.0 μ mol) を加え, 50°C で 48 時間攪拌した. 反応溶液にジエチルエーテルを加え, 1 日後に単結晶 X 線構造解析可能な緑色結晶を得た (65% yield).

Elemental analysis: calcd (%) for TBA₁₅H₉[Cu₁₆(OH)₁₆(H₂O)₄P₈W₄₈O₁₈₄] $\cdot$ 4H₂O $\cdot$ C₃H₆O, P 1.44, Cu 5.93, W 51.44; found, P 1.42, Cu 6.02, W 51.45.

2.3. 結果と考察

2.3.1. Cu4 と Cu8 の合成

既に報告されている通り、メタノールを添加したアセトニトリル、1,2-ジクロロエタン混合溶媒中で **P8W48** と 8 当量の酢酸銅(II)を反応させることで、 $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ 骨格内部に銅イオンが 8 個導入された環状 POM **Cu8** ($\text{TBA}_{14}\text{H}_2[\text{Cu}_8(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{176}(\text{OCH}_3)_8] \cdot 24\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$) を合成することが可能である (Figure 2.5b)^[11]. 合成時に TBAOH を加えることで、POM が有する一部のプロトンが TBA イオンと交換され、POM の有機溶媒への溶解度が向上する. また、TBA イオンの数を制御することで、良質な結晶を得られるようになる. $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ 骨格を構成する 4 つの $\{\text{P}_2\text{W}_{12}\}$ ユニットには、**P8W48** を構成する原型の α 型ユニット $\{\alpha\text{-P}_2\text{W}_{12}\}$ と、 $\{\alpha\text{-P}_2\text{W}_{12}\}$ 中央の $\{\text{PO}_4\}$ ユニットが 60 度回転した γ 型ユニット $\{\gamma\text{-P}_2\text{W}_{12}\}$ の 2 種類の構造異性体が存在する (Figures 2.8a and b). **Cu8** では、4 個の銅イオンが $\{\text{P}_2\text{W}_{12}\}$ ユニットの間 (ヒンジサイト) に 1 個ずつ導入され、残る 4 個の銅イオンは平面四角錐型の配位形態を有する銅 2 核構造として向かい合う 1 組の $\{\text{P}_2\text{W}_{12}\}$ ユニットの中央 (ミドルサイト) に形成された. **P8W48** を構成する $\{\text{P}_2\text{W}_{12}\}$ ユニットは全て α 型であるが、ミドルサイトに銅 2 核構造が形成された $\{\text{P}_2\text{W}_{12}\}$ ユニットは γ 型に構造変化していた. 銅イオンが導入されていない配位酸素サイトはメトキシ基によって保護されていた. 合成溶液にメタノールを使用しないと、全ての $\{\text{P}_2\text{W}_{12}\}$ ユニットのミドルサイトで銅イオンがディスオーダーして存在する様子が単結晶 X 線構造解析で確認された. この結果は、メトキシ基が保護基として働くことで、導入金属イオンを $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ 骨格の空隙内部でディスオーダーすることなく精密に導入できることを示している. よって、メタノールを合成溶媒に使用する本手法は、より銅イオン核数の少ない環状 POM を合成する際にも役立つと考えられた.

そこで、メタノールを添加したニトロメタン、1,2-ジクロロエタン混合溶媒中で **P8W48** と約 4 当量の酢酸銅(II)を反応させることにより、 $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ 骨格内部に銅イオンが 4 個導入された環状 POM **Cu4** を合成した. ニトロメタン、1,2-ジクロロエタン、トルエン混合溶媒中で再結晶することで、単結晶 X 線構造解析可能な良質な結晶を得た. **Cu4** と同一のアニオン構造は、アセトニトリル、1,2-ジクロロエタン混合溶媒など、他の有機溶媒を用いても合成できるが、結晶の質や均一性にわずかな違いが観察された. 単結晶 X 線構造解析によると、**Cu4** が有する $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ 骨格は **Cu8** と同一であった (Figures 2.8c,d, 2.9, and Table 2.1). 1 組の向かい合う $\{\text{P}_2\text{W}_{12}\}$ ユニットはミドルサイトへの銅イオン導入に伴って α 型から γ 型へ構造変化していた. **Cu4** のアニオン構造は、銅-オキソ種が互いに直交する 2 つの方向にディスオーダーしていた (Figure 2.10). 各ヒンジサイトには、それぞれ 2 個の酸素原子が存在して

おり、 $\{P_8W_{48}\}$ 骨格上の酸素原子との距離 (2.73, 2.82 Å) が水素結合距離として適していた (Figure 2.8e). よって、これらの酸素原子は水素結合によって安定化された水分子であると分かった. 各原子の BVS 値はそれぞれ P (4.75, 4.83), W (5.94–6.39), Cu (1.91) となり、それぞれの価数は+5, +6, +2 であった (Table 2.2). 4 個全ての銅イオンは頂点方向にアクア配位子が配位した四角錐型の配位形態を有し、 $\{\gamma-P_2W_{12}\}$ ユニットのミドルサイトに銅 2 核構造を形成していた. 残る $\{\alpha-P_2W_{12}\}$ のミドルサイト上の配位酸素サイトは、**Cu8** と同様にメトキシ基によって保護されていた. 以上より、 $\{\alpha-P_2W_{12}\}$ ユニットのミドルサイトに存在するメトキシ基とヒンジサイトに存在する水分子が空きサイトへの余剰の銅イオンの導入を抑制していると考えられる. しかし、ヒンジサイトに生じる水素結合は余剰の銅イオン導入を完全に抑制できるほど強くない. そのため、**P8W48** に対して丁度 4 当量の酢酸銅(II)と反応させると量論量よりわずかに多い核数だけ導入されてしまうことが、結晶の元素分析によって明らかになっている. 反応溶液から回収した粗生成物の IR スペクトルは再結晶後の生成物のものに非常に類似しており、**Cu4** のアニオン構造は反応過程で形成されたことを支持した (Figure 2.11). 元素分析と TG 測定の結果から、**Cu4** の分子式を次のように定めた：
 $TBA_{11}H_{13}[Cu_4(H_2O)_4P_8W_{48}O_{176}(OCH_3)_8] \cdot 28H_2O \cdot 3CH_3NO_2$.

以上より、有機溶媒中で **P8W48** と量論量の銅イオンを反応させ、メトキシ基も活用することで、 $\{P_8W_{48}\}$ 骨格の空隙内部に導入される銅イオンの核数とその配列、ならびに $\{P_2W_{12}\}$ ユニットの構造を制御可能であることが明らかになった. これまでに、 $\{P_2W_{12}\}$ ユニットのミドルサイトに金属イオンを導入したことでユニットが α 型から γ 型に変化した例は数例報告されているが^[11,12a,13j,p]、水溶液中では過剰量の金属塩と反応させているほか、導入金属イオンが配位酸素サイト上で激しくディスオーダーしていた. 本研究では有機溶媒中でメトキシ基を保護基に用いることで一部の酸素サイトを一時的に不活化し、銅イオンを均一に導入することに成功した. すなわち、保護基を活用した本手法では、多数の等価な配位サイトの中から銅イオンを導入するサイトの数と位置を正確に制御することが可能であった.

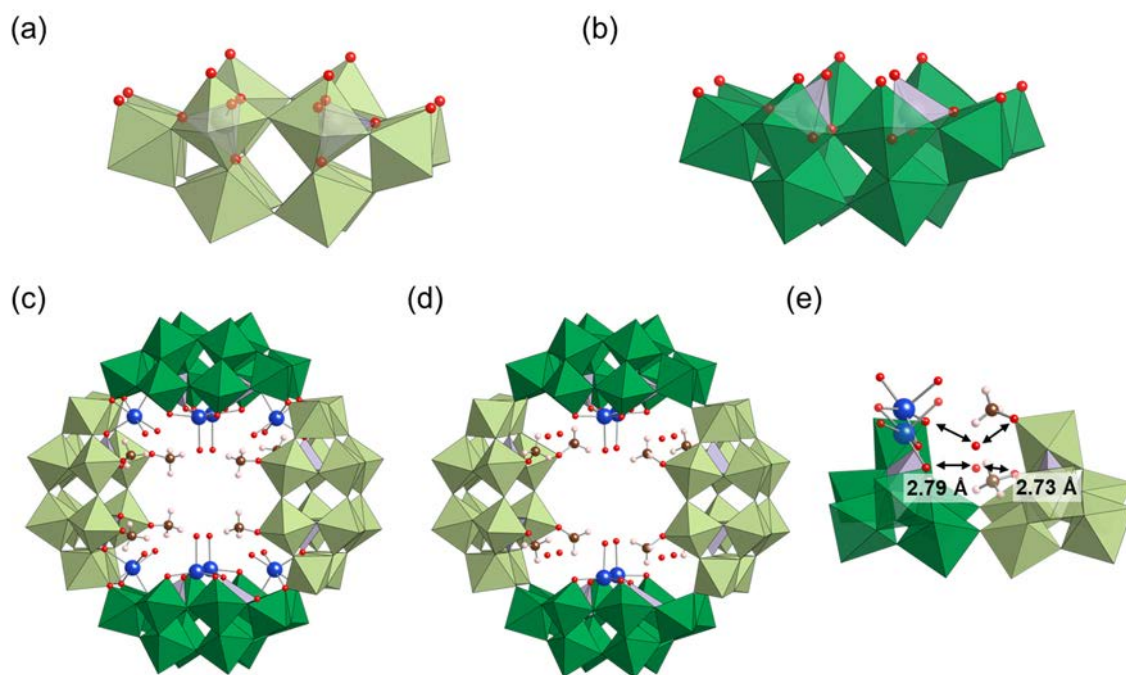


Figure 2.8. Polyhedral and ball-and-stick representation of two isomers of $\{P_2W_{12}\}$ units: (a) $\{\alpha-P_2W_{12}\}$ and (b) $\{\gamma-P_2W_{12}\}$. Molecular structures of (c) **Cu8** and (d) **Cu4**. The hinge site of **Cu4** is extracted in (e). Color code: PO_4 , purple; WO_6 , green, dark green; Cu, blue; O, red; C, brown; H, pink.

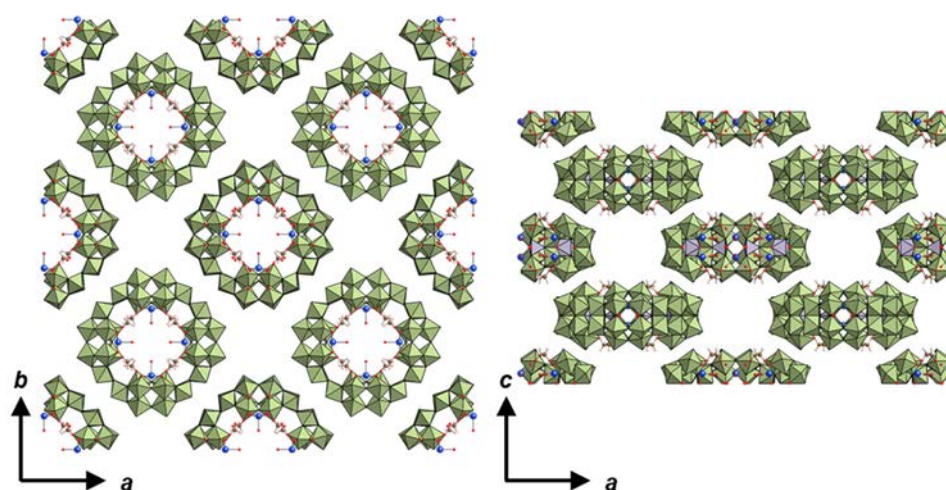


Figure 2.9. Crystal packings of **Cu4**. Two disordering orientations of anionic structures were represented with overlapping.

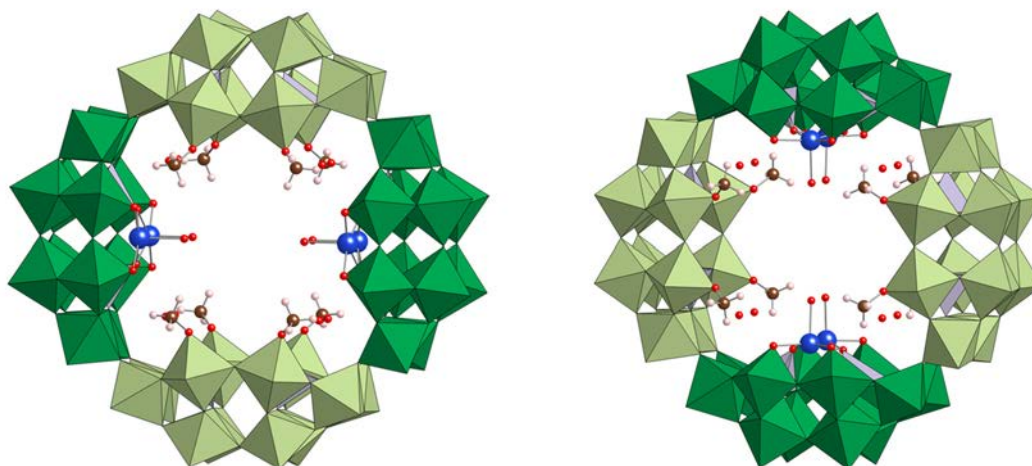


Figure 2.10. Two disordering orientations of the anionic part of **Cu4**, in which Cu–O species was orthogonal to each other.

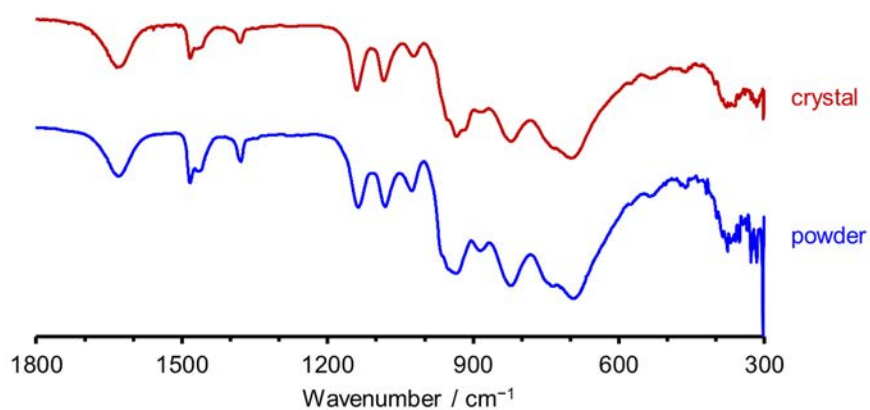
Table 2.1. X-ray crystallographic data for **Cu4** and **Cu8**^[12].

	Cu4	Cu8
Crystal system	Tetragonal	Monoclinic
Space group (No.)	<i>I4/mmm</i> (139)	<i>P2₁/n</i> (14)
<i>a</i> (Å)	32.4978(4)	28.0697(2)
<i>b</i> (Å)	32.4978(4)	27.6632(3)
<i>c</i> (Å)	20.4642(6)	31.7365(4)
α (deg)	90	90
β (deg)	90	106.9809(4)
γ (deg)	90	90
Volume (Å ³)	21612.4(8)	23568.9(5)
<i>Z</i>	2	2
Temp (K)	93(2)	123(2)
GOF	1.021	1.034
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^a	0.0369	0.0772
wR_2 ^a	0.0956	0.2411

$$^a R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|, wR_2 = \{\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)] / \Sigma [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}.$$

Table 2.2. BVS of phosphorus, copper, tungsten, and oxygen atoms for **Cu4**.

P1A	4.83	P1B	4.75				
Cu1	1.91						
W1A	6.20	W2A	6.38	W3A	6.20		
W1B	6.14	W2B	5.94	W3B	6.39		
O1A	1.39	O2A	1.62	O3A	1.91	O4A	2.05
O5A	1.94	O6A	2.06	O7A	2.07	O8A	2.28
O9A	2.20	O10A	1.94	O11A	1.76	O12A	1.72
O13A	1.86	O14	1.74	O15A	1.62	O16A	0.28
O1B	1.57	O2B	1.37	O3B	1.81	O4B	2.10
O5B	2.09	O6B	1.85	O7B	2.08	O8B	1.96
O9B	2.14	O10B	2.28	O11B	1.76	O12B	1.72
O13B	1.79	O15B	1.79				

**Figure 2.11.** IR spectra of **Cu4**; single crystals (red line) and crude powder before recrystallization (blue line).

2.3.2. Cu12 と Cu16 の合成

{P₈W₄₈}骨格の空隙内部により多くの銅イオンを導入するため、今度はメタノールを使用せずにより多くの酢酸銅(II)を **P8W48** と反応させた。TBAOH を添加したアセトニトリル、1,2-ジクロロエタン混合溶媒中で **P8W48** と 12 当量の酢酸銅(II)を反応させたところ、空隙内部に 12 核の銅オキソクラスターを内包する環状 POM **Cu12** を得た。**Cu12** の粗生成物をジクロロメタン、ジエチルエーテル混合溶媒中で再結晶することで、単結晶 X 線構造解析可能な良質な結晶が得られた (Figures 2.12, 2.13 and Table 2.3). 単結晶 X 線構造解析より、4 つ全ての{P₂W₁₂}ユニットのミドルサイトに四角錐型の配位形態を有する銅 2 核構造が形成されて、{P₂W₁₂}ユニットは α 型から γ 型へ構造変化していた。また、ヒンジサイトには歪んだ八面体型の配位形態を有する銅イオンが 1 個ずつ導入されていた。各酸素原子の BVS 値は O15 (0.42) と O17 (0.26) を除いて 1.65–2.20 であったことから、銅原子のみに配位している O15 と O17 がアクア配位子であり、その他はオキソ種であることが明らかになった (Table 2.4). {P₈W₄₈}骨格の空隙内部に金属オキソクラスターを構築した POM のほとんどは金属イオン導入後も{P₂W₁₂}ユニットが全て α 型であり、全て γ 型に構造変化した例は以下の 2 報に限られる: 1 報目は、Kögerler らによって報告され、合計 4 個分の銅イオンが各ミドルサイトと空隙中央部のそれぞれ 16 ヶ所、8 ヶ所にディスオーダーして存在する^[13p]。2 報目は、当研究室から報告されたマンガン 18 核導入 POM である^[12a]。これら 2 つの POM と異なり、**Cu12** では全てのミドルサイトを銅 2 核構造が完全に占めているため、アニオン構造は 4 回対称性を有していた。反応溶液から回収した粗生成物の IR スペクトルは再結晶後の生成物のものと非常に類似していたため、**Cu12** のアニオン構造は反応過程で形成されたことが支持された (Figure 2.14). 元素分析と TG 測定の結果から、**Cu12** の分子式は次のように定めた: TBA₁₄H₂[Cu₁₂(H₂O)₁₆P₈W₄₈O₁₈₄] $\cdot$ 4H₂O.

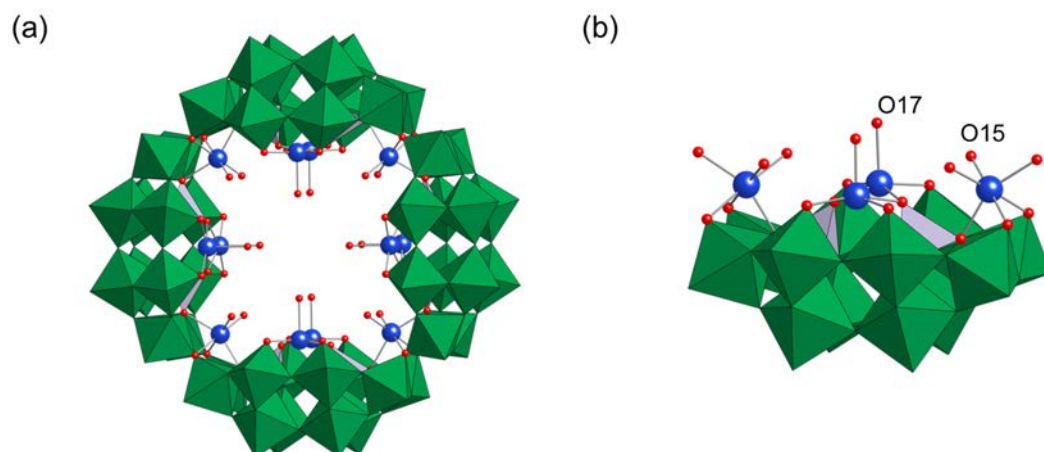


Figure 2.12. Molecular structures of (a) **Cu12** and (b) $\{\gamma\text{-P}_2\text{W}_{12}\}$ unit in **Cu12**.

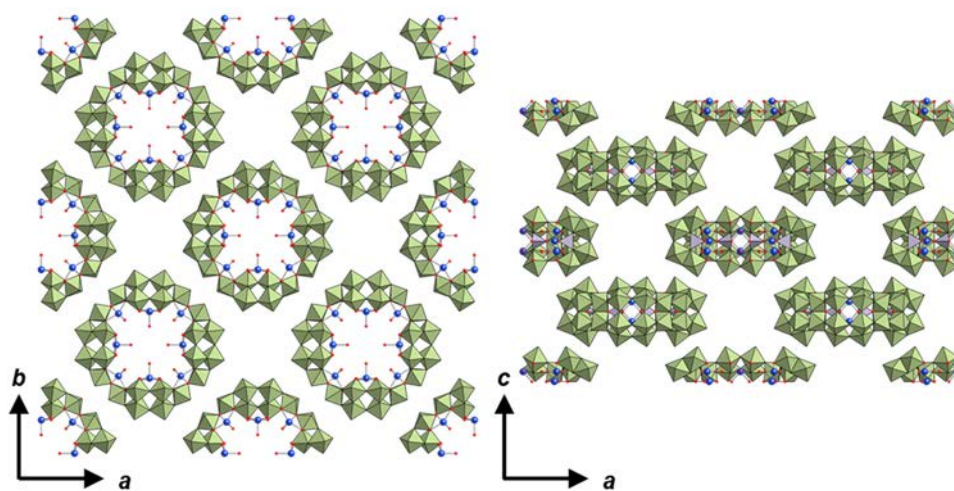


Figure 2.13. Crystal packings of **Cu12**.

Table 2.3. X-ray crystallographic data for **Cu12**.

	Cu12
Crystal system	Tetragonal
Space group (No.)	<i>I4/mmm</i> (139)
<i>a</i> (Å)	32.2332(3)
<i>b</i> (Å)	32.2332(3)
<i>c</i> (Å)	20.7541(4)
α (deg)	90
β (deg)	90
γ (deg)	90
Volume (Å ³)	21563.1(6)
<i>Z</i>	2
Temp (K)	93(2)
GOF	1.108
$R_1 [I > 2\sigma(I)]^a$	0.0577
wR_2^a	0.2018

$$^aR_1 = \Sigma||F_o|-|F_c||/\Sigma|F_o|, wR_2 = \{\Sigma[w(F_o^2-F_c^2)]/\Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}.$$

Table 2.4. BVS of phosphorus, copper, tungsten, and oxygen atoms for **Cu12**.

P1	4.71						
Cu1	1.91	Cu2	1.89				
W1	6.06	W2	6.33	W3	6.42		
O1	1.91	O2	1.99	O3	1.80	O4	2.08
O5	1.91	O6	1.95	O7	2.03	O8	2.20
O9	2.15	O10	2.15	O11	1.83	O12	1.85
O13	1.88	O14	2.09	O15	0.42	O16	1.65
O17	0.26						

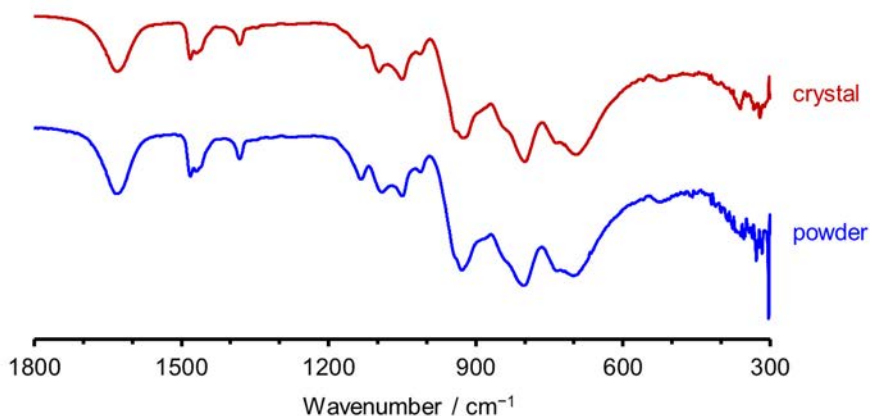


Figure 2.14. IR spectra of **Cu12**; single crystals (red line) and crude powder before recrystallization (blue line).

続いて、TBAOH を添加したアセトン中で **P8W48** と 16 当量の酢酸銅(II)を反応させることで、空隙内部に 16 核の銅オキソクラスターを内包する環状 POM **Cu16** を得た。反応後の溶液にジエチルエーテルを加えることで、単結晶 X 線構造解析可能な良質な結晶が得られた (Figure 2.15 and Table 2.5). **Cu16** の結晶は **Cu4** や **Cu12** と同一の正方晶系の結晶対称性を有していたが、パッキングは異なっていた (Figures 2.16). また、**Cu16** のアニオン構造は **Cu12** と同様に全ての $\{P_2W_{12}\}$ ユニットの α 型から γ 型へ構造変化していたが、銅イオンの配位形態は異なっていた。向かい合う 1 組の $\{P_2W_{12}\}$ ユニットのミドルサイトには四角錐型の配位形態を有する銅 2 核構造が形成された一方、残るユニットのミドルサイトには四角錐型の配位形態を有する銅イオン 4 核がヒンジサイトの銅イオンとも酸素原子で架橋されて銅 6 核構造を形成していた。BVS 計算により、架橋する酸素原子は全てヒドロキソ配位子 (0.66–1.37) であった (Table 2.6). これに伴い、ミドルサイトに銅 2 核構造が形成された $\{\gamma-P_2W_{12}\}$ ユニットの構造では、わずかに異なる歪み方をしていた。Wang らは水溶液中 $[Mo_2O_4(H_2O)_6]^{2+}$ 共存下で $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$ のカリウムリチウム塩と塩化銅(II)を反応させ、 $\{P_2W_{12}\}$ ユニットのミドルサイト上の銅 4 核構造とヒンジサイトに残存する 2 個のリチウムイオンが酸素原子によって架橋された金属 6 核構造を

報告した^[13]. この $\{\text{Li}_2\text{Cu}_4\}$ 構造は $\{\alpha\text{-P}_2\text{W}_{12}\}$ ユニット上に形成され、リチウムイオンが結合する 6 個の酸素原子との距離は 1.92–2.29 Å でばらつきが存在した. 一方, **Cu16** のヒンジサイトに存在する銅原子が結合する酸素原子との距離については, アキシアル方向 (2.26 Å) の方がエカトリアル方向 (1.99–2.07 Å) よりも 0.2 Å 程度長く, John-Teller 効果が確認された. また, $\{\alpha\text{-P}_2\text{W}_{12}\}$ ユニット上に構築された $\{\text{Li}_2\text{Cu}_4\}$ 構造の銅原子はそれぞれ別の $\{\text{PO}_4\}$ の酸素原子と結合し, 八面体 6 配位形態であった. 一方, **Cu16** では $\{\gamma\text{-P}_2\text{W}_{12}\}$ ユニットの $\{\text{PO}_4\}$ ユニットが配位可能な酸素サイトを 1 つしか持たないため, ミドルサイトの銅原子は同じ酸素サイトと共通して結合を形成し, 歪んだ四角錐型の 5 配位形態を有していた. すなわち, **Cu16** のミドルサイトには銅原子との直接的な相互作用を生む余地が残されているともいえる. **Cu16** と同一の銅イオン配列を有する銅 16 核オキソクラスターはアセトニトリル中で **P8W48** と 16 当量の酢酸銅(II)を反応させることによっても合成できるが, 単結晶 X 線構造解析より銅 6 核構造を形成する 4 個のミドルサイト上の銅イオンはアクア配位子が追加で配位した 6 配位形態を有していた. **Cu16** の IR スペクトルは, 特に P–O 結合の伸縮振動に由来する 1200–1000 cm^{-1} の領域で **Cu12** と非常に似ていた (Figure 2.18). 元素分析と TG 測定の結果から, **Cu16** の分子式は次のように定めた:

$$\text{TBA}_{16}\text{H}_8[\text{Cu}_{16}(\text{OH})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}\cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}.$$

以上より, **Cu12** において $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ 骨格内部の配位酸素サイトでは全て銅イオンが結合していたにもかかわらず, 向かい合う 1 組の $\{\gamma\text{-P}_2\text{W}_{12}\}$ ユニット上での銅イオン配列を変化させることで追加の銅イオンも取り込み, **Cu16** を構築することが可能であった. すなわち, 銅イオンの量論制御により, 同一の配位環境である $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ 骨格の空隙内部で形成される銅オキソクラスターの配列が制御可能であった. このような構造の作り分けは, 有機溶媒中で合成することで達成し得る. **Cu16** における銅イオンの配列は $\{\text{Mn}_{18}\}$ オキソクラスターに類似しており, **Cu16** にも追加で 2 当量の銅イオンを反応させることができるのではないかと期待できる. しかし, 実際には 18, 20 当量の酢酸銅(II)を **P8W48** と反応させても単結晶 X 線構造解析からは $\{\text{Mn}_{18}\}$ と同様のアニオン構造が確認できていない. 16 核以上の銅オキソクラスターを合成するためにはさらなる合成検討が必要である.

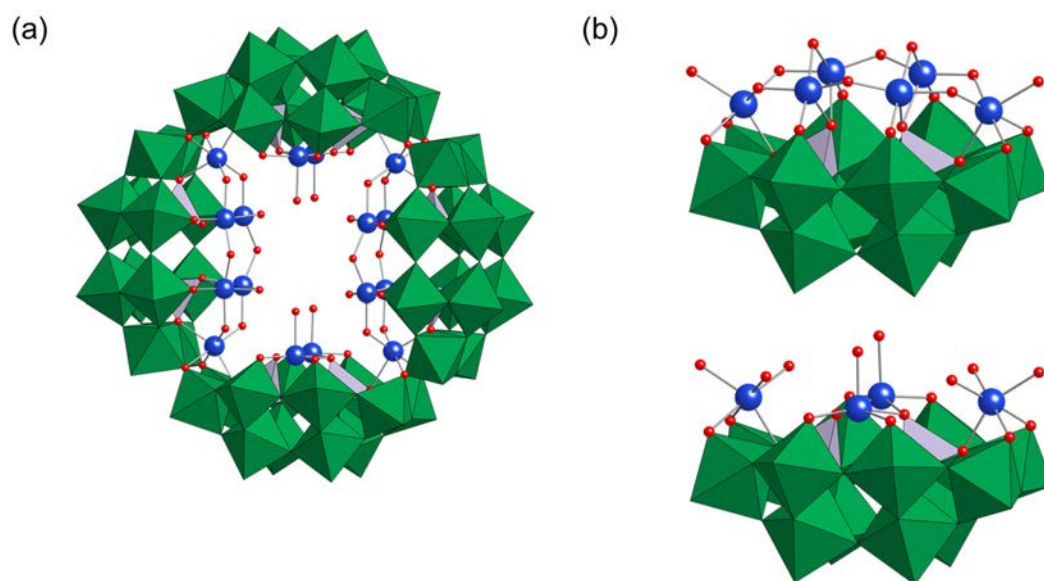


Figure 2.15. Molecular structures of (a) **Cu16** and (b) two $\{\gamma\text{-P}_2\text{W}_{12}\}$ units in **Cu16**.

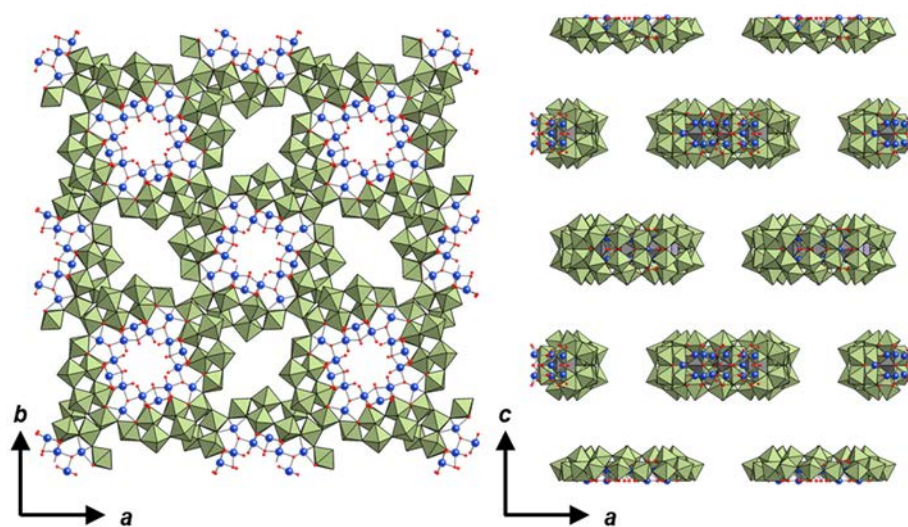


Figure 2.16. Crystal packings of **Cu16**. Two disordering orientations of anionic structures were represented with overlapping.

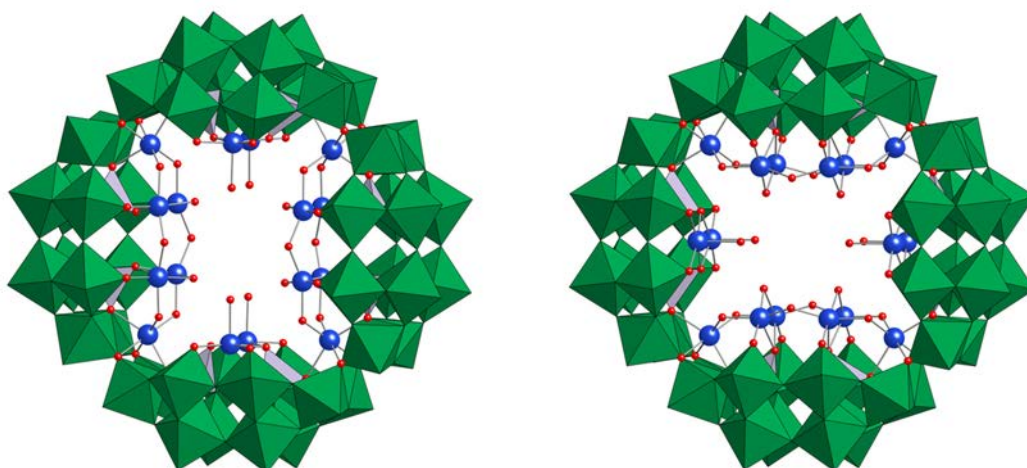


Figure 2.17. Two disordering orientations of the anionic part of **Cu16**, in which Cu–O species was orthogonal to each other.

Table 2.5. X-ray crystallographic data for **Cu16**.

	Cu16
Crystal system	Tetragonal
Space group (No.)	<i>P4/mnc</i> (128)
<i>a</i> (Å)	28.1885(4)
<i>b</i> (Å)	28.1885(4)
<i>c</i> (Å)	33.8705(8)
α (deg)	90
β (deg)	90
γ (deg)	90
Volume (Å ³)	26913.2(10)
<i>Z</i>	2
Temp (K)	93(2)
GOF	1.037
R_1 [$I > 2\sigma(I)$] ^a	0.0415
wR_2 ^a	0.1135

$$^a R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|, wR_2 = \{\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)] / \Sigma [w(F_o^2)]\}^{1/2}.$$

Table 2.6. BVS of phosphorus, copper, tungsten, and oxygen atoms for **Cu16**.

P1A	4.52	P2A	4.56	P1B	5.08	P2B	5.17
Cu1	1.99	Cu2	2.03	Cu3	2.20	Cu4	2.12
W1A	6.22	W2A	6.21	W1B	6.23	W2B	6.22
W3	6.34	W4	6.17	W5	6.26	W6	6.05
O1	1.87	O2	1.85	O3	1.92	O4	1.99
O5	2.04	O6	2.16	O7	2.04	O8	1.95
O9	2.13	O10	2.01	O11	1.93	O12	2.02
O13	2.03	O14	2.14	O15	2.13	O16	2.01
O17	1.77	O18	1.80	O19	1.99	O20	1.78
O21	1.72	O22	1.73	O23	2.02		
O24A	1.79	O25A	1.70	O26A	1.77	O27A	1.76
O28	1.37	O29A	0.25	O30A	0.66		
O24B	1.86	O25B	1.93	O26B	1.86	O27B	1.98
O29B	1.00	O30B	0.70				

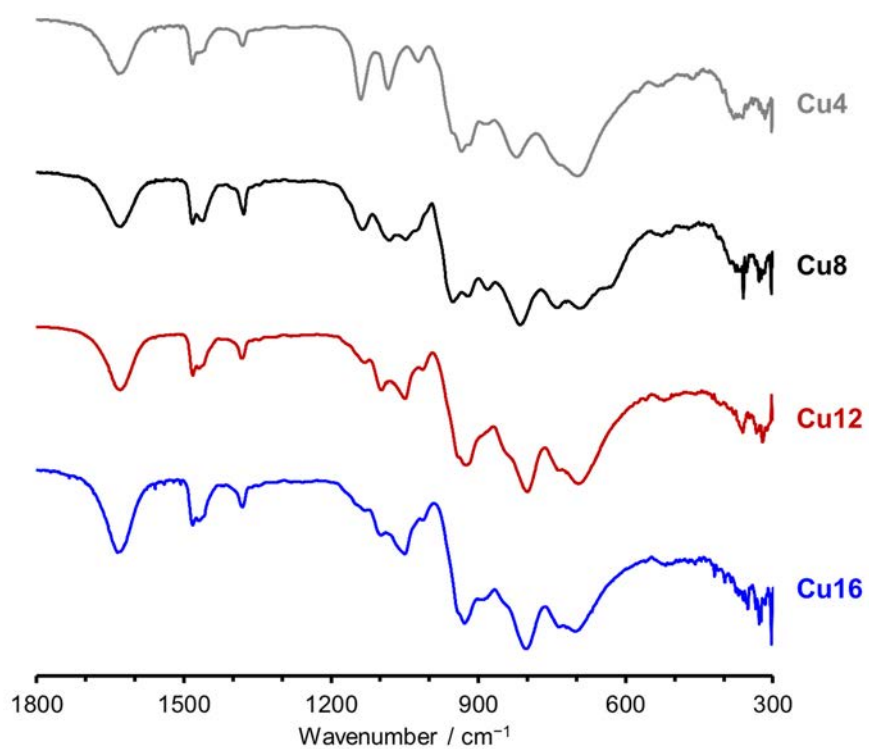


Figure 2.18. IR spectra of **Cu4** (grey line), **Cu8** (black line), **Cu12** (red line), and **Cu16** (blue line).

2.3.3. 銅オキシクラスタの逐次的合成

本合成法によって{P₈W₄₈}骨格の空隙内部へ段階的に銅オキシクラスタを構築できることを確かめるため、P₈W₄₈ から Cu₁₆ までの逐次的な銅イオン導入を検討した。はじめに、結晶の Cu₄ をアセトニトリル、1,2-ジクロロエタン、メタノール混合溶媒に溶かし、4 当量の酢酸銅(II)と 2 当量の TBAOH を反応させた。これにより、P₈W₄₈ から Cu₄ を合成した時から反応させた試薬の総量が、P₈W₄₈ から直接 Cu₈ を合成する場合と一致する。反応溶液の粗生成物を再結晶して得られた結晶は、P₈W₄₈ から直接合成した場合と同一の結晶空間群 P₂₁/n を持つ単位格子を有していた (Table 2.7)。ICP-AES による元素分析と IR スペクトルから、Cu₈ のアニオン構造は P₈W₄₈ から直接合成した場合と Cu₄ から合成した場合で同一であることが支持された (Figure 2.19)。同様に Cu₈ や Cu₁₂ にも、P₈W₄₈ から直接合成した場合から不足している試薬を追加で反応させることで、それぞれ Cu₁₂ と Cu₁₆ を合成することに成功した (Figures 2.20 and 2.21)。特に、Cu₈ から Cu₁₂ を合成した際は、メトキシ基の脱離を促進するために少量の水を反応溶液に添加した。また、{P₈W₄₈}骨格内部への追加の銅イオン導入は、Cu₄ や Cu₈ に 2 段階、3 段階分の酢酸銅(II)をまとめて反応させることによって可能であった。したがって、段階的に量論量の銅イオンを反応させることで核数を制御しながら銅オキシクラスタを逐次的に増築可能であることが明らかになった (Figure 2.22)。

{P₈W₄₈}骨格の空隙内部への銅イオンの導入過程に関して、銅イオンはまず 2 か所のミドルサイトに導入された。メタノールを使用せず、P₈W₄₈ と 4 当量の銅イオンを反応させた場合にも、得られた結晶の単結晶 X 線構造解析からはミドルサイトに銅イオンが観察され、ヒンジサイトのみに銅イオンが導入されたアニオン構造は確認されなかった。銅イオン核数を 8 に増やすと、4 個の追加の銅イオンを各ヒンジサイトに導入する方が、空いているミドルサイトに銅イオンを導入して全ての{P₂W₁₂}ユニットをγ型にするよりも安定と考えられる。P₈W₄₈ に 6 当量の酢酸銅(II)を反応させることで得られる結晶の単結晶 X 線構造解析では、銅イオンが 100%に満たない占有率で各ヒンジサイトに存在することが明らかになっている。水溶液中で P₈W₄₈ に金属塩を反応させると、ヒンジサイトにはカリウムイオンやリチウムイオンなどのアルカリ金属イオンが対カチオンとして存在するため、金属イオンの導入が阻害されることがある。よって、本系の金属イオンの導入順序はこれまで報告された水溶液中合成の場合とは異なる。全てのヒンジサイトが埋まった後に追加の銅イオンは空いているミドルサイトに導入されることで Cu₁₂ や Cu₁₆ を形成する。Cu₈ から Cu₁₂ を合成する際は、反応溶液に少量の水を添加することで加水分解によるメトキシ基の脱保

護を促進し、追加の銅イオン導入サイトを確保する。このことは有機配位子による保護を活用する本系の利点の一つであり、様々な核数の金属オキソクラスターを合成するうえで非常に有益である。

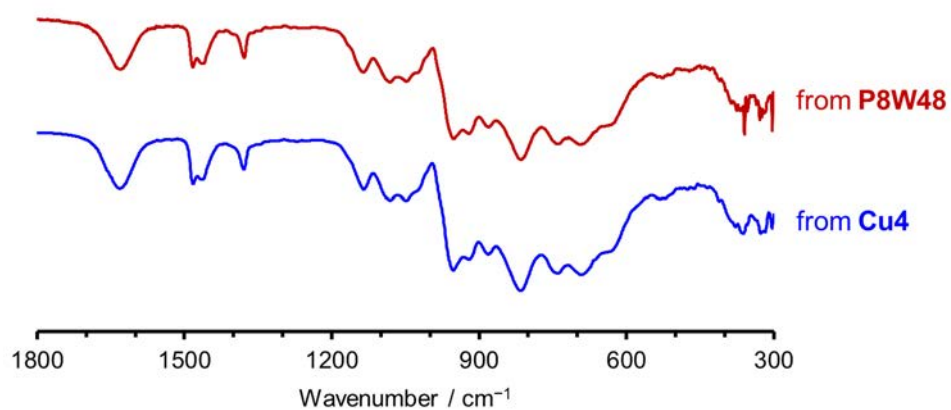


Figure 2.19. IR spectra of **Cu₈** directly synthesized from **P8W48** (red line) and obtained by the reaction of **Cu₄** and copper(II) acetate (blue line).

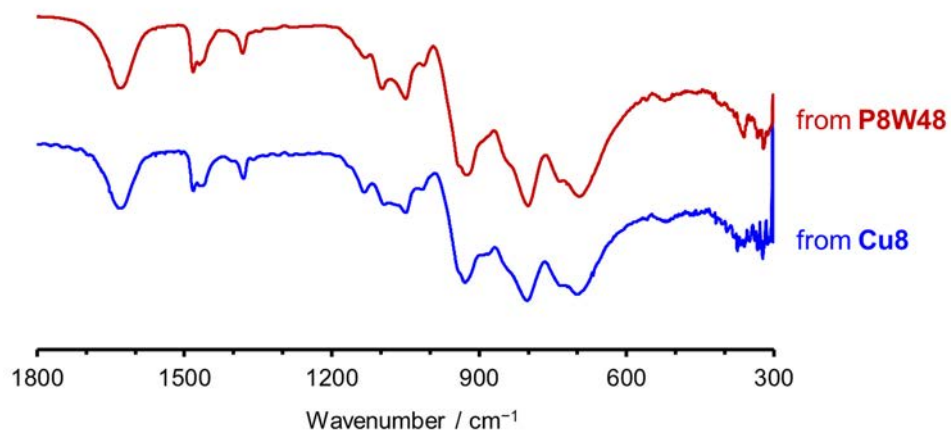


Figure 2.20. IR spectra of **Cu₁₂** directly synthesized from **P8W48** (red line) and obtained by the reaction of **Cu₈** and copper(II) acetate (blue line).

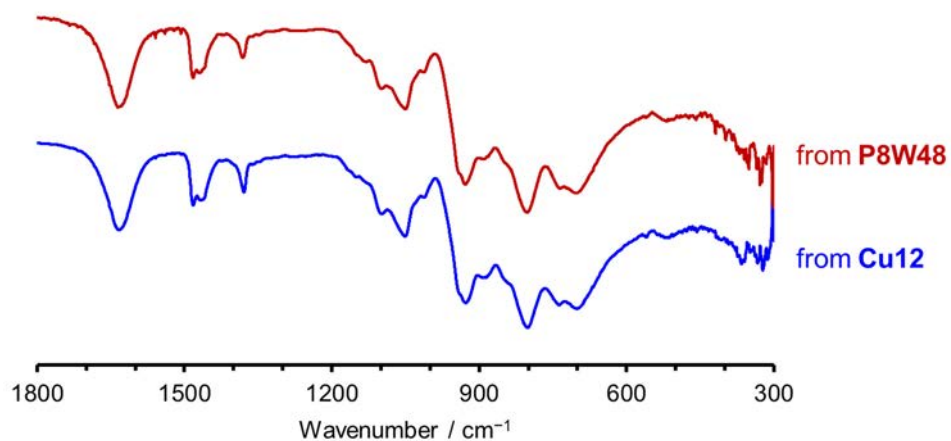


Figure 2.21. IR spectra of **Cu16** directly synthesized from **P8W48** (red line) and obtained by the reaction of **Cu12** and copper(II) acetate (blue line).

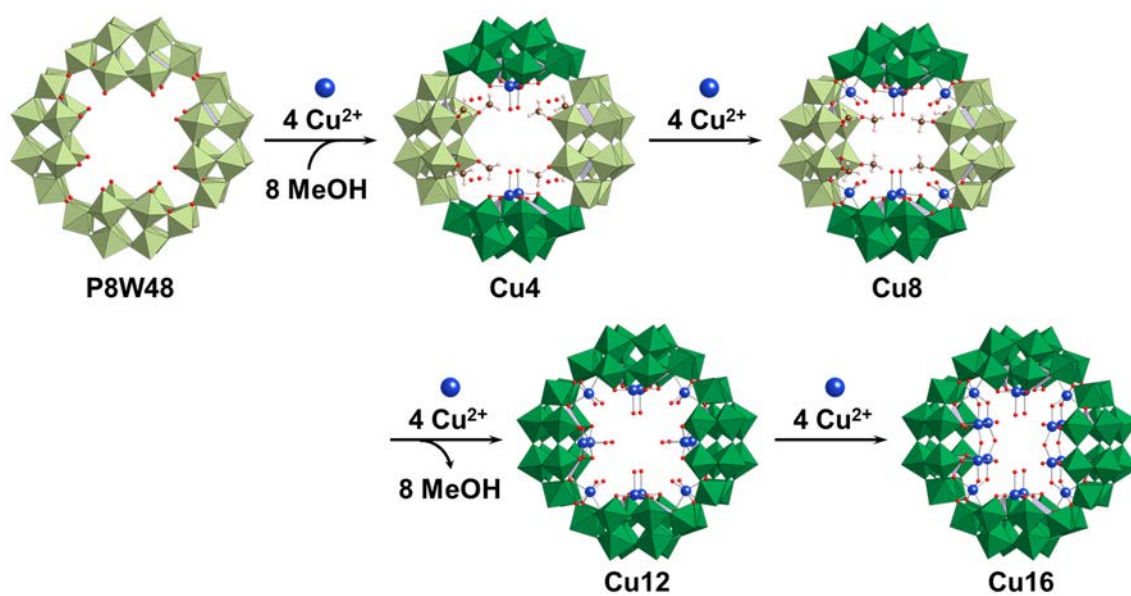


Figure 2.22. Schematics of the sequential synthesis of different Cu^{2+} -containing ring-shaped POMs.

Table 2.7. X-ray crystallographic data for **Cu8**, **Cu12**, and **Cu16** synthesized from **Cu4**, **Cu8**, and **Cu12**, respectively.

	Cu8^a	Cu12^b	Cu16^c
Crystal system	Monoclinic	Tetragonal	Tetragonal
Space group (No.)	<i>P2₁/n</i> (14)	<i>I4/mmm</i> (139)	<i>P4/mnc</i> (128)
<i>a</i> (Å)	28.1132(6)	32.2711(4)	28.1578(5)
<i>b</i> (Å)	27.6746(4)	32.2711(4)	28.1578(5)
<i>c</i> (Å)	31.7642(7)	20.5706(7)	33.7521(11)
α (deg)	90	90	90
β (deg)	106.995(2)	90	90
γ (deg)	90	90	90
Volume (Å ³)	23634.0(8)	21422.7(9)	26760.7(13)
<i>Z</i>	2	2	2
Temp (K)	93(2)	93(2)	93(2)
GOF	0.996	1.144	1.016
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 <i>s</i> (<i>I</i>)] ^d	0.0711	0.0567	0.0513
<i>wR</i> ₂ ^d	0.2003	0.2146	0.1383

^a Synthesized from **Cu4**, ^b synthesized from **Cu8**, ^c synthesized from **Cu12**, ^d $R_1 = \Sigma||F_o| - |F_c|| / \Sigma|F_o|$, $wR_2 = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)] / \Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$.

2.4. 本章の総括

本章では、有機配位子による保護を活用しながら、有機溶媒中で環状 POM [$\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}$] $^{40-}$ と量論量の酢酸銅(II)を反応させることで、 $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ 骨格の空隙内部に核数と配列が異なる銅オキソクラスターを選択的かつ逐次的に合成することに成功した。 $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ 骨格を構成する $\{\text{P}_2\text{W}_{12}\}$ ユニットはミドルサイトに銅イオンが導入されることで当初の α 型とは異なる構造異性体 γ 型に変化した。銅 4 核, 8 核構造を有する POM **Cu4**, **Cu8** の合成においては、メトキシ基が保護基として働き、有機配位子が過剰量の等価な配位サイトの中から金属イオンの導入可能なサイトを制御できることを明らかにした。また、等価な配位環境を有する $\{\gamma\text{-P}_2\text{W}_{12}\}$ ユニット上での銅イオン配列を制御することで、銅 12 核, 16 核構造を有する POM **Cu12**, **Cu16** を選択的に合成することも可能であった。また、これらの銅オキソクラスター内包環状 POM は、**P8W48** から 4 当量の酢酸銅(II)を逐次的に反応させることで核数と配列を制御しながら段階的に合成することができ、有機溶媒中での合成に特有な銅イオンの導入過程を追跡することを可能にした。本手法は複数種類の金属イオンも制御して環状 POM に導入可能となるほか、多様な物性を備えた異種金属オキソクラスターを $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ 骨格の空隙内部に構築することに繋がると期待される。

2.5. 参考文献

- [1] (a) J. M. Cameron, G. Guillemot, T. Galambos, S. S. Amin, E. Hampson, K. M. Haidaraly, G. N. Newton, G. Izzet, *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 293; (b) A. Dolbecq, E. Dumas, C. R. Mayer, P. Mialane, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6009; (c) A. V. Anyushin, A. Kondinski, T. N. Parac-Vogt, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 382; (d) J. M. Cameron, D. J. Wales, G. N. Newton, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 5120.
- [2] Y.-F. Song, D.-L. Long, S. E. Kelly, L. Cronin, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9137.
- [3] (a) P. Yin, T. Li, R. S. Forgan, C. Lydon, X. Zuo, Z. N. Zheng, B. Lee, D. Long, L. Cronin, T. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13425. (b) A. Falber, B. P. Burton-Pye, I. Radivojevic, L. Todaro, R. Saleh, L. C. Francesconi, C. M. Drain, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2459.
- [4] T. Minato, K. Suzuki, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 14213.
- [5] (a) K. Kamata, Y. Nakagawa, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *J. Catal.* **2004**, *224*, 224; (b) K. Kamata, M. Kotani, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 639.
- [6] C. Li, N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7687.
- [7] C. Li, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 6960.
- [8] (a) C. Li, A. Jimbo, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 1240; (b) K. Yonesato, H. Ito, H. Itakura, D. Yokogawa, T. Kikuchi, N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19550.
- [9] A. Jimbo, C. Li, K. Yonesato, T. Ushiyama, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 10280.
- [10] (a) T. Minato, K. Suzuki, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 9630; (b) K. Suzuki, T. Minato, N. Tominaga, I. Okumo, K. Yonesato, N. Mizuno, K. Yamaguchi, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 7281.
- [11] S. Sasaki, K. Yonesato, N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 7722.
- [12] (a) K. Sato, K. Yonesato, T. Yatabe, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202104051; (b) K. Yonesato, D. Yanai, S. Yamazoe, D. Yokogawa, T. Kikuchi, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Nat. Chem.* **2023**, *15*, 940.
- [13] (a) S. S. Mal, U. Kortz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3777; (b) A. Müller, M. T. Pope, A. M. Todea, H. Bögge, J. van Slageren, M. Dressel, P. Gouzerh, R. Thouvenot B. Tsukerblat, A. Bell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4477; (c) C. Pichon, P. Mialane, A. Dolbecq, J. Marrot, E. Rivière, B. Keita, L. Nadjo, F. Sécheresse, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5292; (d) S. G. Mitchell, D.

Gabb, C. Ritchie, N. Hazel, D.-L. Long, L. Cronin, *CrystEngComm*, **2009**, *11*, 36; (e) B. S. Bassil, M. Ibrahim, S. S. Mal, A. Suchopar, R. N. Biboum, B. Keita, L. Nadjjo, S. Nellutla, J. van Tol, N. S. Dalal, U. Kortz, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4949; (f) L.-C. Zhang, H. Xue, Z.-M. Zhu, Z.-M. Zhang, Y.-G. Li, E.-B. Wang, *J. Clust. Sci.* **2010**, *21*, 679; (g) S. G. Mitchell, C. Streb, H. N. Miras, T. Boyd, D.-L. Long, L. Cronin, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 308; (h) S. G. Mitchell, T. Boyd, H. N. Miras, D.-L. Long, L. Cronin, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 136; (i) S.-W. Chen, K. Boubekeur, P. Gouzerh, A. Proust, *J. Mol. Struct.* **2011**, *994*, 104; (j) Z.-J. Liu, Z.-M. Zhang, H. Fu, Y.-G. Li, W.-L. Chen, H.-H. Wu, E.-B. Wang, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 11700; (k) L. Huang, L. Cheng, W.-H. Fang, S.-S. Wang, G.-Y. Yang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 1693; (l) Y.-Q. Jiao, C. Qin, X.-L. Wang, C.-G. Wang, C.-Y. Sun, H.-N. Wang, K.-Z. Shao, Z.-M. Su, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 470; (m) T. Boyd, S. G. Mitchell, D. Gabb, D.-L. Long, Y.-F. Song, L. Cronin, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5930; (n) C. Zhan, J. M. Cameron, D. Gabb, T. Boyd, R. S. Winter, L. Vilà-Nadal, S. G. Mitchell, S. Glatzel, J. Breternitz, D. H. Gregory, D.-L. Long, A. Macdonell, L. Cronin, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14185; (o) M. Ibrahim, I. M. Mbomekallé, P. de Oliveira, G. E. Kostakis, C. E. Anson, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 15545; (p) X. Yi, N. V. Izarova, T. Iftikhar, J. van Leusen, P. Kögerler, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 9378; (q) X.-S. Yu, H.-J. Cui, Q.-Z. Wang, J.-S. Li, F. Su, L.-C. Zhang, X.-J. Sang, Z.-M. Zhu, *Appl. Organomet. Chem.* **2020**, *34*, e5720; (r) S. S. Mal, N. H. Nsouli, M. H. Dickman, U. Kortz, *Dalton Trans.* **2007**, 2627; (s) F. L. Sousa, H. Bögge, A. Merca, P. Gouzerh, R. Thouvenot, A. Müller, *Chem. Commun.* **2009**, 7491; (t) V. S. Korenev, S. Floquet, J. Marrot, M. Haouas, I.-M. Mbomekallé, F. Taulelle, M. N. Sokolov, V. P. Fedin, E. Cadot, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2349; (u) C.-H. Zhan, Q. Zheng, D.-L. Long, L. Vilà-Nadal, L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 17282; (v) A. A. Shmakova, V. V. Volchek, V. Yanshole, N. B. Kompankov, N. P. Martin, M. Nyman, P. A. Abramov, M. N. Sokolov, *New J. Chem.* **2019**, *43*, 9943; (w) A. A. Kuznetsova, V. V. Volchek, V. V. Yanshole, A. D. Fedorenko, N. B. Kompankov, V. V. Kokovkin, A. L. Gushchin, P. A. Abramov, M. N. Sokolov, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 14560; (x) M. Zimmermann, N. Belai, R. J. Butcher, M. T. Pope, E. V. Chubarova, M. H. Dickman, U. Kortz, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1737; (y) M. Dufaye, S. Duval, G. Stoclet, X. Trivelli, M. Huvé, A. Moissette, T. Loiseau, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 1091; (z) J. Goura, A. Sunder, B. S. Bassil, G. Ćirić-Marjanović, D. Bajuk-Bogdanović, U. Kortz, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 16789; (aa) N. V. Izarova, L. Klač, P. de Oliveira, I.-M. Mbomekalle, V. Peters, F. Haarmann, P. Kögerler, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 19200; (ab) P. Yang, M. Alsufyani, A.-H. Emwas, C. Chen, N. M. Khashab, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 13046; (ac) X. Yi, N. V. Izarova, P. Kögerler, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 13822; (ad) Y. Niu, Y. Ding, H. Sheng, S. Sun, C. Chen, J. Du, H.-Y. Zang, P. Yang, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 21024; (ae) K.-Y. Wang, S. Zhang, D. Ding, T. Ma, U. Kortz, C. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 512; (af) S. S. Mal, M. H. Dickman, U. Kortz, A. M. Todea, A. Merca, H. Bögge, T. Glaser, A. Müller, S. Nellutla, N. Kaur, J. van Tol, N. S. Dalal, B. Keita, L. Nadjjo,

Chem. Eur. J. **2008**, *14*, 1186.

[14] Rigaku OD *CrysAlis PRO*. Rigaku Oxford Diffraction Ltd, Yarnton, England, **2018**.

[15] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 837.

[16] (a) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112; (b) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 3.

[17] P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Cryst.* **1990**, *A46*, 194.

[18] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Cryst.* **1991**, *B47*, 192.

第3章

固相水素還元による 環状無機分子鑄型内部での銅ナノクラスター合成

3.1. 緒言

3.1.1. ポリオキシメタレートを鋳型に用いた銀ナノクラスターの合成

欠損型ポリオキシメタレート (POM) が有する欠損サイトの酸素原子は反応性が高いため、金属ナノクラスターの無機多座配位子として利用することができる。中でも銀ナノクラスターは銅ナノクラスターと同様に特異な物性を活用した幅広い分野への応用が期待されており、金ナノクラスターに次いで盛んに合成研究が行われている^[1]。当研究室でもこれまでに、有機溶媒に可溶な欠損型 POM を無機多座配位子に利用して銀イオンと反応させることで、Ag–Ag 結合を有する銀ナノクラスターの合成が行われてきた。

2012 年、アセトン中で二欠損 Keggin 型 POM $[\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ のテトラ-*n*-ブチルアンモニウム (TBA) 塩を酢酸銀と反応させることで、菱形状の $\{\text{Ag}_4\}^{4+}$ ナノクラスターを $[\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ で挟んだ構造を報告した (Figure 3.1)^[2]。一方、アセトン中で $[\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ の TBA 塩と酢酸銀、さらに還元剤としてジメチルフェニルシランを反応させると、八面体型の $\{\text{Ag}_6\}^{4+}$ ナノクラスターを $[\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ で挟んだ構造も合成された^[3]。単結晶 X 線構造解析に基づいた $\{\text{Ag}_6\}^{4+}$ ナノクラスターを構成する銀原子の BVS 値は 0.50–0.56 であり、2 個の価電子がクラスター全体で非局在化した超原子的な電子状態を有することが示された。

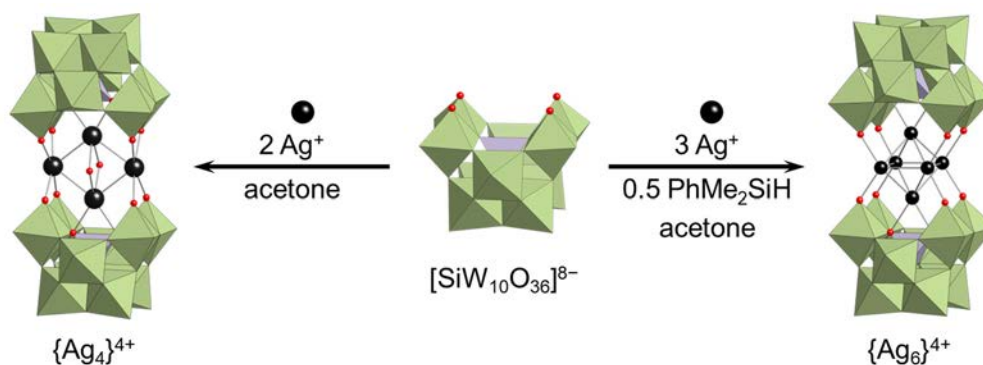


Figure 3.1. Synthesis of Ag nanoclusters from a divacant lacunary POM.

2019 年には、アセトン中で三欠損 Keggin 型 POM $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ の TBA 塩に酢酸銀を反応させることで、銀イオン 2 核が導入された C 字型の $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ の二量体 (**Ag2**) が合成された (Figure 3.2)^[4a]。そこへ安息香酸銀と *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) を反応させることで、10 個の価電子を有し、有機溶媒中でも 1 週間構造安定な $\{\text{Ag}_{27}\}^{17+}$ ナノクラスターが合成された (**Ag27**)。DMF は銀イオンに対する穏和な還元剤兼溶媒として機能しており、DFT 計算によって **Ag27** は超原子的な最高被占軌道 (HOMO) を形成していることが明らか

になった．また，**Ag27** の合成溶液の質量分析より，まず $\{\text{Ag}_6\}^{4+}$ クラスタを有する $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ の二量体 **Ag6** が形成され，3 分子の **Ag6** と追加の銀原子が集合することで **Ag27** が構築されることが示された．**Ag27** は 2 当量の分子状水素をそれぞれ 4 個のプロトンと電子に解離し，プロトンは塩基性の高い酸素原子を多数有する POM 骨格で貯蔵され，電子は銀ナノクラスターを $\{\text{Ag}_{27}\}^{13+}$ まで還元する形で貯蔵されることも明らかになった^[4b]．一方，**Ag2** の合成中に $\{\text{Ag}_7\}^{5+}$ を内包する POM (**Ag7**) が副生することも報告された^[5]．**Ag7** の POM 骨格は，C 字型の $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ の二量体にもう 1 つの $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ が直接脱水縮合することで，三角形の空隙を有する新規環状構造を形成していた．また， $\{\text{Ag}_7\}^{5+}$ クラスタの一部は水や溶媒分子が接触可能な露出表面を持つにもかかわらず，POM 骨格によって非常に安定化されていた．

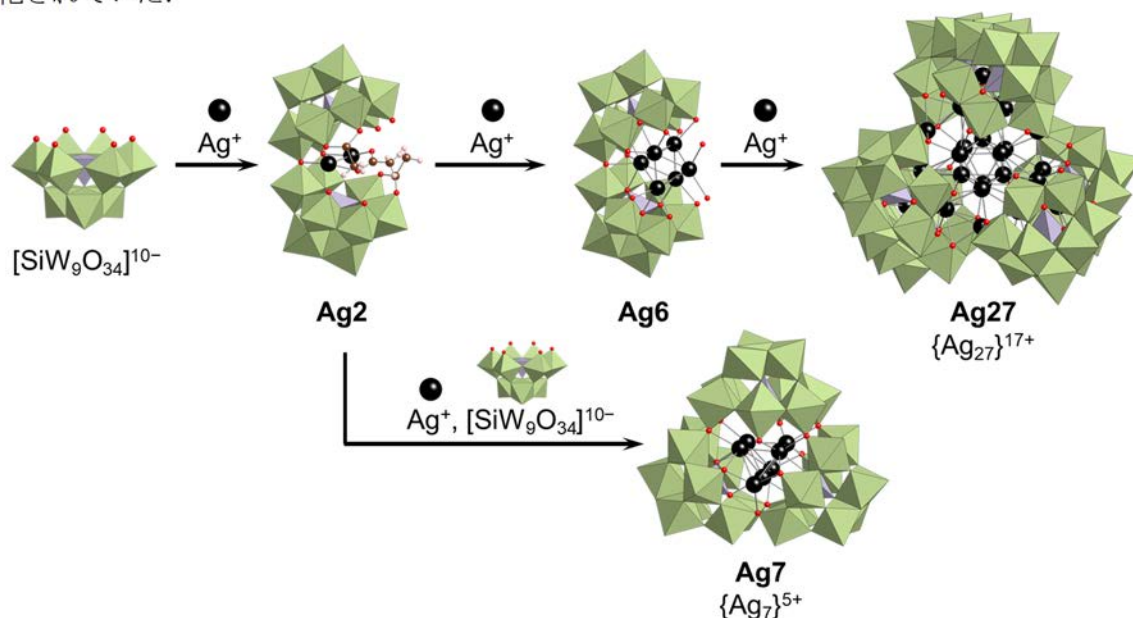


Figure 3.2. Synthesis of Ag nanoclusters from a trivalent lacunary POM.

2023 年，六欠損 Wells-Dawson 型 POM $[\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{14-}$ の四量体である環状 POM $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$ を鋳型に用いることで，より多くの銀原子が露出した銀ナノクラスターの合成が報告された (Figure 3.3)^[6]．アセトン中で $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$ の TBA 塩 (**P8W48**) と酢酸銀を反応させることで，16 個の銀イオンが導入された環状 POM (**Ag16**) が得られた．空隙の内部に残存するアルカリ金属イオンが完全に除去された **P8W48** を用いることで，水溶液中での銀イオン導入とは異なり，空隙内部のミドルサイトとヒンジサイトのみに選択的に銀イオンが導入された．続いて，還元剤としても働く DMF 中で **Ag16** と追加の銀イオンを反応させることで， $\{\text{Ag}_{30}\}^{22+}$ ナノクラスターを内包する環状 POM (**Ag30**) が合成された．**Ag30** 中の銀原子は体

心立方格子に配列し、HOMO, HOMO-1, HOMO-2 は $\{Ag_{30}\}^{22+}$ クラスタ上で超原子的な 1S 軌道を形成していた。Ag30 を DMF 中で水素化ホウ素テトラブチルアンモニウム (TBABH₄) と反応させると、P8W48 の空隙内部で新たに $\{Ag_{30}\}^{16+}$ ナノクラスター (Ag30') が合成された。より深く還元された銀ナノクラスターの分子軌道からは超原子的な 1D 軌道が HOMO 及び最低被占有軌道 (LUMO) に確認された。なお、Ag30 は結晶状態、DMF 中いずれの場合においても、水素を還元剤に用いて室温で Ag30' に変換することが可能であった。また、Ag30 と Ag30' は 10 個以上の銀原子が露出しており、Ag27 と同様に銀ナノクラスター表面で分子状水素をプロトンと電子に解離し、POM 骨格と銀ナノクラスターでそれぞれ貯蔵することも可能であった。

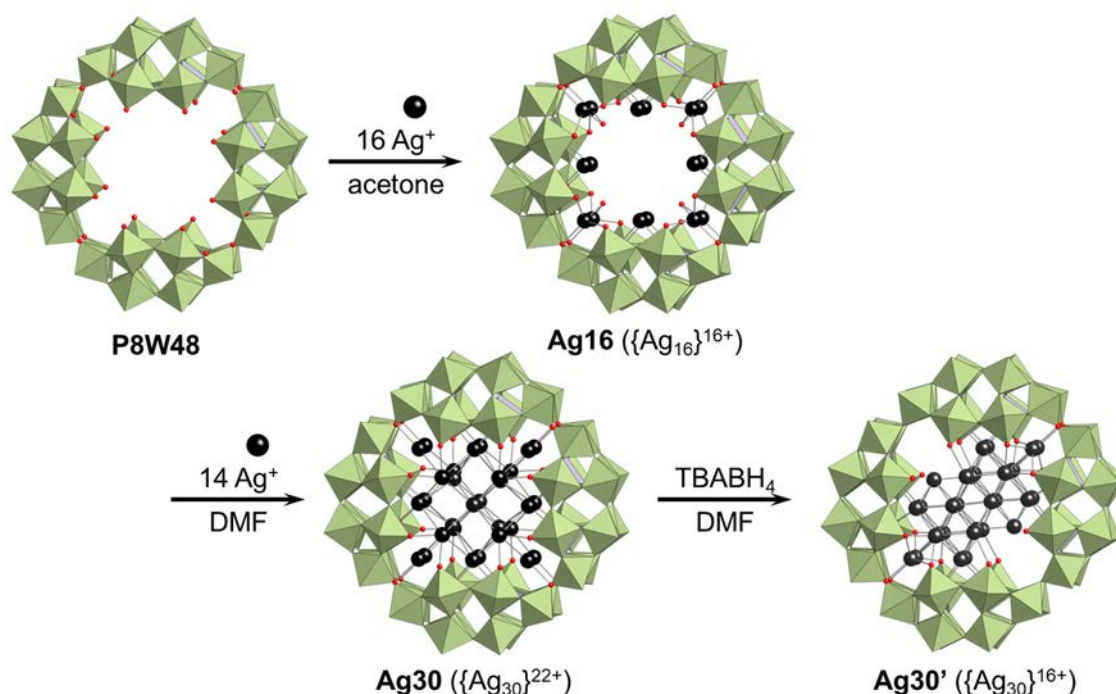


Figure 3.3. Synthesis of Ag nanoclusters within a ring-shaped POM.

以上のように、POM を鋳型に用いて液相で銀イオンを還元することにより、複数の銀ナノクラスターが合成されてきた。0 価の銀原子は銅原子と比べると酸化されにくいため、結晶構造が報告された銀ナノクラスターは一般に空气中で精密合成可能である。報告例自体も少ない 0 価の銅原子を含む銅ナノクラスターの精密合成では、不活性ガス雰囲気中で合成する例も多いほか^[7]、還元剤や配位子の選択をはじめとした反応条件のより厳密な制御が求められる^[8]。

3.1.2. 本章の目的

銅ナノクラスターは銅ナノ粒子やバルク銅とは異なる特異な物理化学特性を示し、それらは金属の核数や配位子との結合様式によって様々に変化する^[9]。これまで盛んに研究されている金や銀など貴金属のナノクラスターと比較すると、地球上に豊富に存在する安価な 11 族元素である銅のナノクラスターも触媒や機能性材料など多方面への応用が期待され、近年数多くの合成研究が行われている。しかし、低価数の銅は酸化的雰囲気に対する安定性が低いため、銅ナノクラスターの合成は困難であった。

そこで、これまで多様な配位子や鋳型を活用して銅ナノクラスターの合成や安定化が施されてきた。例えば、配位性小分子やポリマー、生体高分子によってナノクラスターの表面を覆うことで、ナノクラスターを安定化した。特に近年では、チオールやホスフィンなどの配位子で銅ナノクラスターを保護し、結晶構造やその電子状態まで議論できる例が報告されている。このような手法では、配位子の種類や当量を制御することで多様な物性を備えたナノクラスターを合成可能な点で非常に有用であるが、露出銅表面の保持は困難である。また、銅イオンは一般的に液相で還元されるため、室温などの穏和な条件であっても還元された銅原子が溶液中に溶出することがある。一方、ゼオライトや金属有機構造体 (MOF) などの多孔性材料を鋳型に用いると、空孔の内部で銅イオンを還元することで、空孔の大きさに合ったナノクラスターを合成できる。これらの鋳型は耐熱性に優れているため、300°C 以上の高温で加熱しながら固相で水素還元や焼成することによっても銅ナノクラスターを合成可能である。

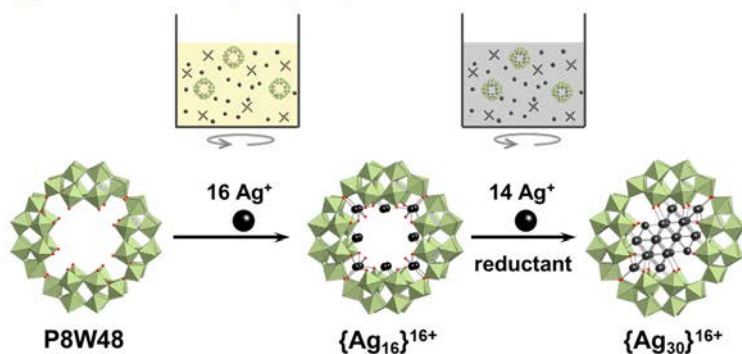
欠損型 POM は塩基性の高い配位酸素サイトを多数有するため、無機多座配位子として機能することが知られている。当研究室では近年、有機溶媒中で環状 POM $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$ の空隙内部で銀イオンを液相還元し、露出銀表面を有する $\{\text{Ag}_{30}\}$ ナノクラスターを合成することに成功した^[6]。そこで、第 2 章で合成した銅イオン導入環状 POM **Cu16** ($\text{TBA}_{16}\text{H}_8[\text{Cu}_{16}(\text{OH})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}\cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) も同様に液相還元を試みたところ、平均粒径 9 nm 程度のナノ粒子が生成し、この手法で銅ナノクラスターの安定性を保持することは困難だと考えた。

そこで、**Cu16** をはじめとした銅イオン導入環状 POM の固相還元を着想した (Figure 3.4)。固相還元では溶媒の沸点や反応性の影響を受けないため、還元後の銅原子が $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ 骨格から溶液中に溶出することはない。また、耐熱性に優れた剛直な $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ 骨格の空隙内部に予め銅オキソ種が集積されていることで、還元後の銅原子同士が $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ 骨格内部で Cu–Cu 結合を形成しナノクラスターを構築することが容易になると考えられる。有機配位子の結合

様式に応じて金属ナノクラスターの電子状態を設計できるように、 $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ 骨格と直接的な相互作用を持つことで、生成する銅ナノクラスターに新たな特性が付与されることを期待する。

したがって、本章では予め空隙内部に精密に設計された銅オキソクラスターを内包する環状 POM を固相水素還元することで、 $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ 骨格の空隙内部に露出表面を有する小さな銅ナノクラスターを合成する手法を開発した。合成した銅ナノクラスターは粉末状態並びに結晶状態で露出表面を保持していた。銅ナノクラスターの形成過程は *in-situ* X 線吸収微細構造 (XAFS) 解析によって追跡し、従来の手法よりも低温で Cu^{2+} を Cu^0 まで還元できることを明らかにした。また、水素 (H_2) と酸素 (O_2) ガスを交互に反応させることで、 $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ 骨格の空隙内部で銅ナノクラスターと銅オキソクラスターを相互に変換可能な酸化還元特性を有することも明らかにした。還元した **Cu16** は複数の官能基を水素化可能な触媒特性を示した。

(a) Previous study; liquid-phase reduction



(b) This study; solid-state reduction/oxidation

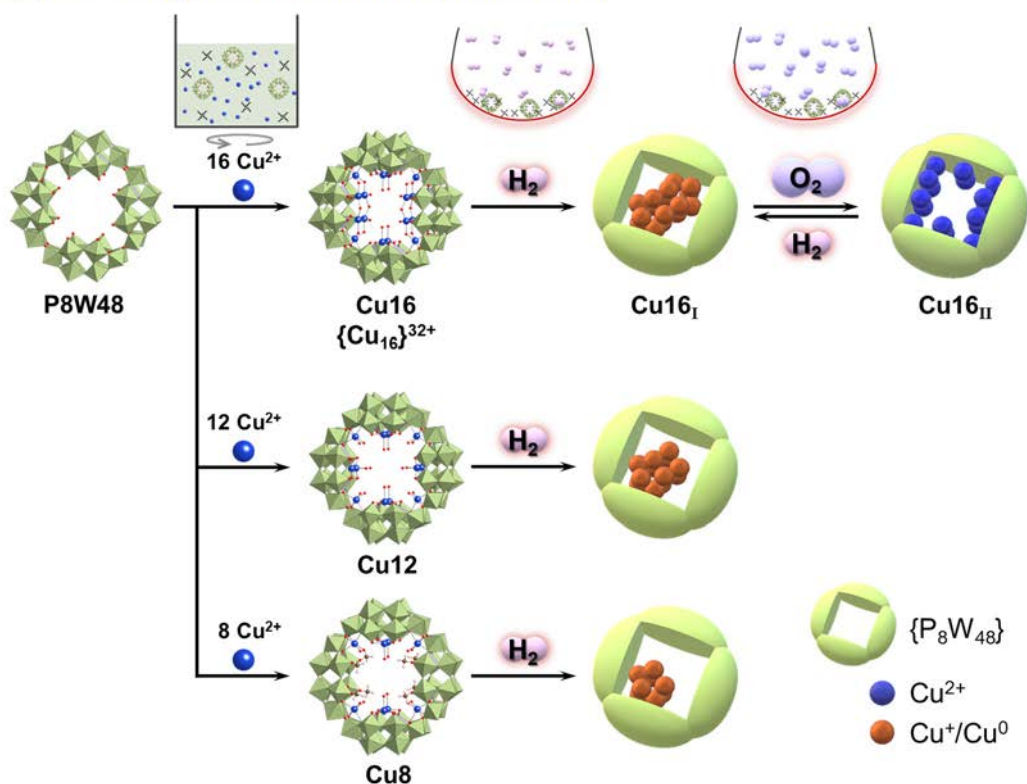


Figure 3.4. Synthesis of metal nanoclusters within the inner cavity of a ring-shaped POM. (a) Our previous study: synthesis of Ag nanoclusters through liquid-phase reduction. (b) This study: synthesis of Cu nanoclusters through solid-state reduction of Cu^{2+} ions incorporated within POMs.

3.2. 実験

3.2.1. 試薬

窒化ホウ素および超脱水アセトニトリル, アセトン, ジエチルエーテルは富士フィルム和光純薬株式会社から購入した。硫酸バリウムはナカライテスク株式会社から購入した。ジエチレングリコールジメチルエーテルは東京化成工業株式会社から購入し, 適切なモレキュラーシーブを用いて脱水したものを使用した。触媒反応に使用した基質は東京化成工業株式会社から購入し, 必要に応じて蒸留してから使用した。TBA₁₂H₂₈[P₈W₄₈O₁₈₄] (**P8W48**), TBA₁₆H₈[Cu₁₆(OH)₁₆(H₂O)₄P₈W₄₈O₁₈₄]·12H₂O·C₃H₆O (**Cu16**), TBA₁₄H₂[Cu₁₂(H₂O)₁₆P₈W₄₈O₁₈₄]·4H₂O (**Cu12**), TBA₁₄H₂[Cu₈(H₂O)₁₂P₈W₄₈O₁₇₆(OCH₃)₈]·24H₂O·CH₃CN (**Cu8**), TBA₁₁H₁₃[Cu₄(H₂O)₄P₈W₄₈O₁₇₆(OCH₃)₈]·28H₂O·3CH₃NO₂ (**Cu4**) はそれぞれ既報^[10]および 2.2.3 項に従って合成した。

3.2.2. 装置と分析

溶液紫外可視分光法 (UV-vis)

溶液状態の UV-vis スペクトル測定は島津製 UV-3600 Plus により, 光路長 1 cm または 1 mm の石英セルを用いて室温, アルゴン (Ar) 雰囲気で行った。

In-situ 拡散反射固体紫外可視分光法

固体状態の拡散反射 UV-vis スペクトル測定は日本分光製 V-770 により行った。バックグラウンドには硫酸バリウムを使用した。In-situ 測定は反応セルの表面を 10 mL/min の H₂ 気流化に晒しながらセルを昇温することで行った。昇温条件は次の通り; 室温から 10°C/min で 90°C まで昇温し, 続けて 2°C/min で 200°C まで昇温した。

赤外分光法 (IR)

IR スペクトルは日本分光製 FT/IR-4100 により, 全反射 (ATR) 法で測定した。測定にはダイヤモンドプリズムを使用し, 分解能は 4 cm⁻¹, 積算回数は 64 回とした。測定後は ATR 補正を施した。

一酸化炭素吸着拡散反射赤外分光法 (CO-DRIFT)

CO-DRIFT スペクトルは日本分光製 FT/IR-6700 により測定した。バックグラウンドにはサンプルを真空引きした時の赤外吸収スペクトルを使用した。バックグラウンド測定後、サンプルに約 15 psi の一酸化炭素 (CO) 雰囲気要充分曝し、再度真空引きしてからサンプル測定を実行した。分解能は 0.5 cm^{-1} 、積算回数は 64 回とした。

元素分析

リン、銅、タングステンの元素分析は島津製 ICPS-8100 を用いた誘導結合プラズマ発光分析 (ICP-AES) 法により測定した。

動的光散乱法 (DLS)

DLS 測定は Malvern 製 Zetasizer NanoZS を用いて、後方散乱法により測定した。

ガスクロマトグラフィー (GC)

GC 測定は水素炎イオン化検出器と InertCap5 ($0.25\text{ mm}\phi \times 30\text{ m}$) カラムを搭載した島津製 GC2014 により行った。キャリアガスには窒素 (N_2) を使用した。

ガスクロマトグラフ質量分析 (GC-MS)

GC-MS 測定は InertCap5 ($0.25\text{ mm}\phi \times 30\text{ m}$) カラムを搭載した島津製 GCMS-QP2010 を用いて行った。イオン化電圧は 70 eV とし、キャリアガスにはヘリウム (He) を使用した。

単結晶 X 線構造解析

還元後の **Cu16** の結晶 (**Cu16_{IC}**) の回折像は PILATUS3 X CdTe 1M 検出器を有する SPring-8 の BL02B1 にて、100 K で測定した。入射 X 線には Si(111)を用いた二結晶分光器により単色化されたものを利用した ($\lambda = 0.4132\text{ \AA}$)。再酸化後の **Cu16** の結晶 (**Cu16_n**) の回折像は回転対陰極 Mo K α 線 ($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$, 50 kV, 24 mA) と HyPix-6000 検出器を有するリガク製 Synergy-R により 93 K で測定した。回折像を基にしたデータ処理には CrysAlis^{PRO}[11]を用いた。吸収補正ではローレンツ補正と分極補正を行った。構造解析は Olex²[12]を用いて行った。構造の初期位相は SHELXS-2013/1(直接法) によって決定し、SHELXL-2018/3[13]によって精密化を行った。

X 線吸収微細構造 (XAFS) 解析

Cu K 端および W L₃ 端の XAFS 測定は SPring-8 の BL01B1 にて行った。各スペクトルは透過法によって測定し、入射 X 線と透過 X 線それぞれの検出には N₂ と Ar の混合ガスを封入したイオンチャンバーを使用した。また、入射 X 線には Si(111)を用いた二結晶分光器により単色化されたものを利用した。各サンプルは窒化ホウ素と十分混合してペレットを作製した。In-situ X 線吸収端構造 (XANES) の昇温測定は、サンプルペレットを SUS 製反応セルに設置し、H₂ ガスを 30 mL/min で流しながら次の昇温条件で加熱した；室温から 10°C/min で 90°C まで、続けて 2°C/min で 200°C まで昇温し、場合によってはそのまま 200°C でしばらく加熱を続けた。一定温度での In-situ XANES 測定では、まずサンプルペレットを He ガス 30 mL/min で流しながら目的温度まで昇温し、目的温度到達後に H₂ ガス 30 mL/min に切り替えて測定を行った。H₂ と O₂ ガスを切り替える際は、水素爆発を防ぐため一度配管内を He ガスに置換した。本章で議論する「温度」はヒーター温度であるため、実際のサンプル温度はヒーター温度よりも低温であると考えられる。1 回のスペクトルを測定には 3 分強を要し、反応を停止するあるいはガスを切り替えるまで繰り返し測定を行った。一部の in-situ 測定については、加熱反応終了後に温度を室温まで冷まし、広域 X 線広域微細構造 (EXAFS) 解析用にスペクトル測定を行った。XANES スペクトル、EXAFS スペクトルはそれぞれ xTunes^[14]を用いて解析した。XANES スペクトルはそれぞれ規格化を行った。プレエッジと EXAFS 領域のバックグラウンドはそれぞれ McMaster の方法および Cubic spline 法で差し引いた。EXAFS スペクトルは k^3 で重み付けした χ スペクトルを規格化することで得た。フーリエ変換後の EXAFS スペクトルのフィッティング解析は FEFF8 プログラム^[15]を利用して実行した。

3.2.3. Cu16 の還元

Cu16 の還元

フラスコに固体の Cu16 を入れてフラスコ内部を H₂ に置換し、140°C で 30 分間加熱した。反応後はフラスコ内部を一度真空引きして室温に冷まし、生成物の回収と保管は Ar 雰囲気で行った。収率はフラスコから生成物をどれだけ回収できるかに依存する。

IR (KBr pellet): 2961, 2871, 1634, 1575, 1482, 1471, 1379, 1149, 1073, 1031, 955, 881, 816, 735, 532 cm⁻¹.

還元後の Cu16 (Cu16_I) の再結晶

Cu16_I は Ar 雰囲気中でアセトンに溶かし、ジエチルエーテルを加えることで再結晶した。1 日後に単結晶 X 線構造解析可能な赤褐色結晶を得た (60% yield)。

IR (KBr pellet): 2963, 2871, 1699, 1644, 1556, 1483, 1468, 1414, 1379, 1226, 1142, 1074, 1029, 949, 888, 811, 742, 543 cm⁻¹.

3.2.4. Cu16_I を触媒に用いた水素化反応

Cu16_I (0.5 μmol), 基質 (0.10 mmol), ビフェニル (約 5 mg), ジエチレングリコールジメチルエーテル (2 mL) とテフロンTM コーティングされた攪拌子を Ar 雰囲気下で SUS 製高圧反応容器 (容積約 10 mL) に加えて密閉した。反応容器内を一度真空引きしてから内部を 5 MPa の H₂ で満たした後, 900 rpm で攪拌しながら 60°C で 18 時間反応した。各反応後の転化率と生成物の収率はビフェニルを内標準物質に用いて GC で定量し, 生成物の同定には GC と GC-MS を使用した。

触媒の再使用実験を行うための触媒回収は次の通り行った: はじめに, 反応後の溶液を Ar 雰囲気下で濾過して触媒を濾別した。次に, 50 mL のジエチルエーテルで触媒を洗浄してから約 1.5 時間真空乾燥を行った。

3.3. 結果と考察

3.3.1. 銅イオン導入環状ポリオキシメタレートの固相還元

はじめに、3.1 節の{Ag₃₀}ナノクラスターの合成と同様にして、銅イオン 16 核導入 POM **Cu16** の液相還元を行った。 **Cu16** をアセトニトリル中室温 (～25℃) で 4 当量の TBABH₄ と反応させたところ、数時間後の反応溶液の UV-vis スペクトルからは 560 nm 付近に銅ナノ粒子の表面プラズモン共鳴 (SPR) に由来する吸収帯が観測された (Figure 3.5a)^[16]。この反応溶液の DLS 測定の結果、平均粒子サイズは{P₈W₄₈}骨格の空隙 (～1 nm) よりもはるかに大きい 9 nm であった (Figure 3.5b)。液相で銅イオンを還元すると、銅原子と {P₈W₄₈}骨格との間の相互作用が弱まり、{P₈W₄₈}骨格の外側で凝集してナノ粒子を形成したと考えられる。

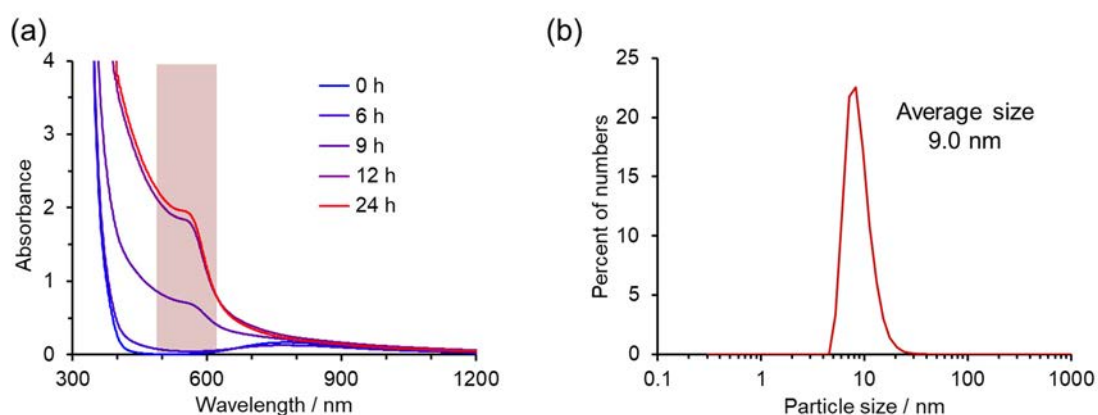


Figure 3.5. (a) UV-vis spectra of the reaction solution of **Cu16** (0.28 mM) and TBA borohydride (1.1 mM) in acetonitrile (1 cm quartz cell). (b) DLS analysis of the reaction solution of **Cu16** (0.28 mM) and TBA borohydride (1.1 mM) in acetonitrile after 24 h (1 cm quartz cell).

そこで、銅ナノ粒子の生成を抑制するため、 H_2 を還元剤に用いた固相還元法を検討した。フラスコに入れた粉末の **Cu16** を H_2 雰囲気下 (1 atm) で加熱すると、粉末の色はもとの緑色から暗赤褐色に変化し、**Cu16** の還元が示唆された。1 気圧の H_2 気流下で **Cu16** を室温から 200°C まで徐々に昇温すると、拡散反射固体 UV-vis スペクトルは 400–600 nm の短波長領域の吸収が徐々に増大し、 Cu^{2+} の還元とそれに伴うナノクラスター形成が示唆された (Figure 3.6)^[17]。続いて 160°C 付近より、可視光から赤外光まで幅広い波長領域における吸収の増大が観察された。650, 1000 nm 付近のブロードな吸収帯は W^{6+}/W^{5+} の電荷移動遷移 (IVCT) に由来し、 $\{P_8W_{48}\}$ 骨格が還元されたことを示唆した。したがって、はじめに銅イオンが還元されてから $\{P_8W_{48}\}$ 骨格を構成するタングステンイオンの一部も還元されることが明らかになった。

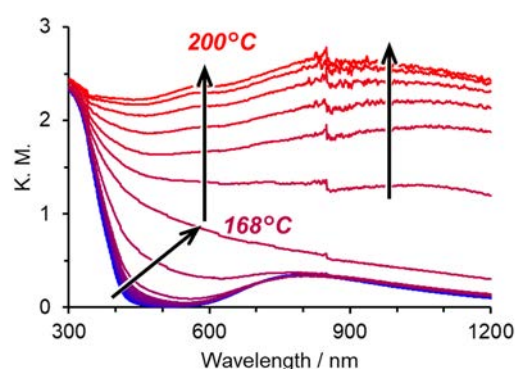


Figure 3.6. *In-situ* diffuse reflectance solid-state UV-vis spectra of **Cu16** at elevated temperatures up to 200°C under H_2 gas flow.

次に、銅原子と $\{P_8W_{48}\}$ 骨格の電子状態を追跡するため、固相還元中の *in-situ* XAFS 測定を行った。先述の拡散反射固体 UV-vis 測定と同様に **Cu16** を H_2 気流下で昇温すると、Cu K 端 XANES スペクトルは 8991 eV を変曲点としてプレエッジピーク (~ 8983 eV) が増大し、ホワイトライン (~ 8994 eV) が減少する様子が観察された (Figure 3.7a)。この一連のスペクトル変化は 8980, 8983 eV (プレエッジピーク) と 8994 eV (ホワイトライン) における吸収強度の温度プロファイルからも確認できる (Figure 3.7b)。実際に、 $130^\circ C$ 付近から 8983 eV にショルダー型のプレエッジピークが出現し、8994 eV 近傍のホワイトラインの強度が減少し始めたことが読み取れる。Cu foil や酸化銅(I)と XANES スペクトルの一次微分を比較することで、この温度帯では Cu^{2+} が Cu^+ に還元されたことがわかった (Figure 3.7c)。また、ホワイトラインの吸収は $130^\circ C$ 到達後も単調に減少し続けたのに対し、プレエッジピークが単調に増加したのは $155^\circ C$ までであった。 $155^\circ C$ 以上では 8980 eV のピーク強度が徐々に増加した一方、8983 eV のピーク強度は減少した。XANES スペクトルの一次微分から、 $155^\circ C$ 以上では Cu^0 がメインの種になっていることが読み取れる。なお、XANES スペクトルの一次微分で確認可能な Cu^+ (8980 eV) と Cu^0 (8978 eV) に由来するピークの位置は非常に近いいため、 Cu^0 が生成し始める温度を決定することは困難であった。以上より、本系における銅イオン還元は、まず Cu^{2+} が Cu^+ に還元され、続けて一部の Cu^+ が Cu^0 に還元されることで Cu^+/Cu^0 の比率が連続的に変化すると考えられる。以上の結果は、環状 POM を銅イオン還元反応器として活用することで、バルクの酸化銅(II)^[18]やデンドリマーに内包された酸化銅のサブナノ粒子^[19]よりも低温で Cu^{2+} を Cu^0 まで還元可能であることを示した。

続いて、Cu K 端 XAFS 測定と同様の条件で W L_3 端 XAFS 測定を行った。**Cu16** を H_2 気流下で室温から $200^\circ C$ まで昇温すると、XANES スペクトルのホワイトラインは低エネルギー側にシフトし、 $\{P_8W_{48}\}$ 骨格の還元およびタングステン原子の結合様式の変化を示唆した (Figures 3.8a and b)^[20]。実際に 10207, 10210 eV における吸収強度の変化をプロットすると、 $155^\circ C$ 付近から 10207 eV における吸収増大と 10210 eV における吸収減少が顕著になっていた (Figure 3.8c)。よって、 $\{P_8W_{48}\}$ 骨格の還元は銅イオンの還元が始まってから進行することが明らかになった。 $200^\circ C$ まで昇温還元した後の **Cu16** の EXAFS スペクトルは k 空間、 R 空間ともに **Cu16** と類似しており、 $\{P_8W_{48}\}$ 骨格が還元後まで維持されていることが支持された。したがって、 $\{P_8W_{48}\}$ 骨格は金属イオンを還元するための鋳型として十分な耐熱性を有していると言える。

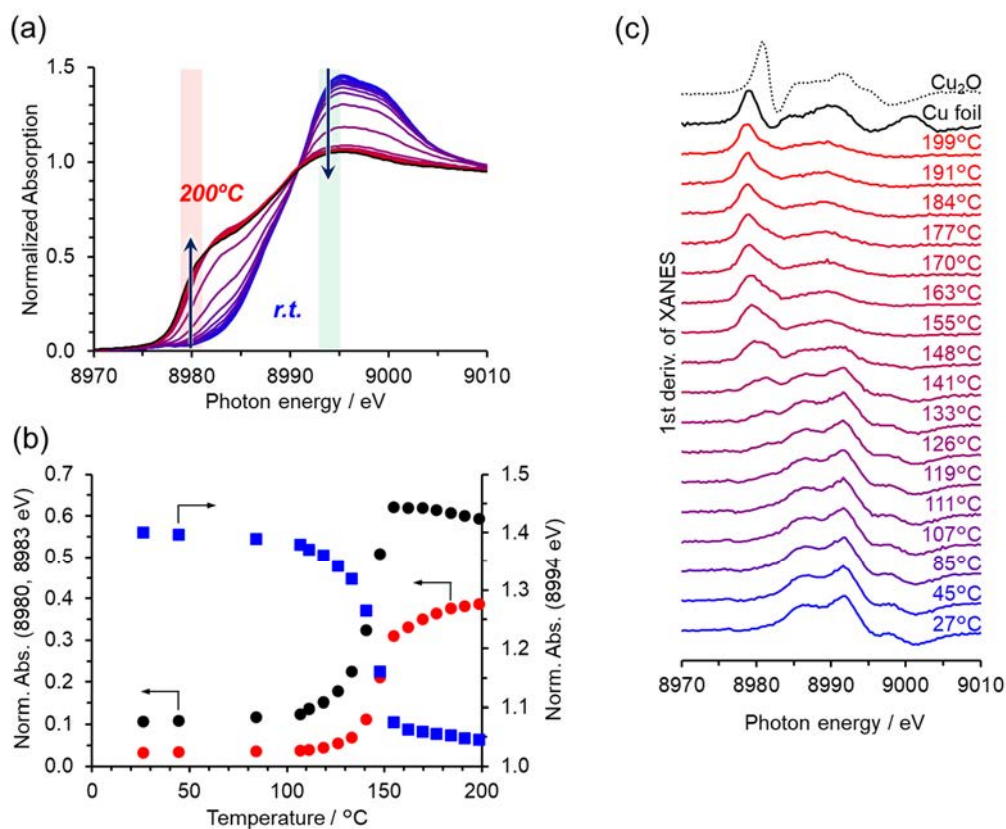


Figure 3.7. (a) *In-situ* Cu K-edge XANES spectra of **Cu16** at elevated temperatures up to 200°C under H_2 gas flow, and (b) the time profile of the normalized absorption intensity at two energies in pre-edge region (8980 eV, red circle; 8983 eV, black circle) and at one energy in the white-line region (8994 eV, blue square). (c) First derivative of the XANES spectra of **Cu16** described in (a).

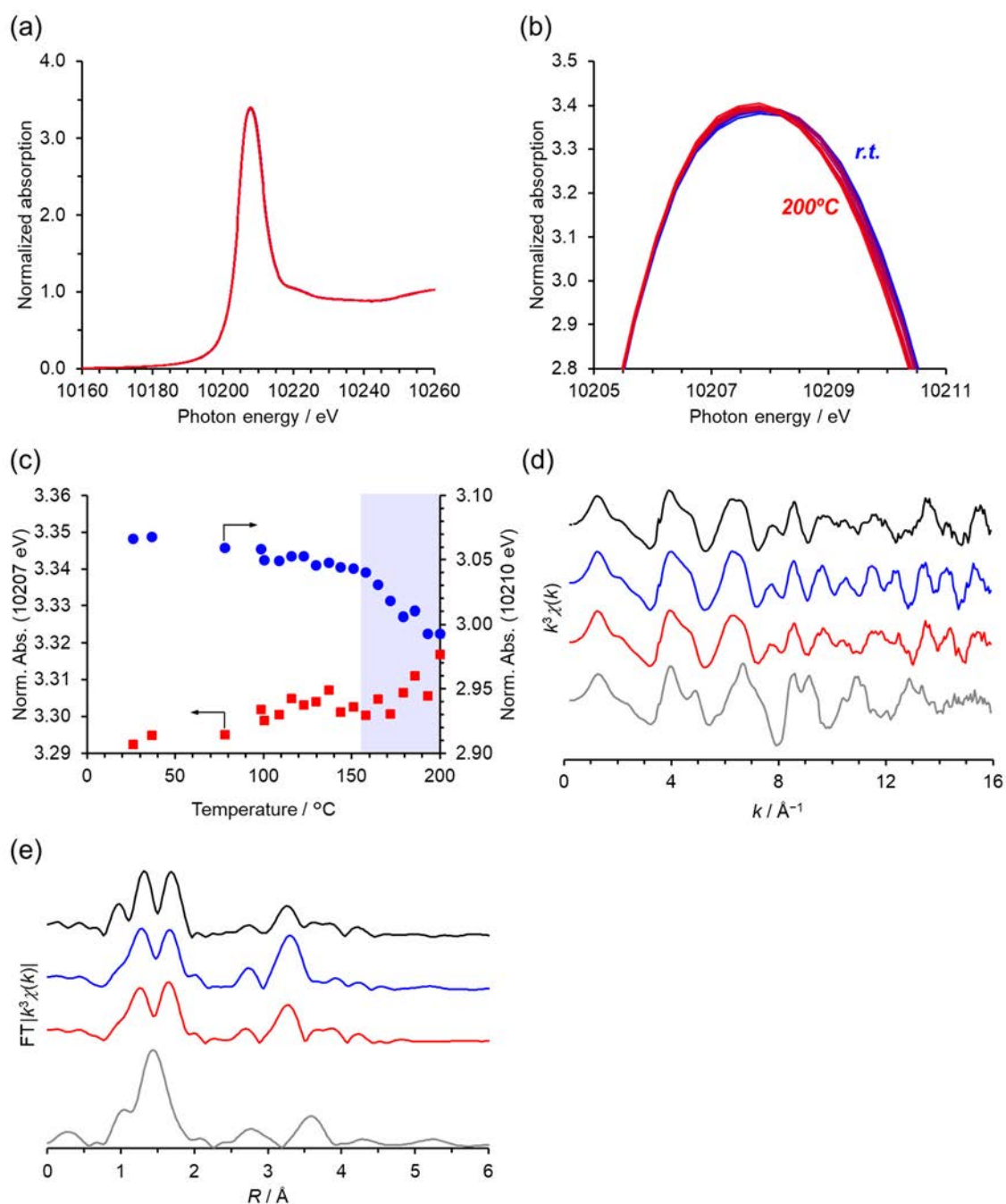


Figure 3.8. (a,b) *In-situ* W L₃-edge XANES spectra of **Cu16** at elevated temperatures up to 200°C under H₂ gas flow, and (c) the time profile of the normalized absorption intensity at two energies in the white-line region (10207 eV, red square; 10210 eV, blue circle). (d) k^3 -weighted k -space and (e) R -space W L₃-edge EXAFS spectra of **Cu16** before (blue line) and after (red line) heat treatment compared with those of **P8W48** (black line) and **WO₃** (grey line).

3.3.2. 還元した銅導入環状ポリオキシメタレートの構造解析

前項の現象は **Cu16** を H_2 気流下, 140°C 一定温度で還元した場合にも同様に観察された。すなわち, Cu K 端 XANES スペクトルからはプレエッジピークが出現し, ホワイトラインが減少し始めてからプレエッジピークのピーク位置が低エネルギー側にシフトした (Figure 3.9). XANES スペクトルの一次微分より, 140°C で還元後の **Cu16** (**Cu16_I**) には Cu^0 と Cu^+ の両方が存在した (Figure 3.10). また, 拡散反射固体 UV-vis スペクトルからも銅イオンと $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ 骨格の還元を支持する吸光度の増大が観察された (Figure 3.11). **Cu16** と **Cu16_I** の IR スペクトルを比較すると, POM のアニオン構造に由来する振動モードが集中する $1200\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ の範囲では還元前後でおおむね一致しており, $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ 骨格の維持が支持された (Figure 3.12). より厳密には IR スペクトルも還元前後でわずかに変化しており, 還元中の $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ 骨格のわずかな構造変化や $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ 骨格の空隙内部における銅原子の配列の変化に由来していると考えられる。例えば, Cu–O 結合の振動モードに帰属される 630 cm^{-1} のピーク^[21]は **Cu16** のスペクトルのみに存在し, **Cu16_I** のスペクトルからは観察されない。この結果は **Cu16** の固相還元に伴って Cu–O 結合の数が減少したことを示唆している。**Cu16_I** の Cu K 端 R 空間の EXAFS スペクトルからは $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ ($2.43\text{ \AA}$), $\text{Cu}\cdots\text{O}$ ($1.83\text{ \AA}$) 両相互作用に帰属可能な 2 つのピークが観測された (Figure 3.13). このスペクトルのフィッティング解析より, $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ 相互作用の配位数 (2.4 ± 0.2) は Cu foil の場合 (11.1 ± 0.2) と比べて小さく, **Cu16** の固相還元によって小さな銅ナノクラスターが形成されたことが示された。 $\text{Cu}\cdots\text{O}$ 相互作用の存在は形成した銅ナノクラスターが $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ 骨格に保護されていることを支持していると考えられる。

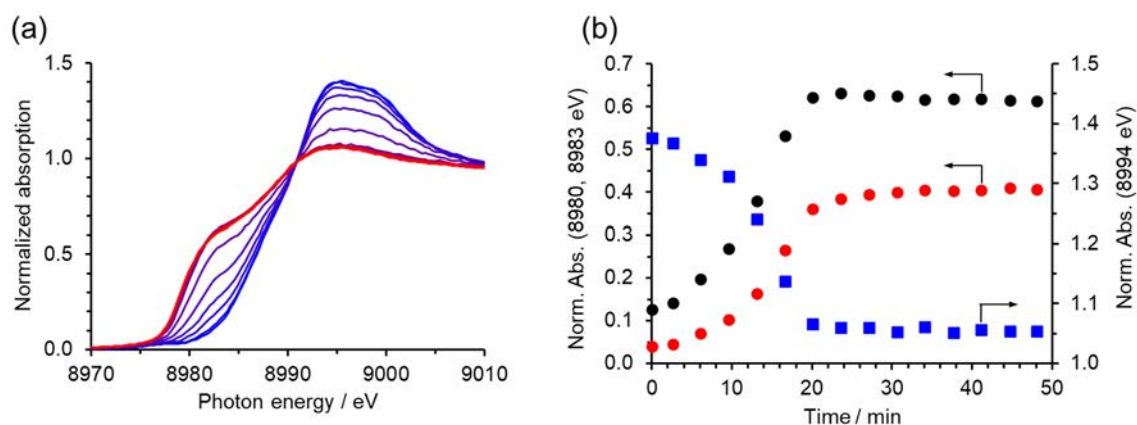


Figure 3.9. (a) *In-situ* Cu K-edge XANES spectra of **Cu16** at 140°C under H₂ gas flow, and (b) the time profile of the normalized absorption intensity at two energies in pre-edge region (8980 eV, red circle; 8983 eV, black circle) and at one energy in the white-line region (8994 eV, blue square).

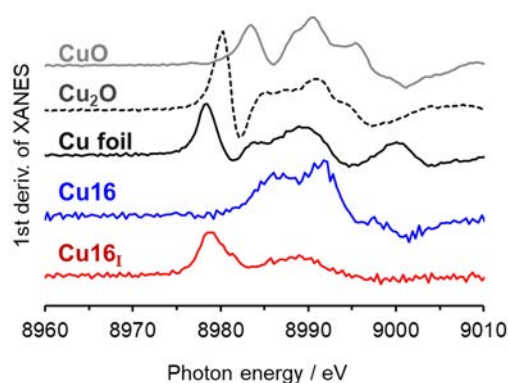


Figure 3.10. First derivative of Cu K-edge XANES spectra of CuO (grey line), Cu₂O (black dotted line), Cu foil (black line), **Cu16** (blue line), and **Cu16** after H₂ reduction at 140°C (i.e., **Cu16_I**, red line).

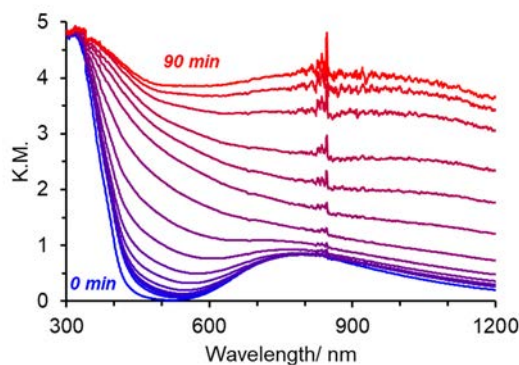


Figure 3.11. *In-situ* diffuse reflection solid-state UV-vis spectra of **Cu16** at 140°C under H₂ gas flow.

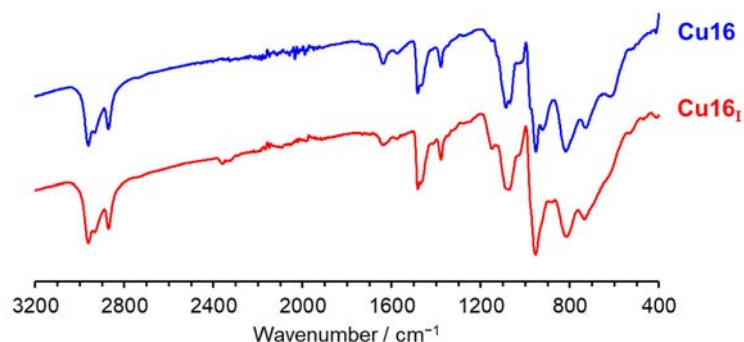


Figure 3.12. IR spectra of **Cu16** (blue line) and **Cu16_I** (red line).

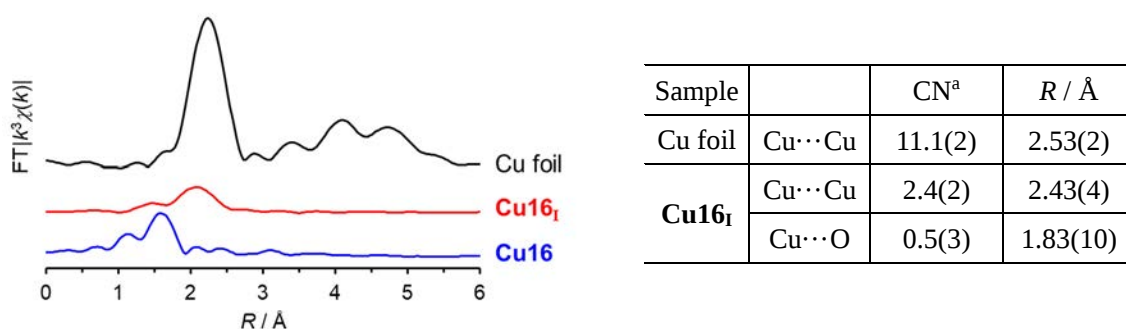


Figure 3.13. Cu K-edge *R*-space EXAFS spectra and their fitting parameters of the Cu···Cu and Cu···O interactions of **Cu16** (blue line), **Cu16** after H₂ reduction at 140°C (i.e., **Cu16_I**, red line) and Cu foil (black line). *R* range = 1.2–2.6 Å and back *k* range = 3 – 13 Å⁻¹. ^a Coordination number.

また、形成された銅ナノクラスターの表面状態を調べるため、DRIFT スペクトルにより CO 分子との反応性の有無を測定した。室温で一度 CO 雰囲気にし、真空引きした後の **Cu16_I** の DRIFT スペクトルからは 2107 cm⁻¹ に鋭いシグナルが観察され、CO 分子が銅原子にリニアで吸着したことが分かった (Figure 3.14)^[22]。したがって、生成した銅ナノクラスターの表面は露出していることが明らかになった。また、シグナルが 1 本であったことから、CO 分子の吸着可能なサイトは 1 種類であり、固相還元によって同一の酸化状態を有するナノクラスターが一様に合成され、{P₈W₄₈} 骨格から外れることで生成する粗大な粒子も存在しないことが支持された。それに対し、還元前の **Cu16** では CO 分子の吸着に由来するシグナルが観察されず、Cu²⁺ に吸着する CO 種が低温測定でしか確認できない事実と良く一致していた^[23]。

Cu16_I を Ar 雰囲気下でアセトンに溶かした直後の UV-vis スペクトルからは、 W^{6+}/W^{5+} の IVCT に由来するブロードな吸収帯以外に特異なピークは観察されず、前項の *in-situ* 固体 UV-vis 測定の結果と良く一致していた (Figure 3.15). しかし、溶解 2 時間後には IVCT の吸収帯が消失し、 $\{P_8W_{48}\}$ 骨格中の W^{5+} が溶媒中の微量の水やプロトンなどによって酸化されたことが示唆された. また、銅ナノ粒子に由来する SPR は確認できず、還元された銅原子が即座に $\{P_8W_{48}\}$ 骨格の外側へ外れて凝集していないことが示された. 液相還元では W^{6+} が還元されずに銅イオンの過剰還元が進行したことを考慮すると、固相還元では過剰量の電子が銅ナノクラスターから $\{P_8W_{48}\}$ 骨格に移動することで、銅イオンの過剰還元を抑制できると考えられる.

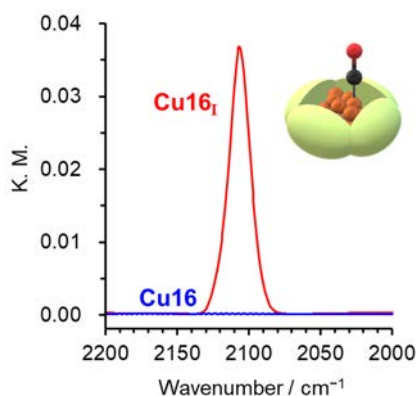


Figure 3.14. CO-DRIFT spectra of **Cu16** before reduction (blue line) and after reduction a 140°C for 30 min (i.e., **Cu16_I**, red line) at room temperature.

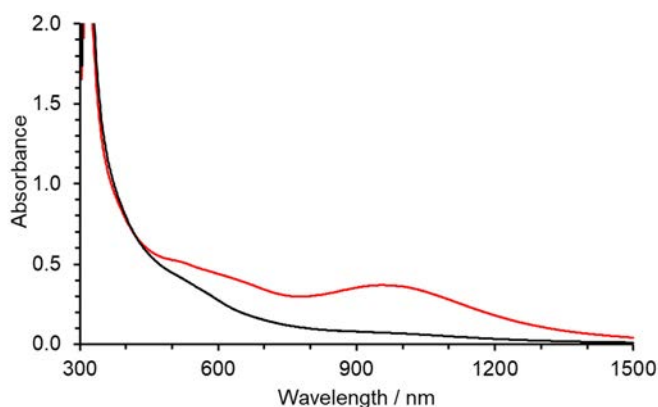


Figure 3.15. UV-vis spectra of **Cu16_I** (0.41 mM) just after dissolved in acetone (red line) and after 2 h (black line) (1 mm quartz cell).

3.3.3. 還元した銅導入環状ポリオキシメタレートの結晶の構造解析

Ar 雰囲気下, アセトンとジエチルエーテルの混合溶媒中で **Cu16_I** を再結晶することにより, 50%以上の高い結晶化収率で単結晶 X線構造解析可能な暗赤褐色結晶を得た (**Cu16_{IC}**). **Cu16_{IC}** の IR スペクトルは 1200–500 cm⁻¹ の範囲で再結晶前の **Cu16_I** と類似しており, 結晶成長の際も {P₈W₄₈}骨格が維持されていることを支持した (Figure 3.16). **Cu16_{IC}** の元素分析より, {P₈W₄₈}骨格あたりの銅原子の数は還元・再結晶の前後で大きく変化していなかった (Table 3.1). また, 単結晶 X線構造解析より, 銅原子は{P₈W₄₈}骨格の空隙内部, 中央まで面心立方格子に配列していることが明らかになった (Figure 3.17). {P₈W₄₈}骨格の内側には 16 個よりも多くの銅サイトが存在し得るが, 実際には各銅サイトは激しくディスオーダーしており, 占有率も低かった (12.5%–50%). よって, 以上の結果は安定で剛直な{P₈W₄₈}骨格の空隙内部に銅ナノクラスターが形成されたことを強く支持していた. **Cu16_{IC}** の電子密度図からは, ナノクラスター表面から 3 Å 以内の範囲に配位性分子に帰属可能な電子密度が観察されず, この銅ナノクラスターは結晶状態でも露出表面を有していた (Figure 3.18).

なお, 単結晶 X線構造解析より, {P₈W₄₈}骨格の構造は固相還元に伴って僅かに変化していた. **Cu16** の{P₈W₄₈}骨格を構成する{P₂W₁₂}ユニットは全てγ型であったのに対し, **Cu16_{IC}** の{P₂W₁₂}ユニットは全て銅イオン導入前の **P8W48** と同じα型であった. この骨格構造の変化は, ナノクラスターの形成に伴い銅原子の価数や結合様式が変化したことで, {P₈W₄₈}骨格, 特に{PO₄}ユニットと銅原子との間の相互作用が小さくなったことに由来すると考えられる.

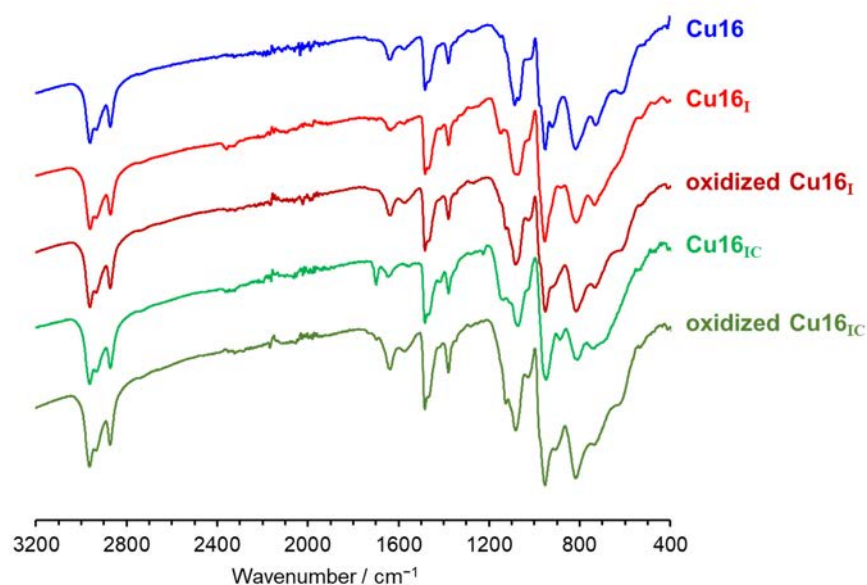


Figure 3.16. IR spectra of **Cu16** (blue line), **Cu16_I** (red line), crystalline **Cu16_{IC}** (green line) and their oxidized ones (dark red line and dark green line, respectively).

Table 3.1. Results of elemental analysis for **Cu16** and **Cu16_{IC}**.

		wt%			Molar ratio		
		P	W	Cu	P	W	Cu
Found	Cu16	1.39	50.41	5.89	7.8	48	16.2
	Cu16_{IC}	1.39	50.71	6.09	7.8	48	16.7

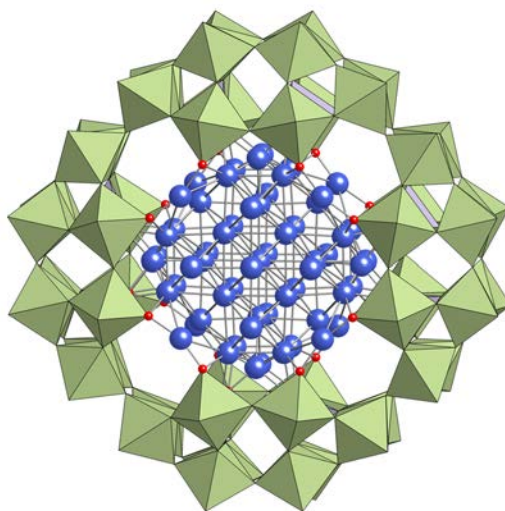


Figure 3.17. Arrangement of the Cu atoms, discerned by the single-crystal X-ray diffraction analysis of **Cu16_I**. Each Cu site could be assignable 12.5%–50 % occupancy. Color code: PO₄, purple; WO₆, green; Cu, blue; O, red.

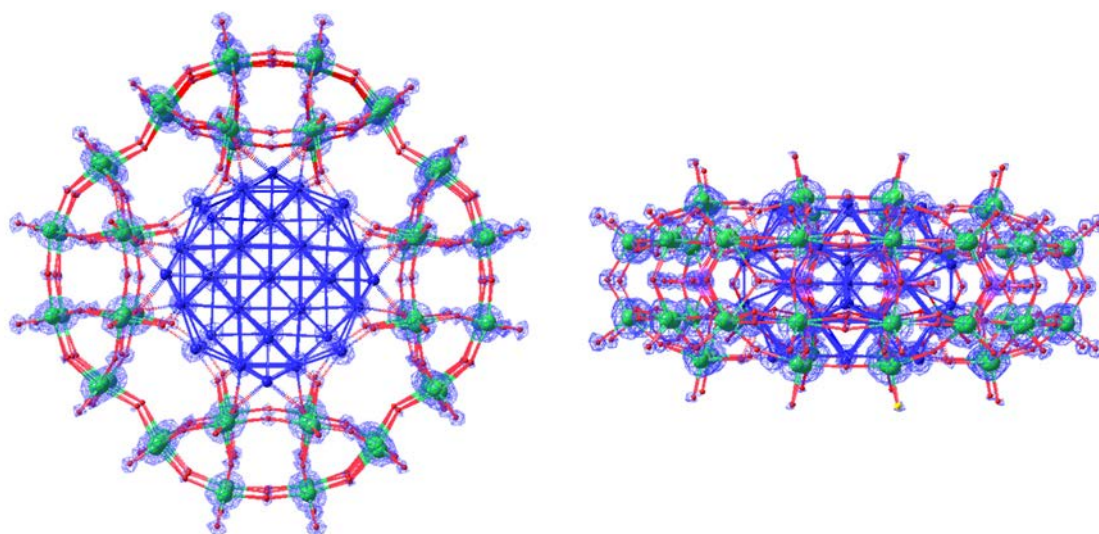


Figure 3.18. Overlay of electron density map (F_o , contoured at the 1.0σ level) and crystal structure of the single-crystal of **Cu16_I** (i.e., **Cu16_I**). Electron density present within 3 Å of each atom was displayed. Color code: P, purple; W, green; Cu, blue; O, red.

Cu16_{IC} の Cu K 端 XANES スペクトルには顕著なプレッジピークが存在し、一次微分によると再結晶前の **Cu16_I** よりも Cu^+ の割合が増加していた (Figure 3.19). R 空間の EXAFS スペクトルのフィッティング解析から求められる $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ 相互作用の配位数 (3.3 ± 0.3) は再結晶前より増加し、アセトン中で各 $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ 骨格の空隙内部に形成されている銅ナノクラスター構造がより均一になった、あるいは球状に近づいたことに由来すると考えられる (Figure 3.20 and Table 3.2). また、 $\text{Cu}\cdots\text{O}$ 相互作用の配位数も増加しており、結晶成長の過程で銅原子の一部が酸化されて銅ナノクラスターと $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ 骨格の間の相互作用がより強固になったことを示唆した. **Cu16_{IC}** のアセトン溶液の UV-vis スペクトルからは、溶解直後から $\text{W}^{6+}/\text{W}^{5+}$ の IVCT に起因する吸収帯が確認できず、**Cu16_I** をアセトンに溶かしてから 2 時間後のスペクトルによく似ていた (Figure 3.21).

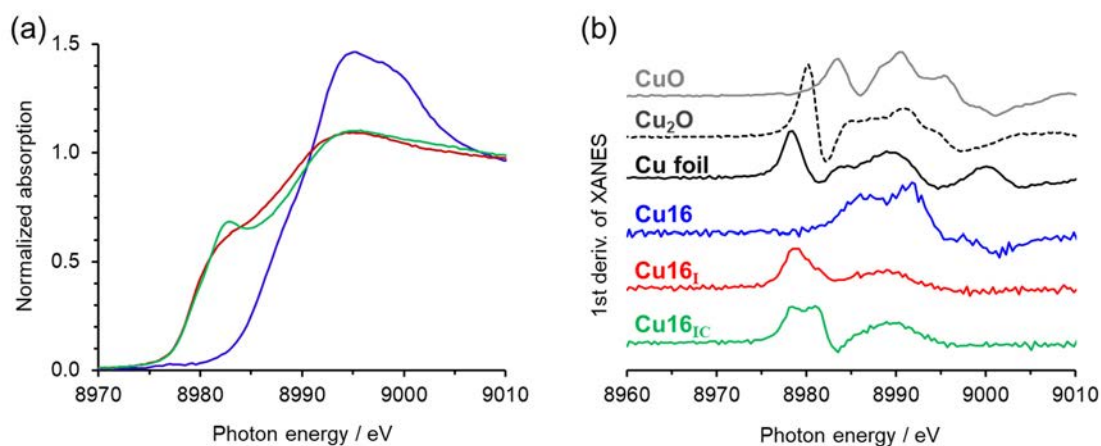


Figure 3.19. Cu K-edge (a) XANES spectra and (b) their first derivative of **Cu16** (blue line), **Cu16_I** (red line), and **Cu16_{IC}** (green line).

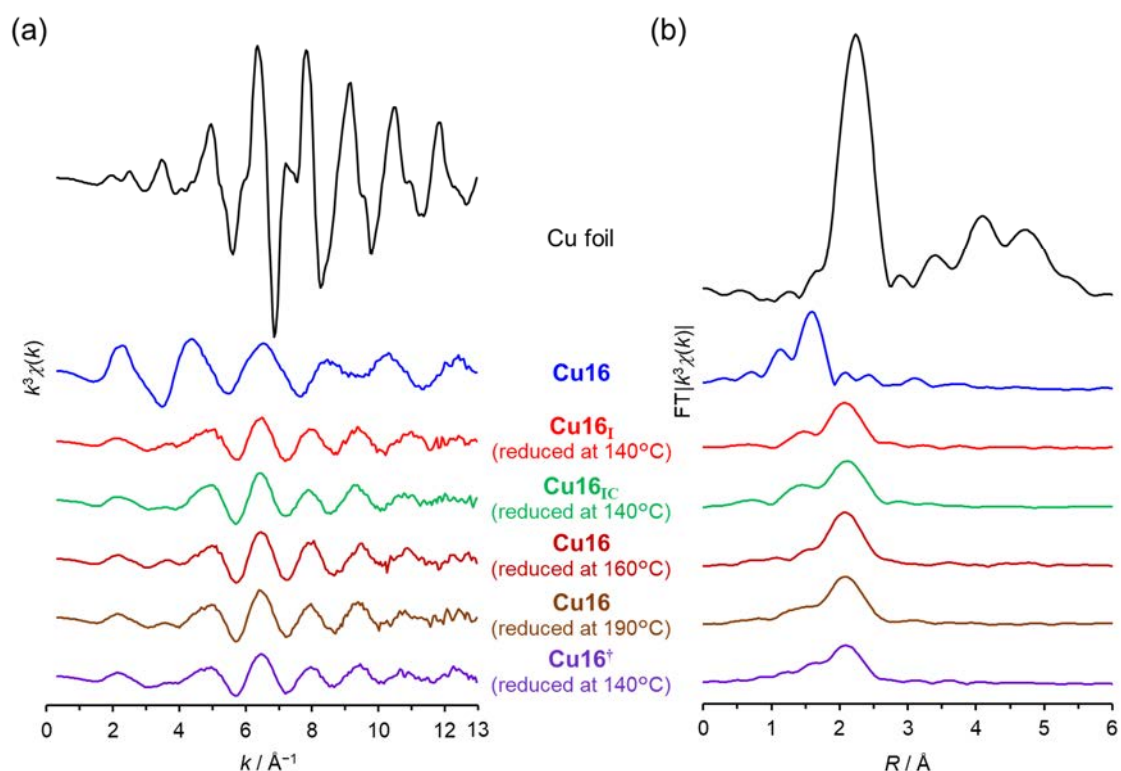


Figure 3.20. Cu K-edge (a) k^3 -weighted k -space EXAFS spectra and (b) R -space EXAFS spectra of **Cu16** (blue line) and its H_2 reduction products at different temperature (140°C (i.e., **Cu16_I**), red line; 160°C, dark red line; 190°C, brown line), **Cu16** after repeating redox treatment at 140°C (purple line), **Cu16** after reduction and recrystallization (i.e. **Cu16_{IC}**, green line), and Cu foil (black line). The Fourier transform was performed in the range of $k = 3\text{--}13 \text{ \AA}^{-1}$. [†]After 3rd reduction.

Table S2. Summary of the fitting parameters of Cu K-edge *R*-space EXAFS for Cu nanoclusters.

Sample	Reduction temperature / °C		CN	<i>R</i> / Å	ΔE / eV	$(DW)^2 / 10^{-1} \text{Å}^2$	<i>R</i> _f / %
Cu16^a (i.e., Cu16_I)	140	Cu···Cu	2.4(2)	2.43(4)	−4.1	0.11(3)	7.1
		Cu···O	0.5(3)	1.83(10)	−10.3	0.10(8)	
Cu16^b (i.e., Cu16_{IC})	140	Cu···Cu	3.3(3)	2.46(4)	−0.4	0.12(3)	7.8
		Cu···O	1.3(3)	1.83(8)	−3.5	0.11(7)	
Cu16^a	160	Cu···Cu	3.3(3)	2.43(4)	−4.6	0.11(3)	3.7
		Cu···O	0.5(3)	1.85(12)	−3.6	0.10(10)	
Cu16^a	190	Cu···Cu	3.2(3)	2.45(4)	−2.6	0.12(3)	5.1
		Cu···O	1.0(3)	1.84(10)	−3.8	0.12(8)	
Cu16^c (After repeating redox treatment)	140 (after 3rd reduction)	Cu···Cu	2.3(3)	2.44(4)	−3.9	0.11(3)	5.8
		Cu···O	0.6(2)	1.91(9)	1.6	0.08(8)	
Cu12^d	160	Cu···Cu	3.4(3)	2.43(4)	−5.3	0.11(3)	3.1
		Cu···O	0.3(3)	1.87(14)	−10.2	0.08(12)	
Cu8^d	160	Cu···Cu	2.7(3)	2.43(4)	−5.4	0.11(3)	5.3
		Cu···O	0.8(3)	1.84(8)	−9.7	0.09(7)	
Cu16^e (After catalytic hydrogenation)	140	Cu···Cu	4.9(3)	2.47(3)	−1.3	0.12(2)	3.0
		Cu···O	0.6(3)	1.87(10)	−4.5	0.09(9)	
Cu foil	–	Cu···Cu	11.1(2)	2.53(2)	2.7(2)	0.10(1)	2.5

^a **Cu16** after H₂ reduction at different temperature (140°C (i.e., **Cu16_I**), 160°C, 190°C). ^b **Cu16** after H₂ reduction at 140°C and recrystallization (i.e., **Cu16_{IC}**). ^c **Cu16** after repeating redox treatment at 140°C (after 3rd reduction). ^d **Cu12** and **Cu8** after H₂ reduction at 160°C. ^e **Cu16_I** after the catalytic hydrogenation of styrene under 5 MPa H₂ at 60°C for 18 h. *R* range = 1.2–2.6 Å, back *k* range = 3–13 Å^{−1}, CN = coordination number, ΔE = edge energy shift, *DW* = Debye-Waller factor.

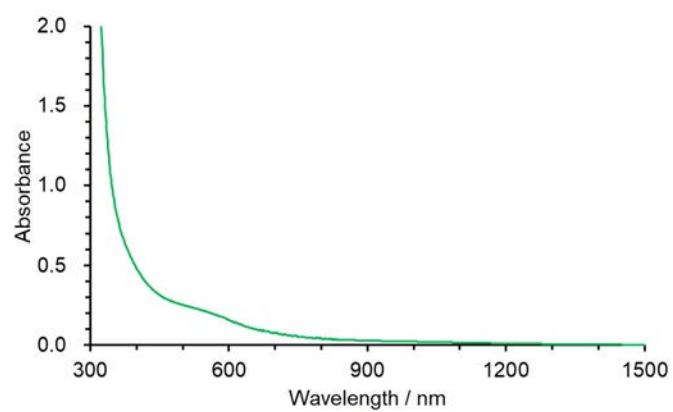


Figure 3.21. UV-vis spectrum of **Cu₁₆IC** (0.41 mM) in acetone (1 mm quartz cell).

3.3.4. Cu16 の可逆的な酸化還元特性

次に、銅ナノクラスターの酸化還元を伴う構造変換について検討した。Cu16_Iを室温で空気に晒すと、暗赤褐色の固体は1-2週間で緑色に変化した(Cu16_{II})。また、Cu16_Iの結晶化溶液も空気に晒すと数分で色が変わり、析出していた結晶 Cu16_{IC} も数日間で緑色に変化した (Figure 3.22)。Cu16_{II}のIRスペクトルをCu16やCu16_Iと比較すると、Cu16からCu16_Iへの還元によって一度消失した940, 630 cm⁻¹のピークがCu16_{II}で再度確認できるため、Cu16_Iは空気中の酸素によって酸化されたことが支持された (Figure 3.16)。Cu16_{II}の単結晶X線構造解析より、{P₈W₄₈}骨格の空隙内部に存在する銅イオンの配列は還元前のCu16に酷似していた (Figure 3.23)。したがって、雰囲気切り替えることでCu16とCu16_Iは可逆的に構造変換可能であると考えた。

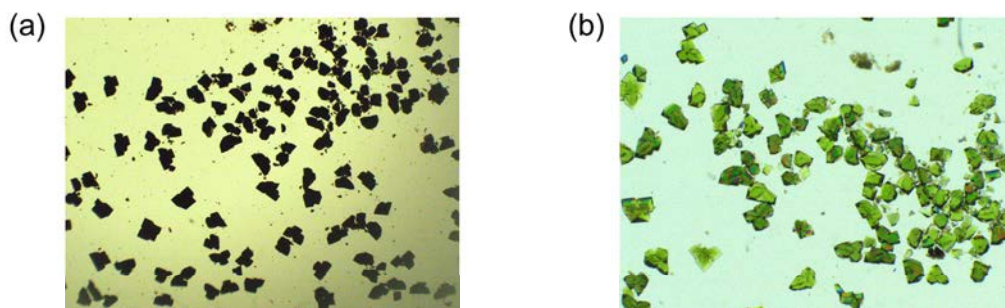


Figure 3.22. Photographs of (a) Cu16_{IC} and (b) Cu16_{IC} after exposure to air for 1 week (demonstrating reoxidation of Cu16_{IC} to Cu16_{II}).

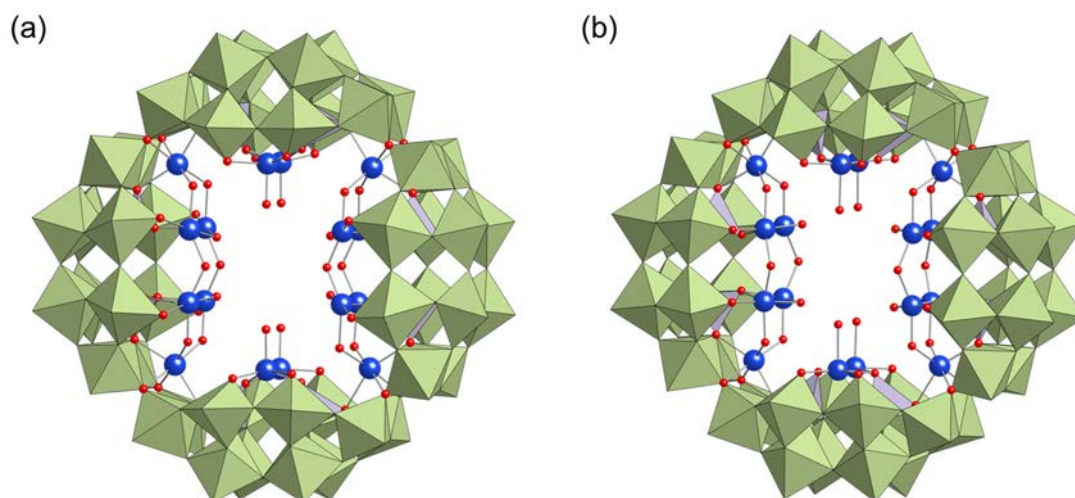


Figure 3.23. Molecular structures of (a) the oxidized Cu16_{IC} (i.e., Cu16_{II}) and (b) Cu16. Color code: PO₄, purple; WO₆, green; Cu, blue; O, red.

そこで, *in-situ* XAFS 測定によって **Cu16** の酸化還元特性を調べた (Figure 3.24). **Cu16** を 140°C で H₂ 還元した後, 140°C を保持したまま雰囲気を O₂ に切り替えると, Cu K 端 XANES スペクトルにおけるショルダー型のプレエッジピーク (~8980, ~8983 eV) の消失とホワイトライン (~8994 eV) の吸収増大が素早く生じ, 銅ナノクラスターが酸化されたことを支持した. 酸化後の XANES スペクトルは一度も還元されていない **Cu16** と完全には一致せず, まるで元の状態に戻り切っていないように見えた. **Cu16** では本来 Cu²⁺ に配位しているアクア配位子も 140°C では外れたままであることなどの要因が考えられる. 雰囲気を再度 H₂ に切り替えると, 1 度目の還元よりも少しゆっくり還元が進行した. 1 度目と 2 度目の還元後の XANES スペクトルに差異はなく, 還元後の最終状態は同一であることが示された. その後も雰囲気を O₂ と H₂ で交互に切り替えたところ, 2 度目の酸化後のスペクトルは 1 度目の酸化後のものと同一であり, 3 度目の還元後のスペクトルも 1 度目・2 度目の還元後のものと同一であった. 3 度目の還元後の Cu K 端 EXAFS スペクトルも 1 度目の還元後のスペクトルと良く一致しており, Cu···Cu 相互作用の配位数も維持されていた (2.3 ± 0.3 ; Figure 3.20 and Table 3.2). 以上より, **Cu16** は {P₈W₄₈} 骨格の空隙内部で銅オキソクラスターと銅ナノクラスターを可逆的に相互変換可能な酸化還元特性を有することが明らかになった.

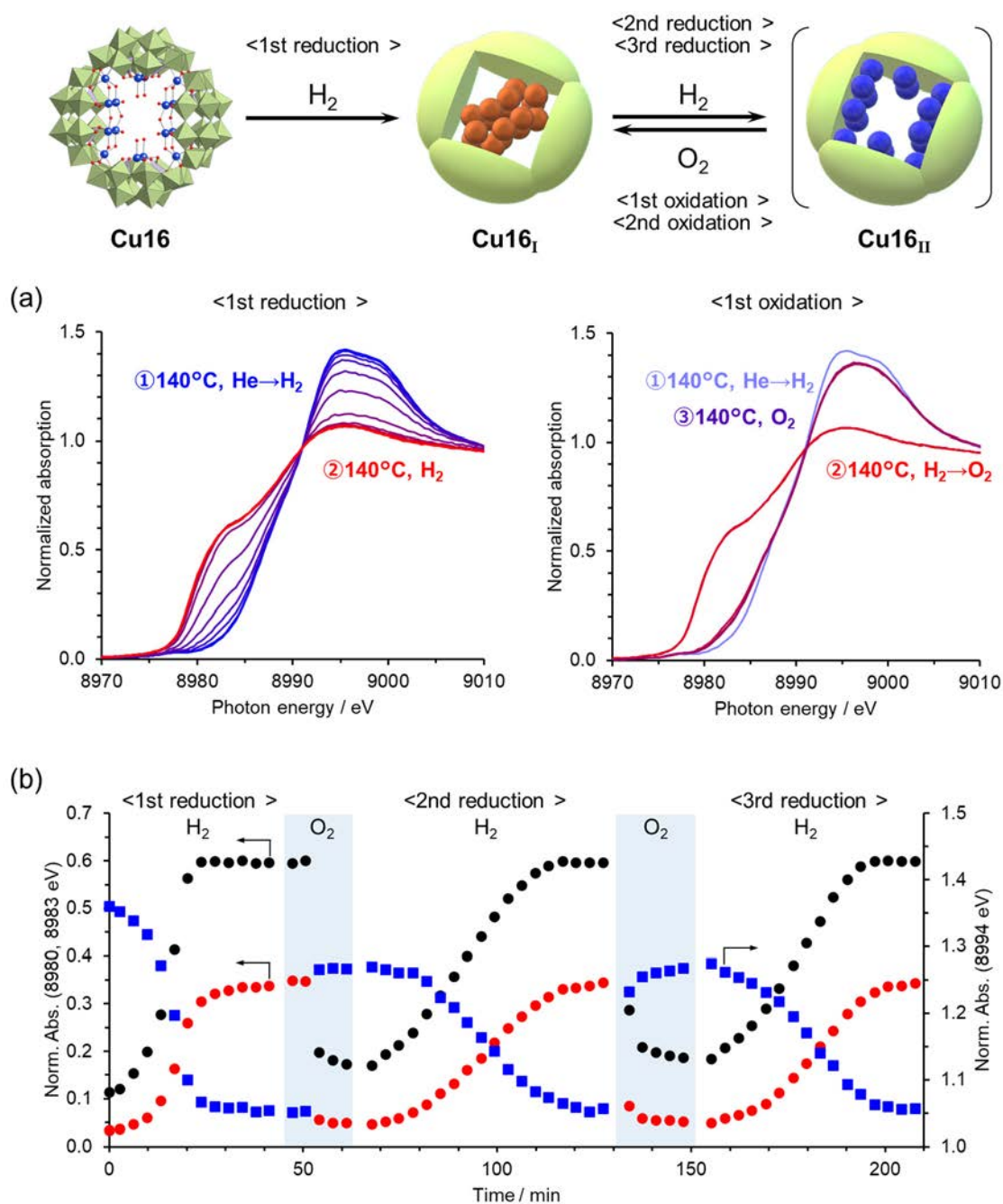


Figure 3.24. *In-situ* Cu K-edge XANES study of **Cu16** upon heating at 140°C under H₂–O₂-switching gas flow. (a) Spectral change during the first reduction (left, 1 to 2) and the first oxidation (right, 2 to 3) process. (b) Overall time profile of the normalized absorption intensity at two energies in pre-edge region (8980 eV, red circle; 8983 eV, black circle) and at one energy in the white-line region (8994 eV, blue square).

3.3.5. 還元特性に与える銅イオン導入核数と還元温度の効果

はじめに還元温度の効果調べるため、 H_2 気流下での **Cu16** の *in-situ* 還元を 160°C, 190°C で行った (Figures 3.20, 3.25, 3.26 and Table 3.2). 還元温度が高くなるにつれて Cu K 端 XANES スペクトルの変化は大きくなり、銅ナノクラスターの形成も速くなった. *R* 空間の EXAFS スペクトルのフィッティング解析から導かれる還元後の **Cu16** の Cu···Cu 相互作用の配位数 (160°C, 3.3 ± 0.3 ; 190°C, 3.2 ± 0.3) は Cu foil よりも小さな値を維持しており、銅ナノクラスターは {P₈W₄₈} 骨格の空隙内部でその大きさを保持していることが示唆された. {P₈W₄₈} 骨格は 200°C 程度までの温度帯であれば銅原子を空隙内部に保持するために必要な安定性を有していると言える. Cu···Cu 相互作用の配位数が 140°C で還元した **Cu16_I** よりも少し大きいのは、銅原子の配列が **Cu16_I** とは異なり、熱力学的により安定な構造に変化したことに由来すると考えられる.

次に、{P₈W₄₈} 骨格の空隙内部に導入された銅イオン核数の効果を調べるため、**Cu16** よりも銅イオン核数の少ない環状 POM **Cu12**, **Cu8**, **Cu4** についても H_2 気流下で室温から 200°C まで昇温し、*in-situ* XANES スペクトル測定を行った (Figure 3.27). これら 3 種の環状 POM については、いずれも 200°C まで昇温後、そのまま 20 分間程度加熱を続けた. 前項までと同様にプレエッジピーク (8980, 8983 eV) とホワイトライン (8994 eV) 上における合計 3 エネルギー値での吸収強度をプロットすると、XANES スペクトルが大きく変化する変曲点の温度は銅イオン核数が多いほど低くなった: **Cu16** (140°C), **Cu12** (165°C), **Cu8** (190°C) (Figure 3.27b). **Cu4** の場合、Cu²⁺ から Cu⁺ への還元はゆっくり進行したが、Cu⁰ の生成はほとんど確認できず、温度が 200°C に到達する前に変曲点は現れなかった. 以上より、予め {P₈W₄₈} 骨格の空隙内部に導入された銅イオン核数が多いほど銅イオンはより低温で還元されることが明らかになった. 同じ体積の空隙内部により多くの銅イオンが存在している方が、水素還元によって架橋や末端の酸素原子が消失した後の銅原子間の距離も短くなるので、Cu–Cu 結合の形成とそれに伴うナノクラスターの安定化が促進されるのだと考えられる.

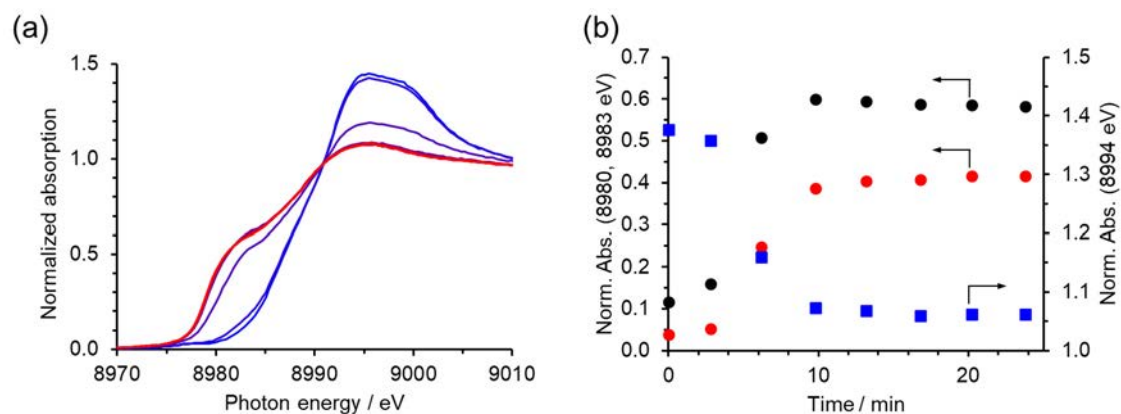


Figure 3.25. (a) *In-situ* Cu K-edge XANES spectra of **Cu16** at 160°C under H₂ gas flow, and (b) the time profile of the normalized absorption intensity at two energies in pre-edge region (8980 eV, red circle; 8983 eV, black circle) and at one energy in the white-line region (8994 eV, blue square).

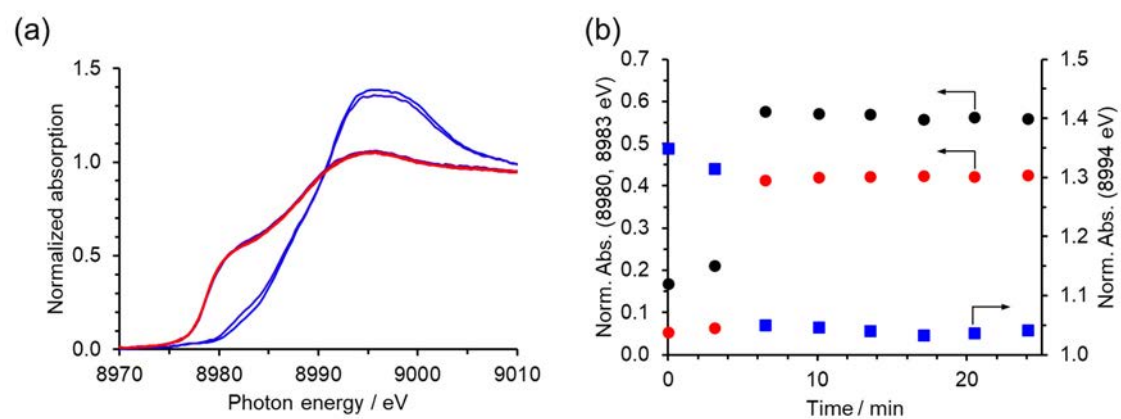


Figure 3.26. (a) *In-situ* Cu K-edge XANES spectra of **Cu16** at 190°C under H₂ gas flow, and (b) the time profile of the normalized absorption intensity at two energies in pre-edge region (8980 eV, red circle; 8983 eV, black circle) and at one energy in the white-line region (8994 eV, blue square).

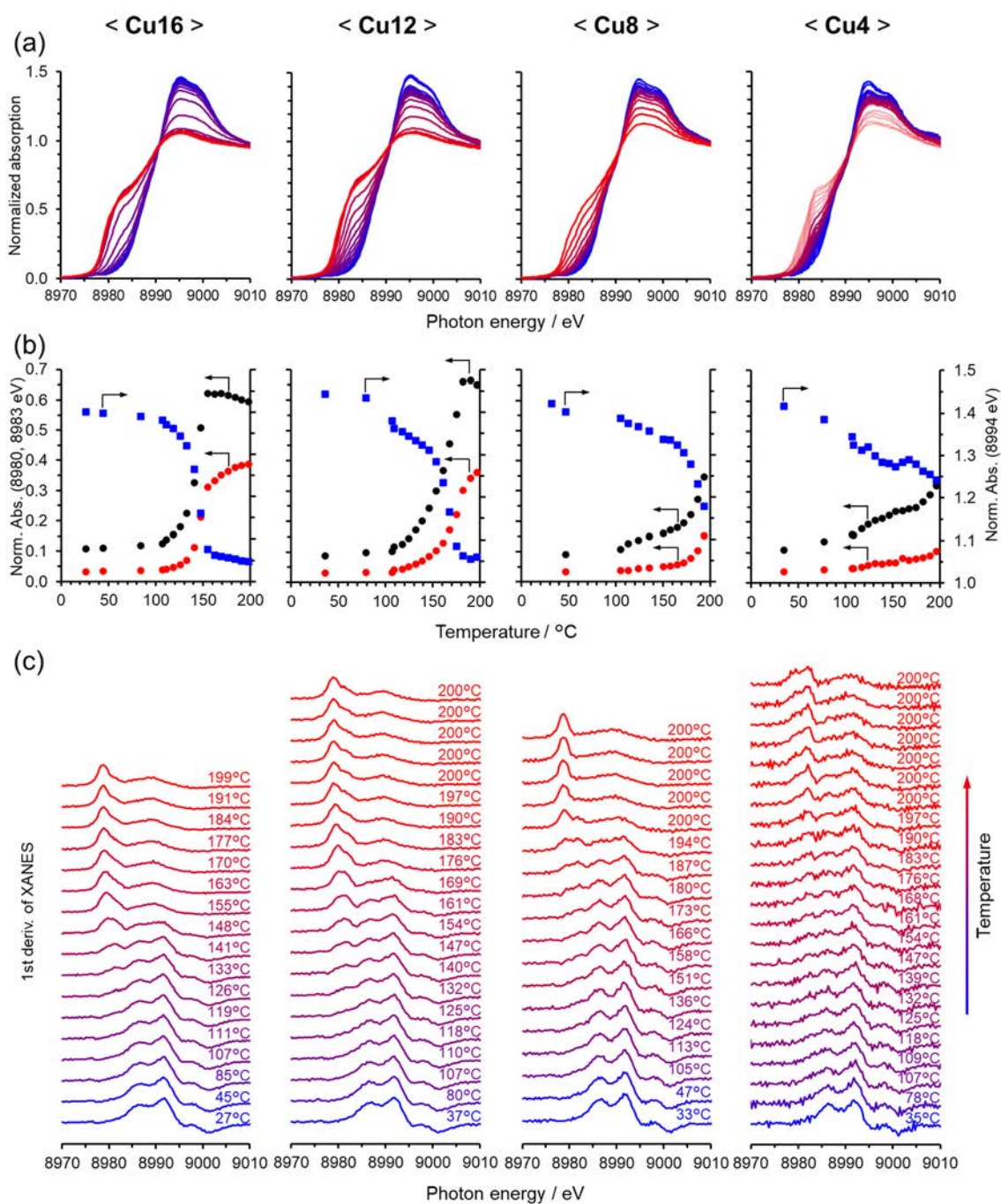


Figure 3.27. (a) *In situ* Cu K-edge XANES spectra of **Cu16**, **Cu12**, **Cu8**, and **Cu4** at elevated temperatures up to 200°C under H₂ gas flow, and (b) the time profiles of the normalized absorption intensity at two energies in pre-edge region (8980 eV, red circle; 8983 eV, black circle) and at one energy in the white-line region (8994 eV, blue square). (c) First derivative of XANES spectra of **Cu16**, **Cu12**, **Cu8**, and **Cu4** described in (a). After temperature reached 200°C, each sample was continued heating intact for ~20 min. Figure (a) for **Cu4** was added the corresponding spectra obtained during the additional reduction process with the light red lines.

最後に、**Cu12** と **Cu8** を 160°C 一定温度で H₂ 還元する過程を Cu K 端 XANES スペクトル測定で追跡し、**Cu16** の場合と比較した (Figures 3.28 and 3.29). **Cu4** は 200°C で 20 分間還元した後の EXAFS スペクトルから Cu···Cu 相互作用に帰属可能なピークを確認できなかったため (Figures 3.27 and 3.29), 当実験は行わなかった. **Cu16** では 20 分程度で銅ナノクラスター形成反応が完結したのに対し、**Cu8** では 1 時間以上を要し、核数の多い銅ナノクラスターの方が形成速度も速いことが明らかになった. 還元後の環状 POM における *k* 空間の EXAFS スペクトルの振動パターンは銅の核数によらず同一であった (Figure 3.29a). また、*R* 空間の EXAFS スペクトルからは Cu···Cu 相互作用に帰属可能なピークが観察でき、配位数は 2.7–3.4 と小さかった (Figure 3.29b and Table 3.2). したがって、**Cu16** よりも導入核数が少ない環状 POM についても穏和な条件で銅ナノクラスターを構築可能であることが分かった. 以上の結果は、一つの空間内に予め銅イオンを集積することの重要性を示している.

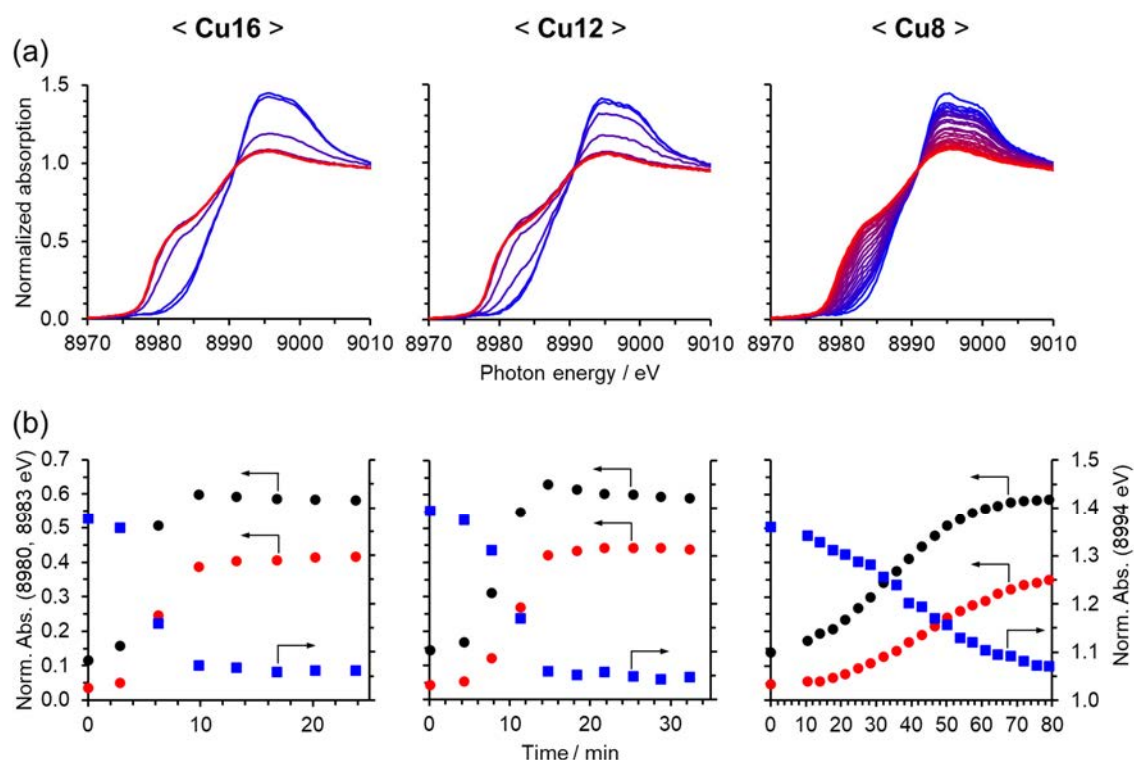


Figure 3.28. (a) *In-situ* Cu K-edge XANES spectra of **Cu16**, **Cu12** and **Cu8** at 160°C under hydrogen gas flow, and (b) the time profiles of the normalized absorption intensity at two energies in pre-edge region (8980 eV, red circle; 8983 eV, black circle) and at one energy in the white-line region (8994 eV, blue square).

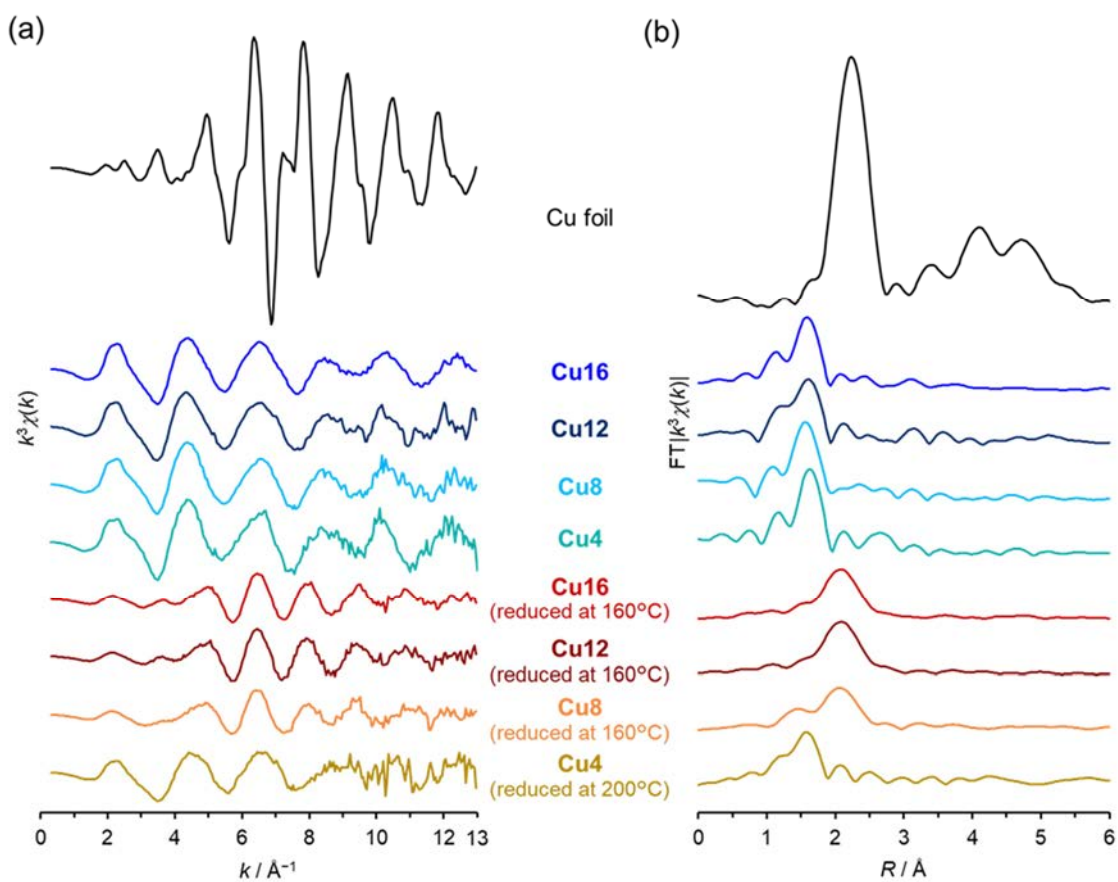


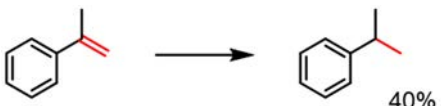
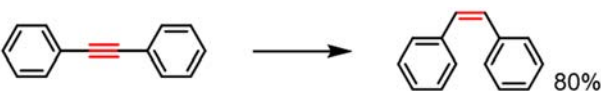
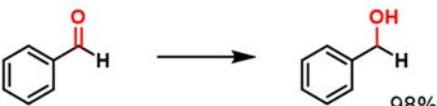
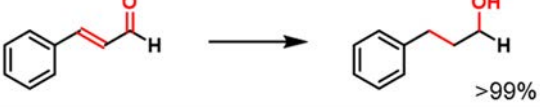
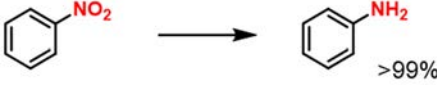
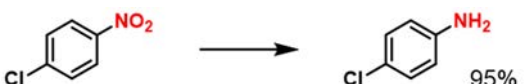
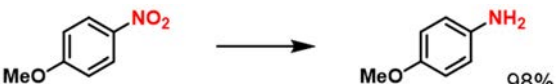
Figure 3.29. Cu K-edge (a) k^3 -weighted k -space EXAFS spectra and (b) R -space EXAFS spectra of **Cu16** (blue line), **Cu12** (dark blue line), **Cu8** (light blue line), **Cu4** (turquoise) and their H₂ reduction products (**Cu16** (dark red line), **Cu12** (brown line), **Cu8** (orange line) were reduced at 160°C, **Cu4** (ocher line) was reduced at 200°C and kept for 20 min at the temperature), and Cu foil (black line). The Fourier transform was performed in the range of $k = 3\text{--}13 \text{\AA}^{-1}$.

3.3.6. Cu16_I を触媒に用いた水素化反応

最後に、露出した銅表面を有する **Cu16_I** を不均一系触媒に用いて有機化合物中の種々の官能基の水素化反応を検討した。ジエチレングリコールジメチルエーテルにスチレンと 0.5 mol% の **Cu16_I** を加え、5 MPa の H₂ 雰囲気下、60°C で 18 時間反応させたところ、スチレンの水素化が定量的に進行し、エチルベンゼンが収率 98% で生成した (Table 3.3, entry 1)。α-メチルスチレンでは、スチレンと比較して反応速度が大きく低下した (Table 3.3, entry 2)。ジフェニルアセチレンからは (Z)-スチルベンが選択的に生成した (Table 3.3, entry 3)。また、**Cu16_I** はアルデヒドやケトン、ニトロアレーンのような極性官能基の水素化反応にも触媒活性を示した (Table 3.3, entries 4–11)。銅原子が Lewis 酸点、{P₈W₄₈} 骨格が Lewis 塩基点としてそれぞれ働くことで、銅ナノクラスターと {P₈W₄₈} 骨格の界面で H₂ 分子の不均等開裂が進行し、極性官能基の水素化反応を可能にすると考えられる^[24]。

触媒反応後の **Cu16_I** の構造を調べるため、スチレンの水素化反応の反応溶液を Ar 雰囲気下で濾過し触媒を濾別した。回収した触媒の Cu K 端 XANES スペクトルでは、ホワイトライン (~8994 eV) の位置が僅かに低エネルギー側にシフトしており、反応後の銅原子は反応前よりわずかに深く還元されたことを示唆した (Figure 3.30a)。また、吸収端 (~8988 eV) 前後における XANES スペクトルは反応前後で異なっており、銅原子の配位形式が変化したことが示唆された。k 空間 EXAFS スペクトルの振動パターンは、反応前後で良く類似しており、Cu foil とは大きく異なっていたことから、反応後も小さなナノクラスター構造を維持していると考えられる (Figure 3.30b)。一方、R 空間の EXAFS スペクトルでは Cu⋯Cu 相互作用に帰属可能なピークの強度が反応後に大きくなっており、フィッティング解析で求められる配位数 (4.9 ± 0.3) も大きくなっていった (Figure 3.30c and Table 3.2)。**Cu16_{Ic}** の結晶構造を基に、16 核の銅原子が面心立方格子上に最小サイズのクラスターを形成するよう配列した場合を想定すると (Figure 3.31)、Cu–Cu 結合の配位数は 5.6 となる。よって、触媒反応に伴う Cu⋯Cu 相互作用の配位数の変化は {P₈W₄₈} 骨格の空隙内部で銅原子の配列が変化したことに由来し、反応後も小さな銅ナノクラスターを維持できていると考えられる。反応後の触媒を再度用いてスチレンの水素化反応を行ったところ、18 時間でエチルベンゼンが >99% の収率で得られ、**Cu16_I** は失活せずに再使用可能であることも明らかになった。

Table 3.3. Catalytic hydrogenation reactions using **Cu16_I** as a catalyst.

Entry	Substrate → Product (Yield / %)
1	 98%
2	 40%
3	 80%
4	 98%
5	 94%
6	 93%
7	 >99%
8	 39%
9	 >99%
10	 95%
11	 98%

Reaction conditions: **Cu16_I** (0.5 μmol), substrate (0.1 mmol), diglyme (2 mL), H₂ (5 MPa), 80°C, 18 h.

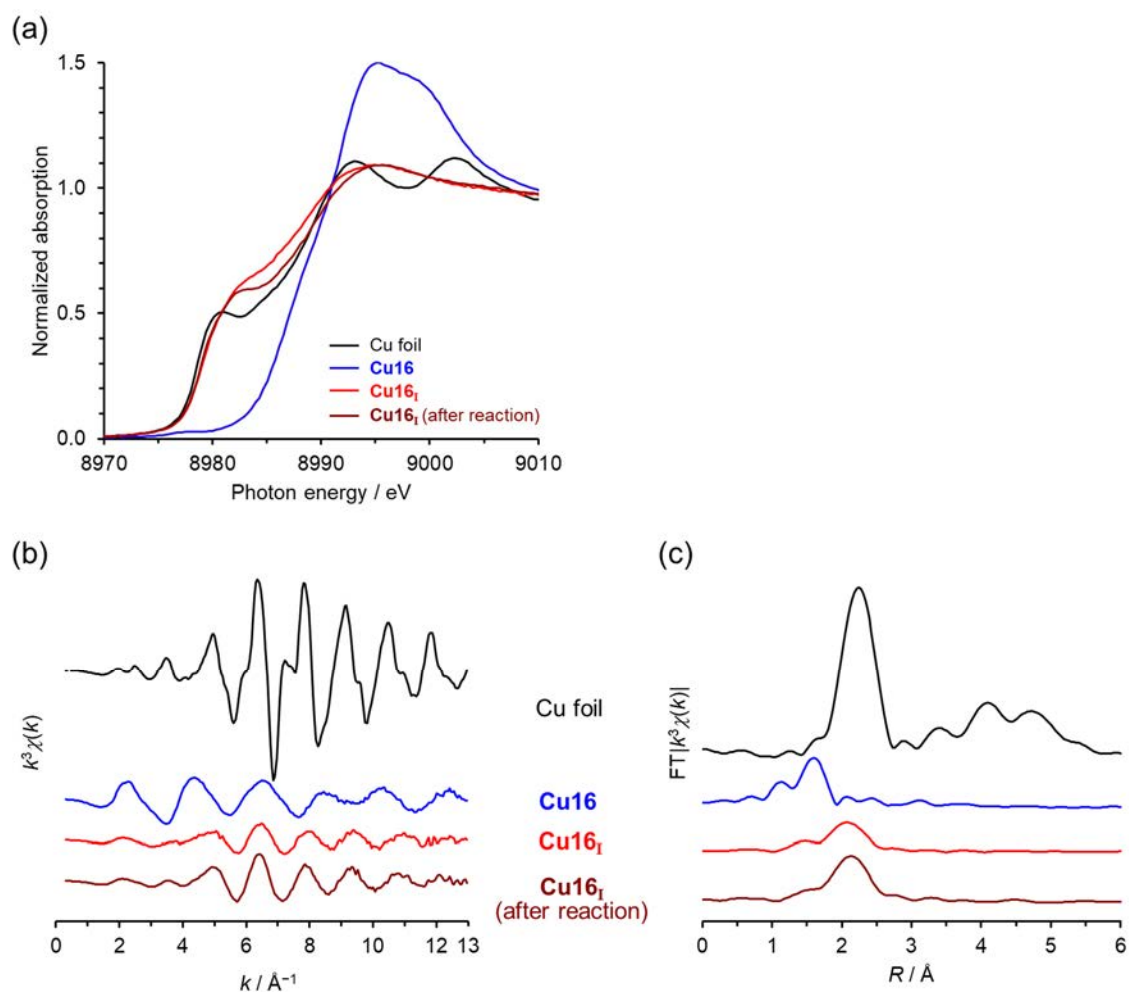


Figure 3.30. Cu K-edge (a) XANES spectra, (b) k^3 -weighted k -space EXAFS spectra, and (c) R -space EXAFS spectra of **Cu16** (blue line), **Cu16_I** (red line), **Cu16_I** after catalytic reaction (brown line) and Cu foil (black line). The Fourier-transformation were conducted in the range of $k = 3\text{--}13 \text{ \AA}^{-1}$.

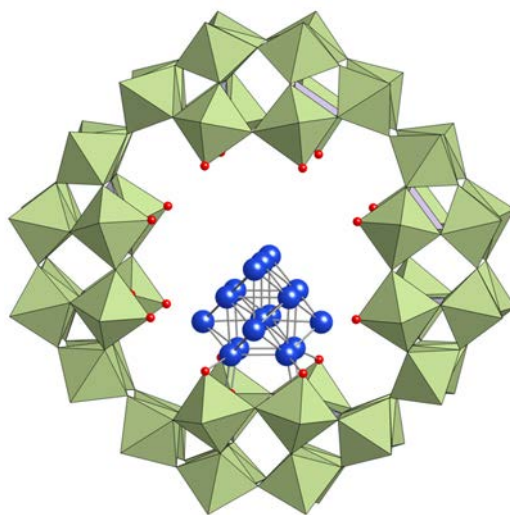


Figure 3.31. One of the structures of the $\{\text{Cu}_{16}\}$ nanocluster whose Cu atoms are arranged on the smallest face-centered-cubic lattice as estimated by the crystal structure of **Cu16_{IC}**.

3.4. 本章の総括

本章では、安定で剛直な環状無機分子鑄型 $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$ に予め銅オキシクラスターを精密に構築し、それを固相で水素還元することで、鑄型の内部に露出表面を有する銅ナノクラスターを合成することに成功した。銅イオンが各鑄型内部の空隙に集積されることで、低温で銅イオンが還元され、銅原子が Cu-Cu 結合を形成しナノクラスターを構築可能であった。本手法は銅イオンの核数が異なる環状 POM にも適用可能であった。また、雰囲気によって $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ 骨格の空隙内部に形成される銅オキシクラスターと銅ナノクラスターを相互に変換可能な酸化還元特性も明らかにした。還元中も $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ 骨格が維持されているため、繰り返し酸化還元を行った後でも銅原子が $\{\text{P}_8\text{W}_{48}\}$ 骨格から外れて凝集することが抑制された。さらに、形成された銅ナノクラスターは、分子状水素を還元剤に用いて極性の異なる種々の官能基の水素化が可能な活性水素種を生成した。本手法は多様な露出金属表面を有する小さなナノクラスターを合成する手法として有効であり、多方面での応用を指向した様々な金属ナノクラスターの創成に繋がると期待される。

3.5. 参考文献

- [1] (a) R. Jin, C. Zeng, M. Zhou, Y. Chen, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10346; (b) Y. Du, H. Sheng, D. Astruc, M. Zhu, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 526; (c) Y. Jin, C. Zhang, X.-Y. Dong, S.-Q. Zang, T. C. W. Mak, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 2297; (d) J. Yang, R. Jin, *ACS Materials Lett.* **2019**, *1*, 482; (e) Y.-P. Xie, Y.-L. Shen, G.-X. Duan, J. Han, L.-P. Zhang, X. Lu, *Mater. Chem. Front.* **2020**, *4*, 2205, (f) I. Díez, R. H. A. Ras, *Nanoscale* **2011**, *3*, 1963.
- [2] Y. Kikukawa, Y. Kuroda, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2434.
- [3] Y. Kikukawa, Y. Kuroda, K. Suzuki, M. Hibino, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 376.
- [4] (a) K. Yonesato, H. Ito, H. Itakura, D. Yokogawa, T. Kikuchi, N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19550; (b) K. Yonesato, S. Yamazoe, D. Yokogawa, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 16994.
- [5] K. Yonesato, H. Ito, D. Yokogawa, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 16361.
- [6] K. Yonesato, D. Yanai, S. Yamazoe, D. Yokogawa, T. Kikuchi, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Nat. Chem.* **2023**, *15*, 940.
- [7] (a) T.-A. D. Nguyen, A. W. Cook, G. Wu, T. W. Hayton, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 8390; (b) K. K. Chakrahari, J.-H. Liao, S. Kahlal, Y.-C. Liu, M.-H. Chiang, J.-Y. Saillard, C. W. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14704; (c) K. K. Chakrahari, R. P. B. Silalahi, J.-H. Liao, S. Kahlal, Y.-C. Liu, J.-F. Lee, M.-H. Chiang, J.-Y. Saillard, C. W. Liu, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 6785; (d) A. W. Cook, Z. R. Jones, G. Wu, S. L. Scott, T. W. Hayton, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 394; (e) T.-A. D. Nguyen, Z. R. Jones, B. R. Goldsmith, W. R. Buratto, G. Wu, S. L. Scott, T. W. Hayton, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13319; (f) T.-A. D. Nguyen, Z. R. Jones, D. F. Leto, G. Wu, S. L. Scott, T. W. Hayton, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 8385.
- [8] (a) A. K. Das, S. Biswas, V. S. Wani, A. S. Nair, B. Pathak, S. Mandal, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 7616; (b) C. Dong, R.-W. Huang, C. Chen, J. Chen, S. Nematullov, X. Guo, A. Ghosh, B. Alamer, K. N. Hedhili, T. T. Isimjan, Y. Han, O. F. Mohammed and O. M. Bakr, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 11026.
- [9] (a) A. Baghdasaryan, T. Bürgi, *Nanoscale* **2021**, *13*, 6283; (b) Y. Lu, W. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3594; (c) S. Shahsavari, S. Hadian-Ghazvini, F. H. Saboor, I. M. Oskouie, M. Hasany, A. Simchi, A. L. Rogach, *Mater. Chem. Front.* **2019**, *3*, 2326; (d) Z. Wang, B. Chen, A. L. Rogach,

- Nanoscale Horiz.* **2017**, 2, 135; (e) H. Wang, L. Wang, F.-S. Xiao, *ACS Cent. Sci.* **2020**, 6, 1685.
- [10] S. Sasaki, K. Yonesato, N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 7722.
- [11] Rigaku OD *CrysAlis PRO*. Rigaku Oxford Diffraction Ltd, Yarnton, England, **2018**.
- [12] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **2009**, 42, 339.
- [13] (a) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112; (b) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, C71, 3.
- [14] H. Asakura, S. Yamazoe, T. Misumi, A. Fujita, T. Tsukuda, T. Tanaka, *Radiat. Phys. Chem.* **2020**, 175, 108270.
- [15] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, S. D. Conradson, *Phys. Rev. B* **1998**, 58, 7565.
- [16] E. Kazuma, T. Yamaguchi, N. Sakai, T. Tatsuma, *Nanoscale* **2011**, 3, 3641.
- [17] (a) K. K. Chakrahari, J.-H. Liao, S. Kahlal, Y.-C. Liu, M.-H. Chiang, J.-Y. Saillard, C. W. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 14704; (b) A. K. Das, S. Biswas, V. S. Wani, A. S. Nair, B. Pathak, S. Mandal, *Chem. Sci.* **2022**, 13, 7616; (c) S. Lee, M. S. Bootharaju, G. Deng, S. Malola, W. Baek, H. Häkkinen, N. Zheng, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 13974.
- [18] J. Y. Kim, J. A. Rodriguez, J. C. Hanson, A. I. Frenkel, P. L. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10684.
- [19] K. Sonobe, M. Tanabe, T. Imaoka, W.-J. Chun, K. Yamamoto, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 8452.
- [20] T. Matsuyama, S. Kikkawa, N. Kawamura, K. Higashi, S. Yamazoe, *Radiat. Phys. Chem.* **2024**, 215, 111351.
- [21] A. Sahai, N. Goswami, S. D. Kaushik, S. Tripathi, *Appl. Surf. Sci.* **2016**, 390, 974.
- [22] (a) S. Dai, T. Kajiwara, M. Ikeda, I. Romero-Muñiz, G. Patriarche, A. E. Platero-Prats, A. Vimont, M. Daturi, A. Tissot, Q. Xu, C. Serre, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202211848; (b) L. R. Redfern, W.-S. Lo, I. J. Dillingham, J. G. Eatman, M. R. Mian, C.-K. Tsung, P. K. Farha, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 31496.
- [23] J. Szanyi, M. Daturi, G. Clet, D. R. Baer, C. H. F. Peden, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 4383.
- [24] D. R. Aireddy, K. Ding, *ACS Catal.* **2022**, 12, 4707.

第4章

総括

4.1. 本研究の総括

銅ナノクラスターは、銅原子の核数や他原子・配位子との結合様式に応じてナノ粒子とは異なる特異な物理化学特性を示すため、金や銀などの貴金属ナノクラスターに代わる機能性材料や触媒としての応用が期待されている。しかし、ナノクラスターはナノ粒子よりも表面原子の割合が高いことに加え、還元された銅原子は金や銀よりも酸化されやすく不安定なため、従来様々な合成法によって安定化された銅ナノクラスターの設計が行われてきた。特に、有機配位子や高分子、ゼオライトなど多様な鑄型を活用することで、銅ナノクラスターの安定化やサイズ制御が行われている。これらの手法では一般に液相で銅イオンを還元するため、還元された銅原子が溶液に溶出することがある。また、小さな核数のナノクラスターを目標通り一様に合成することは非常に困難である。

欠損型ポリオキシメタレート (POM) は優れた耐熱性を有するアニオン性の分子状金属酸化物である。反応性の高い配位酸素サイトを複数有するため、ナノクラスターを合成するための配位子として利用可能であり、ナノクラスターに新たな特性を付与することができる。特に、環状 POM は、直径 1 nm 程度の空隙内部に配位酸素サイトを多数有するため、金属を内部に集積可能な環状無機分子鑄型として注目されている。

本研究では、まず環状 POM の空隙内部に核数を規定した銅オキソクラスターを設計し、それを固相で水素還元することで、露出表面を有する小さな銅ナノクラスターを合成する新たな手法を開発した (Figure 4.1)。環状 POM は空隙内部に複数の異なる配位環境を持った多数の配位酸素サイトを有するため、有機溶媒中でこれらの酸素サイトの反応性を制御することで、銅イオンの核数と配列を厳密に制御して 4 核から 16 核までの銅オキソクラスターを構築することに成功した。環状 POM は耐熱性に加え、酸化還元反応に対する耐久性にも優れているため、金や銀イオンよりも還元されにくい銅イオンに対しても 100°C 以上で加熱還元することを可能にした。空隙内部に銅イオンを予め集積しておくことで銅イオンは還元後に Cu-Cu 結合を容易に形成できるため、従来よりも低温で 0 価の銅原子を生成し、予め導入した核数の銅ナノクラスターを構築することに成功した。

第 2 章では、有機溶媒に可溶な環状 POM のテトラ-*n*-ブチルアンモニウム (TBA) 塩 (P8W48) を無機多座配位子として利用し、量論量の銅イオンと反応させることで、4 核、8 核、12 核、16 核の銅オキソクラスターを内包する環状 POM (Cu4, Cu8^[1], Cu12, Cu16) の選択的かつ逐次的な合成を達成した。P8W48 のアニオン骨格を構成する各 {P₂W₁₂} ユニットは、ユニット中央 (ミドルサイト) に銅イオンが導入される際に α 型から γ 型に構造変化した。

本手法は対カチオンのアルカリ金属イオンや水分子が介入する平衡反応の影響を受ける従来の水溶液中での合成法とは異なり、目的とする組成の金属オキソクラスターを精密に設計可能である。

導入核数が少ない場合 (**Cu4**, **Cu8**), 銅イオンを導入可能なサイト数の方が導入核数よりも多くなるため、合成溶液にメタノールを添加することで、反応性の高い一部の配位酸素サイトをメトキシ基で保護した。これに伴い、銅イオンの導入サイトは一意に定まり、従来の水溶液中での合成では困難な導入の位置選択性の制御に成功した。特に 4 核の銅イオン導入について、メトキシ基によって保護することができない{P₂W₁₂}ユニットの間 (ヒンジサイト) では、水素結合で安定化された水分子が過剰な銅イオンの導入抑制に寄与していた。

導入核数が多い場合 (**Cu12**, **Cu16**), 銅イオンは全ての配位可能な酸素サイトと結合してオキソクラスターを形成した。特に、12 核導入時点で全ての配位酸素サイトが銅イオンと結合していたにもかかわらず、16 核導入時は一部の{P₂W₁₂}ユニットのミドルサイトに 4 核の銅イオンが導入され、ヒンジサイトの銅イオンとの酸素架橋により新規銅 6 核構造を形成した。よって、銅イオンの反応量を制御することで同一の配位環境を有する{γ-P₂W₁₂}ユニット上に異なる銅多核構造を構築可能であることが明らかになった。

また、単離した銅イオン核数が少ない環状 POM に量論量の銅イオンを反応させることで、より核数の多い環状 POM を合成することにも成功した。その結果、**P8W48** から **Cu16** まで 4 当量ずつ銅イオンを反応させることで、環状 POM の空隙内部に段階的に銅多核構造を増築可能であることが示された。特に、**Cu8** から **Cu12** への合成時には、少量の水を添加することで、メトキシ基の脱離を促進することも可能であった。

第 3 章では、予め空隙内部に銅オキソクラスターを構築した環状 POM を出発物質とし、これを固相水素還元することで、環状 POM の骨格を維持したままその空隙内部に銅ナノクラスターを合成した。

はじめに、**Cu16** を水素雰囲気ですぐに昇温すると、130°C 付近から銅イオンの還元が開始し、続いて環状 POM 骨格も還元される様子が拡散反射固体 UV-vis および XAFS 測定によって観察された。140°C の一定温度で **Cu16** を水素還元した場合にも同様の変化が観測され、還元後の **Cu16** (**Cu16_I**) は環状 POM 骨格を保持したまま露出銅表面を有する小さなナノクラスターを形成していることが、XAFS, IR, DRIFT 測定によって明らかになった。**Cu16_I** はアルゴン雰囲気では有機溶媒に溶かし、結晶化することが可能であり (**Cu16_{Ic}**), 結晶状態でも露出表面を有する銅ナノクラスターが環状 POM 骨格の空隙内部に形成されたことが支

持された．また，**Cu16_{ic}** の元素分析から，銅ナノクラスターの核数は還元前から変化しないことが示唆された．以上より，剛直で安定な環状 POM を分子鋳型に用いて，内部に予め構築された小さな銅オキソクラスターを固相還元することにより，200°C 以下の低温で銅イオンを 0 価まで還元し，銅原子の核数を保持したまま露出表面を有する銅ナノクラスターを合成することに成功した．また，**Cu16_i** は水素を還元剤に用いて極性の異なる複数の官能基の水素化反応に触媒活性を示した．

Cu16_i や **Cu16_{ic}** は空気に晒すことで固体の色が暗赤褐色から還元前の緑色に変化する様子が観察された．*In-situ* XAFS 測定および単結晶 X 線構造解析より，**Cu16** を水素・酸素と交互に反応させることで，**Cu16** は環状 POM の空隙内部で銅オキソクラスターと銅ナノクラスターを相互に変換可能な優れた酸化還元特性を有することが明らかになった．

Cu16 を異なる温度で水素還元すると，還元温度が高いほど銅ナノクラスターの形成は速くなったが，小さな銅ナノクラスター構造は保持されていた．また，**Cu16**，**Cu12**，**Cu8**，**Cu4** で水素還元を行うと，銅イオン核数が大きいほど低温で銅ナノクラスターが形成され，形成速度も速かった．同じ体積の空隙内部に導入されている核数が多いほど還元された銅原子同士が結合を形成しやすいことに由来すると考えられる．

本手法は，液相還元が困難な金属種に対しても，固相還元によってナノクラスターを合成できる点で優れており，多様な金属ナノクラスターの合成に展開可能なことが期待される．予め鋳型内部に小さな金属オキソクラスターを構築しておくことで，従来の固相還元よりも穏和な条件でナノクラスターを合成できるほか，環状 POM が分子性であることを生かして，予め導入された規定核数からなるナノクラスターを構築できる．また，生成するナノクラスターは安定化のため被覆されやすい金属表面が露出しているため，耐熱性や安定性に優れた環状 POM の空隙内部で，反応性の高いクラスター表面を利用し，液相から気相まで幅広い触媒反応への応用が期待できる．

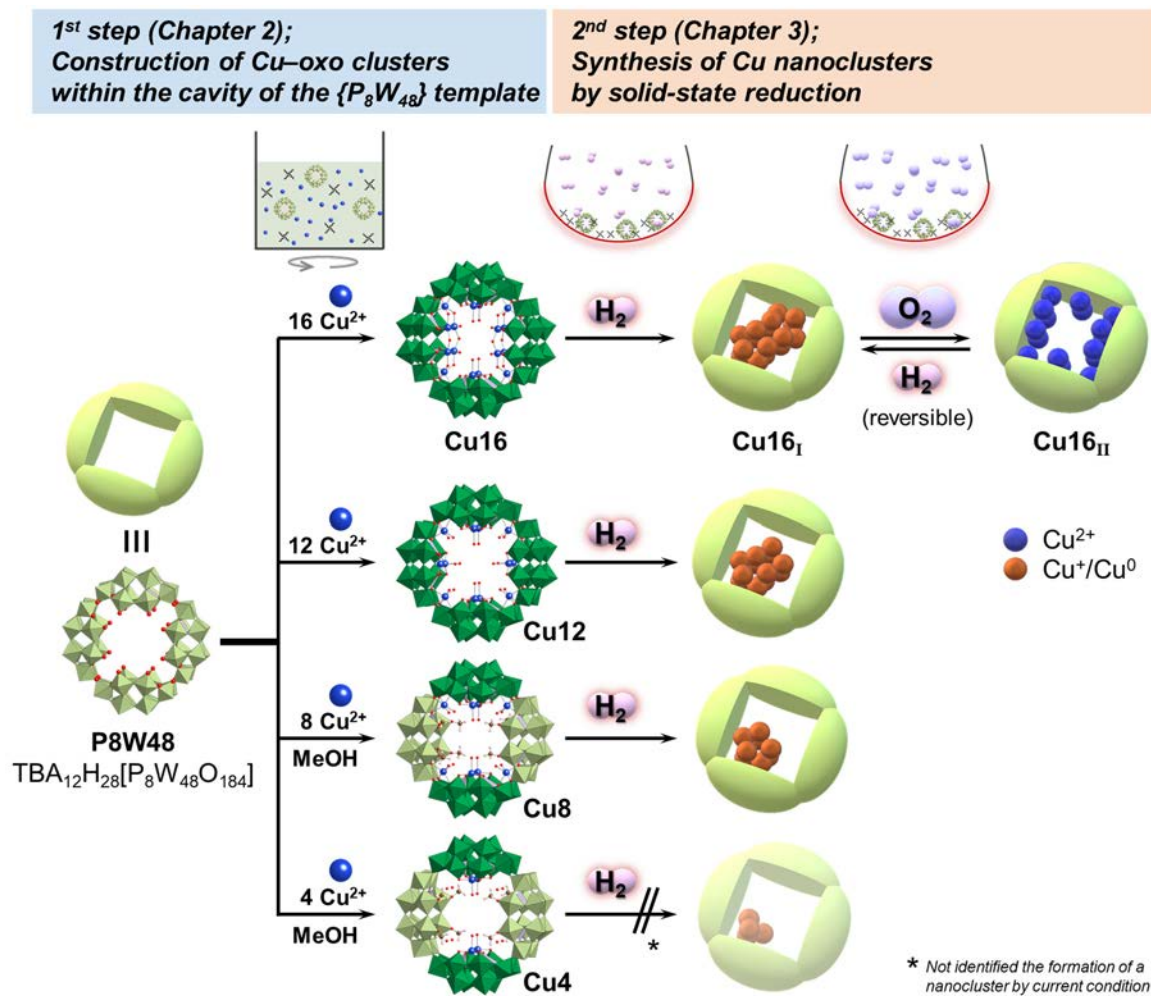


Figure 4.1. Outline of this study.

4.2 本研究の展望

本研究では環状 POM を無機分子鑄型に用いて露出表面を有する小さな銅ナノクラスターの合成を達成した。銅ナノクラスターは次の 2 段階で合成した; (1) 有機溶媒中で環状 POM と量論量の銅イオンを反応させて、環状 POM の空隙内部に銅オキソクラスターを構築する。(2) 銅オキソクラスターを内包する環状 POM を水素雰囲気中で加熱する。本手法は安定な分子鑄型を用いた固相還元を利用することで、従来の液相還元法で求められる精巧な還元手法の確立を省くことができる。本節では、本研究で行った銅ナノクラスター合成を基に、種々の金属ナノクラスター合成への拡張に関する展望を記す。

還元可能な金属種の拡張

環状 POM は無機オキソ酸の脱水縮合によって構築された鑄型であるため、非常に優れた熱安定性を示す。しかし、TBA イオンは有機物のため、200°C 以上の高温では構造を保持することができず、それに伴い環状 POM の耐熱性を存分に生かすことは困難である。当研究室では、酸化物担体に担持した TBA 塩の POM をセシウムイオンと反応させることで、300°C 以上の高温でも安定なセシウム塩に変換することに成功した^[2]。このように、金属オキソクラスターを内包する環状 POM の対カチオンをアルカリ金属イオンに交換することで、耐熱性の向上した POM 分子に変換すれば、銅イオンよりも還元が困難な金属種に対しても、固相還元によってナノクラスターを合成可能であると考えられる。すると、本手法は従来の水溶液中で合成された金属イオン導入環状 POM へも幅広く展開でき、環状 POM 内部に隔離された種々の小さな金属ナノクラスターの合成が期待できる (Figure 4.2)。

金属オキソクラスター合成の拡張

有機溶媒中で環状 POM の空隙内部に金属オキソクラスターを構築する利点は、反応条件を制御することで、導入金属の核数や配列を体系的に制御できることである。現在、有機溶媒中で環状 POM に導入された金属イオンは一部の 3d 金属イオンと銀イオンのみ^[1,3]にとどまっている。しかし、それ以外の金属イオンも幅広く導入可能であることが予備検討によって明らかになっているほか、既に導入例のある金属イオンについても、導入核数を変化させることで異なる核数の金属オキソクラスターやナノクラスターを合成できる。また、本研究では環状 POM の空隙内部に逐次的に銅イオンが導入可能であることを明らかにした。よっ

て、保護基も活用しながら段階的に加える金属イオンの種類を変えることで、異種金属オキソクラスターを空隙内部に構築できると期待される (Figure 4.3). このようにして合成された金属イオン導入環状 POM を上記の手法も活用して固相水素還元できれば、合金ナノクラスターも含む多様な金属ナノクラスターの構築に繋がり、本手法の応用範囲のさらなる拡張が期待できる.

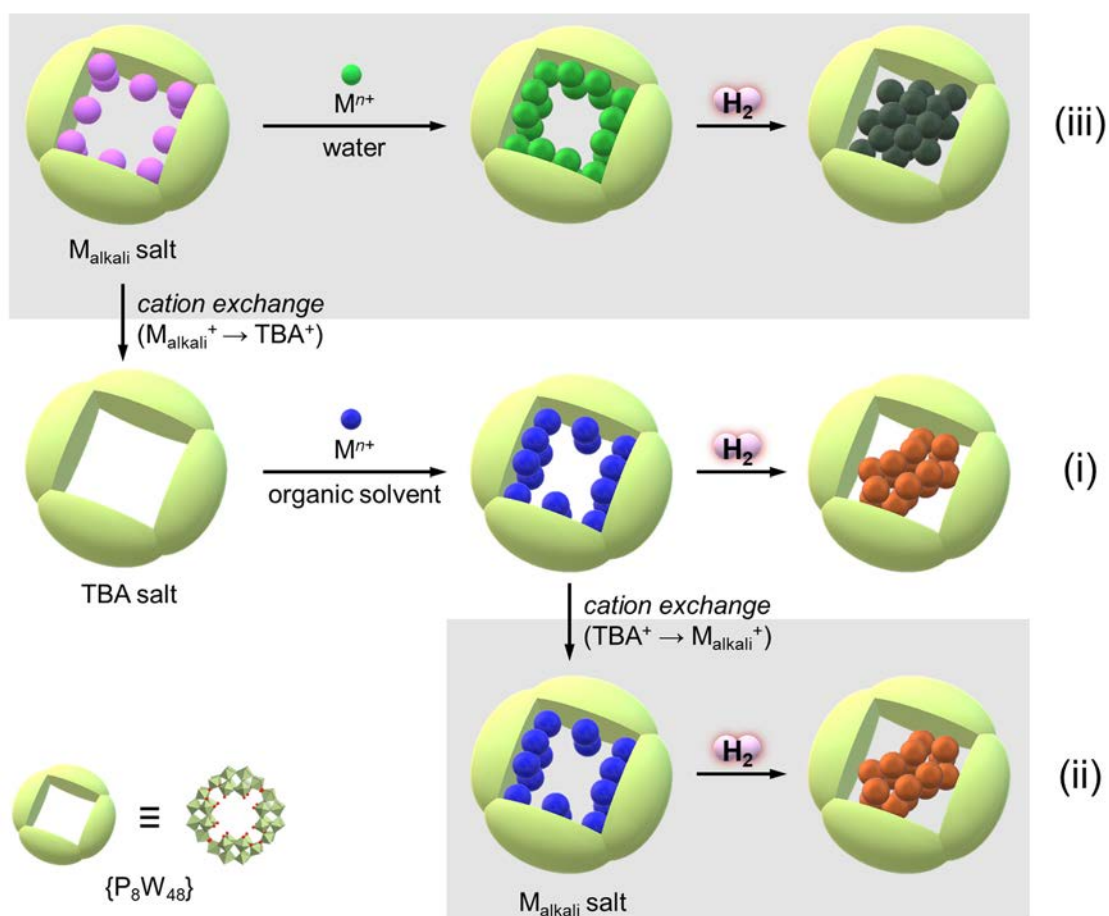


Figure 4.2. Synthesis routes of various metal nanoclusters by solid-state reduction of metal-oxo clusters within the ring-shaped POMs. (i) The original method by this work, (ii) the proposed method, (iii) the resulting possible method that can be applicable to the reported POMs synthesized in aqueous solutions.

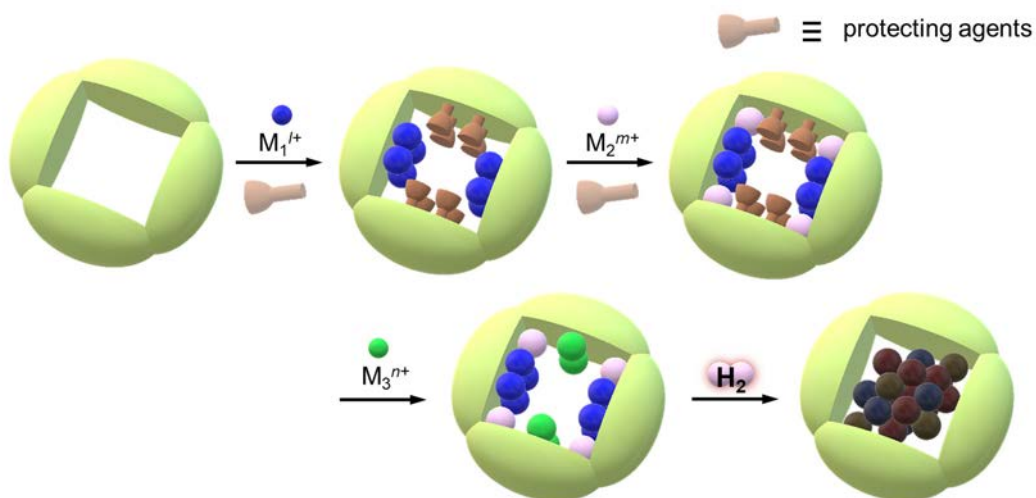


Figure 4.3. Sequential introduction of heteronuclear metal–oxo clusters followed by fabrication of alloy nanoclusters within the cavity of the ring-shaped POM.

4.3. 参考文献

- [1] S. Sasaki, K. Yonesato, N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 7722.
- [2] T. Suzuki, T. Yabe, K. Wachi, K. Yonesato, K. Suzuki, K. Yamaguchi, *ChemNanoMat* **2023**, 9, e202200428.
- [3] (a) K. Sato, K. Yonesato, T. Yatabe, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Chem. Eur. J.* **2022**, 28, e202104051; (b) Y. Koizumi, K. Yonesato, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Inorg. Chem.* **2022**, 61, 9841; (c) K. Yonesato, D. Yanai, S. Yamazoe, D. Yokogawa, T. Kikuchi, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Nat. Chem.* **2023**, 15, 940.

発表状況

学術論文

- “Ligand-Protecting Strategy for the Controlled Construction of Multinuclear Copper Cores within a Ring-Shaped Polyoxometalate”

Y. Koizumi, K. Yonesato, K. Yamaguchi, K. Suzuki

Inorganic Chemistry, American Chemical Society Publications, **2022**, *61*, 9841–9848.

Selected as Featured Articles and Front Cover Art.

- “Small Copper Nanoclusters Synthesized through Solid-State Reduction inside a Ring-Shaped Polyoxometalate Nanoreactor”

Y. Koizumi, K. Yonesato, S. Kikkawa, S. Yamazoe, K. Yamaguchi, K. Suzuki

Manuscript submitted.

謝辞

本論文は、東京大学大学院 工学系研究科 応用化学専攻 山口研究室にて、山口和也教授のご指導の下、大学院工学系研究科 後期博士課程の研究として行ったものです。ここに、本研究に関わっていただいた皆様に対し深く感謝の意を表すとともに、謹んで御礼申し上げます。

山口和也教授には、本論文の主査を務めていただくとともに、私が学部4年次に研究室に配属されてから6年間、研究全般に関してご指導賜りました。コロキウムや日頃のディスカッションでも研究内容の詳細に関するご指摘や研究の方向性をご提示いただき、研究を円滑に進めるうえで大変勉強になりました。

本論文の副査を務めていただいた植村卓史教授、定金正洋教授 (広島大学)、佃達哉教授 (理学系研究科)、柳田剛教授には、研究内容に関して自分とは異なる視点からの鋭いご指摘や的確なご助言を賜り、自分の研究に対する理解が深まりました。

鈴木康介准教授には、日頃の実験に関するディスカッションから発表資料や投稿論文のご添削まであらゆる面で大変お世話になりました。特に、本論文とは異なるテーマで私の研究生活が始まった配属時から様々な実験・測定手法を直接ご教授いただき、非常に多岐にわたる実験技術を身につけることができました。

中村吉伸講師には、日頃のディスカッションで固体物理の観点から興味深いご質問をいただき、研究結果の考察を深めることができました。

矢部智弘助教には、コロキウムやディスカッションで多数のご意見をいただき、研究結果を考察する機会をいただいたほか、研究室生活においても様々なお話を下さり、良い社会勉強になりました。

谷田部孝文助教には、コロキウムやディスカッションで様々なご意見をいただきました。また、私は4学年も後輩で研究内容も大きく異なるにもかかわらず、助教就任前から度々個別に貴重なご助言をいただき、研究を進めていくうえで大変参考になりました。

米里健太郎特任助教には、特任助教就任前から日頃よりポリオキシメタレートに関するあらゆる知見や実験・解析技術、資料作成に関して幅広くご指導いただき、研究を進めていく上での考え方について沢山学ばせていただきました。また、日々の研究室生活に加えて、学会を含む出張でも大変お世話になりました。

李赤峰博士には、山口研究室在籍時に日頃からポリオキシメタレートに関して様々なご助言をいただいただけでなく、色々な観点の研究テーマについてお話し下さり、自身の知見

が広がりました。

研究室秘書の梅津千津氏には、研究費の管理や出張手続き、配送手続きなど、不自由なく研究室生活を送るための様々なサポートをしていただきました。

東京都立大学の山添誠司教授、吉川聡一助教には、X線吸収微細構造解析に関して、現地での測定セットアップから測定・解析に至るまで多大なるご尽力を賜りました。

統合物質・情報国際卓越大学院 (MERIT-WINGS) プログラムで私の副指導教員を務めていただいた高鍋和広教授 (化学システム工学専攻) には、本論文とは異なるテーマで研究していた頃から4年間、個別にディスカッションを通して幅広くご指摘やご助言を賜り、研究の方向性も確認できる良い機会をいただきました。

研究室生活を共にした先輩、同期、後輩の皆様にも大変お世話になりました。

また、本研究は独立行政法人日本学術振興会の特別研究員制度およびMERIT-WINGS、総合マテリアル科学キャリア接続型フェローシップを通じて多大なる経済的支援をいただき遂行することができました。また、一部の実験は理学系研究科 化学専攻 有機元素分析室、大型放射光施設 SPring-8 で行いました。関係者の皆様にはこの場を借りて深く御礼申し上げます。

最後に、私の意思を尊重し、様々な面で学生生活を支えてくれた家族に深く感謝いたします。

令和6年2月

小泉 慶洋