

研究終了報告書

「金属酸化物クラスターによる多電子・プロトン移動触媒の創製」

研究期間：2018年10月～2022年3月

研究者：鈴木 康介

1. 研究のねらい

酸化還元電位や反応電子数を厳密に制御した多電子・プロトン移動反応が可能になれば、太陽光の直接利用や再生可能エネルギー由来の電力の利用により、酸素を酸化剤とする選択酸化反応、水を電子源・プロトン源とする反応プロセス、二酸化炭素等を変換する選択還元反応等が可能になると期待される。これにより、太陽光エネルギー等を利用して貯蔵可能な化学エネルギーへの変換や有用炭素資源の生産が可能になり、真に持続可能な社会の構築につながる。本研究では、多電子・プロトン移動反応の制御を実現するための触媒として、分子内に多電子・プロトンを持することが可能な分子性無機材料であるポリオキソメタレートと呼ばれる金属酸化物クラスターに着目した。特に、金属酸化物クラスターを利用した多核金属活性点の設計に加えて、構成元素・電子状態・プロトン化状態等を設計した材料を開発することにより、酸化還元電位や反応電子数を制御した多電子・プロトン移動反応を可能にし、高難度酸化還元反応を実現しうる新しい分子性無機材料を開発することを目的として研究を行った。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、新たな構造や構成元素からなる金属酸化物クラスターを合成することから研究に着手し、金属酸化物クラスターを利用した多電子・プロトン移動触媒の開発へと展開した。金属酸化物クラスターの設計として、環状金属酸化物やモリブデン酸化物クラスターを利用した材料設計法を開発した。反応サイトを有するモリブデン酸化物クラスターは溶液中における安定性に課題があり、これまでは金属導入等の材料設計への利用が困難であった。本研究ではピリジン系化合物を保護基として用いる新たな無機材料設計法を開発し、モリブデン酸化物クラスターを利用した金属多核構造や無機-有機ハイブリッド構造を合成することに成功した。

バナジウム酸化物クラスター ($[V_{10}O_{28}]^{6-}$) が可視光応答性光触媒として機能することを見出し、本触媒の存在下、酸素を酸化剤とするスルフィドの光酸化反応が効率的に進行することを明らかにした。特に、反応系への水の添加によって反応制御が可能になり、生成物(スルホキンドとスルホン)の選択性を制御できることを見出した。

金属酸化物クラスターと銀ナノクラスターからなる新しい分子性複合材料の開発とそれを利用した反応制御へと展開した。本研究で開発した金属酸化物クラスターと銀ナノクラスターからなる複合材料は、有機配位子を用いて合成される既存の銀ナノクラスターと比較して顕著に高い安定性をもつことが分かり、触媒反応条件での利用が可能になった。この複合材料と水素分子の反応を検討したところ、水素分子がプロトンと電子に解離され、銀ナノクラスターに多電子、金属酸化物にプロトンとして保持されることを見出した。さらに、本触媒を

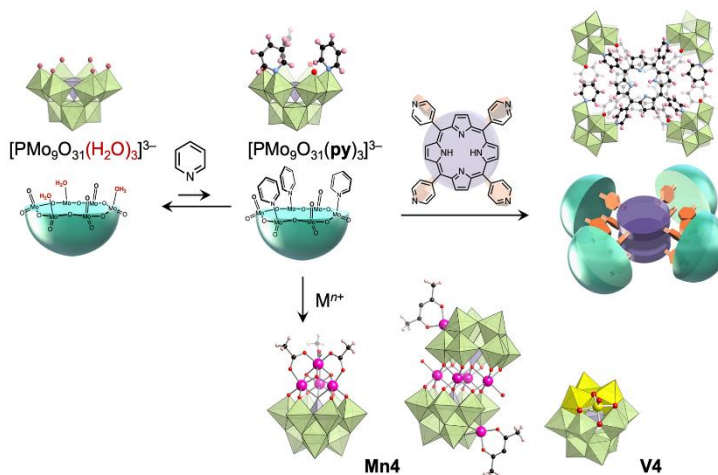
用いると、銀ナノクラスターから金属酸化物への可視光照射による分子内電荷移動により、水素雰囲気下におけるニトロアレーンの光多電子還元反応が進行し、対応するアゾベンゼンが生成することを見出した。

(2) 詳細

A. 電子状態・プロトン化状態を設計した金属酸化物クラスター触媒の開発

電子状態、酸化還元特性、反応電子数、光物性、酸・塩基性等の特性が異なる金属酸化物クラスター触媒を設計するために、新たな構造や構成元素からなる金属酸化物クラスター(分子鑄型)を合成することから着手した。まず、孤立した空間内に活性点となる金属多核構造を構築するために、内側に 1 nm 径の空隙を有する環状金属酸化物クラスターを合成した。この環状金属酸化物クラスターと金属イオンを反応させることで、環状構造の内側に金属イオンを導入できることを見出し、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛等の金属 8 核構造を合成することに成功した(*Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 7722–7729)。また、反応に用いるマンガンイオンの酸化数や添加量を変えることにより、環状金属酸化物内に 2 種類のナノ酸化マンガン合成することにも成功し、このナノ酸化マンガンが酸素を酸化剤としたアルキルアレーンの酸化反応において特異な反応性を示すことを見出した(*Chem. Eur. J.* in press)。

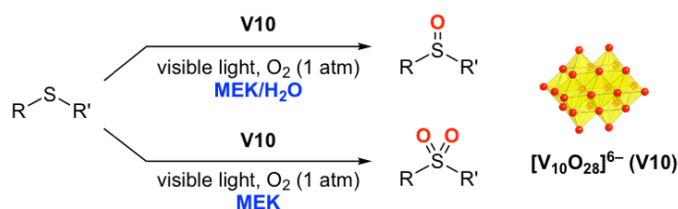
また、研究代表者がこれまでに開発してきたタングステンを構成元素とする酸化物クラスターだけでなく、モリブデンからなる酸化物クラスターの合成を検討した。モリブデン酸化物クラスターは、タングステン酸化物クラスターとは異なる酸化還元電位を有しており、酸化反応に適した触媒開発が期待できる。しかし、配位サイトを有するモリブデン酸化物クラスターは、水溶液中だけでなく有機溶媒中においても速やかに構造が変化し、溶液中における取り扱いが難しいためその利用が困難であった。本研究では、ピリジン系化合物を保護基として用いることにより、モリブデン酸化物クラスターの安定性が飛躍的に向上することを見出した。モリブデン酸化物クラスターへのピリジン系化合物の配位は可逆であるため、このピリジン系化合物で保護したモリブデン酸化物クラスターを前駆体として利用することで、無機-有機ハイブリッド構造の合成(5. 主な研究成果リスト(1)-1: *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7687–7692; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 6960–6964) や、モリブデン酸化物クラスターへのマンガンやバナジウム等の金属多核構造の導入(*Chem. Sci.* **2021**, *12*, 1240–1244; *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 6530–6533) 等、モリブデン酸化物クラスターを利用する分子性材料の設計が可能になった。



B. 金属酸化物クラスター触媒を利用した選択光酸化反応

金属酸化物クラスターを光触媒として用いて、分子状酸素(O_2)を酸化剤とする有機基質の酸化反応における反応制御を行った。特に、バナジウム酸化物クラスター($[V_{10}O_{28}]^{6-}$, V10)が、可視光を駆動力、 O_2 を酸化剤とするスルフィドの酸化反応に高い活性を示すことを見出した。本触媒は、反応溶媒としてメチルエチルケトン(MEK)を用いると高い酸化活性を示し、可視光照射に応答して種々のスルフィドから対応するスルホンへの選択的な酸化反応が進行した。従来、スルフィドからスルホンへの酸化には量論酸化剤が必要であったが、本研究では、穏和な反応条件において一気圧の酸素を酸化剤として選択的にスルホンが生成することを見出した。また、MEKを主溶媒とする本反応系に水を添加することにより反応性の制御が可能であることを見出した。水の存在下ではスルホンへの酸化が抑制され、スルホキシドが選択的に生成した。スカベンジャーテストや同位体標識実験等による反応メカニズム検討の結果、水の有無により生成

する酸化活性種が変化することにより、反応性制御が実現されていることが示唆された(5. 主な研究成果リスト(1)-2: *Green Chem.* **2020**, *22*, 3896–3905)。

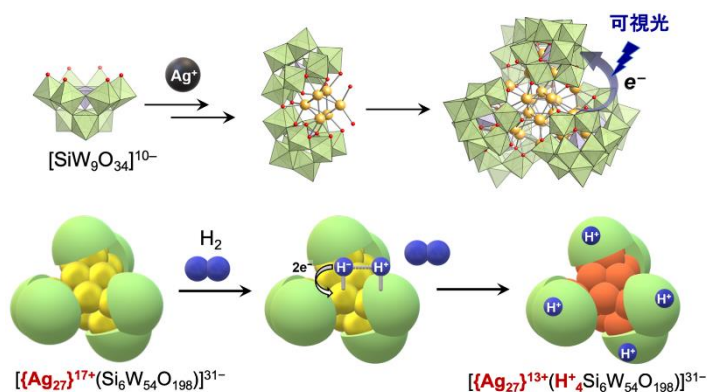


C. 金属酸化物クラスターを利用した銀ナノクラスターの合成と選択還元反応

多電子・プロトン移動触媒の創製に向けて、金属酸化物クラスターと金属クラスターの複合材料の合成を行った。有機溶媒中で、反応サイトを有するタングステン酸化物クラスター($[SiW_9O_{34}]^{10-}$)と銀イオンを反応させることにより、約 1 nm 径の銀 27 核クラスターを合成することに成功した。特に、C 字型に縮合したタングステン酸化物クラスターを利用して反応性を制御すること、*N,N*-ジメチルホルムアミドを溶媒兼還元剤として用いて穏和な条件で銀イオンを還元することにより、自己集散的にこの化合物を合成することができた。一般に有機配位子を用いて合成された銀ナノクラスターは溶液中での安定性が低いことが課題であったが、このように金属酸化物クラスターを用いて合成した銀ナノクラスターは溶液中においても構造変化がなく安定であることがわかった。XPS や XAFS による分析および量子化学計算による検討の結果、生成した銀ナノクラスターは $[Ag_{27}]^{10+}$ の電子状態であることが分かった (*J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19550–19554)。

また、筒状に結合したタングステン酸化物クラスターの内部空間を利用することで、銀 7 核からなる超安定な極小サイズのナノクラスターの合成にも成功した (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 16361–16365)。

このように合成した材料



は、銀ナノクラスターと金属酸化物の協奏作用により、水素分子(H₂)を効率的に解離し、銀ナノクラスターに多電子、タングステン酸化物クラスターにプロトンとして安定に保持できることを見出した。さらに、この触媒の存在下、水素(1 atm)雰囲気下において可視光を照射することにより、ニトロアレーンの多電子還元反応が進行し、対応するアゾベンゼンが高選択的に生成した(5. 主な研究成果リスト(1)-3: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 16994-16998)。

3. 今後の展開

本さがけ研究では、金属酸化物クラスターを基盤として多電子・プロトン移動触媒の創製に向けた新たな材料開発を行い、これらの材料の特性を利用して可視光を駆動力とした反応制御などに成功した。今後、金属酸化物クラスターの特異な光触媒作用を利用して、新たな触媒反応の開発、エネルギー変換、資源循環に向けた分解や結合生成の制御等へと展開したい。特に、金属酸化物と金属ナノクラスターからなる分子状複合材料は本研究で生まれた新しい分子性無機材料であり、その物性、反応性、触媒機能等を今後追求していきたい。令和4年度から開始するJST 創発的研究支援事業の研究課題では、本さがけ研究において開発した材料設計や反応制御を活用して新たな触媒開発への展開を目指したい。

4. 自己評価

本研究では、「金属酸化物クラスターによる多電子・プロトン移動触媒の創製」を目指して研究を行い、金属酸化物クラスター材料の開発とそれを利用した反応制御を行った。研究代表者がこれまでに取り組んできた金属酸化物クラスターを利用した材料開発を大きく進展させることができたことに加えて、開発した材料の特異な反応性や触媒作用を見出すことができた。特に、金属酸化物と金属ナノクラスターからなる新しい無機分子材料群や、無機-有機ハイブリッド材料等を生み出すことができ、研究の新しい方向性を切り開くことができた。既存材料にはない性質や反応性を見出しつつあり、自身の研究の新しい柱になりうるものとして今後も展開していきたい。

本さがけ研究期間の中盤において、新型コロナウイルス感染症への対応として、当初の予定通りには実験を実施できない期間もあったが、その間は計算化学などを取り入れることで開発した材料の本質を捉えるための重要な知見を得ることができた。また、研究が進む中で当初予定していなかった実験機器が必要になったが、追加支援など柔軟にご対応いただくことで円滑に研究を進めることができた。領域内の研究者とは、放射光施設におけるXAFS測定、電気化学、大規模第一原理計算等において種々の共同研究を行うことができ、これらの共同研究により自分の研究を大きく進めることができた。

今後、本さがけ研究で得られた成果をもとに、産学での共同研究等を通して資源・エネルギー・環境問題等の社会的課題の解決に資する成果として新しい触媒技術を育て、真に持続可能な社会の構築に貢献したいと考えている。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:13件

1. C. Li, N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Suzuki, “Self-Assembly of Anionic Polyoxometalate-Organic Architectures Based on Lacunary Phosphomolybdates and Pyridyl Ligands”, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7687-7692.

ピリジン系化合物を用いた構造制御により、金属酸化物クラスター(特にモリブデン酸化物クラスター)の安定性が飛躍的に向上することを見出し、これを利用した無機-有機三次元ナノ構造体の合成法を開発した。

2. C. Li, N. Mizuno, K. Murata, K. Ishii, T. Suenobu, K. Yamaguchi, K. Suzuki, “Selectivity switch in the aerobic oxygenation of sulfides photocatalysed by visible-light-responsive decavanadate”, *Green Chem.* **2020**, *22*, 3896-3905.

バナジウム酸化物クラスターの可視光応答性光触媒作用を見出した。特に、メチルエチルケトンを用いた溶媒として用いるスルフィドの光酸化反応において、水の添加の有無によって反応性制御が可能であることを見出し、スルフィドの酸化生成物(スルホキシド、スルホン)の選択性制御を実現した。

3. K. Yonesato, S. Yamazoe, D. Yokogawa, K. Yamaguchi, K. Suzuki, “A Molecular Hybrid of an Atomically Precise Silver Nanocluster and Polyoxometalates for H₂ Cleavage into Protons and Electrons”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 16994-16998.

金属酸化物クラスターと銀 27 核ナノクラスターからなる分子状複合材料が水素分子(H₂)を効率的に解離し、銀ナノクラスターに多電子、金属酸化物にプロトンとして保持できることを見出した。また、その光触媒作用について報告した。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数: 4 件(特許公開前のもも含む)

1	発明者	鈴木康介, 山口和也, 水野哲孝, 李赤峰
	発明の名称	無機-有機三次元ナノ構造体
	出願人	東京大学
	出願日	2019/8/7
	出願番号	特願 2019-145430
	概要	ピリジン系化合物を用いた構造制御により、金属酸化物クラスター(特にモリブデン酸化物クラスター)の安定性が飛躍的に向上することを見出し、これを利用した無機-有機三次元ナノ構造体の合成法を開発した。
2	発明者	鈴木康介, 山口和也, 水野哲孝, 米里健太郎
	発明の名称	金属ナノクラスター
	出願人	東京大学
	出願日	2020/9/4
	出願番号	特願 2020-149361
	概要	欠損部位を有する金属酸化物クラスターを利用して、原子レベルで精密な構造を有し、かつ高い安定性を有する金属ナノクラスターを合成する手法を開発した。

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

(学会招待講演)

1. 鈴木康介, “ポリオキシメタレート触媒の精密設計とその機能”, 触媒学会・触媒工業協会交流サロン, オンライン, 2021年12月10日
2. 鈴木康介, “分子状金属酸化物の液相精密合成と機能”, 東京工業大学フロンティア材料研究所講演会, オンライン, 2021年12月6日
3. 鈴木康介, “金属酸化物ナノクラスターの精密設計と触媒機能”, JST・触媒学会共催 オンライン公開シンポジウムー革新的触媒と反応制御の今後ー, オンライン, 2020年5月22日
4. 鈴木康介, “金属酸化物ナノクラスターの精密設計とその機能”, 令和元年度結晶学会年会, 金沢, 2019年11月20日
5. Kosuke Suzuki, “Polyoxometalate–Organic Architectures Self–Assembled by Lacunary Phosphomolybdates and Pyridyl Ligands”, Frontiers in Metal Oxide Cluster Science VI (FMOCS VI), Corvallis, USA (August 20, 2019)

(受賞)

1. 2018年度石油学会奨励賞(千代田化工建設賞), 2019年5月28日
2. 令和元年度東京大学卓越研究員, 2019年10月31日
3. 令和2年度文部科学大臣表彰 若手科学者賞, 2020年4月7日
4. 2020年度触媒学会奨励賞, 2021年3月16日

(プレスリリース)

1. 超安定な極小サイズの銀ナノクラスターを開発
～新しい触媒、光機能材料、抗菌・抗ウイルス剤などへの応用に期待～
東京大学–JST, 2020年7月10日
2. 無機–有機 三次元ナノ構造体の新設計法を開発
～化学品合成やセンサー、電池材料への応用が可能に～
東京大学–JST, 2019年4月24日