

所属・資格 化学科・助手

申請者氏名 大橋 賢二

研究課題		サンドイッチ型ポリ酸を用いた新規ポリ酸-銀エチニドクラスター複合体の合成
報 告 の 概 要	研究目的 および 研究概要	異なる遷移金属イオンを含む Weakley 型ポリ酸($[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$, $M = Co^{II}, Ni^{II}, Zn^{II}$)と銀エチニドクラスターからなる新規複合体を合成し、その構造を系統的に調査することで、ポリ酸の種類が及ぼす銀エチニドクラスターの骨格的特徴の解明を試みている。その結果、用いたポリ酸の構造と価数が同一であるならば、遷移金属イオンの違いは複合体中の銀エチニドクラスターの構造に影響を及ぼさないことがわかった。本研究では、 $[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$ と骨格構造が同一で価数が異なるポリ酸 ($[Mn_4(H_2O)_2(SiW_9O_{34})_2]^{12-}$)と銀エチニドクラスターからなる複合体を合成することで、ポリ酸の価数の違いが複合体中の銀エチニドクラスターの構造に及ぼす影響について調査する。
	研究 の 結果	12価のアニオンである $[Mn_4(H_2O)_2(SiW_9O_{34})_2]^{12-}$ を用いて銀クラスターとの複合体合成を試みた。その結果、2種類の新規銀エチニドクラスター-ポリ酸複合体を得ることに成功した。単結晶 X 線構造解析の結果、それぞれ $[Ag_{12}(C\equiv C^tBu)_7(DMSO)_3(H_2O)_2]\{Mn_4(DMSO)_2(SiW_9O_{34})_2\}$ (1) または $[Ag_{20}(C\equiv C^tBu)_{12}]\{Mn_4(WO_4)_2(SiW_9O_{34})_2\}$ (2) の組成からなる複合体であることがわかった。これらの複合体は1つのポリ酸に対して2つの銀クラスターが結合するという構造的特徴がある一方、核数の異なる銀クラスターが1つのポリ酸ユニットに結合した複合体であるという相違点があることもわかった。
	研究 の 考 察 ・ 反 省	単結晶線 X 線構造解析の結果、複合体(1)の構造は、以前我々が報告した10価のアニオンである $[Mn_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$ と銀クラスターからなる複合体の構造と類似していることがわかった。また、複合体(1)の拡散反射スペクトル測定の結果、 $[Mn_4(H_2O)_2(SiW_9O_{34})_2]^{12-}$ 中の Mn イオンが酸化されている可能性が示唆された。以上の結果から、複合体(1)が生成される過程において、 $[Mn^{II}_4(H_2O)_2(SiW_9O_{34})_2]^{12-}$ 中の4つの Mn^{II} イオンの一部が酸化され、 $[Mn^{II}_2Mn^{III}_2(H_2O)_2(SiW_9O_{34})_2]^{10-}$ となることで、既報の銀クラスター-ポリ酸複合体と類似した構造の化合物が得られたものと考えられる。一方、複合体(2)においては、ポリ酸の分解物由来と考えられる WO_4^{2-} が Weakley 型ポリ酸へ配位していることがわかった。この事から、複合体(2)生成過程においては、高い負電荷を有する $[Mn_4(WO_4)_2(SiW_9O_{34})_2]^{16-}$ が溶液中で生成した結果、20核銀クラスターが結合した新規複合体が得られたものと考えられる。
研究発表 学会名 発表テーマ 年月日/場所 研究成果物 テーマ 誌名 巻・号 発行年月日 発行所・者	<p>※この欄は、本報告書提出時点で判明している事項についてご記入ください。</p> <p><u>研究発表</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・大橋 賢二・尾関 智二 第30回配位化合物の光化学討論会 "新規ポリ酸-銀エチニドクラスター複合体を用いた水素発生光触媒反応" 2018年7月14日(土) / 定山溪温泉 (北海道) ・K. Ohashi and T. Ozeki 43rd International Conference on Coordination Chemistry "Photocatalytic hydrogen evolution reaction using the polyoxometalate—silver ethynide composite cluster" 2018年7月31日(火) / 仙台国際センター (宮城県) ・K. Ohashi and T. Ozeki International Symposium on Metal-Oxo Cluster Sciences: Exploring Novel Possibilities "Development of the hydrogen production catalyst using the polyoxometalate—silver ethynide composite cluster" 2018年8月5日(日) / 日本大学文理学部 (東京) ・K. Ohashi and T. Ozeki 日本化学会第99春季年会 "4核マンガン錯体を含むサンドイッチ型ポリ酸と銀エチニド錯体からなる二種の新規ポリ酸-銀クラスター複合体の合成とその構造" 2019年3月19日(火) / 甲南大学 岡本キャンパス (兵庫県) 	