

等構造な多孔性イオン結晶を用いた小核銀クラスターの合成

(東大院総合¹) ○黒崎 大誠¹・荻原 直希¹・内田 さやか¹

Synthesis of small silver clusters utilizing isostructural porous ionic crystals. (¹ *Grad. Sch. Arts and Sci., The Univ. of Tokyo*) ○Taisei Kurosaki,¹ Naoki Ogiwara,¹ Sayaka Uchida¹

Porous ionic crystals composed of molecular macrocations (Cr complex) and polyoxometalates (POMs) have POM-derived redox activity. Our laboratory has previously reported the synthesis of small mixed-valence silver clusters with reductive silver incorporation via electron transfer from polyoxometalates in porous ionic crystals^[1].

In this study, three different POMs, $[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}(\text{SiW})$, $[\alpha\text{-SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}(\text{SiMo})$, and $[\alpha\text{-PVMo}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}(\text{PVMo})$, were incorporated into the porous ionic crystal structure of $(\text{cation})_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(4\text{-methylpyridine})_3]_2[\text{POM}]$ (Fig. 1, herein represented as $\text{I}_{[\text{POM}]}$). The effect of different POM composing elements on silver cluster size was investigated. The photoluminescence spectra of I_{SiMo} and I_{PVMo} show the characteristic photoluminescence of the silver clusters, and the maximum wavelengths suggest that the silver clusters formed are mainly $[\text{Ag}_3]^{q+}$. (Fig.2)

Keywords : Metal clusters; Porous materials; Polyoxometalates

遷移金属酸化物アニオンであるポリオキソメタレート (POM) と分子性マクロカチオン (Cr 錯体) からなる多孔性イオン結晶は、POM 由来のレドックス活性を有する。当研究室では以前に、多孔性イオン結晶を用い、ポリオキソメタレートからの電子移動を介した還元的銀導入による混合原子価の小核銀クラスター合成について報告している^[1]。

本研究では、異なる POM からなり互いに結晶構造が等しい 3 つの多孔性イオン結晶 $(\text{cation})_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(4\text{-methylpyridine})_3]_2[\text{POM}]$ (Fig. 1、以下 $\text{I}_{[\text{POM}]}$ とする) を用いて POM の構成元素の違いが銀クラスターのサイズに与える影響について調査した。[POM] は、 $[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}(\text{SiW})$ 、 $[\alpha\text{-SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}(\text{SiMo})$ 、 $[\alpha\text{-PVMo}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}(\text{PVMo})$ を用いた。

発光スペクトル測定の結果より I_{SiMo} と I_{PVMo} では、小核銀クラスターに特有な発光を示し、極大発光波長から形成された銀クラスターは主に $[\text{Ag}_3]^{q+}$ であることが示唆された。(Fig. 2) POM の構成元素の違いが銀クラスターのサイズに与える影響の詳細については、当日報告する。

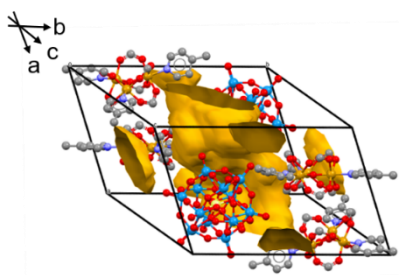


Fig. 1 $\text{I}_{[\text{POM}]}$ の結晶構造と細孔の広がりの様子

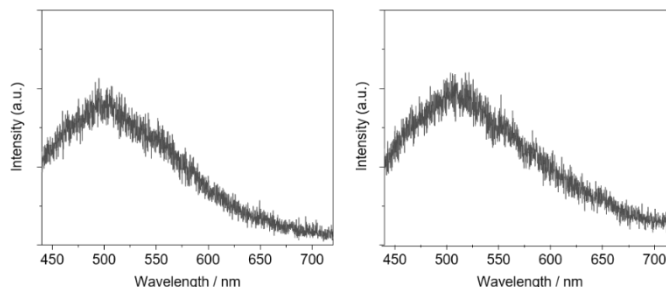


Fig. 2 (a) $\text{I}_{\text{SiMo-ox-Ag}}$ と (b) $\text{I}_{\text{PVMo-ox-Ag}}$ の発光スペクトル

[1] N. Haraguchi, S. Uchida, et.al., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2021, **16**, 1531-1535.