

| | |
|------------|--|
| 氏名 | なかむら いっぺい 中村 一平 |
| 授与学位 | 博士 (理学) |
| 学位記番号 | 理工博甲第708号 |
| 学位授与年月日 | 平成29年3月16日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条1項 |
| 研究科, 専攻の名称 | 理工学研究科(博士後期課程) 環境共生系専攻 |
| 学位論文題目 | 混合原子価ポリオキソメタレートの合理合成法の開発と誘電特性に関する研究 (Study on rational synthesis and dielectric property of mixed-valence polyoxometalate clusters) |
| 論文審査委員 | 主査 山口大学 准教授 綱島 亮 山口大学 教授 石黒 勝也 山口大学 教授 本多 謙介 山口大学 教授 川俣 純 山口大学 准教授 鈴木 康孝 |

【学位論文内容の要旨】

Mo や W などの金属オキソ酸が6から368の核数で組織化した分子性の金属酸化物は、ポリオキソメタレート (POM) と呼ばれる。分子は1~5 nm の大きさで、カプセル状、リング状、球状をはじめとして独特な形状の分子状酸化物を形成する。POM は、MoVI や WVI などの高い酸化状態にある金属を骨格とした多核錯体であり、可逆的で多段階過程な酸化還元活性を示す。そのような特徴から、これまでに、触媒・医薬・電極材料・磁性材料・電子材料など、幅広い分野で機能性物質として用いられてきた。今回、これら POM について、その機能性や物性の向上に不可欠となる、分子の形状や組成・サイズなどの構造制御の実現に向け、形成過程の分子論的な理解から研究を行った。

POM の形成過程はテンプレート反応により支配され、テンプレート反応は複雑な分子形状をち密に制御可能な分子合成手法として知られている。つまり、テンプレートの反応活性と合成条件の間の相関関係を分子論的に理解することで、POM の形状や核数・サイズなどを合理合成可能な手法へと発展できる。

2章では、この解決に向けた研究について述べた。反応時の pH や還元剤量を変えながら20通りの反応を行い、生成物の構造を単結晶 X 線構造解析や各種スペクトル解析から明らかにした。得られた POM を構造的特徴で分類し、生成物と反応条件 (pH と還元剤量) の関係を表した状態図を作成した。状態図の作製と反応溶液の質量分析スペクトルの測定から、pH や還元剤量に加えて反応溶媒によっても反応系が制御可能である知見が得られた。これらの知見はこれまでに報告されている POM の反応系と比較したところ、他の反応系に対しても当てはまる一般則であることを見出した。POM の形成過程においてテンプレートの反応活性を向上させる条件として、(a)テンプレートのルイス塩基性の高い、(b)Mo が還元された条件、(c)反応溶媒が有機/水混合系である、ことを導いた。加えて、これらの条件を逆説的に利用し、テンプレートとなるオキソ酸イオンと同等のルイス塩基性を持つ有機ホスホン酸イオンを同時に反応させることで、POM の表面を有機ホスホン酸で修飾可能な、新たな知見も得た。これは、無機化合物としての POM に対して、有機化合物の新たな修飾法であり、有機無機複合ナノ構造として新たな可能性も導いた。

また、3章では、近年注目されている混合原子価状態の電荷揺動を利用した電荷分極型誘電体として、混合原子価 POM が新たな物質群となり得ることを明らかにした。従来の誘電体では、イオンや分子の運動・変位に由来した双極子が誘電特性を支配していたが、電荷分極型誘電体は、電子の運動が要になった現象である。誘電特性は固体中の全ての電気双極子の総和として測定されるため、電子の運動に由来した電気双極子を評価しにくく、物質群の開拓が遅れている現状にある。しかし、今回、POM を用いることで、混合原子価状態と非混合原子価状態の二種類の固体を、分子配列が類似した状態で作製することに成功し、この問題点を解決した。混合原子価状態のみが

異なる同価数同形状の POM を用いて、(BI)₅[PMoV₂MoVI₁₀₀₄₀]·4DMF·H₂O と (BI)₅[BWVI₁₂₀₄₀]·4DMF (BI = Benzimidazole) の組成を持つ単結晶の新規作製に成功した。X 線構造解析などの諸分析から、両者は対カチオン、溶媒、POM の分子配列が同等であるものの前者のみで POM は混合原子価状態にあり、前者と後者を比較することで電荷状態の相違に由来した誘電性の比較が可能になった。両者の誘電率の温度依存性評価から、混合原子価 POM の塩でのみ電気双極子の緩和過程が見られ、電子運動に由来した誘電分極の存在を明らかにした。本論文から、混合原子価 POM について、形成時におけるテンプレートの反応活性と反応条件の相関を導き、また、近年脚光を浴びている電荷分極型誘電体となる新たな物質群として高い可能性を見出した。これまでの電荷分極型誘電体はいずれも、電子状態と構造が強く相関しすぎるため、系の拡張や化学修飾などの発展が進んでいない。本論文で明らかにした知見は、混合原子価 POM を用いた電荷分極型誘電体において、その構造や誘電性などの機能は、ち密な分子設計が可能な有機化合物をテンプレートにすることで、制御・開拓可能なことを示している。さらに、有機分子に、電子受容性・電子供与性・光増感性・磁性スピンなどの機能性を付加すれば、電荷揺動状態が電気・光・磁気・熱的な刺激に応答可能な混合原子価 POM が実現できる。以上より、本論文ではこれまで困難であった化学修飾が可能な電荷分極型誘電体を見出した。

【論文審査結果の要旨】

モリブデンやタングステンなどの遷移金属イオンの酸化物は、混合原子価ポリオキシメタレートと総称される分子性の金属酸化物を形成する。金属と酸素が交互に結合しながら形成する直径が 1-5 nm 程度の多核金属錯体で、形成反応時の酸性度や濃度などの条件によって分子の大きさや形状が決まる。有機化合物や他の無機化合物でもなかなか合成が難しい複雑な分子も知られている。

ポリオキシメタレートは、触媒、医薬、電極材料、磁性材料、電子材料など、多岐にわたる材料科学分野における機能性物質として用いられ、研究されてきた。加えて、優れた酸化還元活性や他の酸化物系には見られない特異的な高い溶解性から回収や再生が容易な低環境負荷な無機化合物として注目されている。ポリオキシメタレートが示す性質や物性値などについて、パフォーマンス向上や溶解性・分散性を細かく変えようとする際、構造の制御が不可欠になるが、このようなことは可能になっていない現状にあった。

本研究の 2 章について、ポリオキシメタレートの形状や大きさを制御するために、反応時に鋳型となる分子を用いることが効果的であることを導いた。その際の反応条件において骨格金属が還元され、反応溶媒に水と有機溶媒を混合することで、制御しやすくなる効果があることを明らかにした。これらの条件は実験室系で容易に制御しうるものであった。

以上の知見は、反応時の pH や還元剤量を変えながら 20 通りの反応を行い、生成物の構造を単結晶 X 線構造解析や各種スペクトル解析から明らかにする実験から得られた。得られた知見を状態図に集約し、反応条件と構造の相関を明らかにした。本論文以前では、反応系中に存在する様々な化学種を識別する手法がなかったが、ゲル電気泳動を用いることでこの解決を図った点に独創性と新規性が見えた。加えて、pH や還元剤量に加えて反応溶媒によっても反応系が制御可能である知見が得られた。これらの知見をこれまでに報告されているポリオキシメタレートの反応系と比較し、上記知見は他の反応系に対しても当てはまる一般則であったことを見出した。

3 章では、混合原子価状態にあるポリオキシメタレートが、近年脚光を集めつつあるがまだその物質系がごく僅かに限られている電荷分極型誘電体と呼ばれる物質群であることを見出した。

従来、イオンや分子の運動・変位に由来した双極子が誘電特性を支配するが、この新たな電荷分極型誘電体は、電子の運動が要になった現象である。誘電特性は固体中にある電気双極子の総和として測定されるため、電子に由来した電気双極子を評価しにくいことが、この物質群の開発が遅れている要因の一つであった。ポリオキシメタレートを用いることで、混合原子価状態と非混合原子価状態の二種類の異なる固体を、固体中での分子配列などの構造が類似した状態で作製することに成功し、この問題点を解決した。これにより、混合原子価状態の差異にのみ由来した物性評価が可能になり、電子運動に由来した誘電分極を示すことを明らかにした。

3 章で得た知見は、確かに現時点では誘電材料としての用途には遠いが、2 章で明らかにした構造制御の知見を活かしつつ、分子や結晶構造の対称性や電荷の偏りなどの構造論的な考察を、誘電材料としての機能や物性値の向上につなげることが可能であることから、有用性が見込める。

公聴会における主な質問内容は、ポリオキソメタレートの構成元素や形成機構に関するもの、鑄型となる分子の反応性と反応溶媒との関係性に関するもの、混合原子価状態と分子構造との相関に関するものなどについてであった。いずれの質問に対しても発表者からの的確な回答がなされた。

以上より本研究は、独創性、信頼性、有効性、実用性ともに優れ、博士（理学）の論文に十分値するものと判断した。

論文内容及び審査会、公聴会での質問に対する応答は適切であり、最終試験は合格とした。

なお、主要な関連論文の発表状況は下記のとおりである（関連論文 計1編、参考論文 計2編）

1) I. Nakamura, H. N. Miras, A. Fujiwara, M. Fujibayashi, Y. -F. Song, L. Cronin, R. Tsunashima, Investigating the Formation of ‘ ‘ Molybdenum Blues’ ’ with Gel Electrophoresis and Mass Spectrometry, *J. Am. Chem. Soc.*, 137, pp. 6524-6530, 2015. （査読有）

2) H. Fujii, S. Oka, I. Nakamura, Y. Kawai, R. Ikeda, T. Konakahara, N. Abe, The cycloaddition of 2-phenylamino-1-azaazulene with diphenylacetylene using palladium catalytic systems, *Heterocycles*, 90(1), pp. 715-722, 2015. （査読有）

3) T. Matsumoto, I. Nakamura, K. Ishiguro, R. Tsunashima, Concentration Dependent Stability of Fullerene-shaped Metal-oxide Nanocluster {Mo132} in Aqueous Solution, *Sci. Adv. Mater.*, 6, pp. 1389-1393, 2014. （査読有）