

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)

平成 29 年 3 月  
山口大学理工学研究科  
環境共生系専攻

中村 一平

## 1 章: 序論

### 1.1 ポリオキソメタレート

### 1.2 ポリオキソメタレートの機能性

### 1.3 誘電体

#### 1.3.1 誘電分極

#### 1.3.2 電荷分極型誘電体

##### 1.3.2.1 混合原子価鉄酸化物 $\text{LuFe}_2\text{O}_4$

##### 1.3.2.2 電荷移動型有機錯体

### 1.4 本論文の目的

### 1.5 参考文献

## 2 章: テンプレート反応を利用した混合原子価ポリオキソメタレートの合理合成法の開発

### 2.1 諸言

### 2.2 反応条件と状態図

### 2.3 ゲル電気泳動によるクロマトグラフィー分析

### 2.4 混合物の分離

#### 2.4.1 リング状 POM の単離と同定

#### 2.4.2 溶存物の単離と同定

#### 2.4.3 反応溶液の質量分析

### 2.5 テンプレート反応と反応条件

### 2.6 オキソ酸イオンのテンプレート反応

### 2.7 テンプレート反応に与える反応条件の影響

### 2.8 テンプレート反応を用いた新規 POM の合成

### 2.9 結論

### 2.10 参考文献

### 3 章: 混合原子価 POM[PMo<sup>V</sup><sub>2</sub>Mo<sup>VI</sup><sub>10</sub>O<sub>40</sub>]<sup>5-</sup>を用いた電荷分極型誘電体の開拓

#### 3.1 諸言

#### 3.2 Keggin 型 POM の塩の合成

#### 3.3 誘電率の温度依存性評価

#### 3.4 誘電特性と分子間相互作用の関係性

#### 3.5 分子内の電荷揺動状態

#### 3.6 結論

#### 3.7 参考文献

### 4 章: 実験

#### 4.1 POM の合成と同定

##### 4.1.1 {Mo<sub>154/152</sub>}の合成条件と条件変化

##### 4.1.2 {S<sub>2</sub>Mo<sub>18</sub>}の同定

##### 4.1.3 {S<sub>4</sub>Mo<sub>6</sub>}の同定

##### 4.1.4 {P<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Mo<sub>18</sub>}の合成

##### 4.1.5 Keggin 型 POM の塩の合成とスペクトル測定

#### 4.2 電気泳動測定

#### 4.3 スペクトル測定

##### 4.3.1 UV-vis-NIR スペクトル

##### 4.3.2 IR スペクトル

##### 4.3.3 NMR スペクトル

#### 4.4 X 線回折測定

##### 4.4.1 粉末 X 線解析

##### 4.4.2 単結晶 X 線構造解析

#### 4.5 誘電率測定

#### 4.6 参考文献

### 5 章: 結論

# 1 章 序論

## 1.1 ポリオキソメタレート

ポリオキソメタレート(POM)は、MoやWなどの遷移金属が酸素イオンで架橋された1~5 nmのサイズの分子性の金属酸化物で、一般式 $[X_dM_bO_c]^{n-}$ で表すことができる<sup>1</sup>。Xはヘテロ原子、Mはモリブデンやタングステンなどの金属で、全体として陰イオンになった化合物を総称してポリオキソメタレート(POM)と呼ばれる。図1-1にMoについて12核のPOMの例を示した。青色で示したモリブデンは、白で示したオキソ配位子と交互に配列し、一つの分子を形成する。分子中央にあるXがヘテロ原子で、オキソ酸イオンの形でモリブデン酸化物の骨格中に内包されている。組成は $[PMo^{VI}_{12}O_{40}]^{3-}$  ( $= [(PO_4)(Mo^{VI}O_3)_{12}]^{3-}$ )で表され、リン酸イオンを強調した場合、12個の $MoO_3$ ユニットがリン酸イオンを取り込んだような構造が明確になる。Moは+6価であることから $MoO_3$ は中性で、分子としての価数は中央にあるオキソ酸イオンの価数に強く依存する。

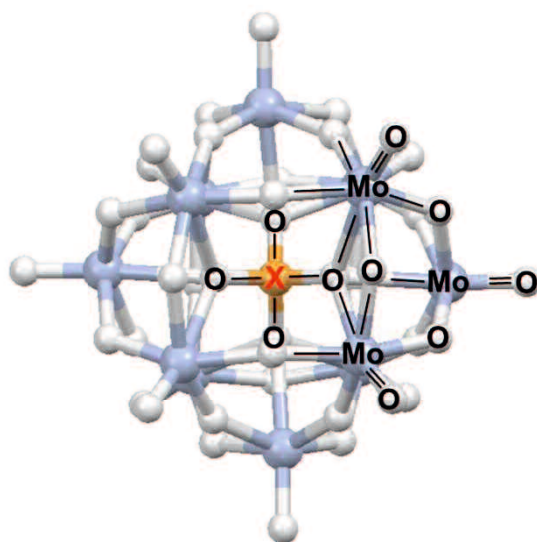


図1-1 Moが12核のPOMの分子構造。金属と酸素から成る骨格構造内にオキソ酸イオンを内包した構造を形成する。青色:Mo, 灰色:O, オレンジ色: X (ヘテロ原子)。

## 1.2 ポリオキソメタレートの機能性

POMは、高い溶解性、多段階の酸化還元、混合原子価状態の形成、多核性、ナノ構造体といった特徴を持ち、触媒を始めとして、医薬、クロミック材料、電極材料、電子材料など様々な分野で研究が行われている。以下に、POMの機能性について代表的な例を示した。

### ・触媒

POMは塩酸や硫酸などの鉱酸より強い酸であり、その酸性度は金属やヘテロ原子の種類、あるいはPOMの分子構造により変化する。また、対カチオンによって溶解度も変化させることができ、水溶液だけではなく有機溶媒中でも使用できる高濃度の酸触媒として利用されてきた<sup>2</sup>。図 1-2-1 に示した $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ などの12核のPOMは、原料である金属オキソ酸と価格が同程度であり大量生産できることから工業的規模での酸触媒としても実用化されている。

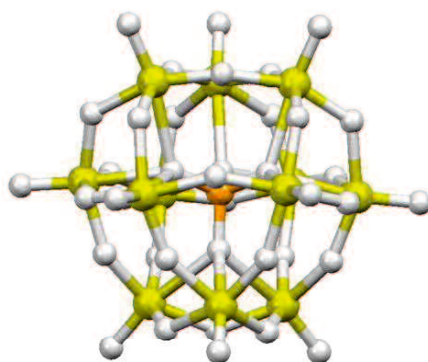


図 1-2-1  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ のPOMの分子構造。黄色:W, 灰色:O, オレンジ色: P。

・医薬

POMは抗ウイルス剤、抗腫瘍剤などの様々な薬理活性を示すことが知られている<sup>3</sup>。生理活性作用を示すPOMの中で代表的なのがHPA-23 と呼ばれる  $(\text{NH}_4)_{17}\text{Na}[\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ であり (図 1-2-2)、対エイズ薬として臨床試験まで進んだ経緯もある<sup>3b</sup>。



図 1-2-2  $[\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}]^{18-}$ の構造<sup>3d</sup>。

・クロミック材料

POMは、最高酸化数の金属から構成されているため、容易に還元され混合原子価状態を形成する。混合原子価吸収が青色を示すことから、図 1-2-3 に示す様に紫外光や電気化学的な方法で着色可能なクロミック材料として注目されている<sup>4</sup>。

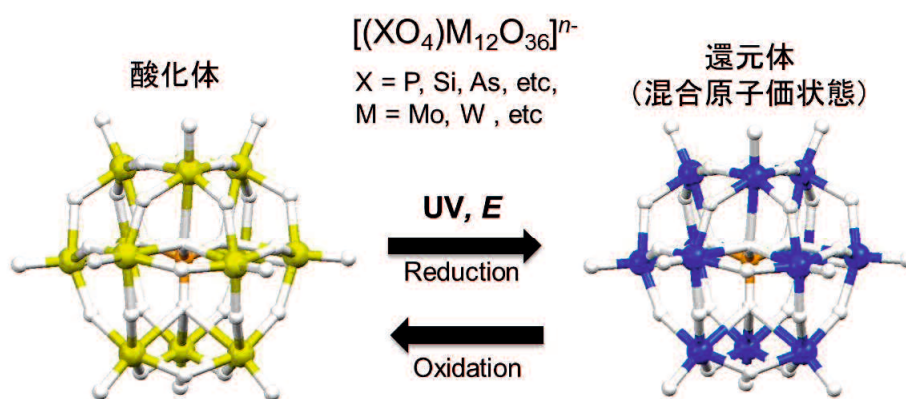


図 1-2-3 Keggin型POMにおけるクロミズムの模式図。

・電極材料

POMは多核錯体であるため、金属の酸化還元反応により多数の電子を貯蔵でき、リチウムイオン電池の正極活物質とする研究も報告されている<sup>5</sup>。導電性炭素電極の正極活物質としてPOMのリチウム塩を用いることで、POMの多電子酸化還元による高容量とリチウムイオンの自由なアクセスに由来した急速充放電の両方が期待される。実際、 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ を正極活物質とした場合、従来のリチウムイオン電池よりも大きな電池容量が実現されている<sup>5</sup>。このとき、 $[\text{PMo}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 内のMoが6価から4価まで還元され、 $[\text{PMo}^{\text{IV}}_{12}\text{O}_{40}]^{27-}$ といった超還元種が形成することで24個もの電子貯蔵を可能にしている(図1-2-4)。

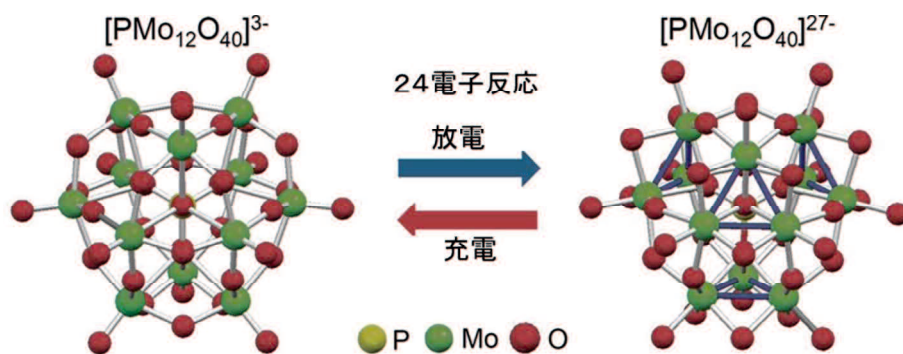


図 1-2-4 Keggin型POMにおける電極反応の模式図<sup>5</sup>。



・磁性材料

混合原子価POMでは、還元により導入された電子スピンによる磁性を示す。通常、1電子還元体では常磁性を示すが、2電子還元体では、2個の電子はスピン対を形成するため反強磁性を示すことが知られている<sup>6</sup>。一方、理論的な研究により、POM中の電子スピンの数を外部電場により制御することで、スピンキュービットになりうることを示唆されている<sup>6</sup>。分子内に非局在化電子を持つ{PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>}の構造に局在スピンを持つ2つのV原子が付加した{PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>(VO)<sub>2</sub>}では、{PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>}部分への電場の印加により電気化学的に還元することで、V上の局在スピンの強磁性的な相互作用を持つことが計算化学的手法により示された<sup>6</sup>(図1-2-5)。分子一つにSTM探針などを用いてアクセスできれば、電気的に磁気状態をスイッチングしたメモリなどへの展開が可能になる。

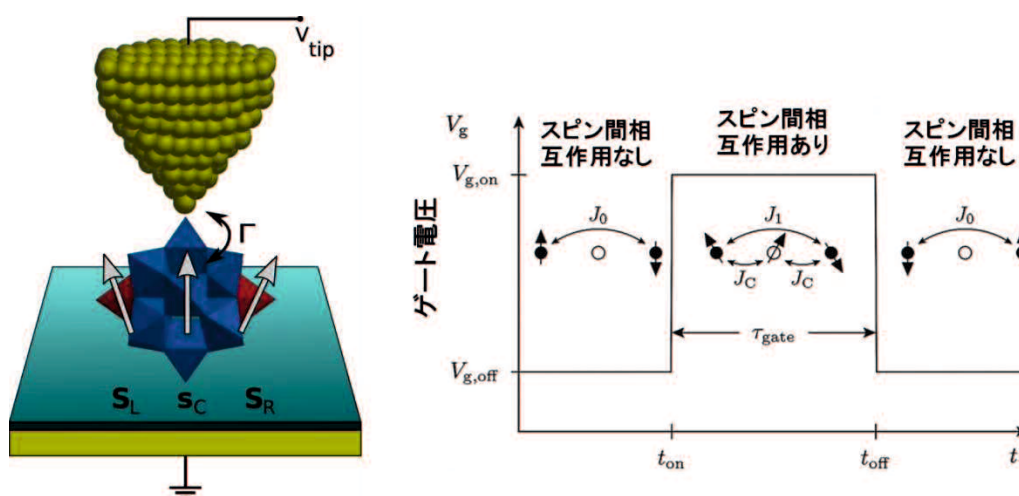


図1-2-5 {PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>(VO)<sub>2</sub>}を用いたスピンキュービットの模式図(左)、{PMo<sub>12</sub>} (青色)内の非局在化電子と2個のバナジウム(赤色)上に局在化した電子間のスピン相互作用を利用<sup>6</sup>。電気化学的な酸化還元により電子を注入することで分子全体のスピン状態をスイッチングできる(右)<sup>6</sup>。

・メモリ材料

電子スピンの由来する磁気モーメントのスイッチング以外にも、POM 表面の電荷状態のスイッチングを利用したフラッシュメモリ型の記憶素子が提唱されている<sup>7</sup>。W が 18 核の POM  $[(\text{SeO}_3)_2\text{W}_{18}\text{O}_{54}]^{4-}$  は、金属格子内に内包されている  $\text{SeO}_3$  間で結合が形成することで Se 上の不対電子が二つ余剰になり、これらの電子が W を還元することで POM 表面の形式電荷が -4 価から -6 価に変化する<sup>7</sup>。これにより、分子表面の電荷の違いを利用した記録が可能になっている(図 1-2-6)。金属酸化物半導体を用いた従来の記憶材料に代わり、単一分子を用いた技術が開発されたことで、「ムーアの法則」の限界を超える革新的なデバイスとして期待されている。

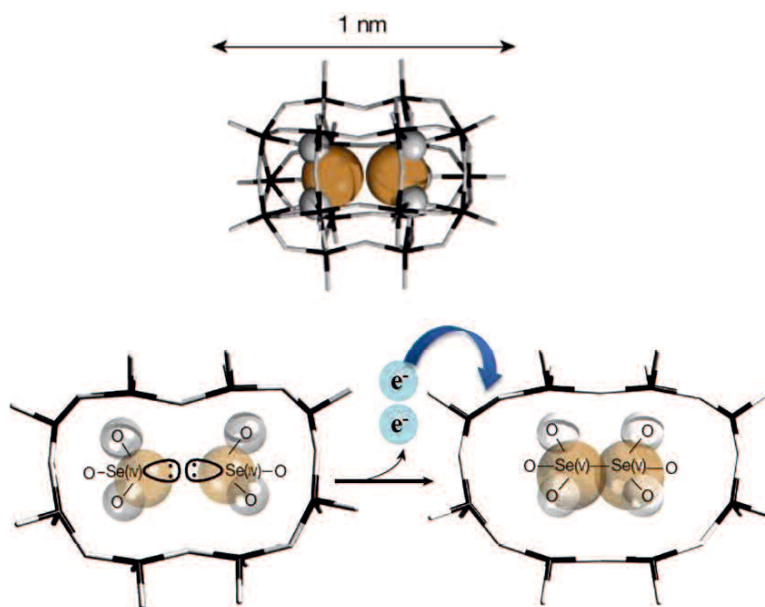


図 1-2-6  $[(\text{SeO}_3)_2\text{W}_{18}\text{O}_{54}]^{4-}$  の分子構造、黒色 : W, 灰色:O, オレンジ色:Se (上) と分子間の電子移動の模式図 (Se-Se 間の結合の形成に伴い電子 (水色) が POM の金属骨格へ移動)<sup>7</sup>。

## 1.3 誘電体

### 1.3.1 誘電分極

絶縁体を電場の中におくと、電子及び原子の位置がわずかに変位する。すなわち、絶縁体では外部電場により正負の電荷の位置がずれて電気双極子モーメントが発現する。この現象は誘電分極または分極とよばれる。誘電体内で生じる分極としては、電子分極、イオン分極、配向分極が知られている。

#### ・電子分極

一般に原子では、外部より電界を加えない状態においては、正・負の電荷の重心は一致している。しかしながら、外部電場を印加した場合、原子核と電子雲の電荷は、互いに反対方向に変位する。すなわち、正負の電荷の中心がずれることで分極が発生し電子分極とよばれる。

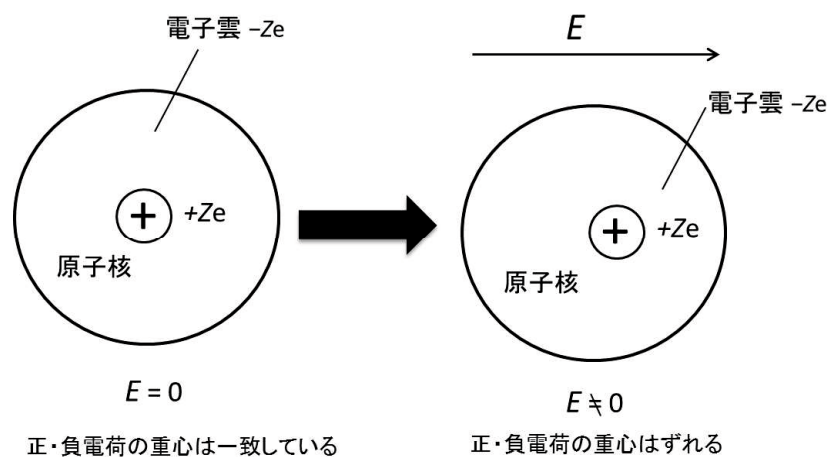


図 1-3-1-1 電子分極のモデル。

・イオン分極

イオン結晶は電場の印加によって、正に帯電したイオンと負に帯電したイオンの相対的位置が変化し、分極が生じる。この分極はイオン分極とよばれる。

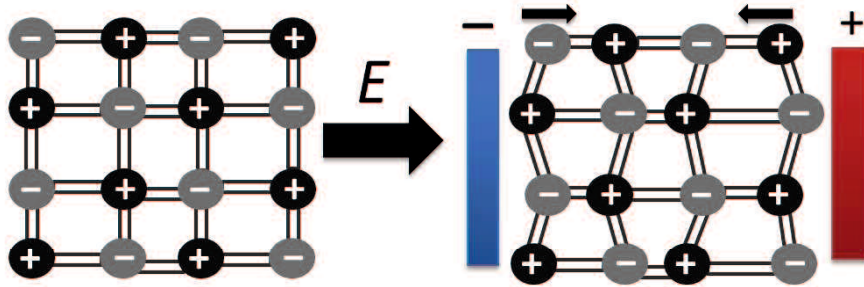


図 1-3-1-2 イオン分極のモデル。

・配向分極

配向分極は双極子分極ともいわれ、極性分子の永久双極子の配向に基づく分極である。永久双極子は、図 1-3-1-3 のように電場を印加しないときは熱運動によってランダムに配向するため分極は無いが、電場の印加によって永久双極子の向きが電場方向に偏ることで分極が生じる。

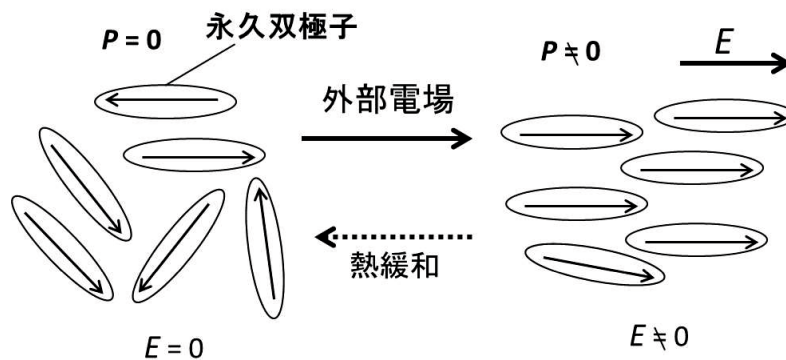


図 1-3-1-3 配向分極のモデル。

これらの分極は、周波数に依存して誘電分散とよばれる誘電応答をしめすことが知られている。誘電性は複素誘電率として測定する際、複素数誘電率の実数部  $\epsilon_1$  が周波数に応じて変化する誘電分散が起こる。交流電場の周波数に応じて物質中の電気双極子の変位し誘電分極が発生するが、高周波数では電気双極子はその周波数に付随できなくなる。この現象を誘電分散と呼び、周波数帯は分極の種類に依存する。また、複素数誘電率の虚部  $\epsilon_2$  は物質に吸収されるエネルギー損失に関係し、誘電分散が見られる周波数領域ではピークとして現れる（誘電吸収と呼ばれる）。図 1-3-1-4 に、分極の種類の違いによる  $\epsilon_1$  と  $\epsilon_2$  の周波数特性を示した。

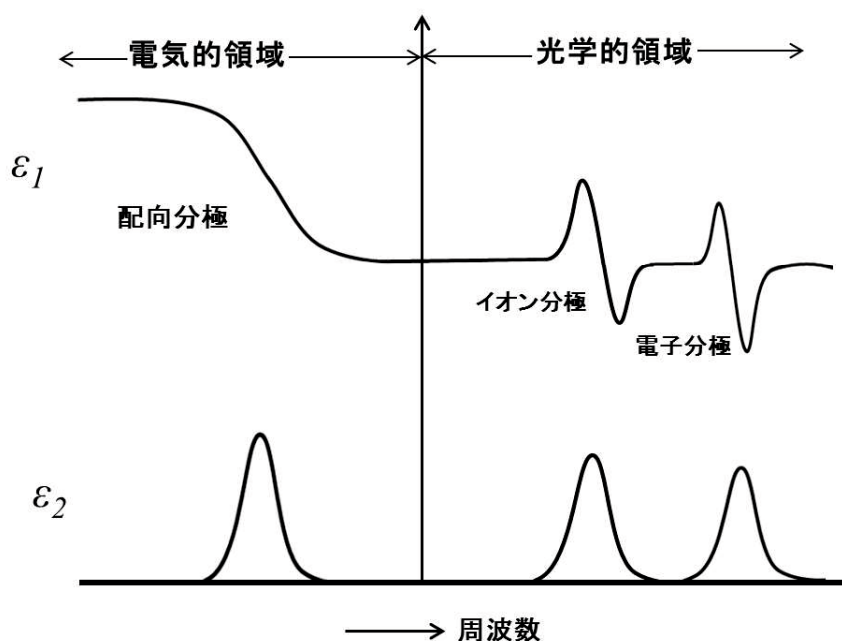


図 1-3-1-4 広範囲での誘電率の周波数依存性。

## 1.3.2 電荷分極型誘電体

1.3.1 節では、原子やイオンの変位による変位分極や永久双極子の配向による配向分極を示した。これら以外の新たな担体として、近年、電荷の秩序化に伴い発生する電荷分極が新たに報告された。以下にその特徴を示す。

- ① 電子の局在・非局在化と誘電性が直接関係しており、電場や光などの外場による電子の変位により誘電性の操作が容易になる。
- ② 電子は電荷の自由度に加えてスピンの自由度を有することから、電子とスピンの複合化が期待できる。
- ③ 変位型誘電体のような構造（原子やイオン）の変化がなく、電子運動に由来することから、高速な分極反転が期待できる。

これまで報告された代表的な電荷分極型誘電体は大きく二分でき、混合原子価金属酸化物と電荷移動錯体であり以下にまとめた。両者とも、広義に電荷が不均化した混合原子価状態という点が共通している。

### 1.3.2.1 混合原子価鉄酸化物 $\text{LuFe}_2\text{O}_4$

混合原子価鉄酸化物  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  は、 $\text{Fe}^{2+}$ と  $\text{Fe}^{3+}$ の混合原子価で、その比は 1 : 1 の存在比である<sup>8</sup>。鉄酸化物の 2 重層が Lu イオンの層と積層した構造を持つ。高温では、 $\text{Fe}^{2+}$ と  $\text{Fe}^{3+}$ の区別がつかずに電荷が不均化した状態にあるが、低温になると電荷が秩序化した状態になる。特に、二重層のうち、一方の層では、 $\text{Fe}^{2+}$ と  $\text{Fe}^{3+}$ が 1:2 の割合で局在化するのに対し、もう一方の層では  $\text{Fe}^{2+}$ と  $\text{Fe}^{3+}$ が 2:1 の割合で整列した状態になるため、層間に電気双極子（分極）が発生する（図 1-3-2-1）。また、電荷秩序化の形成に加え、磁気特性も変化することが報告されており、磁性と誘電性が共存するマルチフェロイック材料としても期待されている。

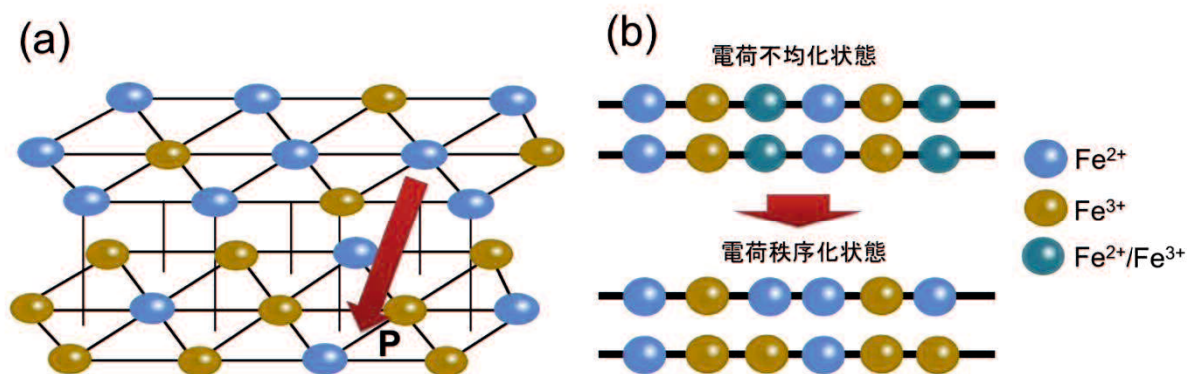


図 1-3-2-1 (a) 電荷秩序化後の LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の構造（鉄イオンのみ表示）と自発分極 *P*、(b) 側面から見た鉄イオンの構造（電荷不均化状態（上）と電荷秩序化状態（下）の鉄イオンの価数）。

### 1.3.2.2 電荷移動型有機錯体

金属酸化物の層間での電荷分極だけでなく、分子間での電荷分極構造も報告されている。TTF 分子と CA 分子間の電荷移動錯体(TTF-CA)は、非整数値な電荷移動状態にあり (TTF と CA の形式電荷が非整数値)、一種の混合原子価状態にある。温度降下に伴いこの電荷移動量が変化し、TTF 分子と CA 分子が構造的に変位するため、結果的に電荷と距離の両方が変化した巨大な自発分極が発生する (図 1-3-2-2)<sup>9</sup>。レアメタルなどの希少元素を含まないといった元素戦略の観点だけではなく、軽量性や形状自由度などの易加工性を活かした応用展開等への期待が高まっている。電荷分極型誘電体は、 $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  などのマルチフェロイック系酸化物といった無機物で注目されてきたが、近年ではこのように  $\pi$  分子系の有機物を含む広義な混合原子価状態に見出され、新たな誘電体として脚光を浴びつつある。

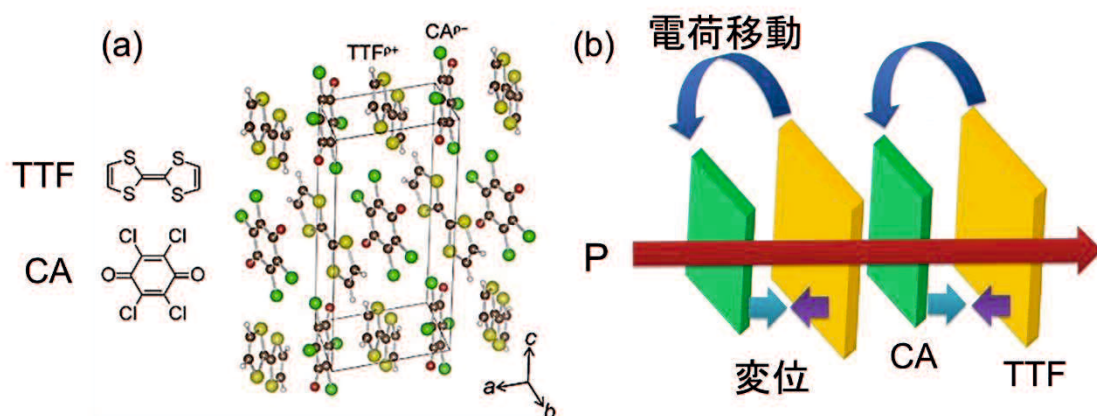


図 1-3-2-2 (a)TF-CA の結晶構造<sup>9</sup>と(b)電子移動のスキーム、TTF-CA では電荷移動により電子分極の大きさが増大。



## 1.4 本論文の目的

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である POM は、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性酸化物を形成する。Mo<sup>VI</sup> や W<sup>VI</sup> 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。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。

その一方で、POM が示す様々な機能性や物性の向上や、化学的・物理的安定性の向上など、実用化を視野に入れた材料としてのブラッシュアップを行うためには、分子の形状や組成・サイズなどの変化による機能性のチューニングが不可欠になる。しかしながら、無機化合物である POM は分子構造のチューニングが困難であり、機能性材料としての発展を大きく妨げてきた。

一般的に、POM の形成過程はテンプレート反応により支配されているといわれている。特に超分子化学や有機化学分野において、テンプレート反応は、複雑な分子形状を精密に制御可能な分子合成法として知られている。そこで、構造のチューニングが可能な有機分子をテンプレートとした反応において、テンプレートの反応活性と反応条件の間の相関関係を分子論的に理解することができれば、POM の形状や核数・サイズなどを制御可能になる。

そこで 2 章では、どのような化学種、反応条件が POM 形成におけるテンプレート反応を制御しうるか明らかにするために、反応条件を細かく変えながら、得られた POM を pH と還元剤量の関係を示した状態図の作成を試みた。

また 3 章では、近年注目されている電荷分極型誘電性に着目した。これまでに、電荷分極型誘電体の報告が数例にとどまり進展しえない理由の一つに、その評価の困難さがある。誘電分極は、固体中のすべての電気双極子を反映するため、電子運動に由来した誘電応答は、イオンの変位や結晶溶媒の運動に由来した誘電分極に隠れてしまう。しかし POM では、テンプレートとなるオキソ酸イオンの価数によって、クラスター形状をそのままに分子全体の価数を変化で

きる。併せて、クラスター形状は金属の価数に依存しないことから、POMの混合原子価状態のみが異なる化合物を同形状のまま調整することができる。これは、POMを用いることで金属の電子状態の差異を反映した物性や構造評価が可能になることを示している。今回、混合原子価状態にあるPOMについて、その電荷揺動状態を分子構造・形状の観点から制御し、電子状態の異なるPOMからなる同形結晶の誘電応答を評価した。

4章では、試料の合成や実験操作についての詳細を記載した。

5章では、本論文の結論を記載した。

## 1.5 参考文献

- [1] (a) D.-L. Long, R. Tsunashima and L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 1736; (b) Y.-F. Song and R. Tsunashima, *Chem. Soc. Rev.* 2012, **41**, 7384.
- [2] (a) I. V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.* 1998, **98**, 171; (b) Q. Yin, J. M. Tan, C. Besson, Y. V. Geletii, D. G. Musaev, A. E. Kuznetsov, Z. Luo, K. I. Hardcastle and C. L. Hill, *Science*, 2010, **328**, 342.
- [3] (a) J. T. Rhule, C. L. Hill and D. A. Judd, *Chem. Rev.* 1998, **98**, 327; (b) D. Vittecoq, R. Woerle, F. Barre-Sinoussi and J. C. Chermann, *Biomed. Pharmacother.*, 1988, **42**, 35; (c) N. Gao, H. Sun, K. Dong, J. Ren, T. Duan, C. Xu and X. Qu, *Nature Commun.*, 2013, **5**, 3422; (d) S. -Y. Lee, A. Fiene, W. Li, T. Hanck, K. A. Brylev, V. E. Fedorov, J. Lecka, A. Haider, H. -J. Pietzsch, H. Zimmermann, J. Sévigny, U. Kortz, H. Stephan and C. E. Müller, *Biochemical Pharmacology*, 2015, **93**, 171.
- [4] (a) P. He, B. Xu, H. Liu, S. He, F. Saleem and X. Wang, *Scientific Reports*, 2013, **3**, 1833; (b) J. Tian, Z. -Y. Xu, D. -W. Zhang, H. Wang, S. -H. Xie, D. -W. Xu, Y. -H. Ren, H. Wang, Y. Liu and Z. -T. Li, *Nature Commun.*, 2016, **7**, 11580; (c) M. D. Symes and L. Cronin, *Nature Chem.*, 2013, **5**, 403; (d) B. Rausch, M. D. Symes, G. Chisholm and Leroy Cronin, *Science* 2014, **345**, 1326.
- [5] (a) H. Wang, S. Hamanaka, Y. Nishimoto, S. Irle, T. Yokoyama, H. Yoshikawa and K. Awaga, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 4918; (b) N. Kawasaki, H. Wang, R. Nakanishi, S. Hamanaka, R. Kitaura, H. Shinohara, T. Yokoyama, H. Yoshikawa and K. Awaga, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, **50**, 3471.
- [6] (a) J. J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado and B.S. Tsukerblat, *Chemical Physics*, 1995, **195**, 1; (b) J. Lehmann, A. Gaita-Ariño, E. Coronado and D. Loss, *Nature Nanotechnol.*, 2007, **2**, 312.
- [7] C. Busche, L. Vilà-Nadal, J. Yan, H. N. Miras, D. -L. Long, V. P. Georgiev, A. Asenov, R. H. Pedersen, N. Gadegaard, M. M. Mirza, D. J. Paul, J. M. Poblet and L. Cronin, *Nature*, 2014, **515**, 545.
- [8] N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kaku-rai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe and H. Kito, *Nature*, 2005, **436**, 1136.
- [9] K. Kobayashi, S. Horiuchi, R. Kumai, F. Kagawa, Y. Murakami and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.*, 2012, **108**, 237601.

## 2 章

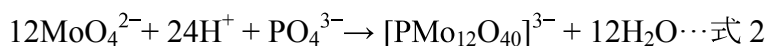
テンプレート反応を利用した混合原子価ポ  
リオキシメタレートの合理合成法の開発

## 2.1 諸言

ポリオキシメタレート(POM)は、モリブデン(VI)酸イオンに酸を作用させることで脱水縮合的に得られる。反応式は次式で与えられ、

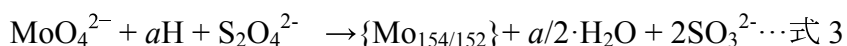


pH や濃度比などの反応条件に依存して形成する POM の核数や形状、価数が異なる。POM は一般的に、pH が 1 以上の条件で形成し、 $0 < a < 2$  となる。また、反応時にリン酸などのオキシ酸イオンを混合すると、モリブデン酸イオンの縮合過程に作用し、リン酸イオンを内包した POM が得られる。

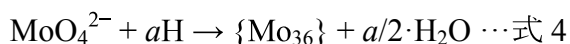


他にも、オキシ酸イオンを内包したPOMは数多く存在し、ヘテロPOMと総称される。これらの形成過程は、オキシ酸イオンがテンプレート（鋳型）となったメカニズムで一般的に理解されている。式2の反応は $a = 2$ であり $\text{MoO}_3$ が得られる反応であるが、 $\text{MoO}_3$ がリン酸イオンを取り囲むようにPOMを形成する描像となる。複雑な環状有機分子を合成する際に用いられるテンプレート反応は、無機化合物である POM についても同様に適用可能であることを示している。これは、POMを任意の形、組成、サイズで作製しようとする上で、有用なものになりうる。例えば、オキシ酸イオンを誘導した有機分子をテンプレートにできれば、有機分子のサイズや形を反映したPOMの構造制御が可能になる。そのためには、どのようなオキシ酸イオン、または反応条件がテンプレートの反応点や反応活性を支配するかを理解する必要がある。

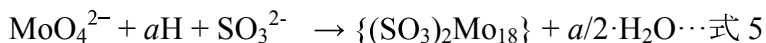
例えば、Mo が 36 核の POM がテンプレートになり、さらに巨大な 154 核のリング状の POM  $\text{Na}_{15}[\text{Mo}_{154}\text{O}_{462} (\text{H}_2\text{O})_{70}]_{0.5}[\text{Mo}_{152}\text{O}_{457} (\text{H}_2\text{O})_{68}]_{0.5}(\{\text{Mo}_{154/152}\})$  を与える反応系はテンプレートの反応活性を理解する上で非常に有用な反応系になる。この反応系は、モリブデン酸ナトリウムの酸性水溶液に還元剤として亜ジチオン酸ナトリウムを用い次式で与えられる。



ここで、pH が 1、Mo に対する還元剤濃度の比が 0.07 の時には、上述したリング状 POM が形成する (図 2-1)<sup>1</sup>。しかしながら、pH = 1 で還元剤を混合しない場合は式 4 のように 36 核の POM のみが形成し、この POM がテンプレートして作用することが明らかになっている。還元剤の混合によりなぜリング状 POM が形成されるのかは不明瞭なままである。



また、反応系中には、還元剤に由来した  $\text{SO}_3^{2-}$  や  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  自身が存在するにもかかわらず、36 核の POM がテンプレートとなる点も不明瞭である。実際、別の反応系では、 $\text{SO}_3^{2-}$  がテンプレートとなった POM が得られることも知られている (式 5)



一見矛盾にも思えるが、式 3 と式 5 の反応は、反応条件を変化させることで制御されており、反応条件は明らかにテンプレートの反応活性を支配していることがわかる。以上より、テンプレートの反応活性を向上させるような反応条件やテンプレートの性質を明らかにすることで、それを反映した反応系の構築から、POM の構造制御が可能になるといえる。今回、反応条件の中でも、まずは pH と還元剤量に着目した。両者を変化させた際に、どのような化合物が形成しているのかを調査し状態図を作製すれば、テンプレートとなった化学種の反応活性と pH、還元剤量との相関が明らかになる

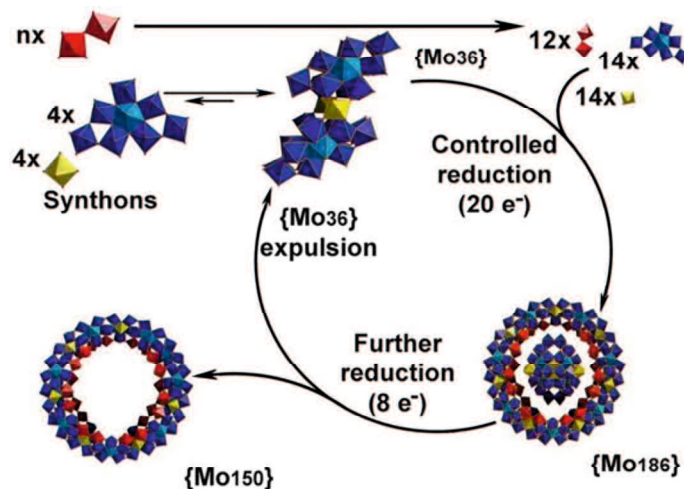


図 2-1 リング状 POM のテンプレート反応<sup>1</sup>。

このような研究がこれまで行われていなかった理由に、特定の反応条件で形成している化合物を全て同定することが困難な点がある。また、有機合成とは異なり、無機化合物である POM の合成においては下記の難点がある、

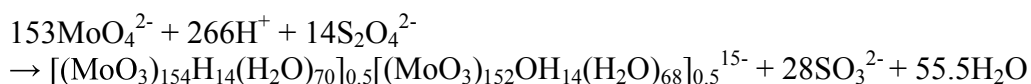
- ・構造と組成が不明瞭：いずれの POM も金属酸化物である以上、単結晶として単離し構造解析を行わない限り、化学種の同定が困難である。
- ・混合物の分離が困難：溶液中に混在する POM の溶解性は類似しており、溶解度の差を利用した分離が困難である。

一方、所属研究室ではゲル電気泳動が、上記問題を克服するクロマトグラフィー分析であることを明らかにしている<sup>2</sup>。合成時に混在しうる様々な POM の相違は、分子サイズ（核数）と価数であり、電気泳動を用いればサイズと価数から概算可能な POM の表面電荷密度に比例する移動度の違いにより分離可能となる。

これらを含め本章では、電気泳動を利用したクロマトグラフィー分析を駆使することで反応系に存在する POM を洗い出すとともに、反応条件（pH, 還元剤量）がテンプレート反応に与える影響を調査した。

## 2.2 反応条件と状態図

リング状 POM {Mo<sub>154/152</sub>} は、pH = 1 のモリブデン酸水溶液中に還元剤 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ([Mo]: [Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] = 1: 0.07) を混合することで得られる<sup>3</sup>。



本研究では、まず反応条件としての pH と還元剤とモリブデン酸イオンの比 ( $R = [\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]/[\text{MoO}_4^{2-}]$ ) を変化させながら 20 種の条件 pH(1, 2, 3, 4)、 $R$  (0.07, 0.14, 0.23, 0.56, 0.90) を調査の対象とし、反応時間は 24 時間で固定した。図 2-2-1 にある pH と  $R$  の状態図上の点線の交点が反応条件となる。例えば、上述した既報の合成条件は図中の星印で表される。

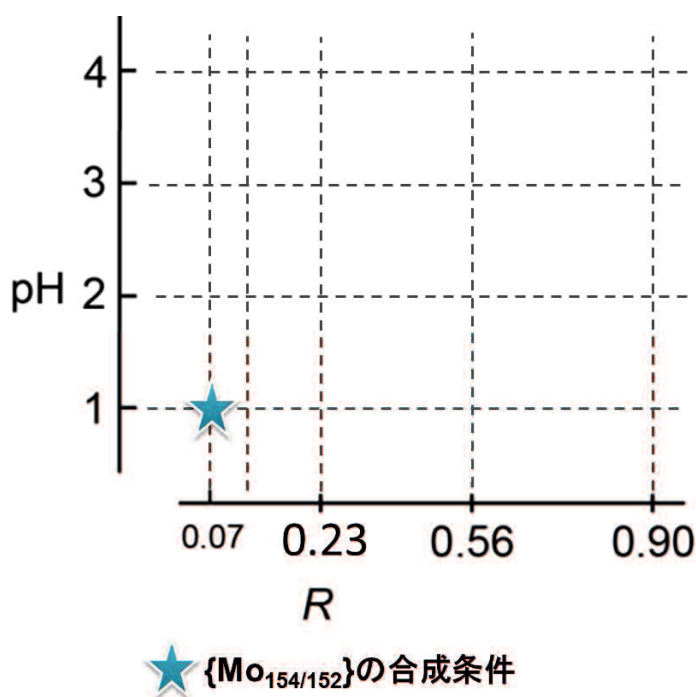


図2-2 pH と還元剤量  $R$  の状態図。



24 時間後、条件(1, 0.07), (2, 0.07), (2, 0.14)の 3 種の反応溶液からは Na 塩の単結晶が得られた (図 2-2)。(1, 0.07)の条件では Müller らが報告した既知の反応条件で、プレート状とひし形状の単結晶が得られた。単結晶 X 線構造解析からプレート状の結晶は、リング状 POM の Na 塩  $\text{Na}_{15}\{\text{Mo}_{154/152}\} \cdot \text{ca.}400\text{H}_2\text{O}$  の単結晶であることがわかった。さらにひし形状の結晶は  $\{\text{Mo}_{154/152}\}$  から Mo の核数が増加した  $\text{Na}_{16}[\text{Mo}_{176}\text{O}_{528}\text{H}_{16}(\text{H}_2\text{O})_{80}] \cdot \text{ca.}450\text{H}_2\text{O}(\{\text{Mo}_{176}\})$  であり、2 種類のリング状 POM の単結晶を得る事ができた (表 2-2-1)。これらが同時に形成することは、近年 Müller らが報告しており、詳細は解明されていないが本研究でも同様の傾向にあることがわかった<sup>4</sup>。一方、 $\text{pH} = 2$  の反応条件から得られた結晶は、単結晶 X 線構造解析から、 $\{\text{Mo}_{154/152}\}$  から Mo の核数が 10 個減少した  $\text{Na}_{24}\{[\text{Mo}_{144}\text{O}_{437}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{56}]_{0.5}[\text{Mo}_{144}\text{O}_{437}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{60}]_{0.5}\} \cdot 350\text{H}_2\text{O} (= \{\text{Mo}_{144}\})$  であることがわかった (表 2-2-1)。

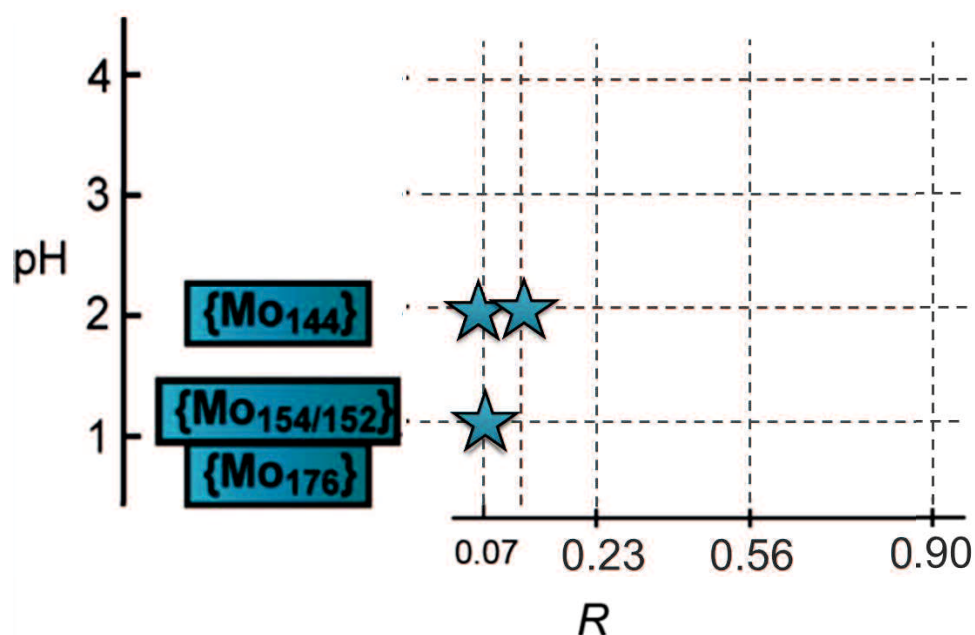


図 2-2-2 Na 塩の単結晶が得られた反応条件。

表 2-2-1 Na 塩の単結晶の格子定数。

	Na(1, 0.07)_1	Na(1, 0.07)_2	Na(2, 0.07)	Na(2, 0.14)	{Mo <sub>154/152</sub> } [3]	{Mo <sub>176</sub> } [4]	{Mo <sub>144</sub> } [5]
Crystal system	orthorhombic	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic	orthorhombic	triclinic
Space group	-	-	-	-	$P\bar{1}$	<i>Cmcm</i>	$P\bar{1}$
<i>a</i> , Å	31.15	30.700	29.45	29.06	30.785	53.6031(18)	29.271(14)
<i>b</i> , Å	53.51	33.270	33.90	33.37	32.958	31.2921(11)	33.604(12)
<i>c</i> , Å	66.52	47.419	44.74	43.94	47.318	66.819(2)	44.781(18)
<i>α</i> , deg	90	90.837	91.08	90.84	90.53	90	91.40(3)
<i>β</i> , deg	90	90.178	91.35	91.44	89.86	90	91.44(4)
<i>γ</i> , deg	90	96.987	97.04	96.08	96.85	90	97.55(3)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	110906	48069	44299	42350	47665	112080(7)	43634

## 2.3 ゲル電気泳動によるクロマトグラフィー分析

20種の反応溶液のうち3つの条件でのみ単結晶が得られ、リング状 POM の形成が確認された。このように、従来、POM の構造は単結晶として単離した後、初めて特定できる。しかしながら、混合物の場合、結晶化が困難であり化合物を特定できない。そこで、その解決策としてゲル電気泳動を用いたクロマトグラフィー分析を試みた。これまで、移動度と POM の表面電荷密度（サイズや価数に依存）との関係が下記の式で表せることが明らかになっている<sup>2</sup>。

$$\mu = \sigma / 4\pi\eta\kappa$$

ここで、 $\mu$ 、 $\sigma$ 、 $\eta$ 、 $\kappa$  はそれぞれ移動度、表面電荷密度、粘性、デバイ長の逆数、を示す<sup>2</sup>。

反応から24時間後の反応溶液をゲル電気泳動により分析した結果を図2-3-1に示した。

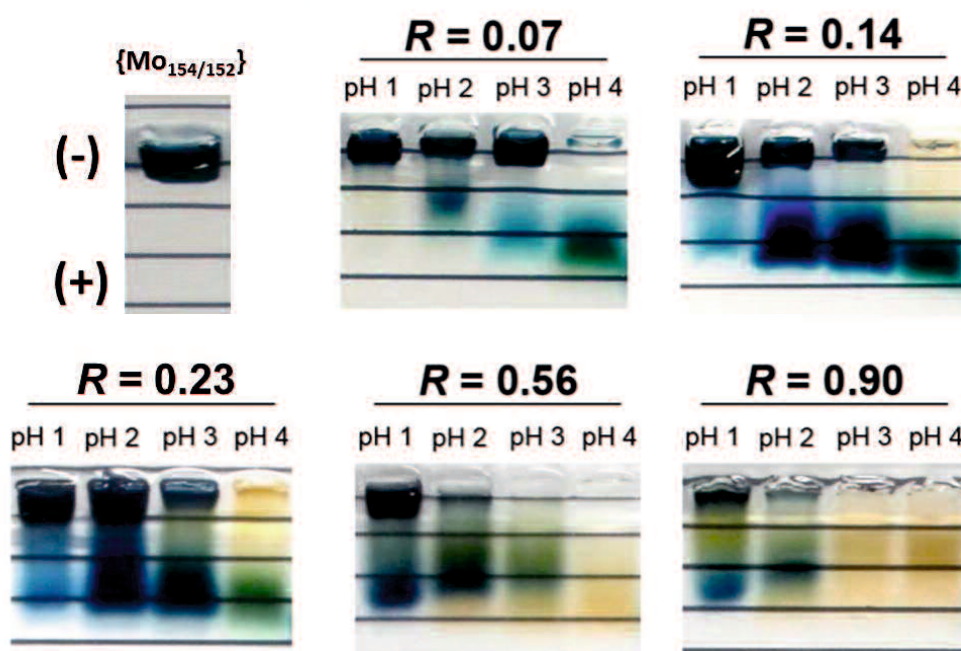


図 2-3-1 反応溶液のゲル電気泳動後の写真、左上に{Mo<sub>154/152</sub>}の移動度を示している。

条件(1, 0.07)では、移動度の低いバンドのみが観察され、単一成分のみが形成していることが示唆された。この条件は報告されているリング状 POM  $\{\text{Mo}_{154/152}\}$  の合成条件であり、唯一単結晶化が容易である高純度な反応系であることが明らかになった。類似の移動度を持つバンドは、(1, 0.07~0.09), (2, 0.07~0.56), (3, 0.07~0.23)の13種の条件で確認され、これらの条件ではリング状 POM の形成が示唆された。条件(1, 0.07)から pH と  $R$  が増加した条件(2~4, 0.07)、(1~4, 0.14)、(1~4, 0.23)、(1~3, 0.56)、(1~2, 0.90)の16種の条件では、リング状 POM よりも移動度が大きい青色のバンドがみられ、サイズが小さいまたは価数が大きい混合原子価 POM の形成が示唆された。

以上より、 $\{\text{Mo}_{154/152}\}$  の既知の合成条件以外では、複数の POM が形成していることが新たにわかった。単結晶として単離できた成分のみを追跡する従来の方法とは異なり、今回得られた知見は、電気泳動を用いることで初めて明らかにできたものである。

## 2.4 混合物の分離

反応溶液のゲル電気泳動によるクロマトグラフィー分析から、pH と還元剤の量を変化させた反応系は、複数の POM が存在する混合物であることが明らかになった。そこで、混合物から個々の成分を分離し単結晶 X 線構造解析、IR スペクトルの測定から分子構造の特定を試みた。

反応系中にある様々な POM は、いずれも水溶性であり、溶解度の差を利用した抽出などはできない。しかし電気泳動では、表面電荷密度（極性に比例）の僅かな差であっても電場勾配に対して移動度に十分な差を生じていた。そこで、アルキルアンモニウムのアルキル鎖長の長さでカチオン極性に勾配をつけ、POM との塩の極性の差を拡大し、混合物を分離できるのではと考えた。様々な有機カチオンを用いて試みたところ、移動度が小さいバンド A と移動度が大きいバンド B の混合溶液において、極性が異なるアンモニウム、トリエタノールアンモニウム、テトラブチルアンモニウムの混合によりそれぞれの POM が分離可能となった（図2-4）。

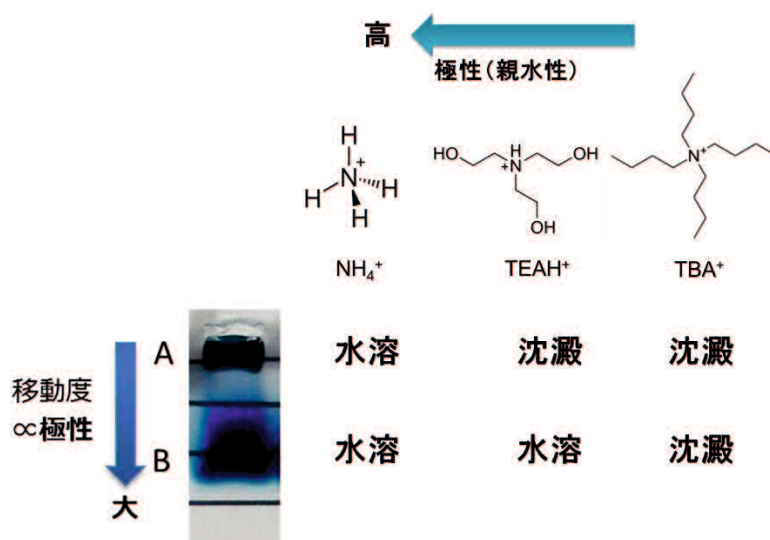


図2-4 リング状混合原子価 POM の分離。

## 2.4.1 リング状 POM の単離と同定

全ての反応溶液に塩化アンモニウム水溶液を各反応溶液にゆっくりと拡散したところ、(3, 0.07~0.14)の条件で単結晶を得た (図 2-4-1-1)。単結晶 X 線構造解析から、 $\{\text{Mo}_{154/152}\}$  から Mo の核数が 16 個減少したリング状混合原子価 POM のアンモニウム塩  $[\text{Mo}_{138}\text{O}_{410}(\text{OH})_{20}(\text{H}_2\text{O})_{46}]^{40-}$  ( $=\{\text{Mo}_{138}\}$ ) と同定した (表 2-4-1)。

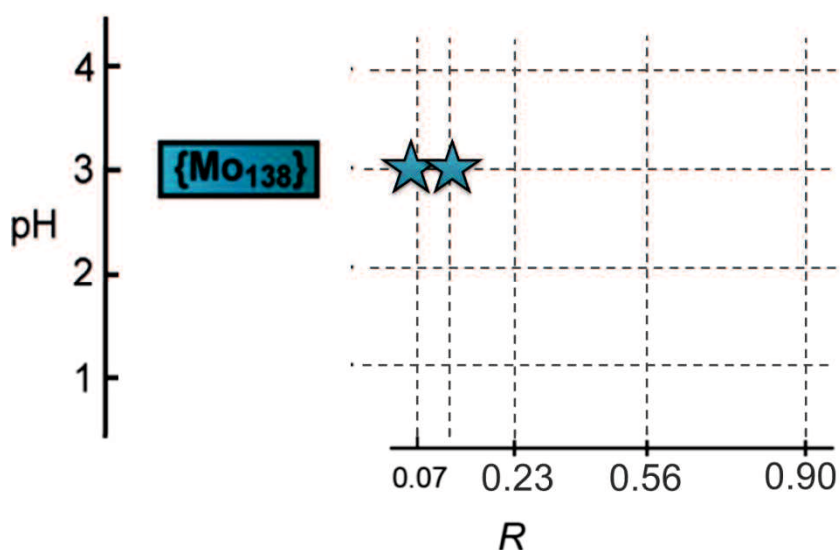


図 2-4-1-1  $\text{NH}_4$  塩の単結晶が得られた反応条件。

表 2-4-1  $\text{NH}_4$  塩の単結晶の格子定数。

	$\text{NH}_4(3, 0.07)$	$\text{NH}_4(3, 0.14)$	$\{\text{Mo}_{138}\}$ [6]
Crystal lattice	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	-	-	$C2/m$
$a, \text{\AA}$	30.65	30.78	30.3344(4)
$b, \text{\AA}$	49.84	50.09	49.5012(7)
$c, \text{\AA}$	29.34	29.46	29.0565(4)
$\alpha, \text{deg}$	90	90	90
$\beta, \text{deg}$	97.04	96.94	96.785(1)
$\gamma, \text{deg}$	90	90	90
$V(\text{\AA}^3)$	44469	45078	43325(1)

次に、トリエタノールアンモニウム (TEAH<sup>+</sup>) を混合し青色の沈殿を得た (図 2-4-1-2)。沈殿をろ過後、ろ液を電気泳動で確認した結果、{Mo<sub>154/152</sub>}クラスターの移動度と類似したバンドのみが沈殿していることを確認できた (図 2-4-1-3)。沈殿の IR スペクトルを測定したところ、{Mo<sub>154/152</sub>}クラスターと類似のピークを示した。例として、 $R = 0.23$  での条件(1~3, 0.23)で得られた沈殿の IR スペクトルを図 2-4-1-4に示した。これらの結果から、TEAH<sup>+</sup>を混合することでリング状混合原子価 POM のみが単離でき、単結晶を得る事ができなかった条件においても形成を確認することができた。

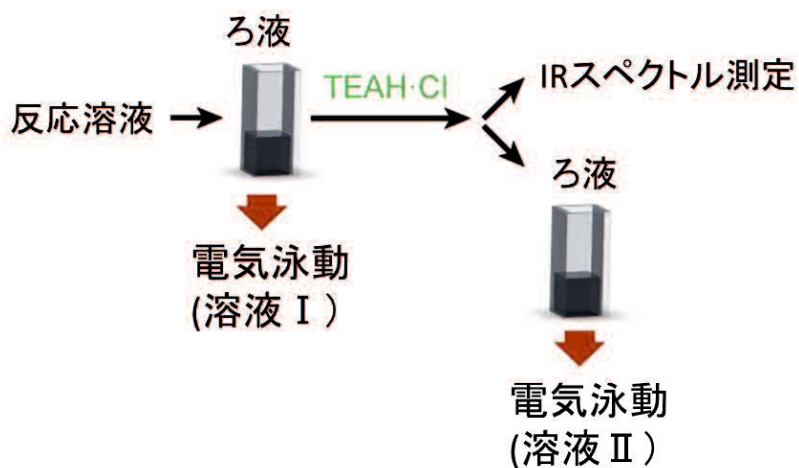


図 2-4-1-2 混合物の分離過程のスキーム。

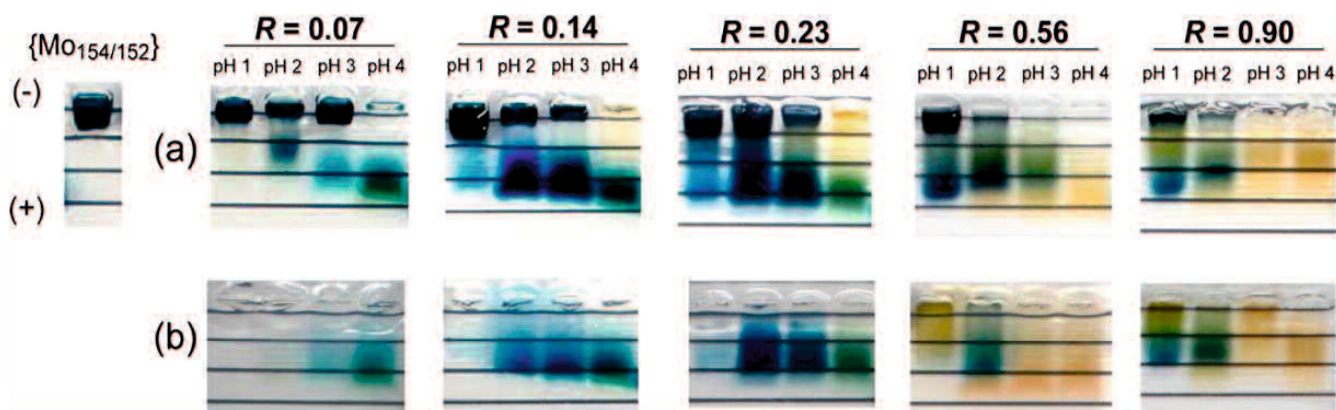


図 2-4-1-3 反応溶液のゲル電気泳動後の写真、左上に $\{Mo_{154/152}\}$ の移動度を示している。a と b はそれぞれ溶液 I、溶液 II である。尚、a は図 2-3-1 と同じ写真を比較のために載せた。

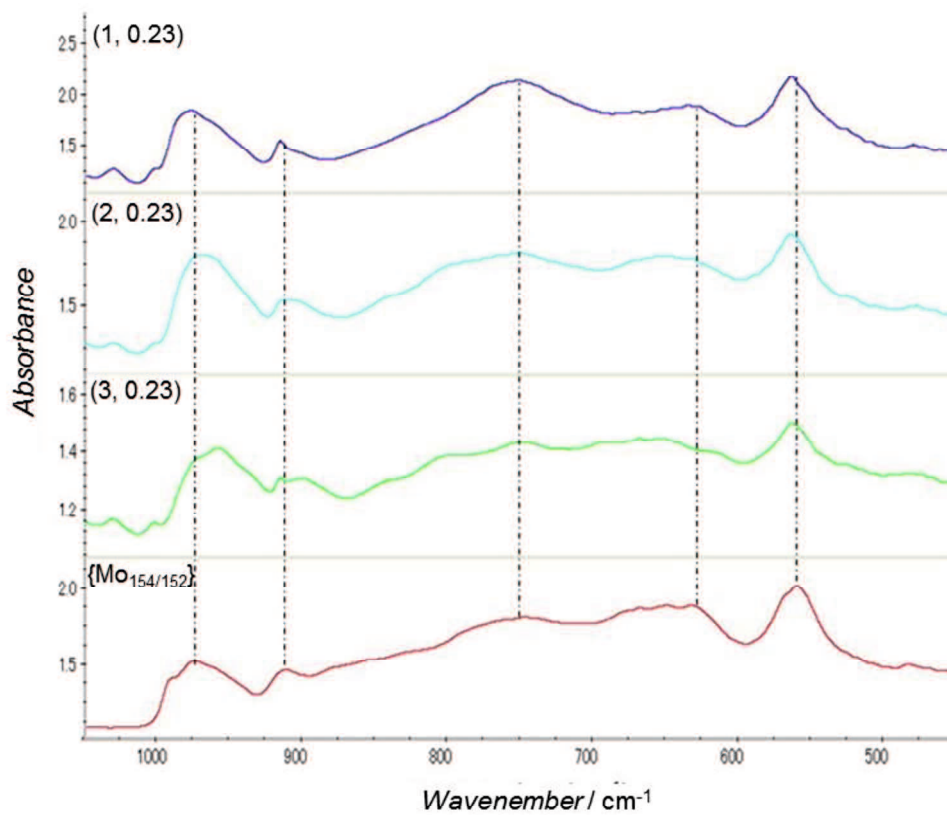


図2-4-1-4 リング状 POM の IR スペクトル。



リング状 POM の状態図を図2-4-1-5に示した。状態図から、リング状 POM は pH が4では形成しないことが明らかになった。この条件では、テンプレートとなる  $\{Mo_{36}\}$  が不安定になることが知られている。そのため、pH の上昇に伴いリング状 POM が形成できなかつたことが考えられる。また、pH が増加するに従い Mo が欠損し核数が小さなリング状 POM が形成する傾向にあった。これまで、反応条件の pH が増加するほど、内部の  $\{Mo_2\}$  部位が欠損することで核数が減少することが報告されており、今回の実験結果も同様の傾向が示唆された<sup>6</sup>。

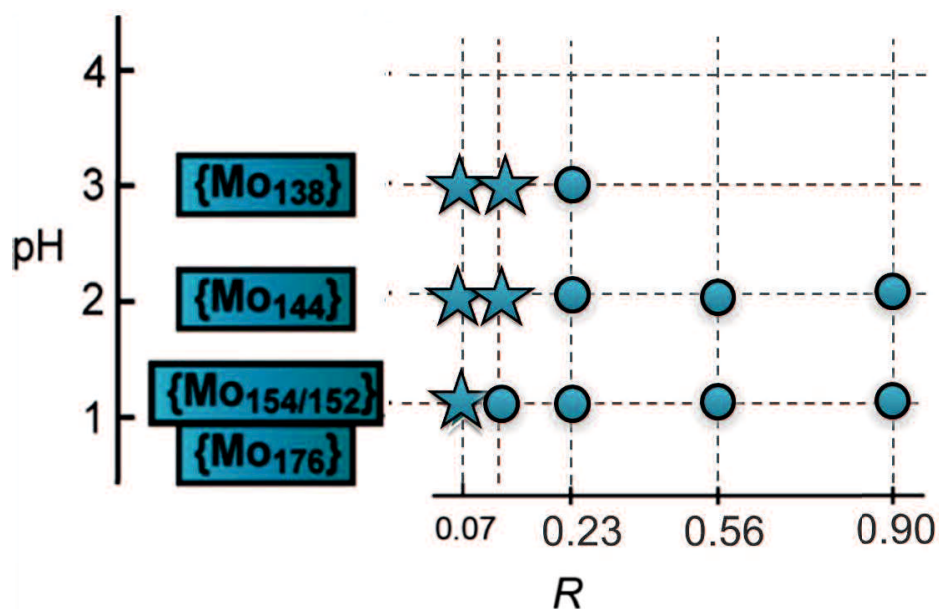


図 2-4-1-5 リング状 POM の状態図。丸印と星印は POM が得られた条件で、星印は単結晶が得られた条件を示している。

## 2.4.2 溶存物の単離と同定

2.4.1 節では、アンモニウムやトリエタノールアンモニウムの混合によりリング状 POM のみを単離することに成功した。次に、テトラブチルアンモニウム (TBA<sup>+</sup>) を混合し溶液中に残留している混合原子価 POM の単離を試みた (図 2-4-2-1)。TBA<sup>+</sup> を混合後、条件(3, 0.90) と (4, 0.56~0.90) 以外の条件では、青色の沈澱が得られた。単結晶として単離し構造解析を行うために、アセトニトリル溶液に沈澱を溶解させ再結晶した結果、深青色の単結晶が得られた。

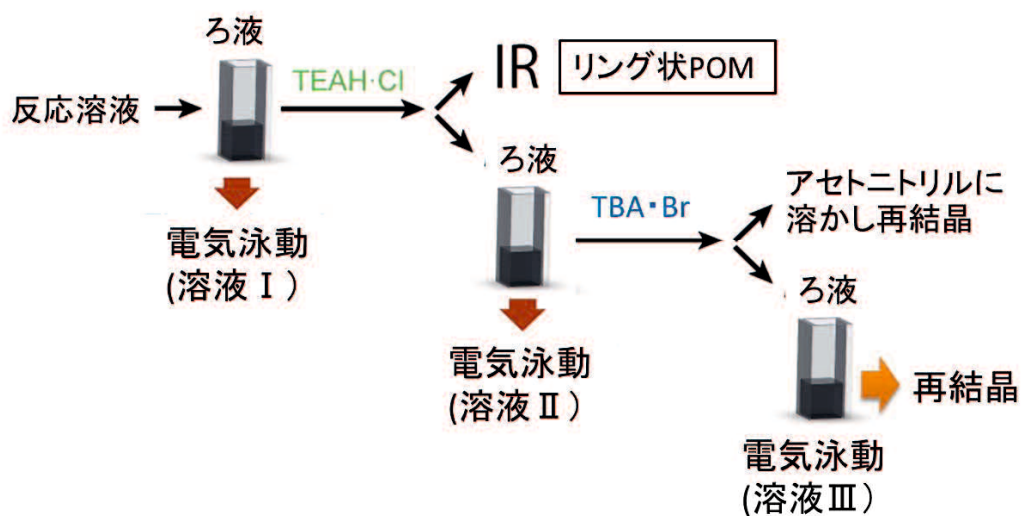


図2-4-2-1 有機カチオンの混合による化合物分離のスキーム。

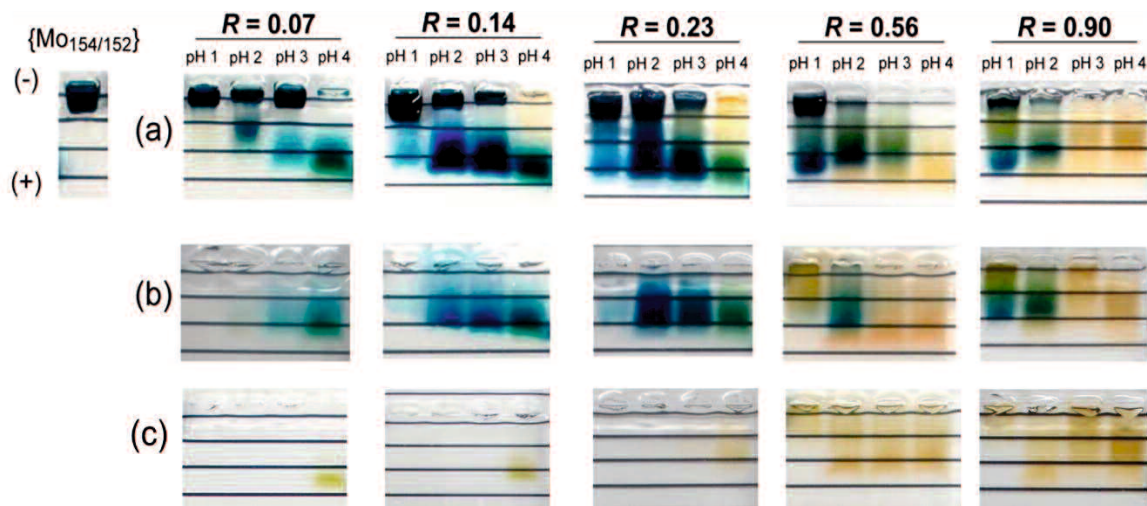


図 2-4-2-2 反応溶液のゲル電気泳動後の写真、左上に{Mo<sub>154/152</sub>}の移動度を示している。a, b, c はそれぞれ溶液 I、溶液 II、溶液 III である。尚、a と b は図 2-4-1-3 と同じ写真を比較のために載せた。

単結晶 X 線構造解析、IR スペクトル、酸化還元滴定の結果、中心に SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>イオンを2つ内包した混合原子価 POM:[(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Mo<sup>V</sup><sub>2</sub>Mo<sup>VI</sup><sub>16</sub>O<sub>54</sub>]<sup>6-</sup> ({S<sub>2</sub>Mo<sub>18</sub>})であることが分かった (図2-4-2-3)。この化合物は、Dawson-like クラスタと呼ばれ、Cronin らにより報告されている POM である<sup>7</sup>。この POM が得られた条件を図2-4-2-4に示した。

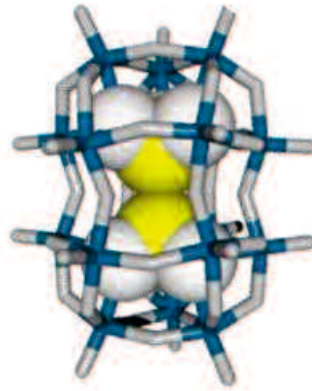


図2-4-2-3  $\{S_2Mo_{18}\}$ の分子構造、青色 : Mo、灰色:O、黄色:S。

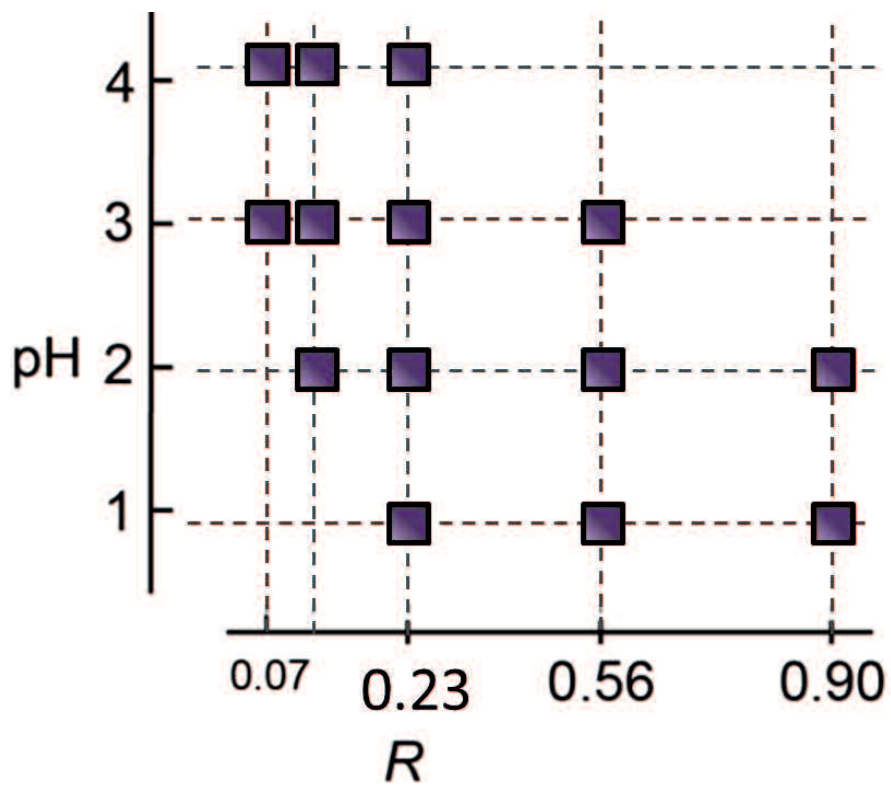


図 2-4-2-4  $\{S_2Mo_{18}\}$ が得られた条件。

さらに、TBA 塩の沈殿をろ過した後の溶液は、図2-4-2-2のゲル電気泳動の写真で見られるように(2~4, 0.56)、(1~4, 0.9)の条件では茶色を示した。溶液を室温で1 ~ 2週間蒸発させることで茶色の結晶が得られ、単結晶 X線構造解析、IR スペクトルから既知化合物の $[\text{Na}\{(\text{SO}_3)\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{SO}_3)_2\}]^{15-}$  ( $\{\text{S}_4\text{Mo}_6\}$ )と同定した。図2-4-2-5に単結晶 X線構造解析から得られた分子構造を示した。この POM は、 $\text{Mo}^{\text{V}}$ と酸素から成る分子骨格が  $\text{SO}_3^{2-}$ を内包して構成されており、既知の条件では、ヒドラジンと $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ が用いられており、それぞれ還元剤 ( $\text{Mo}^{\text{V}}$ の形成)と  $\text{SO}_3^{2-}$ の発生源として作用している<sup>8</sup>。図2-4-2-6に、 $\{\text{S}_4\text{Mo}_6\}$ が得られた反応条件を示した。 $\{\text{S}_2\text{Mo}_{18}\}$ に比べ還元剤量が多い条件で形成する傾向にあった。

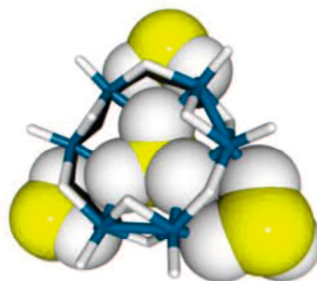


図2-4-2-5  $\{\text{S}_4\text{Mo}_6\}$ の分子構造、青色 : Mo、灰色:O、黄色:S。

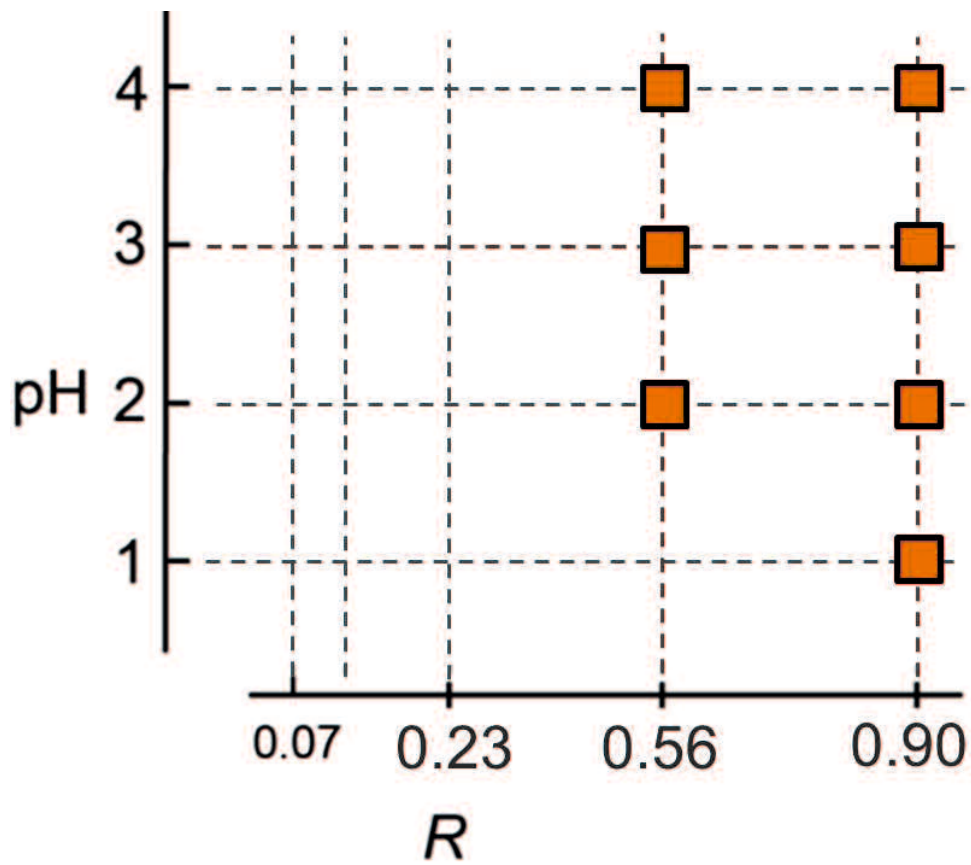


図 2-4-2-6  $\{S_4Mo_6\}$  の得られた条件。

### 2.4.3 反応溶液の質量分析

2.4.2節では、2種類の POM を新たに単離した。しかしながら、反応溶液の質量分析を試みたところ、これらの化合物の存在は確認されなかった。

今回、電気泳動からリング状 POM 以外の POM の形成が確認された16個の反応条件から任意に4つの pH の条件(1, 0.56)、(2, 0.23)、(3, 0.14)、(4, 0.9)を選択し質量スペクトルの測定を行った (図2-4-3-1)。

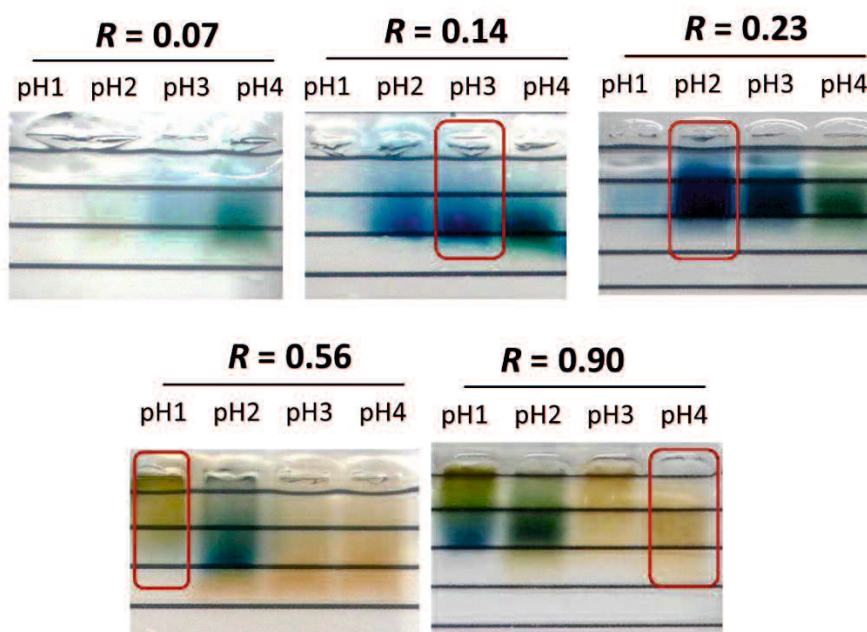


図2-4-3-1 リング状混合原子価 POM を単離後のろ液のゲル電気泳動後の写真。質量スペクトルを測定した条件を赤色で囲った。

どの条件においても、質量や同位体分布が異なる様々なピークが混合した複雑なスペクトルを示した。しかしながら、条件(3, 0.14)では、3種類の化合物： $[\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{13}\text{Na}]^-$ ,  $[\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{O}_{14}\text{H}_7]^-$ ,  $[\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{13}\text{H}]^-$ を特定することができた（図2-4-3-2）。これらの化合物はリング状混合原子価 POM をはじめとした様々な POM の形成過程の前駆体であるビルディングブロックとして報告されている<sup>9</sup>。その他のピークは、既知の化合物では帰属できず未知の POM やビルディングブロック等が混合している可能性が考えられる。

質量分析の結果、 $\text{SO}_3^{2-}$ イオンを内包した2種類の POM は反応溶液中に存在しないことが明らかになった。そのため、これらはアセトニトリルでの再結晶の過程で形成したことが考えられ、 $\text{SO}_3^{2-}$ イオンがテンプレートになる反応はアセトニトリル中でのみ進行することが示唆された。

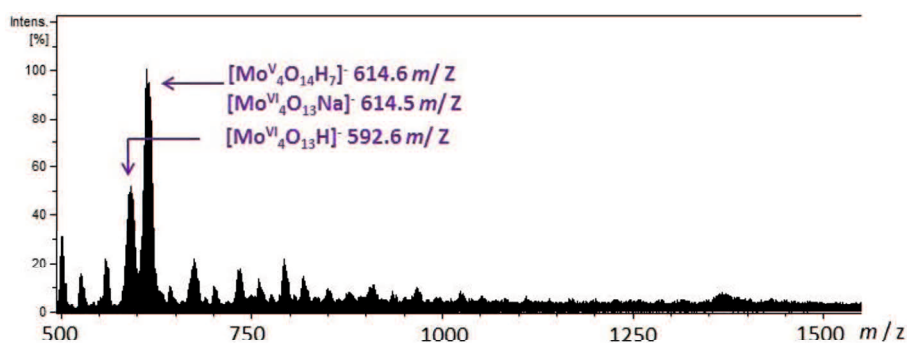


図 2-4-3-2 条件(3, 0.14)の反応溶液の質量スペクトル。



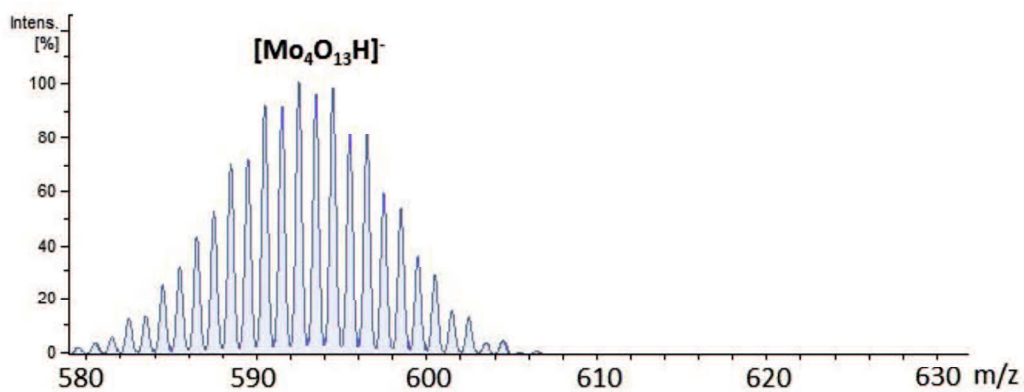
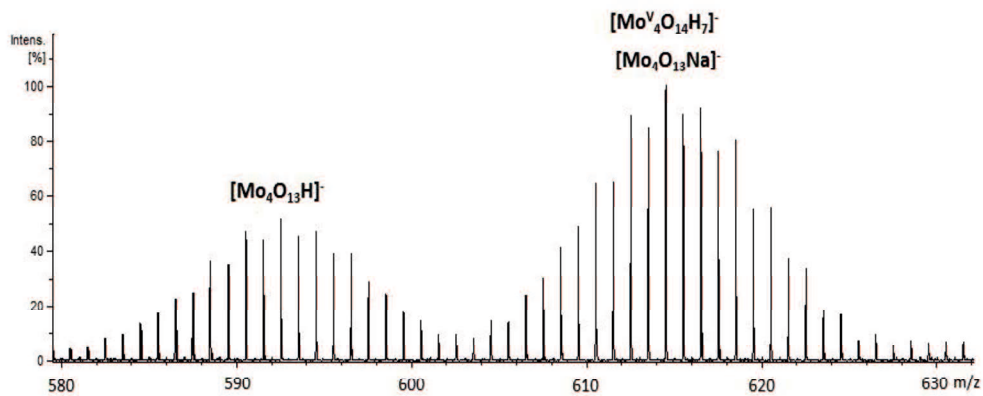


図2-4-3-3 614.5  $m/z$ でのピークに対する実測値（黒色）とシミュレーション値（青色）の比較。比較の結果、 $[\text{Mo}_4\text{O}_{13}\text{H}]^-$ に由来するピークであると同定した。

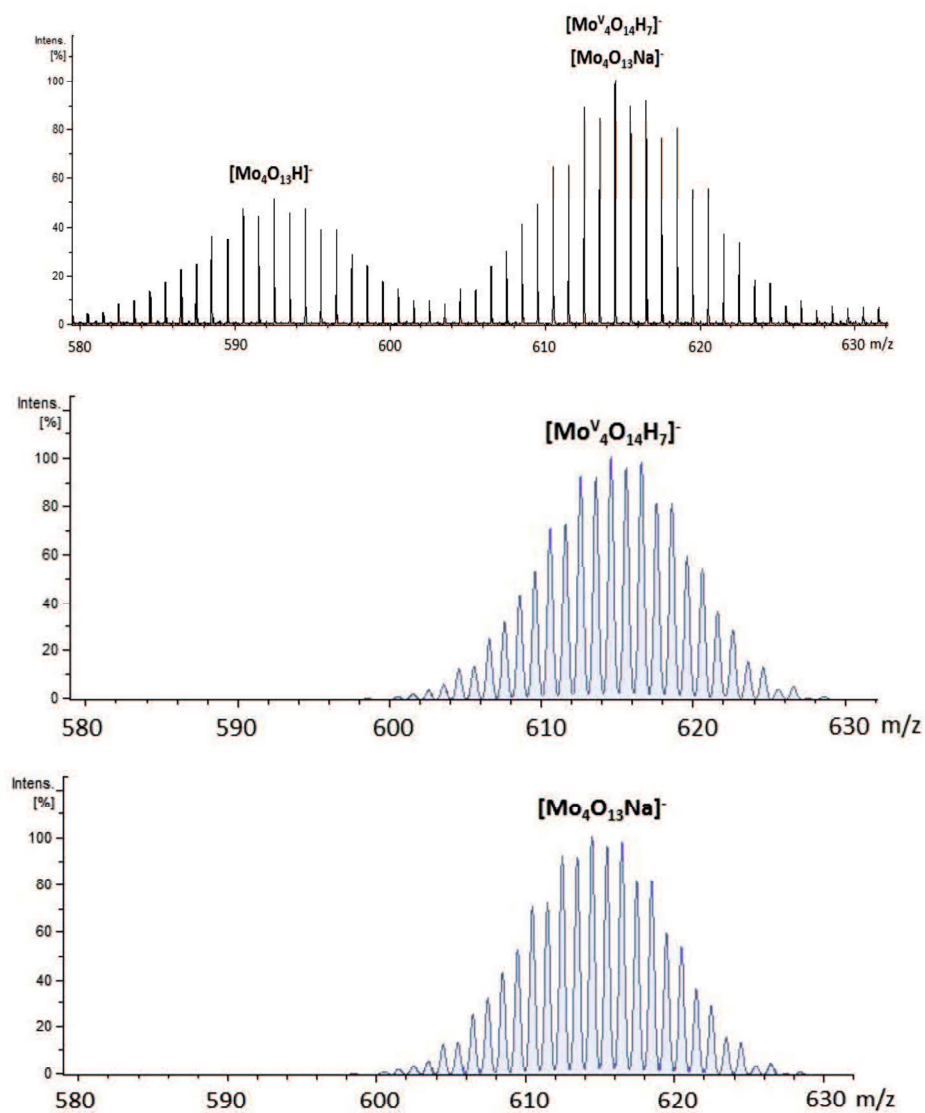


図 2-4-3-4 614.5  $m/z$  でのピークに対する実測値（黒色）とシミュレーション値（青色）の比較。比較の結果、 $[\text{Mo}_4\text{O}_{14}\text{H}_7]^-$  と  $[\text{Mo}_4\text{O}_{13}\text{Na}]^-$  に由来するピークであると同定した。

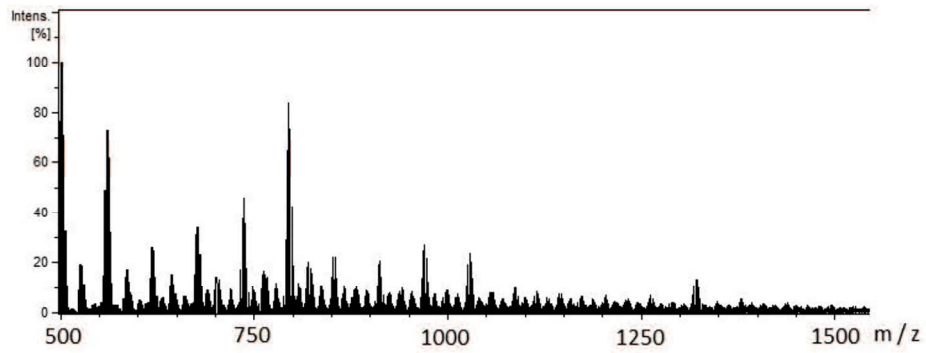


図2-4-3-5 条件(1, 0.56)の反応溶液の質量スペクトル。

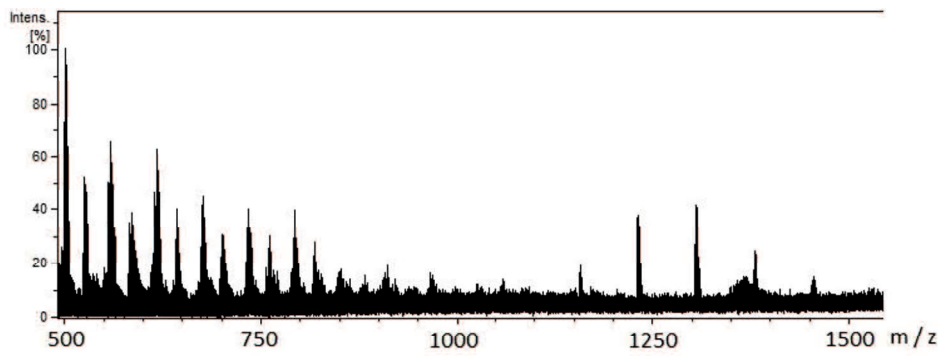


図2-4-3-6 条件(2, 0.23)の反応溶液の質量スペクトル。

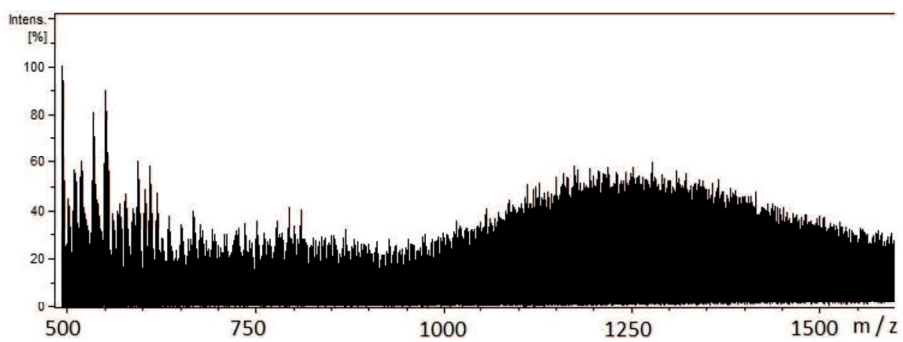


図 2-4-3-7 条件(4, 0.9)の反応溶液の質量スペクトル。

## 2.5 テンプレート反応と反応条件

新たに2つのPOM： $\{S_2Mo_{18}\}$ と $\{S_4Mo_6\}$ を単離し、構造解析に成功した。しかし、反応溶液の質量分析では検出されておらず、どちらのPOMも、反応系中にもともと溶存していたのではなく、アセトニトリルでの再結晶の過程で形成したことが示唆された。どちらも $SO_3^{2-}$ を内包しており、 $\{Mo_{36}\}$ がテンプレートとなったリング状混合原子価POMの形成に加え、アセトニトリルの混合により $SO_3^{2-}$ のテンプレート反応が促進された結果といえる（図2-5）。

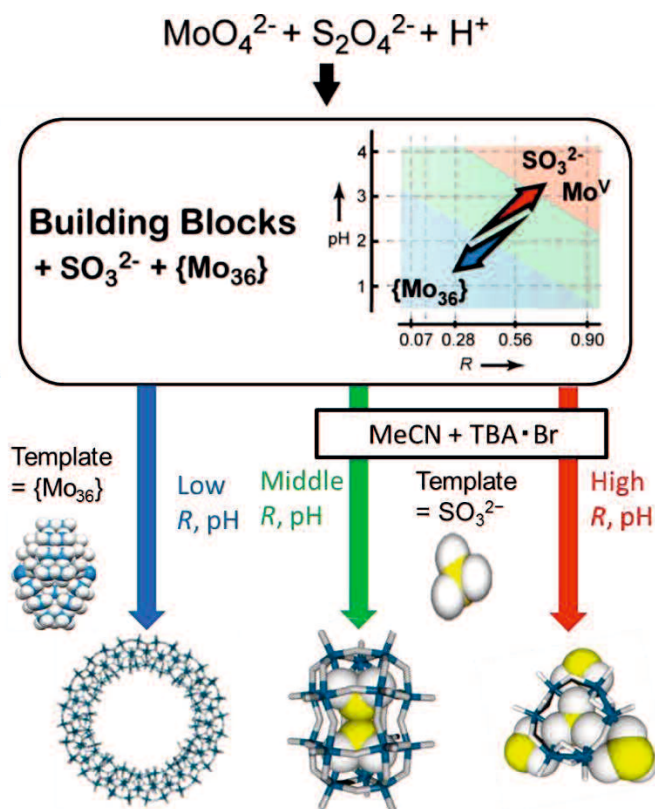


図 2-5 反応系のスキーム I。

## 2.6 オキソ酸イオンのテンプレート反応

次に、なぜアセトニトリルの混合により  $\text{SO}_3^{2-}$  をテンプレートした反応が進行したのかを明らかにすることを旨とした。そこで、テンプレートになることが明らかにされているオキソ酸イオンの反応について文献を調査し、反応条件について表2-6にまとめた。POM とテンプレートの特徴を反応条件と照らし合わせてみたところ、オキソ酸イオンの  $\text{p}K_a$  が低いほど、POM は還元され、水と有機溶媒の混合溶媒中で形成している傾向を見出すことができた。水溶液中で合成されるほどテンプレートの活性が高いと考えられるため、テンプレートの反応活性は、オキソ酸イオンの  $\text{p}K_a$  が高い、Mo を還元する、水/有機混合溶媒を用いることで向上するといえる。

表2-6 POM の形成条件と  $S_b$ 、 $\text{p}K_a$  の値

anion	$\text{p}K_a$ [16]	$S_b$	Hetero-POM	Reaction solvent	Ref
$\text{SiO}_4^{4-}$	~10	0.33	$[(\text{SiO}_4)(\text{MoO}_3)_{12}]^{4-}$	water	10
$\text{PO}_4^{3-}$	12.3	0.25	$[(\text{PO}_4)(\text{MoO}_3)_{12}]^{3-}$	water	11
$\text{AsO}_4^{3-}$	11.5	0.25	$[(\text{AsO}_4)(\text{MoO}_3)_{12}]^{3-}$	water	11
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	9.25	0.22	$[(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{MoO}_3)_{18}]^{4-}$	water/acetonitrile	12
$\text{SO}_3^{2-}$	7.00	0.22	$[(\text{SO}_3)_2(\text{MoO}_3)_{18}]^{4-}$	water/acetonitrile	7, 13
			$[(\text{SO}_3)_2(\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_3)_2(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3)_{16}]^{6-}$	water	
$\text{SO}_4^{2-}$	1.9	0.17	$[(\text{SO}_4)(\text{MoO}_3)_{12}]^{2-}$	water/acetonitrile	14
			$[(\text{SO}_4)_2(\text{MoO}_3)_{18}]^{4-}$	water/acetonitrile	
			$[\text{H}_x\text{Mo}^{\text{V/VI}}_{368}\text{O}_{1032}(\text{H}_2\text{O})_{248}(\text{SO}_4)_{48}]^{48-}$	water	
$\text{ClO}_4^-$	-10	0.08	$[(\text{ClO}_4)_2(\text{W}^{\text{V}}\text{O}_3)(\text{W}^{\text{VI}}\text{O}_3)_{17}]^{6-}$	DMF/acetic anhydride	15

オキソ酸イオンの  $pK_a$  はルイス酸性を示す指標だが、ルイス塩基性と比例関係があり次式で表される。

$$pK_a = 14.3 \ln(S_b/0.135)$$

ルイス塩基性は、カチオンであるプロトンへの求核性の強さを示すパラメーターであり、Mo イオンを含むカチオン種との反応性とも関連する。このことから、ルイス塩基性 ( $pK_a$  に比例) が高くなるほどテンプレートの反応性が高まることがわかる。ルイス塩基性の強さ  $S_b$  は、原子核の価数と結合の数を用いて見積もられる結合価を用いて算出することができる<sup>16</sup>。そこで、 $SO_3^{2-}$  とモリブデン酸イオンの反応モデル (Mo の価数と S と結合している酸素のルイス塩基性を  $m$ 、 $S_b$  と定義した) を用いて、図2-6に示すように  $S_b$  を見積もった。

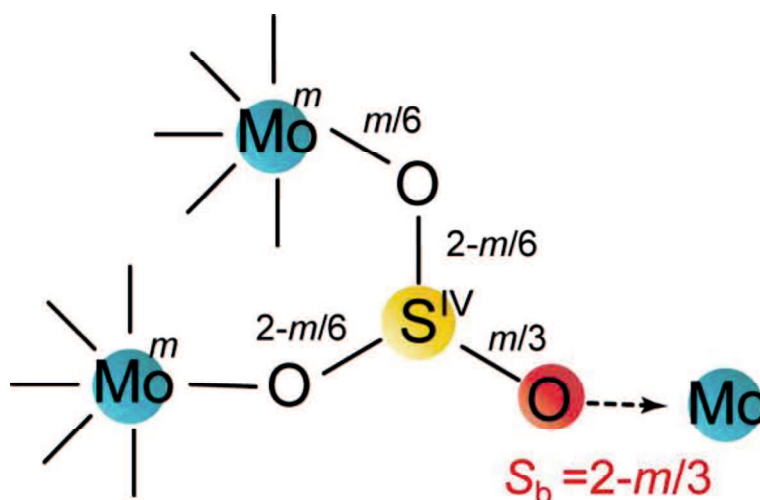


図 2-6  $SO_3^{2-}$  とモリブデン酸イオンの反応モデル。

ここで、 $m$  の価数を持つ  $\text{Mo}$  と反応する酸素のルイス塩基性  $S_b$  は  $2-m/3$  と見積もられ、 $\text{Mo}$  の価数  $m$  の低下 ( $\text{Mo}^{6+}$  から  $\text{Mo}^{5+}$ ) に伴い、 $S_b$  が 0 から 0.17 へと上昇する。つまり、金属の還元条件下で POM を形成途中のテンプレートであるオキソ酸イオンのルイス塩基性  $S_b$  が上昇し、POM 形成が促進されることを示している。以上より、

(a) オキソ酸イオンが高いルイス塩基性を持つ条件

(b)  $\text{Mo}$  が還元された条件

(c) 反応溶媒が水/有機混合系

ではオキソ酸イオンをテンプレートとした POM の形成反応が進行しやすい条件であることがわかった。有機溶媒の混合による効果は、反応系中の水濃度の希釈によるものであったことが、近年、本研究室で明らかにされた<sup>17</sup>。

## 2.7 テンプレート反応に与える反応条件の影響

リング状 POM の形成反応において、反応条件である pH はテンプレートである  $\{\text{Mo}_{36}\}$  の安定性に影響を与えることが示唆された。また、還元剤の反応によりなぜテンプレート反応が進行するのか不明瞭だったが、テンプレートのルイス塩基性に着目したことで、Mo の還元によりテンプレートの反応活性が向上したことが明らかになった。加えて、 $\text{SO}_3^{2-}$  がテンプレートになるためには、アセトニトリルの混合により反応活性をさらに向上させる必要があることもわかった。以上より、今回、テンプレートの反応活性と反応条件の相関を明らかにし、テンプレートの活性を向上させる反応条件を導くことに成功した。

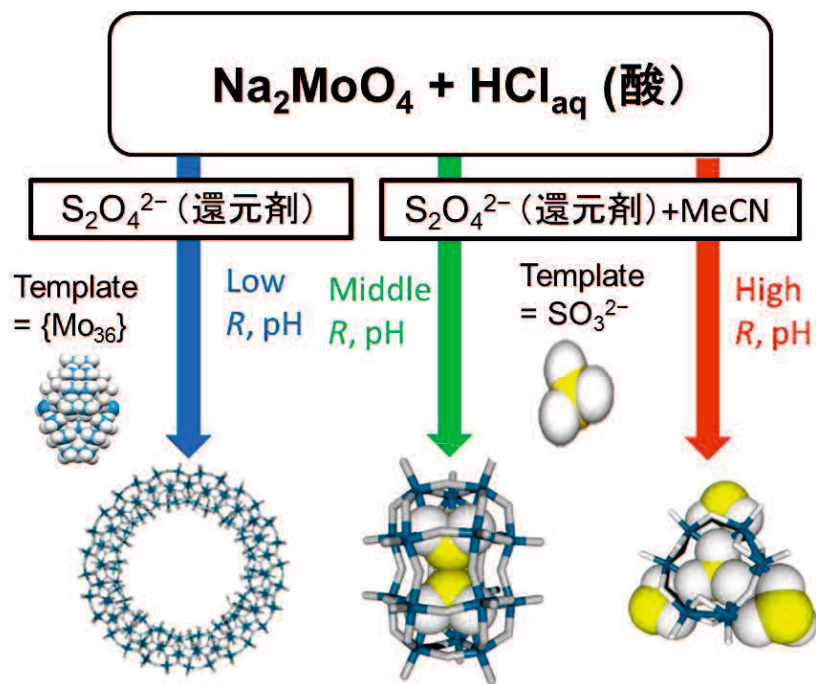


図 2-7 反応系のスキーム II。



## 2.8 テンプレート反応を用いた新規 POM の合成

今回、テンプレートの反応性が向上する条件を見出すことができた。次に、それらの妥当性を確認するために、テンプレートとしてルイス塩基性が同等の亜硫酸イオン  $\text{SO}_3^{2-}$  とフェニルホスホン酸イオン  $\text{PhPO}_3^{2-}$  を混合した反応を試みた。これらは同等のルイス塩基性を持つが、立体的にかさ高いフェニル基によってオキソ酸イオンのテンプレート反応が妨げられる可能性がある。しかし、ルイス塩基性は同等なため、両者ともに Mo と反応することが考えられる。

モリブデン酸イオンの水溶液に塩酸、還元剤  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  ( $\text{SO}_3^{2-}$  源)、 $\text{PhPO}_3^{2-}$  を混合し、テンプレートの反応性を向上させるために 10 mL のアセトニトリルも混合した。その後、 $\text{TBA}\cdot\text{Br}$  を混合して得られた沈殿をアセトニトリルで再結晶し単結晶を得た。酸と還元剤の比を変化させた条件で合成を試みたところ、4つの条件で単結晶を得ることができた。図2-8-1に単結晶 X 線構造解析から得られたクラスターの分子構造を示した。

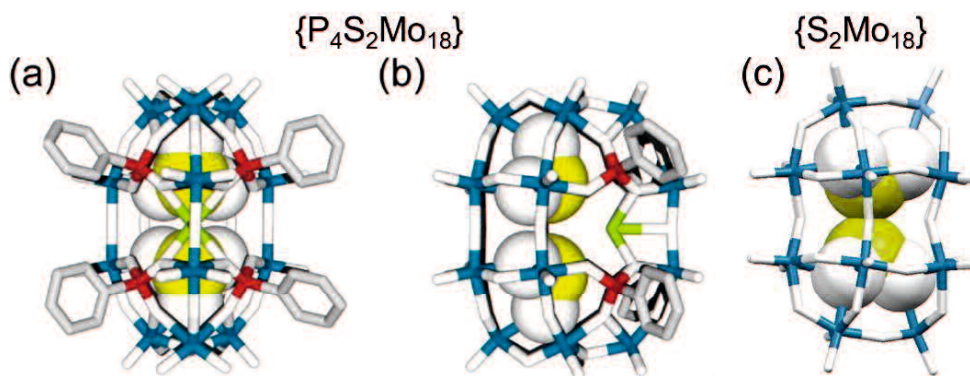


図 2-8-1  $[\text{Na}(\text{SO}_3)_2(\text{PhPO}_3)_4\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_{14}\text{O}_{49}]^{5-}$  の分子構造。

このクラスターは、Mo が18核で  $\text{SO}_3^{2-}$  をテンプレートとして内包しており骨格の一部は  $\{\text{S}_2\text{Mo}_{18}\}$  クラスターと類似していた。しかしながら、クラスター表面で4つの  $\text{PhPO}_3^{2-}$  が Mo-O-P の結合を介して配位しており、 $\{\text{S}_2\text{Mo}_{18}\}$  クラスターとは異なる新規な混合原子価 POM であった。混合原子価状態は UV-vis-NIR スペクトルから確認でき、図2-8-2に示したように波長688から1050 nm の範囲で混合原子価状態に由来した IVCT バンドが確認された。

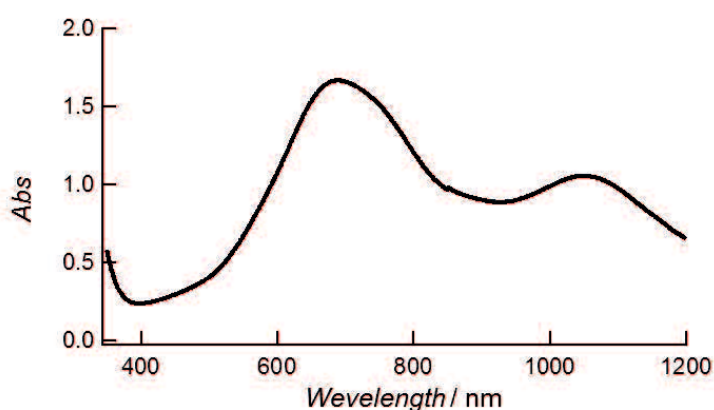


図 2-8-2  $(\text{TBA})_5[\text{Na}(\text{SO}_3)_2(\text{PhPO}_3)_4\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_{14}\text{O}_{49}] \cdot n\text{MeCN}$  の UV-vis-NIR スペクトル (0.13 mM in MeCN)。

酸化還元滴定から18個の Mo のうち4個の Mo が還元されていることが分かり (図2-8-3)、組成は  $(\text{TBA})_5[\text{Na}(\text{SO}_3)_2(\text{PhPO}_3)_4\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_{14}\text{O}_{49}] \cdot n\text{MeCN}(\{\text{P}_4\text{S}_2\text{Mo}_{18}\})$  と同定した。

2種類のおキノ酸イオンを用いることで新規混合原子価 POM の合成に成功し、テンプレート反応が POM をデザインするための新たな手法となることが示された。機能性を持つ有機部位を有するホスホン酸などを用いることで、有機物の機能を複合した新奇化合物の合成が見込める。

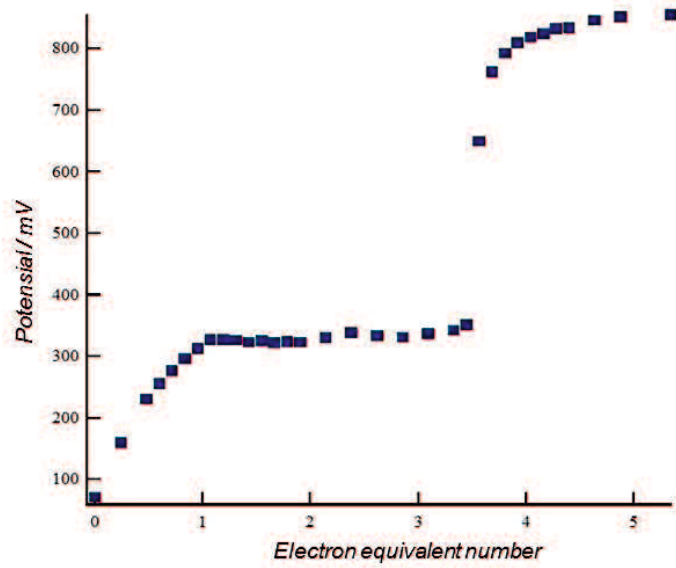


図 2-8-3  $(\text{TBA})_5[\text{Na}(\text{SO}_3)_2(\text{PhPO}_3)_4\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_{14}\text{O}_{49}] \cdot n\text{MeCN}$  の酸化還元滴定 (DMSO; 5 ml, 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 5 ml)。

## 2.9 結論

2章では、POMの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関係の解明を目指した。テンプレート反応によりリング状の構造として制御された混合原子価 POM $\{\text{Mo}_{154/152}\}$ の反応系を対象に、反応条件である pH や還元剤の比( $R$ )を変化させた際の生成物について調査した。ゲル電気泳動、単結晶 X線構造解析、IR スペクトルの測定から、リング状混合原子価 POM が形成する条件を明らかにでき、それらの条件はテンプレートである  $\{\text{Mo}_{36}\}$ の安定性と相関があることが示唆された。また、反応系に存在する  $\text{SO}_3^{2-}$ などの他のテンプレート候補は、反応活性が低い状態にあることも同時に明らかになった。

テンプレートとしてのオキソ酸イオンについて、様々なオキソ酸イオンのルイス塩基性  $S_b$  と POM の形成条件の関係性について考察した結果、

- (a)オキソ酸イオンが高いルイス塩基性を持つ条件
- (b)Mo が還元された条件 (混合原子価 POM の形成)
- (c)水/有機混合溶媒の条件

の3つの条件下でテンプレートの反応活性が向上することを明らかにした。

これら3つの条件をもとに、ルイス塩基性が同等な2つのテンプレート ( $\text{SO}_3^{2-}$  と  $\text{PhPO}_3^{2-}$ ) を用いた反応を試みたところ、2つの  $\text{SO}_3^{2-}$  を内包しさらにクラスタ一表面に4つの  $\text{PhPO}_3^{2-}$  が付加した新規混合原子価 POM を合成することができた。この結果から、(a) – (c)の条件を利用したテンプレート反応が POM をデザインするための新たな手法となることが示された。

以上より、本章では、POM の形成過程の制御に向けてテンプレートの反応性を向上させる条件(a) – (c)を導いた。有機ホスホン酸や有機スルホン酸をテンプレートとした反応において、その反応活性が低くても、還元剤の存在下や有機

溶媒との混合条件下でテンプレート反応が可能になる知見を得た。これは、テンプレートの構造的特徴を強く反映させることで、POM の形状やサイズを制御可能な合理合成法へと発展できることを示している。また、有機ホスホン酸と同等のルイス塩基性を持つオキソ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である新たな知見も得た。これは、無機化合物である POM へ有機化合物を付加させる新たな修飾法であり、有機無機複合ナノ構造体として有機合成と無機合成の両側面から設計可能な方向性を導いた。

## 2.10 参考文献

- [1] (a) H. N. Miras, G. J. T. Cooper, D.-L. Long, H. Bögge, A. Müller, C. Streb and L. Cronin, *Science* 2010, **327**, 72; (b) H. N. Miras, C. J. Richmond, D.-L. Long and L. Cronin, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, **134**, 3816.
- [2] R. Tsunashima, C. Richmond and L. Cronin, *Chem. Sci.* 2012, **3**, 343.
- [3] A. Müller, S. K. Das, V. P. Fedin, E. Krickemeyer, C. Beugholt, H. Bögge, M. Schmidtman and B. Z. Hauptfleisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1999, **625**, 1736.
- [4] A. Müller, A. Merca, A. J. M. Al-Karawi, S. Garai, H. Bögge, G. Hou, L. Wu, E. T. K. Haupt, D. Rehder, F. Haso and T. Liu, *Chem.–Eur. J.*, 2012, **18**, 16310.
- [5] A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, C. Beugholt, S. K. Das and F. Peters, *Chem.–Eur. J.*, 1999, **5**, 1496.
- [6] S. Shishido and T. Ozeki, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, **130**, 10588.
- [7] D.-L. Long, P. Kögerler and L. Cronin, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2004, **43**, 1817.
- [8] M. J. Manos, J. D. Woollins, A. M. Z. Slawin and T. A. Kabanos, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2002, **41**, 2801.
- [9] (a) E. F. Wilson, H. Abbas, B. J. Duncombe, C. Streb, D.-L. Long and L. Cronin, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, **130**, 13876; (b) M. H. Rosnes, C. Yvon, D.-L. Long and L. Cronin, *Dalton Trans.* 2012, **41**, 10071.
- [10] J. D. H. Strickland, *J. Am. Chem. Soc.* 1952, **74**, 862.
- [11] (a) C. R. Deltcheff, M. Fournier, R. Franck and R. Thouvenot, *Inorg. Chem.* 1983, **22**, 207; (b) H. Wu, *J. Biol. Chem.*, 1920, **43**, 189.
- [12] H. Ichida and Y. Sasaki, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* 1983, **39**, 529.
- [13] D.-L. Long, H. Abbas, P. Kögerler and L. Cronin, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2005, **44**,

3415.

[14] (a) T. Hori, O. Tamada and S. Himeno, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1989, 1491; (b) T. Hori, S. Himeno and O. Tamada, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1996, 2083; (c) A. Müller, B. Botar, S. K. Das, H. Bögge, M. Schmidtman and A. Merca, *Polyhedron* 2004, **23**, 2381.

[15] S.-S. Zhu, B. Yue, X.-Q. Shi, Y.-D. Gu, J. Liu, M.-Q. Chen and Y.-F. J. Huang, *Chem. Soc., Dalton Trans.* 1993, 3633.

[16] (a) I. M. Kolthoff, *Treatise on Analytical Chemistry*; Interscience Encyclopedia, Inc.: New York, 1959; (b) S. Brownstein and A. E. Stillman, *J. Phys. Chem.* 1959, **63**, 2061; (c) J. H. Hildebrand, *Principles of Chemistry*; The Macmillan Company: New York, 1940; (d) J. Bjerrum, G. Schwarzenbach and L. G. Sillen, *Stability Constants*; Chemical Society: London, 1958; (e) J. J. Cruywagen, *Adv. Inorg. Chem.* 1999, **49**, 127.

[17] M. Fujibayashi, Y.-F. Song, L. Cronin and R. Tsunashima, *New J. Chem.*, 2016, **40**, 8488.

## 3 章

混合原子価 POM[PMo<sup>V</sup><sub>2</sub>Mo<sup>VI</sup><sub>10</sub>O<sub>40</sub>]<sup>5-</sup>を用いた電荷分極型誘電体の開拓



### 3.1 諸言

本章では、電荷分極型誘電体と呼ばれる、近年注目されつつある新たな誘電体について混合原子価 POM で実現できる可能性を探索した。従来のイオン揺動ではなく電荷揺動に伴う誘電性には、誘電性や磁性などが関連した多重機能性が期待されている。

混合原子価化合物は、物性の起源となる電荷の自由度を持ち、絶縁体—金属転移など原子間の電荷揺動に起因した電気物性や磁気物性の変化が発現する<sup>1</sup>。近年では電荷の秩序化に伴った“電荷分極”が報告されており、電荷分極型の強誘電体として新たに注目を集めている。例えば、混合原子価鉄酸化物  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  は、 $\text{Fe}^{2.5+}$  の不秩序相から（電荷揺動相）、 $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の秩序相（電荷秩序相）への転移に伴い電荷秩序化に由来した分極を示す<sup>2</sup>。イオンや原子の揺動に伴う従来の誘電現象と比較し、電子運動に由来するため、高速応答性や電子スピンの相互作用、励起状態とのカップリングなど、磁気や光などの他物性との複合化などが期待されている。

一方、混合原子価 POM は、分子内で複数の電子が非局在化している分子性の金属酸化物である<sup>3</sup>。構造は多様で、リング状、レモン型、球状、カプセル状など 1~5 nm ほどのナノ構造体を形成する<sup>4</sup>。POM は、コロイド由来のナノ構造体とは異なり、単結晶として高秩序状態で単離可能である。さらに、分子内の混合原子価状態は、電場、光、温度などの外部刺激により可逆的に制御することができる<sup>5</sup>。また、分子内の電荷状態を利用した機能性もいくつか報告されている。分子内に局在スピンを持つ  $\{\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2\}$  では、外部電場による電子の注入によりスピン相互作用を変化させるスピנקュービットが理論的に予測されるなど、分子性スピントロニクス材料として期待されている<sup>6</sup>。他にも、

$\{W_{18}O_{54}(SeO_3)_2\}$  クラスターでは、分子内の電子状態のスイッチングによる単一分子記録に向けた研究が報告されている<sup>7</sup>。

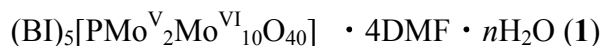
今回、電荷分極型誘電体の新たな物質群として混合原子価 POM に着目した。新たな物質群の拡張は、現象の理解やパフォーマンスの向上に不可欠である。しかしながら、誘電応答は、固体中に存在するイオンや分子の運動すべてを捉えてしまい、最も小さく軽量の荷電粒子である電子の運動にのみ由来する現象を捉えることは困難である。そこで、その解決策として Keggin 型 POM に注目した。一般的な組成は、 $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$  ( $X=S^{VI}, P^V, Si^{IV}, B^{III}, M= Mo, W,$  など) で表され、価数が異なるヘテロ原子 X を用いることで金属の価数のみが異なる同価数同形状の POM を調整できる。それらを用いて結晶構造中の対カチオン、溶媒、POM の配列は同じで、POM の混合原子価状態のみが異なる同形結晶を得ることができれば、混合原子価状態に由来する誘電挙動を調査可能になる。

以上より、混合原子価 POM は、電荷分極型誘電体として高い可能性を秘めており、分子内での非局在化電子の電荷揺動を制御することは、誘電性や磁性などが関連した機能性に加え、それらが電場、光、温度などの外部刺激によりスイッチング可能な多重機能性材料への発展に繋がる。

### 3.2 Keggin 型 POM の塩の合成

誘電応答の起源として、結晶中の対カチオンや溶媒の運動、そして電荷の揺動が考えられる。そのため、混合原子価状態に由来した誘電応答を実証するには、対カチオンや溶媒の種類と分子配列が同一で POM の混合原子価状態のみが異なる結晶構造を得る必要がある。そこで、分子構造と価数が同一で金属の価数のみが異なる Keggin 型 POM ( $[\text{P}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$ と  $[\text{B}^{\text{III}}\text{W}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ ) を用いることで、結晶構造が同一な塩の作製を試みた。

様々なカチオンとの塩の調整を試みた結果、複素環を持つ芳香族化合物であるベンゾイミダゾールがプロトン化されたベンゾイミダゾリウム (BI) を対カチオンに用いた場合、分子配列が対応した結晶を得る事ができた。それぞれの化合物を以下に示す。



単結晶 X 線構造解析、CHN 元素分析からそれぞれの組成を決定した。 $\{\text{PMo}_{12}\}$  クラスターの場合、分子内の混合原子価状態は  $^{31}\text{P}$  NMR から決定することができ、ピークシフト値から 2 電子還元状態であることを確認した<sup>8</sup>。化合物 **1** と **2** の両者ともに、結晶構造の晶系は *triclinic* で格子定数はよく対応していた (表 3-2-1)。

表 3-2-1 1 と 2 の結晶学データ。

	1	2
Formula	$C_{47}H_{63}N_{14}O_{45}P_1Mo_{12}$	$C_{23}H_{18}N_7O_{25.5}B_{0.5}W_6$
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P1$	$P\bar{1}$
$a, \text{Å}$	11.9970(7)	12.0275(4)
$b, \text{Å}$	12.9020(7)	12.9977(4)
$c, \text{Å}$	14.6379(8)	14.4568(5)
$\alpha, \text{deg}$	114.6658(7)	114.8192(3)
$\beta, \text{deg}$	106.7857(7)	106.1529(3)
$\gamma, \text{deg}$	95.9885(7)	95.9987(4)
$V(\text{Å}^3)$	1904.30(18)	1905.78(11)
$Z$	1	2
Temperature/K	117	
Reflections measured	22708	22063
Independent reflections	16942	8655
$R_{\text{int}}$	0.0285	0.0163
$R_1$	0.0498	0.0537
$wR_2$	0.1425	0.2378

図 3-2-1 に、117 K における 1 のパッキング構造を示した。結晶構造内では、一つの Keggin 型 POM と 5 つの BI カチオン(A-D) が結晶学的に独立であった。1 と 2 の結晶構造を比較したところ、BI や POM の相対的な位置関係はほとんど対応していた(図 3-2-2, 3-2-4)。例えば、POM の中心元素であるヘテロ原子(P or B) 間の距離や POM と対カチオンとの距離を比較したが、どちらも同等であった(表 3-2-2, 3-2-3)。この様な結晶構造の類似性は、今回用いた POM の価数が同じ-5 であることに起因しており、同一価数の Keggin 型 POM を用いる事で分子配列が同じ結晶構造を得る事ができた。

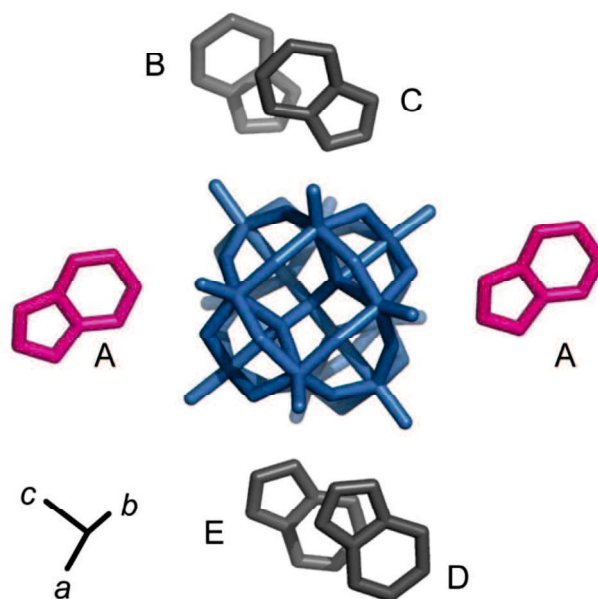


図 3-2-1 **1** の結晶構造（溶媒分子とプロトンを除く）結晶学的に独立した 5 つの BI カチオンを A-E まで定義した。**2** の結晶は類似の分子配列を持つが、A の BI 分子がディスオーダーしていた。

表 3-2-2 POM の中心に位置するヘテロ原子(P or B)間の距離。

	$d_{\text{P-P}}$ [a axis]	$d_{\text{P-P}}$ [b axis]	$d_{\text{P-P}}$ [c axis]
<b>1</b>	11.997 Å	12.902 Å	14.638 Å
	$d_{\text{B-B}}$ [a axis]	$d_{\text{B-B}}$ [b axis]	$d_{\text{B-B}}$ [c axis]
<b>2</b>	12.028 Å	12.998 Å	14.457 Å

表 3-2-3 POM (P or B) と対カチオン (N) との距離。

	$d_{\text{P-N1}}$	$d_{\text{P-N4}}$	$d_{\text{P-N6}}$	$d_{\text{P-N8}}$	$d_{\text{P-N10}}$
<b>1</b>	6.539 Å	6.705 Å	5.567 Å	5.612 Å	6.131 Å
	$d_{\text{B-N3}}$	$d_{\text{B-N3}}$	$d_{\text{B-N2}}$	$d_{\text{B-N2}}$	$d_{\text{B-N7}}$
<b>2</b>	6.671 Å	6.671 Å	5.617 Å	5.617 Å	6.168 Å

一方で、結晶構造の対称性は異なり、**1** は対称中心を持たない  $P1$  で解析したところ Flack parameter の値は 0.07 となった。Flack parameter は、極性を持つキラルな構造において絶対構造の正しさを示す値であり、値が 0 に近い程その絶対構造が正しい事を示す<sup>9</sup>。一方、**2** は **1** と同様の空間群  $P1$  で解析したところ、Flack parameter の値が 0.287 であり、絶対構造が発現しない対称中心の存在が唆され、対称中心を持つ空間群  $P-1$  で構造を決定した。対称中心が存在することにより、**2** ではケギンの半分が結晶学的に独立である。また、5 つの BI カチオンのうち一つの BI カチオン A は、反転した構造とのディスオーダーが見られ、B と C のカチオンは、D と E のカチオンとそれぞれ結晶学的に同一であった (図 3-2-2)。粉末 X 線回折スペクトルの測定からも分子配列が対応していることが確認され (図 3-2-3)、混合原子価状態が異なる同一価数の Keggin 型 POM:  $[\text{PMo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$  と  $[\text{BW}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$  を用いて BI との塩を作製することで、対称性は異なるが分子配列が同一の結晶構造を得る事ができた (図 3-2-4)。

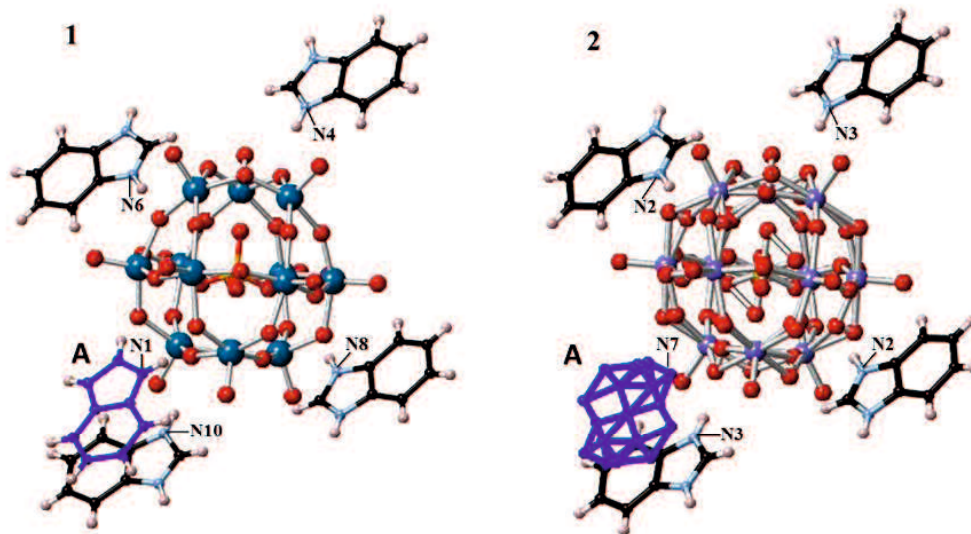


図 3-2-2 1 と 2 の分子構造（溶媒分子は除く）。

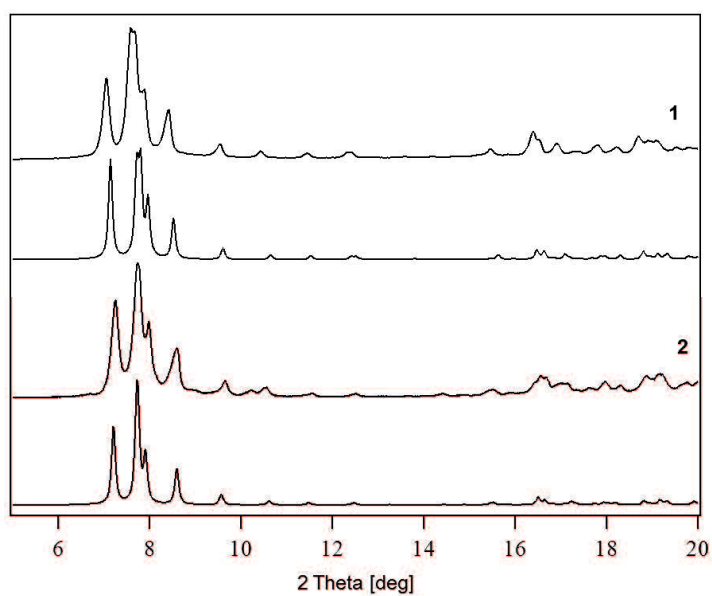


図 3-2-3 粉末 X 線回折スペクトル、粉末試料のスペクトル（上）と単結晶の構造からシミュレーションにより算出したスペクトル（下）。

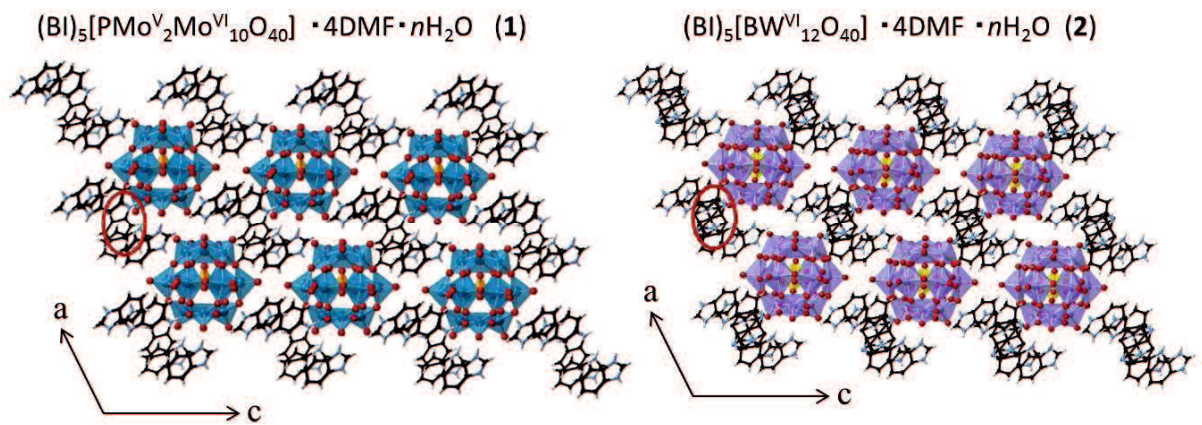


図 3-2-4 1 と 2 のパッキング構造 (溶媒分子は除く) 2 でのみ赤丸で囲んだ対カチオンがディスオーダー。



### 3.3 誘電率の温度依存性評価

**1, 2** について複素誘電率を 20~300 K、周波数 1 kHz~1 MHz の範囲で測定した。図 3-3-1 に複素誘電率の実部( $\epsilon_1$ )と虚部( $\epsilon_2$ )の温度依存性を示した。実部( $\epsilon_1$ )は試料の電気容量を表す誘電率で、虚部( $\epsilon_2$ )は、試料の電気伝導率を表す誘電損失と呼ばれる。固体中の電気双極子が誘電緩和を示す場合、緩和時間と測定周波数が一致する温度において  $\epsilon_1$  が減少し、 $\epsilon_2$  ではピークを示す<sup>10</sup>。**2** の誘電率では、温度の上昇とともに増加するのみであったが、混合原子価状態の POM を含む **1** では、 $\epsilon_1$  に約 100 K 付近で周波数と温度に依存した減少がみられ、それに対応して  $\epsilon_2$  がピークを示した (図 3-3-1)。ピークトップは、測定周波数の減少に伴い、ピーク温度が低下する傾向がみられた。このような誘電緩和は、デバイ型緩和と呼ばれる電気双極子が熱活性的な緩和に支配された系でよくみられる<sup>10</sup>。また、単結晶を用いた測定でも同様の挙動がみられた。これらの比較から、ペレット内の粒子間の界面に由来した分極ではなく、結晶内部の本質的な電気双極子の緩和であることがわかった (図 3-3-2)。同様の挙動が、分子配列が同じで混合原子価状態のみが異なる **2** では見られなかったことは、混合原子価 POM の電荷揺動に由来した誘電緩和であることを示唆している。

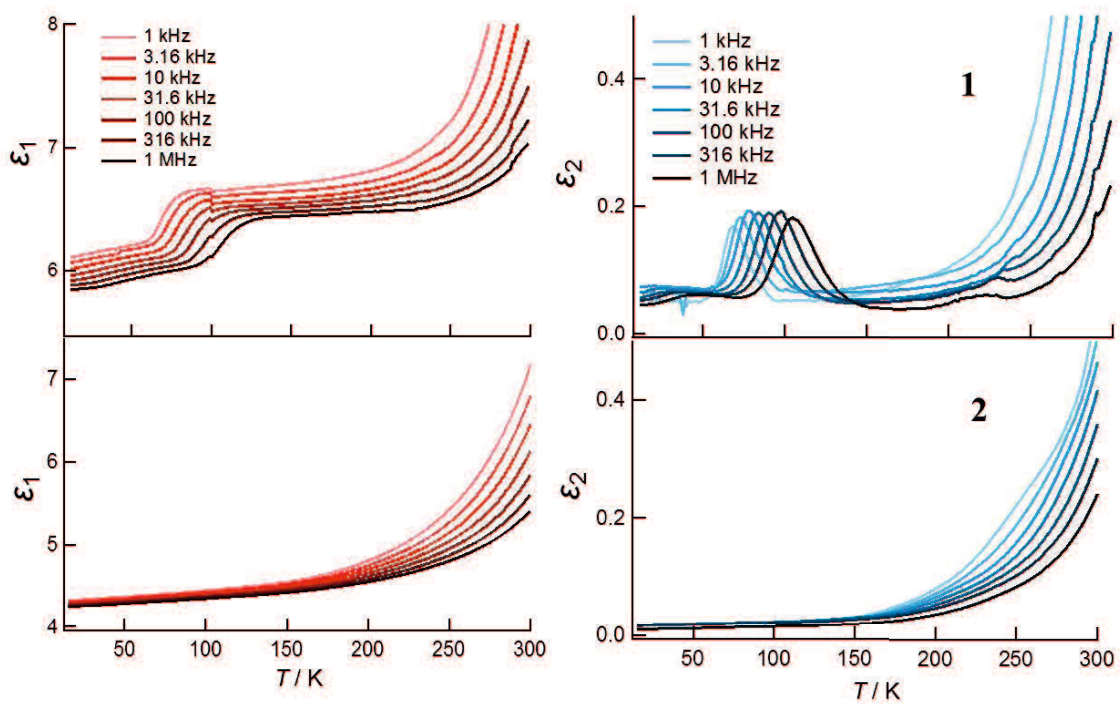


図 3-3-1 1 と 2 のペレットで測定した複素誘電率の実部( $\epsilon_1$ ) (左) と虚部( $\epsilon_2$ ) (右) の温度依存性。

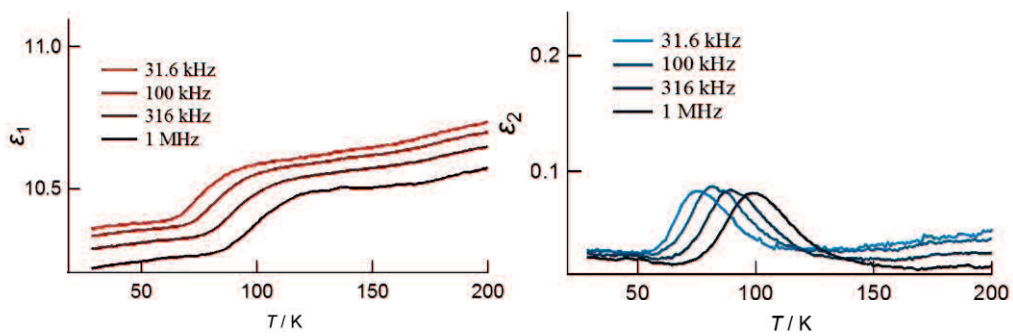


図 3-3-2 1 の単結晶で測定した複素誘電率の実部( $\epsilon_1$ ) (左) と虚部( $\epsilon_2$ ) (右) の温度依存性。

### 3.4 誘電特性と分子間相互作用の関係性

BI 塩では、POM の混合原子価状態に由来した誘電緩和の発現が見られた。次に、対カチオンが異なる混合原子価 POM の塩である Ph<sub>4</sub>P 塩を作製し、結晶格子の対称性や分子間相互作用など、結晶構造と誘電緩和の相互関係を明らかにすることを旨とした。

Ph<sub>4</sub>P 塩の組成は、X 線構造解析、CHN 元素分析から



と決定した。結晶構造は、1 と異なり対称中心を持つ空間群  $P2_1/c$  であった (表 3-4-2)。

表 3-4-1 対カチオンが異なる  $[\text{PMo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$  の塩。

	BI 塩	Ph <sub>4</sub> P 塩
空間群	$P1$	$P2_1/c$
結晶構造の対称性	対称中心なし	対称中心あり
POM の対称性	$C_1$	$C_i$

表 3-4-2 **3** の結晶学データ。

<b>3</b>	
Formula	$C_{54}H_{47}N_2O_{24}P_{2.5}Mo_6$
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$
$a, \text{Å}$	13.660(6)
$b, \text{Å}$	14.163(6)
$c, \text{Å}$	32.542(14)
$\alpha, \text{deg}$	90
$\beta, \text{deg}$	96.619(2)
$\gamma, \text{deg}$	90
$V(\text{Å}^3)$	6254(5)
$Z$	4
Temperature/K	115
Reflections measured	52013
Independent reflections	14007
$R_{\text{int}}$	0.0748
$R_1$	0.0682
$wR_2$	0.2243

**3** における POM の混合原子価状態は **1** の POM と同じ 2 電子還元体であるが、カチオンが異なるため対称性や分子間相互作用が異なる (表 3-4-1)。**1** は対称中心がない構造だが、**3** では **1** とは異なり対称中心を持つ構造であった。また、**1** では、ベンゾイミダゾリウムの窒素と POM の酸素がプロトンを介した水素結合により相互作用しているが、**3** ではカチオン中心が 4 つのフェニル基に取り囲まれた構造をしており、カチオンと POM 間の相互作用は静電相互作用のみであった (図 3-4-1, 3-4-2)。

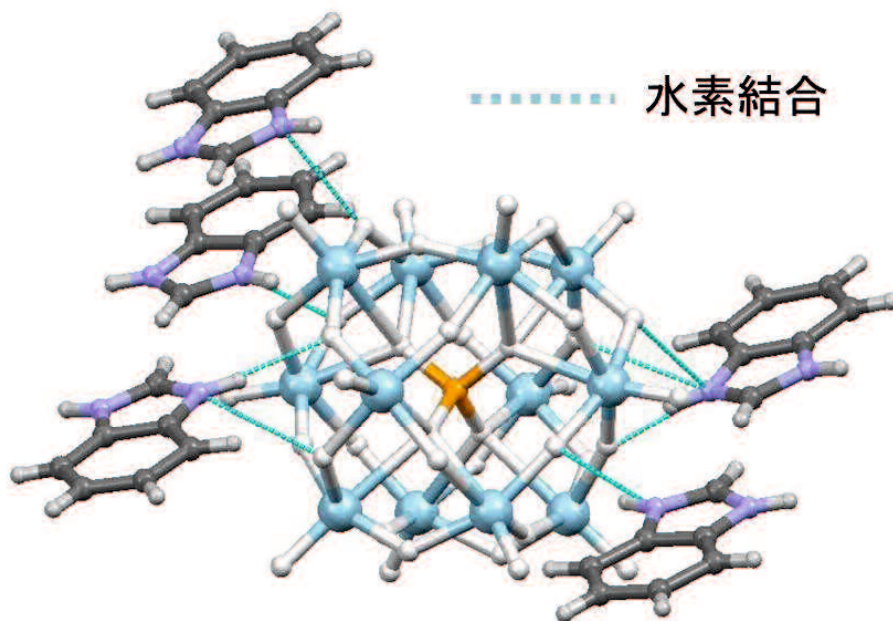


図3-4-1 1におけるPOMと対カチオンの分子構造と相互作用(溶媒分子を除く)。

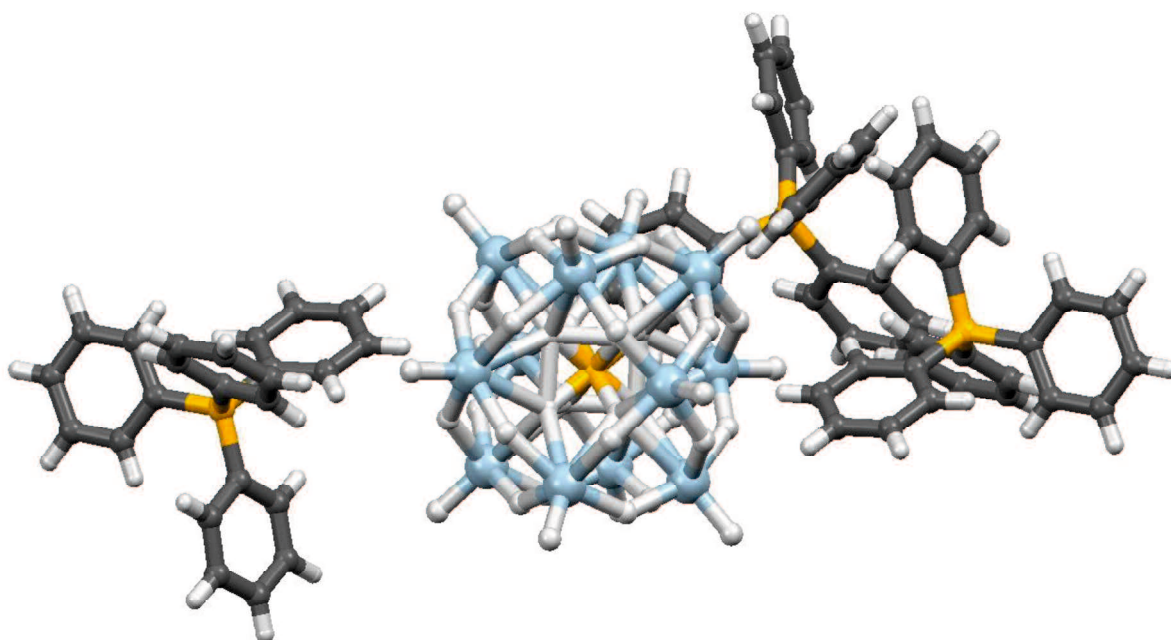


図3-4-2 3におけるPOMと対カチオンの分子構造(溶媒分子を除く)。

3 の誘電率を測定したところ、1 で見られたような POM の混合原子価状態に由来した誘電緩和は見られなかった (図 3-4-3)。この結果は、誘電緩和が対カチオンの種類や結晶構造に依存していることを示唆していた。

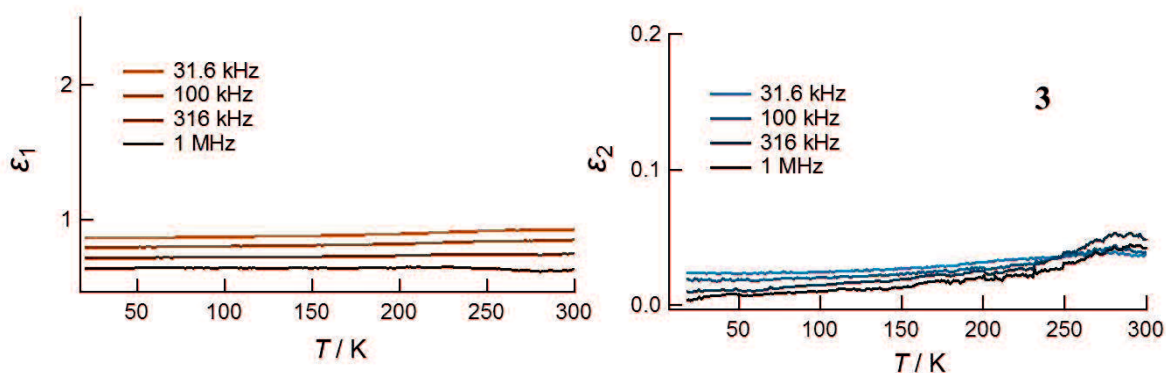


図 3-4-3 3 のペレットで測定した複素誘電率の実部( $\epsilon_1$ ) (左) と虚部( $\epsilon_2$ ) (右) の温度依存性。

以上より、混合原子価 POM :  $[\text{PMo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$  の BI 塩における誘電異常の発現は、①POM が混合原子価状態である、②カチオンと POM 間で水素結合による相互作用があることが必要条件であると示唆された。これらの結果から、1 でみられた誘電応答は POM とカチオン間の水素結合を介して発現するマクロな物性といえ、水素結合により POM の骨格がひずむことで電子運動が変化したためと考えられる。

### 3.5 分子内の電荷揺動状態

1 の塩では POM の電子運動（電荷揺動状態）が対カチオンとの水素結合により変化したことが示唆された。そこで、実際に、POM 内の Mo の価数を BVS 法により見積もることで Mo の電荷揺動状態を比較した<sup>11</sup>。Mo の価数を見積もった結果、1 の Kegin 型 POM では  $\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{10}$  に対する平均原子価 5.83 よりも小さい BVS 値を示す（電子密度が高い）Mo が存在し、分子内の電子が偏って存在していることが分かった。特に、電子密度が低い Mo1(5.74), Mo3 (5.76), Mo5(5.67), Mo6(5.60)は隣接し、4 核のフラグメントを形成しており、分子内での電荷の不均化に由来した分極構造が示された（図 3-5-1）。一方、3 の混合原子価 POM では、分子全体における電子密度の偏りはなく、対カチオンとの相互作用が POM の電荷揺動状態に影響を与えることがわかった（図 3-5-2）。また、3 の Kegin 型 POM は分子内に対称中心を持つ構造だったが、1 の POM は、局所的な水素結合による分子構造の歪みにより分子の対称性が低下しており、電荷の不均化には対称性が低い分子構造が重要であることも示唆された。

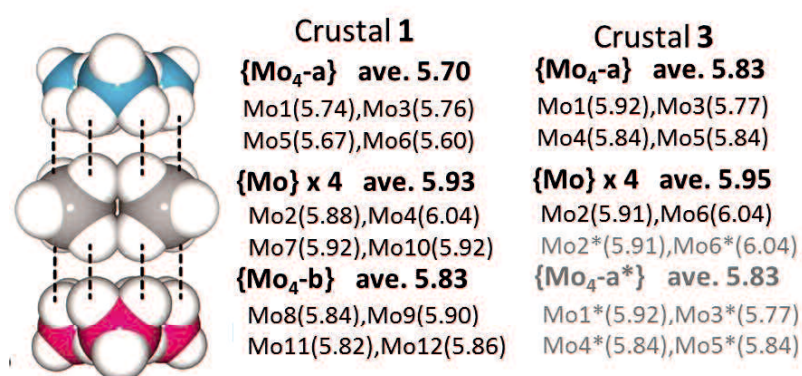


図 3-5-1 POM 内の 4 核フラグメントと BVS 値。

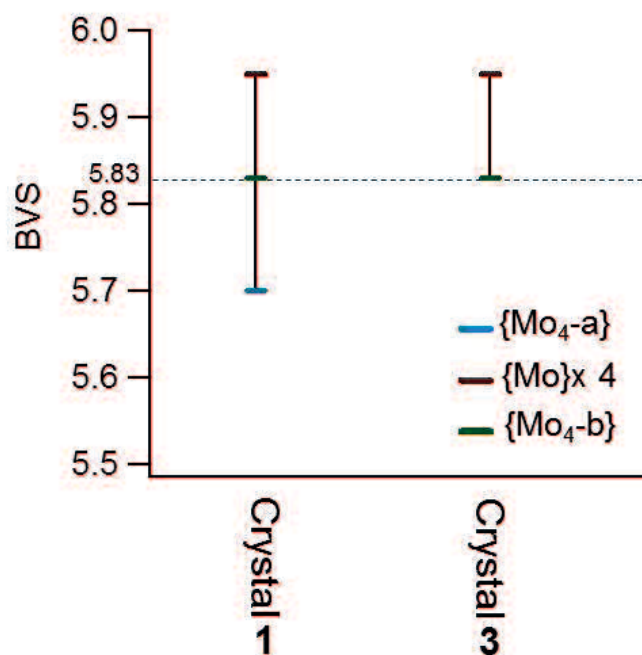


図 3-5-2 混合原子価 POM の 4 核フラグメント内の BVS 値の平均値。

固体中の隣接する POM は、分子・電子相関は極めて弱く、従来、巨視的な物性を示さないといわれてきた。しかし、本章の研究は、少なくとも混合原子価 POM 内の電荷揺動状態は、対カチオンにより摂動を受け得ることを示した。これは、例えばカチオン場が揺動するような系を用いる事で、静電場の揺動に由来した電気双極子の長距離秩序が可能であることを意図し、POM の特異な電子系をマクロな物性として開放可能であることを示すことができた。



### 3.6 結論

3章では、近年注目されつつある電荷分極型と呼ばれる誘電性について混合原子価 POM が新たな候補となることを明らかにした。今回、混合原子価状態が異なる同価数同形状の Keggin 型 POM:  $[\text{PMo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$  と  $[\text{BW}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}]^{5-}$  を用いて、対カチオン、溶媒、POM の配列が対応する結晶を得ることに成功した。誘電挙動を比較した結果、混合原子価 POM の塩では、電気双極子が典型的な熱活性型デバイ緩和を示すことが明らかになった。さらに、対カチオンが異なる塩では類似の挙動を示さず、これはカチオンとの水素結合により POM の分子骨格が歪み、電荷分布が変化したためと示唆された。実際、POM 内の Mo の価数を BVS 法により見積もったところ、対称中心が無い構造を持つ **1** の POM でのみ電荷の不均化（電荷分極）がみられ、分極構造を示唆した。

以上より、混合原子価 POM からなる化合物 **1** は、常誘電性ではあるが、電荷分極型誘電体の新たな物質群であることを明らかにできた。将来的に、電荷のトラップサイトを対称的に配置した二極小ポテンシャル型の電荷揺動を可能にすることで、強誘電性を示す電荷分極型誘電体の第三の物質群になり得ることを導いた。

### 3.7 参考文献

- [1] (a) M. Imada, *Rev. Mod. Phys.*, 1998, **70**, 1039; (b) C. M. Varma, *Rev. Mod. Phys.*, 1976, **48**, 219.
- [2] Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kaku-rai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe and H. Kito, *Nature*, 2005, **436**, 1136.
- [3] (a) N. Casañ-Pastor and L. C. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10384; (b) C. Sanchez, J. Livage, J. P. Launay and M. Fournier, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 6817; (c) C. Sanchez, J. Livage, J. P. Launay and M. Fournier, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 6817.
- [4] (a) D.-L. Long, R. Tsunashima and L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 1736; (b) C. Ritchie, G. J. T. Cooper, Y.-F. Song, C. Streb, H. Yin, A. D. C. Parenty, D. A. MacLaren and L. Cronin, *Nature Chem.*, 2009, **1**, 47; (c) A. Müller and P. Gouzerh, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 7431; (d) I. Nakamura, H. N. Miras, A. Fujiwara, M. Fujibayashi, Y.-F. Song, L. Cronin and R. Tsunashima, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 6524.
- [5] (a) T. Yamase, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 307; (b) Y. Nishimoto, D. Yokogawa, H. Yoshikawa, K. Awaga and S. Irlé, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 9042; (c) Q. Gao, F. Li, Zhixia Sun, L. Xu and M. Sun, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 2422.
- [6] (a) J. Lehmann, A. Gaita-Ariño, E. Coronado and D. Loss, *Nature Nanotechnol.*, 2007, **2**, 312; (b) J. M. Clemente-Juan, E. Coronado and A. Gaita-Ariño, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 7464.
- [7] C. Busche, L. Vilà-Nadal, J. Yan, H. N. Miras, D.-L. Long, V. P. Georgiev, A. Asenov, R. H. Pedersen, N. Gadegaard, M. M. Mirza, D. J. Paul, J. M. Poblet, and L.

Cronin, *Nature*, 2014, **515**, 545.

[8] V. Artero and A. Proust, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2000, 2393.

[9] H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A*, 1983, **39**, 876.

[10] H. Fröhlich, *Theory of Dielectrics: Dielectric Constant and Dielectric Loss*, Oxford University Press, USA, 2nd edn., 1987.

[11] I. D. Brown and D. Altermatt, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1985, **41**, 244.

# 4章 実験

## 4.1 POM の合成と同定

### 4.1.1 {Mo<sub>154/152</sub>}の合成条件と条件変化

{Mo<sub>154/152</sub>}の合成条件は既知の条件に従っており以下の通りである<sup>1</sup>。Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 3.04 g を H<sub>2</sub>O 25 ml に溶解させた水溶液に濃塩酸2.7 ml と還元剤として Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を 0.15 g 混合し30分攪拌した。ろ過後ろ液を静置し、単結晶を得た。この {Mo<sub>154/152</sub>}の条件から pH を1~4 (濃塩酸で調整)、還元剤量の比 R([Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]/[Mo]) を0.07~0.9の範囲で変化させ20通りの反応条件を合成した。

#### ・ UV-vis-NIR スペクトル測定

リング状混合原子価 POM{Mo<sub>154/152</sub>}を含め、混合原子価 POM は、波長 600-1100 nm の領域に原子価間電子移動帯 IVCT (Inter valence charge transfer) に由来する吸収バンドを持ち青色を示すことから Mo-blue と呼ばれている (図 4-1-1-1)。ここで、20種の条件(pH(1~4), R(0.07, 0.14, 0.23, 0.56, 0.90))で調整した反応溶液の UV-vis-NIR スペクトルを測定し、反応条件を変えた際に Mo-blue が得られる反応条件を特定した。反応条件によっては、Mo<sup>V</sup>-Mo<sup>V</sup> の結合を持ち、波長400 – 500 nm の範囲に強い吸収を持ち茶色を示す Mo-brown と呼ばれる混合原子価 POM も知られている。

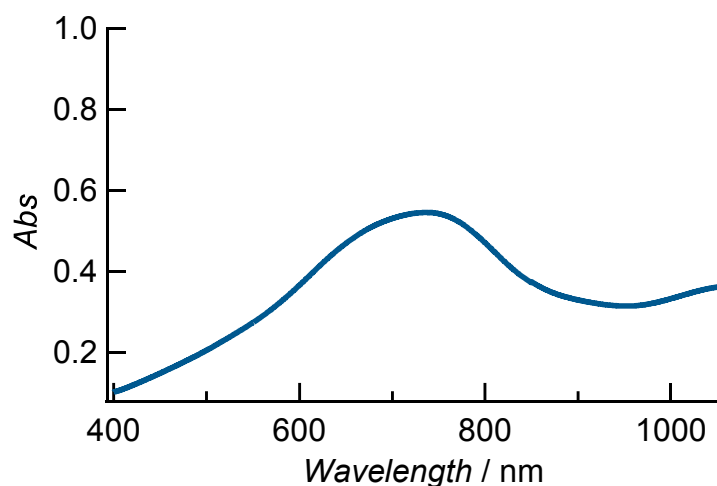


図4-1-1-1 リング状混合原子価 POM{Mo<sub>154/152</sub>}の UV-vis-NIR スペクトル。

4.1.1節の pH と  $R$  の合成条件のもと、反応から24時間後の溶液について UV-vis-NIR スペクトルを測定した。 $R = 0.07$ の条件(1~4, 0.07)の場合、いずれの pH で調整した反応溶液も700 nm 付近に強い吸収を示し、IVCT に由来する吸収バンドと帰属できた (図4-1-1-2)。pH が1~3までの条件では同一の吸収強度を示すが、pH = 4では吸収強度が大幅に減少していた。吸収強度の違いは、Mo-blue 種の濃度やモル吸光係数が異なる Mo-blue 種の存在に由来することが考えられるが、吸収強度の違いがどちらに由来しているのかは判断できない。このことは、以下の Mo-blue を含む全ての反応溶液でもいえる。

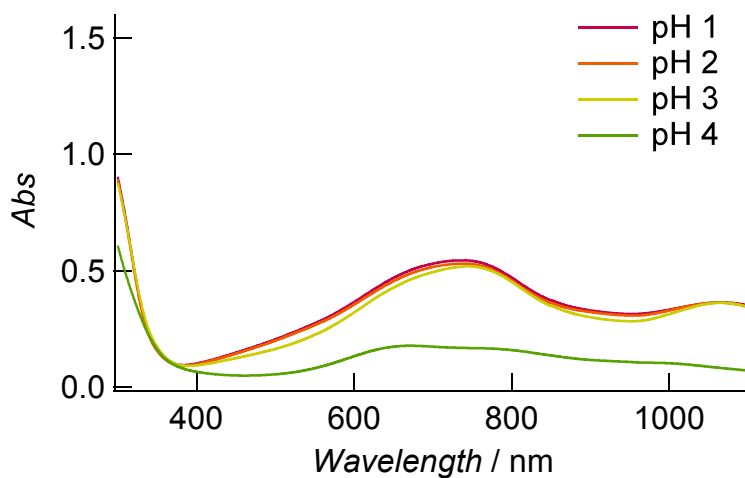


図 4-1-1-2 条件(1~4, 0.07)の UV-vis-NIR スペクトル。

(1~4, 0.07)から  $R$  が増加した  $R = 0.14, 0.28$  の条件(1~4, 0.14) 、 (1~4, 0.23)ではどの pH の反応溶液でも 700 nm 付近に強い吸収を示し、IVCT に由来する吸収バンドと帰属できた (図4-1-1-3, 4-1-1-4)。吸収強度は、 $R = 0.07$  の条件とは違いどの pH でも吸収強度が増加していた。これは、 $R$  の増加に伴い Mo-blue 種の濃度が増加した、またはモル吸光係数が大きい MB-blue 種が形成したことを示している。

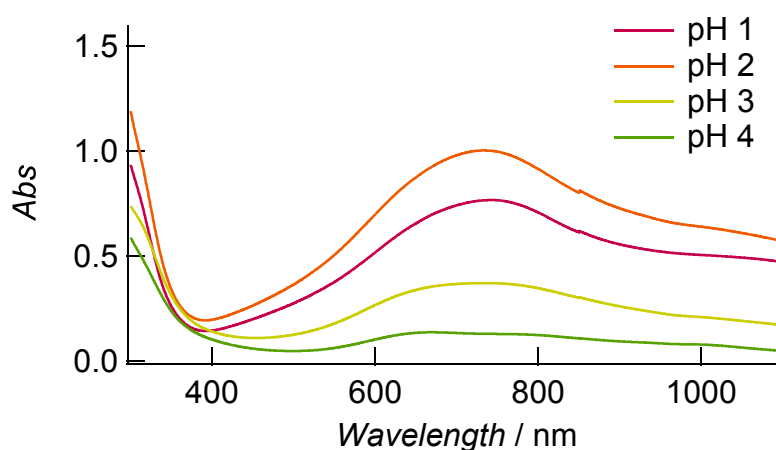


図 4-1-1-3 条件(1~4, 0.14)の UV-vis-NIR スペクトル。

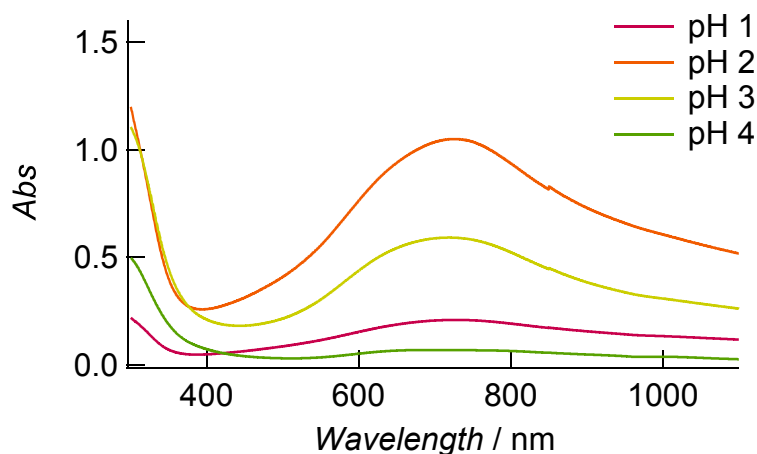


図 4-1-1-4 条件(1~4, 0.23)の UV-vis-NIR スペクトル。

さらに  $R$  が増加した  $R = 0.56$  の条件(1~4, 0.56)では、 $\text{pH} = 1, 2$  の条件で反応溶液が  $700 \text{ nm}$  付近に強い吸収を示し IVCT に由来する吸収バンドと帰属した (図 4-1-1-5)。グラフの横軸を対数に変換し拡大したところ、 $\text{pH} = 3$  の条件でもわずかに  $700 \text{ nm}$  付近の吸収を示しており IVCT と帰属した (図4-1-1-6)。 $\text{pH} = 4$  の条件では、他の条件とは異なり  $700 \text{ nm}$  付近の吸収がみられなかったが  $500 \text{ nm}$  付近の吸収がみられ Mo-brown に由来する吸収バンドであると考えられる。

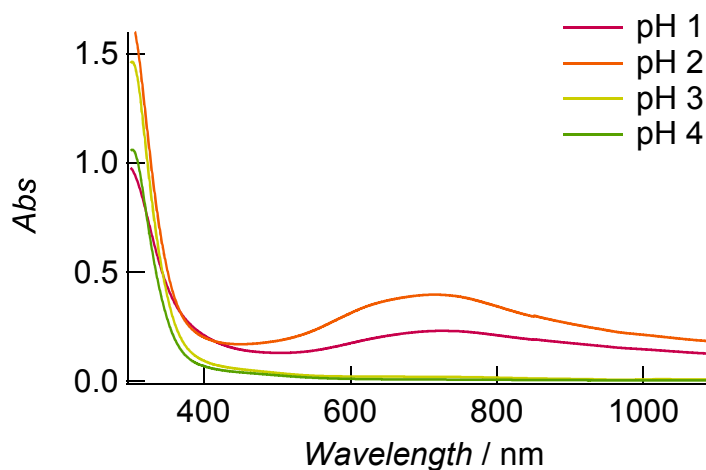


図 4-1-1-5 条件(1~4, 0.56)の UV-vis-NIR スペクトル。



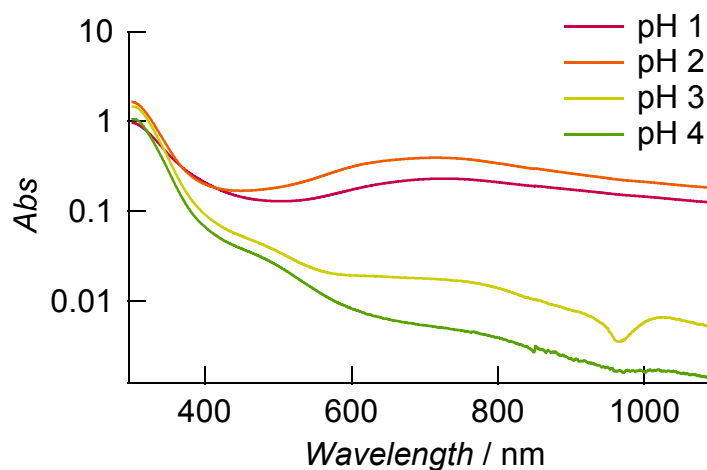


図 4-1-1-6 条件(1~4, 0.56)の UV-vis-NIR スペクトル (対数スケール)。

最後に、 $R$  が最大量の  $R = 0.90$  の条件(1~4, 0.9)では、 $\text{pH} = 2$  の条件でのみ反応溶液が  $700 \text{ nm}$  付近に強い吸収がみられた (図4-1-1-7)。グラフの横軸を対数に変換し拡大したところ、 $\text{pH} = 1$  の条件でもわずかに  $700 \text{ nm}$  付近の吸収を示していることがわかり IVCT と帰属した (図4-1-1-8)。 $\text{pH} = 3, 4$  の条件では、 $500 \text{ nm}$  付近の吸収がみられ Mo-brown に由来する吸収バンドであることが示唆された。

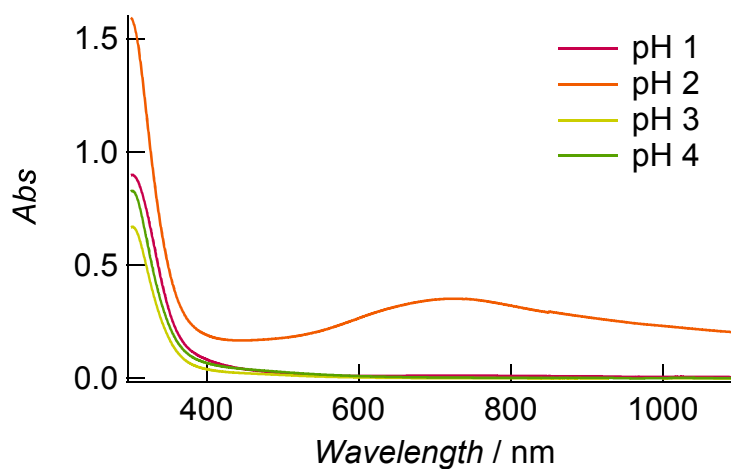


図 4-1-1-7 条件(1~4, 0.9)の UV-vis-NIR スペクトル。

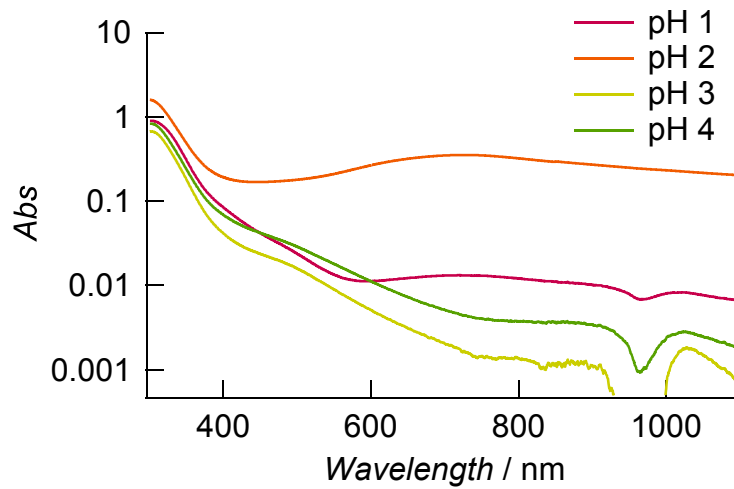


図 4-1-1-8 条件(1~4, 0.9)の UV-vis-NIR スペクトル。

以上、pH と  $R$  を変化させながら合成した溶液の UV-vis-NIR スペクトル測定から、詳細な構造や組成は未知だが、少なくとも混合原子価な Mo-blue が形成している条件を図4-1-1-9に示した。

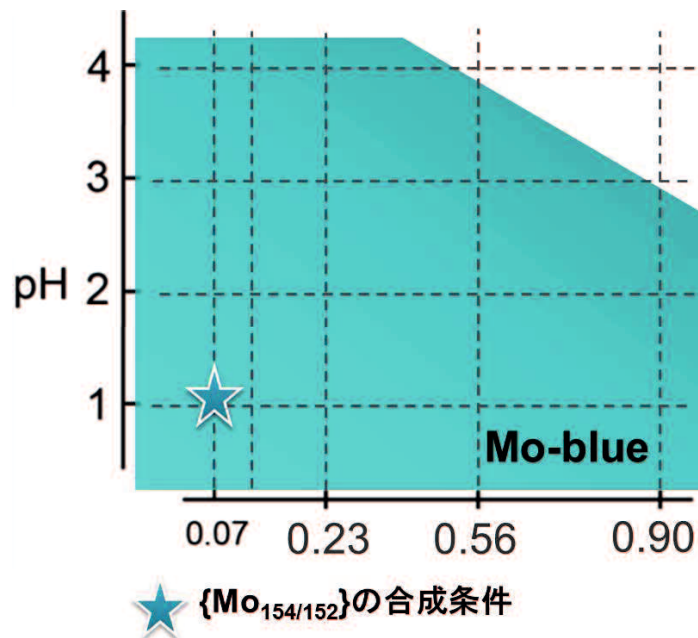


図 4-1-1-9 Mo-blue の形成条件。

#### 4.1.2 {S<sub>2</sub>Mo<sub>18</sub>}の同定

POM の分子構造は報告されており<sup>2</sup>、今回は TBA 塩として単離された。単結晶 X 線構造解析、酸化還元滴定、元素分析、UV-vis-NIR スペクトルの測定から TBA<sub>5</sub>H[Mo<sub>2</sub><sup>V</sup>Mo<sub>16</sub><sup>VI</sup>O<sub>54</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] $\cdot$ *n*MeCN と同定した。元素分析には、アセトニトリルを取り除くために乾燥した試料を用いた。

元素分析：[(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>5</sub>H[S<sub>2</sub>Mo<sub>18</sub>O<sub>60</sub>] (C<sub>80</sub>H<sub>181</sub>N<sub>5</sub>Mo<sub>18</sub>O<sub>60</sub>S<sub>2</sub>) wt% (計算値):

C,24.48(24.24); H,4.64(4.60); N,1.95(1.77)

UV-vis-NIR スペクトル (アセトニトリル) :  $\lambda_{\max}/\text{nm}$  801 ( $\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  8032)

また、表4-1-2には単結晶 X 線構造解析から得られた結晶学データを示した。

表4-1-2 {S<sub>2</sub>Mo<sub>18</sub>}の結晶学データ。

{S <sub>2</sub> Mo <sub>18</sub> }	
Formula	C <sub>84.5</sub> H <sub>186</sub> Mo <sub>18</sub> N <sub>7.5</sub> NaO <sub>60</sub> S <sub>2</sub>
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> , Å	18.0117(2)
<i>b</i> , Å	27.1840(5)
<i>c</i> , Å	28.0044(5)
$\alpha$ , deg	90
$\beta$ , deg	90
$\gamma$ , deg	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	13762.2(4)
<i>Z</i>	4
Temperature / K	173
Reflections measured	147665
Independent reflections	31543
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0506
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0666
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.1923

### 4.1.3 {S<sub>4</sub>Mo<sub>6</sub>}の同定

POM の分子構造は NH<sub>4</sub>塩として報告されている<sup>3</sup>。今回、溶液を蒸発させることでオレンジ色の結晶を得た。X 線構造解析から Na イオン、水分子、TBA カチオンを含んだ[(SO<sub>3</sub>)Mo<sup>V</sup><sub>6</sub>O<sub>15</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>8-</sup>の塩であることが明らかになった。表4-1-3-1 に単結晶 X 線構造解析から得られた結晶学データを示した。また、表4-1-3-2 に文献値と今回測定した IR スペクトルのピーク値を示した。IR スペクトルのピーク値からも同一の分子構造を持つ POM であることが確認できた。

表4-1-3-1 {S<sub>4</sub>Mo<sub>6</sub>}の結晶学データ。

{S <sub>4</sub> Mo <sub>6</sub> }	
Formula	C <sub>33</sub> H <sub>36</sub> Mo <sub>6</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>30</sub> S <sub>4</sub>
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	13.098(6)
<i>b</i> , Å	23.079(10)
<i>c</i> , Å	20.112(9)
<i>α</i> , deg	90
<i>β</i> , deg	93.112
<i>γ</i> , deg	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	6071(5)
<i>Z</i>	4
Temperature/K	173
Reflections measured	32171
Independent reflections	3393
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.1239
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.1418
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.3643

表4-1-3-2 {S<sub>4</sub>Mo<sub>6</sub>}の IR スペクトル。

Observed (cm <sup>-1</sup> )	1630	1094	984	965	881	823	739	544	494
Reported [3] (cm <sup>-1</sup> )	1637	1088	981	963	889	865	809	546	487

#### 4.1.4 {P<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Mo<sub>18</sub>}の合成

Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (12.6 mmol)を H<sub>2</sub>O 25 mL に溶解させた水溶液に濃塩酸(32 %) 3.0 mL と Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (2.30 mmol)、Na<sub>3</sub>PhPO<sub>3</sub> (3 mmol)を混合し濃塩酸を用いて pH=1に調整した後、アセトニトリル10 mL を混合し30分攪拌した。攪拌後のろ液を3日間静置した。3日後、TBA・Br (0.7 g)を混合し、得られた青色の沈澱をアセトニトリルで再結晶し、2~3日後青色の単結晶が得られた。単結晶 X線構造解析、酸化還元滴定、元素分析、UV-vis-NIR スペクトルの測定から

(TBA)<sub>5</sub>[Na(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PhPO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Mo<sup>V</sup><sub>4</sub>Mo<sup>VI</sup><sub>14</sub>O<sub>49</sub>]·nMeCN ({P<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Mo<sub>18</sub>})と同定した。

元素分析：[(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>5</sub>[NaS<sub>2</sub>P<sub>4</sub>Mo<sub>18</sub>O<sub>67</sub>] (C<sub>104</sub>H<sub>200</sub>N<sub>5</sub>Mo<sub>18</sub>O<sub>67</sub>S<sub>2</sub>P<sub>4</sub>) wt% (計算値):

C, 27.48(27.57); H,4.20(4.45); N,1.48(1.55).

UV-vis-NIR スペクトル (アセトニトリル) : λ<sub>max</sub>/nm 668, 1050 .

また、表4-1-4には単結晶 X線構造解析から得られた結晶学データを示した。

表4-1-4 {P<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Mo<sub>18</sub>}の結晶学データ。

{P <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Mo <sub>18</sub> }	
Formula	C <sub>56</sub> H <sub>89</sub> Mo <sub>9</sub> N <sub>4.5</sub> Na <sub>0.5</sub> O <sub>33.5</sub> P <sub>2</sub> S
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>C2/c</i>
<i>a</i> , Å	33.20(2)
<i>b</i> , Å	17.635(10)
<i>c</i> , Å	32.189(20)
<i>α</i> , deg	90
<i>β</i> , deg	115.3192 (18)
<i>γ</i> , deg	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	17033(17)
<i>Z</i>	8
Temperature / K	173
Reflections measured	61365
Independent reflections	17768
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.1516
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0885
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.2571

#### 4.1.5 Keggin 型 POM の塩の合成とスペクトル測定

##### ・Keggin 型 POM の塩の合成

$[\text{PMo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$  は以下の方法で作製した。

$\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  1.4 g を MeOH 15 ml に溶解させ、トリフェニルホスフィン ( $\text{PPh}_3$ ) 0.15 g を MeCN に溶解させた溶液を混合した。冷蔵庫で一日放置すると POM の還元により溶液が青色に変化した (溶液 A)。

化合物 1 :  $(\text{Benzimidazolium})_5[\text{PMo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{10}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{DMF} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

ベンゾイミダゾール 0.3 g を DMF 5 mL に溶解させ、濃塩酸 0.5 mL、 $\text{H}_2\text{O}$  0.5 mL を混合した溶液と、溶液 A 5 mL を混合した。ろ過後、溶媒の蒸発により約一週間後に青色の単結晶が得られた。

元素分析 :  $(\text{Benzimidazolium})_5[\text{PMo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{10}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{DMF}$  ( $\text{C}_{47}\text{H}_{65}\text{N}_{14}\text{Mo}_{12}\text{O}_{45}\text{P}$ ) wt% (計算値): C, 20.57 (20.69); H, 2.55 (2.38); N, 6.98 (7.18).

IR スペクトル( $\text{cm}^{-1}$ ): 1647, 1618, 1448, 1383, 1263, 1238, 1055, 870~746.

化合物 2 :  $(\text{Benzimidazolium})_5[\text{BW}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{DMF} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

化合物 1 の合成と同様に、Benzimidazole 0.3g (mol) を DMF 5 mL に溶解させ、濃塩酸 0.5 mL、 $\text{H}_2\text{O}$  0.5 mL を混合した溶液と、 $\text{K}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]$  0.9 g を温水 5 mL に溶解させた溶液を混合した。ろ過後、溶媒の蒸発により約 2 日後に無色の単結晶が得られた。

元素分析 :  $(\text{Benzimidazolium})_5[\text{BW}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{DMF}$  ( $\text{C}_{47}\text{H}_{65}\text{N}_{14}\text{W}_{12}\text{O}_{45}\text{B}$ ) wt% (計算値): C, 15.04 (14.99); H, 2.00 (1.73); N, 5.10 (5.21).

IR スペクトル( $\text{cm}^{-1}$ ): 1649, 1618, 1448, 1383, 1265, 1236, 1001, 956, 903, 822, 750.

化合物 3 :  $(\text{PPh}_4)_4\text{H}[\text{PMo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{10}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{DMF}$  (3)

$\text{PPh}_4 \cdot \text{Cl}$  0.15 g をメタノール 5 ml に溶解させ、溶液 A 15 ml を混合した。沈殿を DMF 5 ml に溶解し静置した。約 1 週間後に青色の単結晶が得られた。単結晶 X 線構造解析と元素分析から既知の 1 電子還元体と同じ結晶構造であり<sup>4</sup>、対カチオンとしてプロトンを含むことが分かった。

元素分析:  $(\text{PPh}_4)_4\text{H}[\text{PMo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{10}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{DMF}$  ( $\text{C}_{108}\text{H}_{109}\text{N}_4\text{Mo}_{12}\text{O}_{44}\text{P}_5$ ) wt% (計算値):  
C, 37.23 (37.33); H, 3.40 (3.14); N, 1.59 (1.61).

IR スペクトル( $\text{cm}^{-1}$ ): 1439, 1109, 1057, 947, 800, 723, 688, 528.



• NMR スペクトル測定

1, 3の塩におけるPOMの還元状態は、 $^{31}\text{P}$  NMRのケミカルシフト値により同定した。試料は、サンプル20 mgをDMSO 0.5 mL(DMSO- $d_6$ :DMSO = 1 : 4)に溶解し、 $\delta = 0$  ppmの標準試料として85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ の混合により調整した。 $^{31}\text{P}$  NMRの測定では、 $-5.9$  ppmにケミカルシフトが見られ、2電子還元体  $[\text{PMo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$ であることを確認した。

表 4-1-5 1, 3 の NMR スペクトルのピーク値

	$\delta_{(\text{DMSO}/[d_6]\text{DMSO})}$ [ppm]	Reference
$[\text{PMo}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$	-2.9	[5]
$[\text{PMo}^{\text{V}}_1\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$	0.8	[5]
$[\text{PMo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$	-5.8	[5]
<b>1</b>	-5.9	This work
<b>3</b>	-5.9	This work

## 4.2 電気泳動測定

電気泳動はゲルを緩衝溶液に沈めて測定を行うサブマリン式電気泳動の装置を用いた。緩衝溶液には、pH = 5で作製した酢酸／酢酸ナトリウムの緩衝溶液を用い、ゲルはアガロースを用いて作製した。ゲル中に作製したスロットの中に15  $\mu$ Lの溶液を注入し、100 Vの電圧を10分間印加した。

## 4.3 スペクトル測定

### 4.3.1 UV-vis-NIR スペクトル

UV-vis-NIR スペクトル（溶液、固体）の測定は、JASCO製のUV-670型分光光度計を用いて行った。溶液での測定では、石英セルを使用し、スペクトル分解能1 nmで1200 nmから200 nmまでの波長領域で測定した。固体での測定では、粉末試料を用いて拡散反射スペクトルを測定した。

### 4.3.2 IR スペクトル

IR スペクトルの測定は、Thermo Electron製のNICOLET AUATAR 370 DTGSを用い4000 ~ 400  $\text{cm}^{-1}$ の測定範囲で分解能は4  $\text{cm}^{-1}$ で行った。全ての試料はKBrで希釈しペレットにて測定した。

### 4.3.3 NMR スペクトル

NMR スペクトルの測定は、Bruker Spectrospin Avance 400Sを用いて行った。試料の調整については、4.1.5節に記載した。

## 4.4 X 線回折測定

### 4.4.1 粉末 X 線解析

粉末 X 線解析は、Rigaku Mini Flex 600を用いて行った。粉末状の試料をガラス版にのせ、 $2\theta$  が5~20度の範囲で測定した。

### 4.4.2 単結晶 X 線構造解析

結晶データは、Rigaku Mercury CCD K (Mo-K $\alpha$ )と Bruker SMART APEX 2 Ultra (Mo-K $\alpha$ )を用いて収集した。構造は、直説法を用いて決定した。

## 4.5 誘電率測定

誘電率測定は、Keysight E4980AL Precision LCR メーターを用いて、2 端子測定法により行った。電極には銀ペーストを用い、基盤と電極間の接合には金線を使用した。温度依存性は、温度 20 K から 300 K、周波数 1 kHz –1 MHz, 印加電圧 1V の条件で測定した。温度は、LakeShore 335 Temperature Controller を用いて 1 K/min で変化させた。

## 4.6 参考文献

- [1] A. Müller, S. K. Das, V. P. Fedin, E. Krickemeyer, C. Beugholt, H. Bögge, M. Schmidtman, B. Z. Hauptfleisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1999, **625**, 1736.
- [2] D.-L. Long, P. Kögerler and L. Cronin, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2004, **43**, 1817.
- [3] M. J. Manos, J. D. Woollins, A. M. Z. Slawin and T. A. Kabanos, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2002, **41**, 2801.
- [4] N. Gharah, K. Chowdhury, M. Mukherjee and R. Bhattacharyya, *Transition Met Chem.*, 2008, **33**, 635.
- [5] V. Artero and A. Proust, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2000, 2393.

# 5章

## 結論

## 5. 結論

本論文では、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である 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。

2 章では、POM の形状やサイズをテンプレート反応により制御するために必要な、テンプレートの分子設計指針や反応条件の解明を目指した。テンプレート反応によりリング状の構造として制御された混合原子価 POM{Mo<sub>0.154/0.152</sub>}の反応系を対象に、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 は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製した。その結果、pH と還元剤量は反応系中のテンプレートの存在量に影響を与えていたことが明らかになった。また、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。さらに、これまでに報告されている POM の反応条件と比較したところ、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が高い、

(b)Mo が還元された条件、

(c)反応溶媒が有機/水混合系、

であることを導くことができた。加えて、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 の表面に有機ホスホン酸を付加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を付加する新たな修飾法であり、無機分子と有機分子の機能が複合化した有機無機複合ナノ構造体としての可能性も導くことができた。

3章では、近年注目されている混合原子価化合物の電荷揺動を利用した電荷分極型誘電体において、混合原子価 POM が新たな物質群になることを明らかにした。電荷分極型誘電体は電子運動が要になっており、従来のイオン分極型の誘電体に比べ高速応答や電子スピンの相関が期待されている。これまで電荷揺動に由来した誘電特性の評価過程の困難さから物質群が限られていたが、混合原子価状態と非混合原子価状態の結晶を分子配列が同じ状態で作製することに成功し、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。誘電率の温度依存性測定から、混合原子価 POM の塩でのみ電気双極子の緩和が見られ、混合原子価状態に由来した誘電分極の存在を明らかにした。さらに、分子内の Mo の電子状態を結合価から見積もったところ、電荷の不均化が確認された。これは、電荷の不均化に由来した電気双極子の存在を示しており、混合原子価 POM の塩が電荷分極型誘電体となることを明らかにできた。

本論文では、水／有機混合溶媒を用いた混合原子価 POM の反応系において、テンプレートの反応活性が最も向上することを明らかにした。これは、有機ホスホン酸や有機スルホン酸などの有機分子と POM を共有結合で一体化可能な手法として提唱することができた。有機分子の部位を機能性有機分子などに変えることでテンプレートの構造だけでなく機能までも反映した混合原子価 POM が作成可能になる。これまで、アニオン性の POM とカチオン性の有機分子を用いて塩を作製することにより有機分子を結晶中に“共存”させる研究が主流だったが、本研究の成果により、有機分子と混合原子価 POM を“一体化”させる研究が容易になった。これは、混合原子価 POM を用いることで電子状態や構造的特徴が密接に繋がった有機無機複合ナノ構造体の実現可能であること

を示している。

また、混合原子価 POM 内の電荷揺動に着目することで、電荷分極型誘電体の新たな物質群となることを明らかにできた。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開拓が進んでいない現状にある。しかし、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。テンプレートとしての有機分子骨格に、電子受容性・電子供与性・光増感性・スピン・イオン運動ら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有機無機複合ナノ構造体可以实现できる。以上より、本論文では、混合原子価 POM と有機分子を複合可能な合成手法に加え化学修飾が可能な電荷分極型誘電体を見出し、無機合成化学分野や物性化学分野で新たな方向性を切り開くことができた。



## 謝辞

本研究は、山口大学大学院 理工学研究科 環境共生系専攻において、山口大学 機能分子化学研究室 綱島亮准教授のご指導のもとに進められたものです。本研究を遂行するに当たり、時には厳しく、時には親身になってご指導して頂き深く感謝申し上げます。また、私自身の至らなさ故に多大なご迷惑をお掛けしたことをお詫び申し上げます。研究室での生活は、私のこれまでの人生の中で最も濃く、そして最も成長できた 6 年間でした。研究室に入りたての私を博士課程に導いてくださったことにはじまり、未熟者の私を研究の初歩から博士論文の作製まで辛抱強くご指導頂き、厚くお礼申し上げます。

学位論文審査において、論文の構成や表現、研究者としての意義や心構えにつきまして貴重なご助言とご意見を頂いた、山口大学大学院 創成科学研究科 石黒勝也教授、川俣純教授、本多謙介教授、鈴木康孝准教授に心より感謝申し上げます。

北海道大学 電子科学研究所 中村貴義教授、東北大学 多元物質科学研究所 芥川智行教授、広島大学大学院 理学研究科 西原禎文准教授には、研究のご指摘やご助言のみならず、研究者として生きていく上での教訓を学ばせて頂きました。深く感謝申し上げます。自分自身の甘さや未熟さを身に染みて感じ、物事を常に疑い本質的な部分を捉えることの重要性を教えて頂きました。

山口大学大学院 創成科学研究科の先生方ならびに研究室のメンバー、他研究室の先輩、後輩の方々など博士論文を完成させるにあたって、ご支援・ご指導を頂きました全ての方々にお礼申しあげます。

最後に、博士課程への進学を了承して頂き、いつも暖かく見守って頂いた両親に深く感謝致します。

2017年2月23日 中村 一平