

## 学 位 論 文 要 旨

(Summary of the Doctoral Dissertation)

学位論文題目 (Dissertation Title)	有機ホスホン酸を修飾したバスケット型ポリオキソメタレートに関する研究  (Study on Basket Shaped Polyoxometalate Grafted with Organic Phosphonate)
氏 名(Name)	藤林 将

有機化合物と無機化合物を、分子スケールで複合した有機無機複合材料は、各成分にはなかった性質や機能が発現し、分子性材料科学の分野で注目されている。その中で、分子性の金属酸化物であるポリオキソメタレート (POM) を用いることで、触媒機能、電子機能、磁気機能が発現する。しかし、合成には特定の有機金属錯体が必要で、複合できる POM の種類は限られる上、単結晶の単離でのみ形成を確認できるなど多様性や汎用性が課題になっていた。その点で近年、1段階の反応で、金属酸化物骨格にフェニルホスホン酸を修飾した有機無機複合バスケット型 POM  $\{[\text{Na}(\text{SO}_3)_2(\text{PhPO}_3)_4\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_{14}\text{O}_{49}]^{5-}\}$  を我々の研究室で開発した。この分子は、1段階の簡便な合成で単離できることに加え、P 原子を含む有機ホスホン酸を原料とするため、反応過程を溶液中で追跡可能であると期待され、従来にはない特徴を有する。本博士論文では、この知見を基に、溶液中で POM の形成評価や有機部位の置換による物質群の拡充から、誘導体化が与える安定性や構造・特性に対する影響の理解を進め、機能開拓を狙うことで、新たな有機無機複合材料としての有用性と可能性を探索した。

本博士論文は、以下の章により構成されている。

1 章：序章

2 章：Ph 体を用いた溶液中の形成と酸化還元活性の評価

3 章：アルキルホスホン酸を用いた誘導体の開発

4 章：*n*-Bu 体の構造相転移

5 章：実験

6 章：結論

7 章；謝辞

2 章では、Ph 基を導入した有機無機複合バスケット型 POM (**1**)について、有機ホスホン酸由来の P 元素をプローブとした溶液相での反応の追尾を <sup>31</sup>P-NMR を用いて検討し、サイクリックボルタンメトリーから電気化学特性の調査を進めた。<sup>31</sup>P-NMR によって、**1** の形成過程を簡便に評価できることが分かり、混合溶媒に用いる有機溶媒の種類は、形成にほとんど影響しないことが分かった。修飾する有機分子の溶解性に応じて反応溶媒を調整できることは、誘導体化を行う上で有用といえる。また、電気化学測定から 3 段階 3 電子の酸化還元過程が示され、有機部位の導入が酸化還元過程に与える影響がほとんどないことが分かった。以上から、**1** は従来の Class-II 型有機-無機複合 POM にはなかった、1 段階での合成、有機ホスホン酸由来の P 元素をプローブとした溶液相での反応追尾、混合原子価に由来した酸化還元活性、が特徴の新たな Class-II 型複合 POM であることが明らかになった。

3 章では、**1** のフェニル基を別の有機分子に置換することで、有機無機複合バスケット型 POM を基盤にした物質群の拡充を目指した。先行研究から導かれていた形成機構の理解を基に、フェニルホスホン酸と同程度のルイス塩基性を持つアルキルホスホン酸 R-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> (R = Et (**2**), Pr (**3**), *t*-Bu (**4**), *n*-Bu(**5**)) を用いることで、**1** のフェニル基が置換された誘導体が再現よく合成できることを明らかにした。単結晶を用いた X 線構造解析より **1-4** の Mo-O 骨格を比較したところ、C<sub>2</sub> 対称な Mo-O 骨格もしくは歪んだ Mo-O 骨格を持つ 2 種類の異性体が存在することが分かった。これら構造の相違は結晶中での充填度に依存しており、密な充填構造中で、Mo-O 骨格が歪む傾向が示唆された。また、**5** のテトラブチルアンモニウム(TBA)塩では、これら 2 つの異性体間を相転移する挙動を示し、他の結晶にはない新たな機能性を示した。

4 章では、有機部位として *n*-Bu 基を導入した **5** の TBA 塩の構造相転移について機序の理解を進めた。**5** は 240 K において C<sub>2</sub> 対称な構造であったが、100 K では Na<sup>+</sup>が分子中心軸上から変位し、Mo-O 骨格が歪んだ非対称な構造に変形した。それに伴い *c* 軸方向で異方的な格子の変形が見られた。この構造相転移は、**1-4** の結晶では観察されなかった。DSC と格子の温度依存性による評価から、204 K に転移点を持つ一次構造相転移が明らかになった。また、室温以上において、単結晶相で結晶溶媒が脱離する現象が見られ、これは可逆的であった。結晶溶媒の脱離前後で行った単結晶 X 線構造解析より、*c* 軸方向にのみ格子長が伸び縮みし、二次元層状化合物の層間で起きる吸脱着過程と類似していた。二次元層間は構造の自由度が高いアルキル鎖や結晶溶媒により構成され、分子間の分散力が支配的である。そのため、結晶格子が *c* 軸方向に異方的な変形を示したと考えられる。さらに、ガス吸着測定により、単結晶相で二次元層間に CO<sub>2</sub> が吸脱着されることを明らかにした。以上より、**5** の TBA

塩が示した結晶相における分子変形やホストゲスト過程は、構造の二次元性に由来していることが示唆された。これまでの POM を用いた系では見られなかった新規な現象であり、アルキル部位を複合したバスケット型 POM に特異的である。今後、単結晶中へと取り込まれる分子の構造的特徴と分子変形の相関を解明し、その機序を理解することによって、ホスト分子の構造や極性などの諸性質を単結晶のマクロスコピックな物性としてセンシングできるような系への発展は、人工の味覚・嗅覚センサーなどへの展開として興味深い。これには、本博士論文で得た知見を基に、有機無機複合バスケット型 POM の物質群のさらなる拡充と、単結晶の構造や物性の相関を深化させる必要があり、分子性結晶を用いる機能材料開発の醍醐味を活かした次世代材料の進展を期待したい。

## 学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

山口大学大学院創成科学研究科

氏 名	藤林 将
審 査 委 員	主 査： 綱島 亮
	副 査： 石黒 勝也
	副 査： 山崎 鈴子
	副 査： 川俣 純
	副 査： 鈴木 康孝
論 文 題 目	有機ホスホン酸を修飾したバスケット型ポリオキシメタレートに関する研究

## 【論文審査の結果及び最終試験の結果】

Mo や W などの遷移金属が酸素イオンで架橋された多核錯体はポリオキシメタレート(POM)と呼ばれ、1-6 nm の分子サイズ、多彩な分子形状、安定な混合原子価状態などが特徴の無機巨大分子であり、金属酸化物と分子の特徴を併せ持つ。触媒や薬剤、物性材料としての用途から、簡便で高収率な合成法をはじめ、機能性の向上や新奇性の開拓などが国内外で活発に研究されている。

中でも、有機化合物と複合することで、従来のポリオキシメタレートにはなかった新たな機能や性質が現れることが見いだされ、有機無機複合ポリオキシメタレートと呼ばれる新興材料として注目を集めている。しかし、溶解性や性質が大きく異なる無機化合物と有機化合物を、分子スケールで複合することは容易ではなく、現状では合成方法に限りがある。新たな複合方法や化学修飾法の拡充は急務な課題であり、この解決を目指すことが学位論文の目的であった。

これまでの先行研究から、Mo の 18 核からなるバスケット型ポリオキシメタレートと呼ばれる分子系について、フェニル基がホスホン酸部位を介して修飾した有機無機複合ポリオキシメタレートの合成が可能であり、その構造と併せて明らかになっていた。2 章では、この化合物についてホスホン酸由来の P 原子をプローブとした溶液中の  $^{31}\text{P-NMR}$  を用いることで、反応溶液中における検出が可能であることを新たに明らかにし、安定性や反応条件の精査、分子形成の成否の評価に適していることが判った。従来、ポリオキシメタレートの形成過程を評価することは困難で、合成方法の開拓が進まない一因であったが、反応の追跡が  $^{31}\text{P-NMR}$  測定で簡便に行えることは、本論文から導かれた重要な知見であった。また、これまでに報告された有機無機複合ポリオキシメタレートでは、有機部位の修飾による酸化還元活性の著しい低下が不可避であったが、同化合物は有機未置換体とそん色のない活性を有することが示された。以上の点から、2 章で用いたフェニル基がホスホン酸部位を介して修飾した有機無機複合ポリオキシメタレートは、反応過程の追跡が可能、酸化還元活性を示す、点で従来にはない優位な特徴が示され、有機無機複合ポリオキシメタレートの新機軸として有効であることが導かれた。

3 章では、有機部位の置換を目的に、2 章で得た知見を基にして合成した新たな 5 種類の化合物につ

いて、同定・構造決定が行われていた。アルキルホスホン酸を用いた有機部位の置換方法を明らかにするとともに、固体中における分子の構造は、対称性が異なる二種類の異性体が存在することが新たに示された。異性体は固体中でのみ存在することを NMR 測定から確認し、結晶格子中における充填度の相違に起因して分子が圧縮されていたためと理解された。特に、*n*-ブチル基を導入した化合物では、ポリオキシメタレート部位の構造が、温度に応じて可逆に変形する新奇な現象を見出した。

4 章では、*n*-ブチル基を導入した化合物で新たに見出された熱構造変形についての詳細が述べられていた。単結晶 X 線構造解析の温度依存性評価や熱分析測定から、204 K における転移温度と一次構造相転移機構が考察されていた。*n*-ブチル基を修飾し、分子間の空間が疎水的になったことが、特異な相転移挙動の一因と考えられた。有機部位を修飾していないポリオキシメタレートでは報告例の無い現象で、有機無機複合材料としたことで初めて達成された新奇な現象であり、分子分極の変化を利用する誘電材料への展開が可能になった。

公聴会における主な質問内容は、反応収率や形成時の速度論的な理解、ガス吸着特性、分子内部の構造変形、などであった。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。

研究成果は、ポリオキシメタレートを用いた有機無機複合材料の新機軸として有用であることを導き、また、新たな複合機能として分子構造の相転移を見出した点で、独創性、信頼性、有効性、実用性ともに優れ、博士(理学)の学位に十分であると判断した。

論文内容及び審査会、公聴会での質問に対する応答などから、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) Masaru Fujibayashi, Yu-Fei Song, Leroy Cronin and Ryo Tsunashima, Exploring the solvent mediated assembly and redox activity of a POM–organic hybrid  $[\text{Na}(\text{SO}_3)_2(\text{PhPO}_3)_4\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_{14}\text{O}_{49}]^{5-}$ , *New Journal of Chemistry*, 2016, 40, 8488-8492