

博士論文

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)

平成 31 年 3 月

山口大学大学院創成科学研究科

藤林 将

## 1 章: 序章

### 1.1 ポリオキシメタレート

### 1.2 機能性材料としての POM

#### 1.2.1 分子性ナノ構造としての POM

#### 1.2.2 触媒

#### 1.2.3 メモリ材料

#### 1.2.4 単分子エレクトレット

### 1.3 有機無機複合型ポリオキシメタレート

#### 1.3.1 Class-II 型複合ポリオキシメタレートの合成

### 1.4 先行研究

#### 1.4.1 ヘテロ POM の形成過程

#### 1.4.2 有機無機複合バスケット型 POM

### 1.5 本研究の目的

### 1.6 参考文献

## 2 章: Ph 基を用いた溶液中の形成と酸化還元活性の評価

### 2.1 緒言

### 2.2 $^{31}\text{P}$ -NMR による反応過程のモニタリング

#### 2.2.1 水-アセトニトリル混合溶媒中での反応機構

#### 2.2.2 水溶液を用いた 1 の合成検討

2.2.3 水-有機混合溶媒系における 1 の形成

## 2.3 1 の形成に与える有機溶媒の影響

## 2.4 サイクリックボルタンメトリーによる酸化還元特性の評価

2.4.1 1 の酸化還元活性

2.4.2 各電位における Mo の電子状態

## 2.5 Bond valence sum 計算

## 2.6 結論

## 2.7 参考文献

# 3 章: アルキルホスホン酸を用いた誘導体の開発

## 3.1 緒言

## 3.2 合成

## 3.3 結晶構造

3.3.1  $[(C_3H_7)N]_5[Na(SO_3)_2(EtPO_3)_4Mo^V_4Mo^{VI}_{14}O_{49}] \cdot 2MeCN$

3.3.2  $[(C_4H_9)N]_5[Na(SO_3)_2(PrPO_3)_4Mo^V_4Mo^{VI}_{14}O_{49}] \cdot 4MeCN$

3.3.3  $[(C_2H_5)N]_5[Na(SO_3)_2(PrPO_3)_4Mo^V_4Mo^{VI}_{14}O_{49}] \cdot 2MeCN$

3.3.4  $[(C_4H_9)N]_5[Na(SO_3)_2(t-BuPO_3)_4Mo^V_4Mo^{VI}_{14}O_{49}] \cdot 4MeCN$

3.3.5  $[(C_4H_9)N]_5[Na(SO_3)_2(n-BuPO_3)_4Mo^V_4Mo^{VI}_{14}O_{49}] \cdot 4MeCN$

## 3.4 溶液中における POM の構造と電気化学特性

3.4.1 溶液中の構造

3.4.2 誘導体化が酸化還元活性に与える効果

## 3.5 Mo-O 骨格の歪みの理解

### 3.6 結論

### 3.7 参考文献

## 4章: *n*-Bu 体の構造相転移

### 4.1 概要

### 4.2 合成と組成の同定

### 4.3 中低温域における構造変化

#### 4.3.1 単結晶 X 線構造解析

#### 4.3.2 DSC 測定

#### 4.3.3 X 線構造解析の温度依存性評価

### 4.4 室温付近における結晶溶媒の吸脱着過程

#### 4.4.1 単結晶 X 線構造解析

#### 4.4.2 アセトニトリルの吸着等温線の測定

### 4.5 ガス吸着実験

#### 4.5.1 吸着等温線の測定

#### 4.5.2 二酸化炭素の吸着後の単結晶 X 線構造解析

### 4.6 結論

### 4.7 参考文献

## 5 章: 実験

### 5.1 合成

### 5.2 単結晶 X 線構造解析

5.2.1 TPA<sub>5</sub>·2·2MeCN

5.2.2 TBA<sub>5</sub>·3·4MeCN

5.2.3 TEA<sub>5</sub>·3·2MeCN

5.2.4 TBA<sub>5</sub>·4·4MeCN

5.2.5 TBA<sub>5</sub>·5·4MeCN

5.2.6 TBA<sub>5</sub>·5

### 5.3 X線光電子分光法(XPS)

### 5.4 IRスペクトル

### 5.5 UV-vis-NIR吸収スペクトル

### 5.6 熱重量分析(TG)

### 5.7 <sup>31</sup>P-NMR

### 5.8 サイクリックボルタンメトリー

### 5.9 吸着測定

### 5.10 参考文献

## 6 章: 結論

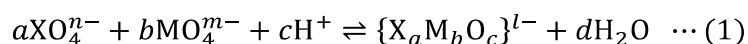
## 7 章: 謝辞

# 1 章

## 序章

## 1.1 ポリオキソメタレート

Mo や W、V、Nb などの前期遷移金属イオンが酸素配位子により架橋された分子性の金属酸化物はポリオキソメタレート (POM) と総称され、1-6 nm のナノ領域で多様な形状をとるアニオン性の分子である。<sup>[1-11]</sup> POM は、骨格金属以外に S や P などのヘテロ原子を含むヘテロ POM (一般式:  $[X_aM_bO_c]^{n-}$ ) と、金属と酸素のみからなるイソ POM に二分される。ヘテロ POM が単核の金属オキソ酸イオンから形成する過程の反応式を式 1 に示した。ヘテロ POM の形成は、 $SO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SiO_4^{4-}$  などの比較的小さなイオンをテンプレートとした、脱水縮合反応により組織化する機構で理解されている。



ヘテロ POM は内部のテンプレートイオンのみを置換した場合、同様の金属-酸素骨格を取りやすい。例えば図 1-1 に示した POM は  $\{XM_{12}O_{40}\}$  ( $X = P, Si, S, Fe, Co$  など、 $M = Mo, W$ ) の組成であらわされる金属核数 12 の構造を持ち、Keggin 型と呼ばれる。金属-酸素骨格内部にテンプレートイオン  $XO_4^{n-}$  を 1 つ包接し、テンプレートと同様に  $T_d$  対称性を持つ。Keggin 型の場合、骨格金属である Mo や W は +6 価であり、価数は内包されたテンプレートイオンに依存する。この点で、テンプレートイオンにより POM の価数が変化するため、ヘテロ原子の酸化数と、POM の酸化還元電位や Brønsted 塩基性の間には相関がある<sup>[12]</sup>。

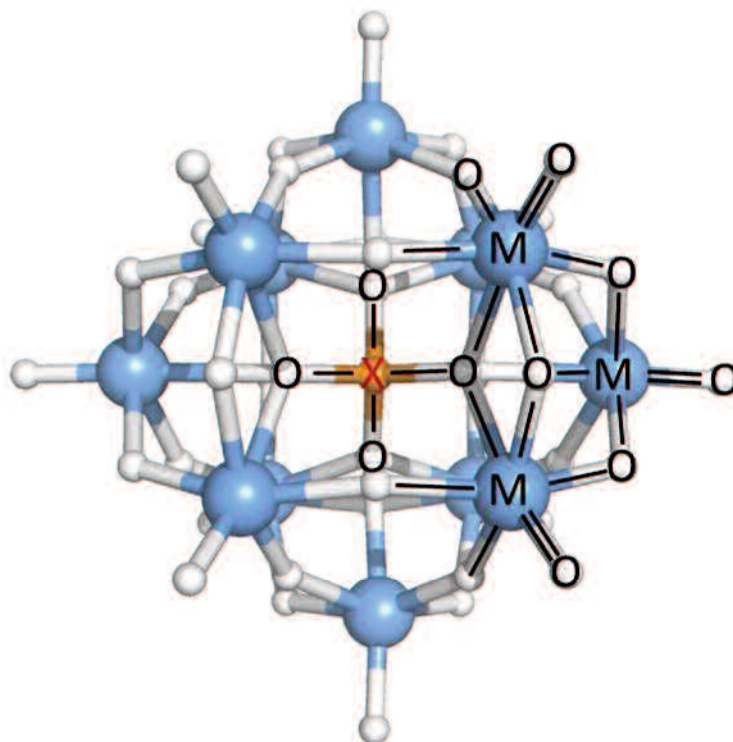


図 1-1 Keggin 型 POM の分子構造

## 1.2 機能性材料としての POM

POM は最高酸化数の状態である骨格金属からなる多核錯体である。骨格金属が複数の原子価を持つことで、分子内で複数の電子が非局在化した混合原子価状態を安定にとり、多段階・可逆な酸化還元活性を示す。様々な溶媒に対して高い溶解性を示すことから、工業スケールで行う有機合成における均一触媒として広く用いられる。現在、エレクトロクロミズム素子や電子・電極材料、磁性材料などへの展開も精力的に進められている。



### 1.2.1 分子性ナノ構造としての POM

Mo<sup>VI</sup> や W<sup>VI</sup> を骨格金属としたヘテロ POM は、還元剤などを作用させることで、金属骨格の一部が還元された混合原子価状態をとる。還元により導入された電子の非局在化により混合原子価吸収(IVCT)に由来した濃青色を呈する。<sup>[11,13]</sup> 図 1-2 に示したホイール型の巨大 POM は  $\text{Na}_{15}[\text{Mo}_{154}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]_{0.5}[\text{Mo}_{152}\text{O}_{457}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{68}]_{0.5} \cdot \text{ca.}400\text{H}_2\text{O}$  (  $\equiv \{\text{Mo}_{154/152}\}$  ) の組成で単結晶化し、X線構造解析から構造が決定された。分子内に 28 個の電子が反強磁性的なスピン相関を保持したまま、非局在化している。<sup>[14]</sup> コロイドや加工により作成するナノ構造体とは異なり、ボトムアップ法により単結晶として単離される点で、構造の高均一性が確保され、ナノ構造体として触媒活性や電子・磁気機能が探索されている。

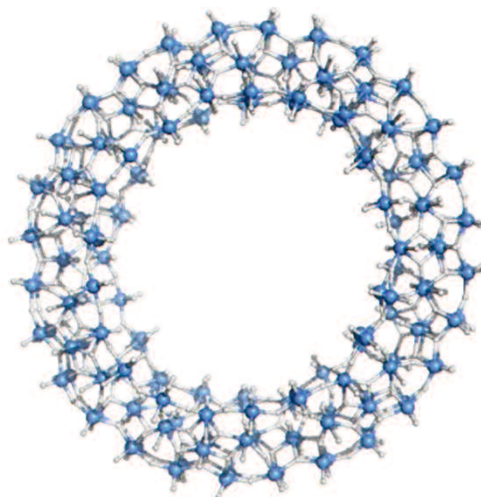


図 1-2  $\{\text{Mo}_{154/152}\}$  の分子構造

また、 $[\text{PMo}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  の組成式を有する Keggin 型 POM では、POM 内の Mo がすべて 6 価から 4 価まで還元され、1 nm の分子で 24 個もの電子を貯蔵する超還元状態が報告さ

れている。この電子貯蔵能を利用し、リチウムイオン電池における正極活物質として  $[\text{PMo}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  を用いることで、従来よりも大きな電気容量が達成されている。<sup>[15]</sup>

## 1.2.2 触媒

POM は水や有機溶媒に高い溶解性を示す点に加え、塩酸や硫酸よりも高い酸性度を持つ超強酸としても知られており、酸化還元触媒や酸触媒として活性を持つことが報告されている。<sup>[16]</sup> 加えて、骨格金属の一部を別の骨格金属へと置換することが可能であり、材料の設計性に優れている。例えば、図 1-3 に示した POM  $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$  は、POM 内部へ Co を導入することで水分解触媒に有用であることを報告されている。POM が有する溶解性や耐久などの性質に併せ、触媒活性サイトの数や位置を分子レベルで制御することが可能であることも特徴的である。<sup>[17]</sup>

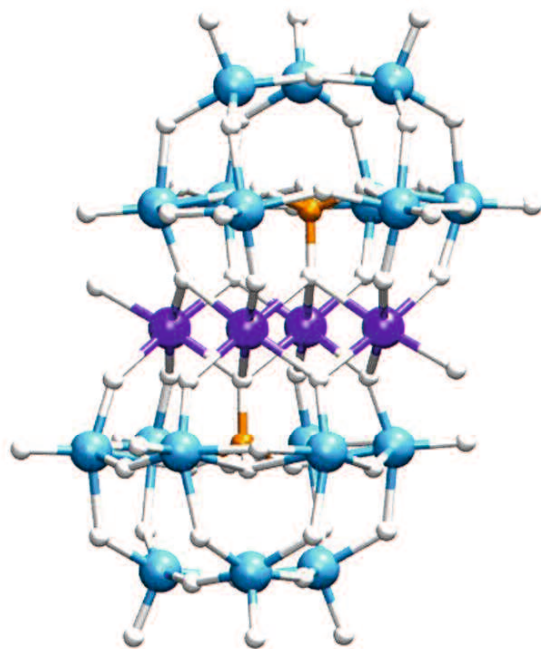


図 1-3  $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$  の分子構造 (Co : 紫、W : 青、P : オレンジ、O : 白)

### 1.2.3 メモリ材料

POM の酸化還元活性を電気化学的に制御することによるメモリ材料への応用が期待されている。W18 核から構成される  $[W_{18}O_{54}(SeO_3)_2]^{4-}$  は、図 1-4 に示したような分子構造を有しており、分子内にセレン酸イオンを 2 つ内包している。この分子を還元することで、2 価から 8 価のアニオンとして電荷をスイッチングすることができ、内包された Se イオン間で Se-Se の不可逆な結合が形成される。これを利用して情報を記憶するメモリ材料や、一度消去したデータを復元できなくする“write-once-erase”な不揮発性メモリとして用いることが期待できる。<sup>[18]</sup>

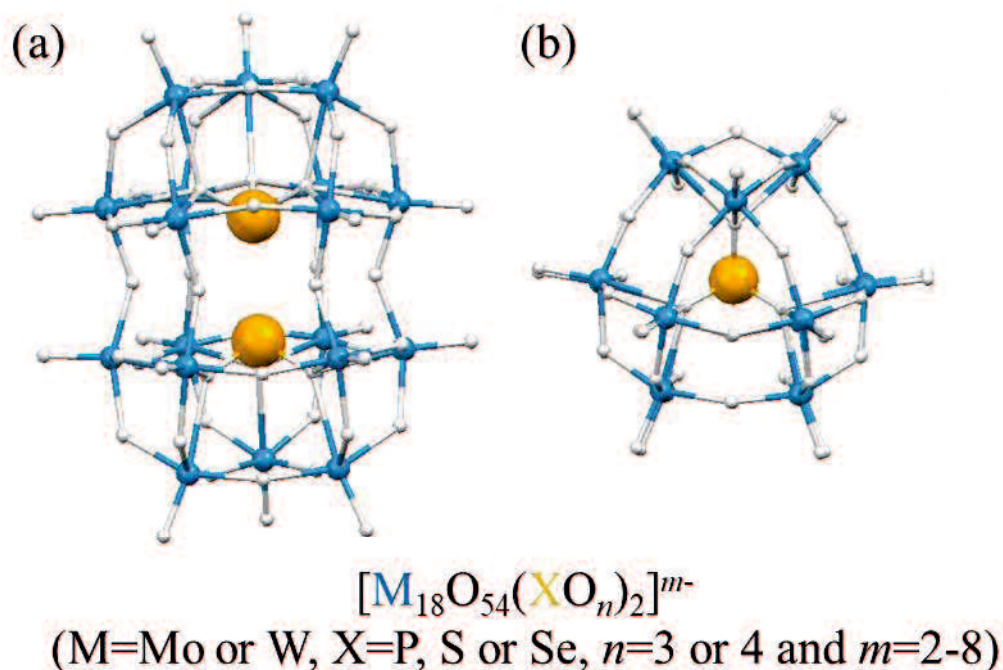


図 1-4 Dawson-like 型 POM の分子構造

#### 1.2.4 単分子エレクトレット

固体に印加する外部電場の方向に分極を揃える現象は常誘電性と呼ばれ、一般的には電場をゼロにした際に分極の向きは熱緩和により無秩序化する。しかしながら、強誘電材料では電場ゼロ下においても分極が一方向に秩序化された状態を保持し、電場の印加方向へ分極を揃えることが可能である。この分極反転を活かしたメモリ材料が IC チップなどですでに実装されている。誘電性はマクロな物性であり、ナノスケールにおいては強誘電的秩序が失われてしまう問題点があった。そのような背景の中で図 1-5 に分子構造を示した Preyssler 型 POM は、単一分子による強誘電的な性質を示すことが 2018 年に報告され、単分子エレクトレット (SME) と呼ばれている。Preyssler 型 POM は W30 核から構成される分子骨格内部にテルビウムイオンを 1 つ内包したクラスレート分子であり、通常テルビウムイオンは分子内の 2 つのサイトでランダムに存在している。この分子を含む固体に対して外部電場を印加すると、電場の方向に応じてテルビウムイオンが変位する常誘電性が見られ、電場ゼロ下においても分極が一方向に秩序化されることが示された。加えて、ポリマーに Preyssler 型 POM を分散させ完全に孤立させた場合、同様な特性を示すことが明らかにされた。このような、極性の反転は、電場の印加により双極子が二極小ポテンシャル間の活性化障壁を超えることで起きる。似たような単分子・イオンが示す挙動に単分子磁石(SMM)や単イオン磁石(SIM)があげられる。SMM や SIM は、ブロッキング温度以下で磁化の反転が凍結され、材料内で長距離的な磁化の秩序性を持たずに単分子で磁化を記憶することができる。しかしながら、現在 SMM は、60 K 以上のブロッキング温度が実現できておらず実用化には課題が残る。その点で、プレイスラー型 POM が示した SME 挙動は、室温領域で発現した。さらに、POM を用いるため内包イオンの交換や、サイズ・電荷を制御することも可能であり、従来の SMM 以上に優る。SME メモリにより、従来の不揮発性メモリの 1000 倍近い性能の向上が期待されている。<sup>[19]</sup>

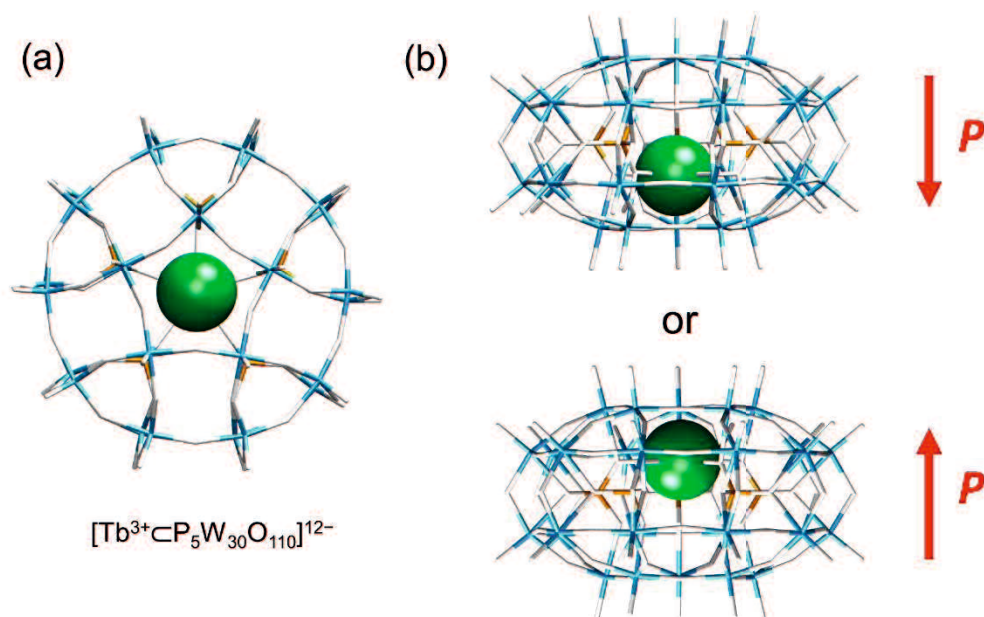


図 1-5 Preyssler 型 POM の分子構造

### 1.3 有機無機複合型ポリオキソメタレート

有機無機ナノハイブリッド材料とは、無機化合物を宿主材料、有機化合物をゲストとして分子スケールで複合化した材料を指す。ナノシート(粘土鉱物)やカーボンナノチューブ、ナノ粒子(シリカ・アルミナ・チタニア)などの無機ナノ材料は、様々な機能性有機化合物と複合され、それぞれの単一成分とも異なる新たな機能・性質が発現する。力学的強度や耐久性、諸物性値などは無機化合物で優位な反面、加工性、構造の多様性、環境負荷、の点では有機化合物が優れており、ナノスケールでの精緻な材料設計に基づき、両者を複合することで互いの短所を解決した材料が創製できる。

POMは、その構造(サイズ、電荷、対称性など)を分子レベルで制御可能な点や、高い溶解性や多段階の酸化還元活性を示す無機宿主として特異的であり、触媒や電子・電極材

料として多くのハイブリッド材料が報告されている。複合化により、0次元のPOM分子を用いて、1-3次元への次元性が可能になる点や、有機-POM間の相互作用を媒介した電子遷移などが期待でき、さらなるパフォーマンスの向上が期待されている。<sup>[1-3]</sup>

有機無機ナノハイブリッド材料は、ホストゲスト間の結合様式の違いにより、Class-I型とClass-II型の2つに分類される。静電力や水素結合などの比較的弱い分子間相互作用を介して形成されるハイブリッドはClass-I型と呼ばれ、POMがアニオン性の分子である点から、カチオン性の有機分子を用いることで容易な合成が可能である。一方で、ゲスト-ホスト間の弱い相互作用のために、電離・解離しやすくハイブリッドが解消されてしまう短所があげられる。

### 1.3.1 Class-II型複合ポリオキソメタレートの合成

共有結合を介して形成されるハイブリッドはClass-II型ハイブリッドと呼ばれ、共有結合によりホスト-ゲスト間に強い結合が形成されるため、安定性の面でClass-I型に優る長所を持つ。

POMを用いたClass-II型ハイブリッドでは、Keggin型  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$  や Dawson型  $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$  などのヘテロPOMの骨格金属の一部が欠けた欠損型POMを母構造に、有機金属錯体を作用させることで複合化させる方法が一般的である。(図1-6) 多段階の合成が必要となる上、欠損型POMはKeggin型とDawson型などに限定される。骨格の欠損により電子の比局在化が不十分となり、酸化還元活性(多段階や電子受容能)が低下するため、ヘテロPOMとのイオン交換反応のみで得られるClass-I型ハイブリッドと同様の機能発現は難しい。加えて、欠損型POMは熱安定性・耐久性に富むWを骨格にした場合のみ維持可能であり、この点でMoを骨格にしたPOMに比べて電子受容性が低下する。一方で、欠損型POMを用いない場合、Mo<sub>6</sub>核からなるイソPOMやAnderson型と呼ばれる

POM を骨格とした Class-II 型の合成法が知られているが、両者ともに、酸化還元活性・電子受容性が低下する傾向にあり、課題の解決には至っていない。

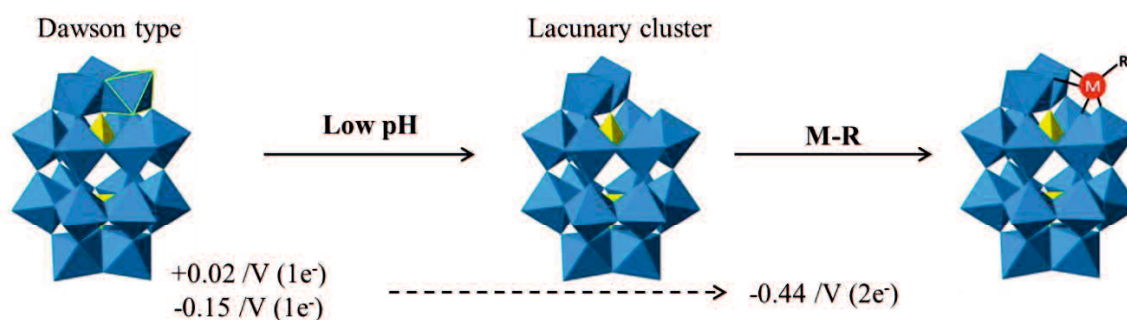


図 1-6 Class-II 型ハイブリッド POM の合成例

## 1.4 先行研究

従来の Class-II ハイブリッドの POM が有する課題について、我々の研究室ではヘテロ POM の形成過程において、テンプレート反応でおこる POM 形成の機序を分子論的に理解することにより、1 段階で合成可能な混合原子価 Class-II ハイブリッド POM を初めて実現した。<sup>[20]</sup>

### 1.4.1 ヘテロ POM の形成過程

リン酸イオンや硫酸イオンなどのオキソ酸イオンを含むヘテロ POM の形成は、これらのイオンが鋳型となった脱水縮合反応による機構で理解されてきた。しかし、テンプレートイオンの反応性や POM の安定性が、合成条件とどのような相関関係にあるかは明らかでなかった。先行研究では、オキソ酸イオンの反応性と以下の三つの条件の間の相関を分子論的な理解を導いた。

- テンプレートとなるオキソ酸のルイス塩基性
- 骨格金属の電子状態
- 溶媒

表 1-1 各種テンプレート試薬のルイス塩基性、及び POM の電子状態、反応溶媒

anion	$pK_a^b$	$S_b$	hetero-POM	reaction solvent
$SiO_4^{4-}$	~10	0.33	$[(SiO_4)(MoO_3)_{12}]^{4-}$	water
$PO_4^{3-}$	12.3	0.25	$[(PO_4)(MoO_3)_{12}]^{3-}$	water
$AsO_4^{3-}$	11.5	0.25	$[(AsO_4)(MoO_3)_{12}]^{3-}$	water
			$[(AsO_4)_2(MoO_3)_{18}]^{6-}$	water
$B(OH)_4^-$	9.23	—	$[(BO_4)(WO_3)_{12}]^{5-}$	water
$P_2O_7^{4-}$	9.25	0.22	$[(P_2O_7)(MoO_3)_{18}]^{4-}$	water/acetonitrile
$SeO_3^{2-}$	8.3	0.22	$[Mo_{12}V_{10}O_{58}(SeO_3)_8]^{10-}$	water
$TeO_3^{2-}$	8.0	0.22	$[Te_3W_{21}O_{75}]^{12-}$	water
$SO_3^{2-}$	7.00	0.22	$[(SO_3)_2(MoO_3)_{18}]^{4-}$	water/acetonitrile
			$[(SO_3)_2W_{18}O_{62}]^{4-}$	water/acetonitrile
			$[(SO_3)_2(Mo^V O_3)_2(Mo^{VI} O_3)_{16}]^{6-}$	water
$MoO_4^{2-}$	3.89	0.17	—	—
$SO_4^{2-}$	1.9	0.17	$[(SO_4)(MoO_3)_{12}]^{2-}$	water/acetonitrile
			$[(SO_4)_2(MoO_3)_{18}]^{4-}$	water/acetonitrile
			$\{Mo_{368}\}^d$	water
$ClO_4^-$	-10	0.08	$[(ClO_4)_2(W^V O_3)(W^{VI} O_3)_{17}]^{3-}$	DMF/acetic anhydride

POM の形成では、Mo (VI)、W (VI) などの骨格金属へ酸素イオン(テンプレートイオン由来)が求核付加的な反応をするため、オキソ酸イオンのルイス塩基性との相関がある。実際、リン酸イオンと硫酸イオンをテンプレートとした反応を比較すると、高いルイス塩基性を持つリン酸イオンを用いた反応が進行しやすい。リン酸イオンと Mo イオンの縮合反応はリン濃度の定量分析に用いられている。

表 1-1 に既に報告されている hetero-POM について、テンプレートのルイス塩基性、POM の電子状態、反応溶媒をまとめた。オキソ酸イオンのルイス塩基性が低い硫酸イオンや過塩素酸イオンを用いた場合でも、ヘテロ POM の形成が報告されているものの、テンプレートのルイス塩基性が低い場合は、骨格金属が還元されており、また、水-有機混合溶媒系を用



いて合成されている傾向が見られた。

ルイス塩基性と骨格金属の電子状態について、図 1-7 に示した単純化したモデルで定性的に理解できた。Mo の酸化数を  $m$  とし、ボンドバレンスサム法(BVS 法)と呼ばれる結合価を用いて計算すると、テンプレート中の酸素イオンのルイス塩基性( $S_b$ )は  $2-m/3$  と試算できる。つまり、骨格金属の還元に伴い  $m$  が減少し、テンプレートイオンのルイス塩基性が増加する傾向が現れる。

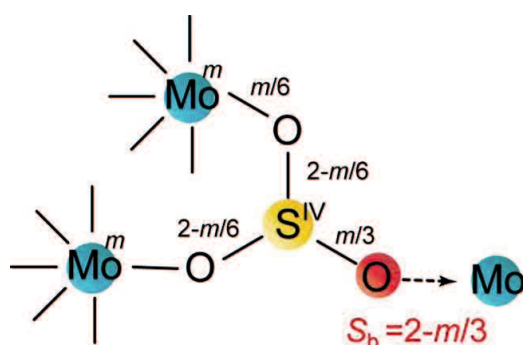


図 1-7 Bond valence sum 計算法模式図

#### 1.4.2 有機無機複合バスケット型 POM

テンプレートになりうる亜硫酸イオンを、それと同等のルイス塩基性を持つフェニルホスホン酸イオンと混合させた反応から、図 1-8 に示すフェニルホスホン酸が共有結合的に修飾した  $[\text{Na}(\text{SO}_3)_2(\text{PhPO}_3)_4\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_{14}\text{O}_{49}]^{5-}$  (1) が得られた。テンプレートイオンの反応性を高めるために、アセトニトリル-水混合溶媒を用い、かつ、混合原子価状態とした。1 は、亜硫酸イオンがテンプレートになり、同等のルイス塩基性と立体障害の大きなフェニル基を持つフェニルホスホン酸イオンが POM 骨格表面に修飾された構造であった。1 段階で合成可能な上、混合原子価状態にある POM の Class-II 型複合構造であり、従来にはない利点が期待される。

また、4つのフェニルホスホン酸を骨格に修飾している点で、これまでの Class-II 型 POM と異なる。従来の系では、多段階の反応が必要である上に、単結晶の単離でのみ形成を確認することが可能であった。この点で、フェニルホスホン酸由来の P 原子をプローブとした溶液中の形成評価が可能になれば、従来の系と異なる利点を持つ有用な Class-II 型として有機無機複合バスケット型 POM が新機軸になる。

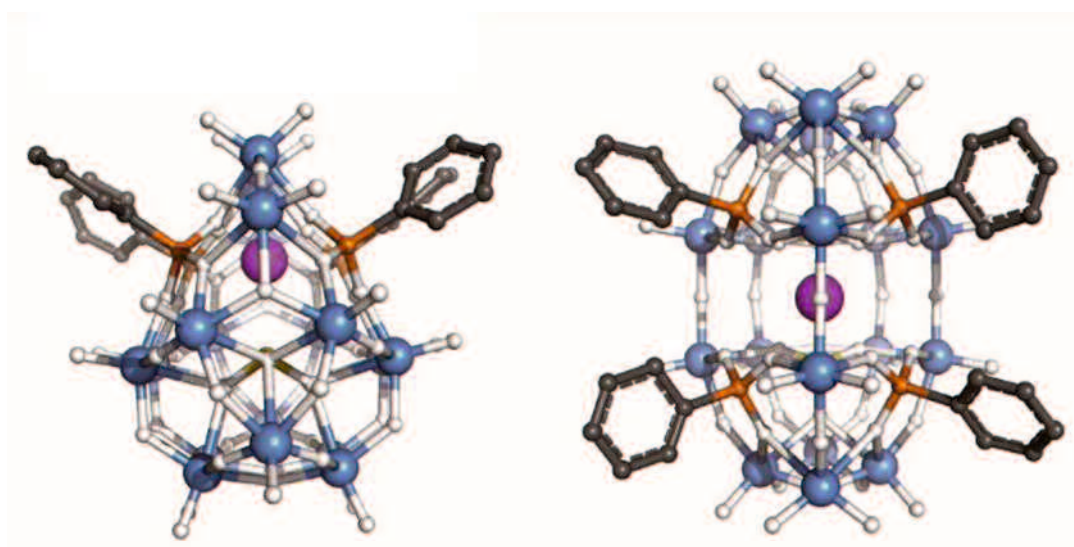


図 1-8 フェニル基を表面修飾したバスケット型 POM

[Mo : blue, O : gray, C : black, P : red, S : orange, Na : green (H は省略)]

## 1.5 本研究の目的

以上を踏まえ、本博士論文では、混合原子価状態にある POM を用いた Class-II ハイブリッド構造の初めての例となった **1** について、 $^{31}\text{P}$ -NMR を用いて反応を評価し、将来的な誘導体化に必要な不可欠となる溶液中で反応を追跡する手法、有機分子の修飾による酸化還元活性に与える効果、らの理解を進める処を初動研究とした。次いで、アルキルホスホン酸を用いて有機部位を置換し、誘導体化が安定性や構造・特性に与える影響を理解し、さらなる

機能開拓を目指すことで、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した。

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、溶液中での形成過程および酸化還元活性を評価した。<sup>31</sup>P-NMR を用いた評価により、水-アセトニトリル混合溶媒中で **1** の形成を追従することが可能であり、単結晶の単離は必要としなかった。さらに、水-有機混合溶媒系で、アニオンへの溶媒和能・極性が異なる 6 つの有機溶媒 (アセトニトリル、メタノール、エタノール、2-プロパノール、ジメチルホルムアミド、アセトン)を用いた同様の評価から、POM の形成と有機溶媒の関係についても理解を進めた。アセトニトリル中で測定したサイクリックボルタンメトリーから、**1** が 3 段階 3 電子の酸化還元活性を持つことが分かった。これらの結果から、**1** は従来の Class-II 型 POM が持ちえなかった特性を有していることが明らかとなった。

3 章では、2 章で得られた知見を活かし、**1** のフェニル基を別の有機分子に置換することで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、1 のフェニル基が置換された誘導体化の合成を進めた。1-4 の Mo-O 骨格を比較すると、1、3、4 のテトラブチルアンモニウム(TBA)塩は  $C_2$  対称な Mo-O 骨格である一方、2 のテトラプロピルアンモニウム塩と 3 のテトラエチルアンモニウム塩では、Mo-O 骨格に歪みが生じ非対称な骨格を形成していた。また、アセトニトリル中で 2 の  $^{31}\text{P}$ -NMR を測定すると、4 つの P が等価であり、固体中でのみ Mo-O 骨格が歪んでいることが分かり、結晶中での充填構造が関与していることが示唆された。1-4 の結晶について充填度を計算し比較したところ、2 で見られた分子歪みは、分子が密に充填したためと示唆された。特に、5 のテトラブチルアンモニウム塩では、これまでの系と異なり、対称性の異なる異性体間を相転移することが分かり、その詳細な機序の理解を 4 章で進めた。

4 章では、有機部位として *n*-Bu 基を導入した有機無機複合バスケット型 POM (5) の TBA 塩が示す構造相転移について結晶構造から理解を進めた。5 は 240 K で  $C_2$  対称な骨格を持つ一方、100 K では Mo-O 骨格に歪みを持つ非対称骨格へと構造相転移した。この構造相転移は、他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、昇温過程で 204 K に転移点を持つ 1 次構造相転移であることを確認した。また、吸着実験などから、単結晶性を保持したまま結晶溶媒が可逆的に吸脱着することが分かった。結晶溶媒脱離前後で行った単結晶 X 線構造解析より、*c* 軸方向の単位格子長がより変化した。結晶溶媒を失った結晶は構造相転移を示さなかった。3 章より、充填度の変化が構造相転移に影響を与え、結晶溶媒であるアセトニトリルは、密な充填構造を保持するために必要であったと理解できた。これらの柔軟な単結晶による変形は、充填構造の 2 次元性に由来しており、層間にあるアルキル鎖間の長距離的秩序的な相互作用の重要性が示唆された。また構造が 2 次元性を有していた点から、結晶溶媒脱離後の結晶について、アセトニトリルの代わりにガス分子の吸着を試みたところ、 $\text{CO}_2$  のみを吸着する挙動を示した。 $\text{CO}_2$  の吸脱着はヒステリシスを持つ 2 段階の過程により起こり、 $\text{CO}_2$  の吸着も単結晶状態で行われることを明らかにした。

5 章では、有機無機複合バスケット型 POM の合成や実験操作について記載した。

6 章では、本論文の結論を記載した。

## 1.6 参考文献

1. D.-L. Long, R. Tsunashima, and L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 173-1758.
2. Y.-F. Song, and R. Tsunashima, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 7384-7402.
3. D.-L. Long, E. Burkholder, and L. Cronin, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 105-121.
4. C. L. Hill, *Chem. Rev.*, **1998**, *87*, 1, 1-2.
5. M. T. Pope, and A. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, *30*, 34-48.
6. A. Müllerm and F. Peters, *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 239-271.
7. A. Dolbecq, E. Dumas, C. R. Mayer, and P. Mialane, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 6009-6048.
8. A. Proust, B. Matt, R. Villanneau, G. Guillemot, P. Gouzerh, and G. Izzet, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 7605-7622.
9. H. N. Miraas, J. Yan, D.-L. Long, and L. Cronin, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 7403-7430.
10. M. Ammam, *J. Mater. Chem. A.*, **2013**, *1*, 6291-6312.
11. N. I. Gumerova, and A. Rompel, *Nat. Rev. Chem.*, **2018**, *2*, 0112.
12. (a) K. Maeda, H. Katano, T. Osakai S. Himeno, A. Saito, *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, *389*, 167-173. (b) M. T. Pope, and G. M. Varga, Jr, *Inorg. Chem.*, **1996**, *5*, 1249-1254. (c) S. Himeno, M. Takamoto, R. Santo, and A. Ichimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2005**, *78*, 95-100. (d) K. Nakajima, K. Eda, and S. Himeno, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 5212-5215. (e) K. Eda, and T. Osakai, *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 2793-2801.
13. M. Che, M. Fournier, and J. P. Launay, *J. Chem. Phys.*, **1979**, *71*, 1954-1960.
14. A. Müller, S. K. Das, V. P. Fedin, E. Krickemeyer, C. Beugholt, H. Bögge, M. Schmidtman and

- B. J. Hauptfleisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, 625, 1187–1192.
15. H. Wang, S. Hamanaka, Y. Nishimoto, S. Irle, T. Yokoyama, H. Yoshikawa, and K. Awaga, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 4918-4924. (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**, 3471-3474.
16. (a) C. L. Hill, and C. M. P.-McCartha, *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, 143, 407-455. (b) I. V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 171-198. (c) S.-S. Wang, and G.-Y. Yang, *Chem. Rev.*, **2015**, 115, 4893-4962.
17. (a) H. Lv, Y. V. Geletii, C. Zhao, J. W. Vickers, G. Zhu, Z. Luo, J. Song, T. Lian, D. G. Musaev, and C. L. Hill, *Chem. Rev.*, **2012**, 41, 7572-7589. (b) M. D. Kärkäs, O. Verho, E. V. Johnston, and B. Åkermark, *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 11863-12001. (c) 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.
18. C. Busche, L. V-Nadal, J. Yan, H. N. Miras, D.-L. Long, V. P. Georgiev, A. Asenov, R. H. Pederson, N. Gadegaard, M. M. mirza, D. J. Paul, J. M. Poblet, and L. Cronin, *Nature*, **2014**, 515, 545-549.
19. C. Kato, R. Machida, R. Maruyama, R. Tsunashima, X.-M. Ren, M. Kurmoo, K. Inoue, and S. Nishihara, *Angew. Chem. Int.*, **2018**, 57, 13429-13432.
20. I. Nakamura, H. N. Miras, A. Fujiwara, M. Fujibayashi, Y.-F. Song, L. Cronin, and R. Tsunashima. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 6524-6530.

# 2 章

## Ph 体を用いた溶液中の形成と酸化還元活性の評価

## 2.1 緒言

先行研究では、4つのフェニル基を骨格表面に修飾した有機・無機 Class-II 型複合 POM  $[\text{Na}(\text{SO}_3)_2(\text{PhPO}_3)_4\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_{14}\text{O}_{49}]^{5-}$  (**1**)を報告した。**1**は、テンプレートイオンである亜硫酸イオンと同程度のルイス塩基性を持つフェニルホスホン酸を用いた反応から得られ、合成は、水-アセトニトリル混合溶媒中で1段階の反応により完結する。形成機構は、亜硫酸イオンとフェニルホスホン酸は同時に Mo-O 骨格内に包接され、これはフェニル基の立体障害が大きいため、フェニルホスホン酸が Mo-O-P 結合を介して骨格表面へと修飾されたためであったと考えられた。**1**は、4つの Mo が Mo(V)へと還元された  $\{\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_{14}\}$  の混合原子価状態であることと、対カチオンにテトラブチルアンモニウム、結晶溶媒にアセトニトリルを含む単結晶  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_5[\text{Na}(\text{SO}_3)_2(\text{PhPO}_3)_4\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_{14}\text{O}_{49}] \cdot n\text{MeCN}$  ( $\approx \text{TBA}_5 \cdot \mathbf{1} \cdot n\text{MeCN}$ )であることが明らかになっている。 [1]

本章では、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、溶液中の形成・安定性の評価と電気化学特性を調査した。溶液中における反応過程の追跡は  $^{31}\text{P}$ -NMR を用いた。特に、水-有機混合溶媒系において有機溶媒が POM の形成に与える影響を理解するため、アニオンへの溶媒和能・極性が異なる5種の有機溶媒(メタノール・エタノール・2-プロパノール・ジメチルホルムアミド・アセトン)を用いた。酸化還元活性はサイクリックボルタンメトリーによりアセトニトリル中で測定した。



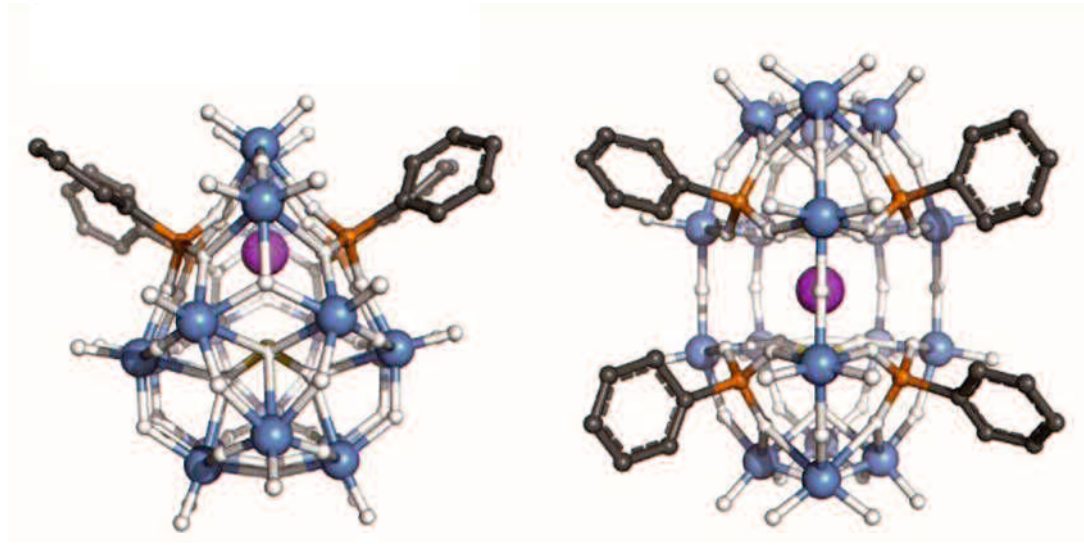


図 2-1 1 の分子構造(C: 灰色, Mo: 青, Na: 紫, O: 白, p: オレンジ, S: 黄色)。

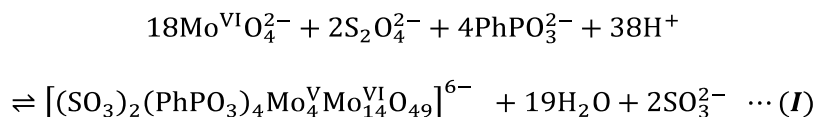
図の明瞭さのため、水素原子については省略している。

## 2.2 $^{31}\text{P}$ -NMR による反応過程のモニタリング

1 は、水-アセトニトリル混合溶媒系でフェニルホスホン酸を用いた 1 段階の反応経路を経て結晶化した。従来の Class-II 型 POM は溶液中で形成が評価できず、結晶の単離後に X 線から構造を解析することで確認されてきた。この点で、P 原子を含むフェニルホスホン酸を用いることで、P 原子をプローブとした溶液中での評価は、反応の追尾が容易になることから誘導体開発が容易になる。そこで、水-アセトニトリル混合溶媒中で、 $^{31}\text{P}$ -NMR により時間経過を追跡し、溶液中の形成を評価した。加えて、POM の形成が水-有機混合溶媒系もしくは有機混合溶媒系を用いることで、テンプレートイオンの反応性が向上する傾向が見出されている。<sup>[1]</sup> そこで次に、アニオンへの溶媒和能や極性が異なる有機溶媒との混合溶媒系を用いて、同様の評価法から形成過程を追跡することで、有機溶媒の種類が POM の形成へ与える効果について理解を進めた。P 原子を含む POM は、構造や電子状態に応じて異なる  $^{31}\text{P}$ -NMR の化学シフトを与えることが知られており、例えば、18 核から成る Dawson 型 POM  $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$  では、 $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$  と  $[\beta\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$  の構造異性体において溶液中で異なるピークを示す。<sup>[6]</sup>

## 2.2.1 水-アセトニトリル混合溶媒中での反応機構

式 I に **1** の形成における反応式を示した。



モリブデン酸ナトリウム(12.6 mmol)を水溶液(25 ml)に溶解させ、濃塩酸(32%)を用いて pH = 1 に調整した。pH 調整後、還元剤ヒドロサルファイトナトリウム(2.3 mmol)、有機ホスホン酸(3.0 mmol)とアセトニトリル(10 ml)を加えた。この溶液を溶液-I とした。密閉容器内で 3 日間放置した後、トリエタノールアンモニウム(TEAH)を用いたイオン交換反応を行い、青色の粗生成物を得た。ろ液は薄黄色を呈色し、この溶液を溶液 II とした。得られた粗生成物をアセトニトリルに溶解させると、溶液は濃青色を呈色し、これを溶液 III とした。溶液 III を用いて、蒸発法により再結晶を行ったところ、数日後に濃青色の単結晶を得た。

溶液 I から III について、<sup>31</sup>P-NMR を測定し、特に溶液 I については、反応開始後 30 分、1 日、2 日、3 日ごとに測定を行い、時間依存性を調査した。図 2-2 に各溶液について、測定した <sup>31</sup>P-NMR の結果をまとめた。

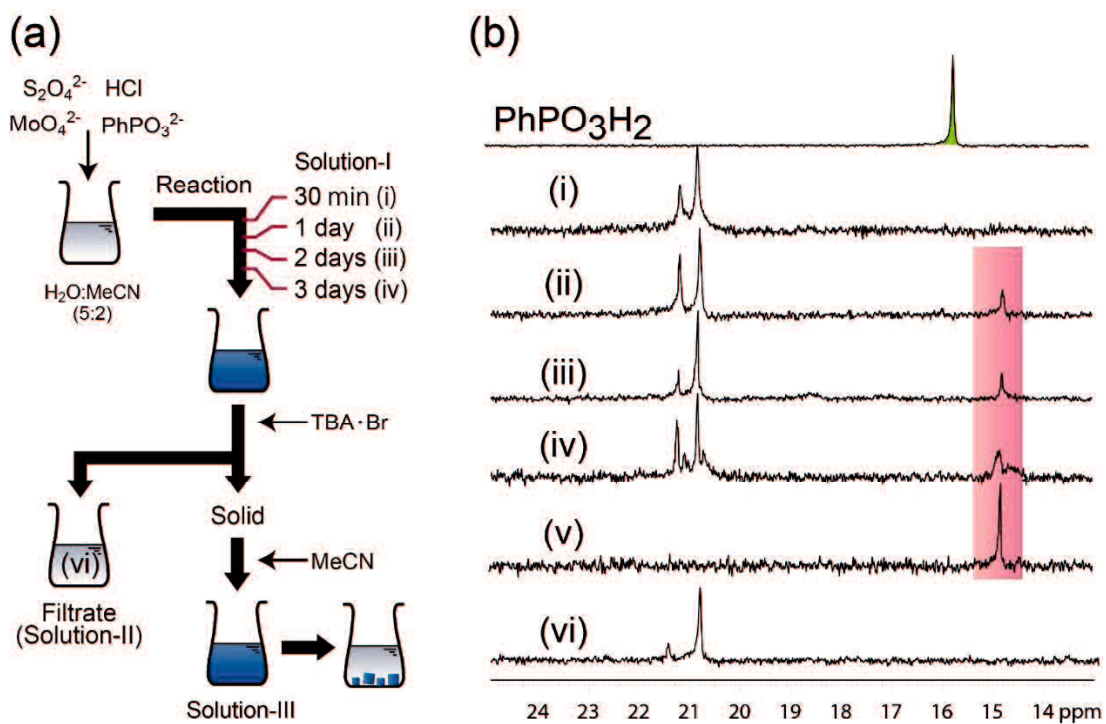


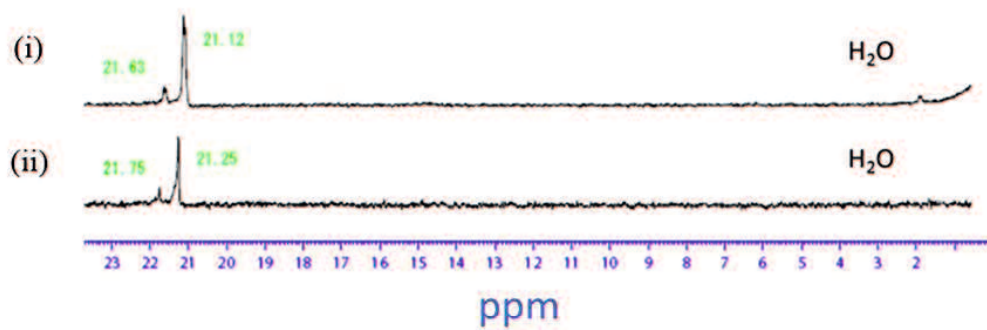
図 2-2 (a)1 の合成スキーム、(b) 水-アセトニトリル(5 : 2)混合溶媒中での  $^{31}P$ -NMR スペクトル、上から原料であるフェニルホスホン酸、(i)反応開始 30 分、(ii)反応開始 1 日、(iii)反応開始 2 日、(iv)反応開始 3 日、(v)1 の TEAH 塩をアセトニトリルに溶解、(iv)溶液-II の  $^{31}P$ -NMR スペクトル

図 2-2 より、反応開始 30 分後で 21.2 および 20.9 ppm に二つのピークが確認された。これらは、原料であるフェニルホスホン酸と異なる化学シフトを示し、反応開始 30 分において、別の化学種が形成していることが分かった。加えて 2 つのピークは 3 日の反応で、ほとんど変化を示さなかった。反応開始 1 日目以降、新たなピークが 14.8 ppm に確認され、**1** のピークと良く対応したため、水-アセトニトリル混合溶媒中で **1** の形成を示唆していた。これらの結果より、**1** の形成は溶液中で評価可能であり、従来の Class-II 型にはない利点を有することが分かった。

## 2.2.2 水溶液を用いた **1** の合成検討

アセトニトリルの混合が **1** の形成に与える影響を調査するため、同様の反応を水溶液中で行い、<sup>31</sup>P-NMR を用いて反応を追跡した(図 2-3)。3 日の後、水-アセトニトリル混合溶媒系と同様に 21.8、21.3 ppm に二つのピークが確認された。一方で、**1** に由来するピークは確認されず、水溶液中では **1** が形成できないことが明らかになった (図 2-3(a))。また、図 2-3(b)に **1** の TEAH 塩を水溶液に溶解させて測定したスペクトルを示した。21.44 ppm に新たなピークが観察され、水-有機混合溶媒系で確認された **1** のピークに比べ、低磁場側へ約 6.5 ppm シフトしていた。これは、水-有機混合溶媒系および水溶液系で確認された 21-22 ppm 付近のピークとよく対応しており、**P** を骨格内に含む **1** とは異なる別の化学種の形成が示唆された。以上より、水溶液中で **1** が分解され不安定化することが明らかになった。

(a)



(b)

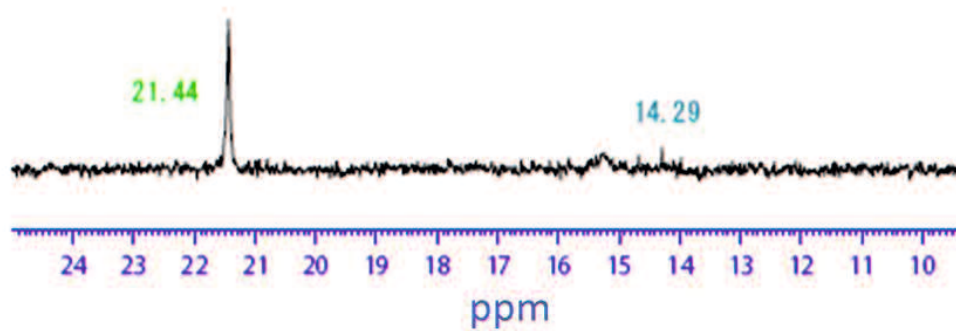


図 2-3 水溶液中での  $^{31}\text{P}$ -NMR スペクトル

(a-i)反応開始 30 分、(a-ii) 反応開始 3 日、(b)水溶液に溶解させた **1** のスペクトル

### 2.2.3 水-有機混合溶媒系における **1** の形成

有機溶媒の性質が **1** の形成に与える影響を調査するため、アセトニトリルから他の有機溶媒を交換した水-有機(5:2)混合溶媒系について  $^{31}\text{P-NMR}$  から同様の評価を行った。有機溶媒の性質は、アニオンへの溶媒和能( $AN$ )・極性( $\epsilon$ )に着目し、これらが異なる5種の有機溶媒(メタノール、エタノール、2-プロパノール、ジメチルホルムアミド(DMF)、アセトン)を用いた(表 2-1)。まず初めに、図 2-4 にアセトニトリルの代わりに2-プロパノールを用いた系を示した。アセトニトリルは非プロトン性極性溶媒( $AN = 18.9, \epsilon = 36.0$ )に、2-プロパノールはプロトン性非極性溶媒( $AN = 33.5, \epsilon = 18.3$ )に分類され、両者の有機溶媒としての性質は異なる。

表 2-1 有機溶媒の性質について

	$AN$	$\epsilon$
水	54.8	78.5
アセトニトリル	18.9	36.0
DMF	16.0	36.7
メタノール	41.3	32.6
エタノール	37.1	24.3
アセトン	12.5	20.7
2-プロパノール	33.5	18.3

$AN$ : アクセプター数,  $\epsilon$ : 誘電率

図 2-4 より、有機溶媒の違いに関わらず、水-アセトニトリル混合溶媒系と同様に、3 日の反応後に **1** の形成が確認された。また、DMF、メタノール、エタノール、アセトンを用いた系は図 2-4 から図 2-8 にまとめた。どの混合溶媒系でも、3 日の反応後に **1** の形成が確認された。この点で、**1** は有機溶媒の種類に依存せず形成することが示唆された。

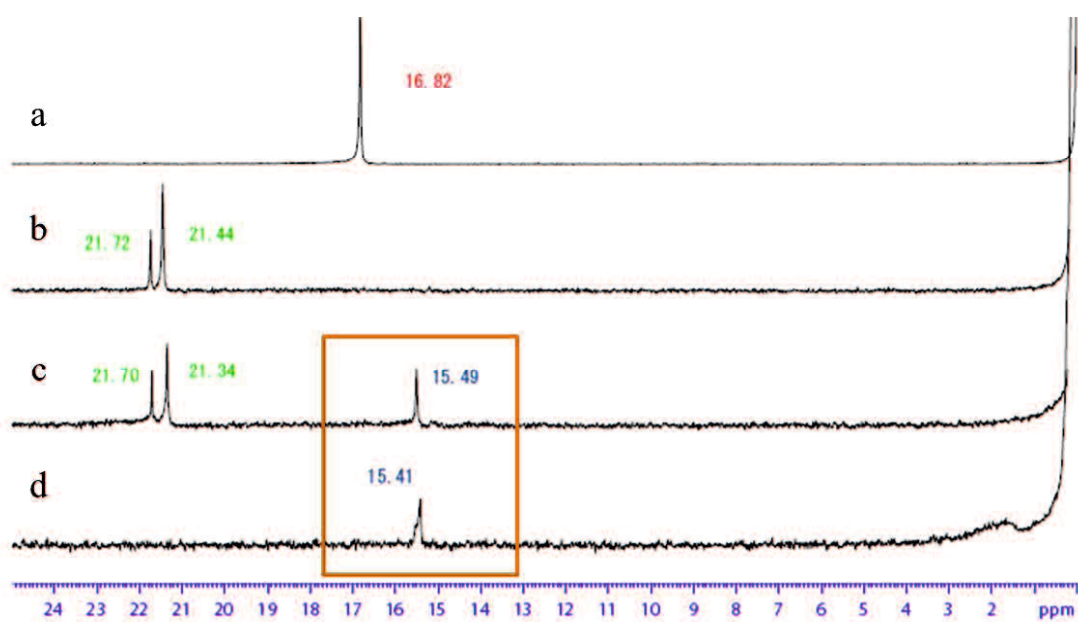


図 2-4 水-2-プロパノール混合溶媒系における  $^{31}\text{P}$ -NMR

(a) フェニルホスホン酸、(b) 反応開始 30 分、(c) 反応開始 3 日、(d) **1** の TEAH 塩



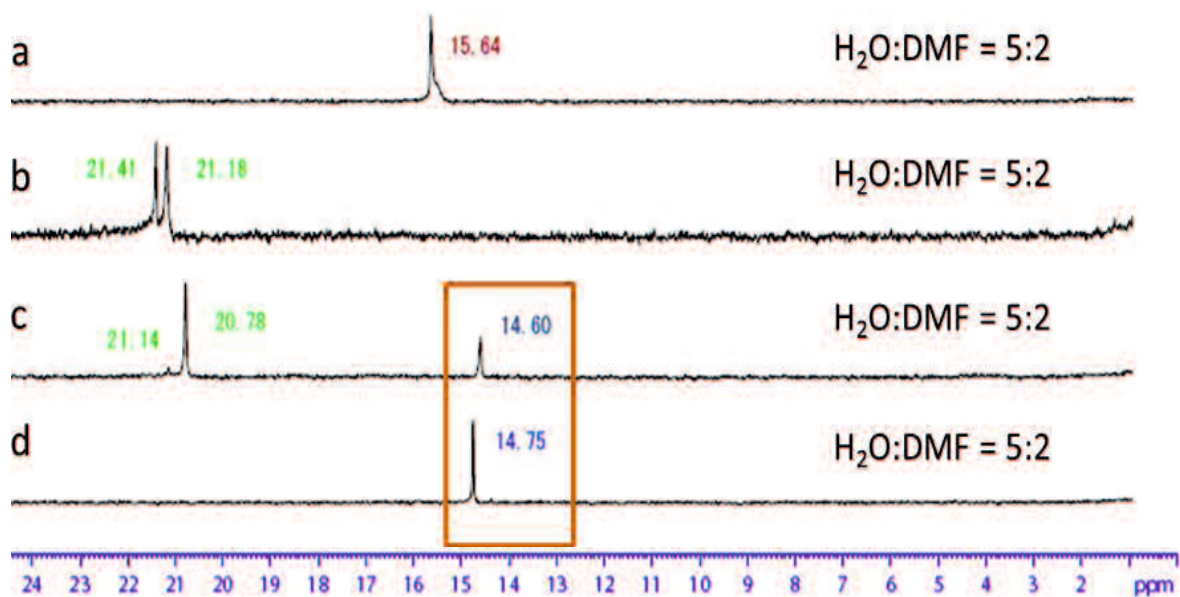


図 2-5 水-DMF 混合溶媒系における  $^{31}\text{P}$ -NMR

(a) フェニルホスホン酸、(b) 反応開始 30 分、(c) 反応開始 3 日、(d) **1** の TEAH 塩

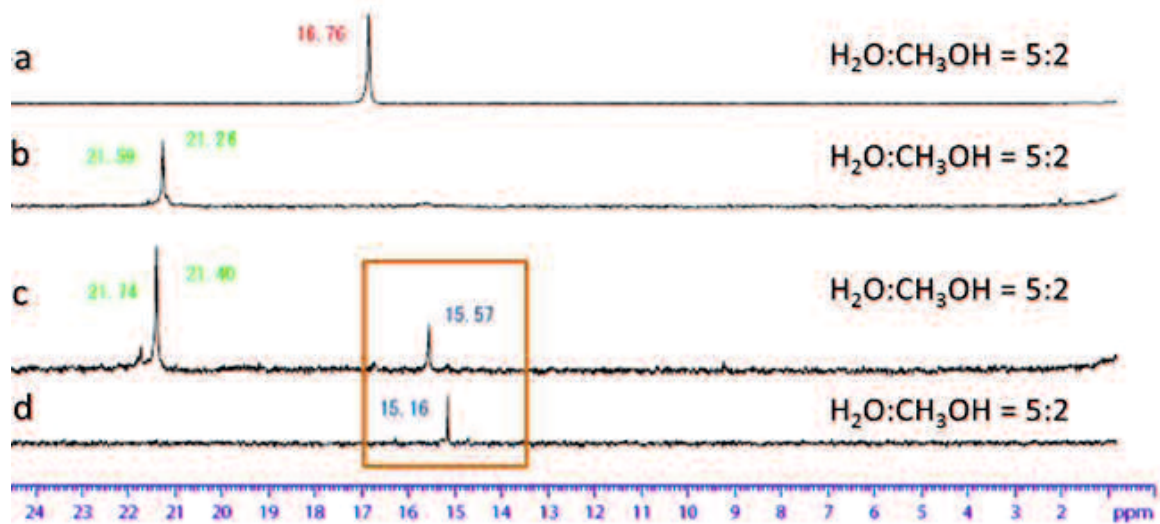


図 2-6 水-メタノール混合溶媒系における  $^{31}\text{P}$ -NMR

(a) フェニルホスホン酸、(b) 反応開始 30 分、(c) 反応開始 3 日、(d) **1** の TEAH 塩

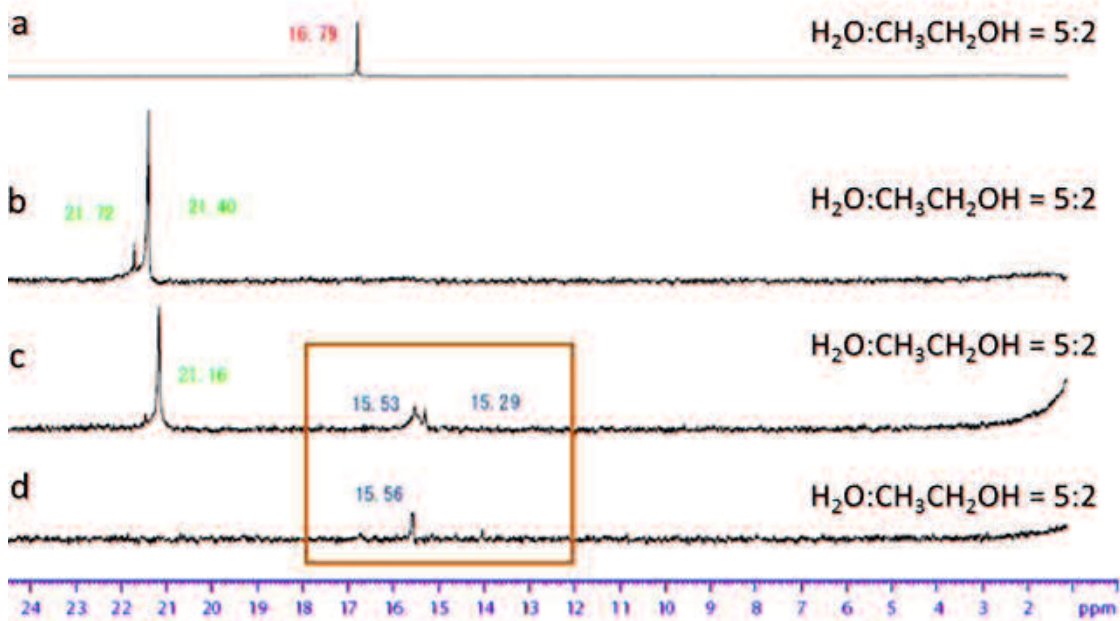


図 2-7 水-エタノール混合溶媒系における  $^{31}\text{P}$ -NMR

(a) フェニルホスホン酸、(b) 反応開始 30 分、(c) 反応開始 3 日、(d) **1** の TEAH 塩

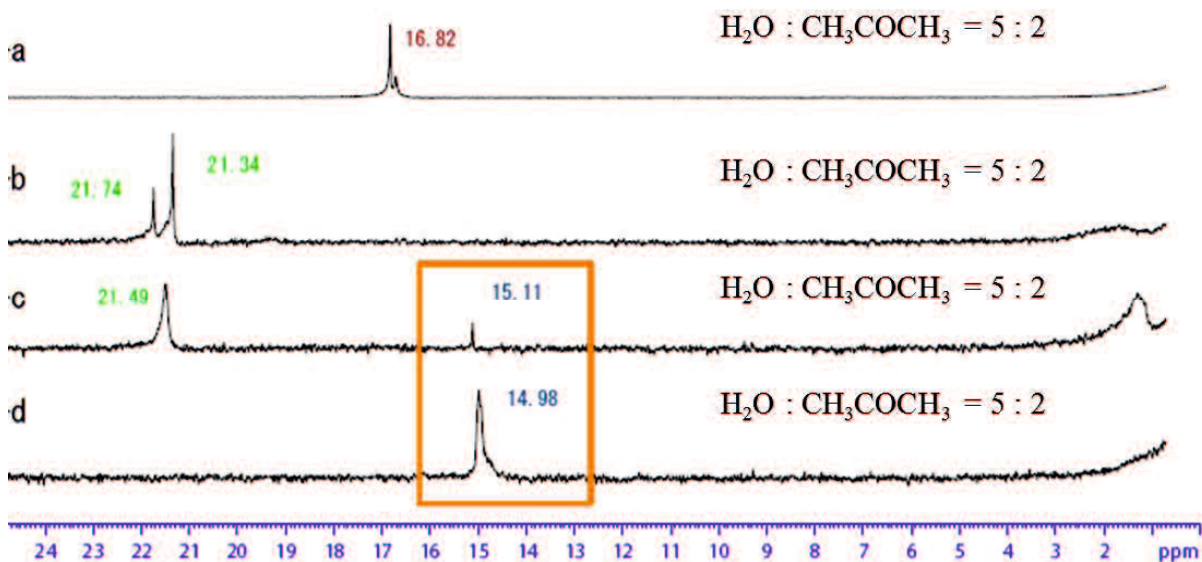


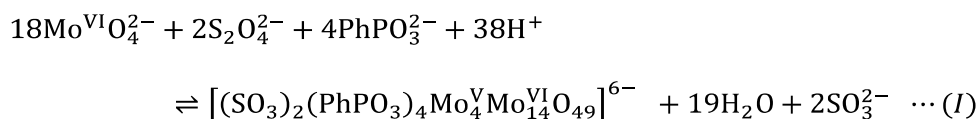
図 2-8 水-アセトン混合溶媒系における  $^{31}\text{P}$ -NMR

(a) フェニルホスホン酸、(b) 反応開始 30 分、(c) 反応開始 3 日、(d) **1** の TEAH 塩

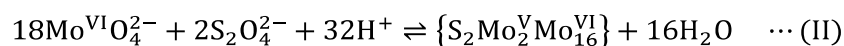
### 2.3 1の形成に与える有機溶媒の影響

1の形成は水-有機混合溶媒系でのみ確認され、水溶液中では分解した。1と同様に、ヘテロ POM において有機溶媒の添加により安定化される効果が知られている。例えば、Mo18核から構成される $[S_2Mo_{18}O_{62}]^{4-}$ は、アセトニトリルやアセトン、1,4-ジオキサンの存在下でのみ形成する。<sup>[7]</sup> 加えて、これらの構造異性化は、水-アセトニトリル混合溶媒下では強く阻害される。<sup>[8]</sup> また、W12核から構成される $[\beta-PW_{12}O_{40}]^{3-}$ は水溶液中では容易に分解される一方、水-アセトニトリル混合溶媒中では分解しないことが報告されている<sup>[9]</sup>。さらにホスホモリブデン酸のような不安定な POM もアセトニトリル中では形成することが報告されている。<sup>[10,11]</sup>

このような有機溶媒の影響について、1をモデルに考察した。1は水-有機混合溶媒系でモリブデン酸イオン、亜硫酸イオン、フェニルホスホン酸イオンと酸による1段階の反応により形成する(式 I)。



一方で、フェニルホスホン酸の非存在下で同様の反応させた場合、1の有機未置換体に対応する POM  $[(SO_3)_2Mo^V_2Mo^{VI}_{16}O_{54}]^{6-}$  ( $\equiv \{S_2Mo^V_2Mo^{VI}_{16}\}$ )が得られた(式 II)。



1の形成では、亜硫酸イオンとフェニルホスホン酸が同程度のルイス塩基性を持つことが重要であり、このため2つのイオンとモリブデン酸との反応が協奏的に起こ

り Mo-O 骨格へと修飾された。さらに、フェニルホスホン酸とアセトニトリルを用い  
 ずに反応させた場合、巨大なナノホイール型の構造を有する  
 $\text{Na}_{15}[\text{Mo}_{154}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]_{0.5}[\text{Mo}_{152}\text{O}_{457}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{68}]_{0.5} \cdot \text{ca.}400\text{H}_2\text{O}$  ( ≡  
 $\text{Na}_{15}\{\text{Mo}_{154/152}\} \cdot \text{ca.}400\text{H}_2\text{O}$ ) の形成が報告されている。[12]



$\{\text{Mo}_{154/152}\}$  は、 $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$  (≡  $\{\text{Mo}_{36}\}$ ) を鋳型としたテンプレート反応により水溶液  
 中で形成する。同時に、 $\{\text{S}_2\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{16}\}$  と  $\{\text{Mo}_{154/152}\}$  への反応が進行することも考えられる  
 が、**1** が Mo を基準とした収率 42% で得られている点より、それら 2 つの反応は主反応では  
 ないと理解できる。つまり、**1** の形成は有機溶媒の混合が引き金になっていることが分かり、  
 以下に考察した。

水に比べて有機溶媒はアニオンへの溶媒和能・極性ともに、小さな値を持つ。水溶液に有機  
 溶媒を混合することは、水溶液の極性・プロトン性を低下させると同時に、“水を希釈”  
 することになる。ここで POM の形成反応式において、モリブデン酸イオン 1 個あたりに形  
 成する水のモル比を  $W$  値とした。 $W$  値が大きくなるほど、効率よく水分子を形成する反応  
 となる。反応(I)-(III) についての  $W$  値を  $W_{\text{I}}$ 、 $W_{\text{II}}$ 、 $W_{\text{III}}$  とし、それぞれ 1.1 (= 19/18)、0.89 (=  
 16/18)、0.36 (= 55.5/153) であった。 $\{\text{Mo}_{154/152}\}$  の形成反応が他の 2 つに比べて小さく、**1** の形  
 成反応が Mo 原子 1 個あたりに生成する水分子の数が最も多いことを示している。有機溶媒  
 の添加により水溶液が希釈されると、ルシャトリエの原理より水を形成する機構が考えら  
 れる。

この点で、III の反応に比べて I や II の反応が優先したことが考えられる。同様の理由で、  
 フェニルホスホン酸を加えることで、II の反応に比べて I の反応が優先されたと考えられ  
 る。この結果は、有機溶媒の性質に依存せず **1** が形成するという結果とも良く一致する。さ

らなる理解を進めることで、複数の POM が形成しうる反応の中で、どの反応が優先的に進行するかを判断する方法とした可能性を示し、POM 形成機構の理解と合理合成法の確立へとつながると期待できる。

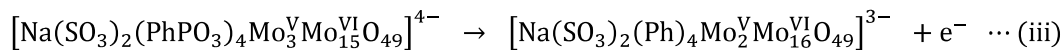
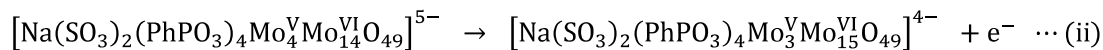
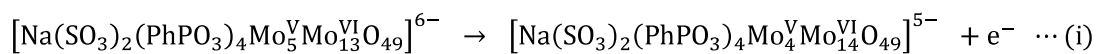
## 2.4 サイクリックボルタンメトリーによる酸化還元特性の評価

### 2.4.1 **1** の酸化還元活性

従来の Class-II 型複合 POM では、POM 骨格の一部が欠損した欠損型 POM や混合原子価状態を形成しない Anderson 型 POM を POM 骨格として持つために、多段階・可逆な酸化還元活性を持つ Class-II 型複合 POM の報告は限られていた。その点で、**1** は 4 つの Mo が還元された  $\{\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_{14}\}$  の混合原子価状態により結晶化され、複数の原子価が安定に存在することで、多段階な酸化還元活性が期待される。

**1** の酸化還元特性について可逆性・多段階性を調査するため、 $\text{TBA}_5 \cdot \mathbf{1} \cdot n\text{MeCN}$  (1 mM) をアセトニトリルに溶解させ、サイクリックボルタンメトリー(CV)を測定した。測定は酸化方向に 3 サイクル行い、スキャン速度を 50 mV/sec とした(図 2-9)。支持電解質として 0.5 M のテトラブチルアンモニウムの過塩素酸塩をアセトニトリルに溶解させ、作用電極・カウンター電極に Pt 電極を用い、参照電極として Ag/Ag<sup>+</sup>電極を用いた。

3 段階の可逆な酸化還元過程が確認され (図 2-9)、各電位を表 2-2 にまとめた。酸化電位 ( $E_{\text{p,a}}$ ) と還元電位 ( $E_{\text{p,c}}$ ) 間の半波電位 ( $E_{1/2}$ ) は -0.62 (i)、0.23 (ii)、0.65 (iii) V、酸化電位と還元電位間の電位差 ( $\Delta E_{\text{p}}$ ) は 153 (i)、69 (ii)、98 (iii) mV であった。有機部位を有していないバスケット型 POM の酸化還元過程を参考にすると、各反応として下記の過程が最も考えられる。



ネルンストの式(I)から見積もる室温(298 K)で1電子過程の酸化還元電位差 59.2 mV に比べて、(i)と(iii)における値が若干大きな値であったことは、50 mV/sec のスケールでは電子移動過程が緩やかな過程を示唆した。結晶として単離された(1)<sup>5-</sup>の酸化状態は、酸化方向については可逆的に酸化還元反応が進行できることも併せて示唆された。

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \dots (I)$$

$E^\circ$ : 標準電極電位

$R$ : 気体定数

$T$ : 温度(K)

$z$ : 移動電子数

$F$ : ファラデー定数

$a$ : 活量

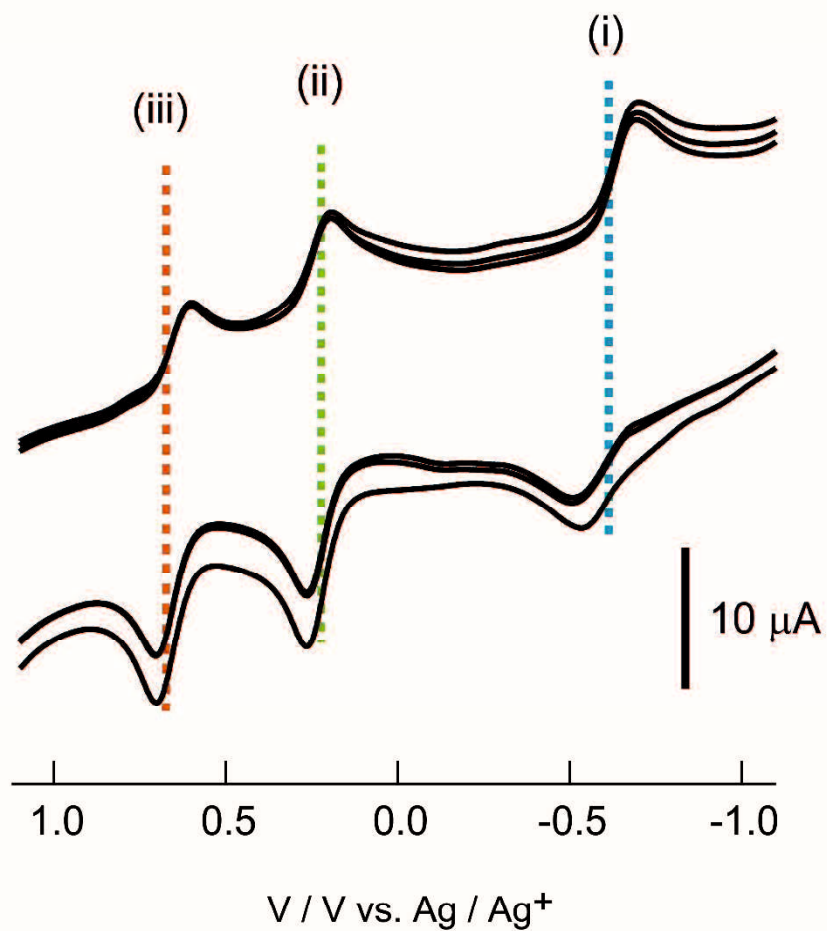


図 2-9 アセトニトリル中で測定した **1** のサイクリックボルタンメトリー

表 2-1 **1** の酸化還元電位および電子状態

	$E_{p,a}$ /V	$E_{p,c}$ /V	$\Delta E_p$ /mV	$E_{1/2}$ /V
<b>(i)</b>	<b>-0.538</b>	<b>-0.691</b>	<b>153</b>	<b>-0.615</b>
<b>(ii)</b>	<b>0.266</b>	<b>0.197</b>	<b>69</b>	<b>0.232</b>
<b>(iii)</b>	<b>0.702</b>	<b>0.604</b>	<b>98</b>	<b>0.653</b>

## 2.4.2 均化平衡定数

図 2-10 には、±1.5 V の領域で酸化方向に 3 サイクル測定した **1** の CV についてまとめた。ここで酸化状態での安定性を予想するため、均化平衡定数( $K_c$ )を計算した。2 つの酸化波(還元波)の電位差を用いることで計算される(式 II)<sup>[3]</sup>。均化平衡定数が大きな値を持つほど、その混合原子価状態が熱力学的に安定である。

$$\Delta G^0 = -RT(\ln K_c) = -nF(\Delta E_{ox}) \cdots (II)$$

**1** は±1.5 V の電位間で、-0.69、0.20、0.60、1.39 V に 4 つの酸化波(i-iv)を示し、均化平衡定数を、それぞれ  $K_{c1}$ 、 $K_{c2}$ 、 $K_{c3}$  とした(図 2-10)。式 II より、 $K_{c1} = 1.13 \times 10^{15}$ 、 $K_{c2} = 5.82 \times 10^6$ 、 $K_{c3} = 2.29 \times 10^{13}$  と計算され、**(1)<sup>5-</sup>**の安定性が最も高いことが示唆され、これは単結晶として単離された酸化状態と一致する。

+1.3 V 付近では、不可逆な酸化還元波が確認され、**1** は  $\{\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{17}\}$  の分解を示唆した。以上から、**1** は  $\{\text{Mo}^{\text{V}}_5\text{Mo}^{\text{VI}}_{13}\} \rightleftharpoons \{\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_{16}\}$  の間で安定な混合原子価状態を保持することが明らかになった。



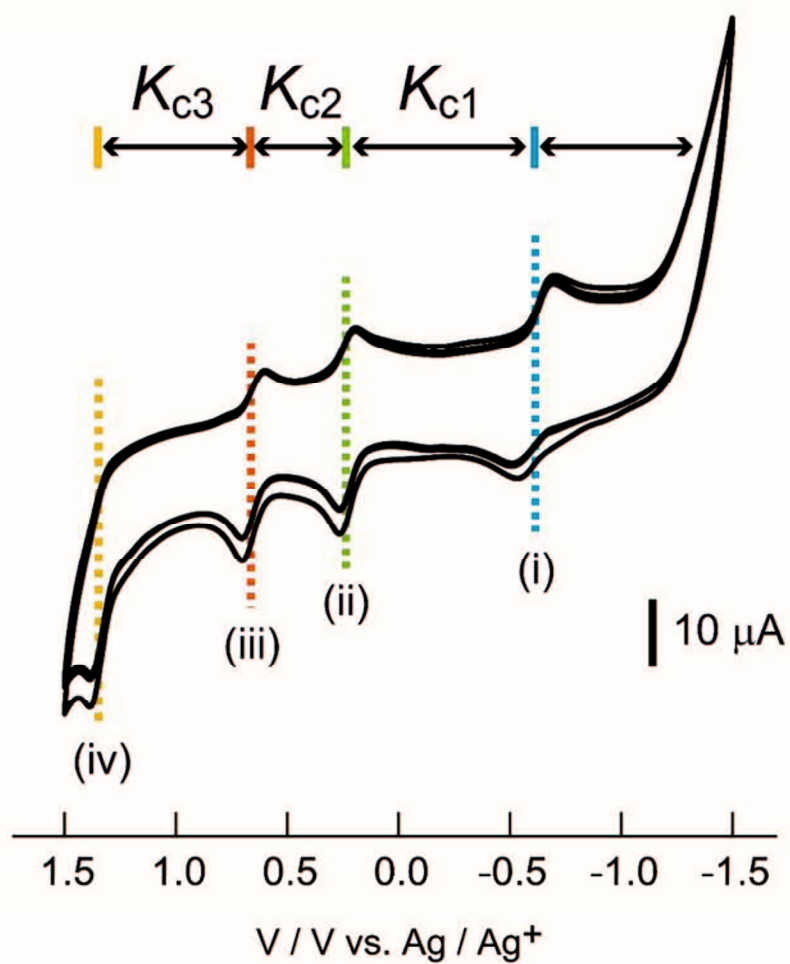


図 2-10 アセトニトリル中で測定した **1** のサイクリックボルタンメトリー

## 2.5 Bond valence sum 計算

分子内での **1** の原子価分布について調査を行うため、Bond valence sum (BVS)計算を行った。BVS 計算は、単結晶 X 線構造解析より得られた Mo と酸素間の結合長をもとに、Mo の原子価を計算する方法で、混合原子価種の原子価分布を見積もる方法として有用である。<sup>[4]</sup>

図 2-11 に BVS 計算から得られた原子価をもとに各 Mo について色分けした結果を示した。図中の番号は各 Mo を番号付けした結果を示しており、表に各 Mo の原子価の値をまとめた。**1** は {Mo<sup>V</sup><sub>4</sub>Mo<sup>VI</sup><sub>14</sub>} の混合原子価状態を有しており、4 つの電子が各 Mo 上に均一に分布している場合、平均 Mo 原子価は 5.78 (= 5×4/18 + 6×14/18) となる。Mo の原子価が 5.78 よりも小さい場合、その Mo 上で電子がより分布していることを表す。BVS 計算の結果より、各 Mo の原子価は、Mo6 (5.4) < Mo7 (5.5) < Mo 4, Mo5 (5.7) < Mo2, Mo8 (5.8) < Mo3 (5.9) < Mo1 (6.0) < Mo9 (6.2) となり、クラスター内の電子分布に偏りがあった。特に、Basket 部位の合計 8 つの Mo 上 (Mo4, Mo5, Mo6, Mo7) の原子価は 5.78 よりも小さな値を示し、同部位に電子が偏って分布した構造が明らかとなった。フェニル基の代わりに酸素配位子を修飾している Basket 型 POM [K(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sup>V</sup><sub>3</sub>Mo<sup>VI</sup><sub>15</sub>O<sub>49</sub>]<sup>10-</sup> について、分子軌道計法よりから Basket 部位に LUMO および LUMO+1 軌道が強く分布した構造が示されており、得られた知見と対応している。<sup>[5]</sup>

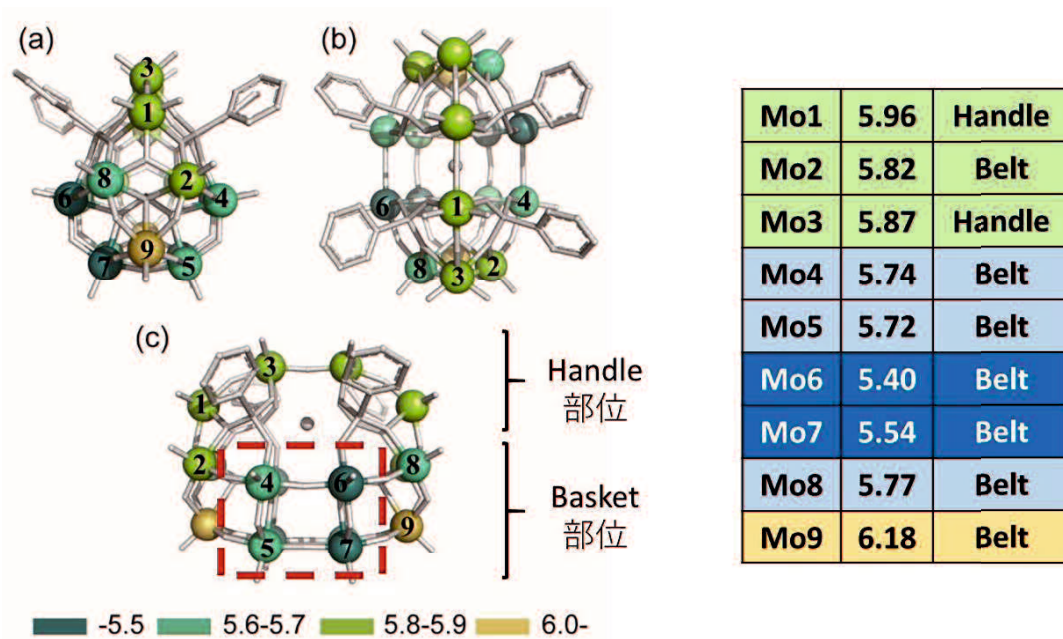


図 2-11 1 の BVS 計算結果

## 2.6 結論

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**)を用いて、溶液中の形成評価と形成に与える有機溶媒の効果や酸化還元活性を調査した。

**1**の形成を  $^{31}\text{P-NMR}$  から調査したところ、**1**は水-アセトニトリル混合溶媒系で、モリブデン酸イオン、亜硫酸イオン、フェニルホスホン酸イオンと1段階の反応で形成することを確認した。また、同反応を水溶液中で行ったところ、**1**の形成は確認されなかった。**1**を水溶液に溶解させると分解され、水溶液中で**1**は不安定であった。POM形成における有機溶媒の影響について、アニオンへの溶媒和能や極性が異なる5種の有機溶媒(メタノール、エタノール、2-プロパノール、DMF、アセトン)を用い、水-有機混合溶媒系で同様の評価を行った。有機溶媒の諸性質に依存せず、水-アセトニトリル混合溶媒系と同様に**1**が形成した。以上より、**1**の形成は $^{31}\text{P-NMR}$ を用いて溶液中で評価可能であり、単結晶単離を必要としない点で従来のClass-II型POMにはない利点が明らかになった。加えて、有機溶媒の性質に低依存であったことは、誘導体化に向け、用いる有機ホスホン酸の溶解性に応じた有機溶媒を用いることができ、次の3章に向けた重要な知見を得た。

有機溶媒の混合がPOMの形成に与える影響を考察した。POMがモリブデン酸イオンの脱水縮合反応により形成することから、 $\text{MoI}$ 個あたりに形成される水分子の比を $W$ 値として算出し、有機溶媒を混合することにより $W$ 値の高い反応が優先される傾向を理解できたことは、POMの合成をより設計的に行うための指針になりうるものであった。

アセトニトリル中で測定したサイクリックボルタンメトリーより、混合原子価状態にある**1**は、3段階3電子の酸化還元過程が明らかになり、結晶として単離された $\{\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_{12}\}$ の酸化状態の安定性が示された。加えて、BVS計算より、電子が分子内で全体に等価に非局在化されるのではなく、Basket部位の8つのMo上に局在化されることが明らかになった。**1**は、従来のClass-II型複合POMでは見られない酸化還元活性を示した分子系である

ことが明らかになった。

## 2.7 参考文献

1. I. Nakamura, H. N. Miras, A. Fujiwara, M. Fujibayashi, Y.-F. Song, L. Cronin, and R. Tsunashima, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 6524-6530.
2. J. Murphy, and J. P. Riley, *Anal. Chim. Acta.*, **1962**, *27*, 31-36.
3. N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, and J. L. Dempsey, *J. Chem. Educ.*, **2018**, *95*, 197-206.
4. I. D. Brown, and D. Altermatt, *Acta Cryst.*, **1985**, *B41*, 241-247.
5. F.-Q. Zhang, X.-M. Zhang, R.-Q. Fang, and H.-S. Wu, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 8256-8260.
6. M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, New York, **1983**.
7. S. Himeno, T. Hori and A. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1989**, *62*, 2184-2188.
8. T. Ueda, and K. Isai, *Anal. Sci.*, **2013**, *29*, 447-453.
9. S. Himeno, M. Takamoto and T. Ueda, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **1999**, *465*, 129-135.
10. L. A. Combs-Walker and C. L. Hill, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 4016-4026.
11. T. M. Anderson and C. L. Hill, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 4252-4258.
12. A. Müller, S. K. Das, V. P. Fedin, E. Krickemeyer, C. Beugholt, H. Bögge, M. Schmidtman and B. J. Hauptfleisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, *625*, 1187-1192.

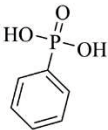
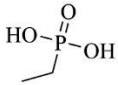
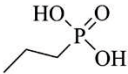
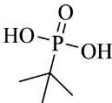
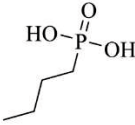
# 3 章

アルキルホスホン酸を用  
いた誘導体の開発

### 3.1 緒言

3章では、**1**の有機部位の置換を目指した。**1**の反応では、テンプレートイオンである亜硫酸イオンとフェニルホスホン酸が同様の  $pK_a$  を持つことで、両イオンが Mo-O 骨格内へ取り込まれたと理解できた。<sup>[1]</sup> 今回、有機部位に Et (**2**), Pr (**3**), *t*-Bu (**4**), *n*-Bu (**5**)を持つアルキルホスホン酸を用い、同様の反応条件から合成と単結晶の単離を試みた。用いたアルキルホスホン酸はフェニルホスホン酸と同等の  $pK_a$  を持つ (表 3-1)。

表 3-1 有機ホスホン酸の分子構造と  $pK_a$

					
	フェニルホスホン酸	エチルホスホン酸	<i>n</i> -プロピルホスホン酸	<i>t</i> -ブチルホスホン酸	<i>n</i> -ブチルホスホン酸
$pK_{a1}$	<b>1.86</b>	<b>2.43</b>	<b>2.45</b>	<b>2.45</b>	<b>2.45</b>
$pK_{a2}$	<b>7.51</b>	<b>7.85</b>	<b>8.06</b>	<b>8.88</b>	<b>8.19</b>

### 3.2 合成

合成は **1**と同様に行い、フェニルホスホン酸の代わりに、エチルホスホン酸(**2**)、*n*-プロピルホスホン酸(**3**)、*t*-ブチルホスホン酸(**4**)、*n*-ブチルホスホン酸(**5**)を用いた。モリブデン酸ナトリウム酸性水溶液に攪拌下でアルキルホスホン酸と還元剤として亜硫酸ナトリウムを加えた後、アセトニトリルを混合させた。密閉ビーカー内で3日の反応後、アルキルアンモニウムカチオンを用いたイオン交換反応から粗生成物を得た。アセトニトリルを用いた再結晶より、濃青色の単結晶を得た。元素分析と XPS 測定、熱重量分析から、組成比・酸化数・結晶溶媒の数を決定し、化合物の組成を以下の様に決定した。



収率 (Mo) : TPA<sub>5</sub>·2·2MeCN (26%), TBA<sub>5</sub>·3·4MeCN (26%), TEA<sub>5</sub>·3·2MeCN (26%),  
TBA<sub>5</sub>·4·4MeCN (33%)

### 3.3 結晶構造

#### 3.3.1 [(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)N]<sub>5</sub>[Na(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(EtPO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Mo<sup>V</sup><sub>4</sub>Mo<sup>VI</sup><sub>14</sub>O<sub>49</sub>]·2MeCN

TPA 塩として単離した **2** の単結晶を用い、100、200、273 K において X 線構造解析から構造を決定した。表 3-2 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。いずれの温度においても、空間群が  $P2_1/n$  の単斜晶系で、TPA と **2** は 5 : 1 の組成比、結晶溶媒としてアセトニトリルを含んでいた。



表 3-2 TPA<sub>5</sub>·2·2MeCN の結晶学データ

	TPA <sub>5</sub> ·2·2MeCN (100 K)	TPA <sub>5</sub> ·2·2MeCN (200 K)	TPA <sub>5</sub> ·2·2MeCN (273 K)
<b>C.L.</b>	<b>Monoclinic</b>	<b>Monoclinic</b>	<b>Monoclinic</b>
<b>S. G.</b>	<b><i>P2<sub>1</sub>/n</i></b>	<b><i>P2<sub>1</sub>/n</i></b>	<b><i>P2<sub>1</sub>/n</i></b>
<b><i>a</i> (Å)</b>	<b>17.4424(3)</b>	<b>17.4670(3)</b>	<b>17.4937(3)</b>
<b><i>b</i> (Å)</b>	<b>41.3505(8)</b>	<b>41.5886(8)</b>	<b>41.7972(8)</b>
<b><i>c</i> (Å)</b>	<b>19.3167(4)</b>	<b>19.4038(4)</b>	<b>19.4660(4)</b>
<b><math>\beta</math> (°)</b>	<b>106.784(7)</b>	<b>106.946(7)</b>	<b>106.928(7)</b>
<b><i>V</i> (Å<sup>3</sup>)</b>	<b>13338.7(6)</b>	<b>13483.4(7)</b>	<b>13616.7(7)</b>
<b><i>T</i> (K)</b>	<b>100</b>	<b>200</b>	<b>273</b>
<b><i>Z</i></b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>
<b><i>R</i><sub>1</sub></b>	<b>0.0284</b>	<b>0.0257</b>	<b>0.0279</b>
<b><i>wR</i><sub>2</sub></b>	<b>0.1110</b>	<b>0.0608</b>	<b>0.1110</b>

$$R = (\sum ||F_0| - |F_c||) / (\sum |F_0|), wR = \{(\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2) / \sum w(|F_0|^2)^2\}^{1/2}, w = 1 / \{\sigma^2(|F_0|^2) + (aP)^2 + bP\}, \text{ where } P = (|F_0|^2 + 2|F_c|^2) / 3. \text{ Wavelength Mo K}\alpha \text{ } 0.7103 \text{ \AA}.$$

2 は 1 と同様な Mo18 核の骨格構造に 4 つの有機ホスホン酸を修飾した有機無機複合バ  
スケット型 POM であった。1 の Mo-O 骨格が  $C_2$  対称であったのに対して、2 では内包され  
た  $Na^+$  は分子片側へと変位し、 $C_2$  対称性を有していなかった (図 3-1) 。温度依存性の測定  
より、すべての温度において Mo-O 骨格が歪んでいる構造で、疑似的な分子中心軸上から  
の  $Na^+$  の変位は 0.580 Å (100 K)、0.572 Å (200 K)、0.554 Å (273 K) と見積もられ、低温に  
なるほど変位が大きい傾向がみられた。

4 つのエチル基は結晶学的に独立し、温度上昇に伴い末端のメチル基の揺らぎは顕著にな  
った。対カチオン TPA は 5 分子すべてが結晶学的に独立しており、POM 分子を囲むよう  
に位置していた。また、結晶溶媒であるアセトニトリルは 2 分子が結晶学的に独立して最  
適化された。

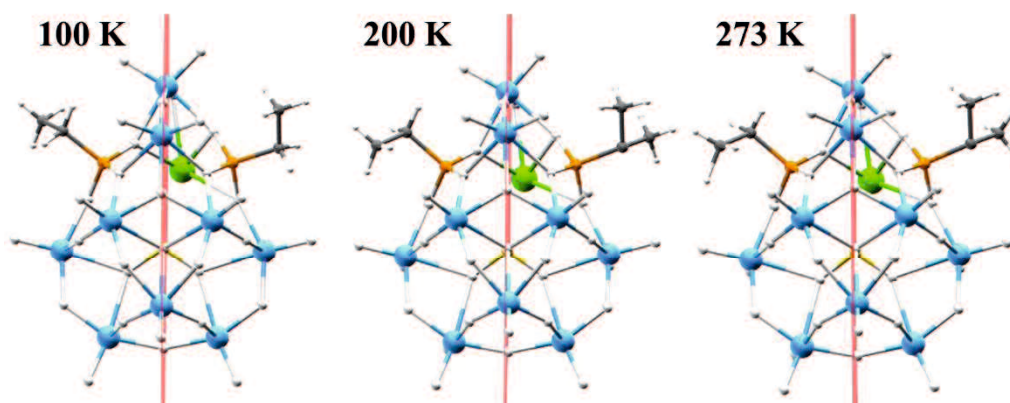


図 3-1 2 の POM 構造の温度依存性

### 3.3.2 [(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)N]<sub>5</sub>[Na(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PrPO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Mo<sup>V</sup><sub>4</sub>Mo<sup>VI</sup><sub>14</sub>O<sub>49</sub>]<sub>5</sub>·4MeCN

TBA 塩で得た **3** の単結晶を用い、200 K において X 線構造解析から構造を決定した。表 3-3 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。単斜晶系の空間群 *C2/c* により結晶化し、TBA と **3** は 5 : 1 の組成比、結晶溶媒としてアセトニトリルを含んでいた。

表 3-3 TBA<sub>5</sub>·**3**·4MeCN の結晶学データ

<b>TBA<sub>5</sub>·3·4MeCN (200 K)</b>	
<b>C.L.</b>	<b>Monoclinic</b>
<b>S. G.</b>	<b>C2/c</b>
<b>a (Å)</b>	<b>33.3945(6)</b>
<b>b (Å)</b>	<b>17.6406(3)</b>
<b>c (Å)</b>	<b>32.2240(6)</b>
<b>β (°)</b>	<b>117.798(8)</b>
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	<b>16792.4(12)</b>
<b>T (K)</b>	<b>200</b>
<b>Z</b>	<b>8</b>
<b>R<sub>1</sub></b>	<b>0.0526</b>
<b>wR<sub>2</sub></b>	<b>0.1441</b>

$$R = (\sum ||F_0| - |F_c||) / (\sum |F_0|), wR = \{(\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2) / \sum w(|F_0|^2)^2\}^{1/2}, w = 1 / \{\sigma^2(|F_0|^2) + (aP)^2 + bP\}, \text{ where } P = (|F_0|^2 + 2|F_c|^2) / 3. \text{ Wavelength Mo K}\alpha 0.7103 \text{ \AA}.$$

プロピル基を導入した **3** の Mo-O 骨格は、**1** と同様な C<sub>2</sub> 対称な Mo-O 骨格であった(図 3-2)。 2つのプロピル鎖、対カチオン TBA は 2.5 分子、結晶溶媒であるアセトニトリルは 2 分子が結晶学的に独立であった。

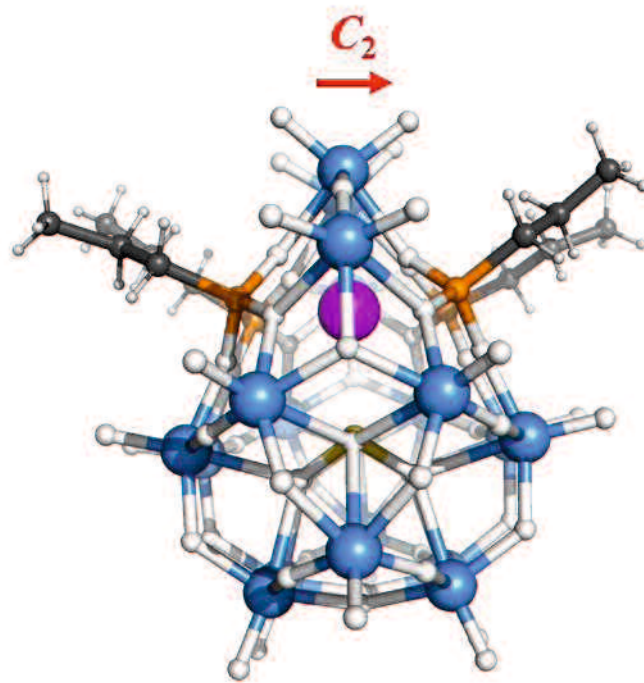


図 3-2 3 の POM 構造

### 3.3.3 [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)N]<sub>5</sub>[Na(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PrPO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Mo<sup>V</sup><sub>4</sub>Mo<sup>VI</sup><sub>14</sub>O<sub>49</sub>]<sub>2</sub>MeCN

プロピル基を導入した **3** について、対カチオンを TEA とした塩を単離し、253 K で結晶構造解析を行った。表 3-4 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。単斜晶系の空間群  $P2_1/n$  により結晶化し、TBA と **3** は 5 : 1 の組成比、結晶溶媒としてアセトニトリルを含んでいた。

表 3-4 TEA<sub>5</sub>·**3**·2MeCN の結晶学データ

<b>TEA<sub>5</sub>·<b>3</b>·2MeCN (253 K)</b>	
<b>C.L.</b>	<b>Monoclinic</b>
<b>S. G.</b>	<b><math>P2_1/n</math></b>
<b><i>a</i> (Å)</b>	<b>14.1699(4)</b>
<b><i>b</i> (Å)</b>	<b>32.0029(9)</b>
<b><i>c</i> (Å)</b>	<b>26.4810(8)</b>
<b><math>\beta</math> (°)</b>	<b>92.7720(4)</b>
<b><i>V</i> (Å<sup>3</sup>)</b>	<b>11994.5(6)</b>
<b><i>T</i> (K)</b>	<b>253</b>
<b><i>Z</i></b>	<b>4</b>
<b><i>R</i><sub>1</sub></b>	<b>0.0552</b>
<b><i>wR</i><sub>2</sub></b>	<b>0.1721</b>

$$R = (\sum ||F_o| - |F_c||) / (\sum |F_o|), wR = \{(\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2) / \sum w(|F_o|^2)^2\}^{1/2}, w = 1 / \{\sigma^2(|F_o|^2) + (aP)^2 + bP\}, \text{ where } P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2) / 3. \text{ Wavelength Mo K}\alpha 0.7103 \text{ \AA}.$$

TBA<sub>5</sub>·3·4MeCN では、C<sub>2</sub> 対称な Mo-O 骨格であったが、TEA<sub>5</sub>·3·2MeCN は、Na<sup>+</sup> の位置が異なる二種類の分子が平均化された構造であった。図 3-3(b) に Na<sup>+</sup> の位置が異なる二種類の構造を別々に示した。Na<sup>+</sup> の変位はそれぞれ 0.168 Å と 0.346 Å であり、占有率 0.45 と 0.55 で最適化できた。POM の Mo-O 骨格は Na<sup>+</sup> イオンの位置に応じて歪んだ構造であり、個々の分子は非対称性であった。対カチオンの違いによって、POM の構造が変化することが分かった。

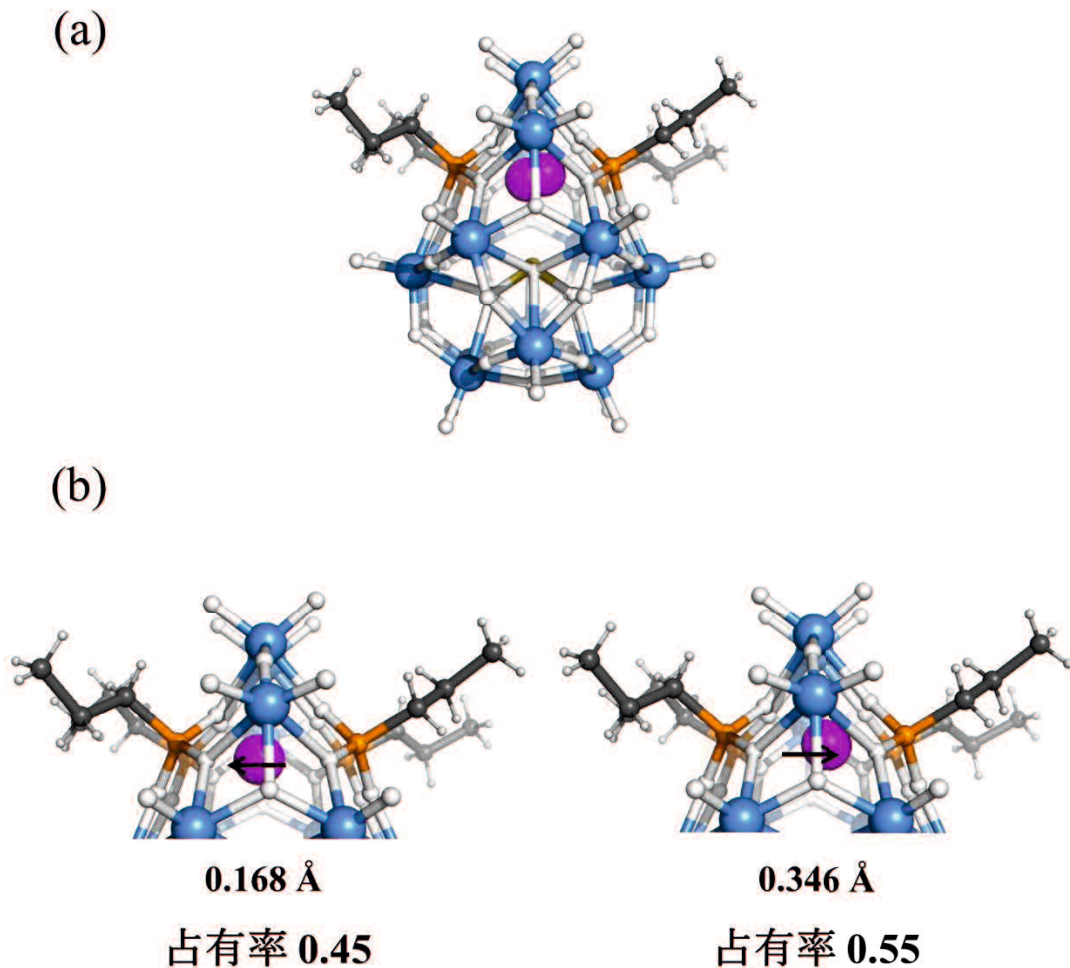


図 3-3 3 の POM 構造

3.3.4 [(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)N]<sub>5</sub>[Na(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(*t*-BuPO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Mo<sup>V</sup><sub>4</sub>Mo<sup>VI</sup><sub>14</sub>O<sub>49</sub>]<sub>4</sub>MeCN

TBA 塩で得た **4** の単結晶を用い、100 K で X 線構造解析から構造を決定した。表 3-5 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。単斜晶系の空間群 *C2/c* によ  
り結晶化し、TBA と **4** は 5 : 1 の組成比、結晶溶媒としてアセトニトリルを含んでいた。

表 3-5 TBA<sub>5</sub>·**4**·4MeCN の結晶学データ

<b>TBA<sub>5</sub>·<b>3</b>·4MeCN (200 K)</b>	
<b>C.L.</b>	<b>Monoclinic</b>
<b>S. G.</b>	<b><i>C2/c</i></b>
<b><i>a</i> (Å)</b>	<b>32.4669(1)</b>
<b><i>b</i> (Å)</b>	<b>17.567(6)</b>
<b><i>c</i> (Å)</b>	<b>32.1396(1)</b>
<b><i>β</i> (°)</b>	<b>113.183(8)</b>
<b><i>V</i> (Å<sup>3</sup>)</b>	<b>16850.52(14)</b>
<b><i>T</i> (K)</b>	<b>100</b>
<b><i>Z</i></b>	<b>8</b>
<b><i>R</i><sub>1</sub></b>	<b>0.0953</b>
<b><i>wR</i><sub>2</sub></b>	<b>0.2306</b>

$$R = (\sum ||F_0| - |F_c||) / (\sum |F_0|), wR = \{(\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2) / \sum w(|F_0|^2)^2\}^{1/2}, w = 1 / \{\sigma^2(|F_0|^2) + (aP)^2 + bP\}, \text{ where } P = (|F_0|^2 + 2|F_c|^2) / 3. \text{ Wavelength Mo K}\alpha \text{ 0.7103 \AA.}$$



*t*-ブチル基を導入した **4** は、**1, 3** (TBA<sub>5</sub>·**3**·4MeCN)と同様に C<sub>2</sub> 対称な Mo-O 骨格で、Na<sup>+</sup> 上に C<sub>2</sub> 軸を持つ構造であった。(図 3-4) TBA<sub>5</sub>·**3**·4MeCN と TBA<sub>5</sub>·**4**·4MeCN の結晶格子は類似しており、有機部位が異なる疑似的な同形結晶と見なせる。対カチオン・結晶溶媒の配向も、TBA<sub>5</sub>·**3**·4MeCN と類似していた。

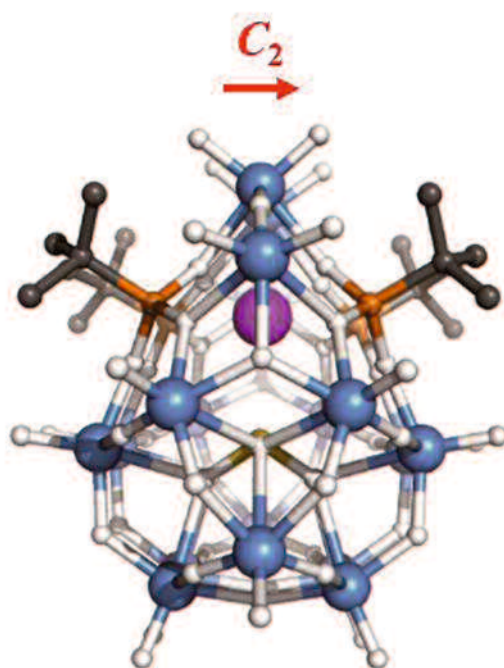


図 3-4 **4** の POM 構造

3.3.5 [(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N)]<sub>5</sub>[Na(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(*n*-BuPO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Mo<sup>V</sup><sub>4</sub>Mo<sup>VI</sup><sub>14</sub>O<sub>49</sub>]<sub>4</sub>MeCN

TBA 塩で得た **5** の単結晶を用い、100, 240 K で X 線構造解析から構造を決定した。表 3-6 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 3-6 TBA<sub>5</sub>·5·4MeCN の結晶学データ

	<b>TBA<sub>5</sub>·5·4MeCN (100 K)</b>	<b>TBA<sub>5</sub>·5·4MeCN (240 K)</b>
<b>C.L.</b>	<b>Monoclinic</b>	<b>Monoclinic</b>
<b>S. G.</b>	<b><i>C2/c</i></b>	<b><i>C2/c</i></b>
<b><i>a</i> (Å)</b>	<b>33.0273(6)</b>	<b>33.1194(6)</b>
<b><i>b</i> (Å)</b>	<b>17.6145(3)</b>	<b>17.6513(3)</b>
<b><i>c</i> (Å)</b>	<b>31.9758(6)</b>	<b>32.5929(6)</b>
<b><i>β</i> (°)</b>	<b>116.255(8)</b>	<b>114.932(8)</b>
<b><i>V</i> (Å<sup>3</sup>)</b>	<b>16683.10</b>	<b>17278.17</b>
<b><i>T</i> (K)</b>	<b>100</b>	<b>240</b>
<b><i>Z</i></b>	<b>8</b>	<b>8</b>
<b><i>R</i><sub>1</sub></b>	<b>0.0658</b>	<b>0.0485</b>
<b><i>wR</i><sub>2</sub></b>	<b>0.1787</b>	<b>0.1486</b>

$$R = (\sum ||F_0| - |F_c||) / (\sum |F_0|), wR = \{(\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2) / \sum w(|F_0|^2)^2\}^{1/2}, w = 1 / \{\sigma^2(|F_0|^2) + (aP)^2 + bP\}, \text{ where } P = (|F_0|^2 + 2|F_c|^2) / 3. \text{ Wavelength Mo K}\alpha 0.7103 \text{ \AA}.$$

*n*-ブチル基を導入した **5** の Mo-O 骨格は、これまでの結晶と異なり温度変化により対称性の異なる 2 種類の異性体間を構造変形する挙動を示した(図 3-5)。TBA<sub>5</sub>·5·4MeCN が示した特異な挙動については次の 4 章で詳細な研究を行い、結晶構造の温度依存性などから機序の理解を進めた。

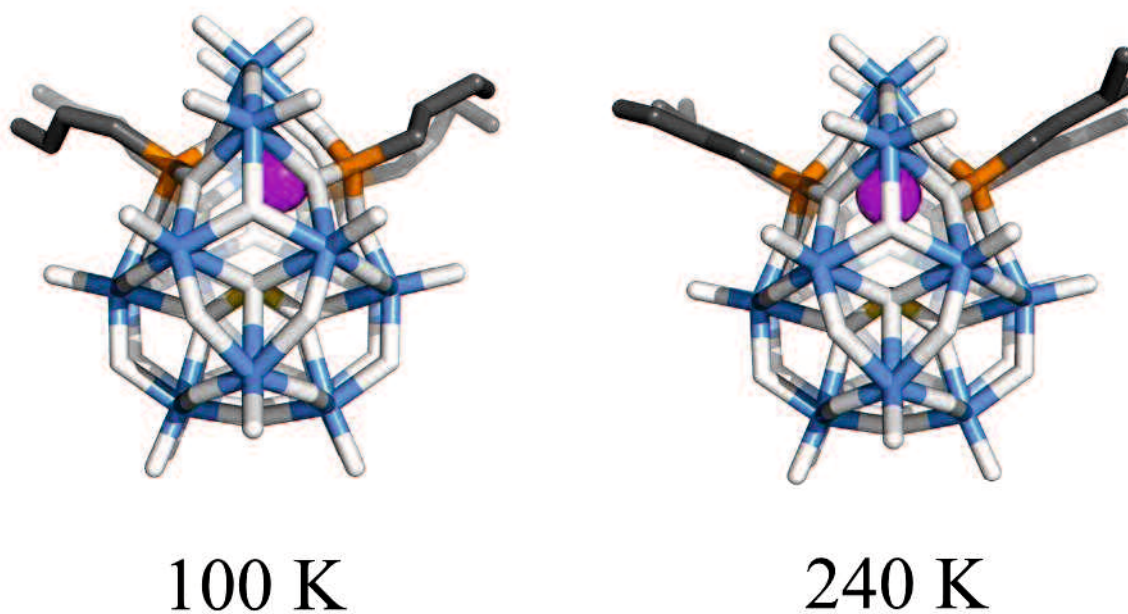


図 3-5 **5** の POM 構造

### 3.4 溶液中における POM の構造と電気化学特性

#### 3.4.1 溶液中の構造

3.3 では、得られた各バスケット型 POM について、単結晶 X 線構造解析より得られた POM 構造を議論した。有機部位や対カチオンの組み合わせにより、Mo-O 骨格の対称性に変化がし、**2** の TPA や **3** の TEA では **1** と異なる非対称な Mo-O 骨格を保持していることを明らかにした。次に、溶液中での構造を **1** の TBA 塩と **2** の TPA 塩をアセトニトリル中に溶解させ  $^{31}\text{P}$ -NMR により評価した。(図 3-6)

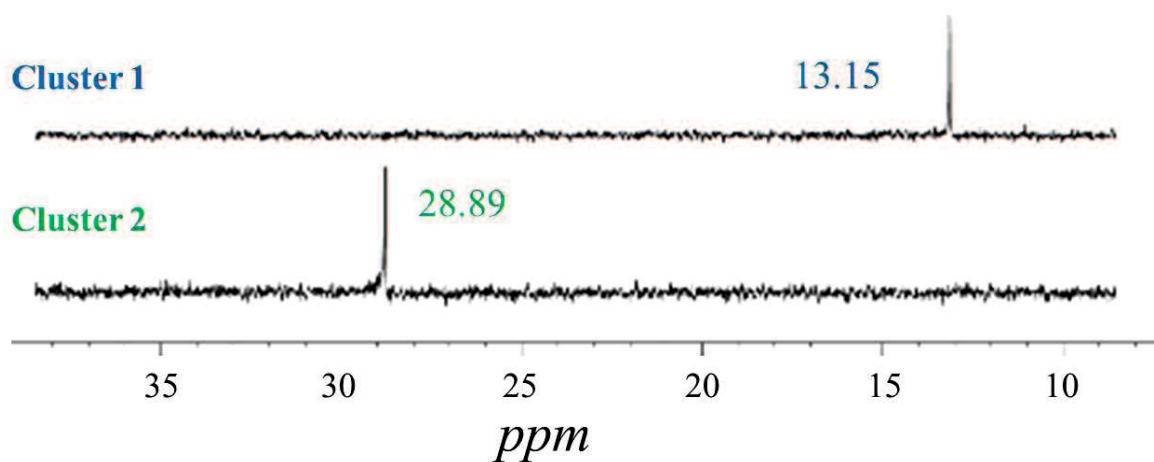


図 3-6 アセトニトリル溶液中で **1** の TBA 塩と **2** の TPA 塩の  $^{31}\text{P}$ -NMR

**2** が溶液中で、非対称な Mo-O 骨格を保持している場合、 $^{31}\text{P}$ -NMR は複数のピークを示すと予想される。図 3-6 より、両サンプルはシングルピークのみを示した。この点で、溶液中では、4 つの P 原子が等価であることが分かった。以上の結果から、結晶中で見られた Mo-O 骨格の歪みは、結晶構造に原因があると示唆された。

### 3.4.2 誘導体化が酸化還元活性に与える効果

次に、2章と同様にアセトニトリル中でサイクリックボルタンメトリーを測定した。測定は酸化方向に3サイクル行い、スキャン速度を50 mV/secとした。支持電解質として0.5 Mのテトラブチルアンモニウムの過塩素酸塩をアセトニトリルに溶解させ、作用電極・カウンター電極にPt電極を用い、参照電極としてAg/Ag<sup>+</sup>電極を用いた。図3-7には、Et基を導入した**2**とPr基を導入した**3**の測定結果をまとめた。また、比較としてPh基を導入した**1**のサイクリックボルタンメトリーを併せて示した。

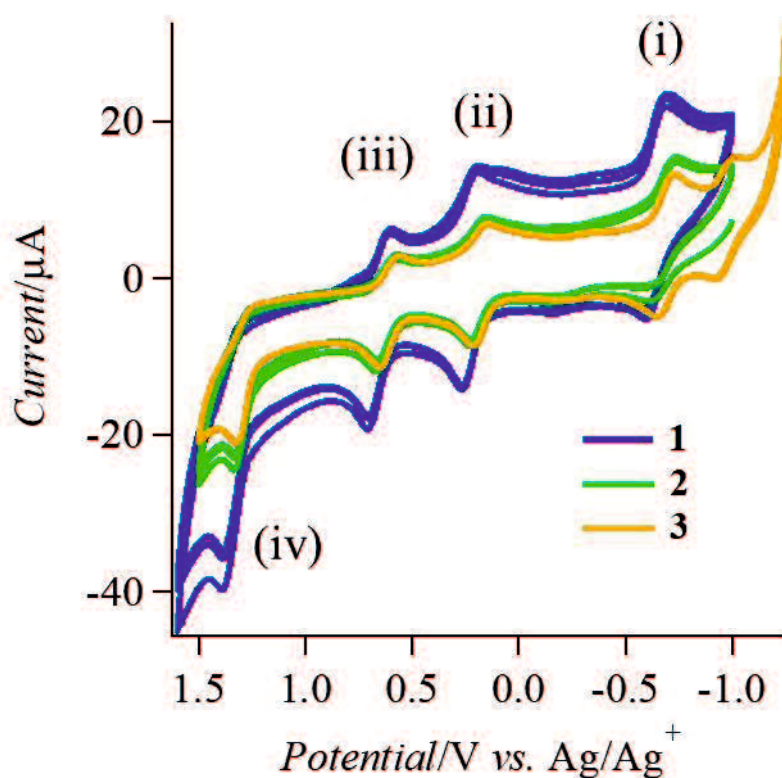
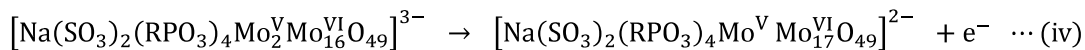
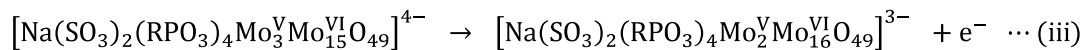
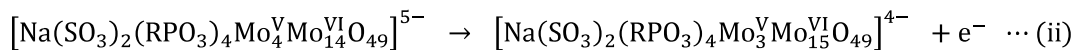
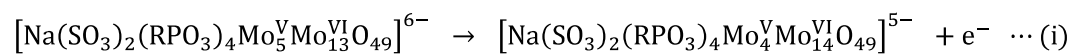


図3-7 アセトニトリル中で測定した**1-3**のサイクリックボルタンメトリー

図3-7より、**1**と同様な3段階3電子の酸化還元反応と不可逆な酸化反応を示すことが分かった。各反応過程では、以下にまとめた酸化還元反応が起きていると予想される。



有機部位の置換が POM の酸化還元活性移与える影響が小さいことが分かった。次に、参考のために、BVS 法を用いて各 POM の原子価分布を試算し、結果を以下にまとめた。

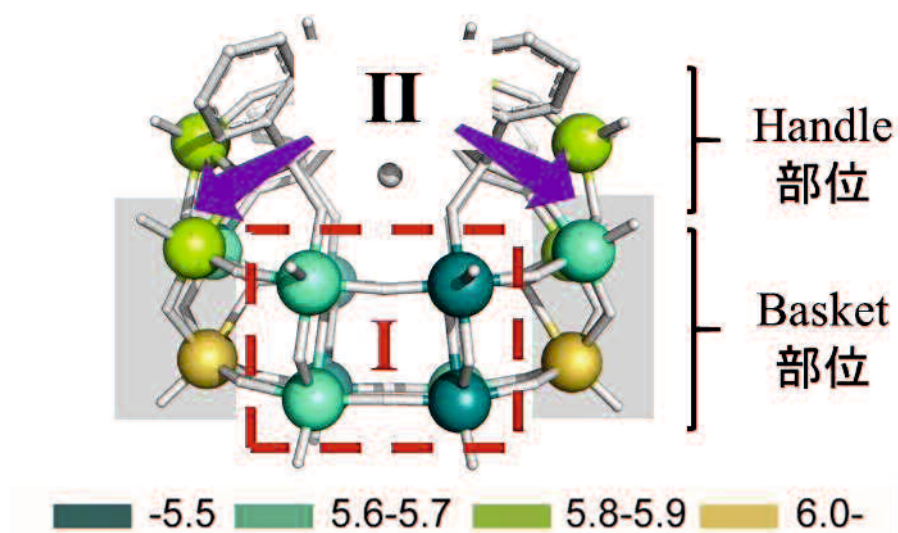


図 3-8 バスケットが POM の分子構造と分類

表 3-7 各 POM の平均原子価(Mo)

平均Mo原子価			
	Handle 部位	Basket部位	
		I	II
<b>1</b>	5.92	<b>5.60</b>	5.92
<b>2</b>	5.92	<b>5.65</b>	5.86
<b>3</b>	6.00	<b>5.61</b>	5.86
<b>4</b>	5.95	<b>5.67</b>	5.81
<b>5</b>	5.99	<b>5.61</b>	5.86

図 3-8 には、**1** について BVS 計算の結果をまとめた。2 章から、**1** は Basket 部位にある 8 つの Mo 上に電子が偏った構造を有していた。ここで、Basket 部位の 8 つの Mo サイト I とし、その両端に位置する 6 つの Mo サイトを II とした。表 3-7 に、それぞれの POM について、Handle 部位、Basket 部位(I と II)に分け、Mo の平均原子価を試算した結果を示した。表 3-7 より原子価分布は同様であり、固体中における構造からも、有機部位の置換が POM の電子分布に与える影響が小さいことが理解できる。

### 3.5 Mo-O 骨格の歪みの理解

3 章では、 $[\text{Na}(\text{SO}_3)_2(\text{RPO}_3)_4\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_{14}\text{O}_{49}]^{5-}$ の組成を持つバスケット型 POM について、有機部位の置換を行い、有機部位を Ph(1), Et (2), Pr (3), *t*-Bu (4), *n*-Bu (5)とした誘導体を得た。単結晶 X 線構造解析より、1、3、4 の TBA 塩では内包された  $\text{Na}^+$ が分子内中心軸上に位置した左右対称的な Mo-O 骨格構造であった。2 の TBA 塩、3 の TEA 塩では、Mo-O 骨格に歪みを持つ非対称構造であった。一方で、5 の TBA 塩は対称性の異なる異性体間を相転移する現象を示し、これまでの結晶と大きく異なった。いずれも、溶液中では対称な骨格であった。これらの結果より、結晶中の充填構造が POM 骨格の対称性に影響を与えていることが予想された。そこで、各単結晶について充填度を試算し、Mo-O 骨格の歪みとの相関関係の理解を進めた。

充填度は、単位格子の体積と、単位格子内にある原子の体積の総和との比から見積もった。尚、原子の体積は、ファンデルワールス半径を用いた球から見積もり、総和を構成原子の体積和とした。

$$\text{充填度}(F) = \frac{\text{構成原子の体積和}}{\text{格子の体積}} \quad \dots 1$$

例としてアセトニトリル 1 分子の場合を示した。アセトニトリルは  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$  の組成式を有している。C, H, N のファンデルワールス半径は、それぞれ 1.7、1.17、1.6 であり以下の式のように体積を求めた。<sup>[2]</sup>

$$2\text{C} = 2 \times \frac{4}{3}\pi \times 1.7^3 = 41$$

$$3\text{H} = 3 \times \frac{4}{3}\pi \times 1.17^3 = 20$$



$$N = 1 \times \frac{4}{3} \pi \times 1.6 = 17$$

以上より、アセトニトリルを構成する原子の体積の和は 78 となった。(C: 1.7, H: 1.17, N: 1.6, S: 1.8, Mo: 2.05, O: 1.55, P: 1.95, Na: 2.4)

計算した充填度( $F$ )を用いてプロットを作成した。縦軸は、POM 中心軸上からの  $\text{Na}^+$ の変位量を示しており、単位は Å である。縦軸が 0 よりも大きな値を示した場合、非対称な Mo-O 骨格へと分類される。横軸は充填度( $F$ )であり、 $F$  値が高くなるほど、充填度が高く密な充填構造を示す。

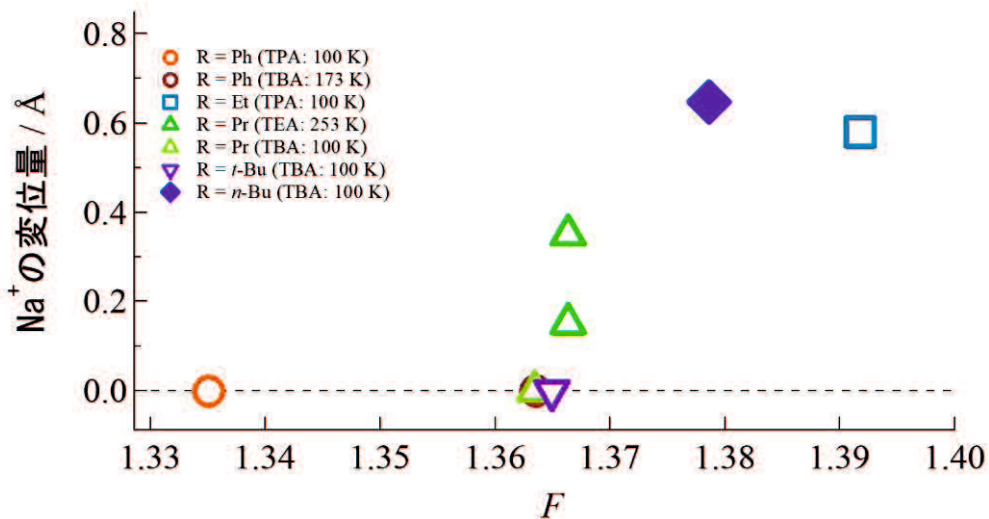


図 3-9 充填率( $F$ ) vs.  $\text{Na}^+$ の変位量プロット

図 3-9 には各単結晶について、各単結晶について最低温で測定した結果をまとめた。 $F$  値 1.36-1.37 を境に二分でき、 $F$  値が高くより密な充填構造を形成することで Mo-O 骨格が歪む傾向が明らかになった。これは、結晶内で密な充填を構築することが、分子に一種の化学圧力を生み、Mo-O 骨格へ歪みを与えるよう働くと理解できる。

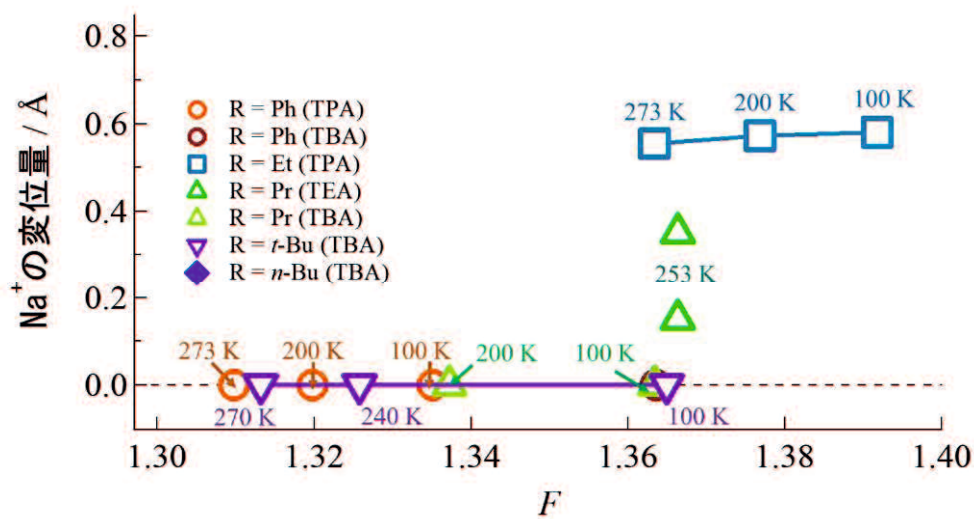


図 3-10 充填度の温度依存性

次に、図 3-10 に 5 の TBA 塩を除いた各結晶について、温度依存性を測定した結果をまとめた。一般に、結晶は温度が上昇するにつれ、格子体積が膨張するため、充填度は小さくなる。図 3-10 より、各結晶は温度上昇に伴い、充填度が減少する傾向が得られた。

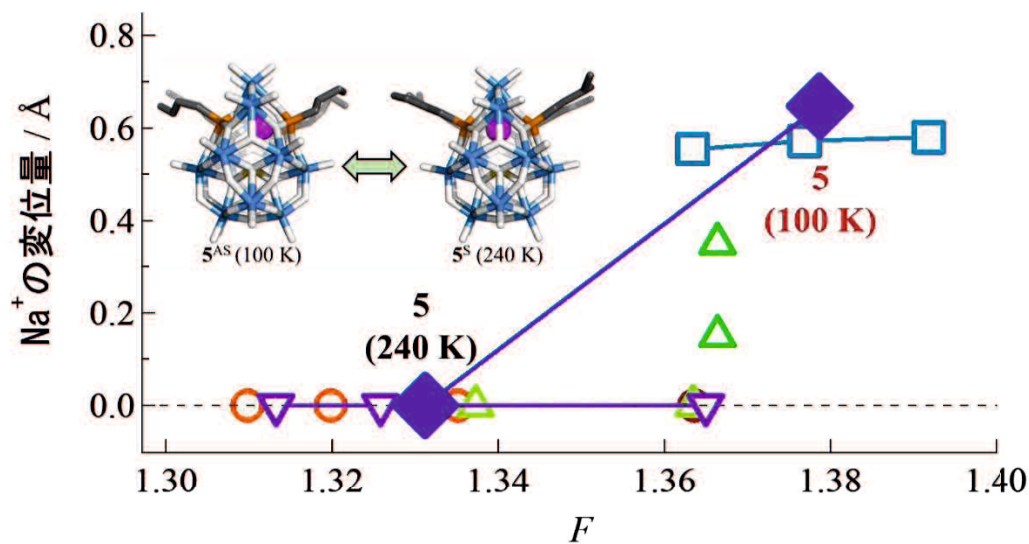


図 3-11 5 の TBA 塩が示した構造相転移と充填度の相関

最後に図 3-11 に、すべての結晶について、充填度と  $\text{Na}^+$  の変位の関係をプロットした。

5 の TBA 塩は温度変化に応じて歪み構造と対称構造の領域を行き来する挙動を示し、他の結晶とは異なっていた。この結果から、5 の TBA が示した構造相転移は充填度により理解でき、温度低下に伴う周囲の分子からの圧縮が要因である可能性が示唆された。温度に応じた POM 分子の構造変形はこれまでの POM では見られていない挙動であり、バスケット型 POM とした本化合物に特異な新たな現象といえ、その詳細は次章で述べる。

### 3.6 結論

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))を用いた反応から単結晶の単離を行った。結晶構造解析より、1のフェニル基が置換された誘導体であることを確認し、組成は TG-DTA や元素分析などから同定した。また、サイクリックボルタンメトリーから、有機部位の置換に関わらずバスケット型 POM に固有な 3 段階 3 電子の酸化還元過程を示した。以上から、有機無機複合バスケット型 POM を用いた誘導体化が可能であり、安定な酸化還元活性を示すことを見いだされた。従来の Class-II 型 POM にはない特性(①溶液中で形成が評価可能、② 1 段階の合成、③安定な酸化還元活性)を持つことを明らかにし、Class-II 型の新機軸として有機無機複合バスケット型 POM の有用性を導いた。それぞれの POM の対カチオンにはアルキルアンモニウム [(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>)<sub>4</sub>]N<sup>+</sup>を用いた。1-5 の Mo-O 骨格を比較すると、分子内部の Na<sup>+</sup>の変位に伴って Mo-O 骨格の対称性が異なる 2 つの構造異性体が明らかになった。溶液の <sup>31</sup>P-NMR を用いた評価から、固体中でのみ存在しうる異性体であり、固体中での化学圧力に由来した分子変形である可能性が見いだされた。特に 5 の TBA 塩では、2 つの異性体間を相転移し、詳細は次章で述べた。

以上より、バスケット型 POM のアルキル基を置換した一連の誘導体について、合成、溶液中における評価、電気化学特性を明らかにするとともに、バスケット型 POM でのみ見られる新たな現象として、アルキル鎖や対カチオンによっては Na<sup>+</sup>の変位を伴う分子変形を示すことを新たに見出した。

### 3.7 参考文献

1. I. Nakamura, H. N. Miras, A. Fujiwara, M. Fujibayashi, Y.-F. Song, L. Cronin, and R. Tsunashima. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 6524-6530.
2. S. S. Batsanov, *Inorg. Mater.*, **2001**, *37*, 1031-1046.

# 4 章

## *n*-Bu 体の構造相転移

## 4.1 概要

3章で、有機無機複合バスケット型 POM について、有機ホスホン酸とテンプレートである亜硫酸の酸性度が同程度の場合、有機部位を Et (2), Pr (3), *t*-Bu (4), *n*-Bu (5)へと置換した4つの誘導体が合成可能なことを明らかにした。結晶構造の評価から、分子の対称性が異なる2つの構造が存在することが分かった。格子中における充填度から2種類の異性体が分類でき、密な充填構造では、分子が圧縮されるように歪んだ構造が形成されると理解された。特に、5のTBA塩でのみ、温度変化により2つの異性体間を相転移する現象を示した。4章では5のTBA塩について、結晶構造の温度依存性や熱分析からその機序の理解を進めた。

## 4.2 合成と組成の同定

合成の詳細は5章に記述したが、塩酸酸性の水溶液にモリブデン酸ナトリウム水和物を溶解させ、*n*-ブチルホスホン酸と還元剤として亜硫酸ナトリウムを加えた後、アセトニトリルを混合した。密閉したビーカー中で3日反応させ、テトラブチルアンモニウムの塩の単結晶として単離した。収率は32% (Mo)であった。元素分析とXPS測定、熱重量測定から組成比・酸化数・結晶溶媒の数を決定し、化合物の組成を以下のように決定した。



### 4.3 中低温域における構造変化

#### 4.3.1 単結晶 X 線構造解析

TBA 塩で得た 5 の単結晶を用い、100 K と 240 K において X 線構造解析から構造を決定した。表 4-1 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。いずれの温度においても単斜晶系の空間群  $C2/c$  で、テトラブチルアンモニウムと 5 は 5 : 1 の組成比、結晶溶媒にアセトニトリルを含んでいた。両温度で格子長を比較すると  $c$  軸長の変化量が 0.6 Å 程変と他に比べて大きく、この詳細については後述する。

表 4-1 TBA<sub>5</sub>·5·4MeCN の結晶学データ

	TBA <sub>5</sub> ·5·4MeCN (100 K)	TBA <sub>5</sub> ·5·4MeCN (240 K)
<b>C.L.</b>	<b>Monoclinic</b>	<b>Monoclinic</b>
<b>S. G.</b>	<b><math>C2/c</math></b>	<b><math>C2/c</math></b>
<b><math>a</math> (Å)</b>	<b>33.0273(6)</b>	<b>33.1194(6)</b>
<b><math>b</math> (Å)</b>	<b>17.6145(3)</b>	<b>17.6513(3)</b>
<b><math>c</math> (Å)</b>	<b>31.9758(6)</b>	<b>32.5929(6)</b>
<b><math>\beta</math> (°)</b>	<b>116.255(8)</b>	<b>114.932(8)</b>
<b><math>V</math> (Å<sup>3</sup>)</b>	<b>16683.10</b>	<b>17278.17</b>
<b><math>T</math> (K)</b>	<b>100</b>	<b>240</b>
<b><math>Z</math></b>	<b>8</b>	<b>8</b>
<b><math>R_1</math></b>	<b>0.0658</b>	<b>0.0485</b>
<b><math>wR_2</math></b>	<b>0.1787</b>	<b>0.1486</b>

$$R = (\sum ||F_0| - |F_c||) / (\sum |F_0|), wR = \{(\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2) / \sum w(|F_0|^2)^2\}^{1/2}, w = 1 / \{\sigma^2(|F_0|^2) + (aP)^2 + bP\}, \text{ where } P = (|F_0|^2 + 2|F_c|^2) / 3. \text{ Wavelength Mo K}\alpha \text{ } 0.7103 \text{ \AA}.$$



240 K で測定した 5 は、1 と同様に  $C_2$  対称な Mo-O 骨格を持ち  $Na^+$  が  $C_2$  軸上に位置していた(以降  $5^S$  と表記)。内包された  $Na^+$  の温度因子は、周囲の Mo や O 原子に比べて大きく、Mo-O 骨格の内部で熱的に無秩序化した構造であった。(図 4-1a) 100 K の構造解析より、 $Na^+$  が見かけ上の対称軸から 0.647 Å だけシフトした非対称な構造へと変形し(以降  $5^{AS}$  と表記)、240 K からの冷却過程で  $Na^+$  の秩序—無秩序転移が示唆された。一方で、歪みの方向が異なる二種類の構造が占有率 0.5 で重なった構造であり、変位方向がランダムで平均化された構造であった。このため、見かけ上の空間群は  $C2/c$  と変化がないものの、分子の本質的な対称性は非対称な  $C_1$  であった。(図 4-2)。

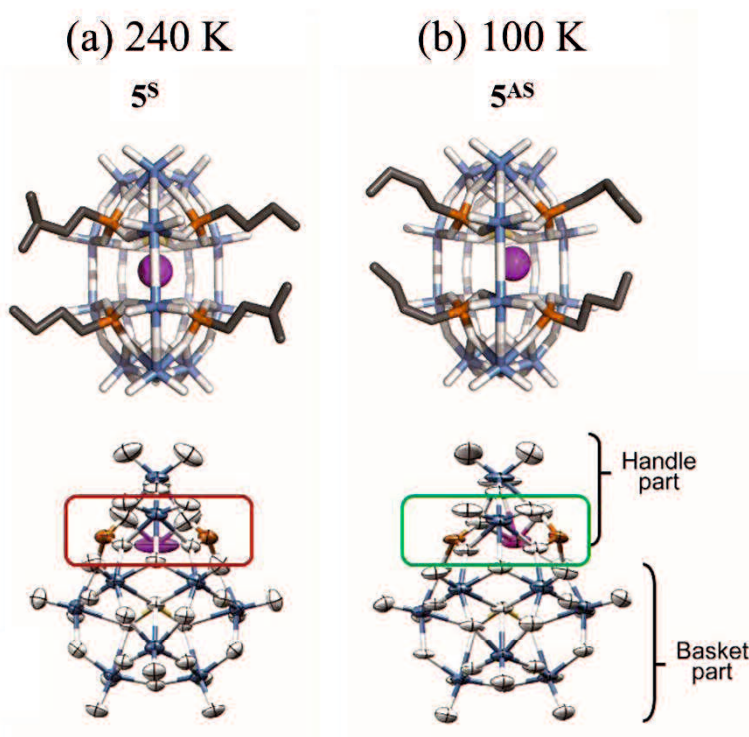


図 4-1 5 の分子構造、(a) 240 K、(b) 100 K

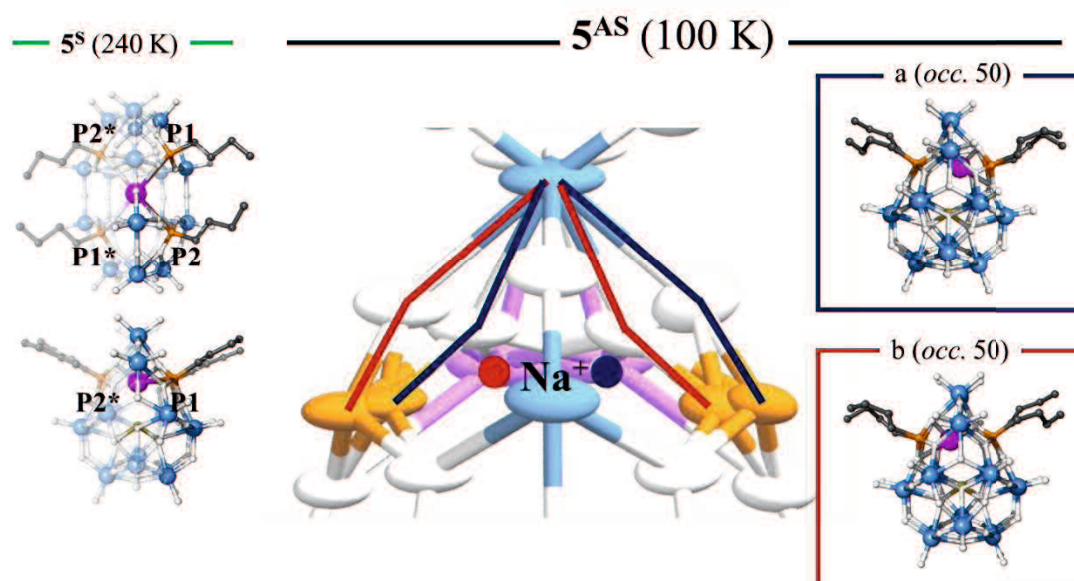
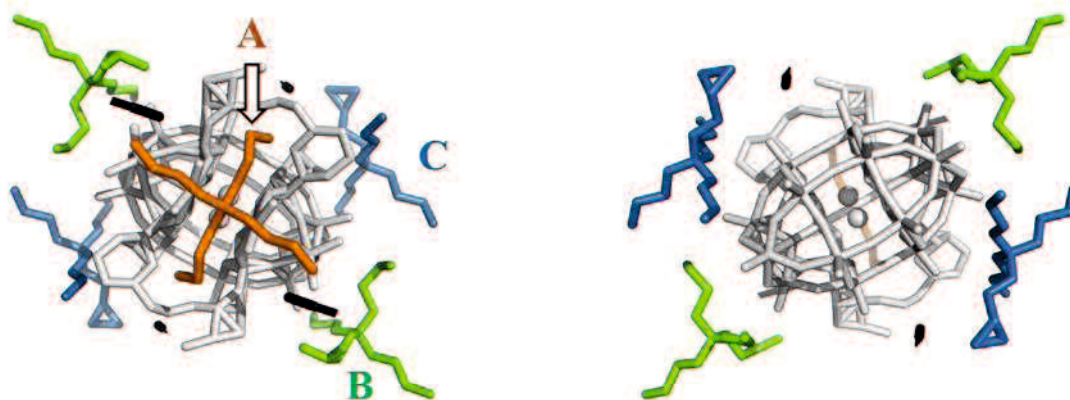


図 4-2 結晶内で **5** が示す対称性

Mo-O 骨格表面には Mo-O-P 結合を介して 4 つの *n*-ブチルホスホン酸イオンが修飾され、**1-4** と同様であった。240 K では、POM 骨格が  $C_2$  対称性を有していたため、結晶学的に 2 種類の *n*-Bu が独立である。加えて、*n*-Bu 基の末端メチル部位の位置は無秩序化していた。100 K では、POM 骨格が  $C_1$  対称なため、4 つの *n*-Bu 基はすべて結晶学的に独立であり、C-C 結合長や角度がわずかに異なっていた。240 K では熱振動の増加に伴い、 $Na^+$  の秩序—無秩序化転移に伴う構造変化であった。

(a)  $\text{TBA}_5 \cdot 5^{\text{AS}} \cdot 4\text{MeCN}$  (100 K)



(b)  $\text{TBA}_5 \cdot 5^{\text{S}} \cdot 4\text{MeCN}$  (240 K)

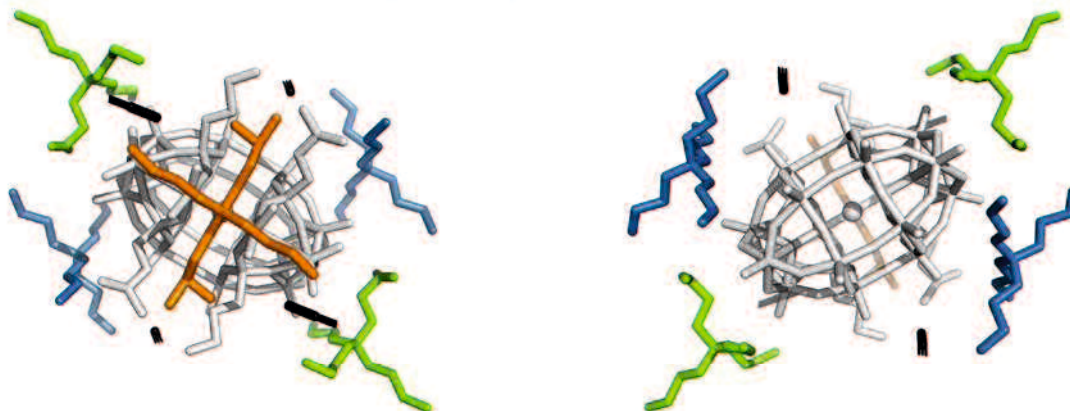


図 4-3 対カチオン TBA の結晶内での配向

100-240 K の温度域で、対カチオンである TBA は、2.5 分子が結晶学的に独立していた。POM1 つに対して 5 つの TBA が POM 分子を取り囲むように分布していた。(図 4-3)。また溶媒分子であるアセトニトリルと POM、対カチオン間には水素結合や配位結合などは確認されず、分子間にはファンデルワールス力と静電力のみが働いていた。図 4-4 に、 $ac$  面の結晶充填構造を示した。図の明瞭さのため、5 の表面に結合している  $n\text{-Bu}$  基は省略し、結晶内で図中の矢印方向に配向していた。POM 骨格の変形に伴い、両者の分子配列や配向に大きな変化はない。また、POM 内部の Na イオンの変位方向は  $a+c$  軸に相当し、相転移過程で  $c$  軸が伸長したことは、POM 骨格の変形を反映していると考えられる。

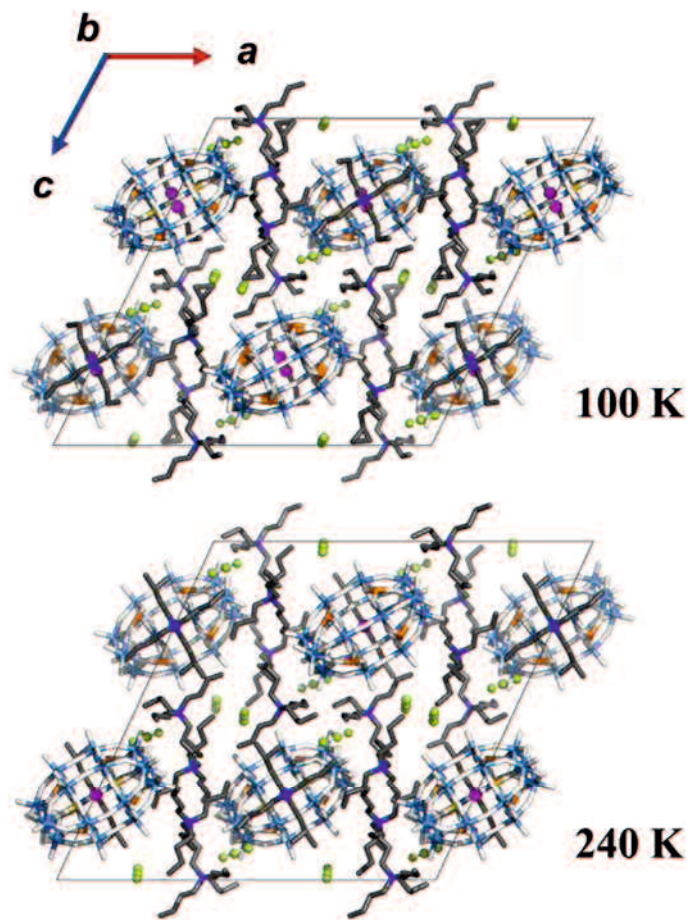


図 4-4 TBA<sub>5</sub>·5·4MeCN の *ac* 面における充填構造

#### 4.3.2 DSC 測定

TBA<sub>5</sub>·5·4MeCN の単結晶を用いて DSC を測定した (図 4-5)。降温過程で、203、179、171 K に、昇温過程で 190、205、215 K に大きな温度履歴を持つ三段階の相転移過程が観測された。またサイクル測定より、可逆性を確認した。この点で、TBA<sub>5</sub>·5·4MeCN が示した構造相転移は一次構造相転移であるとともに、3 段階の逐次過程であることが明らかになった。

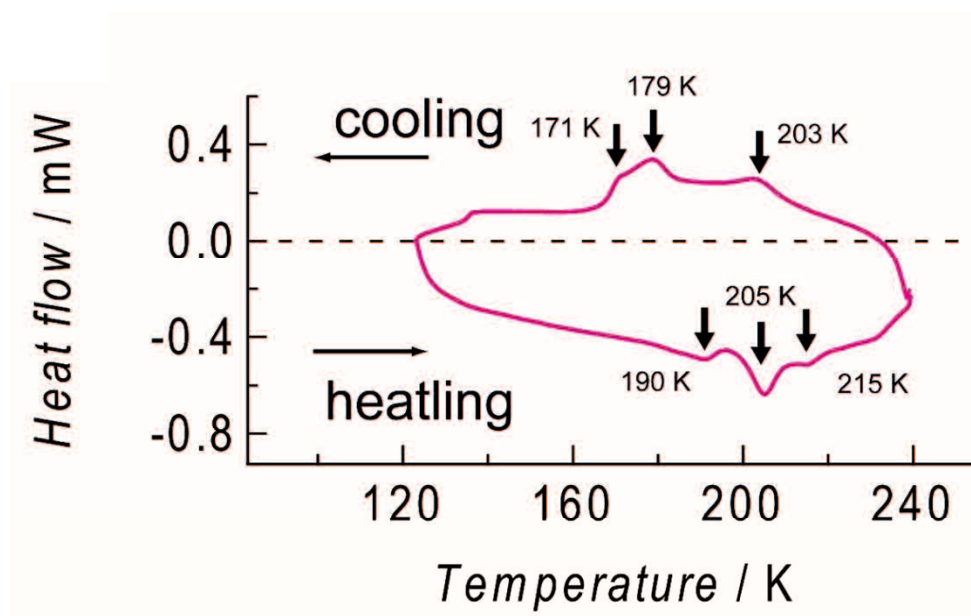


図 4-5 TBA<sub>5</sub>·5·4MeCN の DSC

#### 4.3.3 X 線構造解析の温度依存性評価

(格子定数の温度変化)

DSC 測定より、TBA<sub>5</sub>·5·4MeCN が 3 段階の一次構造相転移を示すことを明らかにした。図 4-6 には、100-240 K の昇温過程で 5 K ごとに格子定数の温度依存性を示した。測定は、TBA<sub>5</sub>·5·4MeCN の単結晶を用い、X 線回折装置より 3 枚の回折写真から格子定数を決定し

た。190-215 K の温度域で  $a, b$  軸に比べ  $c$  軸の不連続な変化が確認され、この温度域では格子定数を決定することができなかった。格子体積が不連続に変化した温度域は DSC の昇温過程で見られた、1 段階目と 3 段階目のピーク温度 190 K と 215 K と良い一致を示した。

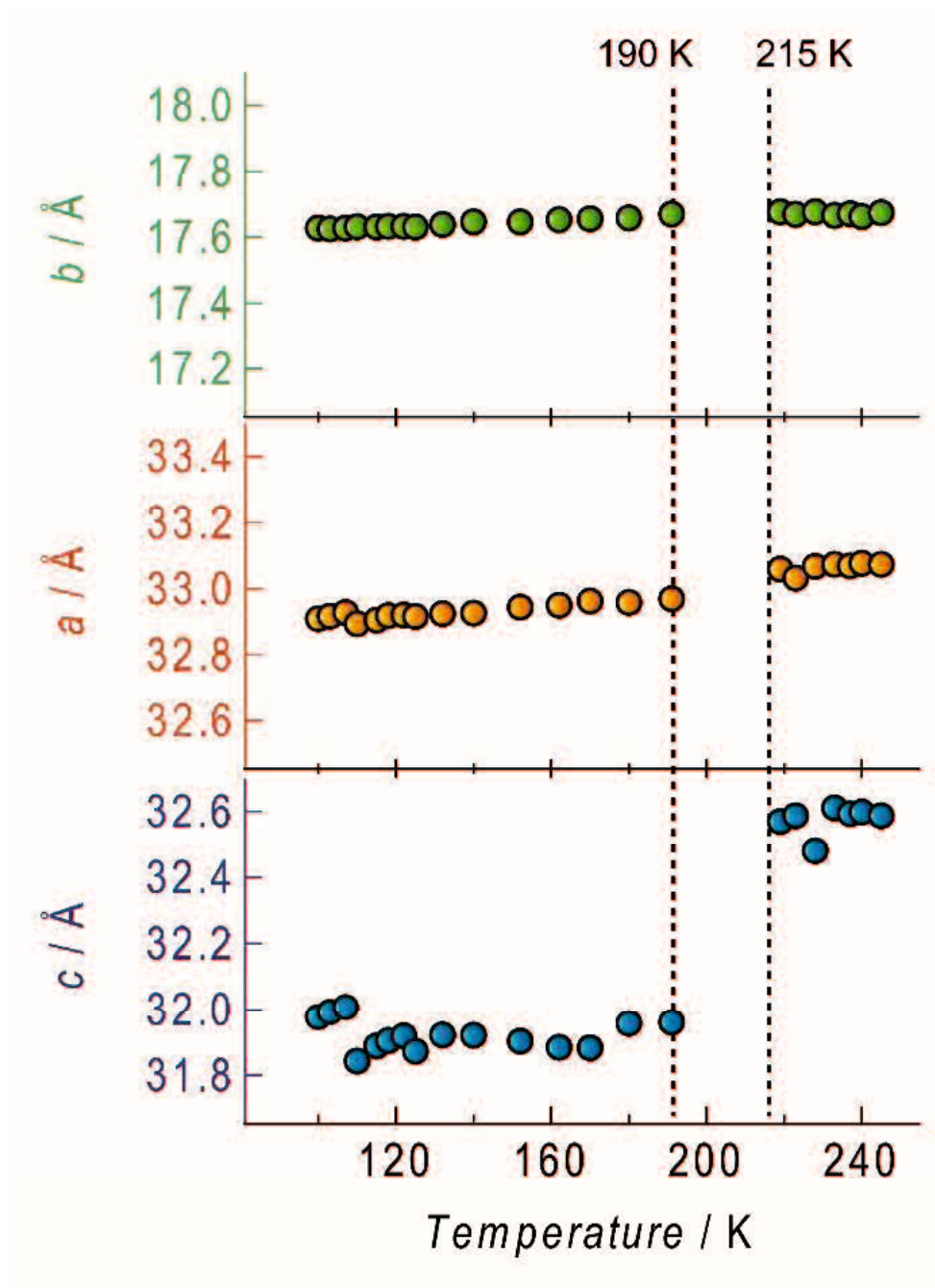


図 4-6 格子定数の温度依存性

図 4-7 には、100, 150, 170, 201, 204, 220, 240 K での回折写真を示した。100 K での回折斑点は温度上昇に伴い、150 K 付近から散漫散乱や衛星反射が出現しはじめ、構造相転移への揺らぎと考えられる。<sup>[2]</sup> 同温度域では、これらの無秩序化のために構造を高い精度で決定することができなかった。201 K と 204 K の間では、回折斑点の位置が不連続に変化し DSC で見られた最も大きなピーク温度と一致する。さらなる温度上昇により、220 K 付近から回折斑点は均一な反射へと戻る傾向が見られた。以上から、一次構造相転移における転移温度は 204 K とした。

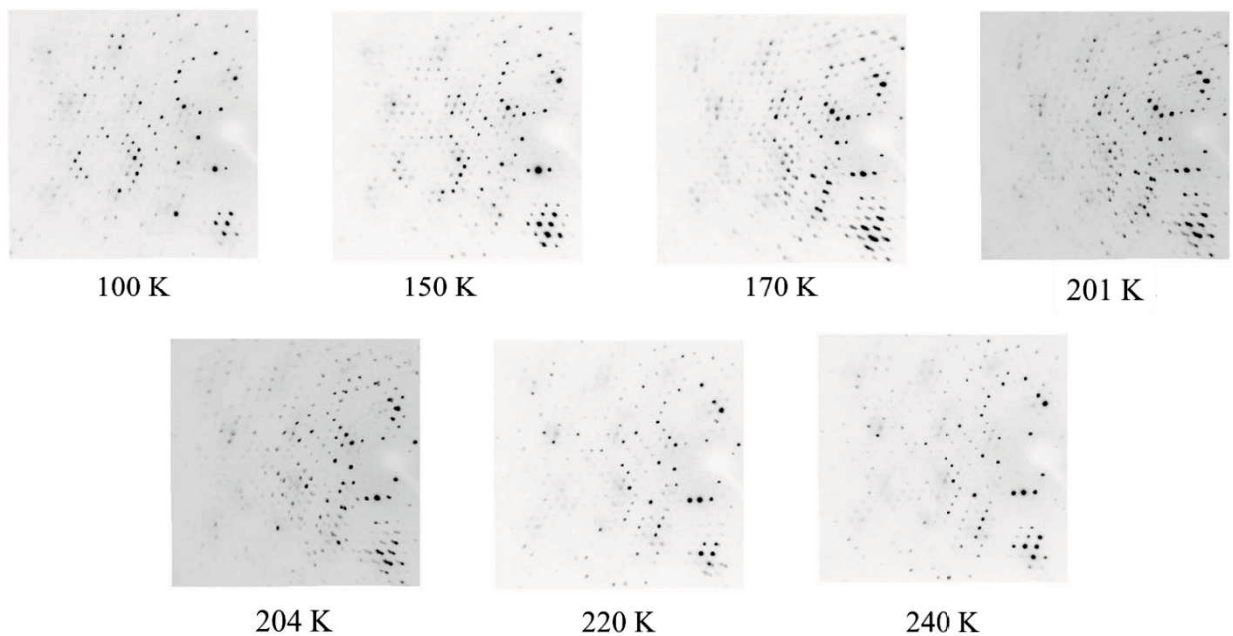
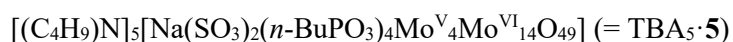


図 4-7 回折斑点の温度依存性

#### 4.4 室温付近における結晶溶媒の吸脱着過程

TBA<sub>5</sub>·5·4MeCN の単結晶を加熱もしくは長時間室温で放置したところ、結晶溶媒の脱離を確認した。結晶溶媒が脱離した後も晶癖に変化はなく、単結晶 X 線構造回折による評価が可能であった。一般に、結晶溶媒の脱離に伴い長距離秩序が失われるため、多結晶化する。単結晶相間で溶媒の脱離が可能であり、このような現象は単結晶-単結晶構造変形と呼ばれている。TG と元素分析、IR 測定から単結晶中に溶媒を含まないことを確認し、結晶溶媒が脱離後の組成を以下の様に決定した。



##### 4.4.1 単結晶 X 線構造解析

TBA<sub>5</sub>·5 に対して 100K と 240K で単結晶 X 線構造解析を行った。表 4-2 に 100 K と 240 K で測定した X 線構造解析より得られた結晶学データをまとめた。TBA<sub>5</sub>·5·4MeCN と同様に、いずれの温度においても単斜晶系の空間群 *C2/c* で結晶化し、テトラブチルアンモニウムと 5 は 5 : 1 の組成比であった。TBA<sub>5</sub>·5·4MeCN の格子長と比較すると、結晶溶媒の脱離により、*c* 軸のみが特異的に収縮されていた。



表 4-2 TBA<sub>5</sub>·5 の結晶学データ

	<b>TBA<sub>5</sub>·5 (100 K)</b>	<b>TBA<sub>5</sub>·5 (240 K)</b>
<b>C.L.</b>	Monoclinic	Monoclinic
<b>S. G.</b>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>
<b><i>a</i> (Å)</b>	33.4645(6)	33.4262(6)
<b><i>b</i> (Å)</b>	17.5999(3)	17.7858(3)
<b><i>c</i> (Å)</b>	30.0245(5)	30.158(6)
<b><i>β</i> (°)</b>	117.578(8)	117.476(8)
<b><i>V</i> (Å<sup>3</sup>)</b>	15674.40	15906.93
<b><i>T</i> (K)</b>	100	240
<b><i>Z</i></b>	8	8
<b><i>R</i><sub>1</sub></b>	0.0679	0.0670
<b><i>wR</i><sub>2</sub></b>	0.1977	0.1892

$$R = (\sum ||F_0| - |F_c||) / (\sum |F_0|), wR = \{(\sum w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2) / \sum w(|F_0|^2)^2\}^{1/2},$$

$$w = 1 / \{\sigma^2(|F_0|^2) + (aP)^2 + bP\}, \text{ where } P = (|F_0|^2 + 2|F_c|^2) / 3. \text{ Wavelength}$$

Mo K $\alpha$  0.7103 Å.

240、100 K で測定した 5 は、*C*<sub>2</sub> 対称な 5<sup>S</sup> 骨格を有していた。結晶溶媒を含む TBA<sub>5</sub>·5·4MeCN と異なり構造相転移を示さなかった。内包された Na<sup>+</sup> は、Mo-O 骨格の内部でオーダーした構造であった(図 4-8)。

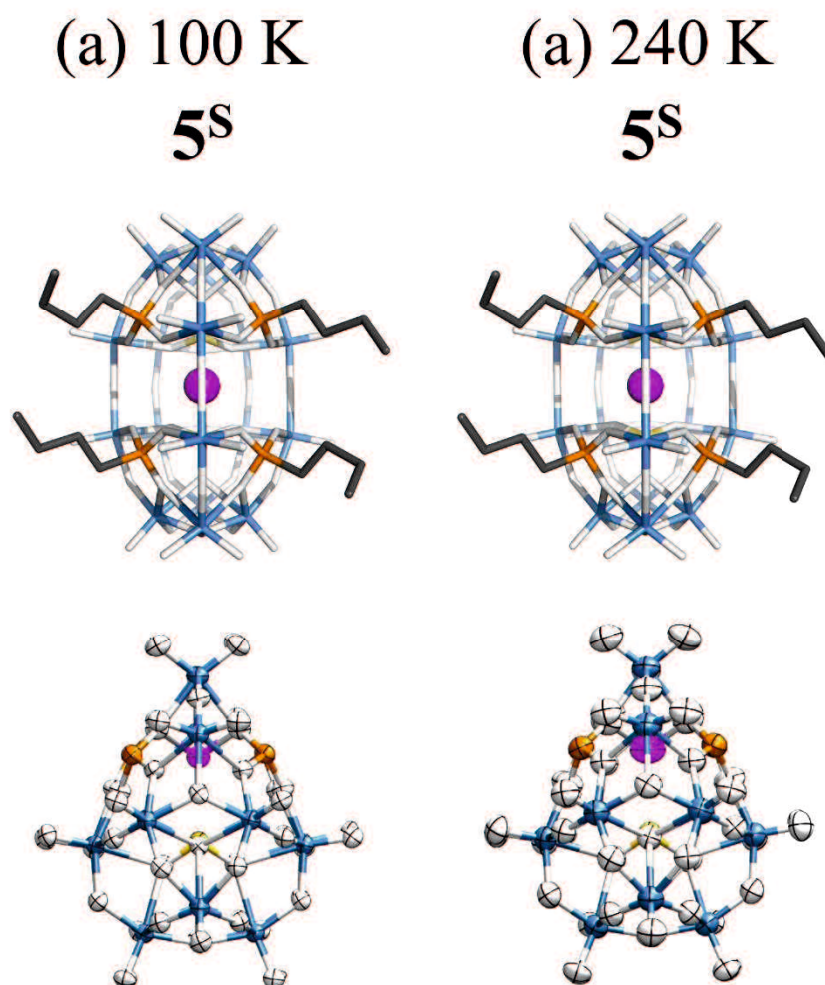


図 4-8 5 の分子構造、(a) 240 K、(b) 100 K

240、100 K では、POM 骨格が  $C_2$  対称性を有し、2 つの *n*-Bu が結晶学的に独立であった。さらに両温度でアルキル鎖の配向も変化がなかった。TBA<sub>5</sub>·5·4MeCN と同様に、対カチオンである TBA は、2.5 分子が結晶学的に独立して最適化された。分子配列、結晶学データからは、熱膨張による寄与のみが確認され、TBA<sub>5</sub>·5 は構造相転移を示さなかった。

表 4-3 と図 4-9 には、 $\text{TBA}_5 \cdot 5$  と  $\text{TBA}_5 \cdot 5 \cdot 4\text{MeCN}$  について 240 K の単結晶 X 線構造解析より得られた格子長と格子体積、充填構造をまとめた。充填構造は  $ac$  面について示しており、図の明瞭さのため、対カチオンである TBA は省略した。また、溶媒分子であるアセトニトリルはオレンジ色で示した。 $\text{TBA}_5 \cdot 5 \cdot 4\text{MeCN}$  の充填構造より、アセトニトリルが(002)面上にのみ位置しており、POM と対カチオンが形成する層間に包接された構造と描写できる。 $c$  軸方向における POM 間の距離を計算したところ、 $\text{TBA}_5 \cdot 5 \cdot 4\text{MeCN}$  では 7.65 Å、 $\text{TBA}_5 \cdot 5$  では 6.31 Å であり、アセトニトリル層は  $c$  軸方向に収縮していた。層状化合物における物質の吸脱着過程でよくみられる変化と類似している。<sup>[3]</sup>  $\text{TBA}_5 \cdot 5$  は溶媒脱離後により結晶内の空隙が増加した。そのため、格子内の化学圧力が低下したために疎な構造に留まり構造変形を示さなかったと考えられる。

表 4-3 結晶溶媒の脱離過程における格子長と格子体積の変化

	$\text{TBA}_5 \cdot 5 \cdot 4\text{MeCN}$		$\text{TBA}_5 \cdot 5$
	100 K	240 K	240 K
$c$ (Å)	31.9758(6)	32.5929(6)	30.158(6)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	16683.10	17278.17	15906.93
Void in unit cell (Å <sup>3</sup> )	152	220	536

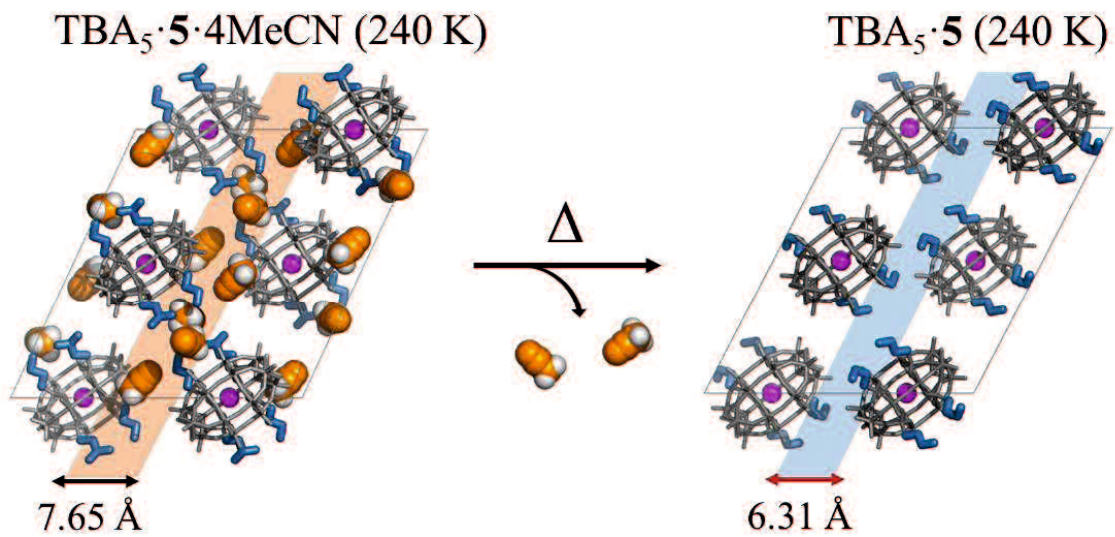


図 4-9  $\text{TBA}_5 \cdot 5$  と  $\text{TBA}_5 \cdot 5 \cdot 4\text{MeCN}$  の  $ac$  面充填構造

Mo-O 骨格：白、 $\text{Na}^+$ ：紫、 $n\text{-Bu}$  基：黄、アセトニトリル：オレンジ

前述した構造相転移の過程でも、 $c$  軸長が特異的に変化していた。両者は一見、独立した現象に思えたが、その機序は分子配列が二次元的であることに一因があるものと理解できる。単結晶相において、構造変形や物質の出入りを可能にするためには、構造が適度に柔軟であることが必要であり、層間の間隙が分子自由度の高いアルキル鎖からなるためと推測できる。

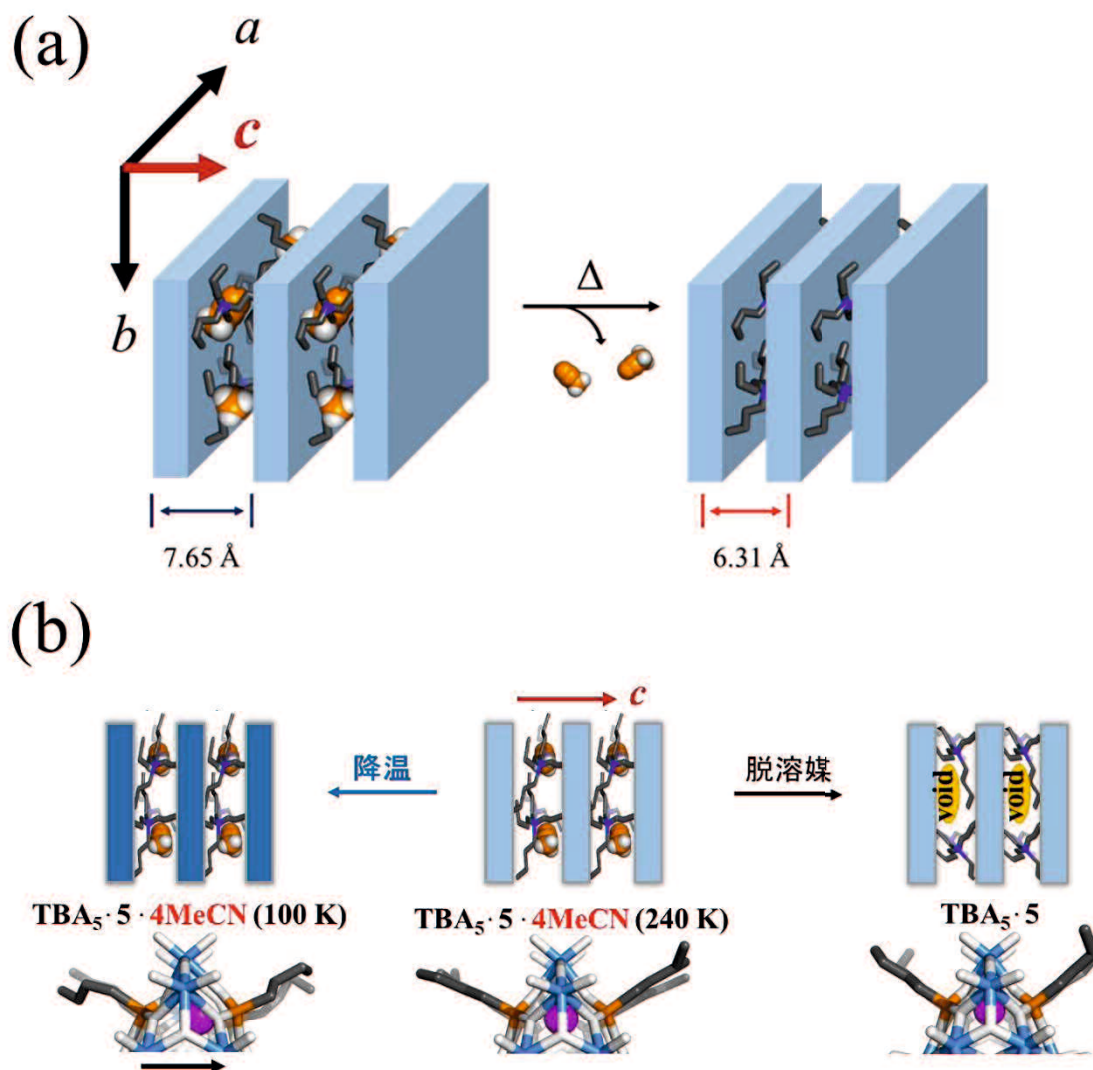


図 4-10 (a) 溶媒脱離過程による充填構造のモデル図、  
 (b) 5 の TBA 塩が示した単結晶変形のモデル図

#### 4.4.2 アセトニトリルの吸着等温線の測定

TBA<sub>5</sub>・5 と TBA<sub>5</sub>・5・4MeCN 間で起きた単結晶転移について可逆性を調査するため、アセトニトリルの蒸気吸着測定をおこなった。測定は、室温(298 K)で TBA<sub>5</sub>・5 の単結晶を用いた(図 4-11)。アセトニトリル吸着等温線より、4 分子のアセトニトリルが可逆的に吸着されることが明らかとなった。また、単結晶 X 線構造解析より、元の格子へと戻る変化を確認し、単結晶状態でアセトニトリルが可逆に吸脱着することが明らかになった (表 4-4)。

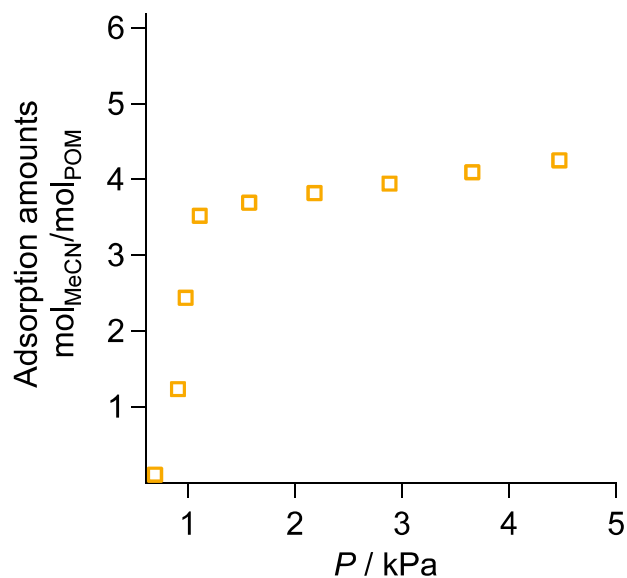


図 4-11 室温(298 K)で測定した TBA<sub>5</sub>・5 のアセトニトリル吸着等温線

表 4-4 アセトニトリル吸着前後の結晶学データの変化

	<b>TBA<sub>5</sub>·5·4MeCN (240 K)</b>	<b>TBA<sub>5</sub>·5 (240 K)</b>	<b>TBA<sub>5</sub>·5 +CH<sub>3</sub>CN (200 K)</b>
<b>C.L.</b>		<b>Monoclinic</b>	
<b>S. G.</b>		<b>C2/c</b>	
<i>a</i> (Å)	<b>33.1194(6)</b>	<b>33.4447(14)</b>	<b>32.8335(14)</b>
<i>b</i> (Å)	<b>17.6513(3)</b>	<b>17.6187(6)</b>	<b>17.6559(7)</b>
<i>c</i> (Å)	<b>32.5929(6)</b>	<b>30.0198(13)</b>	<b>31.5019(15)</b>
$\beta$ (°)	<b>114.932(8)</b>	<b>117.4754(83)</b>	<b>115.561(83)</b>
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	<b>17278.17</b>	<b>15694.04</b>	<b>16474.46</b>
<i>T</i> (K)	<b>240</b>	<b>240</b>	<b>200</b>
<i>Z</i>	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>8</b>

## 4.5 ガス吸着実験

TBA<sub>5</sub>・5 と TBA<sub>5</sub>・5・4MeCN 間で起きた単結晶転移は充填構造の二次元性に由来していると考えられた。粘土シートや金属有機構造体 (MOF) など二次元層状構造を持つ化合物は、この二次元層を変形させることに起因した吸着能を示す。そこで 4.4 節では、溶媒脱離後の TBA<sub>5</sub>・5 を用いて、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> ガスに対する吸着特性を調査した。

### 4.5.1 吸着等温線の測定

N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> の 3 つのガス分子についてガス吸着測定を行った結果について図 4-12 にまとめた。測定は、吸着・脱着過程を連続で行い、CO<sub>2</sub> の測定は 195 K、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> の測定は 77 K で行った。横軸には相対圧を、縦軸には吸着量をそれぞれプロットした。

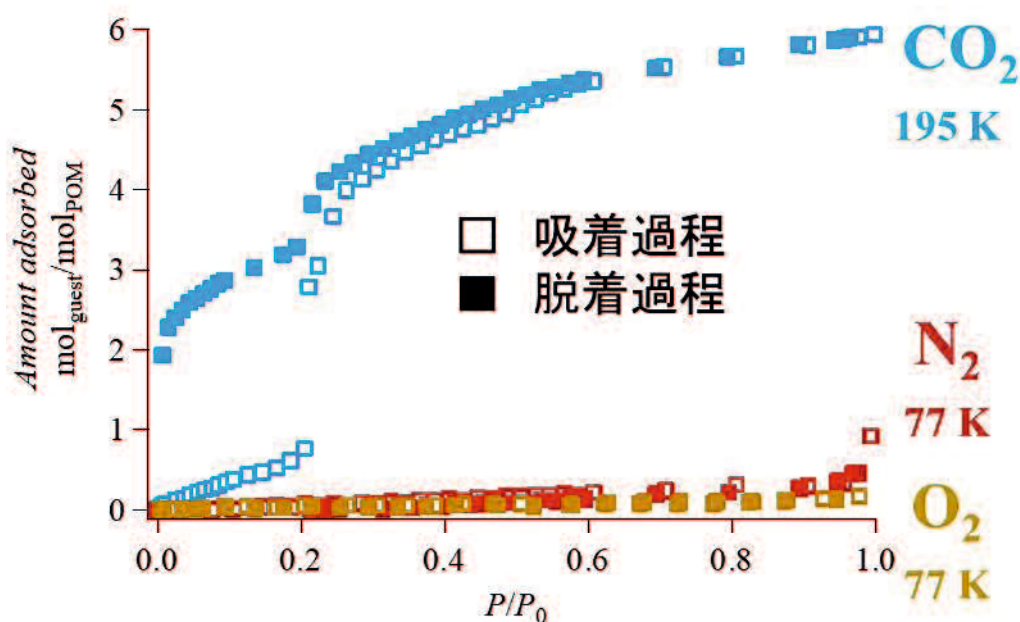


図 4-12 TBA<sub>5</sub>・5 のガス吸着等温線



次に CO<sub>2</sub> の吸着特性について温度依存性を測定した(図 4-13)。ヒステリシスを持つ 2 段階の吸着曲線が観察された。温度昇温に伴い、吸着開始圧力が増加していた。これらの吸着特性はゲートオープン型の吸着に特有の挙動である。<sup>[3]</sup> ゲートオープン型の吸着とは、ガス圧の増加に伴い吸着材料が構造変形し、吸着される現象のことであり、ガス分子により“扉を開く”ように吸着が行われるため、このように呼ばれる。特徴として、①吸着温度と吸着圧力が正の相関を持つ、②吸着圧と脱着圧の間で扉の開閉に伴うエネルギー差に応じたヒステリシスを持つ。今回、二次元層間には配向の自由度が高いアルキル差がゲートの役割を担っているモデルが考えられる。

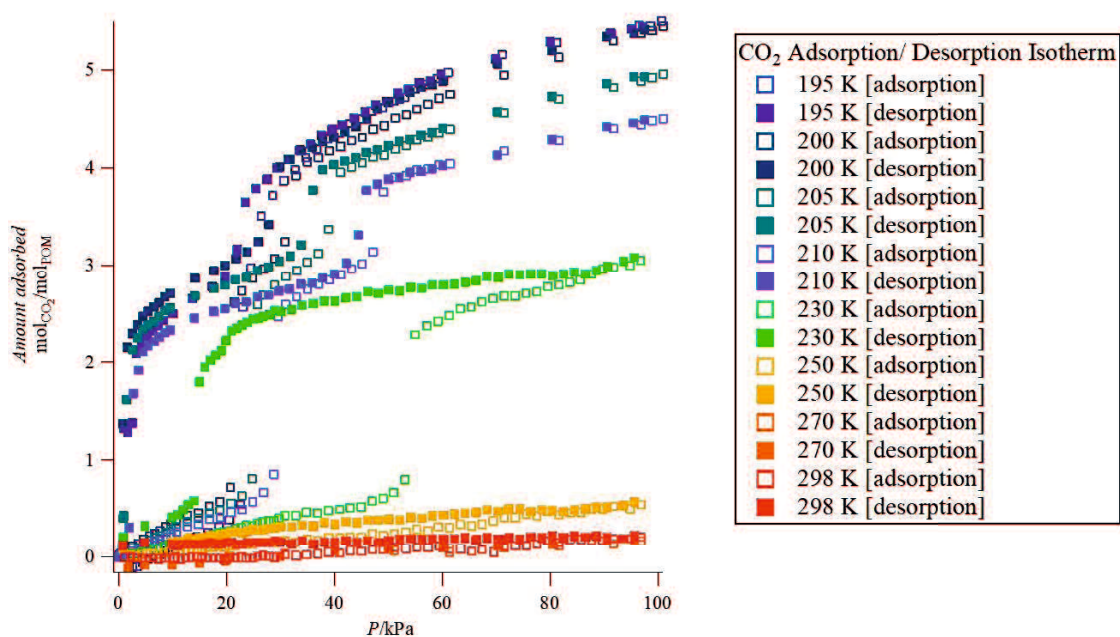


図 4-13 TBA<sub>5</sub>-5 の CO<sub>2</sub> 吸着等温線の温度依存性

原子や分子を表面に吸着する場合、吸着質(吸着される化学種)と吸着表面の間に働く相互作用の強さで物理吸着と化学吸着に分類される。相互作用が比較的弱く( $\Delta H = -20 \text{ kJ mol}^{-1}$ 程度)、ファンデルワールス相互作用による吸着の場合、物理吸着に分類される。一方で、共有結合による強い相互作用( $\Delta H = -200 \text{ kJ mol}^{-1}$ 程度)の場合は、化学吸着である。<sup>[5]</sup> TBA<sub>5</sub>-5

が示した CO<sub>2</sub> の吸着特性について、クラウジウス-クラペイロンの式(II)より吸着エンタルピーを求めた。

$$\frac{d(\ln P)}{d(T^{-1})} = \frac{\Delta H}{R} \quad \dots \text{II}$$

クラウジウス-クラペイロンの式は、エントロピーの変化量が 0 と近似できる温度域で成り立つ式であり、このため、200, 205, 210 K の CO<sub>2</sub> 吸着等温線から吸着エンタルピーを求めた(図 4-14)。

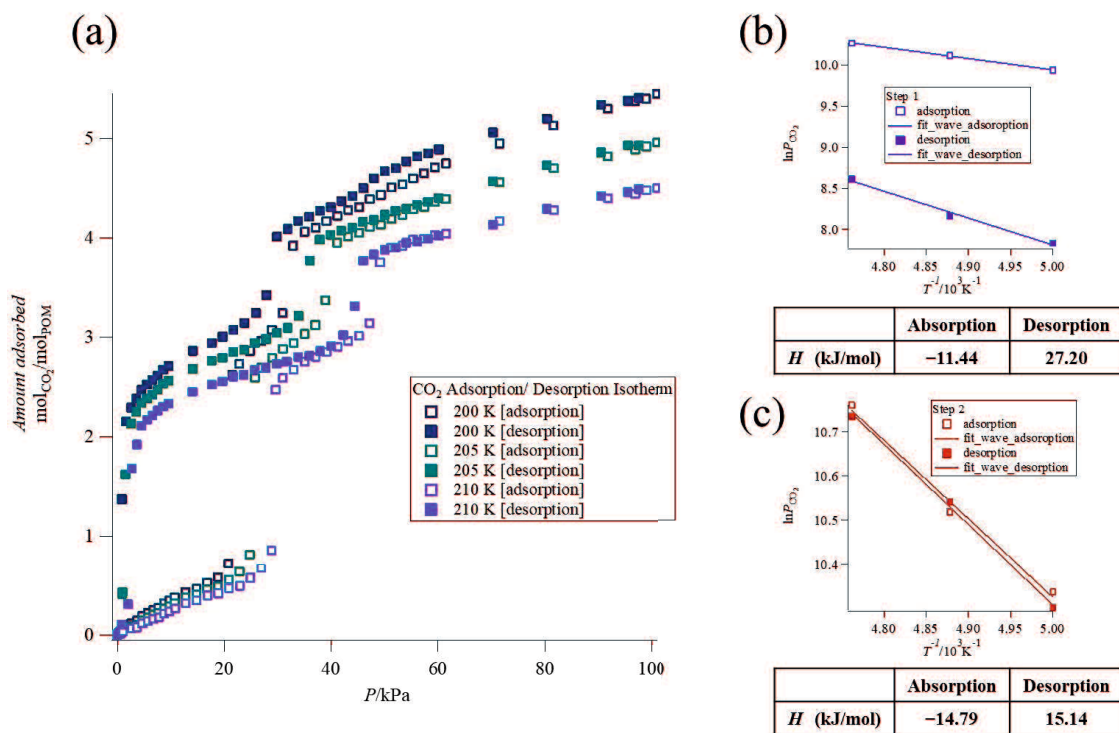


図 4-14 (a) 200-210 K における TBA<sub>5</sub>:5 の吸着等温線、

(b) 吸着 1 段階目の吸着エンタルピー、(c) 吸着 2 段階目の吸着エンタルピー

クラウジウス-クラペイロンの式より求めたエンタルピーを図 4-14 に示した。 $10^1 \text{ kJ mol}^{-1}$  の桁であり、物理吸着により  $\text{CO}_2$  が吸着していることが示唆された。加えて、脱着過程で相対圧 0 付近の際に吸着量が 0 に近い値を示したことも、物理吸着を示唆した。

#### 4.5.2 二酸化炭素の吸着後の単結晶 X 線構造解析

単結晶状態で  $\text{CO}_2$  の吸着過程について評価した。実験操作を以下に示した。

- ① ガラスキャピラリー内に単結晶を設置した
- ② キャピラリーを吸着装置に接続し、管内を脱気した。
- ③ キャピラリー内に  $\text{CO}_2$  ガスを充満させ圧力が一定になるよう保持した
- ④ バーナーによりキャピラリーを焼き切り、ガスを封入した
- ⑤ 単結晶 X 線構造解析装置を用いて測定した

TBA<sub>5</sub>・5 は 2 段階の  $\text{CO}_2$  物理吸着特性を示した。今回、封入圧力を室温で 80 kPa に設定し、230 K と 200 K で構造解析をおこなった。理想気体の状態方程式を用いて、230 K で管内の圧力を 62 kPa 程度、200 K では 54 kPa 程度と見積もれ、それぞれ 1 段階目、2 段階目の吸着圧力に対応していた(図 4-15)。

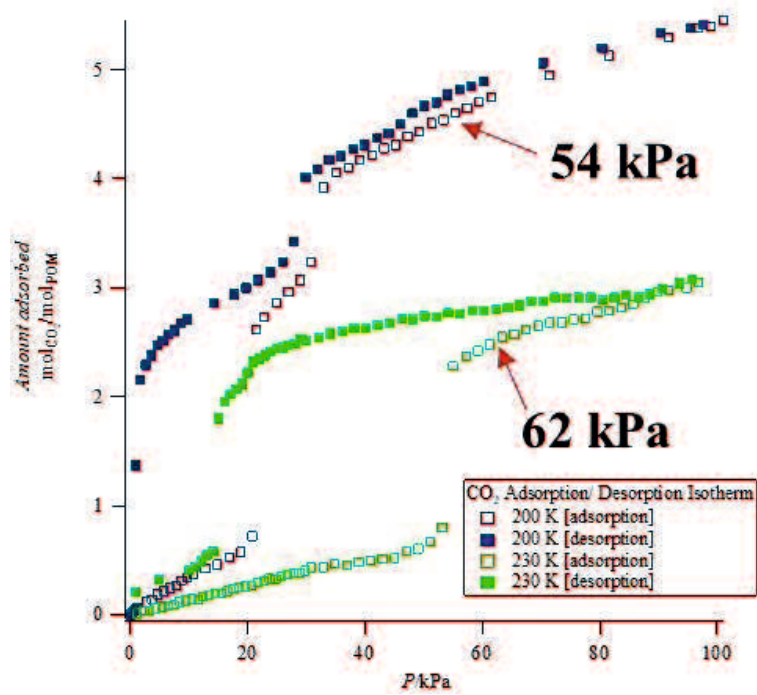


図 4-15 キャピラリー内で予想される CO<sub>2</sub> の圧力

表 4-4 に単結晶 X 線構造解析より得られた結晶学パラメータについてまとめた。また、比較として 240 で測定した TBA<sub>5</sub>・5 の結晶学パラメータを併せて示した。

表 4-4 CO<sub>2</sub>吸着後の単結晶の結晶学パラメータ

	<b>TBA<sub>5</sub>·5 (240 K)</b>	<b>TBA<sub>5</sub>·5+ CO<sub>2</sub> (230 K)</b>	<b>TBA<sub>5</sub>·5+ CO<sub>2</sub> (200 K)</b>
<b>C.L. (S. G.)</b>		<b>Monoclinic (C2/c)</b>	
<b><i>a</i> (Å)</b>	<b>33.4262(6)</b>	<b>32.8027(16)</b>	<b>33.0033(18)</b>
<b><i>b</i> (Å)</b>	<b>17.7858(3)</b>	<b>17.5487(9)</b>	<b>17.602(1)</b>
<b><i>c</i> (Å)</b>	<b>30.158(6)</b>	<b>31.7401(15)</b>	<b>31.9508(18)</b>
<b><i>b</i> (°)</b>	<b>117.476(8)</b>	<b>114.498(8)</b>	<b>113.5124(8)</b>
<b><i>V</i> (Å<sup>3</sup>)</b>	<b>15906.93</b>	<b>16626.18</b>	<b>17019.94</b>
<b><i>T</i> (K)</b>	<b>240</b>	<b>230</b>	<b>200</b>

単結晶 X 線構造解析より、TBA<sub>5</sub>·5 は、単結晶相で CO<sub>2</sub> を吸着することが明らかとなった。吸着等温線には二段階の吸脱着過程が見られ、低圧側においては吸脱着履歴が大きいことからゲートオープン型機構による CO<sub>2</sub> 分子の物理吸着が示唆された。単結晶 X 線構造解析から、CO<sub>2</sub> 分子の吸着位置を特定することはできなかったが、吸着に伴う格子体積の増加を確認した。吸着の 1 段階目では、*c* 軸のみが顕著に伸長し、これまでの知見と同様、分子配列の二次元性に由来した吸着特性が見られた。一方で二段階目の吸着過程では、すべての軸が伸長しており、二次元層間のみでなく格子内の不特定な位置に分子が吸着されている構造が示唆された。

TBA<sub>5</sub>·5·4MeCN 以外の化合物ではこのような現象が見られなかったことと同様に、POM の単結晶中において、柔軟に格子を変形させながらホスト-ゲスト過程を示すことはあま

りない。これも、分子自由度の高いアルキル鎖を修飾したことによる効果と言え、有機無機複合バスケット型 POM の新たな機能性と言いえる。

#### 4.6 結論

4章では、有機部位として *n*-Bu 基を導入した **5** の TBA 塩が示した構造相転移について、結晶構造の温度依存性などの調査から、機序の理解を進めた。TBA<sub>5</sub>·**5**·4MeCN は 204 K において、内包された Na<sup>+</sup> の秩序-不秩序転移を含む一次構造相転移を示した。低温相では、Na<sup>+</sup> が分子中心軸上から変位して秩序化し、それに伴い Mo-O 骨格は歪んでいた。相転移に伴い分子骨格が大きく変形した。相転移に伴い、単位格子は *c* 軸長に異方的に変化していることも分かった。

さらに、室温付近まで温度を上げると、単結晶性を保持したまま結晶溶媒が可逆的に吸脱着することが明らかになった。結晶溶媒が脱離した TBA<sub>5</sub>·**5** は、Na<sup>+</sup> が分子中心軸上に位置したままであり、100-240 K の温度領域では構造相転移を示さなかった。溶媒の吸脱着前後における単結晶 X 線構造解析から、単位格子の *c* 軸方向での変化が顕著であり、構造相転移時と同様に、一軸異方性の強い変化であった。*ab* 面内に比べて *c* 軸方向の相互作用が弱いための、二次元層状的な構造が示唆された。

特に(002)面は、溶媒分子であるアセトニトリルとアルキル鎖(POM・対カチオン由来)からなる「有機層」であった。層内には弱い分散力のみが働いており、格子中での分子自由度が局所的に高くなっている。このことが、単結晶相において分子変形やホストゲスト過程を示したものと推測でき、有機無機複合バスケット型 POM としたことで発現した新たな現象に外ならない。これにより、TBA<sub>5</sub>·**5** は CO<sub>2</sub> をより選択的にゲートオープン吸着する挙動が示唆され、機能発現を示唆した。さらなる発展として、格子中の分子変形とホストゲス

ト過程の間の、強い相互作用を実現できれば、分子歪みを利用した分子センシングや誘電材料などへの展開が可能である。

#### 4.7 参考文献

1. (a) S. Tanishige, *J. Phys. Soc. Jpn*, **1963**, *18*, 1181-1191. (b) S. Tanishige, *J. Phys. Soc. Jpn*, **1961**, *16*, 579. (c) I. Shibuya, and T. Mitsui, *J. Phys. Soc. Jpn*, **1961**, *16*, 479-489.
2. (a) S. Kitagawa, R. Kitaura, and S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 2334-2375. (b) J.-R. Li, R. J. Kuppler, and H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1477-1504.
3. S. Noro, J. Mizutani, Y. Hijikata, R. Matsuda, H. Sato, S. Kitagawa, K. Sugimoto, Y. Inubushi, K. Kubo, and T. Nakamura, *Nat. Commun.*, **2015**, *4*, 5851-5859.
4. (a) S. Takamizawa, E. Nakata, H. Yakoyama, K. Mochizuki, and W. Mori, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 4331-4334. (b) S. Takamizawa, E. Nakata, and H. Yokoyama, *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**, *6*, 763-765.

# 5 章

# 実験



## 5.1 合成

報告している Ph 基を導入したバスケット型 POM  $[\text{Na}(\text{SO}_3)_2(\text{PhPO}_3)_4\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_{14}\text{O}_{49}]^{5-}$  (**1**) の合成法を基に、各 POM の合成を行った。<sup>[1]</sup>

モリブデン酸ナトリウム二水和物(12.6 mmol)を水溶液 25 ml に溶解させた。攪拌下で、還元剤としてヒドロサルファイトナトリウム(2.3 mmol)と、有機ホスホン酸(3 mmol)を加え、濃塩酸を用いて pH を 1 以下に設定した。pH 調整後、アセトニトリル 10 ml を加え、30 分攪拌した。攪拌後、3 日間密閉ビーカー内で反応させ、アルキルアンモニウムカチオンを用いたイオン交換反応から粗生成物を得た。アセトニトリルを用いた再結晶より、数日後濃青色の単結晶を得た。得られた単結晶について、単結晶 X 線構造解析、元素分析、X 線光電子分光法(XPS)、IR スペクトル、UV-vis-NIR 吸収スペクトル、熱重量分析(TG)を行い、各単結晶の組成を以下の様に決定した。



## 5.2 単結晶 X 線構造解析

単結晶 X 線構造解析は、リガク社の R-AXIS RAPID を用いて行った(モノクロメーター：グラファイト、線源：Mo)。結晶構造解析は、結晶構造解析用ソフトウェア Yadokari-XG を用いて行った。

### 5.2.1 TPA<sub>5</sub>·2·2MeCN



収率(Mo): 0.956 g (26%)

元素分析: 実験値: C, 21.12; H, 4.10; N, 2.46; 理論値: C, 20.88; H, 4.04; N, 2.37%

結晶学データ: C<sub>73</sub>H<sub>165.5</sub>Mo<sub>18</sub>N<sub>7.5</sub>NaO<sub>67</sub>P<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, M = 4158.5642 g mol<sup>-1</sup>, block like crystal, 0.1×0.1×0.1 mm<sup>3</sup>, T = 100(2) K, monoclinic, space group *P2<sub>1</sub>/n* (no. 14), *a* = 17.4424(3), *b* = 41.3505(8), *c* = 19.3167(4) Å, β = 106.784(7), *V* = 13338.7(6) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, ρ = 2.077 g cm<sup>-3</sup>, reflections measured, 30521 unique, (*R*<sub>int</sub> = 0.0438, *R*<sub>sigma</sub> = 0.0266), *R*<sub>1</sub> = 0.0284, *wR*<sub>2</sub> = 0.1110.

結晶学データ: C<sub>73</sub>H<sub>164</sub>Mo<sub>18</sub>N<sub>7.5</sub>NaO<sub>67</sub>P<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, M = 4157.0523 g mol<sup>-1</sup>, block like crystal, 0.1×0.1×0.1 mm<sup>3</sup>, T = 200(2) K, monoclinic, space group *P2<sub>1</sub>/n* (no. 14), *a* = 17.4670(3), *b* = 41.5886(8), *c* = 19.4038(4) Å, β = 106.946(7), *V* = 13483.4 (7) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, ρ = 2.038 g cm<sup>-3</sup>, reflections measured, 30835 unique, (*R*<sub>int</sub> = 0.0312, *R*<sub>sigma</sub> = 0.0184), *R*<sub>1</sub> = 0.0257, *wR*<sub>2</sub> = 0.0608.

結晶学データ: C<sub>73</sub>H<sub>165.5</sub>Mo<sub>18</sub>N<sub>7.5</sub>NaO<sub>67</sub>P<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, M = 4158.5642 g mol<sup>-1</sup>, block like crystal, 0.1×0.1×0.1 mm<sup>3</sup>, T = 273(2) K, monoclinic, space group *P2<sub>1</sub>/n* (no. 14), *a* = 17.4937(3), *b* = 41.7972(8), *c* = 19.4660(4) Å, β = 106.928(7), *V* = 13616.7(7) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, ρ = 1.956 g cm<sup>-3</sup>, reflections measured, 31149

unique, ( $R_{\text{int}} = 0.0438$ ,  $R_{\text{sigma}} = 0.0266$ ),  $R_1 = 0.0279$ ,  $wR_2 = 0.1110$ .

### 5.2.2 TBA<sub>5</sub>·3·4MeCN

$[(\text{C}_4\text{H}_9\text{N})_5[\text{Na}(\text{SO}_3)_2(\text{PrPO}_3)_4\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_{14}\text{O}_{49}]\cdot 4\text{MeCN}] (= \text{TBA}_5\cdot 3\cdot 4\text{MeCN})$

収率(Mo): 0.802 g (26%)

元素分析: 実験値: C, 25.14; H, 4.77; N, 1.59; 理論値: C, 25.41; H, 4.83; N, 1.97%

結晶学データ:  $\text{C}_{50}\text{H}_{110}\text{Mo}_9\text{N}_{4.5}\text{Na}_{0.5}\text{O}_{33.5}\text{P}_2\text{S}$ ,  $M = 2279.4020 \text{ gmol}^{-1}$ , block like crystal,  $0.637 \times 0.191 \times 0.423 \text{ mm}^3$ ,  $T = 200(2) \text{ K}$ , monoclinic, space group  $C2/c$  (no. 15),  $a = 33.3945(6)$ ,  $b = 17.6406(3)$ ,  $c = 32.2240(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 117.798(8)$ ,  $V = 16792.4(12) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho = 1.707 \text{ gcm}^{-3}$ , reflections measured, 14765 unique, ( $R_{\text{int}} = 0.0533$ ,  $R_{\text{sigma}} = 0.0456$ ),  $R_1 = 0.0526$ ,  $wR_2 = 0.1441$ .

### 5.2.3 TEA<sub>5</sub>·3·2MeCN

$[(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})_5[\text{Na}(\text{SO}_3)_2(\text{PrPO}_3)_4\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_{14}\text{O}_{49}]\cdot 2\text{MeCN}] (= \text{TEA}_5\cdot 3\cdot 2\text{MeCN})$

収率(Mo): 0.802 g (26%)

元素分析: 実験値: C, 17.24; H, 3.62; N, 2.49; 理論値: C, 17.17; H, 3.45; N, 2.50%

結晶学データ:  $\text{C}_{56}\text{H}_{133}\text{Mo}_{18}\text{N}_7\text{Na}_1\text{O}_{67}\text{P}_4\text{S}_2$ ,  $M = 3914.6158 \text{ gmol}^{-1}$ , block like crystal,  $0.2 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$ ,  $T = 253(2) \text{ K}$ , monoclinic, space group  $P2_1/n$  (no. 14),  $a = 14.1699(4)$ ,  $b = 32.0029(9)$ ,  $c = 26.4810(8) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92.7720(4)$ ,  $V = 11994.5(6) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho = 2.181 \text{ gcm}^{-3}$ , reflections measured, 27458 unique, ( $R_{\text{int}} = 0.0623$ ,  $R_{\text{sigma}} = 0.0590$ ),  $R_1 = 0.0552$ ,  $wR_2 = 0.1721$ .

#### 5.2.4 TBA<sub>5</sub>·4·4MeCN



収率(Mo): 1.05 g (33%)

元素分析: 実験値: C, 25.81; H, 4.89; N, 1.62; 理論値: C, 25.90; H, 4.89; N, 1.57%

結晶学データ: C<sub>52</sub>H<sub>114</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<sub>1</sub>; M = 2307.4558 gmol<sup>-1</sup>, block like crystal, 0.28×0.17×0.57 mm<sup>3</sup>, T = 100(2) K, monoclinic, space group C2/c (no. 15), a = 32.4669(1), b = 17.567(6), c = 32.1396(1) Å, β = 113.183(8), V = 16850.52(14) Å<sup>3</sup>, Z = 8, ρ = 1.804 gcm<sup>-3</sup>, reflections measured, 19881 unique, (R<sub>int</sub> = 0.1212, R<sub>sigma</sub> = 0.1088), R<sub>1</sub> = 0.0953, wR<sub>2</sub> = 0.2306.

#### 5.2.5 TBA<sub>5</sub>·5·4MeCN



収率(Mo): 0.997 g (32%)

元素分析: 実験値: C, 25.82; H, 4.81; N, 1.53; 理論値: C, 25.90; H, 4.89; N, 1.57%

結晶学データ: C<sub>52</sub>H<sub>114</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<sub>1</sub>; M = 2307.4558 gmol<sup>-1</sup>, block like crystal, 0.445×0.472×0.346 mm<sup>3</sup>, T = 100(2) K, monoclinic, space group C2/c (no. 15), a = 33.0273(6), b = 17.6145(3), c = 31.9758(6) Å, β = 116.255(8), V = 16683.10(12) Å<sup>3</sup>, Z = 8, ρ = 1.838 gcm<sup>-3</sup>, reflections measured, 19696 unique, (R<sub>int</sub> = 0.348, R<sub>sigma</sub> = 0.297), R<sub>1</sub> = 0.0658, wR<sub>2</sub> = 0.1787.

結晶学データ :  $C_{52}H_{114}Mo_9N_{4.5}Na_{0.5}O_{33.5}P_2S_4$ ;  $M = 2307.4558 \text{ gmol}^{-1}$ , block like crystal,  $0.445 \times 0.472 \times 0.346 \text{ mm}^3$ ,  $T = 240(2) \text{ K}$ , monoclinic, space group  $C2/c$  (no. 15),  $a = 33.1194(6)$ ,  $b = 17.6513(3)$ ,  $c = 32.5929(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 114.932(8)$ ,  $V = 17278.2(11) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho = 1.774 \text{ gcm}^{-3}$ , reflections measured, 19757 unique, ( $R_{\text{int}} = 0.314$ ,  $R_{\text{sigma}} = 0.270$ ),  $R_1 = 0.0485$ ,  $wR_2 = 0.1486$ .

#### 5.2.6 TBA<sub>5</sub>·5

$[(C_4H_9)N]_5[Na(SO_3)_2(n\text{-BuPO}_3)_4Mo^V_4Mo^{VI}_{14}O_{49}] (= TBA_5 \cdot 5)$

結晶学データ :  $C_{48}H_{108}Mo_9N_{2.5}Na_{0.5}O_{33.5}P_2S_4$ ;  $M = 2225.307 \text{ gmol}^{-1}$ , block like crystal,  $0.445 \times 0.472 \times 0.346 \text{ mm}^3$ ,  $T = 100(2) \text{ K}$ , monoclinic, space group  $C2/c$  (no. 15),  $a = 33.4645(6)$ ,  $b = 17.5999(3)$ ,  $c = 30.0245(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 117.578(8)$ ,  $V = 15674.4(11) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho = 1.886 \text{ gcm}^{-3}$ , reflections measured, 17933 unique, ( $R_{\text{int}} = 0.979$ ,  $R_{\text{sigma}} = 0.820$ ),  $R_1 = 0.0679$ ,  $wR_2 = 0.1977$ .

結晶学データ :  $C_{48}H_{108}Mo_9N_{2.5}Na_{0.5}O_{33.5}P_2S_4$ ;  $M = 2225.307 \text{ gmol}^{-1}$ , block like crystal,  $0.445 \times 0.472 \times 0.346 \text{ mm}^3$ ,  $T = 240(2) \text{ K}$ , monoclinic, space group  $C2/c$  (no. 15),  $a = 33.4262(6)$ ,  $b = 17.7858(3)$ ,  $c = 30.1580(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 117.476(8)$ ,  $V = 15906.9(11) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho = 1.858 \text{ gcm}^{-3}$ , reflections measured, 18191 unique, ( $R_{\text{int}} = 0.915$ ,  $R_{\text{sigma}} = 0.772$ ),  $R_1 = 0.0670$ ,  $wR_2 = 0.1892$ .

### 5.3 X線光電子分光法(XPS)

XPS測定からMoの電子状態を決定した。測定はJEOL社のJPS-9200を用い、線源にはAlK $\alpha$ 線を用いた。Mo3d光電子スペクトルから5価と6価の比を見積もった。<sup>[2]</sup>また、帯電補正はC1sのピーク位置284.6 eVを用いた。すべてのPOMについて、XPSスペクトルの積分比よりMo<sup>V</sup>とMo<sup>VI</sup>の比は4:14と同定され、{Mo<sup>V</sup><sub>4</sub>Mo<sup>VI</sup><sub>14</sub>}の混合原子価状態を持つことを明らかにした。図5-1から図5-4に各POMのスペクトルをまとめた。

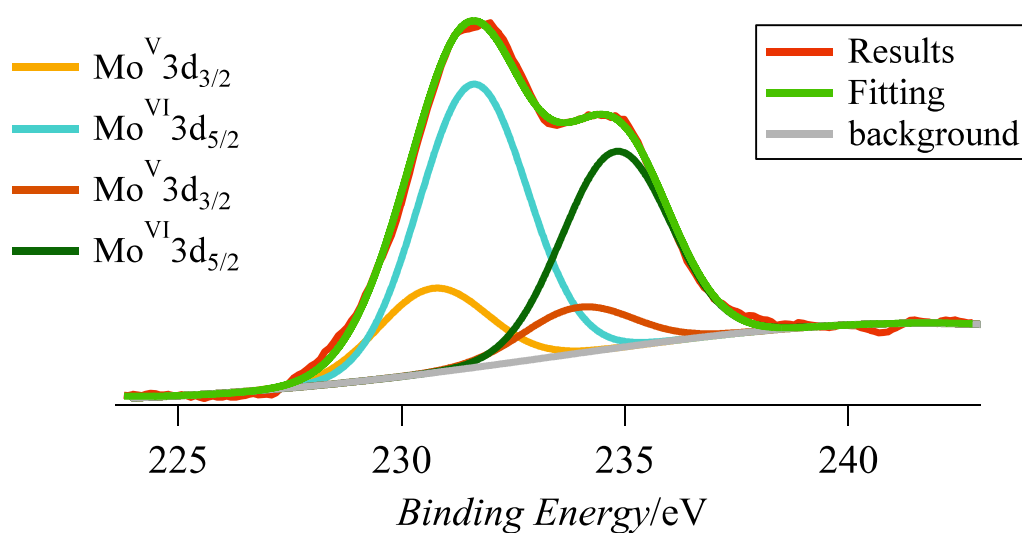


図 5-1 2 の XPS スペクトル

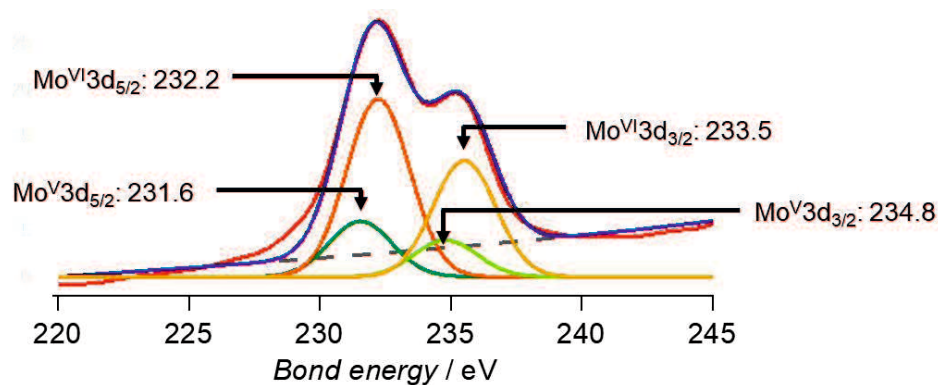


図 5-2 3 の XPS スペクトル

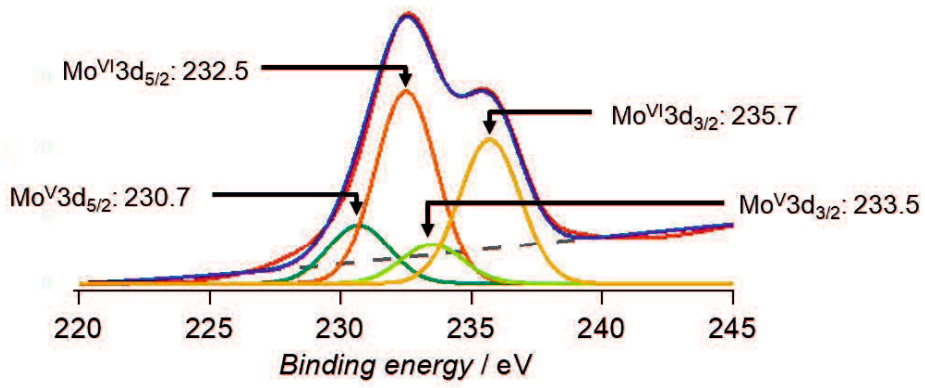


図 5-3 4 の XPS スペクトル

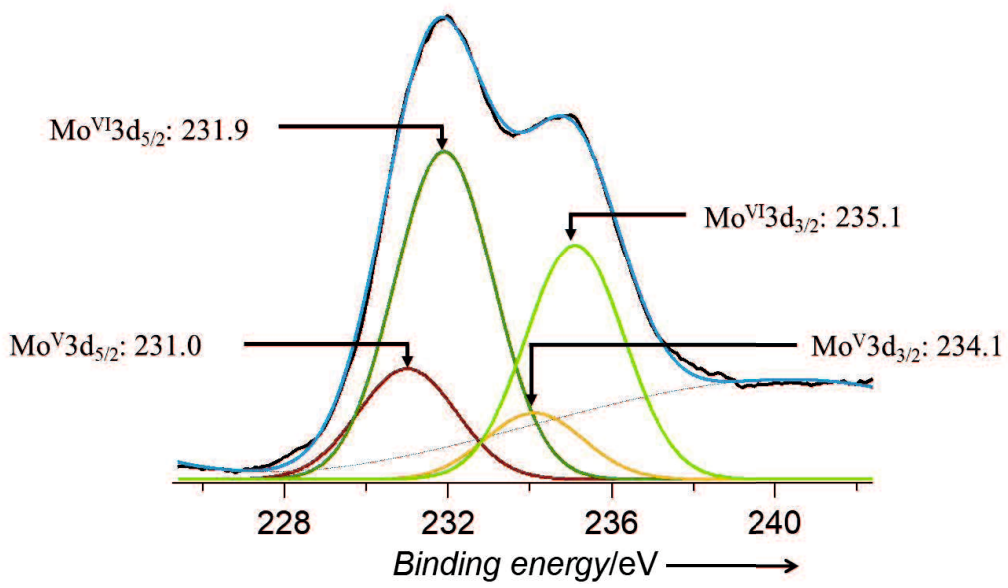


図 5-4 5 の XPS スペクトル

#### 5.4 IRスペクトル

IRスペクトルは、4000-400  $\text{cm}^{-1}$ の領域で測定した。測定は、KBrを用いたKBr希釈法により行った。参照試料として、KBrを用いた。図5-5から図5-10にスペクトルをまとめた。

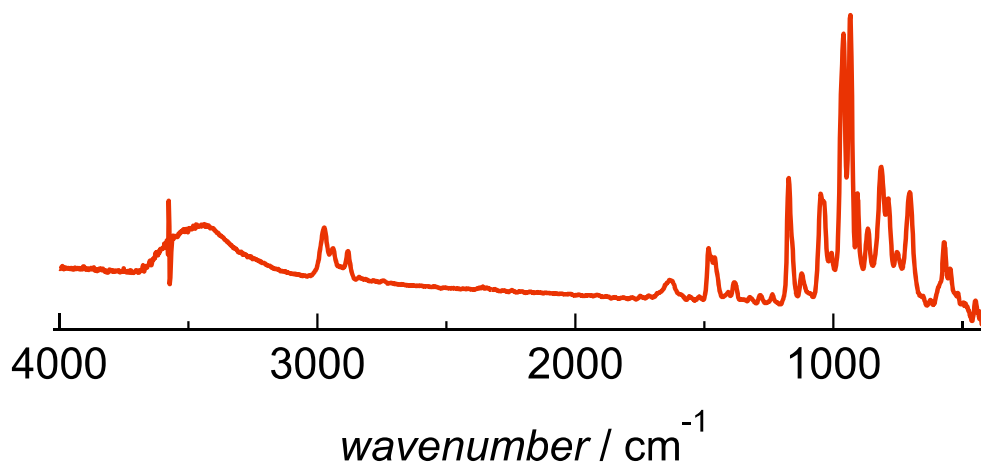


図5-5 TPA<sub>5</sub>·2·2MeCNのIRスペクトル

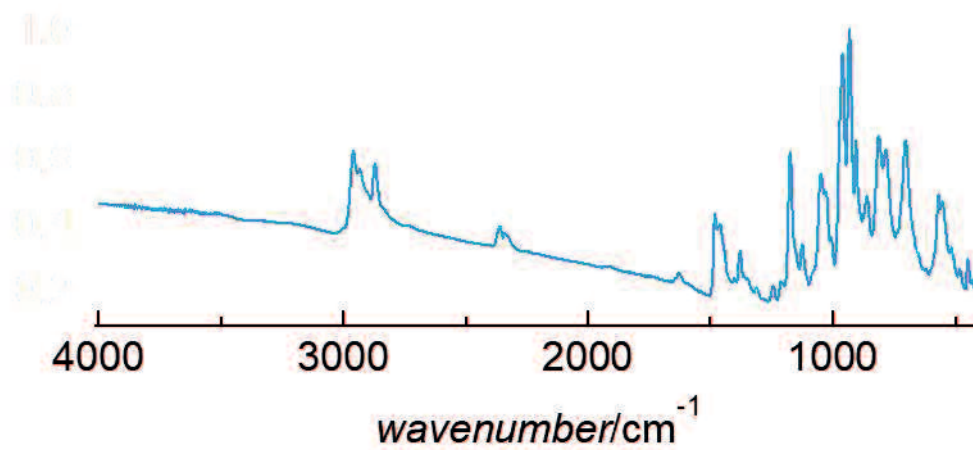


図 5-6 TBA<sub>5</sub>·3·4MeCN の IR スペクトル



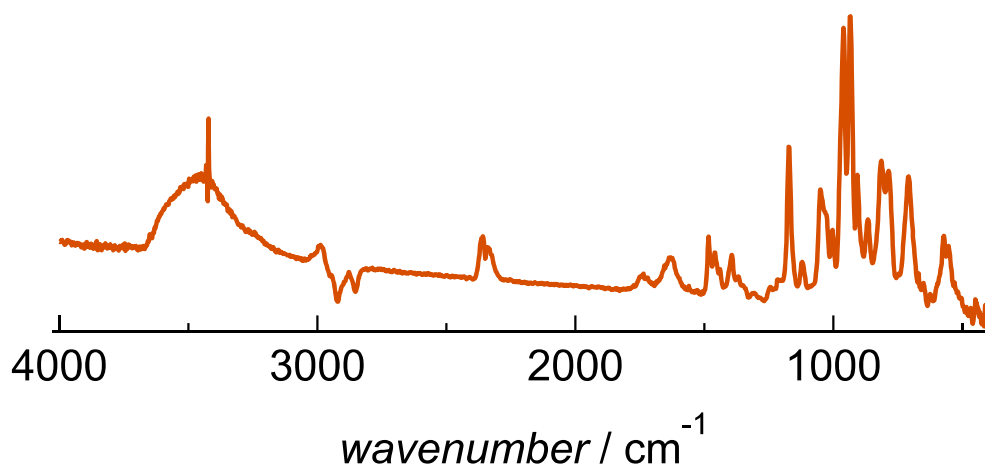


図 5-7 TEA<sub>5</sub>·3·2MeCN の IR スペクトル

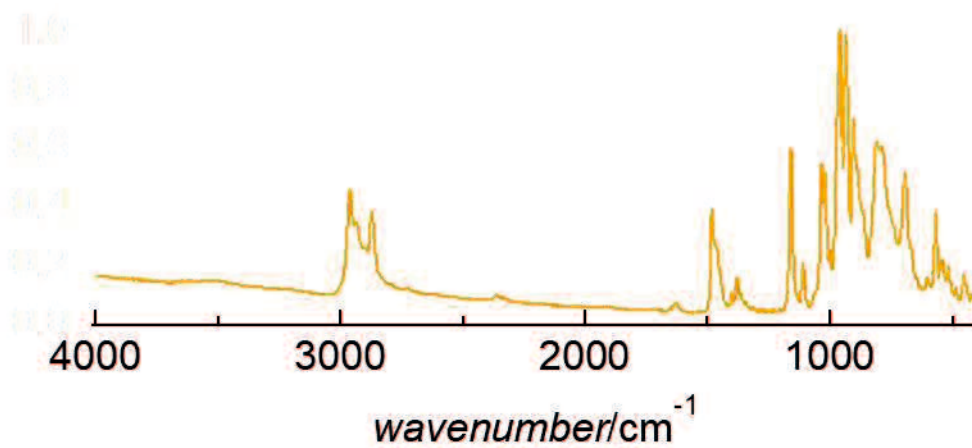


図 5-8 TBA<sub>5</sub>·4·4MeCN の IR スペクトル

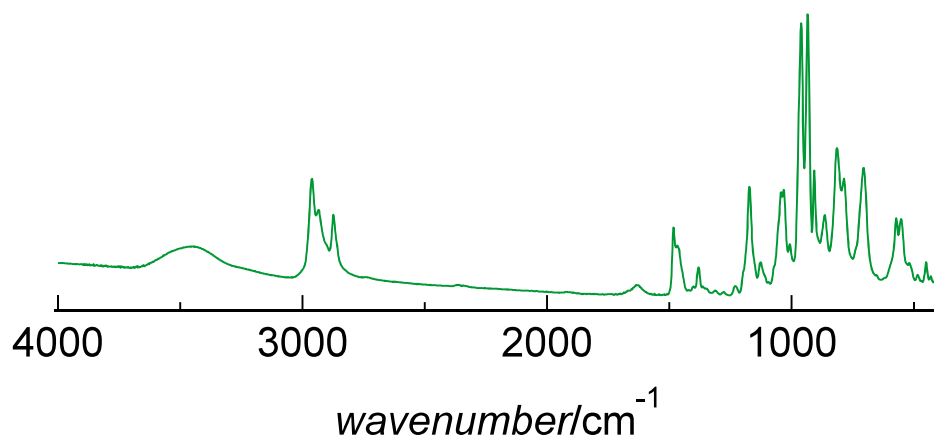


図5-9 TBA<sub>5</sub>·5·4MeCNのIRスペクトル

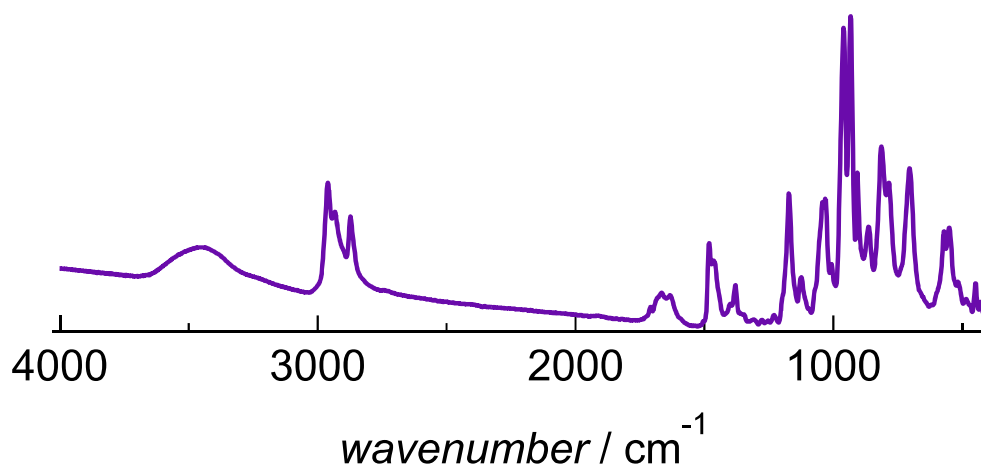


図5-10 TBA<sub>5</sub>·5のIRスペクトル

## 5.5 UV-vis-NIR吸収スペクトル

UV-vis-NIRスペクトルはJASCO社のUV-670を用い、アセトニトリル中で行った。サンプルホルダーとして、石英セルを用い、190-1200 nmの領域で1 nm/minのスキャン速度により行った。500-1100 nmの領域に{MoV/VI}の混合原子価吸収ピークを確認した。<sup>[3]</sup>図5-11から図5-14にスペクトルをまとめ、表5-1に極大吸収波長におけるモル吸光係数をまとめた。

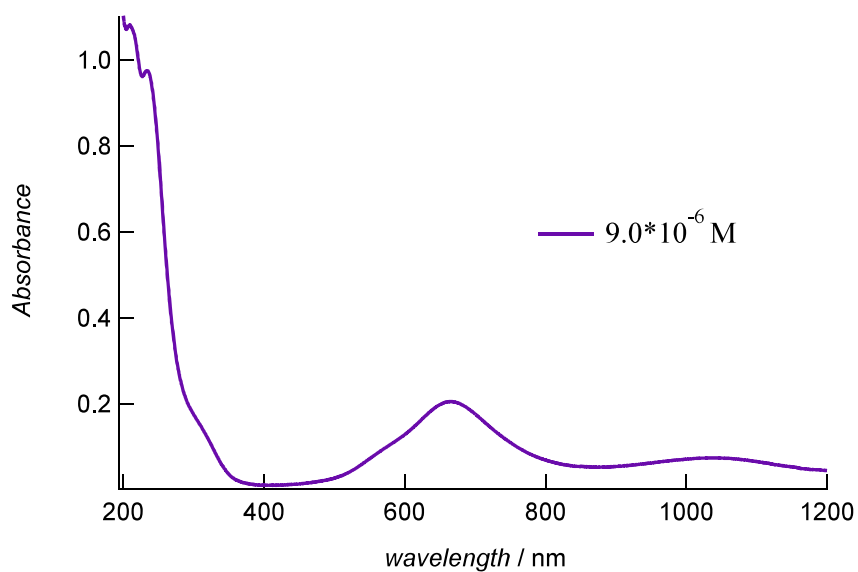


図5-11 2の吸収スペクトル

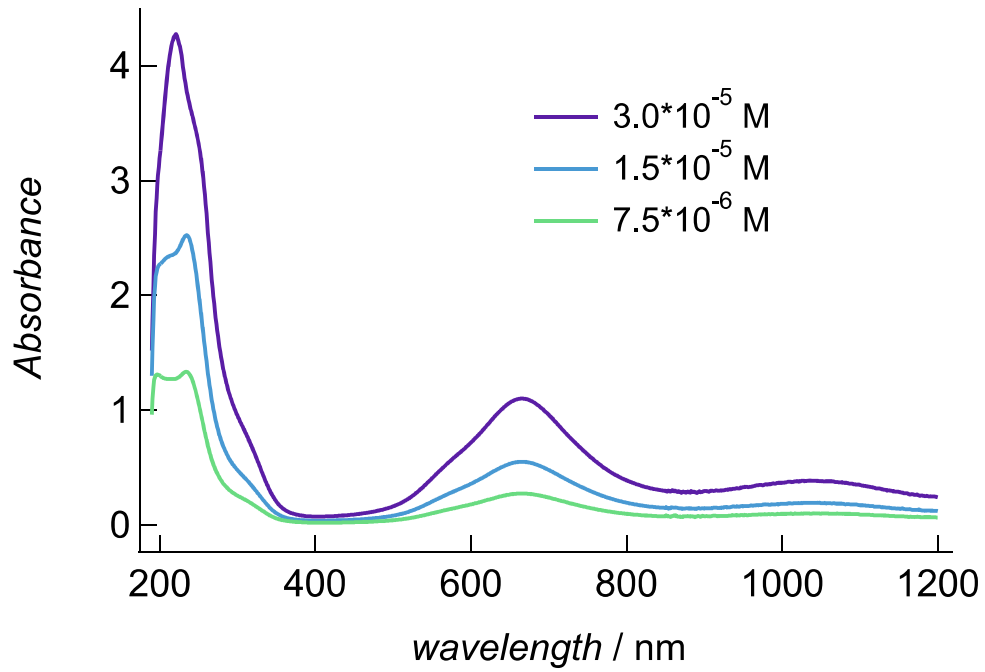


図5-12 3の吸収スペクトル

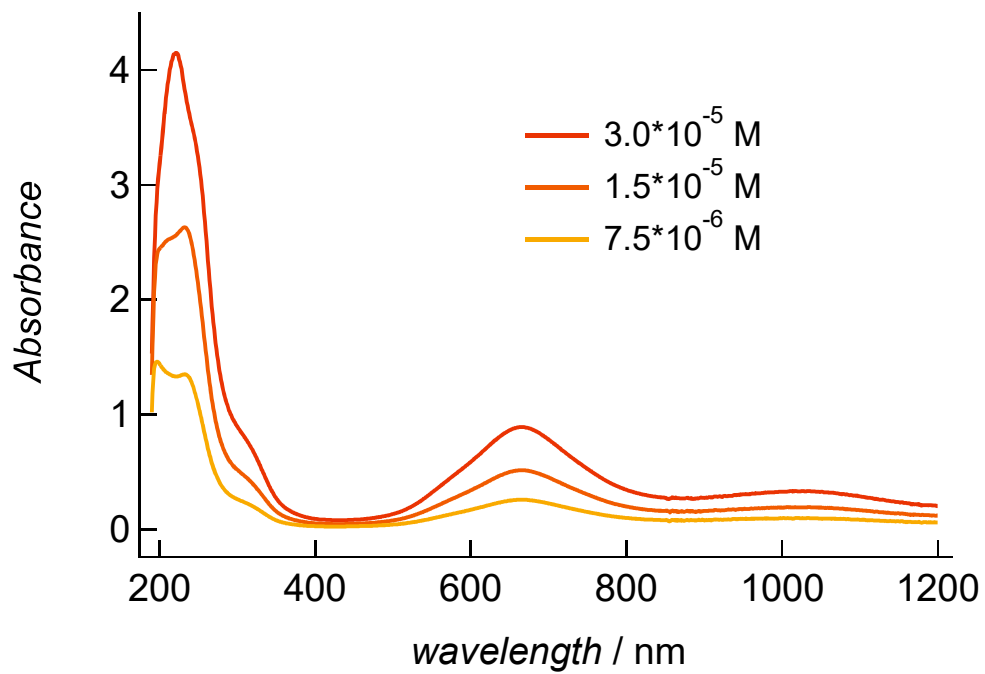


図5-13 4の吸収スペクトル

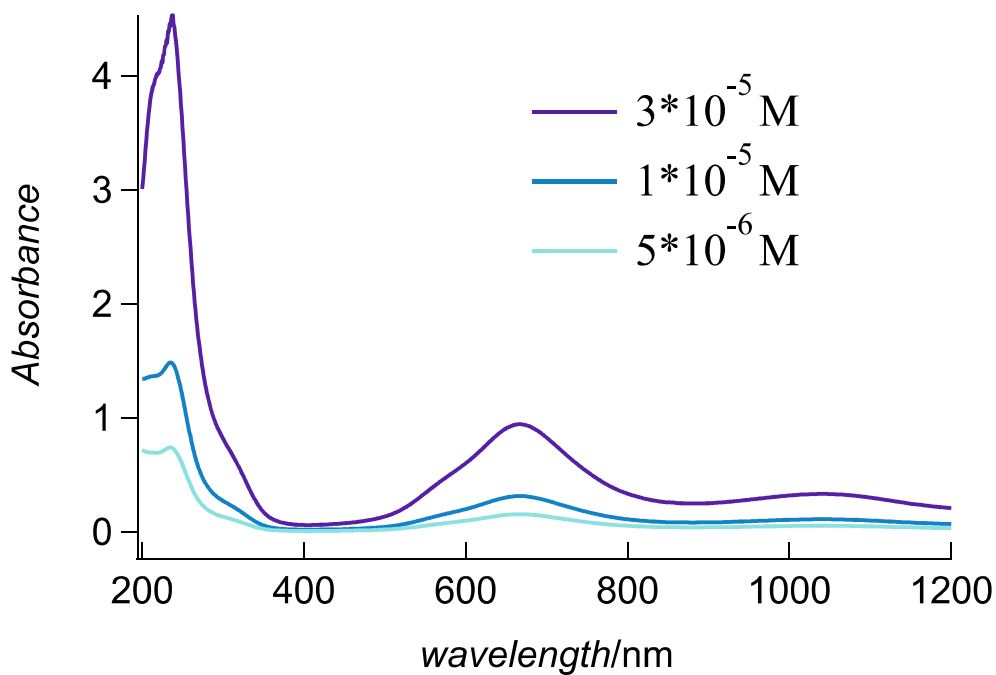


図5-14 5の吸収スペクトル

表5-1 各極大差長におけるモル吸光係数

	2	3	4	5
$\lambda_{\max}$ (nm)	666	666	666	666
$\varepsilon$ (mol <sup>-1</sup> L cm <sup>-1</sup> )	$2.06 \times 10^4$	$3.67 \times 10^4$	$2.77 \times 10^4$	$3.15 \times 10^4$
$\lambda_{\max}$ (nm)	1055.5	1035	1026	1035
$\varepsilon$ (mol <sup>-1</sup> L cm <sup>-1</sup> )	$7.27 \times 10^3$	$1.27 \times 10^4$	$1.03 \times 10^4$	$1.11 \times 10^4$

## 5.6 熱重量分析(TG)

TGはリガク社のTG-DTA8122により、アルミナパンをもちいて室温から773 Kまで測定した。測定の際には、サンプルと等量秤量したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を参照試料とした。図5-15から図5-20に測定結果をまとめた。TGより、室温から結晶溶媒であるアセトニトリルの重量減少が確認された。表5-2には、単結晶X線構造解析より見積もられたアセトニトリル分子の数を理

論値とし、TG測定より得られた実験値と比較した結果をまとめた。TGの結果より、

TBA<sub>5</sub>·3·4MeCN

では、理論値と実測値が良い一致を示した一方、他の結晶では、実測値が理論値よりもわずかに小さい値を示した。これはサンプル調整時に、結晶からアセトニトリル分子が脱離することが原因と考えられ、TG測定の結果と対応していた。

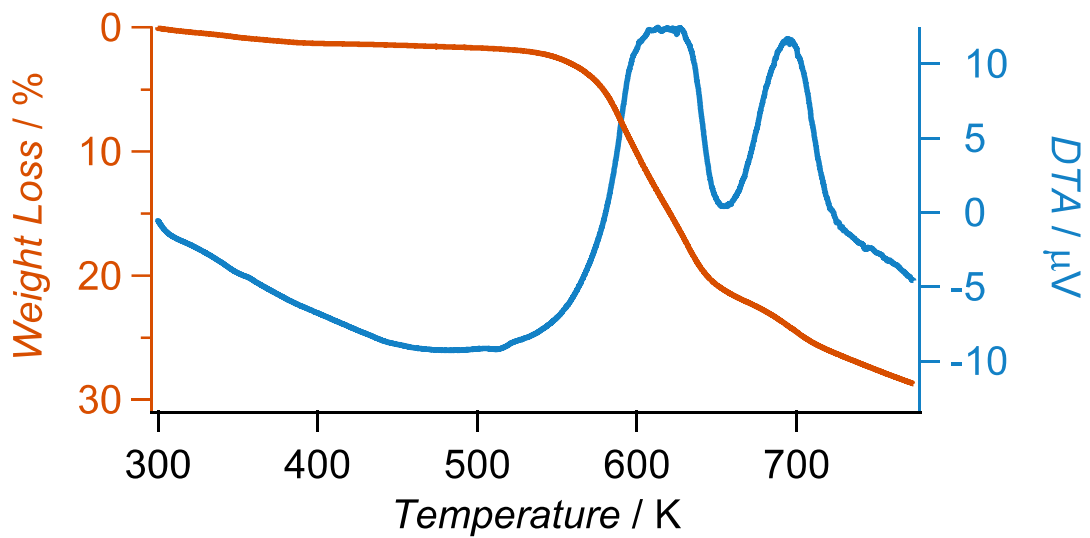


図5-15 TPA<sub>5</sub>·2·2MeCNのTG

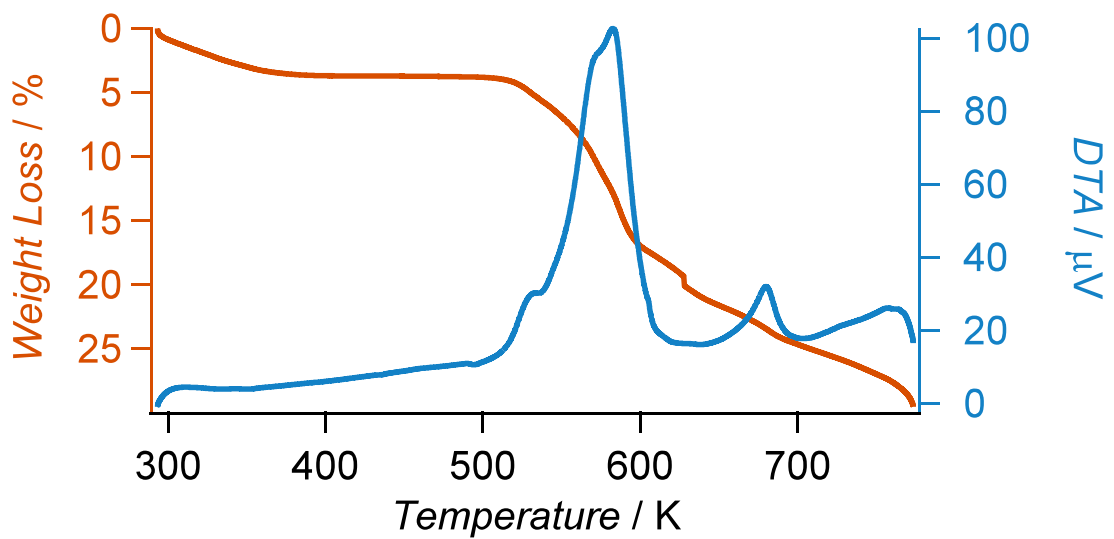


図5-16 TBA<sub>5</sub>·3·4MeCNのTG

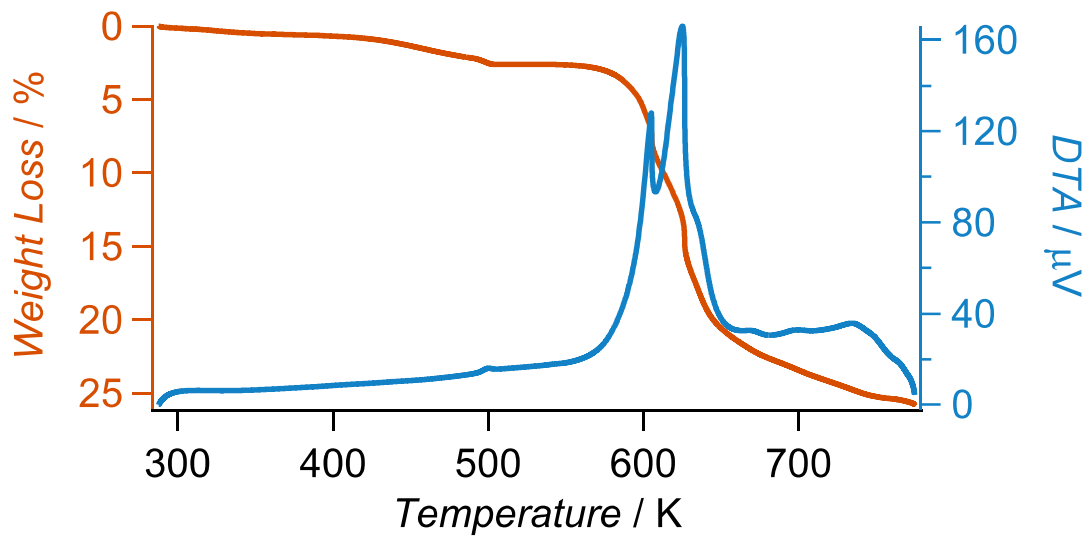


図5-17 TEA<sub>5</sub>·3·2MeCNのTG

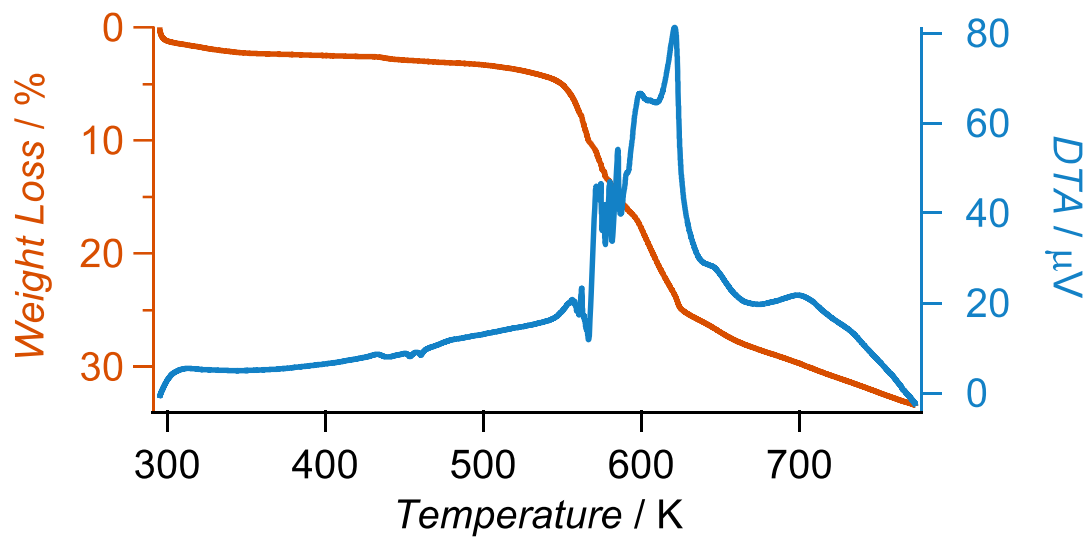


図5-18 TBA<sub>5</sub>·4·4MeCNのTG

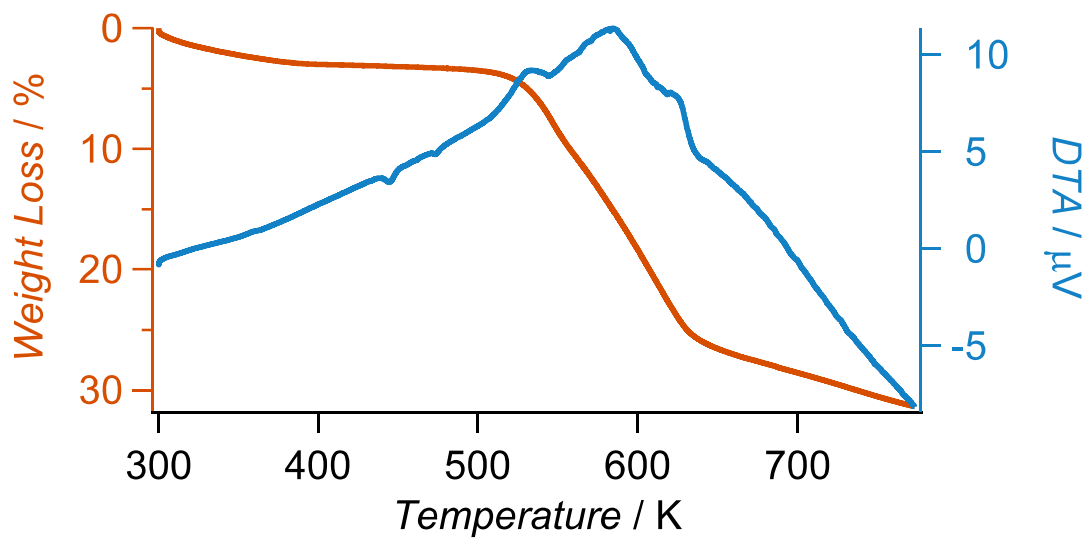


図5-19  $TBA_5 \cdot 5 \cdot 4MeCN$ のTG

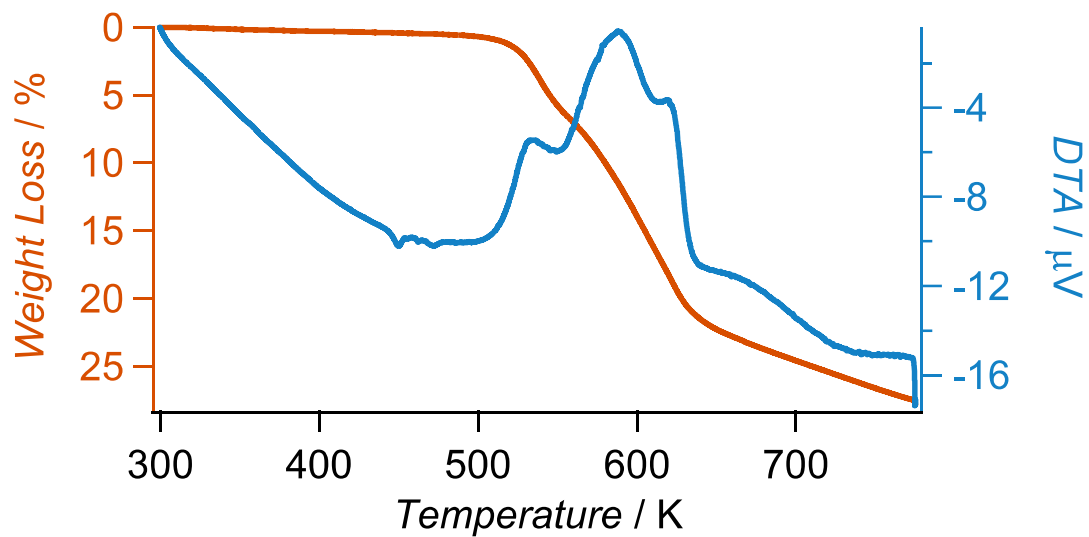


図5-20  $TBA_5 \cdot 5$ のTG

表5-2 重量減少率とアセトニトリル分子の数

	温度 (K)	重量減少率 (%)		アセトニトリル	
		理論値	TG	SC-XRD	TG
TPA <sub>5</sub> ·2·2MeCN	450	1.98	1.44	2	1.5
TBA <sub>5</sub> ·3·4MeCN	450	3.60	3.71	4	4.1
TEA <sub>5</sub> ·3·2MeCN	450	2.10	1.34	2	1.3
TBA <sub>5</sub> ·4·4MeCN	450	3.56	2.89	4	3.2
TBA <sub>5</sub> ·5·4MeCN	450	3.56	3.18	4	3.6
TBA <sub>5</sub> ·5	450	0	0.41	0	0.45

## 5.7 <sup>31</sup>P-NMR

BRUKER 社の SPECTROSPIN AVANCE 400S を用いて、室温で <sup>31</sup>P-NMR を測定した。参照試料として 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> を用いた。

## 5.8 サイクリックボルタンメトリー

酸化還元電位は、アセトニトリル溶液中で測定した。支持電解質として 0.5 M のテトラブチルアンモニウムの過塩素酸塩を用いた。作用電極およびカウンター電極に白金電極を用い、参照電極は Ag/Ag<sup>+</sup> 電極を用いた。掃引速度 0.05 V/sec で測定した。



## 5.9 吸着測定

アセトニトリルおよびN<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>の吸着測定は単結晶TBA<sub>5</sub>・5を用い測定した。測定には、BELSORP社のBELSORP-18PLUS HT (蒸気吸着：アセトニトリル)とBELSORP-max (ガス吸着：N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>)を用いた。

## 5.10 参考文献

1. I. Nakamura, H. N. Miras, A. Fujiwara, M. Fujibayashi, Y.-F. Song, L. Cronin and R. Tsunashima, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 6524–6530.
2. (a) K. Antoniak, P. Kowalik, W. Próchniak, M. Konkol, A. Wach, P. Kuśtrowski, and J. Ryczkowski, *Appl. Catal., A*, 2012, *423-424*, 114-120. (b) G. Ilangovan, and K. C. Pillai, *Langmuir*, **1997**, *13*, 566-575.
3. (a) M. Che, M. Fournier, and J. P. Launay, *J. Chem. Phys.*, **1979**, *71*, 1954-1960. (b) A. Müller, S. K. Das, V. P. Fedin, E. Krickemeyer, C. Beughlt, H. Bögge, M. Schmidtman, and B. Hauptfleisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, *625*, 1187-1192.

# 6 章

## 結論

本博士論文では、 $[\text{Na}(\text{SO}_3)_2(\text{RPO}_3)_4\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_{14}\text{O}_{49}]^{5-}$  (R = -Ph(**1**), -Et (**2**), -Pr (**3**), -*t*-Bu (**4**), -*n*-Bu (**5**))の有機無機複合バスケット型 POM を新たに合成し、その構造を調べた。

共有結合を介して有機部位が修飾された Class-II 型複合 POM は、多段階の合成が必要な上、単結晶を単離することで初めてその形成を確認することができるなど、新規分子を合成するために労力がかかる。加えて、欠損型 POM や Anderson 型 POM を母体に用いるため、POM の酸化還元活性や電子受容性が低下してしまう傾向にあった。そこで 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  $^{31}\text{P}$ -NMR を用いて検討し、サイクリックボルタノメトリーから電気化学特性の調査を進めた。 $^{31}\text{P}$ -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  $\text{R-PO}_3\text{H}_2$  (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、 $\text{C}_2$  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  $C_2$  対称な構造であったが、100 K では  $Na^+$  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  $CO_2$  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。

# 7 章

# 謝辭

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、多くの方々に助力を頂きました。未熟者の私に対して、時に厳しく、時にやさしく、そして研究を楽しむこと教えていただきました。すべての方に厚く御礼申し上げます。

特に、学部生 3 年後期より、指導教員としてご指導をいただいた綱島亮准教授に感謝を申し上げます。本研究は、綱島先生のお力添えがなくしては得ることができない成果でした。指導教員として、研究・化学のこのみではなく、日常の生活に至るまで、私を教育してくださり、感謝の念が尽きません。綱島先生の教えの中で、私は“人生で道を選択するときには、僕は苦しい方・大変な方を選ぶ様にしている。後悔しない人生を歩みなさい。”という言葉が一番印象に残っています。綱島先生の人柄に私は助けられてきました。私の至らなさ、甘えのために、多大なご迷惑をおかけしたことをお詫び申し上げます。これからは、少しずつ恩返しができるよう、成長した姿をお見せできるよう、精進してまいります。4 年半大変お世話になりました。

私の博士後期 2 年次に、特別研究学生として受け入れてくださった北海道大学電子科学研究所の中村貴義教授、高橋仁徳助教と地球環境科学院の野呂真一郎教授に感謝を申し上げます。北海道という大高原で、先生方のご指導により、体も心も大きくなれたと実感しております。研究に関する面のみでなく、日常に関することまで、私の北海道の日々が充実したものと実感できたのは、先生方のご指導のおかげでした。ありがとうございました。

学位論文審査において、論文の内容、構成や表現など親身になって、ご助言を頂いた、山口大学創成科学研究科の石黒勝也教授、川俣純教授、山崎鈴子教授、鈴木康孝准教授に感謝申し上げます。

東北大学多元物質科学研究所の芥川智行教授と広島大学理学研究科の西原禎史准教授に感謝申し上げます。先生方には研究に関するご助言に併せ、研究生活の中で多くのことを学

ばせていただきました。常に前を目座す姿勢は、先生方に教えていただいたものです。ありがとうございました。

友人、先輩、後輩の皆様に感謝を申し上げます。大学生活の中で、ともに笑い、励まし合うことができたおかげで、私の生活は充実したものとなりました。特に、研究室のメンバーには、至らぬ私を支えていただきました。ありがとうございます。

最後に、常に私を支えてくれた家族に感謝を申し上げます。家族の支えなくして、私は博士後期課程までの大学生活を充実させることができませんでした。生活面のみでなく、精神面においても、私を支えていただきました。ありがとうございました。

藤林 将