

氏 名	松 木 悠 介
学 位 の 種 類	博士 (理学)
学 位 記 番 号	博甲第 193 号
学位授与の日付	2015 年 3 月 31 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文の題目	Keggin 型および Dawson 型ポリ酸塩のチタン(IV)置換単量体の合成と展開
論 文 審 査 委 員	主査 神奈川大学 教授 野 宮 健 司
	副査 神奈川大学 教授 川 本 達 也
	副査 神奈川大学 教授 堀 久 男
	副査 神奈川大学 教授 山 口 和 夫

【論文内容の要旨】

ポリ酸塩（ポリオキシメタレート: POM）は分子性の固体金属酸化物クラスターである。その中で十二個の骨格構成金属タングステン 6 価からなるものは Keggin 型 POM と呼ばれ、十八個の骨格構成金属タングステン 6 価からなるものは Dawson 型 POM と呼ばれる。それらを用いて骨格構成金属の一部を欠損させた欠損型 POM を形成させることが可能である。その欠損型 POM の欠損部位に異種金属を導入した置換型 POM を合成することができる。特にチタン 4 価のイオン半径 (0.75\AA) はタングステン 6 価のイオン半径 (0.74\AA) に近いので、チタン 4 価で置換されたチタン置換 POM が容易に形成される。しかし、溶液中の酸性度に依存して速やかに自己縮合し、Keggin ユニットまたは Dawson ユニットが Ti-O-Ti 結合で連結された多量体が容易に形成される。即ちチタン置換 POM は二量体や四量体などが安定形で、単量体を得るのは難しいと言われてきた。本研究では Keggin 型チタン一置換単量体および Dawson 型チタン三置換単量体の合成、単離条件を明らかにした。そして、単量体から多量体への誘導や単量体の多中心活性部位を利用した有機金属種担持錯体の合成や構造解析を行った。これらの結果から、単量体を用いることでチタン置換 POM の合成化学を大きく展開できることを示した。

以下に各章ごとの要旨を述べる。

第一章 チタン(IV)一置換 Keggin 型ポリ酸塩単量体および二量体の合成と構造解析

チタン一置換 Keggin 型 POM は O. A. Kholdeeva らによって合成され、単量体と二量体種の平衡が報告されている。しかし、報告されている二量体種 ($\mu\text{-OH}$ で Keggin ユニットが連結された $\mu\text{-OH}$ 二量体および $\mu\text{-O}$ で Keggin ユニットが連結された $\mu\text{-O}$ 二量体) の X 線構造解析は行われていない。これはおそらく一度粉体として単離した二量体からは結晶化せず、粉体が析出するためと思われる。また当研究室の吉田祥子らはチタン一置換 α_2 -Dawson 型 POM 二量体では Dawson ユニットが非等価になるように稜共有酸素にプロトネーションすると報告している。

第一章ではこのチタン一置換 Keggin 型 POM 二量体が単量体から二量体を誘導する過程で結晶化することを明らかにし、単量体の結晶化や溶液中の pH を変えた ^{31}P NMR 測定なども行った。X 線

構造解析の結果、二量体は Keggin ユニットを μ -O で連結した二量体構造であり、BVS 計算から架橋酸素はプロトネーションしていなかった。単量体は disorder しており、チタン置換部位を決めることは出来なかったが、単量体構造であることを確認した。 $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$ (10/1) 混合溶媒中の pH を変えた ^{31}P NMR 測定で、pH 3.2 (未調整) では -13.72 ppm に単量体のピークが観測され、pH 2.0 で -13.79 ppm に二量体のピークが観測され始め、pH 0.5 で二量体のみが観測された。一置換 α_2 -Dawson 型 POM で見られたような二量体プロトネーション種の生成は確認できなかった。

第二章 チタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩単量体の合成とそれをビルディングブロックとした NH_4^+ カチオンをカプセル化した架橋なし四量体の合成

チタン三置換 Dawson 型 POM については当研究室の坂井善隆らによって詳細な研究が行われている。Dawson 型 POM 三欠損種とチタン 4 価の反応から直接チタン三置換単量体は得られないが、二種類のテトラポッド型四量体 (架橋あり、架橋なし) が合成、構造解析されている。架橋あり四量体は Dawson ユニットが架橋チタンを介して連結した四量体であり、一方架橋なし四量体は Dawson ユニットが直接 μ -O で連結した四量体であり、これらはいずれも中心空間にアニオンを一つカプセル化していた。また、架橋あり四量体と H_2O_2 との反応からペルオキシ基配位チタン三置換単量体を得られている。この単量体は熱によりペルオキシ基が容易に分解し、それをビルディングブロックとしてアンモニウムカチオンがカプセル化された架橋なし四量体が誘導され、構造が決定されている。このカチオンカプセル化架橋なし四量体はアニオンカプセル化架橋なし四量体の中心空間の 12 個の Ti-OH-Ti 結合のプロトン塩基で中和することでも誘導できる。さらに最近になって架橋あり四量体は塩基と反応して加水分解し、架橋チタンが脱離したチタン三置換単量体が見出された。この単量体は三欠損種とチタン 4 価の直接反応および架橋なし四量体の加水分解からは得られなかった。またペルオキシ基配位チタン三置換単量体と同様に、この単量体からカチオンをカプセル化した架橋なし四量体の形成が期待できる。

第二章ではこのチタン三置換単量体をビルディングブロックとしてアンモニウムカチオンがカプセル化された架橋なし四量体が誘導できることを明らかにした。単量体は FT-IR から Dawson ユニット間の Ti-O-Ti 結合に基づく振動バンドが観測されなかったことから単量体構造と考えられる。その ^{31}P NMR はこれまで合成されてきたどの四量体種の化学シフト (塩化物イオンカプセル化架橋なし四量体; -7.65, -13.90 ppm/ 塩化物イオンカプセル化架橋あり四量体; -7.04, -13.77 ppm) ととも一致しなかった。ペルオキシ基配位チタン三置換単量体の化学シフト (-3.95, -14.43 ppm) に近いことから単量体構造が示唆された。アンモニウムカチオンをカプセル化した架橋なし四量体は合成の段階で針状結晶が得られるが、単結晶 X 線構造解析に適しておらず X 線構造解析は行えなかった。ペルオキシ基配位チタン三置換単量体をビルディングブロックとして誘導されたアンモニウムカプセル化種の X 線構造解析では、中心空間にアンモニウムイオンのカプセル化が確認されている。その ^{31}P NMR は -7.15, -14.23 ppm に一対の二本線ピークで観測されており、本実験で誘導したアンモニウムカプセル化種のピーク (-7.21, -14.20 ppm) と一致していることから、単量体からもアンモニウムカプセル化種が誘導できることが分かった。

第三章 二つの Cp^*Rh 基で架橋されたチタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩二量体の合成と X 線構造解析

Dawson 型 POM の十八個の骨格構成金属タングステン 6 価のうち三つをニオブ 5 価あるいはバナジウム 5 価で置換したニオブ（又はバナジウム）三置換 Dawson 型 POM 単量体は表面の負電荷密度が大きく、カチオン性有機金属種と直接作用するので、有機金属種担持 POM を形成することができる。例えばバナジウム三置換 Dawson 型 POM 単量体はベンゼンルテニウム ($(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}^{2+}$) クロリドダイマーと反応して、担持位置の異なる二種類の $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}^{2+}$ 基担持 POM を形成する。チタン三置換単量体はこれまでのニオブ（又はバナジウム）三置換単量体に比べて負電荷密度がより増大しており、今までにない構造や組成の有機金属種担持 POM の形成が期待できる。しかし、チタン三置換単量体は中性、酸性条件で架橋なし四量体を形成しやすく、塩基性条件で扱う必要があることや、水に可溶なアルカリ金属塩でしか得られない（有機溶媒に可溶な四級アンモニウム塩に変換できない）ことなどから、非常に限定された条件でしか利用できないことが分かった。

そのような制限の中で第三章では、単量体とシーピースターロジウム ($\text{Cp}^*\text{Rh}^{2+}$) クロリドダイマーの反応から、2 つの Dawson ユニットを 2 つの $\text{Cp}^*\text{Rh}^{2+}$ 基で架橋した 2 : 2 型二量体の合成と構造解析を扱った。X 線構造解析の結果、この錯体は 2 つの Dawson ユニットを 2 つの $\text{Cp}^*\text{Rh}^{2+}$ 基で架橋した二量体構造であり、Dawson ユニット内の稜共有 Ti-O-Ti 結合がプロトネーションしていた。このような二量体構造はこれまでの有機金属種担持ニオブ（又はバナジウム）三置換 Dawson 型 POM には見られない非常に珍しい構造であった。溶液中の ^{31}P NMR で -5.20, -14.61 ppm に一対の二本線ピークが観測された。前駆体の単量体のピーク (-4.97, -14.65 ppm) と比較して特にチタン置換サイトのリン共鳴が大きくシフトしており、チタン置換サイト周辺に $\text{Cp}^*\text{Rh}^{2+}$ 基が担持された効果によるものであり、溶液中でも二量体構造を保持していると思われる。

Appendix ジルコニウム(IV)/ハフニウム(IV)含有 Keggin 型シリコタングステン酸塩 2 : 2 型錯体の X 線構造解析

チタン含有 POM に関する研究を主に行ってきたが、その他にもチタンと同族のジルコニウムおよびハフニウムを含有した二つのヘテロ原子 Si の Keggin 型 POM 一欠損種について、二種類のサンドイッチ型錯体（二核稜共有錯体、二核面共有錯体）の X 線構造解析を行った。

X 線構造解析の結果、二核稜共有錯体は二つのジルコニウム（又はハフニウム）を二本の $\mu\text{-OH}$ で連結した構造であり、二核面共有錯体は二つのジルコニウム（又はハフニウム）を三本の $\mu\text{-OH}$ で連結した構造であった。二核錯体で稜共有はよくみられるが、面共有というのは非常に珍しい構造であった。これはヘテロ原子が Si や Ge のときに初めて実現され、ヘテロ原子 P の POM では同じ pH では安定に存在できないため実現できなかった。

総括と展望

チタン置換 Keggin 型 POM およびチタン置換 Dawson 型 POM の化学において、単量体から多量体の形成は pH が重要な鍵になっている。従来のニオブ（又はバナジウム）置換単量体とは異なり、チタン置換単量体はその安定性の低さや、単離の難しさから単量体を利用した化学の展開はこれまで十分ではなかった。本研究では Keggin 型および Dawson 型のチタン置換単量体の合成を行い、次のような新しい事実を見出した。(1) チタン一置換 Keggin 型 POM では単量体を利用することで二量体が結晶化することを明らかにした。(2) チタン三置換 Dawson 型 POM では、単量体をビルディングブロックとすることでカチオンカプセル化種が誘導できることを明らかにした。(3) 単量体とカチオン性有機金属種の反応から、二つの Dawson ユニットが二つの有機金属種で架橋された

新しいタイプの有機金属種担持 POM が形成されることを明らかにした。このように本研究では Keggin 型チタン一置換体および Dawson 型チタン三置換体の単量体の合成条件を明らかにし、それから種々の化合物を誘導した。これによりチタン置換 POM の合成化学の大きな展開が開けた。(4) チタンと同族のジルコニウムおよびハフニウムを含有した二つのヘテロ原子 Si の Keggin 型 POM 一欠損種について、二種類のサンドイッチ型錯体（二核稜共有錯体、二核面共有錯体）の X 線構造解析にも成功した。

今後の展望としてはチタン一置換 Keggin 型 POM 単量体の多中心活性部位の利用（有機金属種担持錯体の合成）や、チタン三置換 Dawson 型 POM 単量体をビルディングブロックとしてカプセル化アニオンやカチオンを変えた四量体化合物の合成例を増やすことでポリ酸塩のチタン置換体の化学をより充実させることができると思われる。

【論文審査の結果の要旨】

本論文はチタン一置換 Keggin 型 POM およびチタン三置換 Dawson 型 POM の単量体の合成とその展開について研究したものである。

著者はチタン一置換 Keggin 型 POM において、これまで数十年にわたって構造解析がされていなかった二量体の X 線構造解析に初めて成功した。粉体として得た二量体は結晶化せず、単量体から二量体を誘導する過程でのみ二量体が結晶化することを明らかにした。さらにチタン三置換 Dawson 型 POM においては単量体の合成条件や安定性を調べ、単量体をビルディングブロックとしてカチオンを内包した架橋なし四量体を誘導できることや、カチオン性有機金属種の担体として作用し有機金属種で架橋された二量体が形成されることを見出した。

チタン置換 POM は二量体や四量体などが安定形であり、単量体を得るのは難しいとされていた。従って単量体を利用した化学の展開はこれまで十分に研究されてこなかった。本研究はその単量体の合成と展開を行った研究として世界的に高く評価できるものである。

以上、本論文は本邦のみならず世界におけるポリ酸塩の合成化学の研究に高く貢献するものと認められ、博士（理学）に相応しいと思量するものである。