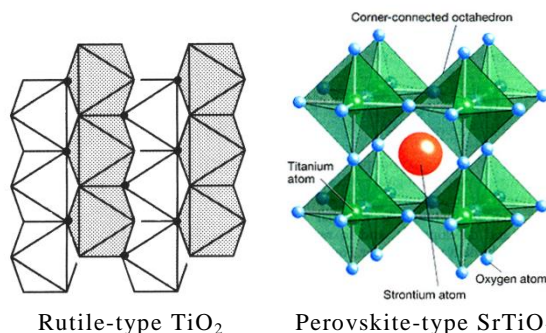


## Abstract

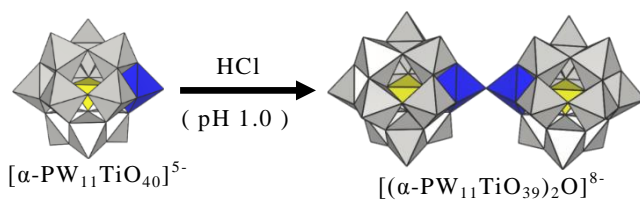
## Keggin 型および Dawson 型ポリ酸塩のチタン(IV)置換単量体の合成と展開

Keggin 型ポリ酸塩 $[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ および Dawson 型ポリ酸塩 $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ はその欠損種 $([\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}, [\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$  etc)と異種金属 M を反応させることで、位置選択的に異種金属で置換したポリ酸塩 $([\alpha\text{-PW}_{11}\text{MO}_{40}]^{n-}, [\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{M}_3\text{O}_{62}]^{n-}$  etc)の合成が可能である。これらの異種金属置換型ポリ酸塩は無置換型ポリ酸塩には見られない構造を形成する点や特異な触媒活性を発現する点で興味を持たれている。

特に  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  はイオン半径が  $0.75 \text{ \AA}$  であり  $\text{W}^{\text{VI}}$  のイオン半径( $0.74 \text{ \AA}$ )に近く、チタン(IV)置換ポリ酸塩は容易に形成される。また、Keggin 型や Dawson 型のポリ酸塩は  $\text{MO}_6$  八面体が稜共有と頂点共有を繰り返してできた構造であるため、その骨格金属 M ( $\text{M} = \text{W}^{\text{VI}}$  etc)を  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  に置換すれば、ポリ酸塩が Rutile 型や Perovskite 型のフラグメントを持つことになり、光酸化触媒などの触媒としての利用が期待できる。

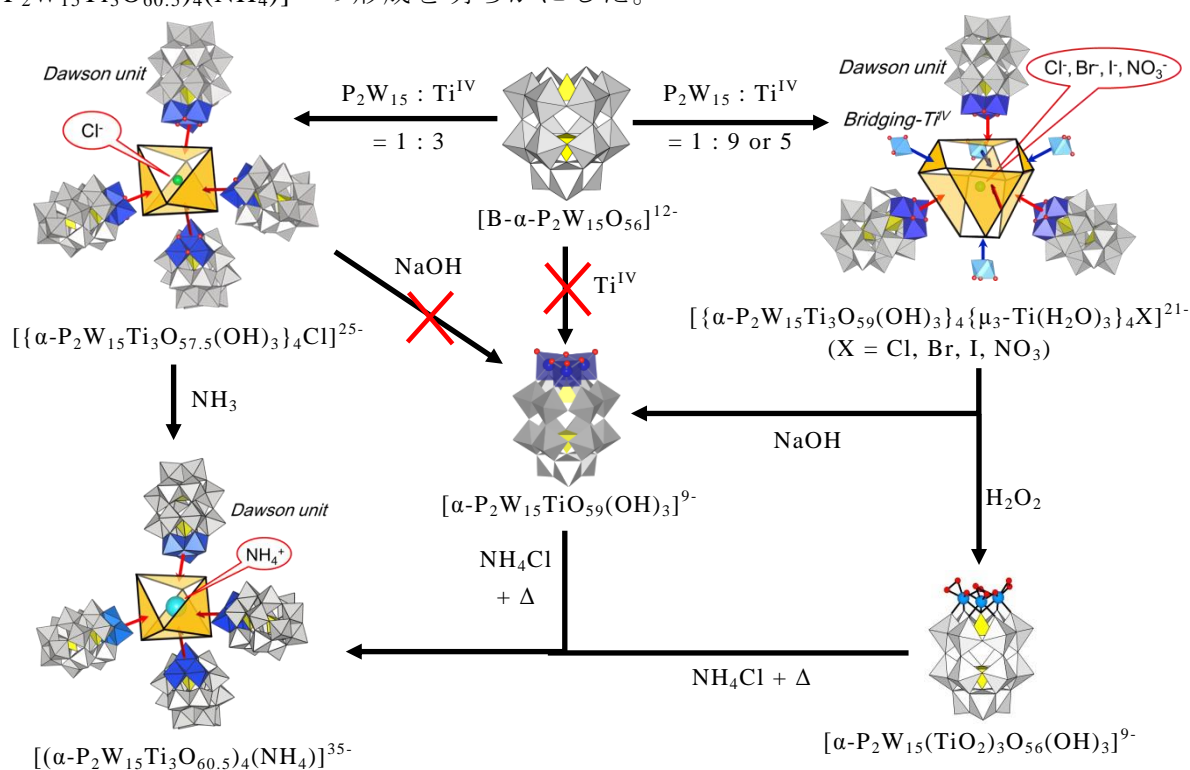


チタン(IV)一置換 Keggin 型ポリ酸塩は O. A. Kholdeeva らによって合成され、単量体と二量体種の平衡が報告されている。<sup>1-3)</sup> しかし、二量体種( $\mu\text{-OH}$  で Keggin unit が連結された二量体 $[(\alpha\text{-PW}_{11}\text{TiO}_{39})_2\text{OH}]^{7-}$  および  $\mu\text{-O}$  で Keggin unit が連結された二量体 $[(\alpha\text{-PW}_{11}\text{TiO}_{39})_2\text{O}]^{8-}$ )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。第一章ではこのチタン(IV)一置換 Keggin 型ポリ酸塩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、二量体の Keggin unit 間の連結様式が  $\mu\text{-OH}$  ではなくて、 $\mu\text{-O}$  であることを確認した。

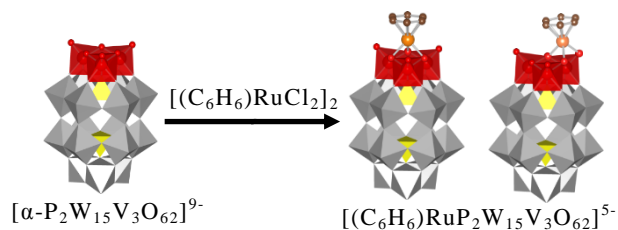


チタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩については当研究室の Y. Sakai らによって詳細な研究が行われている。<sup>4a-c)</sup> Dawson 型ポリ酸塩三欠損種と  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  の反応から直接チタン(IV)三置換単量体は得られないが、二種類のテトラポッド型チタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩四量体(架橋あり、架橋なし)が合成、構造解析されている。架橋あり四量体は Dawson unit が架橋チタンを介して縮合した四量体 $[\{\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{59}(\text{OH})_3\}_4\{\mu_3\text{-Ti}(\text{OH})_3\}_4\text{X}]^{21-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3$ )であり、一方架橋なし四量体は Dawson unit が直接縮合した四量体 $[\{\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{57.5}(\text{OH})_3\}_4\text{Cl}]^{25-}$ であり、これらの四量体はいずれも中心空間にアニオンをカプセル化していた。また、架橋あり四量体と  $\text{H}_2\text{O}_2$  との反応からペルオキシ配位チタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩単量体 $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}(\text{TiO}_2)_3\text{O}_{56}(\text{OH})_3]^{9-}$ が得られている。<sup>5)</sup> このペルオ

キソ配位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  $\text{NH}_4^+$  カチオンがカプセル化された架橋なし四量体  $[(\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{60.5})_4(\text{NH}_4)]^{35-}$  が合成され、構造が決定されている。<sup>6)</sup> 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  $\text{Ti-OH-Ti}$  結合の  $\text{H}^+$  を塩基で脱プロトン化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と塩基の反応から、チタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩単量体“ $[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{62}]^{12-}$ ”が見出された。<sup>6)</sup> このチタン(IV)三置換単量体は三欠損種とチタン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。またペルオキシ配位単量体と同様に、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(IV)三置換単量体をビルディングブロックとして  $\text{NH}_4^+$  カチオンがカプセル化された架橋なし四量体  $[(\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{60.5})_4(\text{NH}_4)]^{35-}$  の形成を明らかにした。



$\text{Nb}^{\text{V}}, \text{V}^{\text{V}}$  三置換 Dawson 型ポリ酸塩  $[(\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62})]^{9-}$ ,  $[(\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62})]^{9-}$  は置換表面の負電荷とカチオン性有機金属種が作用するため、有機金属種担持ポリ酸塩を形成することが知られている。例えばバナジウム(V)



三置換 Dawson 型ポリ酸塩単量体  $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}]^{9-}$  は  $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$  と反応して、担持位置の異なる二種類の  $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}$  基担持ポリ酸塩  $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuP}_2\text{W}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}]^{5-}$  を形成する。<sup>7)</sup> チタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩単量体“ $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{62}]^{12-}$ ”はこれまでの M 三置換 Dawson 型ポリ酸塩単量体  $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{M}_3\text{O}_{62}]^{9-}$  に比べて負電荷密度が増大しており、今までにない構造や組成の有機金属種担持ポリ酸塩の形成が期待できる。

しかし、チタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩単量体は中性、酸性条件で架橋なし四量体を形成しやすいので、塩基性条件で扱う必要があることや、この単量体は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、チタン(IV)三置換単量体 $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{59}(\text{OH})_3]^{9-}$ と $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ の反応を行い2つの Dawson unit  $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{60}(\text{OH})_2]^{10-}$ を2つの  $\text{Cp}^*\text{Rh}$  で架橋した2:2型二量体 $[\{\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{60}(\text{OH})_2\}_2(\text{Cp}^*\text{Rh})_2]^{16-}$ の合成と構造解析を行った。

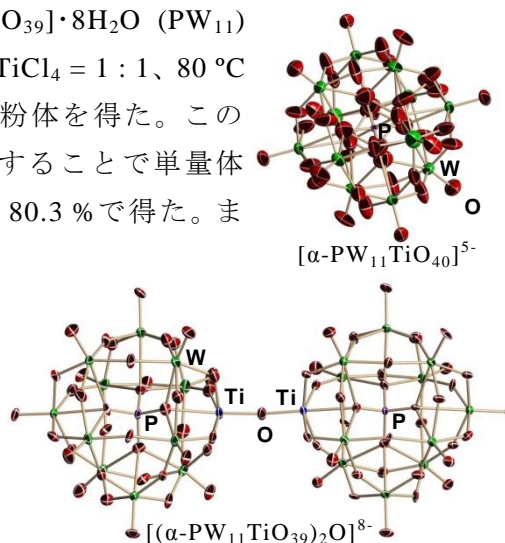
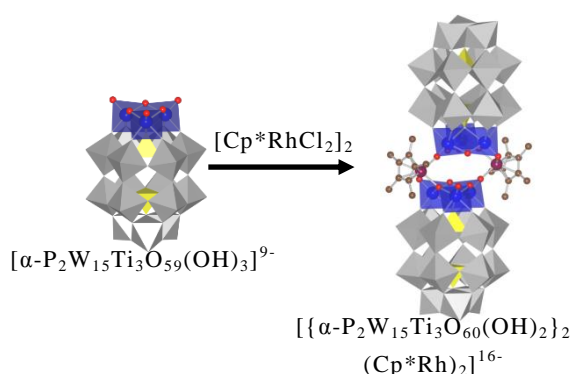
チタン(IV)含有ポリ酸塩に関する研究を主に行ってきたが、その他にも共同研究として同族のジルコニウム(IV)/ハフニウム(IV)含有 Keggin 型シリコタングステン酸塩2:2型面共有/稜共有錯体 $[(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{M})_2(\mu\text{-OH})_2]^{10-}$ ,  $[(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{M})_2(\mu\text{-OH})_3]^{11-}$ の構造解析に関する研究にも携わっている。Appendix として担当したX線構造解析の部分について記述した。

## 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

別途合成した Keggin 型ポリ酸塩一欠損種  $\text{K}_7[\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{PW}_{11}$ )を水に溶解し、 $\text{NaOAc}$  存在下で  $\text{TiCl}_4$  とモル比  $\text{PW}_{11}:\text{TiCl}_4 = 1:1$ 、 $80^\circ\text{C}$  で反応させ過剰量の  $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}$  ( $\text{DEACl}$ )を加えることで粉体を得た。この粉体を水に溶解し、 $\text{NaOAc}$  存在下で slow evaporation することで単量体  $\text{DEA}_5[\alpha\text{-PW}_{11}\text{TiO}_{40}]\cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$  の無色透明柱状結晶を収率 80.3 % で得た。また、塩酸酸性下で slow evaporation することで二量体  $\text{DEA}_8[(\alpha\text{-PW}_{11}\text{TiO}_{39})_2\text{O}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の無色透明板状結晶を収率 65.3 % で得た。ここ十数年間にわたって二量体のX線構造解析が無かった理由は、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。本実験では単量体から二量体を誘導する過程で二量体が結晶化することを初めて明らかにした。

単結晶 X 線構造解析の結果、二量体は Keggin unit 間を  $\mu\text{-O}$  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(IV)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  $^{31}\text{P}$  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 で二量体のみとなった。チタン(IV)一置換 Dawson 型ポリ酸塩では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。

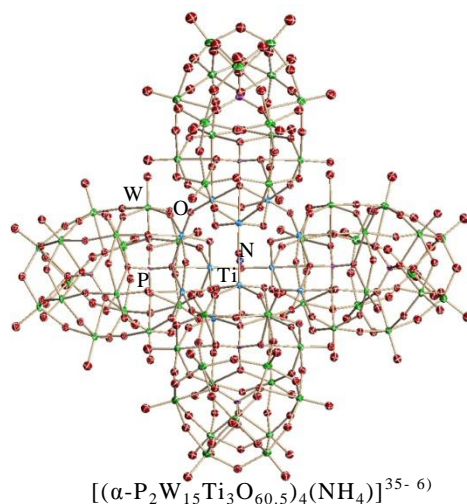




## 第二章

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  $\text{NH}_4^+$ カチオンをカプセル化した架橋なし四量体の合成

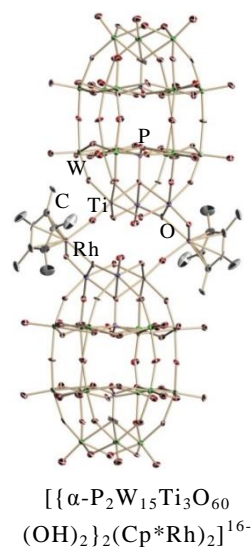
別途合成した架橋あり四量体  $\text{Na}_{19}\text{H}_2[\{\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{59}(\text{OH})_3\}_4\{\mu_3\text{-Ti}(\text{H}_2\text{O})_3\}_4\text{Cl}]\cdot 124\text{H}_2\text{O}$  を水に溶解し、1 M NaOH aq. で pH = 9.0 に調整後、NaCl を加えることで単量体 “ $\text{Na}_{12}[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{62}]\cdot 22\text{H}_2\text{O}$ ” の白色粉体を収率 41.7 % で得た。この単量体を水に溶解し  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を加え、0.1 M HCl で pH = 6.0 に調整し 80 °C で加熱し、エバポレーターで濃縮し、純水を加え湯浴上(35 °C)で室温まで徐々に放冷することで  $\text{NH}_4^+$ カプセル化架橋なし四量体  $(\text{NH}_4)_{21}\text{Na}_{14}[(\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{60.5})_4(\text{NH}_4)]\cdot 70\text{H}_2\text{O}$  の無色透明針状結晶を収率 14.3 % で得た。この針状結晶は単結晶 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。FT-IR では得られた白色粉体は Dawson unit 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。 $^{31}\text{P}$  NMR ではこれまで合成されてきたどの四量体種の化学シフト (Cl<sup>-</sup>カプセル化架橋なし四量体; -7.65, -13.90 ppm/ Cl<sup>-</sup>カプセル化架橋あり四量体; -7.04, -13.77 ppm) と一致しなかった。またペルオキシ基配位チタン(IV)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。ペルオキシ基配位単量体をビルディングブロックとして誘導した  $\text{NH}_4^+$ カプセル化種の X 線構造解析では中心空間に  $\text{NH}_4^+$  がカプセル化されていることが確認されている。その  $^{31}\text{P}$  NMR は -7.15, -14.23 ppm に一対の二本線ピークで観測される。これらのピークが単量体から誘導された  $\text{NH}_4^+$ 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  $\text{NH}_4^+$ 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  $\text{Cp}^*\text{Rh}$  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

別途合成したチタン(IV)三置換単量体  $\text{Na}_8\text{Cs}[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{59}(\text{OH})_3]\cdot \text{TiO}_2\cdot 20\text{H}_2\text{O}$  を水に溶解し 0.1 M LiOH aq. を単量体 : LiOH = 1 : 3 で加えた。この溶液に別途調製した  $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{BF}_4)_2$  aq. を単量体 :  $\text{Cp}^*\text{Rh}$  = 1 : 1 で加え 90 °C で反応させ、濃縮後エタノールに再沈殿し得られた黄橙色粉体を水から再結晶することで  $\text{Cp}^*\text{Rh}$  架橋二量体  $\text{Na}_{14}\text{Cs}_2[\{\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{60}(\text{OH})_2\}_2(\text{Cp}^*\text{Rh})_2]\cdot 37\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{TiO}_2$  の橙色柱状結晶を収率 80.1 % で得た。X 線構造解析の結果、2 つの Dawson unit を 2 つの  $\text{Cp}^*\text{Rh}$  基で架橋した二量体構造であり、Dawson unit 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 Nb<sup>V</sup>, V<sup>V</sup> 三置換 Dawson 型ポリ酸塩には見られない非常に珍しい構造であった。溶液中の <sup>31</sup>P NMR で -5.20, -14.61 ppm に一对の二本線ピークが観測された。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 P 共鳴が大きくシフトしているのは、チタン(IV)置換サイト周辺に担持された Cp\*Rh 基の効果によるものであり、溶液中でも二量体構造が保持されていると思われる。

### 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

二つの Zr<sup>IV</sup>, Hf<sup>IV</sup>、又は(M)をヘテロ原子 Si の Keggin 型ポリ酸塩一欠損種でサンドイッチした錯体について、二つの M を二本の  $\mu$ -OH で架橋した稜共有錯体 [(SiW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>M)<sub>2</sub>( $\mu$ -OH)<sub>2</sub>]<sup>10-</sup> と、二つの M を三本の  $\mu$ -OH で架橋した面共有錯体 [(SiW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>M)<sub>2</sub>( $\mu$ -OH)<sub>3</sub>]<sup>11-</sup> の構造解析を行った。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 のポリ酸塩では同じ pH では安定に存在できないため実現できない。

### 総括と展望

チタン(IV)置換 Keggin 型および Dawson 型ポリ酸塩の化学において、単量体から多量体の形成は pH が重要な鍵になっている。チタン(IV)置換体は二量体や四量体などオリゴマーが安定形であり、単量体を直接誘導するのは難しいといわれていた。本研究では Keggin 型チタン(IV)一置換体および Dawson 型チタン(IV)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(IV)置換ポリ酸塩の合成化学の大きな展開が開けた。

#### reference

- |   |  |
|---|--|
| 1) O. A. Kholdeeva et al, <i>Inorg. Chem.</i> <b>2000</b> , 39, 3828.       | 2) O. A. Kholdeeva et al, <i>Inorg. Chem.</i> <b>2005</b> , 44, 1635.    |
| 3) G. M. Maksimov et al, <i>J. Struct. Chem.</i> <b>2009</b> , 50, 618-627. | 4a) Y. Sakai et al, <i>Dalton Trans.</i> <b>2003</b> , 3581.             |
| 4b) Y. Sakai et al, <i>Chem. Eur. J.</i> <b>2003</b> , 9, 4077.             | 4c) Y. Sakai et al, <i>Bull. Chem. Soc. Jpn.</i> <b>2007</b> , 80, 1965. |
| 5) Y. Sakai et al, <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> <b>2004</b> , 4646.          | 6) Y. Sakai et al, <i>Inorg. Chem.</i> <b>2011</b> , 50, 6575.           |
| 7) K. Nomiya et al, <i>Inorg. Chim. Acta</i> <b>2007</b> , 360, 2313.       | 8) S. Yoshida et al, <i>Dalton Trans.</i> <b>2008</b> , 4630.            |

#### Original Paper (Peer Reviewed)

- Monomer and Dimer of Mono-titanium(IV)-Containing  $\alpha$ -Keggin Polyoxometalates: Synthesis, Molecular Structures, and pH-Dependent Monomer-Dimer Interconversion in Solution  
Y. Matsuki, Y. Mouri, Y. Sakai, S. Matsunaga, K. Nomiya, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 1754-1761.
- Encapsulation of Anion/Cation in the Central Cavity of Tetrameric Polyoxometalate, Composed of Four Trititanium(IV)-Substituted  $\alpha$ -Dawson Subunits, Initiated by Protonation/Deprotonation of the Bridging Oxygen Atoms on the Intramolecular Surface  
Y. Sakai, S. Ohta, Y. Shintoyo, S. Yoshida, Y. Taguchi, Y. Matsuki, S. Matsunaga, K. Nomiya, *Inorg. Chem.*

2011, 50, 1754-1761.

3. Synthesis and molecular structure of dimeric tri-titanium(IV)-substituted Dawson polyoxometalate bridged by two  $\text{Cp}^*\text{Rh}^{2+}$  groups

Y. Matsuki, S. Takaku, T. Hoshino, S. Matsunaga, K. Nomiya, *Manuscript in preparation*.

4. 2:2-Type complexes of zirconium(IV)/hafnium(IV) centers with mono-lacunary Keggin polyoxometalates: Syntheses and molecular structures of  $[(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{M})_2(\mu\text{-OH})_2]^{10-}$  (M = Zr, Hf) with edge-sharing octahedral units and  $[(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{M})_2(\mu\text{-OH})_3]^{11-}$  with face-sharing octahedral units

H. Osada, A. Ishikawa, Y. Saku, Y. Sakai, Y. Matsuki, S. Matsunaga, K. Nomiya, *Polyhedron*, **2013**, 52, 389-397.

#### Original Paper (Non-Peer Reviewed)

1. チタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩単量体とそれを用いた  $\text{NH}_4^+$  内包テトラポッド型四量体の合成  
松本悠介, 星野貴弘, 増田佳奈, 松井敬祐, 力石紀子, 松永諭, 野宮健司, *Science Journal of Kanagawa University*, **2014**, 25, 69-72.

#### International Conference

1. Synthesis of monomeric, tri-titanium(IV)-substituted Dawson polyoxometalate and derivation of its non-bridging tetramer with encapsulated  $\text{Br}^-$ -ion in the central cavity

The 9th International Symposium on the Kanagawa University-National Taiwan University Exchange Program 2013, March 15, **2014**.

#### Meeting and Conference

1. チタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩単量体の合成およびそれをビルディングブロックとした中心空間にカチオンをカプセル化した四量体の誘導

松本悠介 et al, 第 61 回錯体化学討論会, 岡山理科大学, 2011 年 9 月, Abstr., **1PA-15**.

2. チタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩単量体の合成および中心空間にアニオンをカプセル化した架橋なし四量体の誘導

松本悠介 et al, 第 64 回錯体化学討論会, 中央大学後楽園キャンパス, 2014 年 9 月 Abstr. **1PA-026**.

3. 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中心空間にカチオンをカプセル化した架橋なし四量体の誘導

松本悠介 et al, 第 92 回日本化学会春季年会, 慶応義塾大学日吉キャンパス, 2012 年 3 月, Abstr. **1PB-006**.

4. 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、分子構造と単量体-二量体の pH に依存した相互変換

松本悠介 et al, 第 93 回日本化学会春季年会, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月, Abstr. **1B3-14**.

5. チタン(IV)一置換  $\alpha$ -Keggin 型ポリ酸塩単量体および二量体の合成、分子構造と pH に依存する単量体-二量体の平衡

松本悠介 et al, 第 2 回 CSJ 化学フェスタ, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2012 年 10 月, Abstr. **P1-28**.

6. チタン(IV)三置換 Dawson 型ポリ酸塩単量体から中心空間に  $\text{Br}^-$  を内包した架橋なし四量体の合成

松本悠介 et al, 第 4 回 CSJ 化学フェスタ, タワーホール船堀, 2014 年 10 月 Abstr. **P3-060**.