



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Structural investigation of polyoxometallates self-assembled architectures induced by crown ether supramolecular cations [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	熊, 俊
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第12228号
Issue Date	2016-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/62111
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Jun_Xiong_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士（環境科学）

氏 名 熊 俊

審査委員	主査	教 授	中村 貴義
	副査	教 授	神谷 裕一
	副査	准教授	叶 深
	副査	准教授	野呂 真一郎

学 位 論 文 題 名

Structural investigation of polyoxometallates self-assembled architectures induced by crown ether supramolecular cations

(クラウンエーテル超分子カチオンに誘起されるポリオキソメタレートの自己集積化構造に関する研究)

ポリオキソメタレート(POM)は触媒、磁性体、非線形光学材料、医薬などの分野において、広く応用が期待されており、化学構造のみならず、その結晶構造制御は物性発現においてきわめて重要である。しかしながら、POMの結晶構造制御についての研究は、まだ不十分な段階にあり、不明な点も多い。

POMは前期遷移金属元素の酸化物から構成されるクラスターであり、その構造は多岐にわたる。POMの構造的な特徴は以下のようにまとめられる。1) 酸化物クラスターであることから多くの水素結合部位をもち、有機-無機ハイブリッド構造を形成しやすい。2) 巨大分子であり、結晶内に機能性を持つ大サイズの分子性・超分子性カチオンをカウンターカチオンとして含むことができる。3) 一部のPOMにおいては、結合長の交替に基づくねじれが巨大分子内に存在するため、対称性の低下が起こっており極性あるいはキラル結晶を与えやすい。このような構造的特徴を持つPOMと組み合わせる分子として、クラウンエーテルは好適である。クラウンエーテル中の炭素・酸素原子は水素結合部位となり得ることから、POMとともに水素結合を介した自己集積構造を与えやすい。また、クラウンエーテルの空孔にはアルカリ金属イオンやアンモニウムイオンが包接され、特に、有機アンモニウムとともに大きなサイズの超分子カチオンを形成することが可能である。さらに、POMはアニオン性であることから、超分子カチオンはカウンターカチオンとしてPOM結晶に容易に導入することができ、そのフレキシブルな構造および多様な電荷に基づき、多彩な結晶構造を与えうる。非対称なクラウンエーテルを用いることで、POM結晶の対称性低下も期待できる。

本博士論文においては、このようなPOMおよびクラウンエーテルの構造的特徴を活用して、以下の研究を進めた。1) 超分子カチオンの設計性に基づき種々のサイズのカチオンを導入したPOM結晶を作製し、カチオンサイズと結晶構造との相関を解明する。2) 超分子ローター構造を結晶中に導入し、結晶構造と分子運動の相関を検討する。3) POMおよび超分子カチオンの設計に基づき、アキラルな分子からなるキラル結晶を作製し、また、キラル結晶を得るための設計指針を示す。

本論文は6章からなり、第1章、2章、6章はそれぞれ緒言、実験の部、結論である。第3章では、サイズの異なる超分子カチオンを、典型的なKeggin型POMである $[\text{SMo}_{12}\text{O}_{40}^{2-}]$ の結晶に導入し、得られた結晶の構造を精査した。結晶のパッキング構造はカチオンサイズに依存し、1価有機アンモニウムとクラウンエーテルの1:1包接体からなる比較的小さいカチオンを用いた場合には、カチオンはPOMの周りに六角形に配置し、1:1包接体のダイマーなど、2価の比較的大きなカチオンを用いた場合には、カチオンはPOMの周りに四角形に配置することを明らかにした。

第4章においては、DB[18]crown-6 (DB[18]crown-6=dibenzo[18]crown-6) と ($m\text{-XAni}^+$) ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br or I}, \text{Ani}^+=\text{anilinium}$) からなる超分子カチオンをPOMに導入した。これまでの研究において、 $m\text{-FAni}^+$ と DB[18]crown-6 からなる超分子カチオンを導入した $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 結晶では、 $m\text{-FAni}^+$ の分子回転に基づく強誘電性が観察されている。今回得られた結晶においても m -位のハロゲン原子にdisorderが見られたが、分子間の弱い相互作用により分子回転は抑制されていた。分子回転の抑制は、回転ポテンシャルの理論計算からも支持する結果が得られた。

第5章においては、ビルディングブロックの対称性を下げることで、アキラルな超分子カチオンとPOMから、キラルな有機-無機ハイブリッドを作製することを検討した。対称的な構造を持つDB[18]crown-6と2価のPOMである $[\text{SMo}_{12}\text{O}_{40}^{2-}]$ からなる結晶は空間群 $P2_1/n$ に属し、対称心、鏡面、 C_2 軸を有する比較的高い対称性が高い結晶である。DB[18]crown-6 を B[18]crown-6 (B[18]crown-6=dibenzo[18]crown-6) にかえた結晶では、空間群は P に変化し、クラウンエーテルの対称性変化に伴い、結晶の対称性は低下した。さらに、POMを2価の $[\text{SMo}_{12}\text{O}_{40}^{2-}]$ から3価の $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}]$ にかえて、 $[(4\text{-BrAni}^+)(\text{B}[18]\text{crown-6})]$ を結晶内に導入したところ、結晶は対称心を持たない極性結晶 (空間群 Pc) となった。これは、3価のアニオンの電荷を中和するために、1価の超分子カチオンが空間的に均等に配置するために、結晶が対称心を持つことが困難になったためと考えられる。さらに、2価のアリールアンモニウムイオンを用い、フレキシブルな超分子カチオン構造を導入することで、2種のキラルなPOM結晶が得られ、結晶設計指針の有用性を示すことができた。

以上、本論文において、1) 無機のビルディングブロックに対し、様々なサイズの有機カチオンを組み合わせることで、多様な結晶の自己集積化構造を形成することが可能であること、2) 超分子カチオンからなる分子ローター構造を結晶内に構築する場合、弱い分子間相互作用が重要であること明らかにし、また3) 非線形光学効果など、様々な有用な物性を示すキラル結晶を、アキラルな超分子カチオンとPOMから形成するための結晶設計指針を示した。これらの成果は今後、POMをベースとした有機-無機ハイブリッド材料を設計・作製する上で、貴重な指針になるものと考えられる。

審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士 (環境科学) の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。