

Title	Construction and Reactivity of Assemblies of Heteropolyoxometalates with Non-Planar Metalloporphyrins
Author(s)	横山, 温和
Citation	大阪大学, 2011, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/58311
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について〈/a〉をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	横山温和
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 24537号
学位授与年月日	平成23年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科生命先端工学専攻
学位論文名	Construction and Reactivity of Assemblies of Heteropolyoxometalates with Non-Planar Metalloporphyrins (ヘテロポリ酸と非平面型金属ポルフィリン錯体の複合体形成と反応性)
論文審査委員	(主査) 教授 福住 俊一 (副査) 教授 宮田 幹二 教授 伊東 忍 筑波大学大学院数理物質科学研究科教授 小島 隆彦 教授 菊地 和也 教授 伊東 一良 教授 高井 義造 教授 金谷 茂則 教授 渡部 平司 教授 兼松 泰男

論文内容の要旨

ヘテロポリ酸(POM)は遷移金属元素の酸素酸イオンであり、金属酸化物クラスターイオンである。POMは水溶液中でpHと温度を制御する事で合成され、その代表的な構造としてKeggin型、Dawson型、Anderson型がある。これらのPOMは構成原子が異なっても同一の骨格構造を有し、ヘテロ原子、金属原子の酸化状態の選択によって分子の価数を様々に変化させることができる。また、これに伴い酸化還元電位などの物理化学的性質、酸化反応における触媒能などの機能性が様々に変化する。POMの化学的性質としてその構造の安定性があげられる。また、高原子価の金属イオンが示す可逆なレドックス機能を利用して、種々の有機分子に対する酸化触媒として用いられている。POMは、その他にも特異的な物理的性質を利用して、さまざまな分野で機能性分子として用いられている。

しかし、POMのカウンターカチオンの多くは、金属イオンかアンモニウムイオンが用いられ、POMの溶解性を調節する役割を果たしてきた。もしPOMと強く相互作用し、POMに新しく立体環境を付与出来るカチオン分子を用いれば、POMの新しい機能を開発する事が可能になると考えられる。

POMと対カチオンが非共有結合性相互作用などで連結され、POMの立体環境を制御している例として、サドル型ポルフィリンを配位子とするMo(V)錯体が、4核Mo(VI)-オキソクラスターを包摂して形成されるポルフィリンナノチューブが報告されている。しかし、ナノチューブ内に包摂されたこれらのMo四核クラスターは、再結晶の過程でアーク錯体の分解に伴い偶然形成されたものであった。また、非常に不安定であるため、この超分子を新たな機能開発に発展させることは困難であった。しかし、これらのMo四核クラスターに代わり、構造的に安定で、目的に応じて作り分けが可能なKeggin型POM及びその類縁体を用いれば、POMと対カチオンが強く相互作用した複合体を合理的に設計・構築でき、複合分子としての機能開発が可能となると考えられる。

そこで本研究では、非平面型金属ポルフィリン錯体の中心金属イオンの高いルイス酸性に着目し、サイズ・形状・電荷が制御可能なLewis塩基であるKeggin型POMをテンプレートとした、ポルフィリン-ヘテロポリ酸複合集積体を新たに設計・合成した。両分子はPOMのLewis塩基性に応じて複合体の集積様式が変化する。Lewis塩基性が強い場合は、金属ポルフィリン錯体と間で直接の配位結合を介したディスクリートな複合分子を形成する。一方、Lewis塩基性が弱い場合は、非共有結合性相互作用による超分子構造を形成する。

本博士論文は、金属ポルフィリン錯体-POM複合体の合成とその溶液中での電気化学的・電子的性質を精査し、ポルフィリン錯体を利用した複体内での光誘起電子移動、POM部位を利用した有機分子の触媒的酸化反応に関する研究成果をまとめたものである。

第1-2章では曲面型モリブデン(V)-ポルフィリン錯体とKeggin型POMの複合体形成について述べている。第1章では、非平面型モリブデン(V)-ポルフィリン錯体とKeggin型POMが、直接の軸配位を介して集積した分子状複合体の合成法を確立し、これらの複合体をPorphyrin Hamburgerと命名した。またこれらの結晶構造を決定し、溶液中に於ける酸化還元挙動と電子的性質を明らかにした。第2章では、曲面型Mo(V)ポルフィリンとKeggin型POMとの間の水素結合を介した超分子構造の形成について述べている。超分子構造の結晶構造を決定し、また溶液中の超分子集積体形成に於ける熱力学的パラメーターを決定した。第3章では複体内でのポルフィリン錯体からPOMへの光誘起電子移動(PET)に付いて述べている。反磁性であるスズ(IV)を中心金属として有するポルフィリン錯体を合成し、POMとの間で配位結合を介した複合錯体を形成させた。その結果、可視光照射下に於いて複合錯体内でポルフィリン部位からPOM部位へのPETが進行し、POMが可視光照射下で電子受容体として機能することを明らかにした。第4章ではルテニウム置換Keggin型POMを用いたPorphyrin Hamburgerを触媒とする有機分子の酸化反応について述べている。Porphyrin HamburgerのPOM部位-ルテニウム置換Keggin型POMを導入し、ベンジルアルコール類の触媒的酸化反応について研究を行った。速度論的検討によりその反応機構を明らかにした。

論文審査の結果の要旨

本論文では、非平面型金属ポルフィリン錯体の中心金属イオンの高いルイス酸性に着目し、サイズ・形状・電荷が制御可能なLewis塩基であるKeggin型POMをテンプレートとしたポルフィリン-ヘテロポリ酸複合集積体を新たに設計・合成し、その機能開発についてまとめたものである。その内容は以下のように要約される。

第1-2章では曲面型モリブデン(V)-ポルフィリン錯体とKeggin型POMの複合体形成について述べている。

第1章では、非平面型モリブデン(V)-ポルフィリン錯体とKeggin型POMが、直接の軸配位を介して集積した分子状複合体の合成法を確立し、これらの複合体をPorphyrin Hamburgerと命名した。またこれらの結晶構造を決定し、溶液中に於ける酸化還元挙動と電子的性質を明らかにしている。

第2章では、曲面型Mo(V)ポルフィリンとKeggin型POMとの間の水素結合を介した超分子構造の形成について述べている。超分子構造の結晶構造を決定し、さらに、溶液中においてこれらMo(V)-ポルフィリン錯体とPOMの超分子形成の過程の熱力学的パラメーターを決定し、それらがエントロピー支配で進行することが明らかにしている。

第3章では複体内でのポルフィリン錯体からPOMへの光誘起電子移動(PET)に付いて述べている。反磁性であるスズ(IV)を中心金属として有するポルフィリン錯体を合成し、POMとの間で配位結合を介した複合錯体を形成させた。その結果、可視光照射下に於いて複合錯体内でポルフィリン部位からPOM部位へのPETが進行し、POMが可視光照射下で電子受容体として機能することを明らかにしている。

第4章ではルテニウム置換Keggin型POMを用いたPorphyrin Hamburgerを触媒とする有機分子の酸化反応について述べている。Porphyrin HamburgerのPOM部位-ルテニウム置換Keggin型POMを導入し、ベンジルアルコール類の触媒的酸化反応について研究を行っている。その結果、この新規複合体はベンジルアルコールの酸化反応において顕著な置換基効果を示し、基質と活性種との会合形成を経由して反応が進行し、ベンジル位の水素引き抜き反応が進行する事を明らかにしている。

以上、本博士論文は新しいPOMの化学的創設を行い、曲面型ポルフィリン錯体との複合体形成の方法論を確立することでポルフィリン-POM複合体という新しい分野を開拓したものであり、高く評価できる。その結果、新しいPOMの機能開発が可能になり、光誘起電子移動において、POMが電子受容体として機能することを見出した。また、POMは曲面型ポルフィリン錯体と複合体を形成することで、対カチオンとの強い相互作用により、その酸化反応触媒機能が顕著に向上することを初めて見出した。本博士論文で得られた知見は、POMを基盤とするポルフィリン-POM複合集積体の開発とその機能発現に関する重要な基礎データとなると考えられ、博士論文として価値あるものと認める。