

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 8 月 14 日現在

機関番号：13301

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14239

研究課題名(和文) 金属酸化物カプセルに閉じ込められた分子の反応性と機能

研究課題名(英文) Property of Incorporated Molecules in metal oxide capsules

研究代表者

菊川 雄司 (Kikukawa, Yuji)

金沢大学・物質化学系・准教授

研究者番号：10637474

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：分子サイズの穴を持った半球状金属酸化物構造の内部を活用したホスト-ゲスト化学を展開した。ゲストが除去されると、バナジウム酸素種の四角錐ユニットの一つが反転し、ゲストを再包接すると元の構造に戻るという構造変化を観測した。溶液中でこの構造の一部の反転をモニターすることで、ゲスト分子と半球状ホストとの相互作用を定量することに成功した。バナジウム酸素種の四面体構造からなる構造では、中心に金属多核構造を安定化させることに成功し、特異的な電子移動を観測した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

バナジウム酸化物は有能な触媒活性サイトとして知られているが、相互作用する分子の有無でVO₅四角錐ユニットが容易に反転することを初めて見出した。これは、触媒反応メカニズムを考える際に、部分構造の反転を考慮に入れる必要性を提示できたという点で意義深い。金属酸化物の配位ユニットを変え、金属酸化物を分子レベルで制御し、その内部空間を利用した物性・機能、反応性解明困難な内部空間を利用した化学は新たな材料設計の指針になり得る。

研究成果の概要(英文)：Host-guest system with a molecular-size cavity of a vanadium-oxide cluster anion was developed. By removing the guest moiety, one VO₅ square-pyramidal unit was inverted. By the re-insertion of the guest, the structure was retrieved. By monitoring the structure transformation, the affinity between the guest and the vanadium-oxide host was evaluated. In the case of VO₄-based structures, multinuclear metal-oxygen cores were stabilized at the center of the cluster. The crystal structure and the redox property showed the unique electron transfer in the hexamanganese core.

研究分野：無機化学

キーワード：ポリオキソメタレート ホストゲスト 臭素化

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

分子を究極的に操るには、一つ一つの分子を独立に支配する技術が必要である。直接掴むことができないサブナノサイズの大きさの分子も、適切な“場”を提供することで、独立に扱うことができる。これまで、単一、あるいは複数の分子を一つの閉鎖的な空間に閉じ込める、分子カプセルに関する研究が行われてきた。これらは、有機化合物を基盤とした分子設計によって展開され、共有結合によるカプセル化や、超分子錯体に代表される、非共有結合性相互作用による構造の安定化（自己組織化）を利用している。これらの技術を用いることで、不安定化学種の閉じ込め、特異的な反応場としての活用など、重要な知見が得られている。また、フラーレンの内部に金属や分子を内包した化合物は、単分子デバイスとして興味深い可能性が示され、内包フラーレン調製法、分子手術法が開発されてきた。しかし、その実験は容易ではない。

バナジウム酸化物は、四角錐構造 VO_5 をとることができ、底面を中心に向かせるように球状に縮合することで、求電子性が足し合わされ、球の内部にアニオンを捕捉することが可能である。

2. 研究の目的

本研究では、バナジウムを基盤としたポリオキシメタレートに着目し、無機化合物からなる分子カプセルを創製し、内部に閉じ込められた分子の反応性と機能について解明することで、新しい“場”の概念を提唱することを目的とする。球状に縮合した構造内部には非結合性の空間があり、多価バナジウムと酸素による特異的な電荷分布を活用することで、特殊な閉じ込め空間や、反応場として働くことが期待できる。バナジウム酸化物クラスター内部に働く相互作用を評価することが重要である。

3. 研究の方法

VO_5 四角錐ユニットで形成されるポリオキシメタレートの内部に働く相互作用について議論するに当たり、半球状のポリオキシメタレートのホスト特性について詳細に検討した。通常、ゲストが包接されている半球状ポリオキシメタレートのゲスト除去、再包接を検討した。ゲスト包接を定量的に評価するため、溶液中で平衡定数を求めた。特異的な電荷分布を示すポリオキシメタレート内部において、臭素を吸着させることで、臭素を分極状態とし、通常の臭素の反応性と比較した。

VO_5 ユニットで形成されたポリオキシメタレートにアンモニウムカチオンで蓋をすることで、特異的な構造を示す構造を新たに合成することに成功した。

VO_4 四面体ユニットをイットリウムカチオンと反応させることで、多環構造を合成することに成功し、イットリウムやランタニドの四核構造を安定化することが明らかとなった

4. 研究成果

(1) ポリオキシメタレート内部の電荷分布を利用した反応

半球状ポリオキシメタレートは、アニオンや、電子リッチな官能基を有する中性分子が包接可能である。従来、ゲスト除去は困難であるとされてきたが、ゲスト除去に必要とされる熱により、ポリオキシメタレートが異性化した。そこで、種々の中性分子を包接する半球状ポリオキシメタレートの熱質量測定を行い、最も低温で脱離するジクロロメタンをゲストとした化合物を詳細に検討した。真空下で *in-situ* IR を測定すると、加熱とともに 850 cm^{-1} のピーク強度のみが減少した。これは、半球の底の V-O-V の伸縮振動に由来するピークであった。ゲスト除去後、単結晶 X 線構造解析により、ゲストフリー体の構造を明らかにした。単にゲストが除去されるのではなく、半球の底を成している VO_5 ユニットの一つが反転していることが明らかとなった (図 1)。これは、金属酸化物で多面体再配列を確認した初めての例であった。反転した構造は、再びゲストを作用させるとゲストを包接し、元の構造に戻ることを確認した。窒素、酸素、一酸化炭素、メタンなどの極性の小さい分子は包接されないが、二酸化炭素、臭化メタンなど極性のある分子は半球状内部に包接されることが明らかとなった。この、ゲスト反転をモニターすることで、溶液中で、ゲスト包接の平衡定数を求めることに成功した。アセトンや *N,N*-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドは極性官能基を持つが、官能基周りの立体障害により、ゲスト分子として働くことができない。種々の分子について会合定数を算出したところ、直線官能基であるニトリルは相互作用が最も大きかった。ハロゲンの中では、開口部のサイズに最も近いブromo基の相互作用が大きいことが明らかとなった。鎖状のエステルやケトンではゲスト分子として包接されないが、環状エステル (ラクトン) や環状ケトンとなることで、官能基周りの立体障害を小さくすることができ、ゲストとして働くことが明らかとなった。ラクトンでは 5 員環、ケトンでは 4 員環で包接が確認された。このような電子リッチな官能基を好むのは、半球の

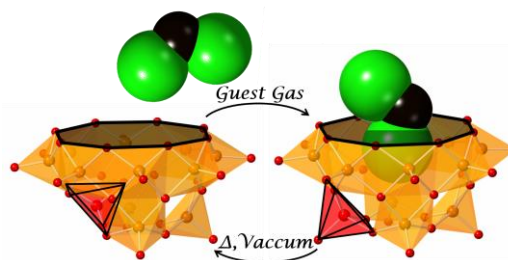


図 1. ゲスト包接・除去に伴うバナジウム酸化物ホストの構造変換。

元の構造に戻ることを確認した。窒素、酸素、一酸化炭素、メタンなどの極性の小さい分子は包接されないが、二酸化炭素、臭化メタンなど極性のある分子は半球状内部に包接されることが明らかとなった。この、ゲスト反転をモニターすることで、溶液中で、ゲスト包接の平衡定数を求めることに成功した。アセトンや *N,N*-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドは極性官能基を持つが、官能基周りの立体障害により、ゲスト分子として働くことができない。種々の分子について会合定数を算出したところ、直線官能基であるニトリルは相互作用が最も大きかった。ハロゲンの中では、開口部のサイズに最も近いブromo基の相互作用が大きいことが明らかとなった。鎖状のエステルやケトンではゲスト分子として包接されないが、環状エステル (ラクトン) や環状ケトンとなることで、官能基周りの立体障害を小さくすることができ、ゲストとして働くことが明らかとなった。ラクトンでは 5 員環、ケトンでは 4 員環で包接が確認された。このような電子リッチな官能基を好むのは、半球の

内部の電荷密度分布に起因する(図 3)。空孔の入り口は相対的に負に、内部は相対的に正となっている。窒素や酸素、水素といった無極性分子は包接されなかったが、分極しやすい臭素は、半球状構造の内部に包接されることが明らかとなった。挿入された臭素は分極しており、IR で 185 cm^{-1} に Br-Br に帰属されるピークが観測された。これは、分極した臭素を分光学的に観測した初めての報告である。半球状構造内の臭素分子は、トルエンの臭素化において、ベンゼン環部位を臭素化させることから、イオ的に活性化されていることが明らかとなった。また、ペンタン、ブタン、プロパンの臭素化も進行した。

半球状ポリオキシメタレートは、種々の分子アニオンを包接することが可能である。塩化物イオンを包接した場合、筒状の構造へと異性化させることができ、筒の両端がジエチルアンモニウムで蓋をされる。より大きなアニオンを包接した半球状ポリオキシメタレートを同様に、筒状に骨格変換させた。塩化物イオンを包接した筒状の構造は V6 の環であったが、硝酸イオン、アジ化物イオンを包接した筒状の構造は V7 の環であることが明らかとなった。

従来、球状ポリオキシバナデートは、アニオンのテンプレート効果により、構造が組みあがるとされてきた。しかし、既報の構造を見てみると、同じテンプレートアニオンでも構造が異なることがあった。そこで、構造を決めている要因として、テンプレートアニオンは必ずしも必要ないことが考えられた。合成条件を検討することで、アニオンが含まれない、球状ポリオキシバナデートの合成に成功した。内部には、中性の有機分子が包接されていた。興味深いことに、中性分子が包接された球状ポリオキシメタレートは、構造を保持したまま内部の中性分子を放出することが明らかとなった。

(2)ポリオキシメタレートの中心に金属カチオン種を安定化させた構造

配位形態を四面体にする、酸素原子の求核性から、カチオン性の化合物を包接することが可能となる。VO₄四面体ユニットで構成されたポリオキシメタレートにイットリウムカチオンや、マンガンカチオンを反応させることで、中心に金属多核構造を有するポリオキシバナデートが合成された(図 4)。イットリウムカチオンを用いたとき、四つの V11 の環で構成されたケージ状の構造が得られることが明らかとなった。イットリウムをユーロビウムやイッテルビウムに変更しても、同様の構造が得られることが明らかとなった。マンガンを含むポリオキシバナデートでは、中心のマンガン 6 核構造が混合原子価状態をとっていた。一電子酸化した構造についても、単結晶 X 線構造解析に成功した。酸化体は、4 価のサイトが単純に 1 個増えるだけでなく、4 価の位置が還元前と比べて移動しており、分子内で電子が移動したことが明らかとなった(図 5)。

以上のように、バナジウムと酸素で覆われた構造の内部を活用することで、特異的なホスト-ゲスト化学、金属安定化サイトを構築できることが明らかとなった。

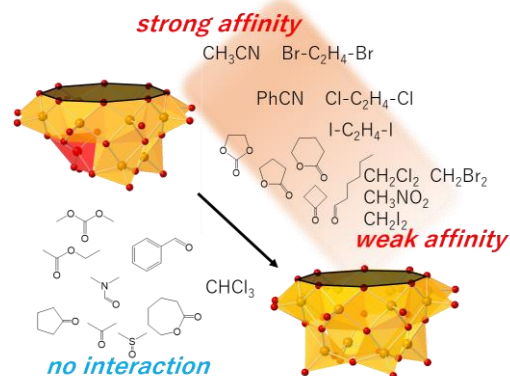


図 2 バナジウム酸化物とゲスト分子の定量的な相互作用。

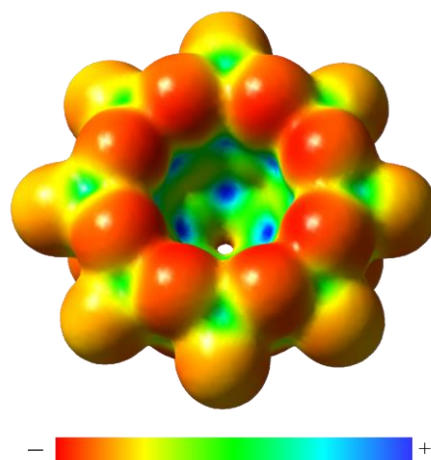


図 3. 半球状構造の電荷分布。

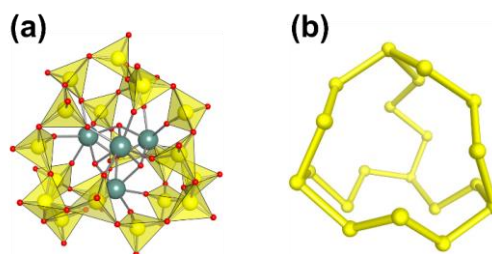


図 4. (a)ポリオキシメタレートのケージ内に安定化されたイットリウム四核構造、(b)ゲージ骨格。

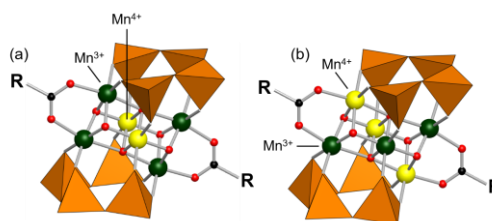


図 5. (a) マンガン 6 核構造を有するポリオキシバナデートと(b)一電子酸化体。酸化によりマンガン 4 価のサイトが大きく移動した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yuji Kikukawa, Kensuke Seto, Daiki Watanabe, Hiromasa Kitajima, Misaki Katayama, Shohei Yamashita, Yasuhiro Inada, Yoshihito Hayashi	4. 巻 -
2. 論文標題 Induced-Fitting and Polarization of Bromine Molecule in an Electrophilic Inorganic Molecular Cavity and Its Bromination Reactivity	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie, International Edition	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202007406	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yuji Kikukawa, Kensuke Seto, Sayaka Uchida, Sho Kuwajima, Yoshihito Hayashi	4. 巻 57
2. 論文標題 Solid State Umbrella-type Inversion of a V05 Square Pyramidal Unit in a Bowl-type Dodecavanadate Induced by Insertion and Elimination of a Guest Molecule	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie, International Edition	6. 最初と最後の頁 16051-16055
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201809120	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sho Kuwajima, Yuta Arai, Hiromasa Kitajima, Yuji Kikukawa, Yoshihito Hayashi	4. 巻 C74
2. 論文標題 Synthesis and structural characterization of tube type tetradecavanadates	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Acta Crystallographica Section C	6. 最初と最後の頁 1295-1299
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1107/S2053229618008914	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tatsuya Maruyama, Hiroko Kawabata, Yuji Kikukawa, Yoshihito Hayashi	4. 巻 2019
2. 論文標題 Synthesis and Characterization of Yttrium-containing Sandwich-, Ring-, and Cage-type Polyoxovanadates	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 529-533
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.201800540	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yuji Kikukawa, Hiromasa Kitajima, Yoshihito Hayashi	4. 巻 48
2. 論文標題 Evaluation of Chemo- and Shape-Selective Association of a Bowl-Type Dodecavanadate Cage with an Electron-Rich Group	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 7138-7143
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9dt00462a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tatsuya Maruyama, Akimi Namekata, Hiroshi Sakiyama, Yuji Kikukawa, Yoshihito Hayashi	4. 巻 43
2. 論文標題 Redox active mixed-valence hexamanganese double-cubane complexes supported by tetravanadates	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 17703-17710
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9NJ02437A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計16件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 8件)

1. 発表者名 Yuji Kikukawa, Sayaka Uchida, Yoshihito Hayashi
2. 発表標題 Host-Guest Property and Reversible Structure Transformation of Dodecavanadates
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tatsuya Maruyama, Yuji Kikukawa, Yoshihito Hayashi
2. 発表標題 Structure adaptation of yttrium containing polyoxovanadates
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuji KIKUKAWA, Sayaka UCHIDA, Yoshihito HAYASHI
2. 発表標題 Host-guest property of half spherical type dodecavanadates
3. 学会等名 The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuji Kikukawa
2. 発表標題 Synthesis and Characterization of Fluoride-incorporated Polyoxovanadates
3. 学会等名 International symposium on Metal-Oxo Cluster Sciences: Exploring Novel Possibilities (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 瀬戸健介、菊川雄司、林直仁
2. 発表標題 半球状バナジウム酸化物クラスターのゲスト脱離・再包接によるV05四角錐ユニットの反転
3. 学会等名 CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 川上敦史, 菊川雄司, 林直仁
2. 発表標題 カチオン種添加による環状ポリオキソバナデートの形態制御
3. 学会等名 日本化学会第 100 春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 北島 大雅, 菊川 雄司, 林 宜仁
2. 発表標題 不安定アニオン種を有するかご型ポリオキソバナデート
3. 学会等名 日本化学会第 100 春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 菊川 雄司, 栗本 雄志, 林 宜仁
2. 発表標題 八口ペルオキシダーゼ活性点構造を有する金属酸化物の合成と触媒特性
3. 学会等名 日本化学会第 100 春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 栗本 雄志, 菊川 雄司, 林 宜仁
2. 発表標題 活性酸素種を有するポリオキソバナデートの合成と触媒特性
3. 学会等名 日本化学会第 100 春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 栗本 雄志, 菊川 雄司, 林 宜仁
2. 発表標題 フッ化物イオンを内包したポリオキソバナデートの合成と酸化触媒
3. 学会等名 令和元年度日本結晶学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山根 賢, 菊川 雄司, 林 宜仁
2. 発表標題 十三核コバルト構造を有するバナジウム酸化物クラスターの構造解析と特性調査
3. 学会等名 令和元年度日本結晶学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 菊川雄司
2. 発表標題 半球状ポリオキソバナデートの合成とホストゲスト特性
3. 学会等名 令和元年度日本結晶学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuji Kikukawa
2. 発表標題 SYNTHESIS AND OXIDATION CATALYSIS OF FLUORIDE-CONTAINING POLYOXOVANADATES
3. 学会等名 The 8th Asia-Pacific Congress on Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masaru Yamane, Yuji Kikukawa, Yoshihito Hayashi
2. 発表標題 Synthesis and Characterization of Multinuclear Cobalt Containing Polyoxovanadates
3. 学会等名 7TH ASIAN CONFERENCE ON COORDINATION CHEMISTRY (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiromasa Kitajima, Yuji Kikukawa, Yoshihito Hayashi
2. 発表標題 Host-Guest Interaction Inducing a Structure Conversion of a Bowl-Type Dodecavanadate
3. 学会等名 7TH ASIAN CONFERENCE ON COORDINATION CHEMISTRY (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuji Kikukawa
2. 発表標題 Structure Transformation and Host Property of a Dodecavanadate
3. 学会等名 7TH ASIAN CONFERENCE ON COORDINATION CHEMISTRY (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考