

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550069

研究課題名(和文)クラウンエーテル型バナデート配位子を有するランタニド錯体の化学

研究課題名(英文)The chemistry of lanthanide complexes with crown-ether type vanadate ligands

研究代表者

林 宜仁 (Hayashi, Yoshihito)

金沢大学・物質化学系・教授

研究者番号：10231531

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,700,000円、(間接経費) 1,410,000円

研究成果の概要(和文)：ポリリン酸のようにバナジウムの{VO₄}四面体が環状構造を形成した無機大環状配位子をランタニドイオンに配位させた無機錯体の化学を開拓した。異なる環員数を持つ配位子や環状無機配位子のねじれ角の調整によってランタニドイオンの幅広いイオン半径に対応し6～8配位構造の錯体を得た。また、単結晶構造解析を行った粉末サンプルおよび溶液サンプルに対しランタニド原子を吸収端とするEXAFS構造解析を行った。FEFFによる多重反射を含めた解析を行い、溶液内での構造保持を確認するとともに詳細な結合距離を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The chemistry of all-inorganic coordination complexes of lanthanide ions have been developed by using an inorganic macrocyclic ligand of V04-based-polyoxovanadates. The syntheses of macrocyclic polyoxovanadate ligands and those lanthanide complexes are conducted except a radioactive element. The coordination complexes with 6 to 8 coordination spheres were isolated with a different ring size and a different coordination environment. EXAFS analyses revealed the retention of the structure in acetonitrile solution and the FEFF analysis with interpretation of multiple scattering revealed the detailed information about the structure in solution.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：多核錯体 合成

1. 研究開始当初の背景

磁性, 伝導性, 超伝導, 強誘電体, 不均一触媒などに優れた性質を示す物質には酸化物が多く知られている。しかし, 酸化物の部分構造を持つ酸化物錯体と呼べる無機分子については研究が十分確立されていない。バナジウム酸化物は, 二酸化硫黄, ベンゼン, ナフタレンから, それぞれ, 硫酸, 無水マレイン酸, 無水フタル酸を空気酸化により製造する際の触媒である。バナジウム酸化物にヘテロ原子としてランタニド元素を導入したヘテロポリオキソバナデートは, 酸化物触媒や発光体のモデル化合物として重要である。我々はヘテロ原子を導入したモデル化合物の合理的な合成手段を研究している。ポリオキソメタレートへヘテロ原子への配位と見なした酸化物無機錯体を構築し, ナノ分子として応用が可能である。メタバナデート $[VO_3]_n^{n-}$ として知られる化学種はクラウンエーテルのような環状構造を取ることがある。また, 我々が開発した酸化還元反応を利用したバナジウム酸化物分子を有機合成のように段階的に拡張する合成研究の過程で, 環状酸化物配位子による無機錯体の合成法を発見した (*ACS Symp. Ser.*, **974**, 408-423 (2007))。そこで, メタバナデートを酸化物配位子として用い中心にヘテロ原子を持つディスク型のナノ分子に関する研究を進めている。(*Inorg. Chem.*, **44**, 2524 (2005))。また, クロミズムを示す大環状酸化物配位子を持つコバルト錯体を見いだした (*Eur. J. Inorg. Chem.*, (2009))。本研究では, この無機錯体をランタニド元素に拡張し酸化物錯体の化学を開拓することを目的とする。酸化物モデルの先例としては無限伸展構造を持つシート状や 3 次元構造体 (*Prog. Inorg. Chem.*, **51**, 421 (2003)) および遷移金属担持型ポリ酸が報告されてきた (*J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7222, (1991))。我々の目指す有機配位子を持たない完全無機錯体 $[M(VO_3)_m]^{m-}$ は, クラウンエーテルのようなオキソ基で配位する無機配位子が遷移金属イオンに配位した構造を持つ。優れた性質を示す酸化物を分子性錯体へと切り出すことで, 酸化物を錯体化学的な視点でとらえ, 電子デバイスなどへの応用展開が期待できる。ランタニド元素とバナジウム酸化物の組み合わせは, ブラウン管の赤色発光材料としても知られている。また, 溶液内での構造を XAFS で検討する。XAFS の解析にはモデル化合物が標準物質として必要である。大環状バナジウム酸化物配位子が配位したランタニド錯体は第一配位圏および第二配位圏に同じ元素をおよそ等距離に持つ理想的な標準物質であるため, XAFS の基礎データを取得する。

2. 研究の目的

メタバナジン酸イオン $[VO_3]^-$ はアセトニトリルなどの有機溶媒中で環状の三量体

$[VO_3]_3^{3-}$ や四量体 $[VO_3]_4^{4-}$ 構造を含む化学種が存在する。ルイス酸である遷移金属イオンを反応させると, この環状構造が拡大され大環状無機酸化物配位子 $[VO_3]_n^{n-}$ が生成する。この溶液内に生成した環状クラウンエーテル型配位子を用い, ランタニドイオンのそれぞれに対して錯形成を行う。遷移金属陽イオンのイオン半径やルイス酸性度および水分量により大環状酸化物配位子の環員数の異なる無機錯体が得られるので水分量を制御した合成条件が必要である。全てのランタニド錯体について XAFS を測定し, 溶液および固体粉末サンプルの XAFS データの比較を行う。得られたスペクトルは, 単結晶構造データを元に多重反射も含めた解析により検討する。バナジウム酸化物錯体は, 酸化物類似構造を持つため幅広い応用の可能性が秘められている。Eu³⁺ をドープした YVO₄ は, ブラウン管の蛍光材料として使われてきた。大環状バナジウム酸化物配位子をランタニド元素に配位させ VO₄ からのエネルギー移動によるランタニド元素の発光が期待できエレクトロクロミズムを示す物質や蛍光材料としての応用が約束される。また, 炭化水素の酸化触媒や電池の正極材料としての応用も MVO₄ を基本とする組成の化合物で報告されており, 遷移金属種の酸化物上への分散や触媒活性の向上などを含む幅広い応用を狙う独創的な無機錯体化学の創製を行う。

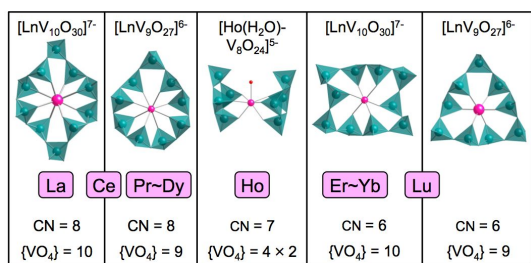
3. 研究の方法

環状ポリオキソバナデート $[VO_3]_n^{n-}$ のバナジウム環員数が 4, 6, 8, 10 の酸化物環状配位子を持つ Pd(II), Cu(II), Zn(II) などの無機錯体の合成に成功している (*Inorg. Chem.*, **44**, 2524 (2005))。本研究では, ランタニドイオンと環状ポリオキソバナデートの反応条件検討を行い, すべてのランタニド元素について環状無機錯体の合成を実現することが本研究の主眼である。その結果, 有機配位子を用いた場合には見られない酸化物を配位子とする特有の新しい物性や反応性を検討する。これまでに確立された錯体化学の知識を利用し, 酸化物配位子の構造から予測される配位座の数と金属の酸化数および種類による配位幾何を検討することで, 効率的に新しい無機錯体を合成できる。より大きなランタニドイオンでは 8-6 配位構造が予想されバナジウムの 9, 10 員環構造の大環状バナジウム酸化物を配位子とするランタニド錯体を単離し単結晶を得る。XAFS 測定は Ln の L_{III} 端で Sm~Lu までの測定を立命館大学 SR センターで行った。Ln-0 および Ln····V 距離に関する情報を得る際, 単結晶データより配位数は既知であるので, より正確な結合距離の見積もりを行うことができ, 固体と溶液状態での構造相関を検討する。さらに多電子励起を含めた詳細な解析と溶液と固体構造の比較について検討する。これらの化合物は単結晶構造解析データとあわせることで, 非常

に理想的な XAFS 標準物質となる。立命館大学小堤和彦教授と SR センター片山真祥博士に測定と解析のサポートをしていただいた。

4. 研究成果

ポリリン酸のようにバナジウムの $\{VO_4\}$ 四面体が頂点共有で環状構造を形成したクラウンエーテル型環状バナジウムポリオキソアニオンが存在する。この無機酸化物配位子を用いたランタニド錯体の化学を創成し、錯体構造および性質を明らかにした。バナジウム環状配位子はオキソ基を介して金属イオンに配位する。ランタニドイオンの中で最も大きなイオン半径の La(III)イオンでは $\{VO_4\}$ が 10 個つながったバナジウムの 10 員環を配位子とする 8 配位のランタニド錯体が形成され、二個の $\{VO_4\}$ 基はランタニドイオンに配位していなかった。次に続く Ln(III)イオン (Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) では、 $\{VO_4\}$ が 9 個つながった 9 員環のランタニド錯体が形成された。9 個の $\{VO_4\}$ のうち 1 個は Ln イオンに直接配位していなかった。一方、Er, Tm, Yb では 10 個の $\{VO_4\}$ が環状構造を取り、そのうち 4 個のユニットが直接配位せず、ランタニドイオンの配位環境は 6 配位であった。イオン半径の減少によりランタニドイオン周辺の $\{VO_4\}$ 四面体ユニット間の立体障害が大きくなり、これを解消するために配位数が減少したと考えられる。8 配位から 6 配位構造への変化の中間に位置する Ho では 7 配位構造となり、配位水を伴う構造をとる。また、イオン半径の一番小さな Lu では、さらに小さなイオン半径に適応する 9 員環構造も観察された。ランタニドイオンのイオン半径が小さくなるにつれ配位数が 8 配位から徐々に 6 配位構造を取る構造へと変化する様子が認められた。また、同じ環員数の環状配位子であっても環状無機配位子のねじれ角の調整によりある程度の異なるサイズのイオンに対しても有効な配位子として機能した。これらの新錯体の構造は単結晶構造解析により決定した (図 1)。



Large ————— Ionic Radius ————— Small
 Large ————— Coordination Number ————— Small

図 1 大環状バナジウム酸化物配位子による一連のランタニド錯体の構造とその傾向: 緑四面体は VO_4 , ピンク球はランタニド原子, 赤球は水分子

ランタニドイオンのイオン半径の変化に対して、環状バナデート配位子は、環状無機配位子のねじれ角の調整によって、異なるサイズのイオンに対して配位子として働くことができた。また、ナノ酸化物の応用に際して、反応後や溶液内での構造変化を EXAFS で同定するための基礎データとなる EXAFS データを収集した。単結晶構造解析を行った粉末サンプルに対し、ランタニド原子の吸収端を用いた EXAFS 構造解析を、一連の錯体全てについて行った。単結晶構造の結果を利用し FEFF を用いて Ln-O-V-Ln 経路の多重散乱を考慮した解析を行った。得られた k^3 重み付き EXAFS 関数と動径構造関数を図 2 に示す。

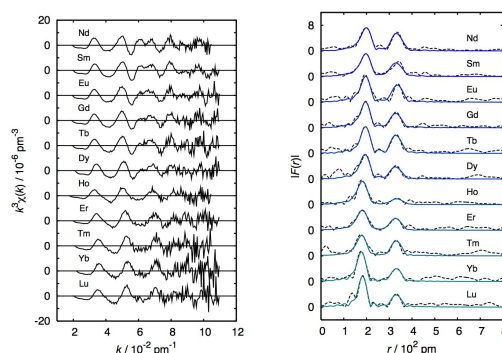


図 2 一連の $(Et_4N)_m[Ln(VO_3)_n]$ 型錯体の Ln L_{III} 端 EXAFS 関数 (左) と動径構造関数 (右): 点線は実測, 実線はシミュレーション結果

EXAFS による Ln-O および Ln \cdots V 距離は単結晶 X 線データをよく再現した (図 3)。特に Ln-O 距離は Ln イオンの種類による半径の変化の傾向を良く反映し単結晶構造による結果ときわめて良く一致する。Ho 錯体では不一致が認められるが、これは配位水が溶液中で解離可能であることと関連しているとみられ、解離により酸化物配位子の Ho-O 距離が短く見つめられている。このように EXAFS は溶液内での配位構造の変化に非常に敏感であり、実際に Nd 錯体で行った水分量を変化させた実験でもアクア錯体の形成に伴い結合距離の変化を見積もることができた。

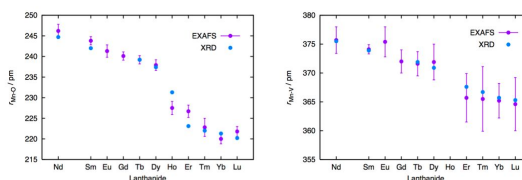


図 3 EXAFS (紫) および単結晶データ (青) により求めた Ln-O 距離 (左) および Ln \cdots V 距離 (右) の比較

Ln 原子の種類による酸化物環状構造の変化は Ho 錯体の前後で距離の傾向の差が明瞭に観察される。また、6 配位構造では Ln に配位していない回転可能な $\{VO_4\}$ 四面体ユニットの数が多く Ln \cdots V 距離の揺らぎが大きい

と考えられるため、その距離の誤差も大きくなる傾向が見られた。そして、X線構造解析では良質な結晶が得ることはできないため結晶構造解析の精度が十分ではないEu, Gd錯体についてもEXAFSからLn-O結合距離が241.8 pm, 240.1 pm, Ln·····V結合距離をそれぞれ376.4 pm, 372.0 pmであることを精度良く見積もることができ、一連の $[\text{LnV}_9\text{O}_{27}]^{6-}$ 構造の範囲によく一致することを示した。さらにEXAFSにより粉末と液体の両状態でのスペクトルを測定し、その振動パターンが一致することから溶液中での構造保持を確認した。動径構造関数では第一配位圏および第二配位圏のピークを明瞭に観察できた。また、 ^{51}V NMR測定により酸化物配位子のマクロサイクル環の動的な運動を見いだした。

以上、新たにバナジウム酸化物の大環状配位子によるランタニド錯体の化学を発見し、その溶液中での構造を ^{51}V NMRおよびEXAFSにより詳細に検討することに初めて成功した。無機酸化物錯体が一般的に合成可能で有り新規物性や触媒特性を示すヘテロ原子を含有する酸化物モデル分子を一連の遷移金属イオンに対して構築可能であることを実証し学術的に波及効果の高い結果を得ることができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 9 件)

T. Kobayashi, S. Kuwajima, T. Kurata, Y. Hayashi,
Structural conversion from bowl- to ball-type polyoxovanadates: Synthesis of a spherical tetradecavanadate through a chloride-incorporated bowl-type dodecavanadate,
Inorg. Chim. Acta., 査読有, Vol. 420, 2014.
DOI: 10.1016/j.ica.2014.03.035

N. Kato, Y. Hayashi,
Chloride and bromide incorporated discrete hexadecavanadates with oxidative bromination activity,
Dalton Trans., 査読有, Vol. 15, 2013, 4852–4859.
DOI: 10.1039/c3dt50521a

A. Hashikawa, Y. Sawada, Y. Yamamoto, M. Nishio, W. Kosaka, Y. Hayashi, H. Miyasaka,
Polyoxometalate-based Frameworks with a Linker of Paddlewheel Diruthenium(III, III) Complexes, *Cryst. Eng. Comm.*, 査読有, Vol. 15, 2013, 4852–4859.
DOI: 10.1039/C3CE40426A

M. Nishio, S. Inami, Y. Hayashi,
Early-Lanthanide Complexes with All-inorganic Macrocyclic Polyoxovanadate Ligands,
Eur. J. Inorg. Chem., 査読有, Vol. 10, 2013, 1876–1881.
DOI: 10.1002/ejic.201201435

Y. Sawada, W. Kosaka, Y. Hayashi, and H. Miyasaka,
Coulombic Aggregations of Mn^{III} salen-Type Complexes and Keggin-Type Polyoxometalates: Isolation of Mn_2 Single-Molecule Magnets,
Inorg. Chem., 査読有, Vol. 51, 2012, 4824–4832.
DOI: 10.1021/ic300215q

Y. Sawada, Y. Yamamoto, M. Nishio, W. Kosaka, Y. Hayashi, and H. Miyasaka,
Inorganic Frameworks Made by Combining Paddle-wheel Diruthenium(II, III) Complexes and Polyoxometalate Clusters,
Chem. Lett., 査読有, Vol. 41, 2012, 212–214.
DOI: 10.1246/cl.2012.212

M. Nishio, S. Inami, M. Katayama, K. Ozutsumi, and Y. Hayashi,
Lanthanide Complexes of Macrocyclic Polyoxovanadates: Synthesis, Characterization, and Structure Elucidation by X-ray Crystallography and EXAFS Spectroscopy,
Inorg. Chem., 査読有, Vol. 51, 2012, 784–793.
DOI: 10.1021/ic200638f

A. Hashikawa, M. Fujimoto, Y. Hayashi and H. Miyasaka,
Isolation of a stable lacunary Dawson-type polyoxomolybdate cluster,
Chem. Commun., 査読有, Vol. 47, 2011, 12361–12363.
DOI: 10.1039/C1CC15439G

Y. Hayashi,
Hetero and lacunary polyoxovanadate chemistry: Synthesis, reactivity and structural aspects,
Coord. Chem. Rev., 査読有, Vol. 255, 2011, 2270–2280.

[学会発表](計 14 件)

桑島翔, 林宜仁
ルイス酸を用いた半球状ポリオキソバナデートの骨格変換
錯体化学会第63回討論会

2013年11月2日, 沖縄

桑島翔, 生信友香, 高坂亘, 林宜仁, 宮坂等
かご型バナデートによるゲスト取り込み反応とその反応速度論
日本化学会第93春季年会
2013年3月23日, 滋賀

Yoshihito Hayashi

Redox coupling of polyoxovanadates
Cambodian Malaysian Chemical Conference (CMCC)
2012年10月20日, Siem Reap (カンボジア)

Yoshihito Hayashi

New chemical species in polyoxovanadate chemistry
17th Malaysian Chemical Congress 17MCC
2012年10月16日, Kuala Lumpur (マレーシア)

橋川明弘, 澤田有希, 山本祐馬, 高坂亘, 林宜仁, 宮坂等
ポリオキソメタレートとPaddlewheel型ルテニウム(II, III)錯体から成る集積体
錯体化学会第62回討論会
2012年9月22日, 富山

Yoshihito Hayashi

Bromination Reaction Catalyzed by Robust Polyoxometalate $[V_{16}O_{38}Br]^{4-}$
8th International Vanadium Symposium, Chemistry, Biological Chemistry & Toxicology (V8)
2012年8月16日, Washington, DC (アメリカ)

澤田有希, 山本祐馬, 高坂亘, 林宜仁, 宮坂等
ポリオキソメタレートとMn(III)サレン錯体から成る集積体
錯体化学会第61回討論会
2011年9月17日, 岡山

野崎友則, 高坂亘, 林宜仁, 宮坂等
大環状バナデート配位子を持つコバルト(II)二核錯体の水およびアルコールとの反応性
錯体化学会第61回討論会
2011年9月17日, 岡山

西尾正樹, 高坂亘, 林宜仁, 宮坂等
ポリオキソバナデートを用いたクラウンエーテル型環状金属錯体におけるテンプレート金属選択性
錯体化学会第61回討論会
2011年9月17日, 岡山

橋川明弘, 高坂亘, 林宜仁, 宮坂等
モリブデン酸クラスターのボトムアップ合成による構造制御と不安定構造種の単離
錯体化学会第61回討論会
2011年9月17日, 岡山

生信友香, 高坂亘, 林宜仁, 宮坂等
かご型ドデカバナデートによるゲスト取り込み反応
錯体化学会第61回討論会
2011年9月17日, 岡山

加藤直宏, 高坂亘, 林宜仁, 宮坂等
還元型ヘキサデカバナデートを触媒とした酸化的臭素化反応
錯体化学会第61回討論会
2011年9月17日, 岡山

Yoshihito Hayashi

Synthesis and Structures of Lanthanide Heteropolyoxovanadates
14th Asian Chemical Congress 2011
2011年9月8日, Bangkok (タイ)

Yoshihito Hayashi

Spherical and Lacunary Type Polyoxovanadate Synthesis by Redox Catalysts
14ACC-Cambodia Satellite Meeting
2011年9月3日, Siem Reap (カンボジア)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕
ホームページ等

<http://chem.s.kanazawa-u.ac.jp/inorg/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

林 宜仁 (Hayashi Yoshihito)
金沢大学・理工研究域・物質化学系・教授
研究者番号: 10231531