

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 19 日現在

機関番号：16401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410095

研究課題名(和文) 硫酸イオンを含む新規多機能性金属酸化物クラスターの合成と機能発現メカニズムの解明

研究課題名(英文) Synthesis and detailed characterization of novel metal-substituted tungstosulphates

研究代表者

上田 忠治 (UEDA, Tadaharu)

高知大学・教育研究部総合科学系複合領域科学部門・准教授

研究者番号：50294822

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：中心に硫酸イオンを含み、骨格部分に様々な遷移金属や希土類金属を導入した新規金属酸化物クラスター(ポリオキソメタレート錯体)の合成単離に成功した。それらの構造は、Wells-Dawson型構造を有していることが分かった。IR、RamanおよびUV-Visによってキャラクタリゼーションを行った。アセトトニトリル中における電気化学的酸化還元挙動をサイクリックボルタンメトリーによって調べた。

研究成果の概要(英文)：Novel sulfur-centered polyoxometalates, in which transition metal or rare-earth metal is incorporated in framework, were prepared and isolated as a tetra-butylammonium salt. X-ray analysis indicate they have Wells-Dawson type structure. In addition, they were characterized with IR, Raman and UV-Vis spectroscopy. Detailed voltammetric behavior of them was investigated in CH₃CN

研究分野：錯体化学，電気化学

キーワード：ポリオキソメタレート錯体 合成 構造 電気化学

1. 研究開始当初の背景

金属酸化物クラスターであるポリオキソメタレート錯体(POM)に関して、リン酸イオンやケイ酸イオンを中心イオンとして含み、骨格部分にモリブデン酸やタングステン酸だけではなく様々な金属イオンを含む POM が、約 200 年前に初めて合成されて以来、数多く報告されている。また、POM の様々な化学的性質が明らかになってきている。それらの性質を利用して、分析化学、触媒化学、生化学、材料化学等の様々な分野で応用的な研究が活発に行われている。

一方、硫酸イオンを中心イオンとして含む POM ($[\text{SM}_{12}\text{O}_{40}]^{2-}$, $[\text{S}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{4-}$ (M=Mo,W) が近年合成され、様々な化学的性質が明らかにされてきた。その結果、酸化還元電位は、同じ Keggin 型構造と呼ばれる POM で比較すると $[\text{SMo}_{12}\text{O}_{40}]^{2-} > [\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-} > [\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ あるいは $[\text{SW}_{12}\text{O}_{40}]^{2-} > [\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-} > [\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ の順で酸化還元電位が高いことが明らかとなった。また、リン酸イオンやケイ酸イオンを含む POM では、ほとんど光活性を示さないが、硫酸イオンを含む POM では、光活性を示すことも報告されている。酸性度に関しては、 $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] > \text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] > \text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] > \text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$ の順に高いことが知られており、 $\text{H}_2[\text{SW}_{12}\text{O}_{40}]$ や $\text{H}_2[\text{SMo}_{12}\text{O}_{40}]$ は、さらにこれらよりも高い酸性度を示すと予想されている。しかし、今のところ、 $\text{H}_2[\text{SW}_{12}\text{O}_{40}]$ および $\text{H}_2[\text{SMo}_{12}\text{O}_{40}]$ に関する合成報告例がない。また、硫酸イオンを中心イオンとして含み、骨格部分の一部を、別の金属イオンで置換した POM (金属置換 POM) は、バナジウムが置換した $[\text{SV}_x\text{M}_{12-x}\text{O}_{40}]^{(2+x)-}$ (M=Mo,W, x=1,2) だけしか知られていなかった。

最近では、量子化学計算によって、一部の POM の物性に関して理論的解析が少しずつ進んでいるが、上述したように POM の物性や化学的性質の発現と、POM の組成および構造との関連性については分かっていない点が多い。ただ、その関連性を解明しようにも、硫酸イオンを含む金属置換 POM の合成法が確立されていないため、リン酸イオンやケイ酸イオンを含む金属置換 POM との比較もできない状況である。しかも、POM の生成反応メカニズムおよび酸化還元反応メカニズムに関して、数多くの未解決な疑問点が残されている。

2. 研究の目的

金属酸化物クラスターであるポリオキソメタレート錯体(POM)は、古くから活発に研究が行われているが、これまで合成されてきた POM のほとんどが、中心イオンにリン酸やケイ酸を含む POM に限定されている。し

かし、これまでの POM の比較研究や理論的解析から、硫酸イオンを中心イオンとした POM の機能の方が高いことが予測されている。

そこで、本研究では硫酸イオンを含有する高機能性新規ポリオキソメタレート錯体の合成を行うとともに、光、電気、磁気的な性質を解析する。さらに、既存の POM の物性や化学的性質と比較検討し、POM の組成および構造と物性や化学的性質の関連性を明らかにする。

3. 研究の方法

- 1) 新規な硫酸イオンを中心イオンとして含む金属置換 POM の合成単離を行うとともに、合成条件の最適化を行う。単離した新規 POM は、様々な測定を行って、キャラクタリゼーションを行う。
- 2) 種々の電気化学的酸化還元手法を駆使して、新規 POM の電気化学的酸化還元特性を解析し、酸化還元反応メカニズムを解明する。
- 3) 新規 POM の分光特性および光反応特性を詳細に研究する。

4. 研究成果

水 - アセトニトリル中において生成する $[\text{S}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{4-}$ から、骨格部分のタングステンユニットを欠落させた欠損型 POM の合成法を確立した。この欠損型 POM と、様々な金属 (Ti(IV), Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zr(IV), Ru(III), Pd(II), Pb(II), Hf(IV), La(II), Ce(III), Pr(III), Sm(III)) を混合して、新規レアメタル置換タングスト硫酸錯体の合成し、テトラアルキルアンモニウム塩として単離する方法を確立した。得られた単結晶から単結晶 X 線構造解析を行った結果、既報の $[\text{S}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{4-}$ と同様に Wells-Dawson 型構造であることが分かった (Fig. 1)。

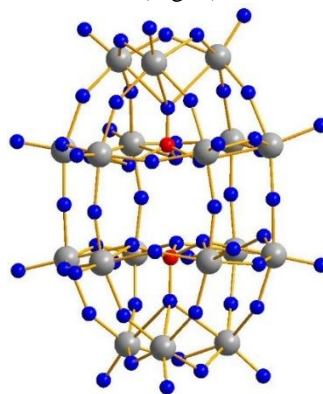


Fig. 1 Structure of Wells-Dawson type $[\text{S}_2\text{W}_{17}\text{MO}_{61}]^{n-}$

単離した錯体の一部の IR スペクトルを Fig. 2 に示す。S-O の伸縮振動に帰属される $1200\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ 付近のピークが、 $[\text{S}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{4-}$ の場合は $1180, 1075\text{cm}^{-1}$ に現れるのに対して Ru(III) の場合は $1150, 1095\text{cm}^{-1}$ 、La(II), Ce(III),

Pr(III)の場合は 1173, 1077 cm^{-1} にピークが現れた。しかし, W-O の振動に帰属される 1000-700 cm^{-1} の振動は非常に似ていることから, IR スペクトルからも $[\text{S}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{4-}$ 錯体の基本構造を保ったまま, それぞれ金属置換タングスト硫酸錯体が合成単離できていることが分かった。

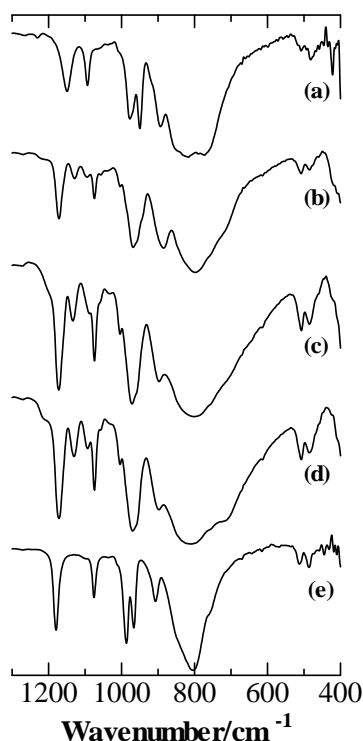


Fig. 2 IR spectra of (*n*-C₃H₇)₄N⁺ salt of (a) Ru(III)-, (b) Ln(II)-, (c) Ce(III)-, (d) Pr(III)-substituted tungstosulphates and (e) $[\text{S}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{4-}$.

また, 一分子あたりの POM に, 多くの金属を導入するために, $[\text{S}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{4-}$ から多くのタングステンユニットを欠落させた錯体の合成を行っていたところ, Fig. 3 のようなリング状の新規 POM の合成にも成功した。

様々な濃度の酸を含むアセトニトリル中における Wells-Dawson 型 $[\text{S}_2\text{VW}_{17}\text{O}_{62}]^{5-}$ の酸化還元反応を, サイクリックボルタメトリーによって調べた。酸化状態における H⁺ の影響を ⁵¹V NMR スペクトルの変化によって調べ, 還元状態における H⁺ の影響を EPR スペクトルによって調べた結果, Scheme 1 に示すような反応機構を見出した。さらに, この反応機構をもとにして, サイクリックボルタモグラムのシミュレーションを行ったところ, 実験で得られたサイクリックボルタモグラムと完全に一致する, 酸化還元電位および酸会合定数が得られた。つまり, $[\text{S}_2\text{VW}_{17}\text{O}_{62}]^{5-}$ の酸化還元反応を定量的に解析することに成功した。

Wells-Dawson 型 $[\text{S}_2\text{FeW}_{17}\text{O}_{61}]^{5-}$ のアセトニトリル中におけるサイクリックボルタモグラムを測定した。何も添加しない時には -565 mV(vs. Fc/Fc⁺) に還元波が得られた。第 1 還元波は, 錯体中の Fe の +III から +II の還元に対

応していることが, ESR 測定で分かった。ここに 10% (v/v) H₂O を添加すると, 第 1 還元波が負側にシフトするとともに, タングステンの還元に対応する第 2 波以降の還元波の可逆性が低くなった。一方, 30 mM DMSO を添加すると, H₂O を添加した時と同様に第 1 還元波が負側にシフトしたが, 第 2 波以降の還元波にはそれほど影響がなかった。これは, H₂O も DMSO 分子も Fe に配位したため, 対応する還元波が負側にシフトしたからである。さらに, H₂O を添加した場合は, 過剰の H₂O 分子の H⁺ によるプロトネーションあるいは加水分解によって, タングステンの還元に対応する還元波が明瞭なピークではなくなったと考えられる。

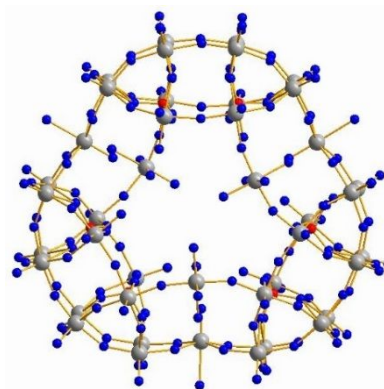
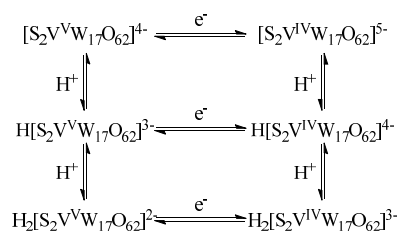


Fig. 3 Structure of Ring-shaped novel POM



Scheme 1 V^{V/IV} coupled electron and proton transfer reactions for the reduction of 1-S₂V^VW₁₇ in CH₃CN in the presence of acid.

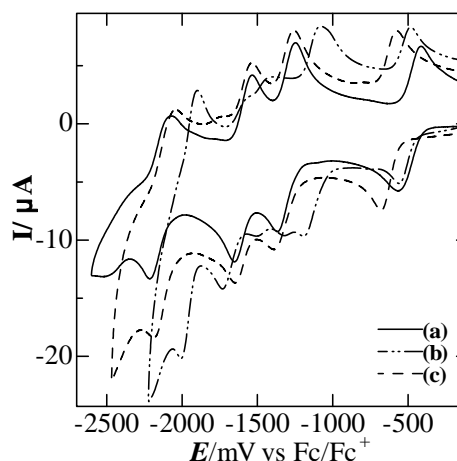


Fig. 4 Cyclic voltammograms of 0.5 mM $[\text{S}_2\text{FeW}_{17}\text{O}_{61}]^{5-}$ in CH₃CN containing 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆ in the absence (a) and in the presence of 10% (v/v) H₂O (b) and 30 mM DMSO (c).

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 14 件)

“Voltammetric behavior of isomers of the Wells-Dawson type mono-vanadium-substituted tungstosulphate, $[S_2VW_{17}O_{62}]^{5-}$ and related polyoxometalates in acetonitrile in the presence of acid”, T. Ueda, M. Ohnishi, D. Kawamoto, S-X. Guo, J. F. Boas, A. M. Bond, Dalton Trans., **44**, 11660-11668 (2015). 査読有

“New extraction procedure for protonated polyoxometalates prepared in aqueous-organic solution and characterisation of their catalytic ability”, T. Ueda, K. Yamashita, A. Onda, Appl. Catal. A: General, **485**, 181-187 (2014). 査読有

“Synthesis and Characterization of Novel Wells-Dawson-type Mono Vanadium(V)-substituted Tungsto-polyoxometalate isomers: 1- and 4- $[S_2VW_{17}O_{62}]^{5-}$ ”, T. Ueda, M. Ohnishi, M. Shiro, J.-i. Nambu, T. Yonemura, J. F. Boas, A. M. Bond, Inorg. Chem., **53**, 4891-4898 (2014). 査読有

[学会発表](計 40 件)

Hirabaru, H., Ota, H., Kawamoto, D., Ohnishi, M., Yanagisawa, K., Ueda, T., Synthesis and Characterization of transition metal-substituted Wells-Dawson type tungstosulphates, $[S_2XW_{17}O_{61}]^{n-}$ (X= Fe^{III} , Cu^{II} , Mn^{II} , Ni^{II} , Zn^{II}), 5th Asian Conference on Coordination Chemistry, PR-163, Hong Kong, 12-16 July (2015).

上田忠治, ポリオキソメタレート錯体および金属錯体の生成反応機構および酸化還元反応機構に関する電気分析化学的研究(受賞講演), 第 60 回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会, 京都(2014/11/15-16)

吉田圭太朗, 川本大介, 大西美穂, 上田忠治, 金属置換タングスト硫酸錯体の電気化学的酸化還元挙動(2) - ルテニウム置換ポリオキソメタレート錯体のボルタンメトリ -, 日本分析化学会第 62 年会, 東大阪, (2013/9/10-12)

[図書](計 件)

[産業財産権]

出願状況(計 1 件)

名称: 抗酸化力の評価方法と抗酸化力評価装置

発明者: 上田忠治, 奥村卓史, 田中由季乃, 赤瀬早紀, 島村智子, 受田浩之

権利者: 国立大学法人 高知大学

種類: 特許

番号: 特願 2014-166006

出願年月日: 平成 26 年 8 月 20 日

国内外の別: 国内

取得状況(計 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上田 忠治 (UEDA, Tadaharu)

高知大学・教育研究部総合科学系複合領域科学部門・准教授

研究者番号: 50294822

(2) 研究分担者

金野 大助 (KANENO, Daisuke)

高知大学・教育研究部自然科学系理学部門・准教授

研究者番号: 00361593

恩田 歩武 (ONDA, Ayumu)

高知大学・教育研究部総合科学系複合領域科学部門・講師

研究者番号: 80335918

米村 俊昭 (YONEMURA, Toshiaki)

高知大学・教育研究部総合科学系複合領域科学部門・教授

研究者番号: 90240382

(3) 連携研究者

()

研究者番号: