

令和 4 年 6 月 9 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05646

研究課題名(和文)キラルバナジウム酸化物ナノチューブ分子の構築

研究課題名(英文)Construction of Chiral Vanadium Oxide Nanotube Molecules

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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：酸化バナジウム(V)はシート状構造であるので、その部分骨格を切り出す事ができればナノチューブやフラーレンのような中空分子の合成が可能である。バナジウム酸化物クラスター内にフッ素イオンテンプレートを用いてチューブ状分子の形成を試みた。細長い分子であるアセトニトリルやスルホン基を持つテンプレートなどがチューブの延長に有効であることを見出し、V18、V30などのチューブ状分子の合成方法を確立した。オレフィンとの酸化反応後に生成すると想定されるポリオキソバナデートのアルコキシ化学種を単離し、想定される反応機構の中間体すべてを、まるで有機金属化学で行われてきた活性種の単離のように達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

グラファイトの層状構造からフラーレンやナノチューブが形成されるのと同様に、酸化バナジウムの層状構造から発展して、チューブ状のバナジウム酸化物クラスターを合成できることを発見した。カーボンナノチューブを化学合成することは、強力な炭素炭素結合の切断と再構築が必要なため難易度が非常に高いが、イオン結合性化合物であるバナジウム酸化物クラスターでのナノチューブの化学合成は、合成条件が繊細であるが比較的容易に実現できる利点がある。新たなチューブ状酸化物分子を純物質としての合成可能性を見出したことは学術的に独創的であり、今後純物質としてのチューブ分子の化学が発展する上での基礎を築いた。

研究成果の概要(英文)：The sheet structure of vanadium oxides(V) may be leading to a new molecule by folding the sheet to construct a tube-type or spherical-type structures just like in a chemistry of carbon nanotubes. We achieved the synthesis of a fluoride-incorporated tube-type-polyoxovanadate and the tube-structures can be tuned by changing a template molecule inside the tube. When the fluoride incorporated tubes are applied to the oxidation reaction of olefins, we successfully isolated a series of intermediate species proposed in the catalytic cycle. The catalytic resting state polyoxovanadate, a peroxy-polyoxovanadate, and an alkoxo-polyoxovanadate species were isolated and fully characterized. Through the identification of chemical shifts from each complexes, we monitored the oxidation reaction through 51V NMR and elucidated the time-course of the oxidation reaction in terms of the concentration of each intermediate species in situ.

研究分野：無機化学

キーワード：ポリオキソメタレート 酸化物クラスター バナジウム

1. 研究開始当初の背景

酸化バナジウム(V)のシート状構造は、グラファイト平面構造と同様の層状構造である。カーボンナノチューブは、平面状のグラファイトを丸めて切り出した構造に対応する。その切り出し方や平面の切断角度を変えるとジグザグナノチューブ、キラルナノチューブ、椅子型ナノチューブなどができる(図1)。

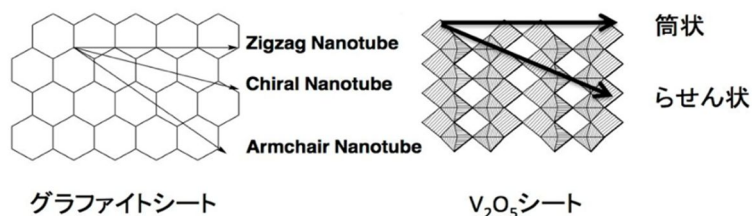


図1 グラファイト平面構造とチューブ状構造の関係

このようなフラーレンやナノチューブに代表されるナノ科学に触発され、我々は、無機化合物において同様な構造体の構築が可能では無いかと考えた。しかし、一般にナノチューブと呼ばれる物質群は、さまざまな長さや直径の異なるチューブの混合物であり純物質とは呼べないため、さまざまな異なる構造の平均的な物性が観察されてしまう。これは、合成がかなりの高温で行われるためである。合成後にナノチューブの分子量分布を均一にするように精製することも試みられているが、高温合成固有の解決が難しい問題である。また、有機合成により純粋なナノチューブ構造を合成する経路も試みられているが、結合エネルギーの大きな炭素原子の配列を自由に組み替えることは現段階では困難を伴う。そこで我々は、バナジウム酸化物のシート状構造からチューブ状構造を構築する手段を開発することで、純物質としてのチューブ状物質の合成法を開発ことにした。イオン結合性化合物であるバナジウム酸化物クラスターは、共有結合である炭素の結合よりもはるかに結合エネルギーが小さいので、比較的容易に組み替えができる。そのためチューブ状分子の合成手段さえ開発できればバナジウムチューブの化学が大きく発展する可能性を秘めている。ゲスト分子を検討することで長さの異なるチューブ骨格を構築することも可能であろう。チューブ構造の内部空間には、ゲスト分子の存在が必要であり、そのゲスト分子をテンプレートとして骨格が構築される。いずれにせよチューブ構造の化学合成がバナジウムの酸化物クラスターであるポリオキソバナデートで可能と考えられるので、純物質としてのチューブ構造の合成方法の開発が期待される。

2. 研究の目的

我々の試行錯誤の結果、硝酸イオンをゲストとした場合に、二重らせん構造を持つ球状錯体が形成されることを初めて報告した(*Chem. Lett.*, 37, 578 (2008))。その後の継続的な検討により、ラセミ体は自然分晶することを見つけ、優先晶出法により右巻と左巻の結晶を個別に単離することに成功した。アセトニトリル溶液中でのCDスペクトルは、室温で15日以上変化することは無く、二重らせん構造が溶液中でも安定に存在することを見いだした。そこで、酸化体、還元体のスルフィドに対する触媒活性を比較した。その結果、不斉場として最も有効な二重らせん構造を束ねる頂点部位で反応が進

行することが示唆された。

一方、よりシンプルなゲスト分子からもチューブ状分子の自然形成が観察される可能性がある。また、合成時の条件を最適化し、比較検討によりゲスト分子をより大きな陰イオンを用いれば、チューブの長さを変えた分子の新規合成を狙える可能性がある。合成に成功した化合物の酸化反応に対する活性サイトを研究し、有機酸化反応への適応性を広げ、狙った反応場を創り出すための触媒サイクルの詳細を検討する。

3. 研究の方法

これまでに球状のフッ素イオン含有ヘプタバナデート [$V_7O_{19}F$]⁴⁻ (*J. Inorg. Biochem.*, 2015, 147, 221-226.) の合成に成功している。V05 ピラミッド型の3核構造を底辺として、その上にV04四面体構造4つからなるカゴ状の構造単位がつながっている球状構造を形成する。中心にフッ化物イオンが内包されている初めてのヘプタバナデートである。この球状分子を2量化することでチューブ状骨格を形成することを試みる。さらに細長いアセトニトリルなどのさまざまな分子をテンプレートとしてチューブ状分子の構築を進展させる。バナジウム酸化物クラスターは、オレフィンの酸化反応を触媒する事が知られている。しかし、有機金属化学における触媒サイクル中間体の単離による触媒過程の確認に関する研究に関しては、ポリオキソメタレートを用いた酸化触媒反応で行われている例はない。一方、ポリオキソバナデートでは⁵¹V NMRにより溶液中で生成した全てのバナジウム化学種を追跡可能であることから、酸化反応において生成する全ての中間体の生成を知る事ができる。これを利用して酸化反応系中で反応の進行と共に出現するそれぞれの中間体のケミカルシフトを検討し、それぞれの化学種について単離のための最適合成条件の検討を行い、触媒反応とは別途に目的とするケミカルシフトを有する中間体と想定される化合物についての合成条件を最適化する。その結果、それぞれの中間体を合成し、精製後に単離する。単離された中間体は単結晶構造解析を含めて完全に同定し確認されたデータをもとに酸化触媒反応系中での触媒サイクルの考察にフィードバックする。

4. 研究成果

ポリオキソメタレートは遷移金属イオンのオキソ酸が縮合して形成される酸化物クラスターであり水や有機溶媒に可溶性分子性の陰イオン性無機分子である。水中ではデカバナデート [$V_{10}O_{28}$]⁶⁻ のようないくつかの定められた構造の化合物だけが安定であり、他の構造の化合物は加水分解を受けデカバナデートに戻りやすい。バナジウムではこれまでに2, 3, 4量体や10量体が水溶液中で存在することが知られている。陽イオンとしてアルキルアンモニウム塩を用いると有機溶媒に可溶となり、さまざまな異なる構造の酸化物クラスターを構築できる。有機溶媒中では加水分解を制限できるのでチューブ状構造を含む様々な構造を保持可能である。我々は新しくバナデート7量体の合成に成功し、フッ化物イオンを取り込んだヘプタバナデート [$V_7O_{19}F$]⁴⁻ はV7初めての例である。この7量体は円錐構造に例える事ができる。この円錐を2量化する事でチューブ状構造の最小単位を構築する事が本研究の趣旨である(図2)。図で茶色はV05単位でV3を単位とする三角形平面状の底を形成している。黄色はV04単位でありフッ化物イオンを取り囲むかのように円錐状構造の上部を形成する。内部の黄緑はフッ化物イオンである。赤丸は酸素原子、ピンク色の球はプロトンを示す。アセトニトリル中での酸による脱水縮合反応により脱離しやすいV04四面体ユニットを一部取り除くことでチューブの最小単位である

V11 ユニットを構築した。チューブの端部分は V3 単位により蓋がされている。

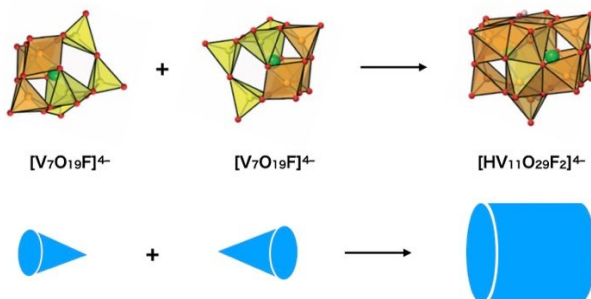


図2 ヘプタバナデートの縮合によるチューブ構造の構築

カーボンナノチューブを有機合成により構築する場合と異なり、この変換反応はイオン結合性化合物であるため結合の組み替えが比較的容易である。リン酸も同様に酸で縮合しさまざまなポリリン酸を合成可能であるが、リン酸と比べてもはるかに構造変換が容易で遷移金属イオンは立体的な構造を構築しやすいので、溶液中での水分量と酸の添加量を正しく制御することで加熱することなく室温で合成できる。合成された最も短い V11 チューブ状構造は単結晶構造解析により構造を決定し、各種分光法で同定をおこなった。特に ^{51}V NMR では、有機化合物と同様に、バナジウムの化学的環境の種類の数だけ信号が観察され、その積分強度はおおよそバナジウム原子数に比例する。バナジウム酸化物は酸化反応の良い触媒であるので、このチューブ構造を触媒として用いて tBuOOH によるオレフィンの酸化反応を試みた。

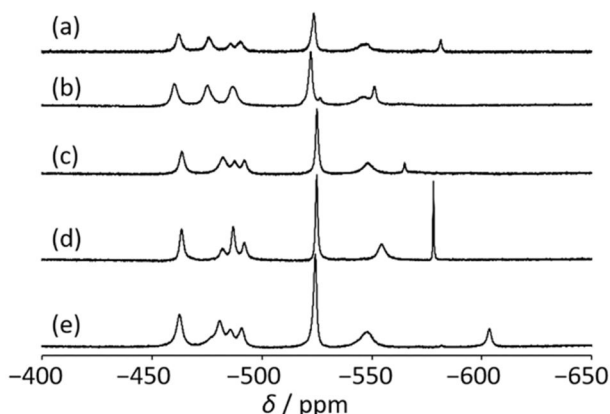


図3 チューブ状バナデートのアセトニトリル中での ^{51}V NMR

その際、触媒的酸化反応の混合物を ^{51}V NMR で追跡することで反応系中で形成される全てのバナジウム化学種の同定が可能であると考えた。主に出現する化学種の信号位置を解析したのちに、反応中間体を想定し別途の合成経路で純粋に反応中間体と思われる化合物の合成経路を NMR でモニターしながら最適化し、系中で生じる全てのバナジウム化学種を単離した。図3にそれらの化学種の ^{51}V NMR 信号を示す。図3 (a)-(e)の全ての NMR 信号は似ているので同じ骨格の化合物からの信号である事がすぐにわかる。V12 骨格が tBuOOH と反応すると、骨格上にアルコールやパーオキシが配位した化合物が生成する。化合物(a)-(c)は異なる種類のアルコールが配位した化合物であり、(d)はアセチルアセトンが配位した化合物、(e)はパーオキシ化学種である。それぞれ最適な合成条件を見つけ出し単離を試みた。その結果、触媒サイクルで仮定される重要な反応中間体でありアルコキシ中間体とパーオキシ中間体を単離することに成功した(図4)。ポリ

オキシメタレート触媒の酸化反応系中で生成する中間体を実際に単離した稀有な例である。活性なパーオキシ化学種が生成する際にはバナジウムユニットが主骨格から立ち上がり擬四面体構造の骨格の主骨格から飛び出た部分で反応が進行するという新しい知見を得た。

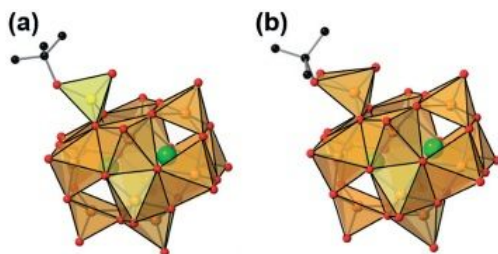


図 4 (a) $[V_{12}O_{30}(OtBu)F_2]^{3-}$, (b) $[V_{12}O_{30}(OOtBu)F_2]^{3-}$ の構造

それぞれの単離した反応中間体の化学シフトのデータを得る事ができているため触媒反応系を直接 NMR で追跡する事ができるようになった。時間と共に化学種の増減を追うことができる。その結果、図 5 に想定される触媒サイクルを実際に確認する事ができた。

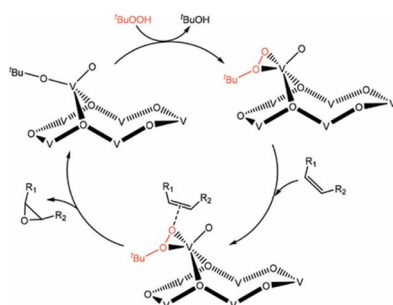


図 5 想定される触媒サイクル

チューブ状骨格の中心部分にペルオキシ錯体が形成され、骨格状の一部の V05 ユニットが立ち上がって V04 ユニットとなる。次に陰イオンであるポリオキシバナデートに担持されたペルオキシ化学種へオレフィンの求電子攻撃が行われ、オレフィンが酸化され脱離する。残されたペルオキシ種はアルコキシ種に変換され触媒サイクルが一周する。このように触媒サイクルの各段階で生成する触媒中間体を段階ごとに単離して確認する試みは有機金属化学ではよく行われているが、酸化物クラスターを触媒とする反応系では、そのクラスター構造自体の同定が困難である。本研究ではバナジウムの NMR を用いることで溶液中の化学種を有機反応を追跡するように観察することができるので、初めて無機触媒化学種の同定が達成された。特に、酸化物骨格の表面で V05 ピラミッド構造から V04 四面体構造が誘起される新しい骨格変換が見いだされたことは特筆に値する。今後、テンプレート分子を工夫することでさらに長いチューブ状分子への挑戦も可能であり、無機酸化物ナノチューブの化学の第一歩を踏み出すことができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Kikukawa Yuji, Sakamoto Yui, Hirasawa Hikari, Kurimoto Yushi, Iwai Hiroya, Hayashi Yoshihito	4. 巻 12
2. 論文標題 Synthesis and oxidation catalysis of a difluoride-incorporated polyoxovanadate and isolation of active vanadium alkylperoxo species	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology	6. 最初と最後の頁 2438 ~ 2445
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CY02103F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Kikukawa Yuji, Kawabata Hiroko, Hayashi Yoshihito	4. 巻 11
2. 論文標題 Synthesis of cyanooxovanadate and cyanosilylation of ketones	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 31688 ~ 31692
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1RA05879G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Sugiarto, Kazakami Shota, Kawamoto Keisuke, Hayashi Yoshihito	4. 巻 509
2. 論文標題 Stabilization of titanium(IV) and indium(III) complexes by coordination of [MoO ₃ (1,4,7-triazacyclononane)] metalloligand in aqueous solution	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorganica Chimica Acta	6. 最初と最後の頁 119691 ~ 119691
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ica.2020.119691	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 Kikukawa Yuji, Seto Kensuke, Watanabe Daiki, Kitajima Hiromasa, Katayama Misaki, Yamashita Shohei, Inada Yasuhiro, Hayashi Yoshihito	4. 巻 59
2. 論文標題 Induced Fitting and Polarization of a 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 14399 ~ 14403
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 Kikukawa Yuji, Kitajima Hiromasa, Kuwajima Sho, Hayashi Yoshihito	4. 巻 25
2. 論文標題 Isolation of a Nitromethane Anion in the Calix-Shaped Inorganic Cage	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 5670 ~ 5670
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules25235670	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kikukawa Yuji, Kitajima Hiromasa, Hayashi Yoshihito	4. 巻 48
2. 論文標題 Evaluation of the 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 Maruyama Tatsuya, Namekata Akimi, Sakiyama Hiroshi, Kikukawa Yuji, Hayashi Yoshihito	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 -

1. 著者名 Sugiarto, Kawamoto Keisuke, Hayashi Yoshihito	4. 巻 201
2. 論文標題 Artificial bioinorganic clusters of dinuclear 3d-transition metal ions coordinated by an inorganic coordination ligand	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Inorganic Biochemistry	6. 最初と最後の頁 110821 ~ 110821
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jinorgbio.2019.110821	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20件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

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 北島大雅・菊川雄司・廣田拓也・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 川上敦史・菊川雄司・林 宜仁
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 菊川雄司・栗本雄志・林 宜仁
2. 発表標題 ハロ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 北島大雅・菊川雄司・林宜仁
2. 発表標題 不安定なニトロネートアニオンを包接したカリックスアレーン様お椀型バナデートの合成
3. 学会等名 2020年度 北陸地区講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yoshihito Hayashi
2. 発表標題 All-inorganic metal oxido- and hydroxido-clusters with inorganic protection groups
3. 学会等名 257th ACS National Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Keisuke KAWAMOTO, Sotaro KAMAKURA, Yoshihito HAYASHI
2. 発表標題 Bottom-up syntheses and molecular size-dependent absorption properties of structurally uniform 2-dimensional molybdenum blue sheets
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sugiarto, Keisuke KAWAMOTO, Yoshihito HAYASHI
2. 発表標題 pH-Dependent Formation of Honeycomb-Shaped Cobalt(II) and Nickel(II) Hydroxido Clusters Stabilized by (1,4,7-Triazacyclononane)cobalt(III) Capping Units
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 北島大雅、菊川雄司、林宜仁
2. 発表標題 骨格変換を伴うかご型バナジウム酸化物のゲスト包接とホスト特性の評価
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
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 バナジウム酸化物を配位子としたギア型13核コバルト錯体の合成
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 廣田拓也、菊川雄司、林宜仁
2. 発表標題 バナジウム酸化物クラスターアニオンによるアニオン種の安定化
3. 学会等名 2019年度日本化学会近畿支部北陸地区講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 堀川佑介、菊川雄司、林宜仁
2. 発表標題 バナジウム酸化物カプセルの熱特性
3. 学会等名 2019年度日本化学会近畿支部北陸地区講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 栗本雄志、菊川雄司、林宜仁
2. 発表標題 配位子交換可能な有機無機ハイブリッドポリオオキソバナデートの酸化触媒特性
3. 学会等名 2019年度日本化学会近畿支部北陸地区講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 深美龍成、菊川雄司、林宜仁
2. 発表標題 ポリオオキソバナデートの三次元構造制御
3. 学会等名 2019年度日本化学会近畿支部北陸地区講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 菊川 雄司、栗本 雄志、林 宜仁
2. 発表標題 ハロ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2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Sugiarto, Shota Kazakami, Yuya Imai, Keisuke Kawamoto, Yoshihito Hayashi
2. 発表標題 Stabilization of aqueous first-row transition metal-hydroxo clusters by coordination with 1,4,7-triazacyclononane complexes
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会2020
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2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 北島 大雅、菊川 雄司、廣田 拓也、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2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 川上 敦史、菊川 雄司、林 宜仁
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2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 川上 敦史、菊川 雄司、林 宜仁
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2020
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 Y. Hayashi	4. 発行年 2021年
2. 出版社 The Royal Society of Chemistry	5. 総ページ数 144-164
3. 書名 Vanadium Catalysis	

1. 著者名 林宜仁、菊川雄司	4. 発行年 2019年
2. 出版社 化学同人	5. 総ページ数 2
3. 書名 分子サイズのセラミックピーカー：化学	

〔産業財産権〕

〔その他〕

金沢大学理工研究域無機化学研究室 http://chem.s.kanazawa-u.ac.jp/inorg/index.html 金沢大学無機化学研究室 http://chem.s.kanazawa-u.ac.jp/inorg/index.html

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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------