

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：13301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820349

研究課題名(和文) 異核金属構造により電子状態を制御したポリオキシメタレートの合成と触媒特性

研究課題名(英文) Synthesis and Catalysis of multimetal-core-containing polyoxometalates

## 研究代表者

菊川 雄司 (Kikukawa, Yuji)

金沢大学・物質化学系・助教

研究者番号：10637474

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：ポリオキシメタレートは、バナジウム、タングステンのオキシ酸が自己集合的に縮合した分子性の金属酸化物クラスターである。ポリオキシメタレートは骨格内に金属構造を安定化させる無機配位子として作用することが知られている。

タングステンを基盤としたポリオキシメタレートでは、コバルト四核構造を有する化合物が、水や温度に応答する可逆な構造変換が可能であることを見出した。

バナジウムを基盤としたポリオキシメタレートでは、タングステン系に比べて、構造の多様性に富む。マンガンやコバルトを導入した化合物は可逆な核数制御が可能であり、異なる金属種からなる化合物の合成が可能であることを見出した。

研究成果の概要(英文)：Polyoxometalates are a large class of metal-oxygen cluster molecules of early transition metals such as vanadium and tungsten. They can act as inorganic ligands to stabilize several kinds of metal cores into their frameworks.

The water- and temperature-triggered reversible structural transformation between cubane- and planar-type tetranuclear cobalt cores sandwiched by tungsten-based polyoxometalates, was demonstrated.

Vanadium-based polyoxometalates show a wider structural diversity than tungsten-based ones. The structures between di- and tri-manganese and cobalt core containing vanadium-based polyoxometalates were reversibly controlled. In addition, the multimetal core of two kinds of metals was stabilized in the polyoxometalate framework.

研究分野：無機化学

キーワード：ポリオキシメタレート 構造制御 核数制御 タングステン バナジウム

### 1. 研究開始当初の背景

光合成の酸素発生反応が行われる光化学系 II 複合体では、その触媒中心に、酸化還元不活性金属であるカルシウムと遷移金属であるマンガンから成る立方体型の多核構造が含まれることが明らかにされた。近年、酸化還元不活性金属を遷移金属と組み合わせることで酸化還元電位の制御、電子移動反応速度の向上が可能であるということが明らかにされつつあり、異核構造の機能が注目されている。酸化還元不活性金属と遷移金属が適切な原子間距離に配列された異核構造の合成とその機能の解明が、有機化合物を配位子とした金属錯体の分野で盛んに研究されているが、有機配位子は熱、酸化的雰囲気下で不安定であることから、金属錯体をそのまま触媒とした実用プロセスを構築することは困難である。触媒としては耐酸性に優る無機物が望ましい。しかし、これまでに用いられてきた担持金属触媒や金属酸化物触媒では、金属の数・原子配列を完全に制御して、幾何構造や周辺環境が規定された異核構造を選択的に構築することはできない。

バナジウム、タングステン、モリブデン等の前周期遷移金属の最高酸化数のオキソ酸が自己縮合して生成するアニオン性金属酸化物クラスターであるポリオキソメタレートは、有機金属錯体と比べて高い熱安定性、耐酸性を有している。また、ポリオキソメタレートの骨格内に核数、幾何構造が制御された多核金属構造が安定化させることができる、無機配位子として働くことが知られている。これまでに様々な金属多核構造を導入したポリオキソメタレートが合成され、その特異的な磁化率特性、電気化学特性、光化学特性、触媒特性が報告されてきた。

ポリオキソメタレートを無機配位子として、光化学系 II の触媒中心にみられるカルシウムとマンガンから成る立方体型多核構造をはじめとする、幾何構造が厳密に制御された酸化還元不活性金属と遷移金属から成る異核構造を有するポリオキソメタレートを合成することで、優れた触媒系が開発できるのではないかと考えられる。

### 2. 研究の目的

バナジウム、タングステン、モリブデンなどのオキソ酸が自己集合的に縮合したアニオン性金属酸化物クラスターであるポリオキソメタレートは熱安定性、耐酸性に優れている。また、分子性が高く、構成元素の一部が欠損したポリオキソメタレートは無機配位子として、金属多核構造が構築可能である。本研究では、ポリオキソメタレート内に構築された多核金属構造の構造変換を行い、幾何構造変化に伴う電子状態の制御を行った。多核金属構造を安定化させるポリオキソメタレートとして、タングステンを基盤とした欠損型ポリオキソメタレートでは、その剛直さから、ある程度限定的な多核構造が構築

されたが、多核金属構造、特に異核構造を構築するには、柔軟な配位子を用いたほうが構造制御を行いやすい。バナジウムを基盤としたポリオキソメタレートは、V-O-V と単結合により環状構造を示す化合物が存在する。この化合物は末端の酸素が酸素ドナーとして多座の配位子として様々な金属構造を安定化させることが可能である。このように、魅力的な材料であるにも関わらず、バナジウムを基盤としたポリオキソメタレートは十分に検討されていないのが現状である。そこで、本研究では、より多彩な多核金属構造を構築するために、バナジウムを基盤としたポリオキソメタレートについても検討した。

さらに、構造制御された酸化還元不活性金属と遷移金属から成る異核構造を有するポリオキソメタレートを合成することを目的とした。(図1)

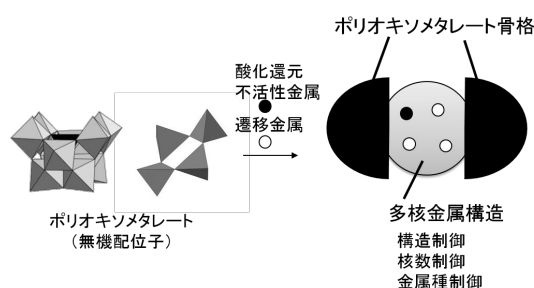


図1. 本研究の目的

### 3. 研究の方法

本研究では、多核金属構造の幾何構造の制御も行った。タングステンをベースにしたポリオキソメタレートでは、導入される金属の構造が数種類報告されている。そこで、金属の核数を変化させずに、平面的な構造と立体的な構造の間での変換を行った。

多核金属構造を構築するのに、剛直なタングステンを基盤としたポリオキソメタレートだけでなく、構造が柔軟に変化するバナジウムを基盤としたポリオキソメタレートに着目し、その基礎的な特性、構造変換について検討した。

酸化還元不活性金属と遷移金属から成る異核構造を有するポリオキソメタレートの合成を行うために、マンガン三核構造を有するポリオキソメタレートを合成し、酸化還元不活性金属種として、ナトリウムカチオンを反応させることで、異核金属構造の構築を検討した。

### 4. 研究成果

コバルト四核構造を有するポリオキソメタレートは、二欠損型シリコタングステートとコバルトアセチルアセトナートを反応させることで合成した。この化合物は平面的なコバルトの四核構造であることが単結晶X線構造解析から明らかとなった。この化合物に水酸化テトラブチルアンモニウムを反応させると、キューバン型のコバルト四核構造を有するポリオキソメタレートが得られること

が明らかとなった。平面的な四核構造は、二つの四配位のコバルトと二つの六配位のコバルトで構成されており、紫色を呈していた。一方、キューバン型の四核構造は四つの六配位のコバルトで構成されており、オレンジ色を呈していた。キューバン型構造に水を添加すると平面構造へ、平面構造から水を除去するとキューバン構造へと構造変換することが明らかとなり、また、少量の水存在下では、室温付近でキューバン構造であるのに対し、-25度付近では平面構造であり、サーモクロミズム特性があることが明らかとなった(図2)。ポリオキシメタレート配位子は、多座の酸素ドナー配位子として働き、唯一の構造を安定化させるだけでなく、環境に応じた多核構造を安定化可能であることが明らかとなった。

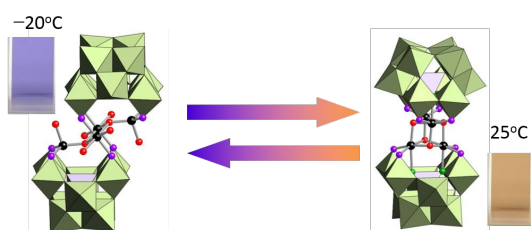


図2. コバルト四核構造を有するポリオキシメタレートの構造変換とサーモクロミズム

ポリオキシメタレートの電子状態は構成元素を変えることで制御することが可能である。タングステンを基盤としてポリオキシメタレートの中心元素を変え、物理的性質や化学的性質に関する研究は行われていたが、配位子として働く欠損型ポリオキシメタレートに関してはほとんど行われていなかった。これは、中心元素がケイ素以外の欠損型ポリオキシメタレートが水溶液中で不安定で、取り扱いが困難であったためであるが、有機溶媒中で取り扱うことで、比較的安定に欠損型ポリオキシメタレートが取り扱えることを見出した。有機溶媒中で取り扱うことが可能な、中心元素がリンである欠損型ポリオキシメタレートのテトラブチルアンモニウム塩の合成に成功し、アセトニトリル中でチタン原料と反応させることで、チタンが導入されたポリオキシメタレートを合成することに成功した。この化合物の構造は、ケイ素を中心としたポリオキシメタレートをを用いたときに得られる化合物と同じアニオン構造をしていることが明らかとなった。

この化合物は、過酸化水素を酸化剤としたオレフィンのエポキシ化、スルフィドの酸化、不飽和化合物の酸化的プロモ化反応、アニソールの水酸化反応に高い触媒活性を示すことが明らかとなった。シクロオクテンのエポキシ化では、リンを中心とした化合物の反応速度は、ケイ素中心の化合物よりも11倍大きいことが明らかとなった。さらに触媒は、触媒活性を保ったまま、再利用可能であった。

また、過酸化水素存在下で結晶化させるこ

とで、活性種を単離することに成功した。活性種には、4つの $\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2$ のペルオキシを有することが明らかとなった。トリフェニルホスフィンを用いた量論酸化反応では、4当量の酸化体が生成したことから、4つのペルオキシすべてが活性を示すことが明らかとなった(図3)。

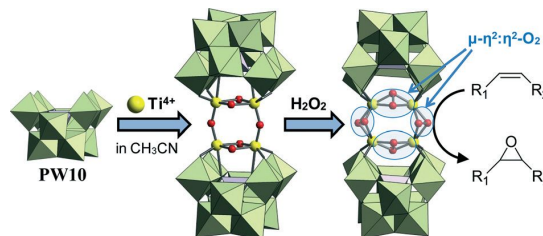


図3. リンを中心としたチタンを有するポリオキシメタレートの合成と触媒特性

タングステンを基盤としたポリオキシメタレートは、有用な多座配位子として働くが、構造が剛直なため、ある程度限定的な構造しか得ることができなかった。一方、バナジウムを基盤としたポリオキシメタレートは、構造の多様性があり、典型的な構造が無いといえる。四面体V04ユニットからなるポリオキシバナデートは、四面体ユニットが頂点共有で連なった環状構造を示し、環の中心に金属構造を安定化させることが可能である。その環の大きさ、形状は中心の金属構造によって異なり、言い換えれば、中心の金属構造に合わせて配位子の形状を変化させる、有機配位子にはない性質を示す。しかし、バナジウムを基盤としたポリオキシメタレートは系統的な研究が行われておらず、基本的な化合物間でも、関係性が理解されていないのが現状であった。そこで、バナジウムを基盤としたポリオキシメタレートについて、構造変化を制御することで理解を深めることを検討した。

四面体ユニットからなる $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ をフッ化物イオン存在下で酸を添加すると、フッ化物イオンを包接した化合物 $[\text{V}_7\text{O}_{19}\text{F}]^{4-}$ と $[\text{HV}_{11}\text{O}_{29}\text{F}_2]^{4-}$ が段階的に合成されることが明らかとなった。化合物 $[\text{V}_7\text{O}_{19}\text{F}]^{4-}$ は一つのフッ化物イオンが三つの四角錐ユニットと四つの四面体ユニットで覆われた構造であることが単結晶X線構造解析から明らかとなった。一方、 $[\text{HV}_{11}\text{O}_{29}\text{F}_2]^{4-}$ は、二つのフッ化物イオンが11個の四角錐ユニットに覆われた構造であることが明らかとなった(図4)。

基本的なバナジウムを基盤としたポリオキシメタレートに、 $[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{3-}$ 、 $[\text{V}_{12}\text{O}_{32}]^{4-}$ 、 $[\text{V}_{13}\text{O}_{34}]^{3-}$ がある。これらは、ほとんど同じ大きさであるが、構造が大きく異なる。合成条件を適切に設定することで、これらの化合物間の構造変換の関係性を解明した。それぞれの構造変換は、化学量論式に基づき、条件を設定することで、溶存状態において量論的に構造変換を達成させることに成功し、単離収率も十分高かった。

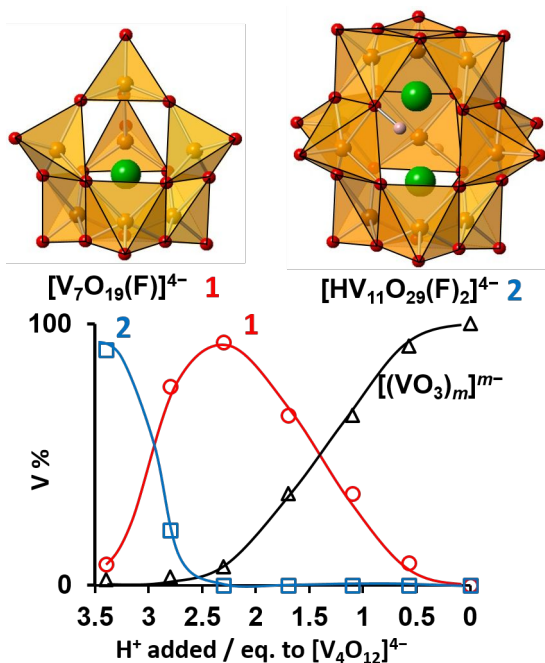


図4 . フッ化物イオンを包接したポリオキソバナデートの段階的合成

この三種類の化合物を用いたスルフィドの酸化反応では、 $[V_{13}O_{34}]^{3-}$ がもっとも活性が高いことが明らかとなった。

塩化物イオンを包接したドデカバナデートでは、バナジウム、酸素、塩素の数は同じであるが、プロトンの有無で構造が大きく異なる二種類の化合物が存在する。一つは大きく口を開いた構造、もう一つは、口を閉じたような構造であった。この二つの化合物間で、酸、塩基の添加により、可逆に構造変換可能であることが明らかとなった。口を閉じた構造では、溶液中に銀カチオンが存在しても、構造の内部から塩化物イオンが抜けることはないが、口が開いた構造では、ドデカバナデート構造を保持したまま、包接された塩化物イオンが取り除けることが明らかとなった。塩化物イオンが取り除かれた化合物は塩化物イオンを作用させることで、再び塩化物イオンを量論的に取り込むことが明らかとなった(図5)。

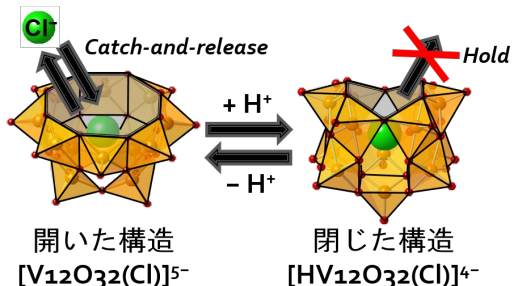


図5 . 塩化物イオンを包接したポリオキソメタレート構造変換

四面体ユニットからなる $[V_4O_{12}]^{4-}$ に $Mn^{2+}$ や $Co^{3+}$ を反応させるとマンガン二核構造を有するポリオキソバナデート、コバルト二核構造

を有するポリオキソバナデートが得られることが報告されていた。これらの化合物にさらに酢酸マンガ、酢酸コバルトを反応させると、マンガン三核構造を有するポリオキソバナデート、コバルト三核構造を有するポリオキソバナデートが得られることが明らかとなった。また、マンガン三核構造、コバルト三核構造をもつポリオキソバナデートに $[V_4O_{12}]^{4-}$ を反応させると、マンガン二核、コバルト二核構造が得られることが明らかとなった。これらのことから、ポリオキソバナデートを用いて、マンガ、コバルトの核数を制御することができることが明らかとなった。ここで、二核構造と三核構造を安定化しているバナジウムの数はいずれも10個であったが、10個のバナジウムの環の形状は、それぞれ異なることが明らかとなった。

さらに、マンガン構造を有するポリオキソバナデートにナトリウムカチオンを反応させると、マンガンとナトリウムからなる異核構造を有するポリオキソバナデートが得られることが明らかとなった。今後、酸化還元不活性金属、遷移金属の種類を変えた異核構造を系統的に合成し、電子状態を精密に制御し、水の酸化反応をはじめとする種々の反応に対する優れた触媒系の開発を行う。

#### 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 7件)

(1)Yoshitaka Inoue, Yuji Kikukawa, Sho Kuwajima, Yoshihito Hayashi, "Chloride capturing system via proton-induced structure transformation between opened- and closed-forms of dodecavanadates", Dalton Transaction, 2016, 45, 7563-7569. DOI: 10.1039/C6DT00963H, 査読あり

(2)Yosuke Kuriyama, Yuji Kikukawa, Kosuke Suzuki, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, "Water- and Temperature-Triggered Reversible Structural Transformation of Tetranuclear Cobalt(II) Cores Sandwiched by Polyoxometalates", Chemistry A European Journal, 2016, 22, 3962-3966. DOI: 10.1002/chem.201600139, 査読あり

(3)Eri Takahashi, Keigo Kamata, Yuji Kikukawa, Sota Sato, Kosuke Suzuki, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, "Synthesis and oxidation catalysis of a Ti-substituted phosphotungstate, and identification of the active oxygen species", Catalysis Science & Technology, 2015, 5, 4778-4789. DOI: 10.1039/C5CY01031D, 査読あり

(4)Yuji Kikukawa, Kazuhiro Ogihara, Yoshihito Hayashi, "Structure Transformation among Deca-, Dodeca- and Tridecavanadates and Their Properties for



Thioanisole Oxidation”, *Inorganics*, 2015, 3, 295-308. DOI: 10.3390/inorganics3020295, 査読あり  
(5)Yuji Kikukawa, Taiga Yokoyama, Sanae Kashio, Yoshihito Hayashi, “ Synthesis and characterization of fluoride-incorporated polyoxovanadates ”, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2015, 147, 221-226. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2015.02.010, 査読あり  
(6)Kosuke Suzuki, Fei Tang, Yuji Kikukawa, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, “ Hydrogen Evolution Using the Visible-Light-Induced Metal-to-Polyoxometalate Multiple Electron Transfer ”, *Chemistry Letters*, 2014, 43, 1429-1431. DOI: 10.1246/cl.140450, 査読あり  
(7)Kosuke Szuki, Fei Tang, Yuji Kikukawa, Kazuya Yamaguchi, Noritaka Mizuno, “ Visible Light-Induced Photoredox Catalysis of a Tetracerium-Containing Silicotungstate ”, *Angewandte Chemie, International Edition*, 2014, 53, 5356-5360. DOI: 10.1002/ange.201403215, 査読あり

〔学会発表〕(計10件)

(1)鈴木康介・栗山陽介・菊川雄司・山口和也・水野哲孝、水および温度応答性コバルト多核構造を有するポリオキソメタレート合成と可逆構造変換、日本化学会春季年会、同志社大学(京都府京田辺市) 2016年3月26日  
(2)菊川雄司、山本近来、林宜仁、イットリウム含有ポリオキソメタレートの合成と触媒特性、日本化学会春季年会、同志社大学(京都府京田辺市) 2016年3月26日  
(3)Yuji Kikukawa, Yoshihito Hayashi, Fluoride anion encapsulation into vanadium - oxygen cluster anion cages, *Pacificchem 2015*, Hawaii, Honolulu, 2015年12月16日  
(4)Sho Kuwajima, Yuji Kikukawa, Yoshihito Hayashi, Synthesis of Molecular-Anion-Incorporated Bowl-Type Polyoxovanadates, 錯体討論会、奈良女子大学(奈良県奈良市) 2015年9月22日  
(5)丸山達也、菊川雄司、林宜仁、ポリオキソバナデートを無機配位子としたマンガン、コバルトの核数制御、錯体化学討論会、奈良女子大学(奈良県奈良市) 2015年9月22日  
(6)菊川雄司、意元恭介、林宜仁、硝酸イオン包接型ポリオキソバナデートの酸化還元特性、触媒討論会、三重大学(三重県津市) 2015年9月17日  
(7)井上義隆、菊川雄司、林宜人、塩化物イオン包接型ドデカバナデート間の可逆な骨格変換と塩化物イオン放出制御、日本化学会

春季年会、日本大学(千葉県船橋市) 2015年3月28日

(8)菊川雄司、横山大雅、櫻尾早苗、林宜人、フッ化物イオンを包摂したドデカバナデートの合成とその構築過程、日本化学会春季年会、日本大学(千葉県船橋市) 2015年3月28日

(9)丸山達也、菊川雄司、林宜人、マンガン三核構造を有するポリオキソバナデート[Mn<sub>3</sub>(OAc)(OH<sub>2</sub>)V<sub>10</sub>O<sub>30</sub>]<sub>5</sub>-の合成とキャラクターゼーション、日本化学会春季年会、日本大学(千葉県船橋市) 2015年3月26日

(10)高橋恵理、菊川雄司、鈴木康介、鎌田慶吾、山口和也、水野哲孝、リン中心チタン置換ポリオキソメタレートの合成とその酸化触媒特性、日本化学会春季年会、千葉県船橋市、2014年3月27日

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

菊川 雄司 (KIKUKAWA Yuji)

金沢大学理工研究域物質化学系 助教

研究者番号: 10637474