

# テンプレート反応を利用した半球状バナジウム酸化物分子の構築反応

著者	林 宜仁
著者別表示	Hayashi Yoshihito
雑誌名	平成19(2007)年度 科学研究費補助金 基盤研究(C) 研究成果報告書
巻	2004-2007
ページ	8p.
発行年	2008-05
URL	<a href="http://doi.org/10.24517/00049411">http://doi.org/10.24517/00049411</a>



# テンプレート反応を利用した半球状バナジウム 酸化物分子の構築反応

課題番号 16550051

平成16年度～平成19年度科学研究費補助金  
(基盤研究(C)) 研究成果報告書

平成20年5月

金沢大学附属図書館



1300-05168-X

表者 林 宜仁  
自然科学研究科 准教授

## <はしがき>

超伝導、磁性、半導体、触媒能など現代文明を支えるハイテク化合物の多くに酸化物が用いられている。最高の性質を求めると酸化物にたどり着き、その分子レベルでの理解が重要となる。しかし、この基本的な化合物を分子として合成することは意外にも難しく、前人未踏の世界が広がっている。例えば、炭素数10の化合物を例示することは高校生にも容易であるのに対して、金属を10個含んだ化合物の例を挙げる事ができれば、それだけで無機化学の専門家といっても過言ではない。歴史的に多くの科学者がこの基礎化学の隙間を埋めようとしてきたが、有機合成のように合成法を確立し金属分子を自由に操ることは依然として難しい。現在の有機合成化学に対応する無機合成化学の中心課題には「金属-酸素」結合の形成がある。すべての元素は燃焼することで酸化物となり、水溶液中で金属イオンはアルカリ性にする事で水酸化物や酸化物といわれる沈殿を形成する。この基礎反応をうまく制御すると、モリブデン、タングステン、バナジウムでは酸性溶液中でポリ酸といわれるオリゴマー酸化物分子を形成する。その他の遷移金属では陽イオン性の水酸化物多核錯体が形成される。炭素-炭素結合（共有結合性）に比較してはるかに弱い金属-酸素結合（イオン結合性）は比較的容易に切断、再配列が可能であるので、一人の研究者が簡単に金属を100以上含んだ球状やリング状のナノ分子を合成できる可能性が高い。戦略的にきわめて重要であるにもかかわらず、芸術的な合成反応の難しさのために多くの人が敬遠してきた基礎化学の未踏峰である酸化物分子合成法の確立のための基礎研究として、本研究は、平成16年度から平成19年度にかけて独立行政法人日本学術振興会科学研究補助金（基盤研究(C)、課題番号16550051）の交付を受けて金沢大学自然科学研究科において行われた。本冊子はその「テンプレート反応を利用した半球状バナジウム酸化物分子の構築反応」に関する研究成果をまとめたものである。

本研究は、下記の研究組織以外にも共同研究者ならびに多くの大学院生および学部学生の多大な協力のもとに進められたものであり、ここに深く感謝の意を表したい。

## 研究組織

研究代表者： 林 宜仁（金沢大学 自然科学研究科 准教授）

## 交付決定額（配分額）

	直接経費	間接経費	合計
平成16年度	1400	0	1400
平成17年度	700	0	700
平成18年度	600	0	600
平成19年度	500	150	650
総計	3200	150	3350

（金額単位：千円）

## 研究発表

### (1) 雑誌論文

1. Cyclic Polyvanadates Incorporating Template Transition Metal Cationic Species: Synthesis and Structures of Hexavanadate  $[\text{PdV}_6\text{O}_{18}]^{4-}$ , Octavanadate  $[\text{Cu}_2\text{V}_8\text{O}_{24}]^{4-}$ , and Decavanadate  $[\text{Ni}_4\text{V}_{10}\text{O}_{30}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{4-}$ .  
T. Kurata, A. Uehara, Y. Hayashi, and Kiyoshi Isobe.  
*Inorg. Chem.*, 44, 2524–2530, 2005.
2. Direct Observation of Photochromic Dynamics in the Crystalline State of an Organorhodium Dithionite Complex  
H. Nakai, M. Mizuno, T. Nishioka, N. Koga, K. Shiomi, Y. Miyano, M. Irie, B. K. Breedlove, I. Konishita, Y. Hayashi, Y. Ozawa, T. Yonezawa, K. Toriumi, and K. Isobe.  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 6437–6476, 2006.
3. Stepwise Synthesis of Disk and Ball Shaped Polyoxovanadates: All-Inorganic Coordination Chemistry of Polyoxovanadates  
Y. Hayashi, T. Shinguchi, T. Kurata, and K. Isobe.  
*Vanadium the Versatile Metal*, ACS Symp. Ser., 974, 408–423, 2007.
4. Synthesis and Structural Characterization of a Photoresponsive Organodirhodium Complex with Active S–S bonds:  $[(\text{Cp}^{\text{Ph}}\text{Rh})_2(\mu\text{-CH}_2)_2(\mu\text{-O}_2\text{SSO}_2)]$  ( $\text{Cp}^{\text{Ph}} = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Ph}$ ).  
Y. Miyano, H. Nakai, Y. Hayashi, and K. Isobe.  
*J. Organomet. Chem.*, 692, 122–129, 2007.
5. Self-assembled All-inorganic Chiral Polyoxovanadate: Spontaneous Resolution of Nitrate-incorporated Octadecavanadate  
Y. Koyama, Y. Hayashi and K. Isobe.  
*Chem. Lett.*, 37, 578–579, 2008.

### (2) 学会発表

1. Construction of Chloride-encapsulated Spherical Vanadate from Cyclic Polyvanadate  
Yoshihito Hayashi, Kurata Taisei and Kiyoshi Isobe.  
5th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, Okazaki, O-09, 2004年7月30日
2. Cyclic Polyvanadates Incorporating Template Transition Metal Cationic Species  
Kurata Taisei, Yoshihito Hayashi and Kiyoshi Isobe.  
5th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, Okazaki, P-14, 2004年7月30日
3. 酸化還元能を持つ酢酸架橋モリブデン酸化物クラスターの合成  
中川拓也, 藤本真規子, 中井英隆, 林宜仁, 磯邊清  
第54回錯体化学討論会 1PA002, 2004年9月23–25日
4. クロム(VI)酸配位金属錯体の合成と性質  
野村和正, 中井英隆, 林宜仁, 磯邊清  
第54回錯体化学討論会 1PA065, 2004年9月23–25日

5. ESI-MS及び多核NMRによる、 $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ の溶液内挙動の研究  
山岸裕一郎, 中井英隆, 林宜仁, 磯邊清  
第54回錯体化学討論会 1PC143, 2004年9月23-25日
6. 新規骨格構造を持つバナジウム酸化物クラスターの合成  
小澤傑, 金森浩秀, 中井英隆, 林宜仁, 磯邊清  
第54回錯体化学討論会 2AC01, 2004年9月23-25日
7. バラジウム(II)を含む環状ヘキサバナデートの合成  
倉田大成, 林宜仁, 磯邊清  
第54回錯体化学討論会 2AC05, 2004年9月23-25日
8. Synthesis of crown-ring, bowl and ball shaped polyoxovanadate(V) with templates  
Taisei Kurata, Yoshihito Hayashi and Kiyoshi Isobe.  
229th ACS National meeting, San Diego, USA. INORG-0800, 2005年3月13-17日
9. 欠損型Dawson構造を持つテトラデカモリブデートの安息香酸誘導体  
中川拓也, 林宜仁, 磯邊清  
第55回錯体化学討論会 22A-01, 2005年9月21-23日
10. 亜鉛イオンを含むテトラバナデートの合成  
倉田大成, 林宜仁, 磯邊清  
第55回錯体化学討論会 PA-090, 2005年9月21-23日
11. 酸化還元能を持つポリオキソタンゲストートの合成  
真砂幸浩, 中井英隆, 林宜仁, 磯邊清  
第55回錯体化学討論会 PA-091, 2005年9月21-23日
12. テンプレートをを用いた新規バナジウムクラスターの合成  
小山裕輝, 中井英隆, 林宜仁, 磯邊清  
第55回錯体化学討論会 PA-092, 2005年9月21-23日
13. All-inorganic coordination chemistry of polyoxovanadates: Chemistry between polyoxovanadates and metal cationic species  
Yoshihito Hayashi and Kiyoshi Isobe.  
Polyoxometalate Chemistry for Molecular Design and Nano-engineering, PACIFICHEM 2005. Honolulu, USA.  
1341, 2005年12月15-20日
14. Formation of hexacosavanadate by reductive coupling reaction of decavanadate  
Taisei Kurata, Yoshihito Hayashi and Kiyoshi Isobe.  
Polyoxometalate Chemistry for Molecular Design and Nano-engineering, PACIFICHEM 2005. Honolulu, USA.  
1463 2005年12月15-20日

15. Benzoate derivatives of lacunary Dawson-type tetradecamolybdate  
Takuya Nakagawa, Yoshihito Hayashi and Kiyoshi Isobe.  
Polyoxometalate Chemistry for Molecular Design and Nano-engineering, PACIFICHEM 2005. Honolulu, USA.  
1459, 2005年12月15-20日
16. 還元型タングステンドーソン構造のアセテート置換反応  
真砂幸浩, 中井英隆, 林宜仁, 磯邊清  
第56回錯体化学討論会 1Ab01, 2006年9月16-18日
17. コバルト錯体担持型モリブデン酸化物クラスターの四面体ユニット置換反応  
福井翔太, 中井英隆, 林宜仁, 磯邊清  
第56回錯体化学討論会 1PA013, 2006年9月16-18日
18. 新規骨格を有するバナジウム酸化物クラスターの合成  
小山裕輝, 中井英隆, 林宜仁, 磯邊清  
第56回錯体化学討論会 1PA014, 2006年9月16-18日
19. Stepwise synthesis of disk, bowl and ball shaped polyoxovanadates: All-inorganic coordination chemistry  
Yoshihito Hayashi and Kiyoshi Isobe.  
232nd ACS National Meeting, San Francisco, USA. INOR-0567, 2006年9月10-14日
20. コバルト錯体担持型モリブデン酸化物クラスターの四面体ユニット置換反応  
福井翔太, 林宜仁, 磯邊清  
平成18年度北陸地区講演会 D01, 2006年11月18日
21. Exchange reaction of oxo anions on tripodal molybdenum cluster  
Shota Fukui, Yoshihito Hayashi, and Kiyoshi Isobe.  
1st Asian Conference on Coordination Chemistry, ACCC2007, Okazaki, PA-78, 2007年7月29-8月2日
22. Coordination chemistry of polyoxovanadates as macrocyclic ligands  
Yoshihito Hayashi, and Kiyoshi Isobe.  
1st Asian Conference on Coordination Chemistry, ACCC2007, Okazaki, PA-82, 2007年7月29-8月2日
23. Double helical polyoxovanadate by oxidative coupling reaction  
Yoshihito Hayashi.  
234th ACS National Meeting, Boston, USA. INOR-0070, 2007年8月19-23日
24. All-inorganic dinuclear cobalt complex with inorganic porphyrin type ligand  
Shinnosuke Inami, Yoshihito Hayashi and Kiyoshi Isobe.  
234th ACS National Meeting, Boston, USA. INOR-0708, 2007年8月19-23日
25. Template synthesis of a spherical polyoxovanadate(V) by oxidative coupling  
Shogo Kamiya, Yoshihito Hayashi and Kiyoshi Isobe.  
234th ACS National Meeting, Boston, USA. INOR-0708, 2007年8月19-23日

26. Co-Mo担持金属酸化物クラスターの四面体部位置換反応  
福井翔太, 林宜仁, 磯邊清  
第57回錯体化学討論会 1C-16, 2007年9月25-27日
27. テンプレートをを用いた球状トリアコンタバナデート(V)の合成  
神谷尚吾, 林宜仁, 磯邊清  
第57回錯体化学討論会 1PA-050, 2007年9月25-27日
28. サイクリックポリオキソバナデート配位子を用いた第一系列遷移金属錯体  
井波新之助, 林宜仁, 磯邊清  
第57回錯体化学討論会 2PA-097, 2007年9月25-27日
29. 新規骨格を有するポリオキソメタレート合成  
飯田晃大, 林宜仁, 磯邊清  
平成19年度北陸地区講演会 D20, 2007年11月10日
30. Co-Mo担持金属酸化物クラスターの四面体部位置換反応  
福井翔太, 林宜仁, 磯邊清  
平成19年度北陸地区講演会 D21, 2007年11月10日
31. 環状酸化物配位子を用いた第一系列遷移金属錯体  
井波新之助, 林宜仁, 磯邊清  
平成19年度北陸地区講演会 D22, 2007年11月10日
32. テンプレートをを用いた球状トリアコンタバナデート(V)の合成  
神谷尚吾, 林宜仁, 磯邊清  
平成19年度北陸地区講演会 D23, 2007年11月10日
33. 還元型モリブデートの二量化反応  
大谷知之, 林宜仁, 磯邊清  
平成19年度北陸地区講演会 D24, 2007年11月10日
34. アルコキシチタンクラスターと金属塩の反応  
塚本麻衣子, 林宜仁, 磯邊清  
平成19年度北陸地区講演会 D25, 2007年11月10日
35. クラウンエーテル型バナジウムポリオキソ酸配位子の配位化学  
林宜仁  
光機能性と高選択的反応性の融合が切り拓く新しい錯体光化学, 分子研研究会, 岡崎, 2007年12月4-5日

### (3) 図書

1. Reduced polyoxovanadates in non-aqueous media: Condensation reaction of polyoxovanadates by reductive or oxidative coupling  
Y. Hayashi, Y. Koyama, T. Shinguchi, and K. Isobe  
*Vanadium Biochemistry*, Research Signpost, 15-32, 2007.



## 研究成果

本研究では、環状バナジウム酸化物陰イオンが金属陽イオンに配位した完全無機錯体の化学を開拓し、錯体化学を応用することでバナジウム酸化物分子を合理的に合成できることを証明した。ルイス酸であるさまざまな金属イオンをバナデート種と無水条件で反応させると、バナジウムオキソ酸からポリ酸といわれるオリゴマー酸化物分子が形成され、ヘテロ原子として遷移金属が取り込まれた酸化物分子を合成できる。メタバナデート種はポリオキソバナデートの重要な出発点であるが、その溶液内での挙動は複雑で水溶液中では2量体から5量体の複雑な平衡反応が詳しく調べられてきた。有機溶媒中で用いられる化学種(Bu<sub>4</sub>N)[VO<sub>3</sub>]は、近年多大の努力により結晶化が行われ、環状の3または4量体構造の存在が示されている。このアセトニトリル溶液にさまざまな金属塩を加えると、そのルイス酸性により溶液中では環状のメタバナデート種の縮合反応が進行し、クラウンエーテルに似た環状酸化物[VO<sub>3</sub>]<sub>n</sub><sup>n-</sup>イオンが生成すると考えられる。Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)イオンを無水条件で反応させることで、さまざまな環員数nの大環状無機錯体[M<sub>1</sub>(VO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>n-</sup>が形成する。これは、環状ポリオキソバナデートが、クラウンエーテルのように金属に配位した無機酸化物配位子による配位化学である。ここで、環員数が拡大するにつれて、クラウンエーテル型に拡大した環状ポリオキソバナデートの負電荷が増加していくが、これは、中心金属の正電荷によって釣り合いが取られる。つまり、環員数の小さな錯体は中心に取り込まれた金属は一つであるが、大きな環員数の化合物では、中心金属陽イオンは複数個存在して電荷の釣り合いを保たなければいけない。さらに、大きな10員環のバナデートの場合は、ニッケル陽イオンが溶液中で加水分解することで生成する水酸化物4量体を取り込まれていた。いずれの場合も多核ユニットは環状オキソ酸配位子との水素結合により安定化されている。興味深い点は、例えばパラジウム(II)では平面4配位、銅(II)ではゆがんだ平面4配位、ニッケルでは8配位、銅や亜鉛(II)のハロゲン化物では四面体など、金属の好む配位形態を保ってクラウンエーテル型の環状バナデートが配位した酸化物分子を構築できたことである。一方、ここでは配位子と見なされる環状バナジウム酸化物分子のバナジウム周りの配位環境は四面体型であるが、バナジウムには5配位から6配位への多彩な化学が存在するので、四面体型の環境を保ったままディスク上の骨格を形成してクラウンエーテル型配位子として働くことはこれらの酸化物分子の大きな特徴である。しかし、バナデートの四面体型骨格は容易に縮合変換してピラミッド型から八面体型へと変化しやすい。実際にこれらの酸化物分子は水に対して不安定で徐々に加水分解され、熱力学的に安定であると思われるドデカバナデートやデカバナデートへと変化しやすい。この反応を利用して、添加剤を加えることで新骨格へ導くという経路が考えられる。環状無機錯体から金属を取り除くとディスク状の酸化物骨格が残されるので、テンプレート存在下に縮合反応を行わせると、環状酸化物を入り口にしたお椀型のクラスターから球状のクラスターへと変換できることを見いだした。さらに、硝酸イオンをテンプレートに用いた場合には、驚くべきことにDNA二重らせんに類似した、バナジウムV8リボンの二重鎖からなる無機不斉分子への発見につながった。

戦略的基礎物質である酸化物にヘテロ原子として種々の遷移元素を取り込んだ「分子」を、錯体合成できることを立証し、初めて無機二重らせん分子を発見した。本研究は、無機配位子を実際に有効に機能させることで興味深い酸化物分子を開拓し、今後は機能性物質への展開が望まれる。酸化物分子を自由に合成できるようになることで半導体出発原料や触媒、機能物質としての応用を広めるための基礎を築いた。

