

半球状ポリオキソバナデートの  
ホストゲスト化学とその骨格変換

Host-Guest Chemistry of a Half-Spherical-Type  
Polyoxovanadate and Structural Conversion

金沢大学大学院自然科学研究科  
物質化学専攻

氏 名 栞島 翔

## Abstract

A new dodecavanadate,  $[\text{V}_{12}\text{O}_{32}(\text{CH}_3\text{NO}_2)]^{4-}$ , is synthesized with a nitromethane guest, and it enables a guest-capturing reaction, while retaining the anionic cage structure. The ball, linear, bent, and trigonal planar anions, are tested as a guest anion and the formation of anion-incorporated dodecavanadates,  $[\text{V}_{12}\text{O}_{32}(\text{X})]^{5-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CN}^-, \text{OCN}^-, \text{NO}_2^-, \text{NO}_3^-, \text{HCO}_2^-, \text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ) were confirmed by X-ray crystallographic analyses and  $^{51}\text{V}$  NMR study. In halide anions, the small chloride ion was the most deeply incorporated into the cavity. The incorporation reaction rate for each halide was estimated from  $^{51}\text{V}$  NMR measurements in nitromethane. The halide inclusion reaction rates increase in the order  $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$ . The degree of the distortion of the bowl from a regular to an oval shape depends on the type of the guest anion. The incorporation reaction rates for  $\text{OCN}^-, \text{NO}_2^-, \text{HCO}_2^-$ , and  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  are much larger than those of  $\text{NO}_3^-$  and halides. By the reaction of anion-incorporated dodecavanadates and acid or counter cation, the spherical-type tetradecavanadates,  $[\text{H}_2\text{V}_{14}\text{O}_{38}(\text{X})]^{5-}$  ( $\text{X} = \text{N}_3^-, \text{NO}_2^-$ ) and the tube-type tetradecavanadates,  $[\text{V}_{14}\text{O}_{38}(\text{X})]^{7-}$  ( $\text{X} = \text{OCN}^-, \text{N}_3^-, \text{NO}_3^-$ ) were synthesized.

## [序論]

ポリオキソバナデート(POV)は、四面体 $[\text{VO}_4]$ ユニット、四角錐 $[\text{VO}_5]$ ユニット、八面体 $[\text{VO}_6]$ ユニットを基本骨格とし、特異的な幾何構造を有するアニオン性の分子クラスターである。その中でも、「お茶碗」のような構造を持った半球状 POV,  $[\text{V}_{12}\text{O}_{32}]^{4-}$  ( $\text{V}_{12}$ )は、ゲストと 1:1 で反応する約 4.4 Å の空孔を有する無機ホスト分子である(Figure 1)<sup>1</sup>。そのため、ゼオライトのような特定のゲスト分子に対する選択的な酸化反応などをナノ分子レベルで行うことが期待できる。また、この化合物のホスト骨格は-4 価という高負電荷を持つにも関わらず、その空孔に極性官能基や  $\text{Cl}^-$  などの電子リッチなゲストを取り込むことが可能である<sup>1</sup>。この興味深いホストゲスト化学を理解するには、系統的なゲスト取り込みを検討する必要がある。今回、半球状骨格と強く相互作用しないゲストを溶媒に用いることで、ゲスト交換可能な半球状 POV を合成できるのではないかと着想した。ゲスト交換可能な半球状 POV を合成できれば、無機半球状ホスト分子を用いた系統的なゲスト取り込みが期待できる。また、塩化物イオンを取り込んだ半球状 POV は酸や対カチオンを加えることで、異なる骨格への変化が報告されている<sup>2</sup>。そのため、形を持ったアニオンを取り込んだ半球状 POV を出発物質とし、アニオンの形に応じた骨格変換を進行させることで、一段階合成では得られない新規 POV の合成が期待で

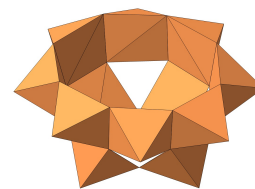


Figure 1.  $\text{V}_{12}$  の構造

きる。本研究では、ゲスト交換可能な半球状 POV を合成し、系統的なゲスト取り込み反応を検討することで、そのホストゲスト特性を明らかにした。また、反応条件を検討することで、分子アニオンを取り込んだ半球状 POV を出発物質とした、新規 POV の構築に成功した。

## [結果と考察]

### (1) 半球状ポリオキソバナデートのホストゲスト化学

ニトロメタン中で還元型ポリオキソバナデート $[V_{10}O_{26}]^{4-}$ を酸化させることで、ニトロメタンを取り込んだ半球状 POV,  $[V_{12}O_{32}(CH_3NO_2)]^{4-}$  ( $V_{12}-CH_3NO_2$ )の合成に成功した。 $V_{12}-CH_3NO_2$  をアセトニトリルおよび 1,2-ジクロロエタンに溶解させたところ、 $[V_{12}O_{32}(CH_3CN)]^{4-}$ が 92%,  $[V_{12}O_{32}(C_2H_4Cl_2)]^{4-}$ が 85%の収率でそれぞれ得られた。このことから、 $V_{12}-CH_3NO_2$  はゲスト交換可能であることが明らかとなった。また、 $V_{12}-CH_3NO_2$  とハロゲン化物イオンをニトロメタン中で反応させることで、ハロゲン化物イオンを取り込んだ半球状 POV,  $[V_{12}O_{32}(X)]^{5-}$  ( $V_{12}-X$ :  $X = Cl^-, Br^-, I^-$ )を高収率で単離することに成功した。単結晶 X 線構造解析の結果、 $V_{12}-X$  は全て同じ半球状構造であり、空孔の中心にハロゲン化物イオンが存在していた。取り込まれたハロゲン化物イオンに着目すると、イオン半径が小さいほど半球内に深く取り込まれていた。

$V_{12}$  のハロゲン化物イオンの取り込み反応について調べるため、 $0^\circ C$  で  $^{51}V$  NMR を測定した(Figure 2)。測定の結果、取り込み反応速度は  $Cl^- > Br^- > I^-$  の順に速いことが明らかとなった。これはイオン半径が関係しており、ハロゲン化物イオンのイオン半径が大きいほど、立体障害が増加するため半球内に取り込まれにくくなるからだと考えられる。

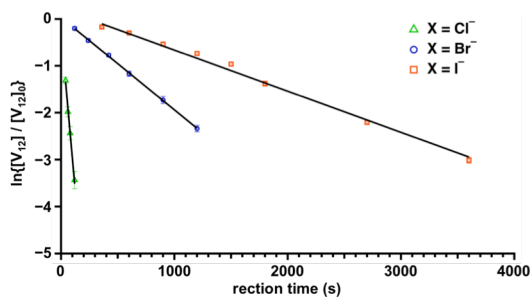


Figure 2. ハロゲン化物イオン( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ )の取り込み反応時間と  $\ln\{[V_{12}]/[V_{12}0]\}$  の関係 ( $[V_{12}]$ :  $V_{12}$  の濃度,  $[V_{12}0]$ :  $V_{12}$  の初期濃度)

次に、 $V_{12}-CH_3NO_2$  に直線形や折れ線形、平面三角形のアニオンを反応させたところ、半球状 POV $[V_{12}O_{32}(Y)]^{5-}$  ( $V_{12}-Y$ :  $Y = CN^-, OCN^-, NO_2^-, NO_3^-, HCO_2^-, CH_3CO_2^-$ )の合成に成功した。これらの化合物の単結晶 X 線構造解析から、全て半球状骨格を保持しており、取り込まれたアニオンは、これらのアニオンを取り込んだ半球状アニオンのサイズや形によって配向が異なっていた。また、その空孔の入り口は取り込まれたアニオンの形に合わせて歪んでいた(Table 1)。これらのことから、半球状 POV は構造を保持したまま空孔の入り口を

柔軟に歪めることで、形を持ったアニオンを取り込めることが明らかとなった。溶液中での安定性を確認するため、 $V_{12}$ -Y を溶解させた溶液の  $^{51}\text{V}$  NMR スペクトルを測定した (Figure 3). その結果、 $V_{12}\text{-NO}_2$ ,  $V_{12}\text{-HCO}_2$ ,  $V_{12}\text{-CH}_3\text{CO}_2$  ではゲストの解離は観測されず、これらの化合物は熱力学的に安定であった。 $V_{12}\text{-OCN}$ ,  $V_{12}\text{-NO}_3$  では、 $V_{12}$  の  $^{51}\text{V}$  NMR スペクトルがわずかに観測されたことから、溶液状態において  $\text{OCN}^-$  と  $\text{NO}_3^-$  は半球状骨格から解離することがわかった。半球状 POV のアニオン取り込み反応を検討するため、 $V_{12}$  に対して 1 当量のテトラエチルアンモニウム塩を加えた時の経時変化  $^{51}\text{V}$  NMR 測定を行なった。その結果、 $\text{OCN}^-$  や  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{HCO}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  はハロゲン化物イオンや  $\text{NO}_3^-$  よりも速く取り込まれることが明らかとなった。

Table 1.  $V_{12}\text{-X}$ ,  $V_{12}\text{-Y}$  の空孔の歪み

guest	A (Å) / B (Å)
$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	7.75 / 6.93
$\text{Br}^-$	7.43 / 7.28
$\text{I}^-$	7.45 / 7.27
$\text{OCN}^-$	7.48 / 7.26
$\text{NO}_3^-$	7.53 / 7.20
$\text{Cl}^-$	7.69 / 7.00
$\text{CN}^-$	7.69 / 6.99
$\text{HCO}_2^-$	7.71 / 6.95
$\text{NO}_2^-$	7.75 / 6.93

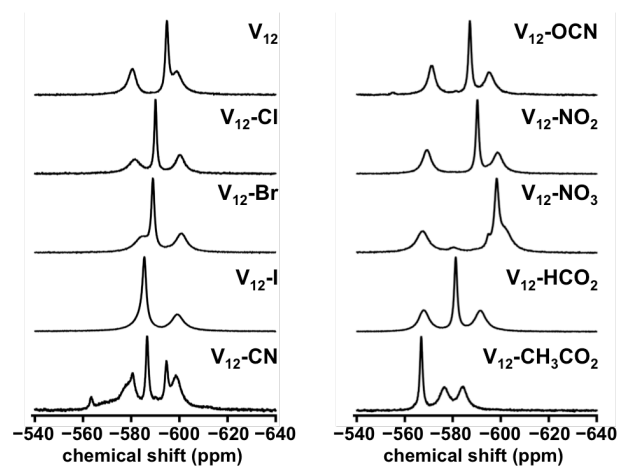
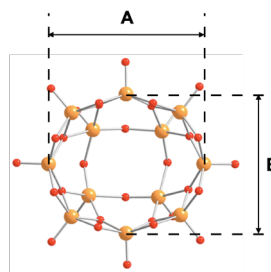


Figure 3.  $V_{12}$  と  $V_{12}\text{-X}$ ,  $V_{12}\text{-Y}$  の  $^{51}\text{V}$  NMR スペクトル (in 炭酸プロピレン/アセトン (v/v = 2:1))

## (2) 半球状ポリオキソバナデートの骨格変換

アニオンの形による POV 骨格の制御を目的として、半球状 POV の骨格変換を検討した。分子アニオンを取り込んだ半球状 POV に水を反応させることで、新規球状 POV,  $[\text{H}_2\text{V}_{14}\text{O}_{38}(\text{X})]^{5-}$  (**Ball-V<sub>14</sub>X**:  $\text{X} = \text{N}_3^-, \text{NO}_2^-$ ) の合成に成功した。**Ball-V<sub>14</sub>X** の単結晶 X 線構造解析を行ったところ、全てのバナジウムが 5 価である完全酸化型の POV であり、骨格内にアニオンが内包されている球状構造であった (Figure 4). また、出発物質である  $V_{12}$  と構造を比較したところ、 $V_{12}$  は 8 個の  $[\text{VO}_5]$  ユニットからなる胴体部分と 4 個の  $[\text{VO}_5]$  ユニットからなる底部分から構成されているのに対し、**Ball-V<sub>14</sub>X** は  $V_{12}$  の胴体部分から 2 つの  $[\text{VO}_5]$  ユニットが欠損したような胴体部分が 4 個の  $[\text{VO}_5]$  ユニットからなる蓋部分および底部分に挟まれた構造を有していた。この構造は、 $V_{12}$  に「蓋」をしたような形であり、**Ball-V<sub>14</sub>X** はアニ

オンを球内に閉じ込めていた。さらに、**Ball-V<sub>14</sub>X** のアニオン骨格について注目したところ、内包しているアニオンの形が異なるにも関わらず、骨格の大きさは変化していなかった。

次に分子アニオンを取り込んだ半球状 POV に過塩素酸アンモニウムを反応させることで、新規筒型 POV,  $[V_{14}O_{38}(X)]^{7-}$  (**Tube-V<sub>14</sub>X**: X = OCN<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) の合成に成功した。**Tube-V<sub>14</sub>X** の単結晶 X 線構造解析の結果、全て「筒」のような両方に入り口を持つ骨格であり、その筒の内部にアニオンが包接されていた(Figure 5)。また、取り込まれたアニオンに着目すると、直線形である OCN<sup>-</sup> や N<sub>3</sub><sup>-</sup> は筒型骨格を通る 2 回回転軸上に直線状に配置していた。一方、平面三角形である NO<sub>3</sub><sup>-</sup> はこの回転軸に対して 30° 傾いていた。**Tube-V<sub>14</sub>X** は 7 個の [VO<sub>5</sub>] ユニットからなる 7 員環が 180° 回転して重なった形をしており、既報の 6 員環の筒型 POV,  $[V_{12}O_{32}(X)]^{5-}$  (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>) よりも、大きな入り口を有していた。しかし、その入り口の大きさは取り込まれるアニオンの形が異なるにも関わらず、変化していないことがわかった。以上のことから、本研究では、様々なアニオンの取り込みが可能な半球状ホスト分子を合成することで、そのホスト特性を解明し、無機分子によるホストゲスト化学を開拓した。また、半球状分子から球状分子や筒型分子への骨格変換反応も可能であることを見出した。

[参考文献]

- 1) (a) Day, V. W.; Klemperer, W. G.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5959–5961. (b) Kurata, T.; Hayashi, Y.; Isobe, K. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 708–709.
- 2) (a) Kobayashi, T.; Kuwajima, S.; Kurata, T.; Hayashi, Y. *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *420*, 69–74. (b) Inoue, Y.; Kikukawa, Y.; Kuwajima, S.; Hayashi, Y. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 7563–7569.

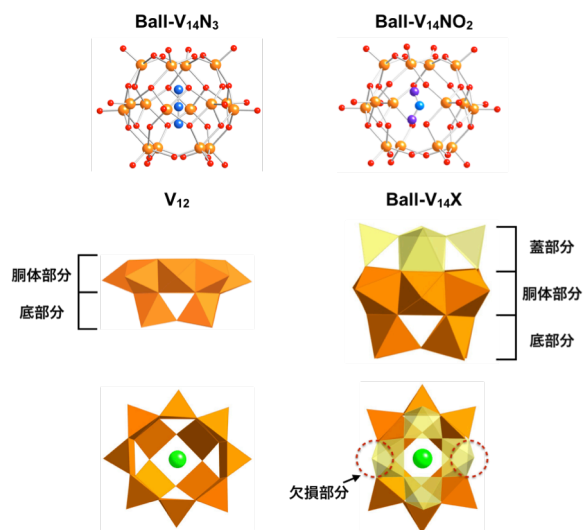


Figure 4. **Ball-V<sub>14</sub>X** (X = N<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) の構造と V<sub>12</sub>-Y との構造比較

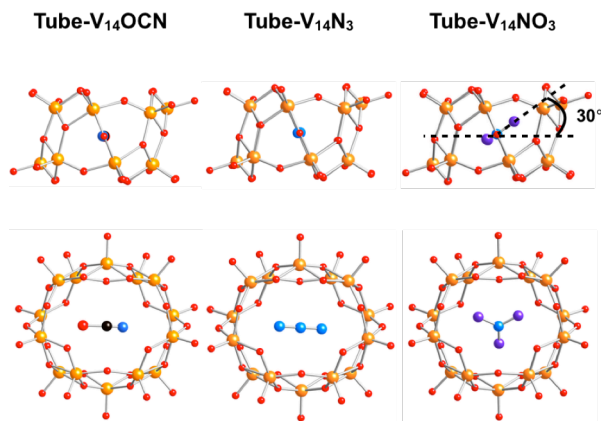


Figure 5. **Tube-V<sub>14</sub>X** (X = OCN<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) の構造

## 学位論文審査報告書（甲）

## 1. 学位論文題目（外国語の場合は和訳を付けること。）

半球状ポリオキソバナデートのホストゲスト化学とその骨格変換

## 2. 論文提出者 (1) 所属 物質化学 専攻

(2) 氏名 栗島 翔

## 3. 審査結果の要旨（600～650字）

提出された学位論文に対して、あらかじめ審査委員による予備審査を行った。その後、平成30年1月31日に開催された口頭発表および質疑応答結果を踏まえて審査委員会にて協議を行い、以下のように判定した。

高酸化数の前期遷移金属イオンからなるアニオン性金属酸化物クラスターは、金属酸化物を分子として切り出したような物質である。このポリオキソメタレートと呼ばれる無機分子は特定の構造を保ったまま有機溶媒に可溶であり、多孔性酸化物であるゼオライトのように選択的なゲスト分子包接をナノ分子レベルで実現することが期待できる。本論文では、ゲスト交換可能な半球状ポリオキソバナデートを合成し、無機ホスト分子として系統的なゲスト取り込み反応を検討した。この無機分子の特異な電荷分布を有する空孔は、さまざまな構造の陰イオンを取り込み、細長いイオンについては空孔の形を変形することで取り込めることがわかった。また、分子アニオンを取り込んだ半球状ポリオキソバナデートのお椀型構造を、球状や筒型の構造へと変換することに成功し、ゲスト取り込み後に骨格を変換できるという興味深い結果が得られた。つまり、空孔構造を制御可能な無機酸化物ホスト分子の化学を開拓した。以上の結果から、無機半球状酸化物分子の特性を明らかにし、その骨格変換により新規構造体への変換が可能であることを示した本論文は、博士（理学）の学位に値するものと判断した。

4. 審査結果 (1) 判定（いずれかに○印） 合格 ・ 不合格

(2) 授与学位 博士（理学）