

ヘテロ金属の核数制御に伴う  
ポリオキソバナデートの構造変化に関する研究

Study on the transformation of polyoxovanadate  
frameworks to control the number of heterometals

金沢大学大学院自然科学研究科  
物質化学専攻

氏 名 丸山 達也

**Abstract:** Synthesis and structural conversion of multinuclear metal containing polyoxovanadates were investigated. By the reaction of  $Y^{3+}$  with  $VO_4$  units, three types of yttrium containing polyoxovanadate frameworks were obtained. These anion structures were transformed by changing the coexistence materials such as pyridine,  $H_2O$ , or  $Y^{3+}$ . This result suggests that the anion structure of heterometal containing polyoxovanadates were controlled by addition of chemical stimuli. Reversible transformation reaction between di- and tricobalt containing polyoxovanadates was also studied. By the reaction of  $[Co_2(H_2O)_2V_{10}O_{30}]^{6-}$  (**Co2**) with 1 eq. of  $Co(OAc)_2$ ,  $[Co_3(H_2O)(OAc)V_{10}O_{30}]^{5-}$  (**Co3**) was obtained. On the other hand, the reaction of **Co3** with 5 eq. of  $[VO_3]^-$  gave **Co2**. From these results, the flexibility of polyoxovanadate ligands were revealed. The nature of multinuclear metal structures depends on structural factors such as the metal species, the number of metals, and valences. To control the valence states of multinuclear manganese containing polyoxovanadates, the reaction of dinuclear- $Mn^{II}$  species with  $Mn^{VII}$  was tested. By the reaction of  $[Mn^{II}_2(V_5O_{15})_2]^{6-}$  (**Mn2**) with  $MnO_4^-$ , the hexanuclear manganese cores containing polyoxovanadate,  $[Mn_6O_6(OAc)_2(V_4O_{13})_2]^{6-}$  (**Mn6**), was obtained. The valence states of multinuclear manganese cores in **Mn2** and **Mn6** were  $\{Mn^{II}_2\}$  and  $\{Mn^{III}_4Mn^{IV}_2\}$ , respectively. This result shows that controlling the oxidation state of multinuclear metal cores stabilized in polyoxovanadate ligands was successfully achieved.

## 【序論】

多核金属構造は金属間の相互作用により特異な性質を発現することから、磁性化合物、触媒、光物性化合物や金属酵素の活性中心として機能する。その性質は多核金属構造を構成する金属種や核数、幾何構造、価数などに大きく依存することから、構造を精密に制御することが重要である。従来の多核金属構造の配位化学では、高度に設計された多座配位子が用いたアプローチが主な手法であった。そのような配位子では、剛直な配位環境を利用することで、核数や幾何構造などが既定された多核金属構造が得られる。一方で、柔軟な配位環境により形成された多核金属構造は、外部刺激などに対して容易に構造変化することが考えられる。その結果、磁気特性、光学特性、電気化学特性などの物性スイッチングシステムや酵素模倣型の触媒として利用できる可能性があり、応用が期待される。ポリオキソメタレートは前周期遷移金属 (**Mo, W, V** など) のオキソ酸ユニットが自己集合的に組み上げられたアニオン性の金属酸化物クラスターであり、サイズ

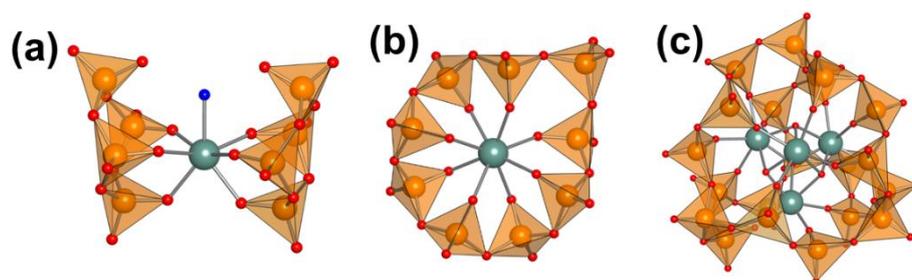
や電荷、構成元素、対カチオンなどを原子・分子レベルで制御可能な物質群である。バナジウムを基本骨格に持つポリオキソバナデートは、構成要素であるバナジウム-オキソユニットが八面体型  $\text{VO}_6$  ユニット、四角錘型  $\text{VO}_5$  ユニット、四面体型  $\text{VO}_4$  ユニットの配位構造を示すことから構造の多様性を示す。また、多面体ユニットの種類によって異なる性質を持つ。 $\text{VO}_4$  ユニットベースのポリオキソバナデートは異種金属イオンと反応させることにより、リング状のポリオキソバナデート骨格を形成してその中心部分に異種金属イオンが安定化される。そのアニオン構造は、導入される金属イオン種によって異なる骨格となることが先行研究により明らかとなっている。このことは、ポリオキソバナデートは金属イオンに対して多種多様な配位環境を提供することができ、金属イオンが好む配位環境を形成できる柔軟な配位子として機能する可能性を示唆している。本研究では、 $\text{VO}_4$  ユニットベースのポリオキソバナデート配位子の柔軟性を示し、ポリオキソバナデート配位子により多核金属構造の合成と構造制御を行うことを目的とした。

## 【結果と考察】

### 1. イットリウム含有ポリオキソバナデートの合成と化学的刺激による構造変化

先行研究では、ヘテロ金属含有ポリオキソバナデートの構造を決める要因に関する知見が不足していた。そこで、反磁性金属イオンが導入されたポリオキソバナデートを合成することにより、 $^{51}\text{V NMR}$  により追跡できるようになると考えた。 $\text{VO}_4$  ユニットと反磁性金属イオンである  $\text{Y}^{3+}$  を有機溶媒中で反応させることにより、イットリウム含有ポリオキソバナデートが合成された。そのアニオン構造は、 $\text{Y}^{3+}$  が二つの  $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$  にサンドイッチされた骨格、 $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})(\text{V}_4\text{O}_{12})_2]^{5-}$  (**YV8**)、であることが X 線構造解析より明らかとなった。化合物 **YV8** のアセトニトリル溶液の  $^{51}\text{V NMR}$  分光法からは、二種類の溶存種を示唆するスペクトルが観測された。そこで、コールドスプレーイオン化質量分析 (CSI-MS) を行ったところ、結晶構造と一致する **YV8** 種の他に未知の  $[\text{YV}_9\text{O}_{27}]^{6-}$  (**YV9**) 種に帰属可能なシグナルが観測された。**YV9** 種の IR スペクトルを既報のランタニド含有ポリオキソバナデートと比較することで、そのアニオン構造がリング型のバナデート配位子の中心に  $\text{Y}^{3+}$  が安定化されたアニオン構造であることが示唆された。溶存種を制御するために、種々の添加剤を加えて CSI-MS 分析法と  $^{51}\text{V NMR}$  分光法により溶液状態をモニタリングしたところ、ピリジン存在下では **YV8** が主成分となり、 $\text{H}_2\text{O}$  を添加すると **YV9** が主成分となることが明らかとなった。また、**YV8** に対して過剰の  $\text{Y}^{3+}$  イオン

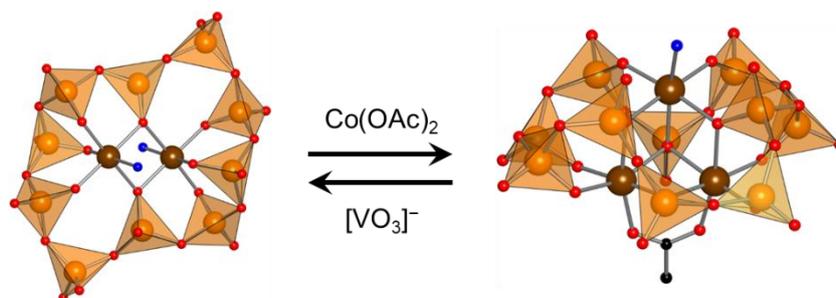
を反応させると新たな骨格を形成することが  $^{51}\text{V}$  NMR 分光法より示唆された。X 線構造解析より、四核イットリウム構造を有するポリオキソバナデート、 $[\text{Y}_4(\text{OH})\text{V}_{20}\text{O}_{58}]^{8-}$  (**Y4**)、であることが明らかとなった。**Y4** のバナデート配位子はケージ型構造を有しており、ケージの内部にキューバン型四核イットリウム構造 ( $[\text{Y}_4(\mu\text{-OH})_4]^{8+}$ ) が安定化されたアニオン構造であった。これらの実験結果から、ヘテロ金属含有ポリオキソバナデートは共存物質や化学量論変化などの化学的刺激により、アニオン構造が変化することが示された。



**Figure 1.** イットリウム含有ポリオキソバナデートの (a) サンドイッチ型構造, (b) リング型構造, (c) ケージ型構造。橙色四面体および水色、赤色、青色のボールはそれぞれ  $\text{VO}_4$  ユニット、イットリウム原子、酸素原子、水分子の酸素原子を表す。

## 2. ポリオキソバナデートに安定化された多核金属構造の核数制御

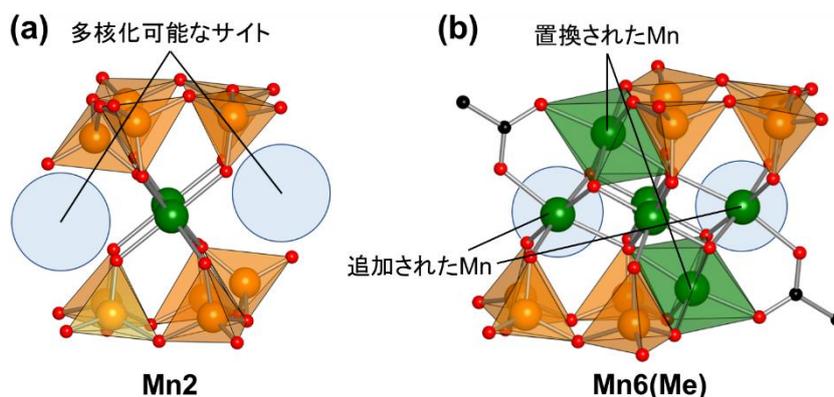
多核金属構造の性質は金属種、核数、配列、価数の要素に依存しており、その制御法の開発が重要である。イットリウムを有するポリオキソバナデートによる検討からは、ヘテロ金属含有ポリオキソバナデートは化学的刺激により骨格変換を引き起こすことが示された。そこで多核金属構造の核数制御に関して検討した。二核コバルト構造を有する化合物 **Co2** ( $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{V}_{10}\text{O}_{30}]^{6-}$ ) に対して 1 当量の  $\text{Co}(\text{OAc})_2$  ( $\text{OAc} =$  酢酸イオン) を反応させると、三核コバルト構造を有する **Co3** ( $[\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})\text{V}_{10}\text{O}_{30}]^{5-}$ ) が得られた。一方で、**Co3** に 5 当量の  $[\text{VO}_3]^-$  を反応させることにより **Co2** が生成した。**Co2** と **Co3** 間



**Figure 2.** **Co2** と **Co3** の可逆な骨格変換反応。

で化学量論に基づく制御により可逆なコバルト核数変換が達成された。**Co2**, **Co3** は共通のバナデート配位子 ( $[\text{V}_{10}\text{O}_{30}]^{10-}$ ) を持っていたことから、ポリオキソバナデート配位子はコンホメーションを変化させることで導入されているヘテロ金属構造の好む配位環境を提供できる柔軟な配位子であることが示された。

次に、多核金属構造の価数制御に関して検討した。二核マンガン構造を有する **Mn2** ( $[\text{Mn}_2(\text{V}_5\text{O}_{15})_2]^{6-}$ ) に対して、 $\text{MnO}_4^-$  存在下で  $\text{Mn}(\text{OAc})_2$  を反応させることにより、六核マンガン構造を有する **Mn6** ( $[\text{Mn}_6\text{O}_6(\text{OAc})_2(\text{V}_4\text{O}_{13})_2]^{6-}$ ) が合成された。**Mn2** から **Mn6** の骨格変換において、その多核マンガン構造は  $\{\text{Mn}^{\text{II}}_2\}$  から  $\{\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Mn}^{\text{IV}}_2\}$  へと変化していた。また、出発物質である **Mn2** と生成物の **Mn6** のアニオン構造を比較すると、どちらも多核マンガン構造が二つのポリオキソバナデート配位子にサンドイッチされたアニオン骨格を有していた。**Mn2** のバナデート配位子は二核マンガン構造に対して過剰に大きく、空きの配位サイトと見なせる空間がある。この空きサイトにマンガンイオンが追加されることにより **Mn6** が生成したと考えられ、この反応では多核金属構造の価数および核数が変化していた。



**Figure 3.** (a) **Mn2**, (b) **Mn6** のアニオン構造の多面体モデル表示。橙色四面体、緑色四面体および緑色、赤色、黒色ボールはそれぞれ  $\text{VO}_4$  ユニット、 $\text{MnO}_6$  ユニット、マンガン原子、酸素原子、炭素原子を表す。

### 【結論】

ポリオキソバナデート配位子は柔軟な配位子として機能することが示された。ポリオキソバナデートにより安定化された多核金属構造は、化学的刺激により核数や価数などを制御できることが明らかとなった。

## 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。）

ヘテロ金属の核数制御に伴うポリオキソバナデートの構造変化に関する研究

## 2. 論文提出者 (1) 所 属 物質化学 専攻

(2) 氏 名 丸山 達也

## 3. 審査結果の要旨（600～650字）

提出された学位論文について、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31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。

環状ポリオキソバナデートは、分子性のバナジウム酸化物イオンであり酸素原子を通してさまざまな金属イオンに配位できる。環員数が大きなポリオキソバナデート配位子では、配位数と環のコンフォーメーションを自在に変化できるため中心に多様な金属クラスター骨格を含有することができる。しかし、溶液中での化学は未解明な部分が多い。そこで、反磁性金属イオンであるイットリウムイオンをプローブとして用いることで $^{51}\text{V}$  NMRを用いて化学量論や添加物の存在下での反応を追跡し、溶液中での化学種を制御することで新規クラスター骨格の合成条件を検討した。その結果、さまざまな遷移金属イオンを中心クラスター核とする無機酸化物分子の合成法の開発に成功した。また、中心金属クラスターの構造に応じて環状構造が柔軟に対応するクラスター骨格の可逆な変換反応を見いだした。また、マンガン多核クラスターでは高原子価のキュバン構造を有するクラスターの単離にも成功し、酸化還元活性な混合原子価状態を制御した。以上の結果より本論文は、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)