

博 士 論 文

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

金沢大学大学院自然科学研究科
物質化学専攻

学 籍 番 号 1624022002

氏 名 丸山 達也

主任指導教員名 林 宜仁

提 出 年 月 2019 年 1 月

目次

第1章 序論	1
1-1. ポリオキシメタレート	2
1-1-1. ポリオキソタングステート, ポリオキソモリブデート	3
1-1-2. ポリオキソバナデート	5
1-2. 多核金属構造	8
1-3. 多核金属構造を有するポリオキシメタレート	11
1-3-1. 金属置換ポリオキシメタレート	11
1-3-2. 金属含有ポリオキソバナデート	17
1-4. 本研究の目的	21
1-5. 参考文献	23
第2章 イットリウムを有するポリオキソバナデートの化学的刺激 による構造変化	28
2-1. 緒言	29
2-2. 実験	31
2-2-1. 試薬	31
2-2-2. 分析	31
2-2-3. イットリウムを有するポリオキソバナデートの合成	33
2-3. 結果と考察	35
2-3-1. イットリウムを有するサンドイッチ, リング, ケージ型ポリオキソバナデー トの合成と添加剤による溶液・固体構造の変化	35
2-4. 結論	55
2-5. 参考文献	57
第3章 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	58
3-1. 緒言	59
3-2. 実験	60

3-2-1. 試薬	60
3-2-2. 分析	60
3-2-3. コバルト, マンガン含有ポリオキソバナデートの合成・構造変換.....	62
3-3. 結果と考察	67
3-3-1. コバルト, マンガン含有ポリオキソバナデートの二核・三核金属構造間の核 数変換反応.....	67
3-3-2. Mn₃ の配位子交換反応	91
3-3-3. マンガンイオンの酸化数による多核マンガン含有ポリオキソバナデートの 核数変化.....	99
3-4. 結論	113
3-5. 参考文献	115
第4章 総括	117
4-1. 本論文の総括	118
謝 辞	120

第 1 章

序 論

1-1. ポリオキシメタレート

ポリオキシメタレートは、前周期遷移金属 (Mo, W, V, Nb, Ta) のオキシ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化合物群である^[1]。ポリオキシメタレートのアニオン構造は MO_x ユニット ($x=6, 5, 4$) を構成単位として、それらのユニット同士が互いに頂点共有、稜共有することにより形成される (Figure 1-1)。構成元素の種類や MO_x ユニットの集積の仕方の組み合わせによって、これまでに多彩なアニオン構造が報告されている。それらを分類すると (i) イソポリオキシメタレート：アデンダ原子 (Mo, W, V, Nb, Ta) と酸素原子から構成される金属酸化物クラスター、(ii) ヘテロポリオキシメタレート：アニオン構造中にヘテロ原子 (Si, P, Ge, As など) を含むポリオキシメタレートに大別される^[1-3]。イソポリオキシメタレートはヘテロ原子を骨格中に含まず、ヘテロポリオキシメタレートに比べて不安定な傾向があることが報告されているが^[1]、高い電荷や強塩基性酸素表面などの物理的性質により材料として魅力的な構成要素と考えられている^[4]。ヘテロポリオキシメタレートは金属・非金属に関わらず多くの元素をヘテロ原子として有するものが報告されている。また、合成条件を適切に制御することにより、アデンダ原子の一部を異種原子に置換できることも知られている。イソポリオキシメタレート、ヘテロポリオキシメタレートは多種多様な構成元素や構造による特異な性質を利用できることから、ポリオキシメタレートの化学は基礎科学としてのみならず、材料科学^[5]、ナノテクノロジー^[3,4]、医薬^[6-9]、表面科学^[2,10]、触媒科学^[11-17]、超分子化学^[18]、光学材料^[19,20]、磁気科学^[21-24]など幅広い領域において学際的な研究が展開されている。

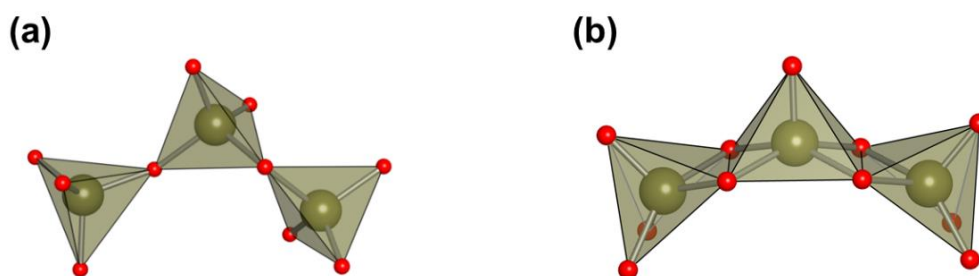


Figure 1-1. (a) 頂点共有した MO_4 ユニット, (b) 稜共有した MO_5 ユニットの多面体モデル表示.

1-1-1. ポリオキソタンゲステート, ポリオキソモリブデート

これまでに発展してきたポリオキソメタレートの化学は主としてタンゲステンおよびモリブデンがベースの酸化物クラスターによるものであった. それらのポリオキソタンゲステート, ポリオキソモリブデートはいくつかの典型的な構造やそのフラグメント構造を有する. 代表的なアニオン構造として Keggin 型構造 ($[XM_{12}O_{40}]^{n-}$) や Wells-Dawson 型構造 ($[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$), Anderson-Evans 型 ($[XM_6O_{24}]^{n-}$), Lindqvist 型 ($[M_6O_{19}]^{n-}$) などが知られている (Figure 1-2). ポリオキソメタレートの性質は構成元素やそれらの配置を含めた構造によって決まる. Keggin 型構造のポリオキソメタレートによる比較では, 構成

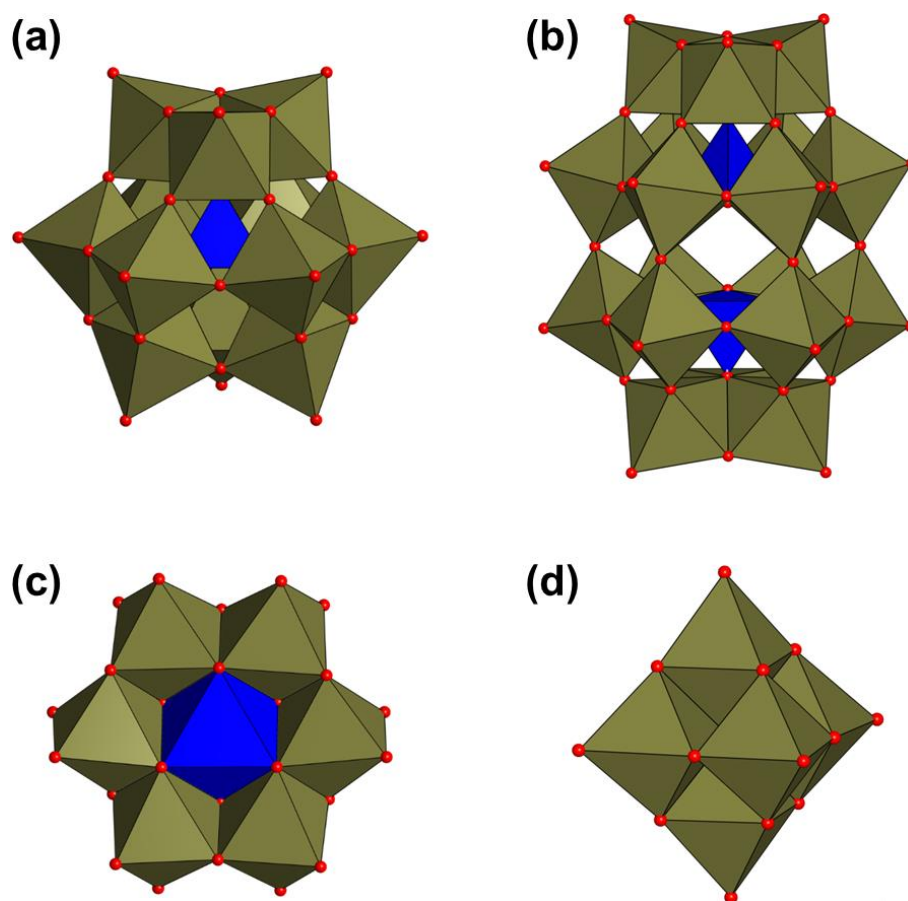
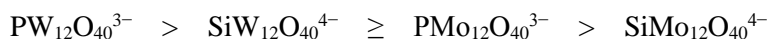


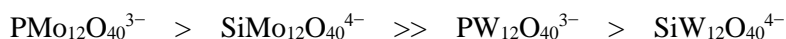
Figure 1-2. (a) Keggin 型構造, (b) Wells-Dawson 型構造, (c) Anderson-Evans 型構造, (d) Lindqvist 型構造の多面体モデル表示. オリーブ色多面体, 青色多面体, 赤色ボールはそれぞれ MO_x ユニット ($M =$ アデンダ原子), XO_x ユニット ($X =$ ヘテロ原子), 酸素原子を表す.

要素であるアデンダ原子とヘテロ原子の選択により酸性質や酸化還元特性をチューニングできることが報告されている^[17,25-27].

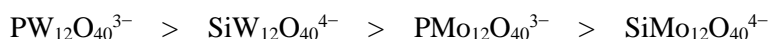
acid strength



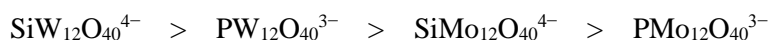
oxidation potential



thermal stability



hydrolytic stability



また、pH や反応温度などを制御することにより、典型的な骨格の中からいくつかの MO_x ユニットが欠損したアニオン構造も単離可能であり、その欠損サイトは求核的な性質を持つことから配位子のように機能する性質がある^[28]。実際に、欠損型ポリオキシメタレート为原料として金属イオンなどを反応させることで、それらの金属が導入された金属置換ポリオキシメタレートを合成する方法も確立されている。欠損型ポリオキシメタレートは、欠損数や幾何構造の異なるものを利用することができるため^[28]、欠損サイトに既定された多核金属構造が構築される。

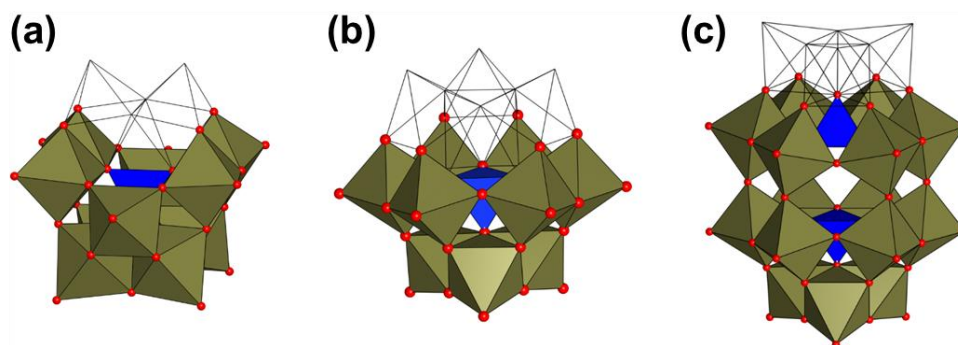


Figure 1-3. (a) 二欠損 Keggin 型構造, (b) 三欠損 Keggin 型構造, (c) 三欠損 Wells-Dawson 型構造.

1-1-2. ポリオキソバナデート

バナジウムを基本骨格に持つポリオキシメタレートであるポリオキソバナデートは、従来よく研究されてきたタングステンやモリブデンベースのポリオキシメタレートとは異なる骨格を形成する傾向があることが明らかとなりつつある^[29-31]。ポリオキソタングステートやモリブデートの場合では典型的な構造である Keggin 型構造や Wells-Dawson 型構造などは、ポリオキソバナデートではほとんど報告例がない^[32,33]。このようなポリオキソバナデートの構造的特徴は、タングステンやモリブデンに比べてバナジウムがより小さなイオン半径を持つことと最高酸化状態が異なるためと考えられている^[29-31]。

バナジウムが最高酸化状態 (+5 価) であるとき、バナジウム-オキシユニットは八面体 VO₆ ユニット, 四角錐型 VO₅ ユニット, 四面体 VO₄ ユニットの配位構造を示す (Figure 1-4)。これらの多面体ユニットはそれぞれ異なる性質を持ち、結果として多彩なポリオキソバナデート骨格が形成される。

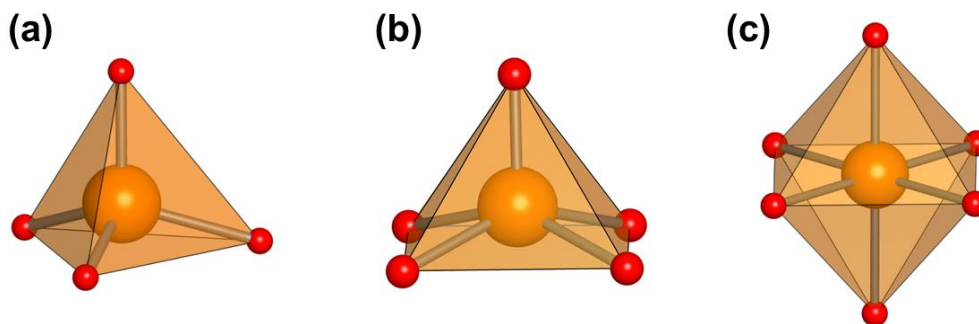


Figure 1-4. (a) 四面体型 VO₄ ユニット, (b) 四角錐型 VO₅ ユニット, (c) 八面体型 VO₆ ユニットの多面体モデル表示. 橙色, 赤色のボールはそれぞれバナジウム原子, 酸素原子を表す.

八面体型 VO₆ ユニットの構成要素として持つポリオキソバナデートは、VO₆ ユニットが互いに稜共有することによりつながったアニオン構造を持つ傾向にある。バナデート種の中で熱力学的に最も安定な種である [V₁₀O₂₈]⁶⁻^[34,35] は VO₆ ユニットから形成されるポリオキソバナデートの代表的な化合物である (Figure 1-5)。また、[V₁₀O₂₈]⁶⁻ が拡張したアニオン構造と見なせる [V₁₃O₃₄]⁴⁻^[36] や Lindqvist 型構造を持つ [V₆O₁₃(OCH₃)₆]²⁻^[37] などの報告例がある (Figure 1-5)。これらのアニオン構造に異種の金属イオン種が置換された報告例もあるが、合成方法は単核 VO₄ ユニットとそれらの金属イオンをワンポットで組み上げる方法であるため、置換数や配置を制御することが未だ困難である (1-3-2 項)。

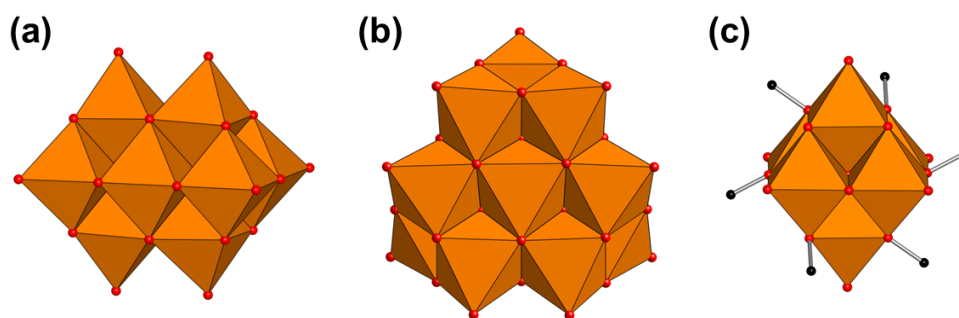


Figure 1-5. 八面体型 VO_6 ユニットから構成される (a) $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$, (b) $[\text{V}_{13}\text{O}_{34}]^{4-}$, (c) $[\text{V}_6\text{O}_{13}(\text{OCH}_3)_6]^{4-}$ のアニオン構造の多面体モデル表示. 橙色多面体および赤色, 黒色ボールはそれぞれ VO_6 ユニット, 酸素原子, 炭素原子を表す.

四角錐型 VO_5 ユニットからなるポリオキソバナデートは, 骨格の中心にテンプレートとしてヘテロ原子を有しており, 球状や半球状骨格を持つ傾向がある. 四角錐型 VO_5 ユニットは底面を擬似的な配位座としてヘテロ原子と相互作用させることにより, テンプレート周りに VO_5 ユニットが集積した構造を形成すると考えられている^[38,39]. 例えば, $[\text{V}_{18}\text{O}_{42}(\text{X})]^{q-}$ は球状のアニオン構造の中心に種々のヘテロ原子・ヘテロアニオン ($\text{X} = \text{H}_2\text{O}, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NO}_2^-, \text{SH}^-, \text{HCOO}^-, \text{VO}_4^{3-}$) がテンプレートとして含まれた骨格を有することが知られている^[40,41]. また, 半球状の骨格を有する $[\text{V}_{12}\text{O}_{32}(\text{X})]^{5-}$ は種々のヘテロアニオン ($\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CN}^-, \text{OCN}^-, \text{NO}_2^-, \text{NO}_3^-, \text{HCO}_2^-, \text{CH}_3\text{CO}_2^-$) を包摂可能なだけでなく, ヘテロアニオンが位置する部位が外部からアクセス可能な特徴によるホスト・ゲスト化学が可能であることが見出されている (Figure 1-6)^[42-44]. $[\text{V}_{12}\text{O}_{32}(\text{X})]^{q-}$ 骨格は金属イオンと反応させることにより, 金属イオンの導入が可能であることが Cronin らや Streb らにより報告されている (1-3-2 項)^[45-47].

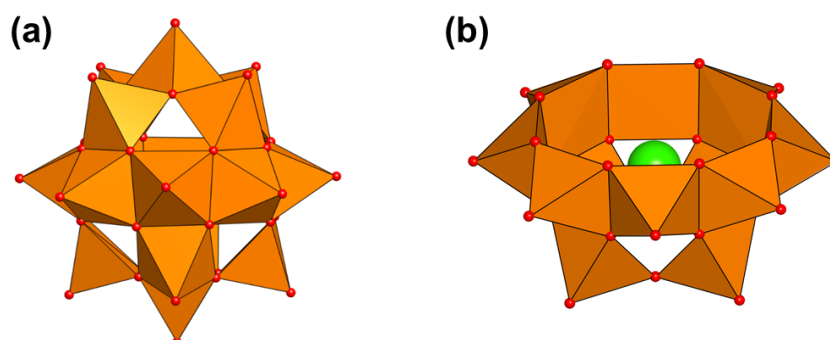


Figure 1-6. 四角錐型 VO_5 ユニットから構成される (a) $[\text{V}_{18}\text{O}_{42}(\text{X})]^{q-}$, (b) $[\text{V}_{12}\text{O}_{32}(\text{Cl})]^{5-}$ のアニオン構造の多面体モデル表示. 橙色多面体および赤色, 緑色ボールはそれぞれ VO_5 ユニット, 酸素原子, 塩素原子を表す.

四面体 VO_4 ユニットからなるポリオキシバナデートは四面体同士が頂点を共有して連結されたアニオン構造を形成する. 比較的核数が小さなイソポリオキシバナデートである $[\text{V}_3\text{O}_9]^{3-}$, $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$, $[\text{V}_5\text{O}_{14}]^{3-}$ などがある. 多くのポリオキシメタレートが酸性条件下で合成されることに対して, それらのバナデート種は酸性条件では不安定で塩基性条件下で合成される (Figure 1-7)^[48-51]. 溶液状態・固体状態において, VO_4 ユニットが五核よりも大きなイソポリオキシバナデートはこれまでに知られていない^[48,52]. しかし, 異種金属イオンの導入により大きな構造を形成することが分かっている. VO_4 ユニットベースのポリオキシバナデートの特徴は, 金属イオンに対して配位子のように機能して, 環状の $[(\text{VO}_3)_n]^{n-}$ ($n = 6-10$) の中心部に金属イオンが安定化できることである (1-3-2 項).

ポリオキシバナデートは構成ユニットによって異なる性質を示すため多彩な構造を示すが, 一方で系統的な構造制御が未だ容易でない. 特に金属導入ポリオキシバナデートはポリオキシタングステート, ポリオキシモリブデートに比べて少なく, 発展の余地があると考えられる.

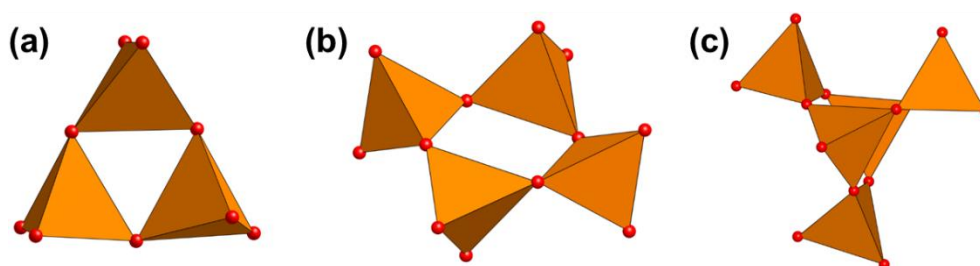


Figure 1-7. 四面体型 VO_4 ユニットから構成される (a) $[\text{V}_3\text{O}_9]^{3-}$, (b) $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$, (c) $[\text{V}_5\text{O}_{14}]^{3-}$ のアニオン構造の多面体モデル表示. 橙色多面体および赤色, 黒色ボールはそれぞれ VO_4 ユニット, 酸素原子を表す.

1-2. 多核金属構造

複数の金属イオンが配位子により集積された多核金属構造は金属イオン間の幾何学的・電子的な相互作用により特異な物性や磁気特性，触媒特性などを示す．そのため，多くの金属酵素中^[53-56]や触媒^[57,58]，金属錯体^[59]などにおいて，その活性中心に多核金属構造が見られる．それらの性質は金属イオンの種類，核数，配列などに大きく依存するため，適切な核数の金属イオンが合理的な距離や角度で配置される必要がある．以下に，多核金属構造の形成による特異な性質の例を示す．

酵素中の多核金属構造

植物などは光合成により水から電子を取り出す反応を行うことが知られている．この反応では水の酸素原子を O_2 として放出させるために，2分子の水を4電子酸化する ($2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$)．この反応を行う酵素は光化学系 II と呼ばれており，その酵素活性中心構造はカルシウムと4個のマンガンからなる無機クラスターであることが X 線構造解析により明らかにされている (Figure 1-8a)^[54]．このマンガングラスターの反応サイクルは，Kok サイクルと呼ばれる段階的な反応として提案されており (Figure 1-8b)^[60,61]，マンガングラスターのマンガニオンが1電子ずつ段階的に酸化されて酸化力を確保することにより，2分子の水から4電子分の酸化を達成すると考えられている．この反応サイクルからも予想できるように，単核金属イオン中心よりも多核金属構造に電荷を蓄積させるほうが熱力学的に安定な過程であり，多電子移動反応の活性化には多核金属構造であるほうが有利と考えられる．これまでに，単核錯体による水の酸化はほとんどないことに対して^[62,63]，多核金属錯体による水の酸化反応は多数の報告がなされている．

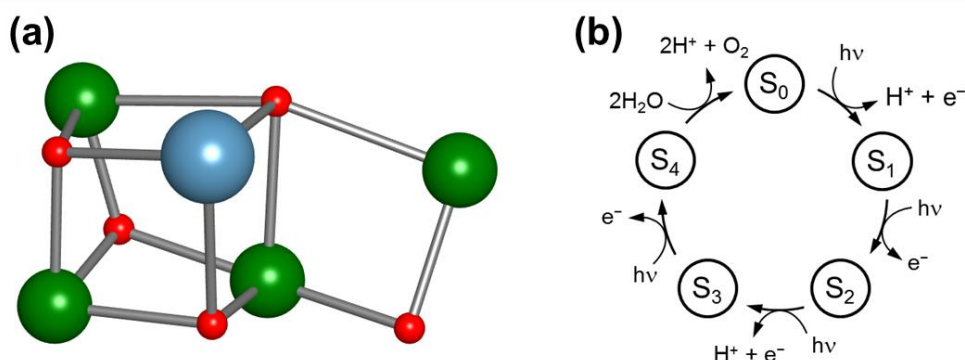


Figure 1-8. (a) 光化学系 II の酵素活性中心構造．水色，緑色，赤色のボールはそれぞれカルシウム原子，マンガン，原子，酸素原子を表している．(b) Kok サイクル．

多核金属錯体の電子移動反応性

五核鉄構造を有する人工錯体, $[\text{Fe}_5(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-L})_6]^{3+}$ ($\text{L} = 3,5\text{-bis}(2\text{-pyridyl})\text{pyrazole}$), による水の酸化反応でも, Kok サイクルに類似した段階的な錯体の酸化の結果, 最終的に水が酸化される機構が推定されている (Figure 1-9)^[64]. この報告例では, 配位環境の柔軟性が重要であったと考察されている. それは, 錯体が電荷を貯めるために鉄イオンが酸化を受け, その際に鉄イオンのイオン半径が変化するが, この変化が許容できる十分に柔軟な配位環境が必要なためである. 別のグループによる報告でも, ランタニドとコバルトのキューバン型異核金属構造による水の酸化反応において同様の考察がされており, 電子移動触媒の設計指針の一つとして柔軟な配位子の利用が提案されつつある^[65,66].

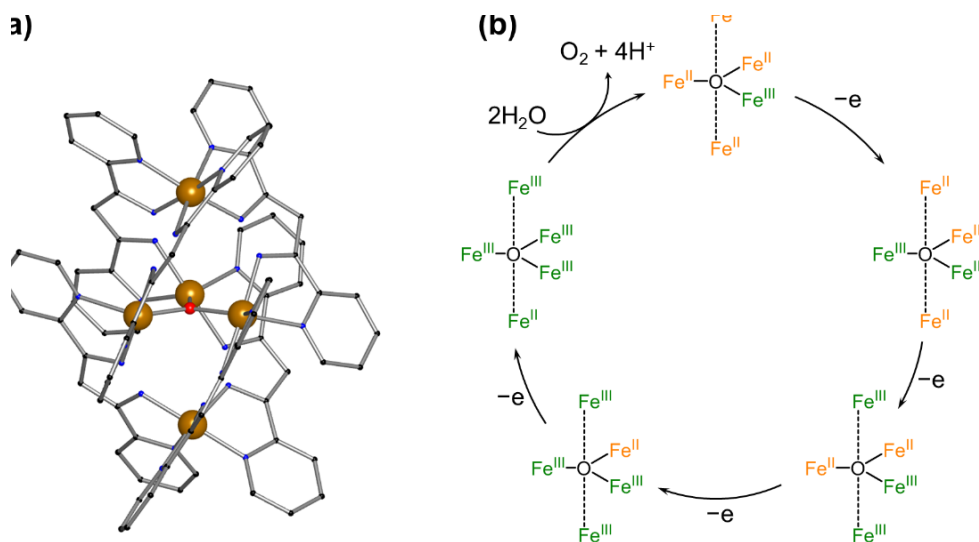


Figure 1-9. (a) $[\text{Fe}_5(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-L})_6]^{3+}$ の分子構造, (b) 推定反応サイクル. 黄色, 黒色, 青色, 赤色はそれぞれ鉄原子, 炭素原子, 窒素原子, 酸素原子を表している.

また, 多核金属構造の電気化学特性には金属イオン種の組み合わせおよびそれらの配置の重要性が, マンガンと酸化還元不活性金属の異核金属構造の電気化学測定により明らかにされている. Agapie らは 1,3,5-トリフェニルベンゼン誘導体を配位子として, 3個のマンガンと1個の酸化還元不活性金属 ($\text{M} = \text{Na}^+, \text{Sr}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Sc}^{3+}, \text{Y}^{3+}$)の異核金属クラスターを合成した. それらの電気化学測定の結果, 酸化還元不活性金属の Lewis 酸性度が高いほどクラスターの還元電位が正側にシフトすることが明らかとなった^[67,68].

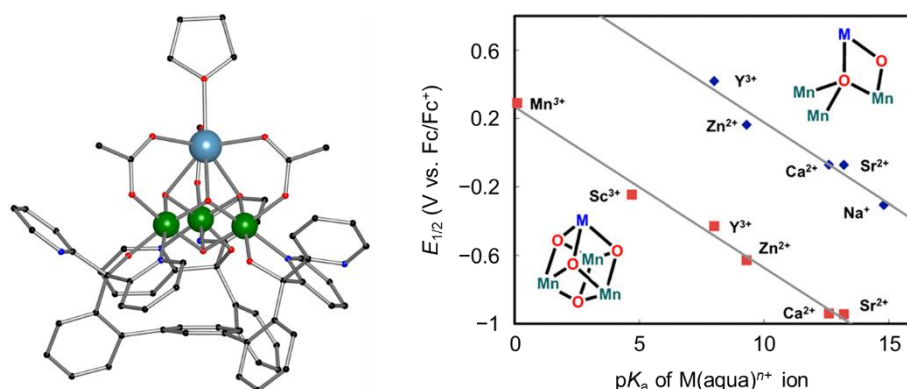


Figure 1-10. [LCaMn₃O₄(CH₃CO₂)₃(THF)] (L = 1,3,5-トリフェニルベンゼン誘導体) の分子構造と、電気化学特性と異種金属イオン種の Brønsted 酸性の定量的関係性^[67,68].

多核金属構造の磁気特性

複数の金属イオンが適切な距離や角度で配列すると、特異な磁氣的相互作用が発現する。12 個のマンガンイオンが集合した [Mn₁₂O₁₂(CH₃CO₂)₁₆(H₂O)₄] は、中心のキューバン型構造に属する 4 個のマンガンイオンが Mn^{IV} であり、その周りの 8 個のマンガンイオンは Mn^{III} である (Figure 1-11)^[69,70]。中心の 4 個のマンガンイオンのスピンの周囲の 8 個のマンガンイオンのスピンの反強磁性相互作用することにより、化合物全体では基底スピンの S = 10 という大きな値を有する。さらに、Mn^{III} の Jahn-Teller 軸がそろることによる磁気異方性を持った結果、単分子磁石挙動を示すことが報告されている。

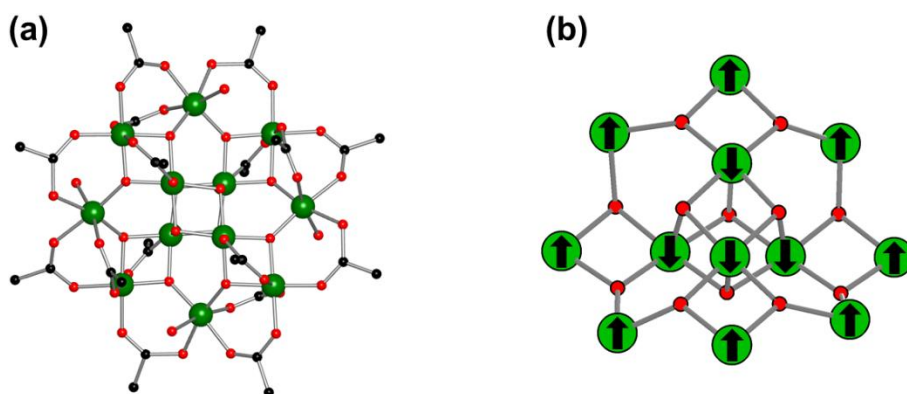


Figure 1-11. [Mn₁₂O₁₂(CH₃CO₂)₁₆(H₂O)₄] の (a) 分子構造, (b) 基底スピン配列の模式図。

このように、多核金属構造は天然・人工系において多彩な構造および構造由来の性質を示す。その物理的・化学的性質や磁気特性、触媒特性などの性質は、金属イオンの種類、核数、配列、価数などに大きく依存することから、構造制御法の開発は基礎研究としてだけでなく産業的にも重要になると考えられる。

1-3. 多核金属構造を有するポリオキシメタレート

1-3-1. 金属置換ポリオキシメタレート

ポリオキシメタレートは構成元素の種類や組み合わせによって異なる性質を示す。ヘテロ原子を換えることにより酸化還元電位や酸性質などを調節できるほか^[17,25-27]、アデンド原子の一部を異種の金属イオンに置き換えた場合には導入された金属イオン由来の性質を付加することができる。遷移金属イオンは酸化還元能や磁氣的性質など、希土類金属イオンや典型金属イオンは触媒特性などを付与できる可能性がある。金属置換ポリオキシメタレートの合成方法として、① 単核 MO_4^{2-} 原料と金属イオンをワンポットで反応、② Keggin 型構造、Wells-Dawson 型構造などの完全骨格を金属イオンと反応させることにより置換、③ 欠損型ポリオキシメタレートと金属イオンの反応の三種類が考えられる。①と②の方法は導入金属の核数や配置などを制御することが困難である。一方で、欠損型ポリオキシメタレートをを用いる方法ではその欠損サイトを埋めるように金属イオンが導入されることから、得られる金属構造の核数や配置を制御可能である。原料である欠損型ポリオキシメタレートの欠損サイトはその欠損数や配置を選択することができる。例えば、欠損 Keggin 型ポリオキシメタレートは一欠損、二欠損、三欠損種の合成法が確立されており^[28]、これらの前駆体を用いることができる。特に、多欠損種を前駆体として用いることで、多核金属構造をポリオキシメタレート配位子上に構築することが可能である。また、欠損型ポリオキシメタレートと金属イオン種の化学量論を制御することで、形成する金属構造の核数を変化させることも可能である。二欠損 γ -Keggin 型ポリオキシメタレート ($[\text{H}_4(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})]^{4-}$) に対して酢酸銅を反応させることにより、それらの当量に応じて単核銅 ($[\text{Cu}(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2(\text{CH}_3\text{CONH})_2]^{8-}$)、二核銅 ($[\text{Cu}_2(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2\text{H}_2\text{O}]^{12-}$)、四核同構造 ($[\text{Cu}_4(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]^{10-}$) を有するサンドイッチ型構造が選択的に合成される^[71]。これらの化合物に対して適切な化学量論の酢酸銅または $[\text{H}_4(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})]^{4-}$ を作用させることにより、それぞれの化合物の間で可逆な骨格変換反応が進行することが見出された (Figure 1-12)。このように、欠損サイトが不飽和な状態であっても単離することが可能であり、自在に多核金属構造を構築できる可能性が示唆されている。これまでに、多くの多核金属構造を有するポリオキシメタレートが合成されており、触媒、磁気化学、電気化学などで多核金属構造由来の特異な性質を示すことが報告されてきた。

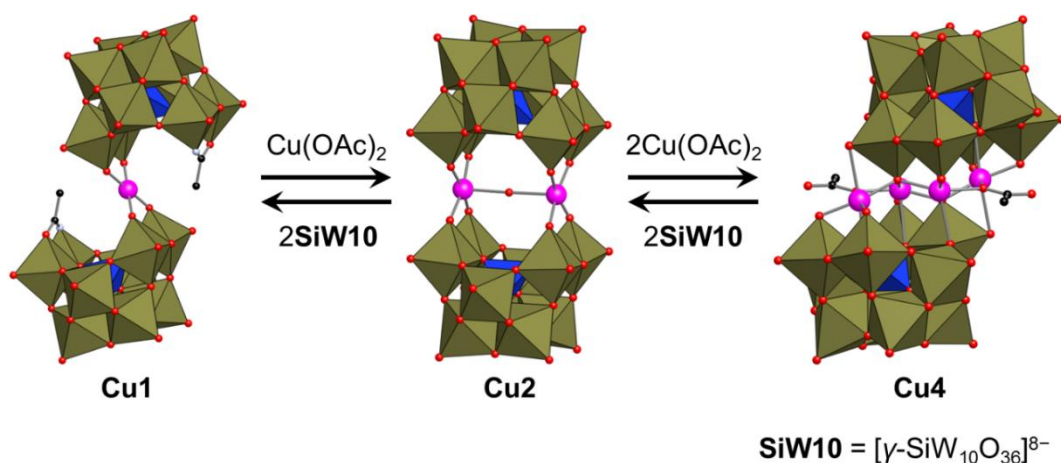
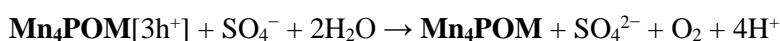
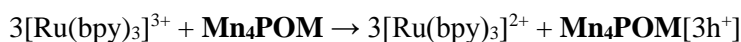
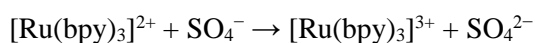
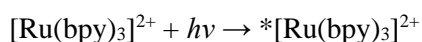


Figure 1-12. 単核，二核，四核銅構造を有するポリオキシメタレート間の可逆な構造変換反応．オリーブ色，青色の多面体およびピンク色，赤色のボールはそれぞれ WO_6 ユニット， SiO_4 ユニット，銅原子，酸素原子を表す．

多核金属構造を有するポリオキシメタレートによる触媒反応

多核金属構造を有するポリオキシメタレートによる酸化触媒反応は多数報告されている．例えば，水の酸化反応は，2分子の水から4電子を取り出して分子状酸素を発生させる4電子移動反応である．四核コバルト構造を有する $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ は，平面的に配置された $\{\text{Co}_4\text{O}_{16}\}$ コアが2個の $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^9$ にサンドイッチされたアニオン構造を持つ．この化合物と電子アクセプターとして $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ ($\text{bpy} = 2,2\text{-bipyridine}$) を用いることで水が酸化されて酸素分子が発生することが見出されている^[72]．四核ルテニウム構造を有する $[\text{Ru}_4(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SiW}_{10}\text{O}_{36})_2]^{10-}$ では $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ^[73]や $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ ^[74]を酸化剤とした水の酸化触媒活性を示すほか， $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を光増感剤，ペルオキシ二硫酸を犠牲剤とした可視光駆動型の水分解反応^[75]も可能であることが報告されている．また，水の酸化触媒活性を示すマンガン含有ポリオキシメタレートとして世界で始めて報告された $\{[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3](\text{A-}\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34})\}^{6-}$ (**Mn₄POM**)でも $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ をそれぞれ光増感剤，犠牲剤として可視光照射の条件下，以下のような反応を経て多電子移動反応を促進することが示されている^[76]．



このように多核金属構造を有するポリオキソメタレートは多電子移動反応に対して活性を持つことが知られている。その他にも、二欠損 γ -Keggin 型ポリオキソメタレートにバナジウムが導入された $[\text{XW}_{10}\text{O}_{38}\text{V}_2(\mu\text{-OH})_2]^{9-}$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{P}$) は過酸化水素によるアルカンの水酸化やアルケンのエポキシ化反応に活性を示し、その反応点では二つのバナジウム間に活性なペルオキシ基 $\{\text{V}-(\mu\text{-O}_2)-\text{V}\}$ が生成されると推定されている。これは、バナジウムが表面で容易に酸素原子を転移させる性質と、二つのバナジウムが適切な配置を有していたことによる反応性と考えられる^[77-79]。

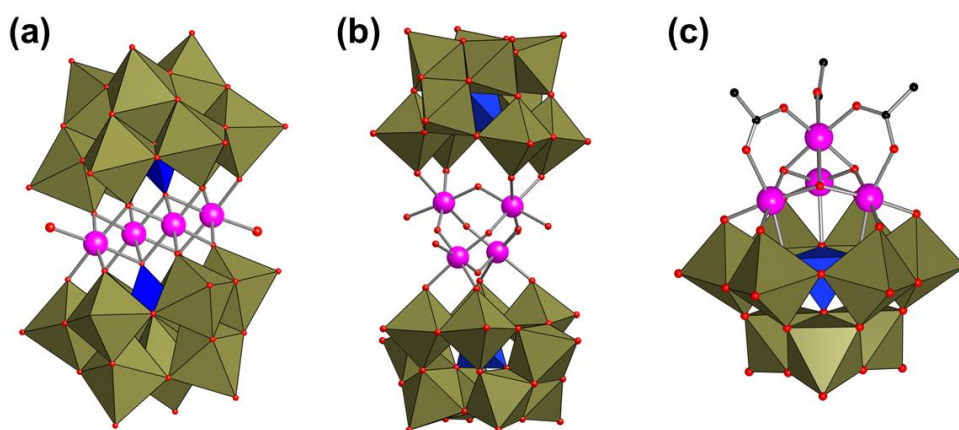


Figure 1-13. 水の酸化触媒活性を示すポリオキソメタレートである (a) $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$, (b) $[\text{Ru}_4(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SiW}_{10}\text{O}_{36})_2]^{10-}$, (c) $[\{\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\}(\text{A-}\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34})]^{6-}$ のアニオン構造の多面体モデル表示。オリブ色多面体、青色多面体およびピンク色、赤色、黒色ボールはそれぞれ WO_6 ユニット、 XO_4 ユニット ($\text{X} = \text{P}, \text{Si}$)、導入された金属原子、酸素原子、炭素原子を表す。

多核金属構造を有するポリオキソメタレートによる磁気化学

遷移金属イオンが導入されたポリオキソメタレートは、遷移金属が持つ電子スピンの由来する磁気的性質を示す。反磁性である三欠損 Wells-Dawson 型の $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ に多核マンガン錯体である $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{12}(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($\text{OAc}^- = \text{CH}_3\text{CO}_2^-$) を作用させることにより $[(\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3]^{8-}$ が合成される。そのアニオン構造は三欠損 Wells-Dawson 型構造の欠損部位にキューバン型の四核マンガン構造 $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_4\}$ が組み上げられた構造である (Figure 1-14a)^[80]。この化合物に対してさらに $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ を追加で作用させることにより、二量体構造 $[(\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_6]^{14-}$ も合成されている (Figure 1-14b)^[81]。二量体は二つのキューバン型構造が互いの頂点を一つ共有してつながったダブルキューバン型 $\{\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_6\}$ コアを持ち、このコアが二つの三欠損 Wells-

Dawson 型ポリオキソメタレートにサンドイッチされた構造である。これらの磁気特性は、ダブルキューバン型マンガン構造を有する二量体のときは単分子磁石的な磁気挙動を示すことに対して、単量体ではそのような挙動が見られないことが見出された。このことから、キューバン型マンガン-オキシコアを有する三欠損 Wells-Dawson 型ポリオキソメタレートは骨格を変換することにより単分子磁石的性質の OFF と ON を切り替えることができるシステムとして報告されている^[81]。

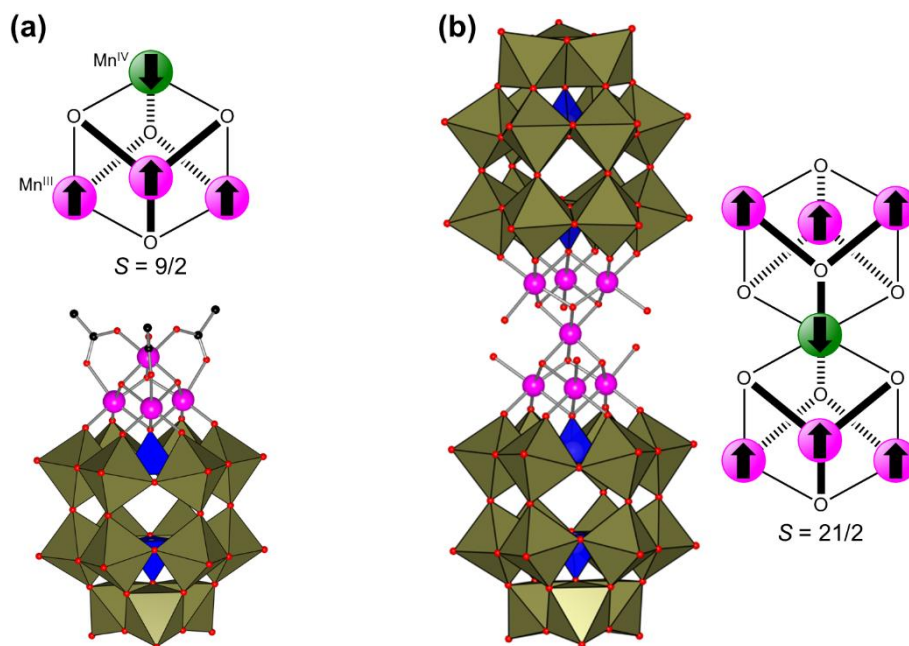


Figure 1-14. キューバン型マンガン構造を有する Wells-Dawson 型構造を持つ (a) $[(\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3]^{8-}$, (b) $[(\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_6]^{14-}$ のアニオン構造の多面体モデル表示。オリーブ色、青色の多面体および緑色、赤色、黒色のボールはそれぞれ WO_6 ユニット、 PO_4 ユニット、マンガン原子、酸素原子、炭素原子を表す。

金属イオン種の制御は、多核金属構造の性質を変化させるうえで重要な要因である。複数種類の金属イオンからなる異核金属構造を合成する際に、原料を一度に反応させる場合とステップワイズに反応させる場合で異なる生成物が得られる可能性がある。合成時に異核金属構造を分布させずに単一種として合成するには、ステップワイズな反応が適している。三欠損 Keggin 型構造 ($[\text{A}-\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$) と $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, $\text{Mn}(\text{acac})_3$ を段階的に反応させることにより $\{\text{CrMn}_4\}$ コアが二つの三欠損 Keggin 型にサンドイッチされたアニオン構造が形成し、さらに $\text{Lu}(\text{acac})_3$, $\text{Ag}(\text{OTf})$ を段階的に反応させることで $\{\text{CrMn}_4\text{Lu}_2\}$, $\{\text{CrMn}_4\text{Lu}_2\text{Ag}_2\}$ コアを有する構造が生成することが明らかとなった (Figure 1-15)^[82]。 Lu^{3+} や Ag^+ は反磁性金属イオンであるが、これらを $\{\text{CrMn}_4\}$ コアに付加させる

ことにより Cr-O-Mn や Mn-O-Mn 結合角を変化させるため、磁氣的相互作用が変化する結果が得られる。このようなステップワイズな反応により、多核金属構造および磁氣的性質を制御できることが示された^[82-84]。

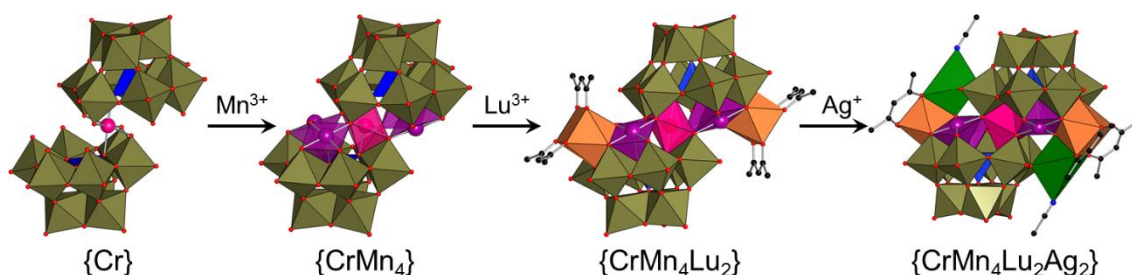


Figure 1-15. ステップワイズな反応による異核金属を有するポリオキシメタレート生成過程。オリーブ色，赤色，紫色，橙色，緑色，青色多面体および赤色，黒色ボールはそれぞれ WO_6 ユニット， CrO_6 ユニット， MnO_5 ユニット， LuO_8 ユニット， AgO_6 ユニット， SiO_4 ユニット，酸素原子，炭素原子を表す。

多核金属構造を有するポリオキシメタレートによるクロミズム

金属核数変化のみならず、幾何構造変化が可能な金属置換ポリオキシメタレートが報告されている。二次損 γ -Keggin 型 $[\text{H}_4(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})]^{4-}$ と $\text{Co}(\text{acac})_2$ (acac = アセチルアセトナト) を反応させることにより、キューバン型四核コバルト構造を有するサンドイッチ型構造ポリオキシメタレート、 $[\text{Co}_4(\mu_3\text{-OH})_4(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2]^{12-}$ が合成された。この化合物に対して H_2O を作用させると、赤色から青色に変化する反応性が観測された。青色サンプルのアニオン構造はキューバン型四核コバルト構造から平面型の四核コバルト構造を有する $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})]_2(\mu_3\text{-OH})_2\}[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2\}^{10-}$ に変化していることが明らかとなっている。反対に平面型コバルト構造を減圧下で脱水することでキューバン型コバルト構造に変化することも見出されている。つまり、この系では H_2O により可逆な構造変換が進行することが明らかとなった (Figure 1-16)。少量の水が存在する条件下では、温度を変化させることで同様の色の変化が繰り返し観測され、サーモクロミズム特性を有することも見出されている。このような反応性を示すシステムは磁気特性のスイッチングシステムとしても期待されている^[85]。

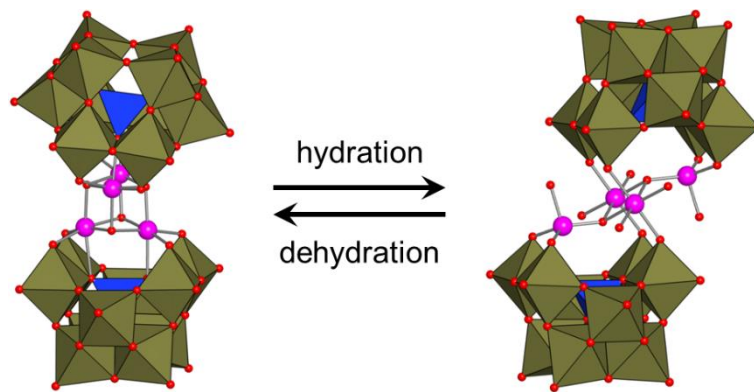


Figure 1-16. キュバン型，平面型の四核コバルト構造を有するポリオキシメタレート間の可逆な構造変換反応．オリーブ色，青色の多面体およびピンク色，赤色のボールはそれぞれ WO_6 ユニット， SiO_4 ユニット，コバルト原子，酸素原子を表す．

1-3-2. 金属含有ポリオキソバナデート

欠損型ポリオキソメタレートを単離可能であるポリオキソタングステートではその欠損サイトに多核金属構造を生成できるが、ポリオキソバナデートの場合は Keggin 型構造, Wells-Dawson 型構造およびそれらの欠損種はこれまで知られておらず、別のアプローチが必要である。これまでに、金属置換ポリオキソバナデートとして $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ の骨格の一部が異種の金属イオンに置換された $[MoV_9O_{28}]^{5-}$, $[Mo_2V_8O_{28}]^{4-}$, $[WV_9O_{28}]^{5-}$, $[H_2PtV_9O_{28}]^{5-}$ などが報告されている^[86-88]。しかし、それらの合成は単核 VO_4^{3-} と金属イオンをワンポットで縮合させる反応であり、置換数や置換位置の制御が困難である。半球状ポリオキソバナデートと金属イオンの反応によるステップワイズな金属導入法も数例報告されている。半球状構造の $[V_{12}O_{32}(CH_3CN)]^{4-}$ とランタニドの塩化物塩 ($LnCl_3$, $Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er$) を反応させることにより、ランタニド含有ポリオキソバナデート, $[Ln(V_{12}O_{32}(Cl))(H_2O)_2(CH_3CN)_2]^{2-}$ が合成された (Figure 1-17a)^[45]。この反応の前後でポリオキソバナデート骨格の組成は変化していないが、12個の VO_5 ユニットの配置

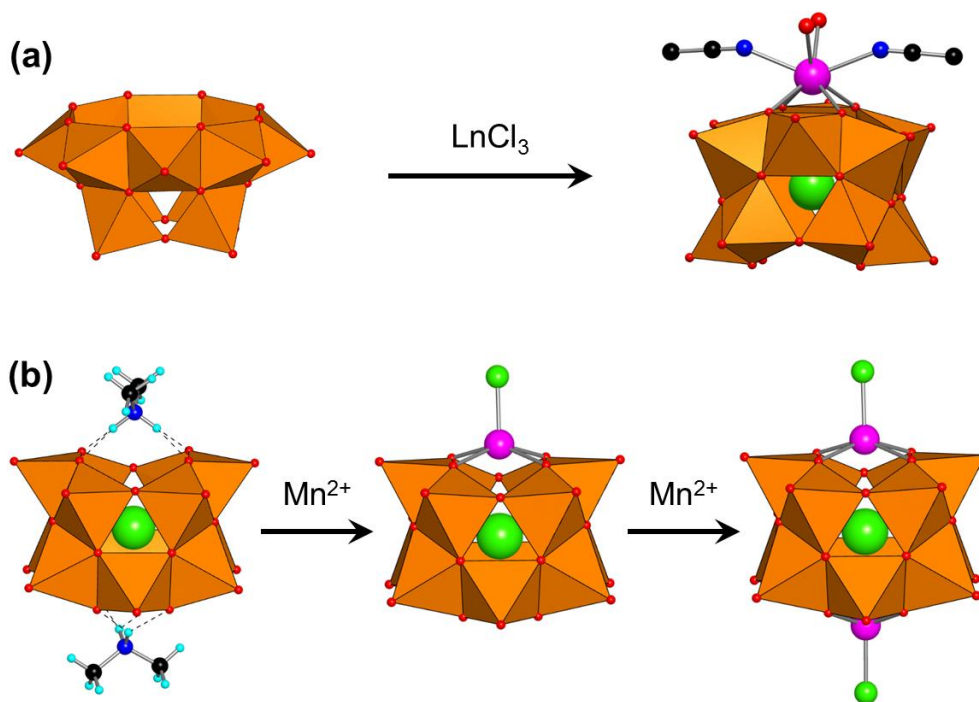


Figure 1-17. 金属導入ポリオキソバナデートの合成過程. (a) $[V_{12}O_{32}]^{4-}$ から $[Ln(V_{12}O_{32}(Cl))(H_2O)_2(CH_3CN)_2]^{2-}$ ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er$) の骨格変換反応, (b) $[(CH_3)_2NH_2]_2V_{12}O_{32}(Cl)]^{3-}$ から $[(CH_3)_2NH_2](MnCl)V_{12}O_{32}(Cl)]^{3-}$, $[(MnCl)_2V_{12}O_{32}(Cl)]^{3-}$ への反応. 橙色四面体, ピンク色, 緑色, 赤色, 黒色, 青色, 水色はそれぞれ VO_5 ユニットの, 導入された金属原子, 塩素原子, 酸素原子, 炭素原子, 窒素原子, 水素原子を表す.

は変化していた。これは、前駆体が持つ開口部がランタニドイオンにフィットしないため、ランタニドイオンを安定化するために VO₅ ユニットの配置を変化させたと考えられる。このようにポリオキソバナデート骨格はポリオキソタングステートやポリオキソモリブデートほど剛直ではないと考えられる。また、Streb らは[V₄O₁₂]⁴⁺をジメチルアミン塩酸塩存在下で塩化インジウムまたは硝酸アルミニウムを反応させることで、ジメチルアンモニウムをプレースホルダーとして有する[{(CH₃)₂NH₂]₂V₁₂O₃₂(Cl)]³⁻を作成した。この化合物を前駆体として金属カチオンと反応させることにより、ジメチルアンモニウムと金属カチオンが置き換わった金属置換ポリオキソバナデート、[{(CH₃)₂NH₂]_nMV₁₂O₃₂(Cl)]ⁿ⁻ (M = Mn, Fe, Co, Cu, Zn), が合成されることが示された (Figure 1-17b)^[46,47,89]。この合成方法は、従来の欠損型ポリオキソメタレートと金属イオンの反応に類似している。しかし、その配位サイトは[V₁₂O₃₂(Cl)]⁵⁻の上下にそれぞれ存在しており、多核金属構造を形成するための配位子としては適していないと考えられる。

VO₄ ユニットベースのイソポリオキソバナデートである[V₃O₉]³⁻や[V₄O₁₂]⁴⁺を原料として有機溶媒中で遷移金属イオンやランタニドイオンと反応させることにより、金属導入ポリオキソバナデートが形成することが報告されている。[V₄O₁₂]⁴⁺と Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Pd²⁺ を反応させるとそれぞれ [Mn₂(V₅O₁₅)₂]⁶⁻, [Co₂(H₂O)₂V₁₀O₃₀]⁶⁻, [Ni₄(OH)₂(H₂O)₆V₁₀O₃₀]⁴⁺, [Cu₂V₈O₂₄]⁴⁺, [PdV₆O₁₈]⁴⁺が形成する (Figure 1-18)^[90,91]。そのアニオン構造は、四面体 VO₄ ユニットが互いの頂点を共有することで連結された環状の [(VO₃)_n]ⁿ⁻ (n = 5, 6, 8, 10) の中心部位に金属イオンが導入された骨格を示す。導入される金属イオンの核数も単核から四核まで見られ、金属イオンの種類によって異なるアニオン構造を形成することが明らかとなっている。また、同じ Co²⁺を原料とした場合であっても非配位性の硝酸塩を用いた場合[Co₂(H₂O)₂V₁₀O₃₀]⁶⁻が生成することに対して、配位性の塩化物イオンや酢酸イオンの塩を原料としたときには[Co(L)V₄O₁₂]³⁻ (L = Cl⁻, CH₃CO₂⁻, PhCO₂⁻, OCN⁻, N₃⁻) が生成することも見出された (Figure 1-18)^[92-94]。このことより、金属含有ポリオキソバナデートは溶液中の共存物質により異なる構造を形成する可能性が示唆された。遷移金属イオンの他にランタニドイオンを[V₄O₁₂]⁴⁺と反応させた場合、[LaV₁₀O₃₀]⁷⁻, [LnV₉O₂₇]⁶⁻ (Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy), [Ho(H₂O)(V₄O₁₂)₂]⁵⁻, [LnV₁₀O₃₀]⁷⁻ (Ln = Er, Tm, Yb, Lu) の四種類のアニオン構造が生成する (Figure 1-18)。これらは中心のランタニドイオンのイオン半径の違いに応じて異なるアニオン構造を形成したと考察されている^[95,96]。

ポリオキソバナデートには、多核金属構造の構築に適した欠損種は未だに報告されていない。一方で VO_4 ユニットベースのポリオキソバナデートは単核および多核の金属イオンを導入可能である。それらのポリオキソバナデート配位子は導入される金属イオンに応じて異なる VO_4 ユニット数を形成することから、反応条件の違いに敏感であり、外部刺激を加えることで容易に構造変換を誘発できる可能性がある。従来の多核金属錯体や多核金属含有ポリオキソメタレートの場合では、異なる多核金属構造を得るためには配位子を再設計して合成からやり直す必要があったが、ポリオキソバナデート配位子は反応条件を調節するだけで多核金属構造を制御できると考えられる。このような構造的な柔軟性を持つ多座配位子による配位化学は従来の多核金属構造の化学とは異なる反応性や性質を発現させる可能性があり、ポリオキソバナデートを配位子とした多核金属構造の合成法および構造制御法の開発が重要と考えられる。

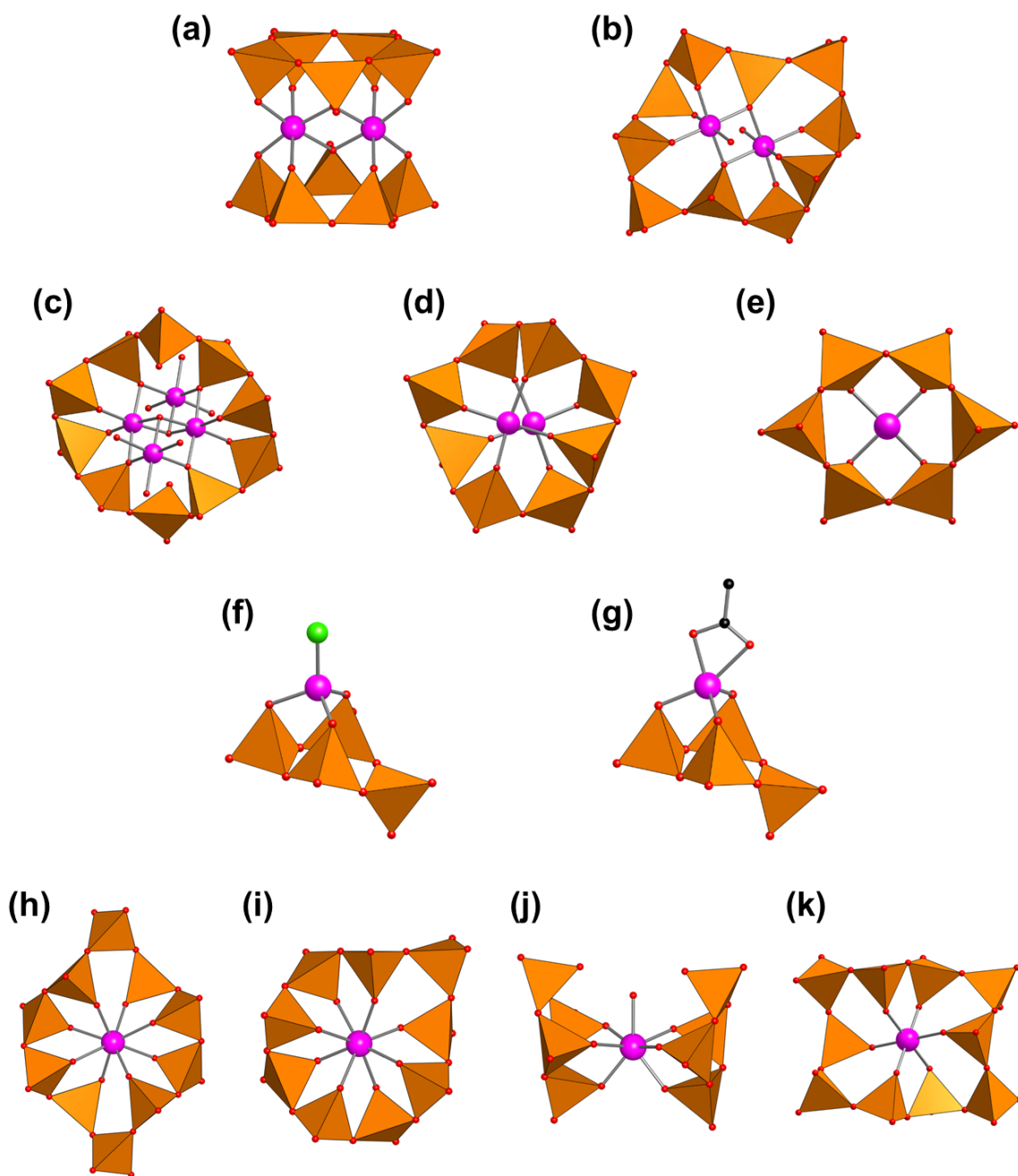


Figure 1-18. (a) $[\text{Mn}_2(\text{V}_5\text{O}_{15})_2]^{6-}$, (b) $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{V}_{10}\text{O}_{30}]^{6-}$, (c) $[\text{Ni}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6\text{V}_{10}\text{O}_{30}]^{4-}$, (d) $[\text{Cu}_2\text{V}_8\text{O}_{24}]^{4-}$, (e) $[\text{PdV}_6\text{O}_{18}]^{4-}$, (f) $[\text{Co}(\text{Cl})\text{V}_4\text{O}_{12}]^{3-}$, (g) $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)\text{V}_4\text{O}_{12}]^{3-}$, (h) $[\text{LaV}_{10}\text{O}_{30}]^{7-}$, (i) $[\text{LnV}_9\text{O}_{27}]^{6-}$ (Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy), (j) $[\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})(\text{V}_4\text{O}_{12})_2]^{5-}$, $[\text{LnV}_{10}\text{O}_{30}]^{7-}$ (Ln = Er, Tm, Yb, Lu) のアニオン構造の多面体モデル表示。橙色多面体，ピンク色，緑色，赤色，黒色ボールはそれぞれ VO_4 ユニット，導入された金属原子，塩素原子，酸素原子，炭素原子を表す。

1-4. 本研究の目的

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、金属酵素や触媒、磁性化合物、光物性化合物の活性中心として機能する。その性質は金属種や核数、幾何構造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^[97,98]。一方で、酵素活性中心は反応サイクル中に配位サイトの数や方向がダイナミックに変化することが知られており、そのような多核金属構造の変化に対応できる配位子の設計は酵素模倣型の触媒開発の指針の一つとして認識されつつある。また、多核金属構造の幾何構造や核数を自在に変換できれば、酸化還元特性や磁気特性、触媒特性などの機能をスイッチングできるシステムを構築できることから重要性が高まっている^[99,100]。

従来の多核金属構造の配位化学では、物性を制御するためによく設計された有機配位子が用いられていた。そのような配位子では核数や幾何構造などをあらかじめ決めることができるが、二座配位子は二核金属構造、三座配位子は三核金属構造のように一対一の関係性であることが多い。同様に、欠損型ポリオキソメタレートもその欠損サイトを埋めるように金属イオンが導入されることから、既定された核数や配置を実現することができる無機多座配位子としてこれまでに多くの多核金属構造の合成に用いられてきた。それらのテイラーメイド仕立ての有機配位子・無機配位子は剛直な配位環境を有している。そのため、多核金属構造によるスイッチングシステムや酵素模倣化合物のような柔軟な配位化学システムの設計には、金属構造の変化に対応することができる新たな配位子の開発が重要である。

ポリオキソバナデートにはタングステートベース、モリブデンベースのポリオキソメタレートのように欠損 Keggin 型構造や欠損 Wells-Dawson 型構造などの既定された欠損サイトを持つ前駆体はない。一方で、四面体 VO_4 ユニットからなる $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ は有機溶媒中で金属イオンとの反応によりリング状のポリオキソバナデート骨格を形成し、その中心部分に単核・多核金属構造が安定化される。そのアニオン構造は導入された金属イオン種によって異なる。このことから、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がある。

本論文では、柔軟な配位子性質に着目した新しい配位化学を提唱するために、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る多核金属構造の合成と構造制御に関する研究を目的とした。第2章では、反磁性金属イオンである Y^{3+} を含有するポリオキソバナデートを合成し、 ^{51}V NMR 分光法および質量分析法によ

り溶液状態をモニタリングすることで、金属イオンが導入されたポリオキソバナデートの溶存状態とその制御方法に関して検討した。第3章では、第2章で得られた知見を基に多核金属構造含有ポリオキソバナデートを合成し、その構造変換反応を検討した。骨格変換反応の前後の化合物を比較することにより、ポリオキソバナデート配位子の柔軟性を示すことを目的とした。骨格変換反応に関しては、多核金属構造の要素である金属イオン種、核数、幾何構造、価数の制御法開発に関して検討した。

1-5. 参考文献

- [1] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Berlin, Germany, **1983**.
- [2] D. Long, E. Burkholder, L. Cronin, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 105–121.
- [3] D.-L. Long, R. Tsunashima, L. Cronin, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 1736–1758.
- [4] D.-L. Long, L. Cronin, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3698–3706.
- [5] M. Ishaque Khan, *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 105–112.
- [6] T. Yamase, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4773–4782.
- [7] B. Hasenknopf, *Front. Biosci.* **2005**, *10*, 275–287.
- [8] K. Nomiya, H. Torii, T. Hasegawa, Y. Nemoto, K. Nomura, K. Hashino, M. Uchida, Y. Kato, K. Shimizu, M. Oda, *J. Inorg. Biochem.* **2001**, *86*, 657–667.
- [9] J. T. Rhule, C. L. Hill, D. A. Judd, R. F. Schinazi, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 327–358.
- [10] H. Ma, J. Peng, Z. Han, X. Yu, B. Dong, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 3735–3739.
- [11] C. L. Hill, C. M. Prosser-McCartha, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *143*, 407–455.
- [12] N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Kamata, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1944–1956.
- [13] K. Kamata, K. Yonehara, Y. Sumida, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, *Science* **2003**, *300*, 964–966.
- [14] K. Kamata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 1017–1028.
- [15] S.-S. Wang, G.-Y. Yang, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 4893–4962.
- [16] R. Neumann, in *Progress in Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., **1998**, pp. 317–370.
- [17] I. V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 171–198.
- [18] S. Liu, D. Volkmer, D. G. Kurth, *J. Clust. Sci.* **2003**, *14*, 405–419.
- [19] T. Yamase, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 307–326.
- [20] S. Liu, D. G. Kurth, H. Möhwald, D. Volkmer, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 225–228.
- [21] J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193–195*, 361–394.
- [22] J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Ariño, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7464–7478.
- [23] S.-T. Zheng, G.-Y. Yang, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7623–7646.
- [24] U. Kortz, A. Müller, J. van Slageren, J. Schnack, N. S. Dalal, M. Dressel, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2315–2327.
- [25] T. Minato, D. Aravena, E. Ruiz, K. Yamaguchi, N. Mizuno, K. Suzuki, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 6957–6964.
- [26] K. Maeda, H. Katano, T. Osakai, S. Himeno, A. Saito, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *389*, 167–173.
- [27] I.-M. Mbomekallé, X. López, J. M. Poblet, F. Sécheresse, B. Keita, L. Nadjo, *Inorg.*

- Chem.* **2010**, *49*, 7001–7006.
- [28] G. H. André Tézé, in *Inorg. Synth.*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1990**, pp. 85–87.
- [29] Y. Hayashi, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2270–2280.
- [30] Y. Hayashi, *Bull. Japan Soc. Coord. Chem.* **2015**, *66*, 12–25.
- [31] K. Y. Monakhov, W. Bensch, P. Kögerler, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 8443–8483.
- [32] R. Kato, A. Kobayashi, Y. Sasaki, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 240–246.
- [33] J. Tucher, L. C. Nye, I. Ivanovic-Burmazovic, A. Notarnicola, C. Streb, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10949–10953.
- [34] V. W. Day, W. G. Klemperer, D. J. Maltbie, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2991–3002.
- [35] S. Nakamura, T. Ozeki, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 472–480.
- [36] D. Hou, K. S. Hagen, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5864–5866.
- [37] K. Domae, D. Uchimura, Y. Koyama, S. Inami, Y. Hayashi, K. Isobe, H. Kameda, T. Shimoda, *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 1323–1330.
- [38] A. Müller, *Nature* **1991**, *352*, 115–115.
- [39] A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, R. Rohlfing, A. Armatage, H. Bögge, *Angew. Chemie Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1674–1677.
- [40] T. Yamase, M. Suzuki, K. Ohtaka, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, *44*, 2463–2472.
- [41] A. Müller, R. Sessoli, E. Krickemeyer, H. Bögge, J. Meyer, D. Gatteschi, L. Pardi, J. Westphal, K. Hovemeier, R. Rohlfing, J. Döring, F. Hellweg, C. Beugholt, M. Schmidtmann, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5239–5250.
- [42] Y. Inoue, Y. Kikukawa, S. Kuwajima, Y. Hayashi, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 7563–7569.
- [43] S. Kuwajima, Y. Ikinobu, D. Watanabe, Y. Kikukawa, Y. Hayashi, A. Yagasaki, *ACS Omega* **2017**, *2*, 268–275.
- [44] S. Kuwajima, Y. Kikukawa, Y. Hayashi, *Chem. - An Asian J.* **2017**, *12*, 1909–1914.
- [45] J. M. Cameron, G. N. Newton, C. Busche, D.-L. Long, H. Oshio, L. Cronin, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3395–3397.
- [46] K. Kastner, J. T. Margraf, T. Clark, C. Streb, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12269–12273.
- [47] K. Kastner, J. Forster, H. Ida, G. N. Newton, H. Oshio, C. Streb, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 7686–7689.
- [48] E. E. Hamilton, P. E. Fanwick, J. J. Wilker, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 78–82.
- [49] H. Nakano, T. Ozeki, A. Yagasaki, *Acta Crystallogr., Sect. C* **2002**, *58*, m464–m465.
- [50] P. Roman, A. San Jose, A. Luque, J. M. Gutierrez-Zorrilla, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 775–776.
- [51] V. W. Day, W. G. Klemperer, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4518–4519.
- [52] A. S. Tracey, J. S. Jaswal, S. J. Angus-Dunne, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5680–5685.

- [53] T. Spatzal, M. Aksoyoglu, L. Zhang, S. L. A. Andrade, E. Schleicher, S. Weber, D. C. Rees, O. Einsle, *Science* **2011**, *334*, 940.
- [54] Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, *Nature* **2011**, *473*, 55–60.
- [55] M. Suga, F. Akita, K. Hirata, G. Ueno, H. Murakami, Y. Nakajima, T. Shimizu, K. Yamashita, M. Yamamoto, H. Ago, J.-R. Shen., *Nature* **2015**, *517*, 99–103.
- [56] B. J. Wallar, J. D. Lipscomb, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2625–2658.
- [57] N. S. McCool, D. M. Robinson, J. E. Sheats, G. C. Dismukes, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11446–11449.
- [58] M. Delferro, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2450–2485.
- [59] G. Christou, *Polyhedron* **2005**, *24*, 2065–2075.
- [60] B. Kok, B. Forbush, M. McGloin, *Photochem. Photobiol.* **1970**, *11*, 457–475.
- [61] P. Joliot, *Photosynth. Res.* **2003**, *76*, 65–72.
- [62] J. J. Concepcion, J. W. Jurss, J. L. Templeton, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16462–16463.
- [63] S. Masaoka, K. Sakai, *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 182–183.
- [64] M. Okamura, M. Kondo, R. Kuga, Y. Kurashige, T. Yanai, S. Hayami, V. K. K. Praneeth, M. Yoshida, K. Yoneda, S. Kawata, S. Masaoka, *Nature* **2016**, *530*, 465–468.
- [65] F. Evangelisti, R. Guettinger, R. More, S. Lubner, G. R. Patzke, R. Güttinger, R. Moré, G. R. Patzke, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 18734–18737.
- [66] F. Evangelisti, R. Moré, F. Hodel, S. Lubner, G. R. Patzke, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11076–11084.
- [67] E. Y. Tsui, T. Agapie, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2013**, *110*, 10084–10088.
- [68] E. Y. Tsui, R. Tran, J. Yano, T. Agapie, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 293–299.
- [69] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, *365*, 141–143.
- [70] R. Sessoli, H. L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1804–1816.
- [71] K. Suzuki, M. Shinoe, N. Mizuno, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11574–11581.
- [72] Q. Yin, J. M. Tan, C. Besson, Y. V. Geletii, D. G. Musaev, A. E. Kuznetsov, Z. Luo, K. I. Hardcastle, C. L. Hill, *Science* **2010**, *328*, 342–345.
- [73] A. Sartorel, M. Carraro, G. Scorrano, R. De Zorzi, S. Geremia, N. D. McDaniel, S. Bernhard, M. Bonchio, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5006–5007.
- [74] Y. V. Geletii, B. Botar, P. Kögerler, D. A. Hillesheim, D. G. Musaev, C. L. Hill, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3896–3899.
- [75] Y. V. Geletii, Z. Huang, Y. Hou, D. G. Musaev, T. Lian, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7522–7523.
- [76] R. Al-Oweini, A. Sartorel, B. S. Bassil, M. Natali, S. Berardi, F. Scandola, U. Kortz, M.

- Bonchio, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 11182–11185.
- [77] Y. Nakagawa, K. Kamata, M. Kotani, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5136–41.
- [78] K. Kamata, K. Yonehara, Y. Nakagawa, K. Uehara, N. Mizuno, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 478–483.
- [79] K. Kamata, K. Sugahara, K. Yonehara, R. Ishimoto, N. Mizuno, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 7549–7559.
- [80] X. Fang, M. Speldrich, H. Schilder, R. Cao, K. P. O'Halloran, C. L. Hill, P. Kögerler, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2760–2762.
- [81] X. Fang, P. Kögerler, M. Speldrich, H. Schilder, M. Luban, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1218–1220.
- [82] T. Minato, K. Suzuki, Y. Ohata, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 7533–7536.
- [83] R. Sato, K. Suzuki, M. Sugawa, N. Mizuno, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12982–12990.
- [84] K. Suzuki, R. Sato, T. Minato, M. Shinoue, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 14220–14226.
- [85] Y. Kuriyama, Y. Kikukawa, K. Suzuki, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 3962–3966.
- [86] O. W. Howarth, L. Pettersson, I. Andersson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 1915–1923.
- [87] O. W. Howarth, J. J. Hastings, *Polyhedron* **1990**, *9*, 143–146.
- [88] U. Lee, H. C. Joo, K. M. Park, S. S. Mal, U. Kortz, B. Keita, L. Nadjó, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 793–796.
- [89] M. H. Anjass, K. Kastner, F. Nägele, M. Ringenberg, J. F. Boas, J. Zhang, A. M. Bond, T. Jacob, C. Streb, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 14749–14752.
- [90] T. Kurata, A. Uehara, Y. Hayashi, K. Isobe, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2524–2530.
- [91] S. Inami, M. Nishio, Y. Hayashi, K. Isobe, H. Kameda, T. Shimoda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 5253–5258.
- [92] A. Seliverstov, J. Forster, M. Heiland, J. Unfried, C. Streb, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7840–7843.
- [93] M. Heiland, A. Seliverstov, B. Schwarz, M. H. Anjass, C. Streb, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 2201–2205.
- [94] T. Kurata, Y. Hayashi, K. Isobe, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 708–709.
- [95] M. Nishio, S. Inami, M. Katayama, K. Ozutsumi, Y. Hayashi, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 784–793.
- [96] M. Nishio, S. Inami, Y. Hayashi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 1876–1881.

- [97] P. J. Steel, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 243–250.
- [98] A. T. Wagner, P. W. Roesky, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 782–791.
- [99] V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348–3391.
- [100] R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6810–6918.

第2章

イットリウムを有するポリオキソバナデートの 化学的刺激による構造変化

2-1. 緒言

従来の多核金属構造の配位化学は、安定化配位子として高度に設計された有機配位子や剛直な配位サイトを有する欠損型ポリオキソメタレートなどを用いることにより、既定された多核金属構造の合成が行われてきた。一方で、酵素反応の活性中心模倣や物性スイッチングシステムの開発には柔軟な配位環境が重要と考えられている。

ポリオキソバナデートには、従来の無機配位子のような欠損型前駆体は知られていない。そのかわりに VO_4 ユニットベースのポリオキソバナデートは金属イオンに対して配位子として機能する性質を示すことが先行研究により明らかにされている¹¹⁻¹⁴。四面体 VO_4 ユニットは互いの頂点酸素原子を共有することによりリング状に連結され、金属イオンはリング状構造の中心部に安定化されたアニオン構造を持つ。リング状配位子を構成する VO_4 ユニットの数とコンホメーションは導入された金属イオンの種類によって異なっていた。このことから、ポリオキソバナデートは導入される金属イオンの好みに応じて自由に構造を変化させる柔軟な配位子として機能する可能性が示唆された。先行研究では金属含有ポリオキソバナデートのアニオン構造を決める要因は分かっていた。また、一つの金属イオン種につき一つのアニオン構造しか報告されていない状況であった。もし、金属イオン種に対して得られるアニオン構造が一对一の関係である場合、剛直な配位サイトを有する従来の多座配位子と同じであり、柔軟な配位子としての利用は期待できない。そのため、一種類の金属イオン種から複数種類のアニオン構造が形成されるのか、金属種とアニオン構造が一对一の関係であるのかについて明らかにする必要がある。これまでに合成されてきた金属含有ポリオキソバナデートの分析には IR 分光法および X 線構造解析による固体構造の解析方法が適用されてきた。それは、これらのアニオン構造には遷移金属イオンやランタニドイオンが含まれており、電子スピンを有していたことから ^{51}V NMR 分光法の適用が難しかったためである。そのため、溶液状態に関する知見が不足していた。そこで、反磁性金属イオンを導入したポリオキソバナデートを合成することを選択した。反磁性金属イオンの導入により ^{51}V NMR スペクトルによる溶液状態の追跡が可能となる。

本章では、反磁性金属イオンである Y^{3+} が導入されたポリオキソバナデートの合成とその固体、溶液状態における構造の解析を行った。イットリウム含有ポリオキソバナデートの構成素子である Y^{3+} と VO_4 ユニットの適切な条件下で反応させることでサンドイッチ型、リング型、ケージ型のアニオン構造を形成することが IR スペクトル、X 線構造解析より明らかとなった。また、溶液状態のイットリウム含有ポリオキソバナデート

に対して添加剤を作用させることによる溶液構造変化を ^{51}V NMR スペクトル, CSI-MS スペクトルによりモニタリングすることで溶液状態を変化させる要因とその制御について検討した.

2-2. 実験

2-2-1. 試薬

特に断りのない限り，試薬および溶媒は購入したものを精製せずそのまま用いた．硝酸イットリウム x 水和物，五酸化バナジウム，20%テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液，テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート，アセトニトリル，ニトロメタン，ジエチルエーテル，ピリジン，は富士フィルム和光純薬から購入した． $Y(NO_3)_3 \cdot 3DMSO$ は文献^[5]の方法に従って合成した． $(Et_4N)[VO_3]$ の合成は文献^[6]の方法を一部変えて合成した．20% Et_4NOH 水溶液 (17 mL) に V_2O_5 (2.0 g, 11 mmol) を加えて室温で約 30 分間かくはんした．得られた溶液の pH を約 10 になるまで Et_4NOH 水溶液を加えた後，室温で 30 分間かくはんした．得られた無色溶液を減圧下で乾固させることにより白色粉末が得られた．白色粉末をアセトニトリル (50 mL) に加えて 5 分間かくはんした後に，不溶性の沈殿はろ過により除去した．無色のアセトニトリル溶液をロータリーエバポレーターにより約 10 mL に濃縮した後，100 mL のジエチルエーテルに加えることで白色の沈殿が析出した．得られた白色沈殿を桐山ろ紙 No.5C で吸引ろ過することにより回収，ジエチルエーテルで洗浄，減圧下で乾燥させた．収量 4.5 g，収率 91%，⁵¹V NMR (CD_3CN , 25 °C): $\delta = -570, -576$ ppm.

2-2-2. 分析

単結晶 X 線構造解析

YV8-nonaqua, YV8-monoaqua, YV8-diaqua, Y4 の単結晶 X 線構造解析は，Cu- K_α 線 ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) を X 線源として 90 K の窒素気流下で Bruker D8 VENTURE により測定した．回折強度データの収集や処理，吸収補正などは APEX3 プログラム^[7]により行った．構造解析は APEX3, winGX^[8], ShelXle^[9]により行った．構造は SHELXT^[10]の直接法により解かれ，SHELXL-2014^[11]により精密化した．非水素原子は全て異方性温度因子を用いて最適化した．水素原子は幾何学的に配置してライディングモデルにより精密化した．

BVS 計算^[12,13]

Brown と Altermatt により提案された BVS 計算法は結合距離から結合次数を計算する方法で，イオンの価数を見積もる手段として用いられる．BVS 計算では，結合次数 s を以下の式で表す．

$$s = \exp\left(\frac{r_0 - r}{B}\right)$$

ここで、 r は実際の結合距離である。 B, r_0 はイオン対の組み合わせごとに決められたパラメータであり、データベース化されている。各原子において、その原子が持つ全ての結合の s の総和が、その原子の価数となる。

元素分析

炭素、窒素、水素の元素分析は金沢大学学際科学実験センター機器分析研究施設に依頼した。バナジウム、イットリウムの元素分析は ICP-AES を用い、検量線法により算出した。検量線は富士フィルム和光純薬から購入したバナジウム標準液、イットリウム標準液から作成した。

誘導結合プラズマ発光分光法 (ICP-AES)

ICP-AES は Thermo Fisher Scientific iCAP 6300 を用いて測定した。

赤外分光法 (IR 分光法)

IR スペクトルは JASCO FT/IR-4200 フーリエ変換赤外分光光度計を用いて Nujol-mull 法または ATR 法により測定した。

発光スペクトル

近赤外領域の発光スペクトルは JASCO FP-8700 蛍光光度計を用いて測定した。

核磁気共鳴分光法 (NMR 分光法)

^{51}V NMR スペクトルは JEOL JNM-ECS400 Spectrometer (105.04 MHz) を用いて測定した。標準物質は VOCl_3 (絶対周波数 106.20 MHz) を用い、オフセットを -300 ppm, 105.15 MHz の範囲で測定した。

コールドスプレーイオン化質量分析 (ESI-MS)

ESI-MS スペクトルは JEOL JMS-T100CS 分光光度計を用いて測定した。

サイクリックボルタンメトリー (CV)

サイクリックボルタンメトリーは ALS Model 600A および Biologic SP-50 を用いて、作

用極にグラッシーカーボン電極，対極に白金電極，参照電極に Ag/Ag^+ 電極の三電極系 CV セルにより測定した．溶媒にはアセトニトリルを用い，支持電解質として $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.1 M) を加え，窒素雰囲気下，室温の条件下で測定した．

2-2-3. イットリウムを有するポリオキソバナデートの合成

$(\text{Et}_4\text{N})_5[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})(\text{V}_4\text{O}_{12})_2]$ (YV8-monoaqua) の合成

$(\text{Et}_4\text{N})[\text{VO}_3]$ (183 mg, 0.80 mmol) と $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{DMSO}$ (50.0 mg, 0.10 mmol) をアセトニトリル (3 mL) に加えて，室温で 60 分間かくはんすると白色の沈殿が析出した．白色沈殿を吸引ろ過により回収して，アセトニトリルで洗浄，減圧下で乾燥させた．収量 111 mg, 収量 72%. IR: (ATR; $4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$): $\nu = 3464, 2986, 2952, 1634, 1485, 1440, 1419, 1394, 1369, 1174, 1055, 1003, 942, 887, 791, 758, 541\text{ cm}^{-1}$. 元素分析: calcd. for $\text{C}_{40}\text{H}_{106}\text{N}_5\text{O}_{27}\text{V}_8\text{Y}$: C 29.96, H 6.79, N 4.37, V 25.41, Y 5.54; found: C 29.71, H 6.65, N 4.35, V 25.43, Y 5.53.

$(\text{Et}_4\text{N})_5[\text{Y}(\text{V}_4\text{O}_{12})_2]$ (YV8-nonaqua) の合成

YV8-nonaqua (200 mg, 0.129 mmol) と $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (100 eq., 2.12 g, 6.45 mmol) をピリジン (5 mL) に加えて $100\text{ }^\circ\text{C}$ で加熱することにより無色溶液が得られた．無色溶液を室温下で一晩静置することで無色結晶が析出した．得られた無色結晶を吸引ろ過により回収し少量のアセトニトリルで洗浄後，減圧下で乾燥させた．収量 136 mg, 収率 69%. IR (Nujol-mull; $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$): $\nu = 3433, 2948, 2925, 2855, 2732, 2673, 1458, 1376, 1307, 1174, 1033, 1004, 964, 943, 908, 887, 863, 829, 765, 617, 556\text{ cm}^{-1}$. ^{51}V NMR (pyridine): $\delta = -560\text{ ppm}$. 元素分析: calcd. for $\text{C}_{40}\text{H}_{106}\text{N}_5\text{O}_{27}\text{V}_8\text{Y}$: C 30.30, H 6.74, N 4.42, V 25.70, Y 5.61; found: C 30.94, H 6.63, N 4.57, V 25.15, Y 5.43.

$(\text{Et}_4\text{N})_6[\text{YV}_9\text{O}_{27}]$ (YV9) の合成

YV8-monoaqua (155 mg, 0.100 mmol) と $(\text{Et}_4\text{N})[\text{VO}_3]$ (23 mg, 0.10 mmol) を $\text{H}_2\text{O}/$ アセトニトリル (1:99 v/v, 5 mL) の混合溶媒に溶解し，その溶液を $80\text{ }^\circ\text{C}$ で 10 分間かくはんした．室温まで放冷した後，ジエチルエーテル (20 mL) を加えることにより白色沈殿が析出した．吸引ろ過により白色沈殿を回収してジエチルエーテルで洗浄後，減圧下で乾燥させた．収量 127 mg, 収率 72%. IR (Nujol-mull; $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$): $\nu = 3395, 2950, 2929, 2856, 2725, 2673, 1459, 1379, 1344, 1185, 1173, 1071, 1053, 1005, 932, 909, 824, 790, 771, 683, 660, 561\text{ cm}^{-1}$. ^{51}V NMR [$\text{H}_2\text{O}/$ acetonitrile (1:99 v/v)]: $\delta = -583\text{ ppm}$. 元素分析: calcd. for

$C_{48}H_{130}N_6O_{32}V_9Y$: C 31.15, H 7.08, N 4.54, V 24.77, Y 4.80; found: C 30.56, H 6.96, N 4.57, V 24.26, Y 4.64.

(Et₄N)₈[Y₄(μ₃-OH)₄V₂₀O₅₈] (Y4) の合成

Y(NO₃)₃·3DMSO (100 mg, 0.20 mmol) と (Et₄N)[VO₃] (230 mg, 1.00 mmol) をニトロメタン (1 mL) に加えることにより黄色溶液が得られる。この黄色溶液を 100 °C で 60 分間かくはんした。その後室温で 120 分かくはんすることで白色沈殿が析出した。吸引ろ過により白色沈殿を回収して少量のニトロメタンとジエチルエーテルにより洗浄した後、減圧下で乾燥させた。収量 129 mg, 収率 75%。IR (ATR; 4000–500 cm⁻¹): ν = 3465, 2986, 2952, 1642, 1556, 1487, 1454, 1440, 1393, 1375, 1174, 1002, 983, 954, 911, 886, 844, 790, 674, 573 cm⁻¹. ⁵¹V NMR (nitromethane): δ = -603, 636 ppm. 元素分析: calcd. for C₆₄H₂₁₄N₈O₈₇V₂₀Y₄: C 19.90, H 5.58, N 2.90, V 26.38, Y 9.21; found: C 19.18, H 5.23, N 2.81, V 26.21, Y 9.47.

2-3. 結果と考察

2-3-1. イットリウムを有するサンドイッチ、リング、ケージ型ポリオキソバナデートの合成と添加剤による溶液・固体構造の変化

既報のランタニド含有ポリオキソバナデートは、環状に縮合した 8, 9, 10 個の VO_4 ユニットの中心に単核の Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) が保持されたアニオン構造であることが明らかとなっている^[3,4]. ランタニドと同様に希土類元素として分類されるイットリウムは化学的性質が類似する上、 Y^{3+} のイオン半径は Ln^{3+} と同程度 (Y^{3+} : 1.019 Å, Ho^{3+} : 1.015 Å) である^[14]. そのため、目的であるイットリウム含有ポリオキソバナデートのアニオン構造はランタニド含有ポリオキソバナデートと類似すると予想して、 Y^{3+} と VO_4 ユニットの $\text{Y}:\text{V} = 1:x$ ($x = 8, 9, 10$) の反応条件を検討した. 結果として、 $(\text{Et}_4\text{N})[\text{VO}_3]$ (183 mg, 0.800 mmol) と $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{DMSO}$ (50.0 mg, 0.100 mmol; DMSO = ジメチルスルホキシド) をアセトニトリル (3 mL) 中で反応させたとき、72%収率でイットリウム含有ポリオキソバナデートの白色粉末が得られた. 得られた白色粉末をアセトニトリルから再結晶することにより、X線構造解析に適した単結晶が得られた. X線構造解析から明らかとなったイットリウム含有ポリオキソバナデートのアニオン構造は、単核の Y^{3+} カチオンが二つの $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ フラグメントにより

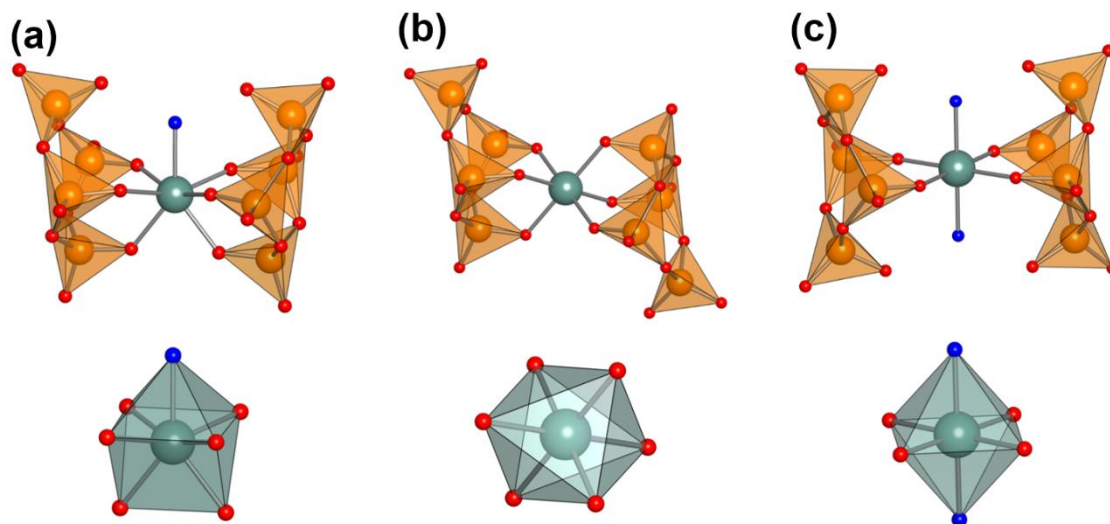
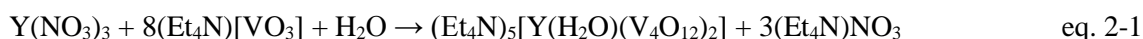


Figure 2-1. 多面体とボールアンドスティックモデルで示された (a) **YV8-monoaqua**, (b) **YV8-nonaqua**, (c) **YV8-diaqua** のアニオン構造. 橙色の四面体および水色, 赤色, 青色のボールはそれぞれ VO_4 ユニット, イットリウム原子, 酸素原子, アクア配位子由来の酸素原子を表す. イットリウムの配位圏の幾何構造はアニオン構造の下に示してある.

サンドイッチされた構造, $[Y(H_2O)(V_4O_{12})_2]^{5-}$ (**YV8-monoaqua**), であった (Figure 2-1a, Table 2-1). 1つの $[V_4O_{12}]^{4-}$ につき3つのオキソ基が Y^{3+} に配位しており, さらに1個のアクア配位子が付加されることにより, Y^{3+} は capped trigonal prism 型の7配位構造を持っていた. 希土類カチオンは配位子の立体構造に応じて6から9配位を取ることが知られており, capped trigonal prism 型7配位構造の例も報告されている. **YV8-monoaqua** の出発物質として用いた $[VO_3]^-$ は, 溶液中で VO_4 ユニット四量体, $[V_4O_{12}]^{4-}$, が主成分として存在することが報告されている^[15]. アセトニトリル中で Y^{3+} と VO_4 ユニット四量体が反応した結果 **YV8-monoaqua** のアニオン構造を与えたと考えられる. 結晶構造中, 一つのアニオン構造に対して5個のテトラエチルアンモニウムカチオンが含まれており, この結果は元素分析の結果と一致している. **YV8-monoaqua** のアニオン構造は, 既報のホルミウム含有ポリオキソバナデート, $[Ho(H_2O)(V_4O_{12})_2]^{5-}$, と同じ構造であった. そのため, **YV8-monoaqua** と $[Ho(H_2O)(V_4O_{12})_2]^{5-}$ のIRスペクトルは, ポリオキソバナデート骨格の指紋領域 ($1100-400\text{ cm}^{-1}$) においてよく一致しており (Figure 2-2), X線構造解析の結果を支持している. 化合物 **YV8-monoaqua** の形成は次の式 (eq. 2-1) のように説明できる:



溶液状態を明らかにするために, **YV8-monoaqua** の結晶をアセトニトリルに溶解した溶液のCSI-MSを測定した (Figure 2-3). 得られたCSI-MSスペクトルの $m/z = 500-2000$ の範囲には, 予想される $[Y(V_4O_{12})_2]^{5-}$ 由来のシグナル ($\{(Et_4N)_6[YV_8O_{24}]\}^+$, $m/z 1661.3$) の他に, $m/z = 1010.3, 1737.8, 1775.9, 1814.8, 1890.4$ に他の種に由来するピークが観測された. それらのシグナルはそれぞれ $\{(Et_4N)_8[YV_9O_{27}]\}^{2+}$, $\{(Et_4N)_{19}[(YV_8O_{24})_2(YV_9O_{27})]\}^{3+}$, $\{(Et_4N)_{13}[(YV_8O_{24})(YV_9O_{27})]\}^{2+}$, $\{(Et_4N)_{20}[(YV_8O_{24})(YV_9O_{27})_2]\}^{3+}$, $\{(Et_4N)_7[YV_9O_{27}]\}^+$ に帰属可能であり, この結果は **YV8-monoaqua** のアセトニトリル溶液中に予期していなかった $(Et_4N)_6[YV_9O_{27}]$ 種が存在していることを示唆している. 溶液中に存在する種の分布を制御するために, 添加剤を加えることを検討した. **YV8-monoaqua** のアセトニトリル溶液に対してピリジンを添加すると, $\{(Et_4N)_6[YV_8O_{24}]\}^+$ に帰属可能なシグナルがメインピークとして観測された (Figure 2-4). 一方で, **YV8-monoaqua** のアセトニトリル溶液に対して少量の H_2O (Figure 2-5) または $(Et_4N)[VO_3]$ (**YV8-monoaqua** に対して5当量) (Figure 2-6) を加えることにより $\{(Et_4N)_6[YV_8O_{24}]\}^+$ 由来のシグナルが減少して $\{(Et_4N)_7[YV_9O_{27}]\}^+$ のシグナルがメインピークとなることが観測された.

Table 2-1. YV8-monoaqua, YV8-nonaqua, YV8-diaqua, Y4 の結晶学データ

	YV8-monoaqua	YV8-nonaqua	YV8-diaqua	Y4
formula	C ₄₄ H ₁₀₆ N ₇ O ₂₅ V ₈ Y	C ₅₀ H ₁₁₀ N ₇ O ₂₄ V ₈ Y	C ₄₄ H ₁₁₀ N ₇ O ₂₇ V ₈ Y	C ₇₂ H ₁₈₄ N ₁₆ O ₇₈ V ₂₀ Y ₄
fw	1629.78	1689.87	1665.81	3896.78
crystal system	orthorhombic	triclinic	monoclinic	tetragonal
space group	<i>Cmca</i> (#64)	<i>P</i> -1 (#2)	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i> (#14)	<i>I</i> -42 <i>d</i> (#122)
<i>a</i> (Å)	32.5694(8)	13.8014(7)	21.543(3)	16.2404(3)
<i>b</i> (Å)	21.6682(5)	15.2558(7)	23.711(4)	16.2404(3)
<i>c</i> (Å)	21.5692(5)	18.8978(9)	14.352(2)	61.4768(12)
α (deg)	90	112.195(3)	90	90
β (deg)	90	95.764(3)	91.546(5)	90
γ (deg)	90	95.714(3)	90	90
<i>V</i> (Å ³)	15221.8(6)	3624.4(3)	7328(2)	16214.5(7)
Z	8	2	4	4
temp. (K)	90(2)	90(2)	83(2)	90(2)
GOF	1.052	0.992	1.126	1.087
<i>R</i> 1 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0752	0.0823	0.0983	0.0562
<i>wR</i> 2 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.2274	0.2451	0.2540	0.1576

$$R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|. \quad wR2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)] / \sum [w(F_o^2)] \}^{1/2}.$$

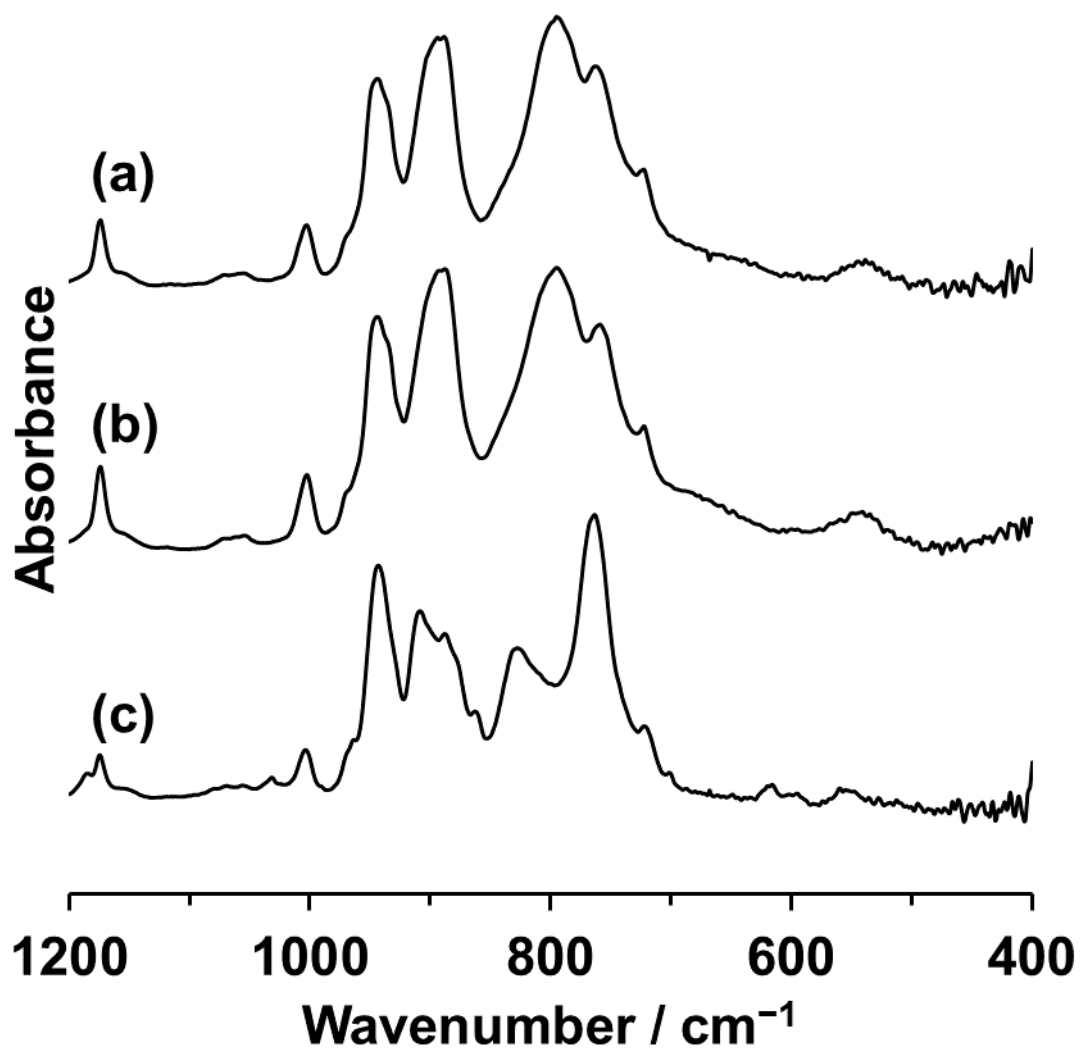


Figure 2-2. (a) YV8-monoaqua, (b) $(\text{Et}_4\text{N})_5[\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})(\text{V}_4\text{O}_{12})_2]$, (c) YV8-nonaqua の IR スペクトル.

CSI-MS による検討から、イットリウム含有ポリオキソバナデートは系に存在する添加剤により異なる構造を示すと考えられる。そこで次に、**YV8-monoaqua** をピリジンに溶媒として用いて再結晶を行ったところ、 $(\text{Et}_4\text{N})_5[\text{Y}(\text{V}_4\text{O}_{12})_2]$ (**YV8-nonaqua**) の単結晶が得られた。得られた **YV8-nonaqua** の結晶の IR スペクトルは、ピーク位置および $850\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ の領域のピーク強度が再結晶前の **YV8-monoaqua** のものとは異なっていた (Figure 2-2b)。IR 分光法はポリオキソバナデート骨格の違いをよく反映することから、オリジナルと再結晶後で異なる IR スペクトルを示す結果は、異なるアニオン構造を有することを示唆している。X 線構造解析より、**YV8-nonaqua** のアニオン構造は単核の Y^{3+} が 2 個の $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ にサンドイッチされた構造, $[\text{Y}(\text{V}_4\text{O}_{12})_2]^{5-}$, であった。しかし、 Y^{3+} 上にはアクア配位子はなく、 $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ につき 3 つのオキソ基が Y^{3+} に配位することにより八面体型の 6 配位構造を有していた (Figure 2-1b)。また、 $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ が持つ Y^{3+} に配位していない VO_4 ユニットの配向に着目すると、**YV8-monoaqua** では cis 型のようになっていることに対して、**YV8-nonaqua** では trans 型のような配向であった。このような構造の違いが IR スペクトルの違いとして反映されたと考えられる。

イットリウム含有ポリオキソバナデートの合成条件において、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{DMSO}$ の代わりに $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ を用いると、 $(\text{Et}_4\text{N})_5[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{V}_4\text{O}_{12})_2]$ (**YV8-diaqua**) が合成された。X 線構造解析から、**YV8-diaqua** のアニオン構造は単核 Y^{3+} が 2 つの $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ によりサンドイッチされた構造であった。しかし、**YV8-nonaqua** や **YV8-monoaqua** とは異なり $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ フラグメントは二座配位子として機能しており、 Y^{3+} にはさらに 2 個のアクア配位子が付加することで八面体型の 6 配位構造を持っていた (Figure 2-1c)。しかし、**YV8-diaqua** の合成における水分量の調節が困難であり再現性に問題があった。

YV8-monoaqua の CSI-MS スペクトルにおいて、 $(\text{Et}_4\text{N})[\text{VO}_3]$ および少量の H_2O を添加した場合に $[\text{YV}_9\text{O}_{27}]^{6-}$ フラグメントが観測された (Figure 2-5)。この結果はおそらく **YV8-monoaqua** の加水分解に起因すると考えられる。実際に、**YV8-monoaqua** 溶液に対して大過剰のメタノールを加えて ^{51}V NMR を測定すると、 -540 ppm に $[\text{VO}_4]^{3-}$ に帰属可能^[15,16]なシャープな一本のシグナルが観測された。この結果は、**YV8-monoaqua** はプロトン性溶媒が存在する条件下で加水分解反応を受けることを支持している。次に、CSI-MS シグナルとして観測された $[\text{YV}_9\text{O}_{27}]^{6-}$ (**YV9**) の単離を検討した。**YV8-monoaqua** を H_2O /アセトニトリル混合溶媒 (1:99, v/v) 中で 1 当量の $(\text{Et}_4\text{N})[\text{VO}_3]$ を反応させた。この溶液に貧溶媒としてジエチルエーテルを加えることにより **YV9** の白色沈殿が得られた。**YV9** の単結晶を得ることができなかつたため X 線構造解析はできなかつた。そこで IR

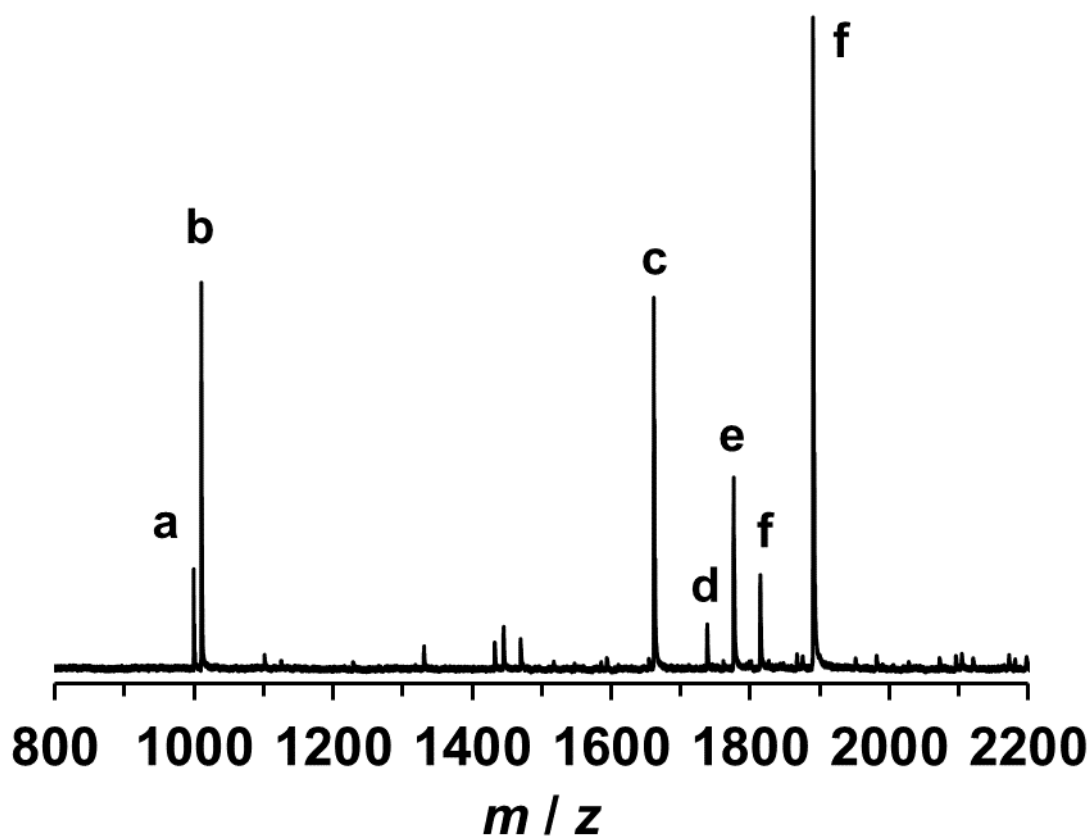


Figure 2-3. YV8-monoaqua のアセトニトリル溶液の CSI-MS スペクトル.

Table 2-2. YV8-monoaqua のアセトニトリル溶液の CSI-MS ピークの帰属

peak	ion	m/z
a	$[(Et_4N)_4\{V_5O_{14}\}]^+$	999.3
b	$[(Et_4N)_8\{YV_9O_{27}\}]^{2+}$	1010.3
c	$[(Et_4N)_6\{YV_8O_{27}\}]^+$	1661.3
d	$[(Et_4N)_{19}\{YV_8O_{24}\}_2\{YV_9O_{27}\}]^{3+}$	1737.7
e	$[(Et_4N)_{13}\{YV_8O_{24}\}\{YV_9O_{27}\}]^{2+}$	1775.8
f	$[(Et_4N)_{20}\{YV_8O_{24}\}\{YV_9O_{27}\}_2]^{3+}$	1814.0
g	$[(Et_4N)_7\{YV_9O_{27}\}]^+$	1890.4

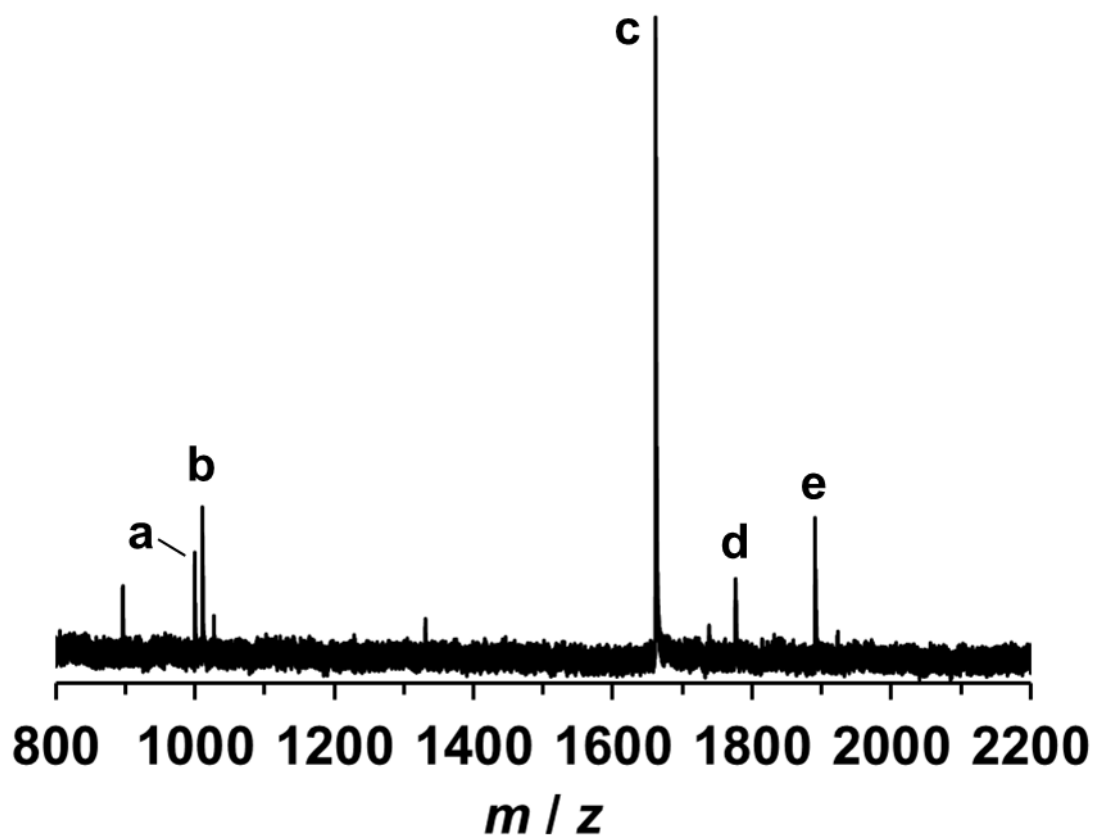


Figure 2-4. ピリジンが添加された **YV8-monoaqua** のアセトニトリル溶液の CSI-MS スペクトル.

Table 2-3. ピリジンが添加された **YV8-monoaqua** のアセトニトリル溶液の CSI-MS ピークの帰属

peak	ion	m/z
a	$[(Et_4N)_4\{V_5O_{14}\}]^+$	999.3
b	$[(Et_4N)_8\{YV_9O_{27}\}]^{2+}$	1010.3
c	$[(Et_4N)_6\{YV_8O_{27}\}]^+$	1661.3
d	$[(Et_4N)_{13}\{YV_8O_{24}\}\{YV_9O_{27}\}]^{2+}$	1775.8
e	$[(Et_4N)_7\{YV_9O_{27}\}]^+$	1890.4

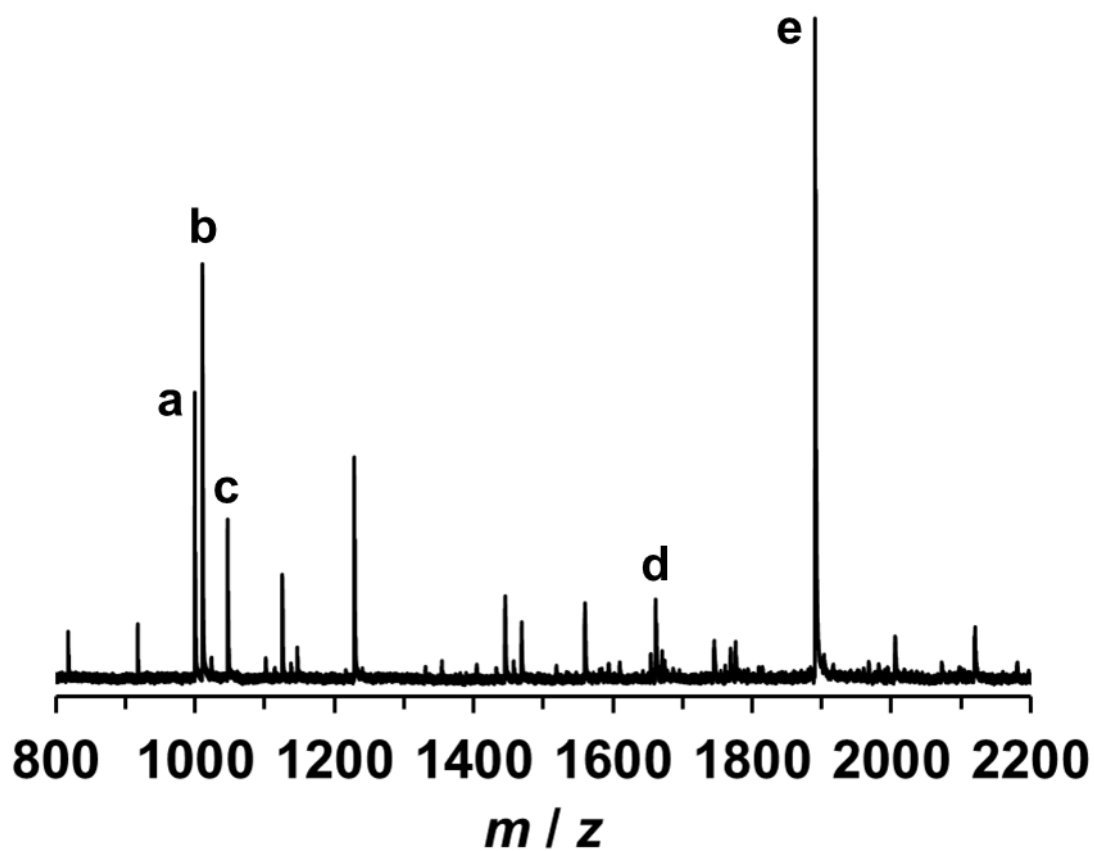


Figure 2-5. H₂O が添加された YV8-monoaqua のアセトニトリル溶液の CSI-MS スペクトル.

Table 2-4. H₂O が添加された YV8-monoaqua のアセトニトリル溶液の CSI-MS ピークの帰属

peak	ion	<i>m/z</i>
a	$[(Et_4N)_4\{V_5O_{14}\}]^+$	999.3
b	$[(Et_4N)_8\{YV_9O_{27}\}]^{2+}$	1010.3
c	$[(Et_4N)_5\{V_4O_{12}\}]^+$	1046.5
d	$[(Et_4N)_6\{YV_8O_{27}\}]^+$	1661.3
e	$[(Et_4N)_7\{YV_9O_{27}\}]^+$	1890.4

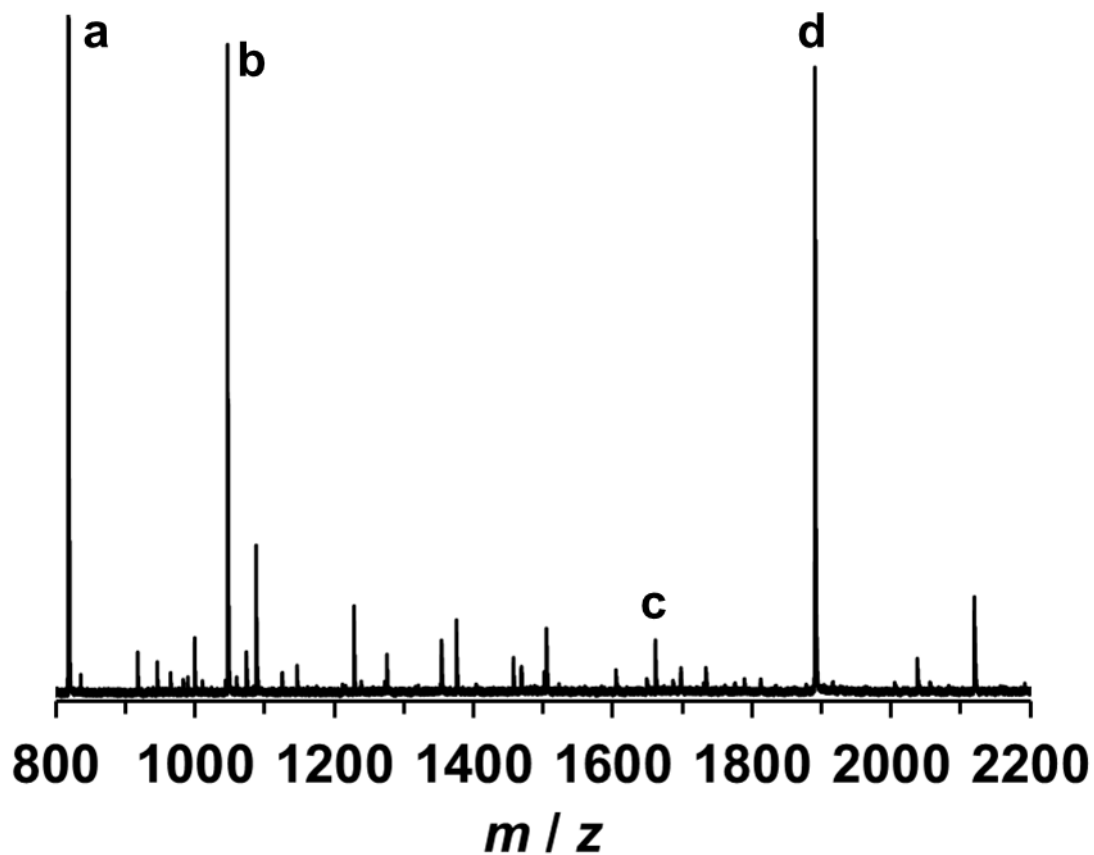


Figure 2-6. $(\text{Et}_4\text{N})[\text{VO}_3]$ が添加された **YV8-monoaqua** のアセトニトリル溶液の CSI-MS スペクトル.

Table 2-5. $(\text{Et}_4\text{N})[\text{VO}_3]$ が添加された **YV8-monoaqua** のアセトニトリル溶液の CSI-MS ピークの帰属

peak	ion	m/z
a	$[(\text{Et}_4\text{N})_4\{\text{V}_3\text{O}_9\}]^+$	817.4
b	$[(\text{Et}_4\text{N})_5\{\text{V}_4\text{O}_{12}\}]^+$	1046.5
c	$[(\text{Et}_4\text{N})_6\{\text{YV}_8\text{O}_{27}\}]^+$	1661.3
d	$[(\text{Et}_4\text{N})_7\{\text{YV}_9\text{O}_{27}\}]^+$	1890.4

分光分析を行ったところ、既報のランタニド含有ポリオキソバナデート $[\text{LnV}_9\text{O}_{27}]^{6-}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) の IR スペクトルと類似していた (Figure 2-7). CSI-MS, IR および元素分析による検討の結果, **YV8** は $(\text{Et}_4\text{N})_6[\text{YV}_9\text{O}_{27}]$ の組成であり既報の $[\text{LnV}_9\text{O}_{27}]^{6-}$ と同じリング型のアニオン構造を有することが明らかとなった.

ここまでに明らかとなった実験事実を整理すると、イットリウム含有ポリオキソバナデートのサンドイッチ型 $[\text{Y}(\text{V}_4\text{O}_{12})_2]^{5-}$ とリング型 $[\text{YV}_9\text{O}_{27}]^{6-}$ の間で構造変換が行われた。ピリジン存在下ではサンドイッチ型構造が形成し、 H_2O 存在下ではリング型構造が形成する。これらの構造と同構造を有する既報のランタニド含有ポリオキソバナデートを用いて同様の反応を検討した。**YV8-monoaqua** と同構造を持つ $[\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})(\text{V}_4\text{O}_{12})_2]^{5-}$ の溶液に対して少量の H_2O を加えることでリング型構造を持つ $[\text{HoV}_9\text{O}_{27}]^{6-}$ の形成を示す IR スペクトルが得られた。一方で、リング型の $[\text{CeV}_9\text{O}_{27}]^{6-}$ をピリジン溶液中から回収した場合でも構造の変化は見られなかった。このことから、 Y^{3+} と Ho^{3+} を持つポリオキソバナデートの場合でのみ構造変換が進行することが明らかとなった。このような構造変化にはイオン半径が適切な場合にのみ進行したと考えられる。

Y^{3+} は反磁性金属であるため、イットリウム含有ポリオキソバナデートは ^{51}V NMR 分光測定に活性である。そこで、 ^{51}V NMR スペクトルを用いた溶液状態のモニタリングを行った。**YV8-monoaqua** のアセトニトリル溶液の ^{51}V NMR スペクトルからは -560 と -583 ppm に 2 本のシグナルが観測された (Figure 2-8a). 次に、ピリジンを添加した **YV8-monoaqua** の溶液では -560 と -583 ppm のシグナルの強度比が変化した (Figure 2-b). さらに、ピリジンを溶媒としたときの ^{51}V NMR スペクトルには -560 ppm にのみシグナルが観測された (Figure 2-8c). **YV8-monoaqua** 溶液にピリジンを添加した CSI-MS 測定およびピリジン溶液から単離した X 構造解析の結果から、 -560 ppm のシグナルはサンドイッチ型の $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_m(\text{V}_4\text{O}_{12})_2]^{5-}$ に由来するピークであると考えられる。一方で、 H_2O および $(\text{Et}_4\text{N})[\text{VO}_3]$ を添加した場合は -560 ppm のシグナルの減少と -583 ppm 増加が観測されたことから、 -583 ppm はリング型の $[\text{YV}_9\text{O}_{27}]^{6-}$ 由来のピークである (Figure 2-9). これらの結果は、適切な添加剤を選択することにより **YV8** と **YV9** の分布を溶液中で操作可能であることを示している。

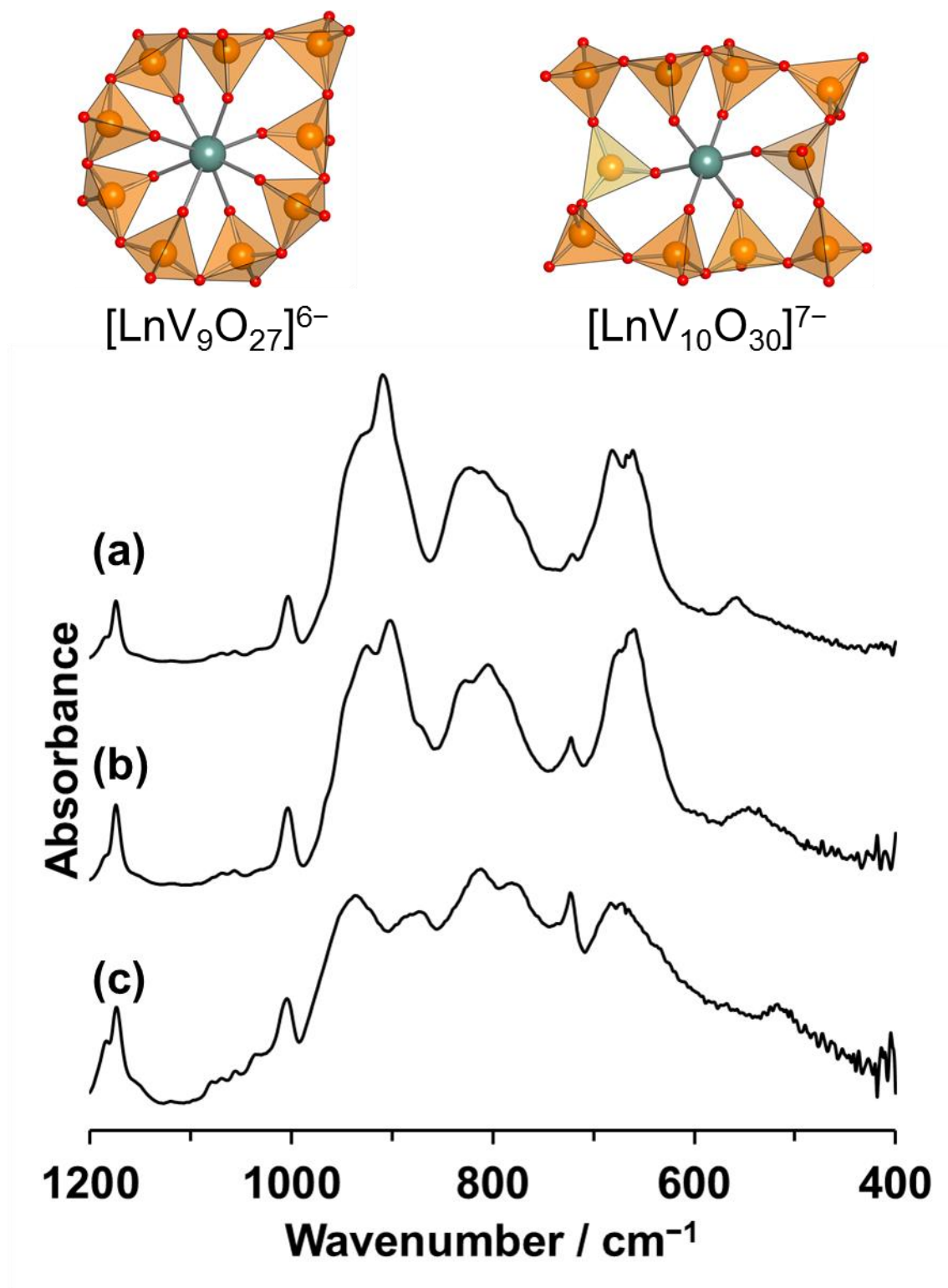


Figure 2-7. (上) $[\text{LnV}_9\text{O}_{27}]^{6-}$ (Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) と $[\text{LnV}_{10}\text{O}_{30}]^{7-}$ (Ln = Er, Tm, Yb) のアニオン構造. (下) (a) YV9, (b) $[\text{CeV}_9\text{O}_{27}]^{6-}$, (c) $[\text{ErV}_{10}\text{O}_{30}]^{7-}$ の IR スペクトル.

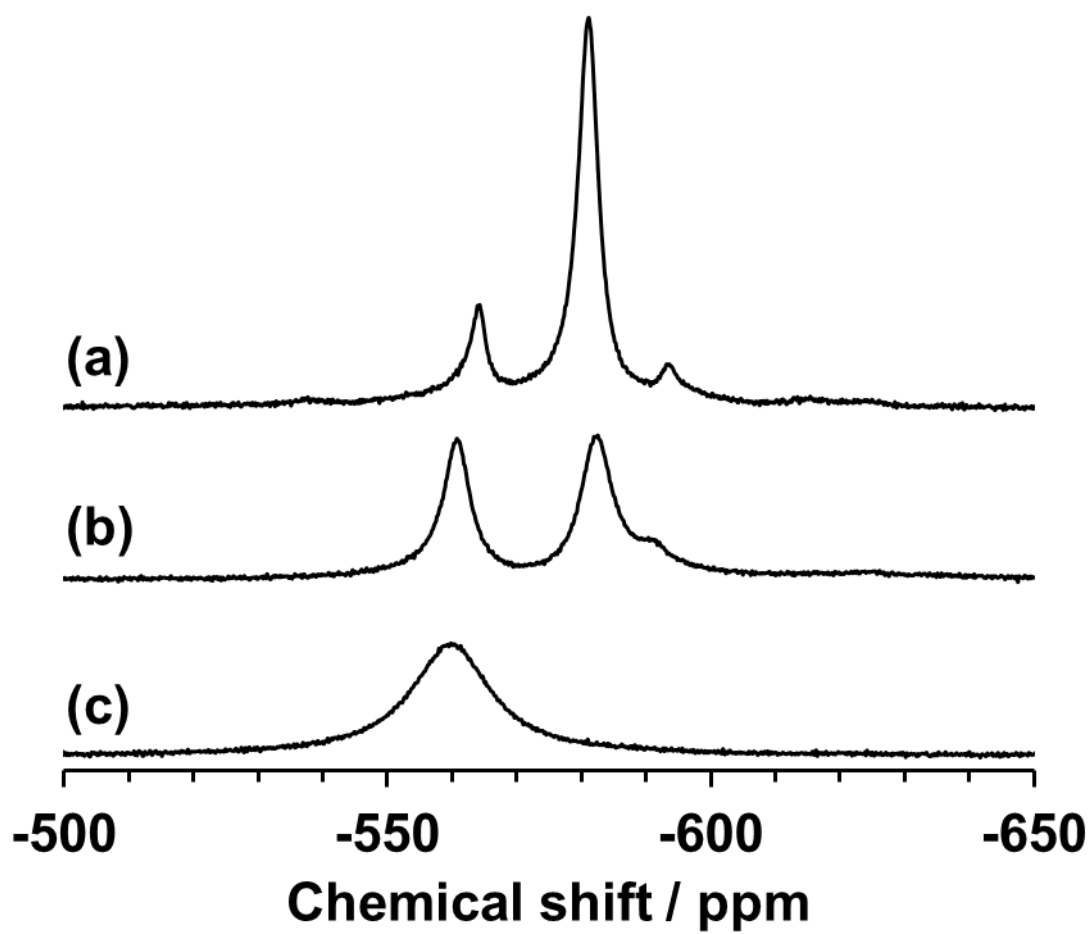


Figure 2-8. YV8 の(a) アセトニトリル溶液, (b) アセトニトリル/ピリジン混合溶液 (1:2, v/v), (c) ピリジン溶液の ^{51}V NMR スペクトル.

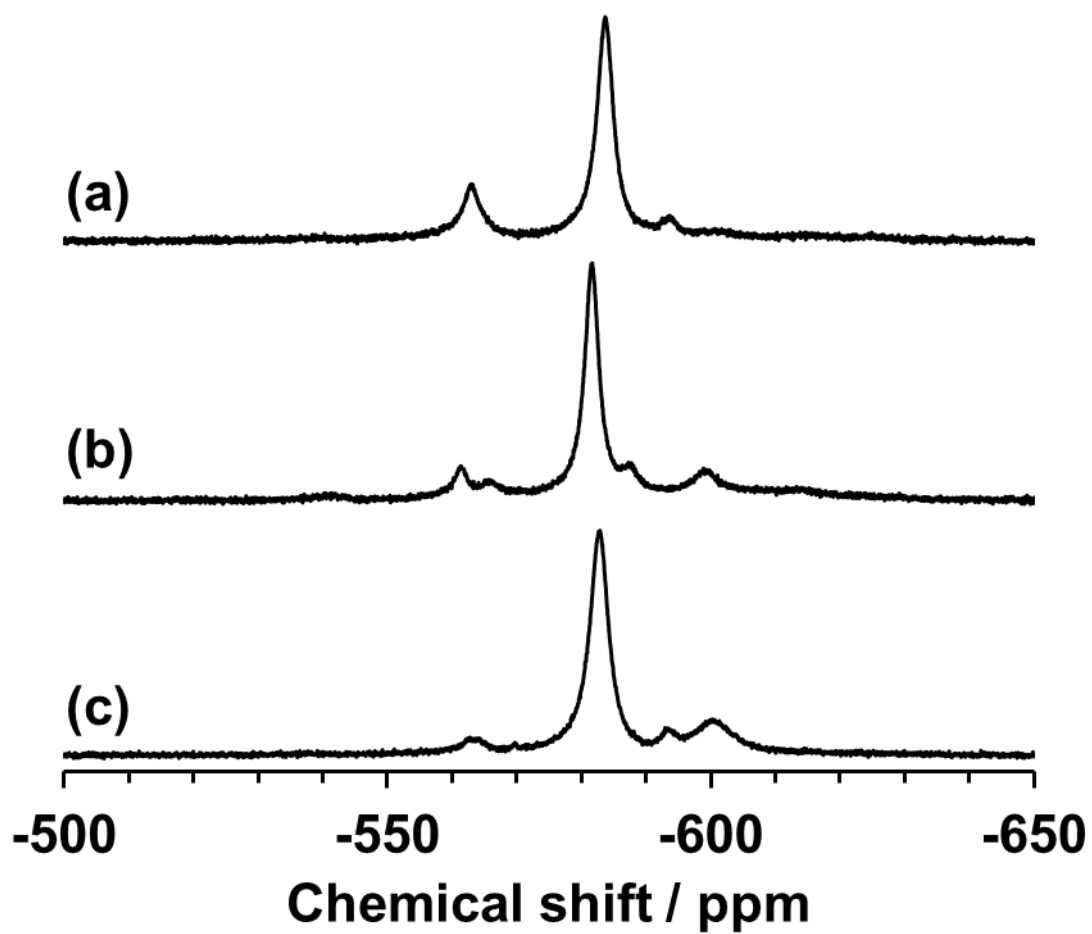


Figure 2-9. YV8 の(a) アセトニトリル溶液, (b) 1% H_2O 含有アセトニトリル溶液, (c) 1 当量 $(\text{Et}_4\text{N})[\text{VO}_3]$ 添加アセトニトリル溶液の ^{51}V NMR スペクトル.

上記の検討において、溶液中のバナジウム種の混合比を増加させることによって、**YV8** より **YV9** が優先される反応性が見られた。そこで次に、イットリウム混合比を増加させる検討を行った。ニトロメタン中で $Y(NO_3)_3 \cdot 3DMSO$ と 5 当量の $(Et_4N)[VO_3]$ を反応させることにより、**YV8** および **YV9** とは異なる新しい化合物、 $[Y_4(\mu_3-OH)_4V_{20}O_{58}]^{8-}$ (**Y4**)、が合成された。**Y4** はニトロメタン/ジエチルエーテルの混合溶媒から再結晶することにより X 線構造解析に適した単結晶を得ることに成功した。X 線構造解析から、**Y4** は 4 個の Y^{3+} とケージ型のポリオキソバナデート部位から構成されていることが明らかとなった (Figure 2-10, Table 2-1)。Bond valence sum (BVS) 計算の結果から、2 つのイットリウムを架橋している酸素原子は 1 プロトン化 (BVS = 1.25) されたヒドロキソ架橋であることが明らかとなった。4 個のイットリウムカチオンはヒドロキソ架橋によりキューバン型に配置されることで $[Y_4(\mu_3-OH)_4]^{8+}$ 構造を形成していた。これまでに、キューバン型構造を有する錯体はいくつか報告されている^[17-22]。ケージ型のポリオキソバナデート部位は、20 個の VO_4 ユニットが互いに頂点共有することにより形成していた。**Y4** が持つケージ型構造はリング状の $[V_{11}O_{33}]^{11-}$ が隣のリングと橋頭位の VO_4 ユニットの共有した多環構造であり、20 個のバナジウム原子は擬似的なアダマンタン様ケージと見なすことができる。既報の VO_4 ユニットの基本骨格としたケージ型ポリオキソバナデートは $[V_5O_{14}]^{3-}$ のみ知られているが (Figure 3-10c)、その骨格は中心にヘテロ金属を導入するには小さすぎるサイズであった^[23]。**Y4** はクラスターコアを含有するケージ型ポリオキソバナデートの初めての例である。**Y4** の形成は次の式 (eq. 2-2) のように説明できる:

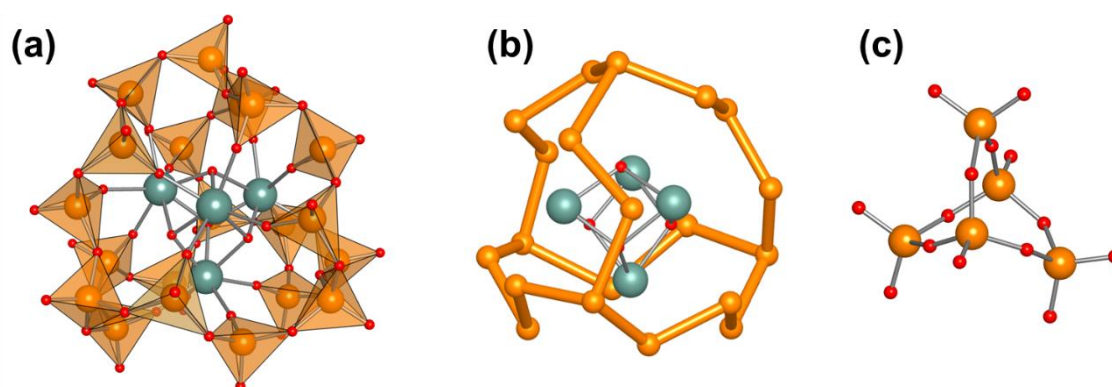
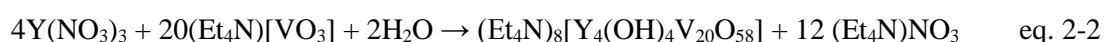


Figure 2-10. **Y4** の (a) 多面体とボールアンドスティックモデル表示のアニオン構造と、(b) ケージ型ポリオキソバナデート骨格の模式図。(c) $[V_5O_{14}]^{3-}$ のアニオン構造。

Y4 のニトロメタン溶液の CSI-MS スペクトルからは, m/z 1835.9, 3541.7 にそれぞれ $\{(\text{Et}_4\text{N})_{10}[\text{Y}_4(\text{OH})_4\text{V}_{20}\text{O}_{58}]\}^{2+}$, $\{(\text{Et}_4\text{N})_9[\text{Y}_4(\text{OH})_4\text{V}_{20}\text{O}_{58}]\}^+$ に帰属可能なシグナルが観測された (Figure 2-11). このことから **Y4** はニトロメタン中で安定であることが示唆された.

Y4 の ^{51}V NMR スペクトルからは -603 と -636 ppm に強度比 4:1 の 2 本のシグナルが観測された (Figure 2-12). **Y4** のポリオキソバナデート骨格を形成するバナジウムの環境は橋頭位の 4 個の VO_4 ユニットとそれ以外の 16 個の VO_4 ユニットに分類することができ, ^{51}V NMR スペクトルのピーク強度比に反映されていると考えられる.

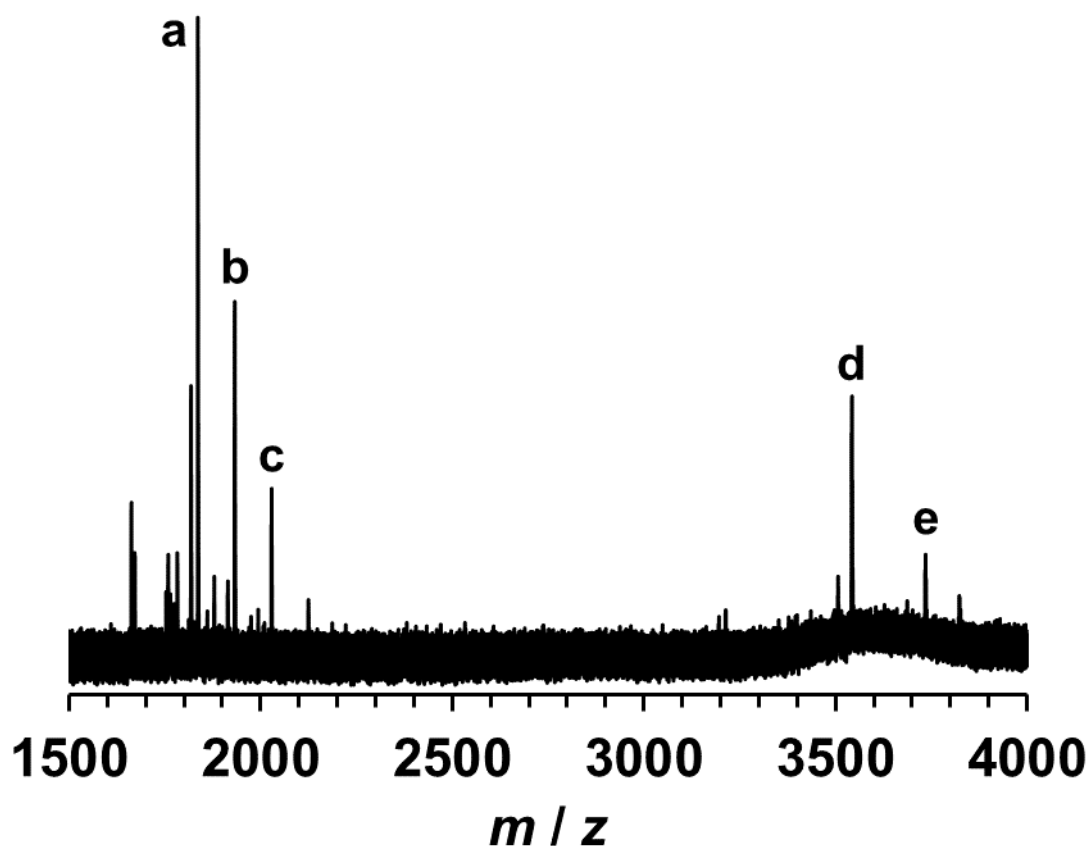


Figure 2-11. **Y4** のニトロメタン溶液の CSI-MS スペクトル.

Table. 2-6. **Y4** のニトロメタン溶液の CSI-MS ピークの帰属

peak	ion	m/z
a	$[(\text{Et}_4\text{N})_{10}\{\text{Y}_4(\text{OH})_4\text{V}_{20}\text{O}_{58}\}]^{2+}$	1835.9
b	$[(\text{Et}_4\text{N})_{11}\{\text{Y}_4(\text{OH})_4\text{V}_{20}\text{O}_{58}\}(\text{NO}_3)]^{2+}$	1932.0
c	$[(\text{Et}_4\text{N})_{12}\{\text{Y}_4(\text{OH})_4\text{V}_{20}\text{O}_{58}\}(\text{NO}_3)_2]^{2+}$	2023.1
d	$[(\text{Et}_4\text{N})_9\{\text{Y}_4(\text{OH})_4\text{V}_{20}\text{O}_{58}\}]^+$	3541.7
e	$[(\text{Et}_4\text{N})_{10}\{\text{Y}_4(\text{OH})_4\text{V}_{20}\text{O}_{58}\}(\text{NO}_3)]^+$	3733.8

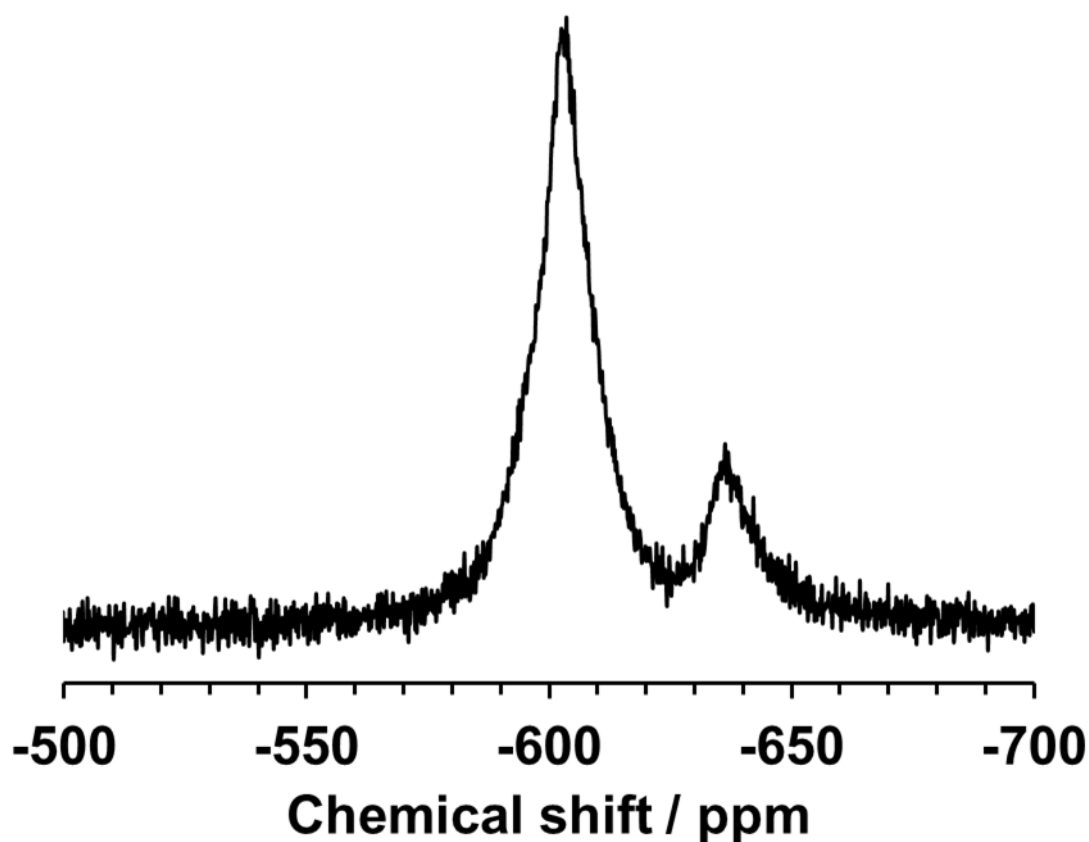


Figure 2-12. **Y4** のニトロメタン溶液の ^{51}V NMR スペクトル.

サンドイッチ型，リング型構造は Y^{3+} の場合だけでなく，その他のランタニドカチオンの場合でも同様の構造が得られており，**Y4** のケージ型ポリオキソバナデートも，ランタニドを用いて同様の構造を形成できる可能性がある．そこで，**Y4** の合成条件において Y^{3+} の代わりに Er^{3+} または Yb^{3+} を用いたとき，それぞれエルビウム，イッテルビウム含有ポリオキソバナデートが合成された．それらの化合物のアニオン構造は，X線構造解析および IR スペクトルから **Y4** と同構造， $[\text{Ln}_4(\mu_3\text{-OH})_4\text{V}_{20}\text{O}_{58}]^{8-}$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Yb}$)，であることが明らかとなった (Figure 2-13)．化合物 **Yb4** の発光スペクトルからは，981 nm に Yb^{3+} の $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ 遷移に帰属される発光帯が観測された (Figure 2-14)^[24]．

同じ構成要素から作られた異なる構造を有する **YV8**, **YV9**, **Y4** の電気化学特性を調べるためにサイクリックボルタンメトリー (CV) を行った．**YV8** をアセトニトリルに溶解すると系内で **YV8** と **YV9** が分布することが CSI-MS スペクトル， ^{51}V NMR スペクトルから分かっているが，サイクリックボルタモグラムには不可逆な2つの還元電位 ($\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$) がそれぞれ $-1.90, -2.17 \text{ V}$ (vs. Fc/Fc^+) に観測された (Figure 2-15a)．次に，ピリ

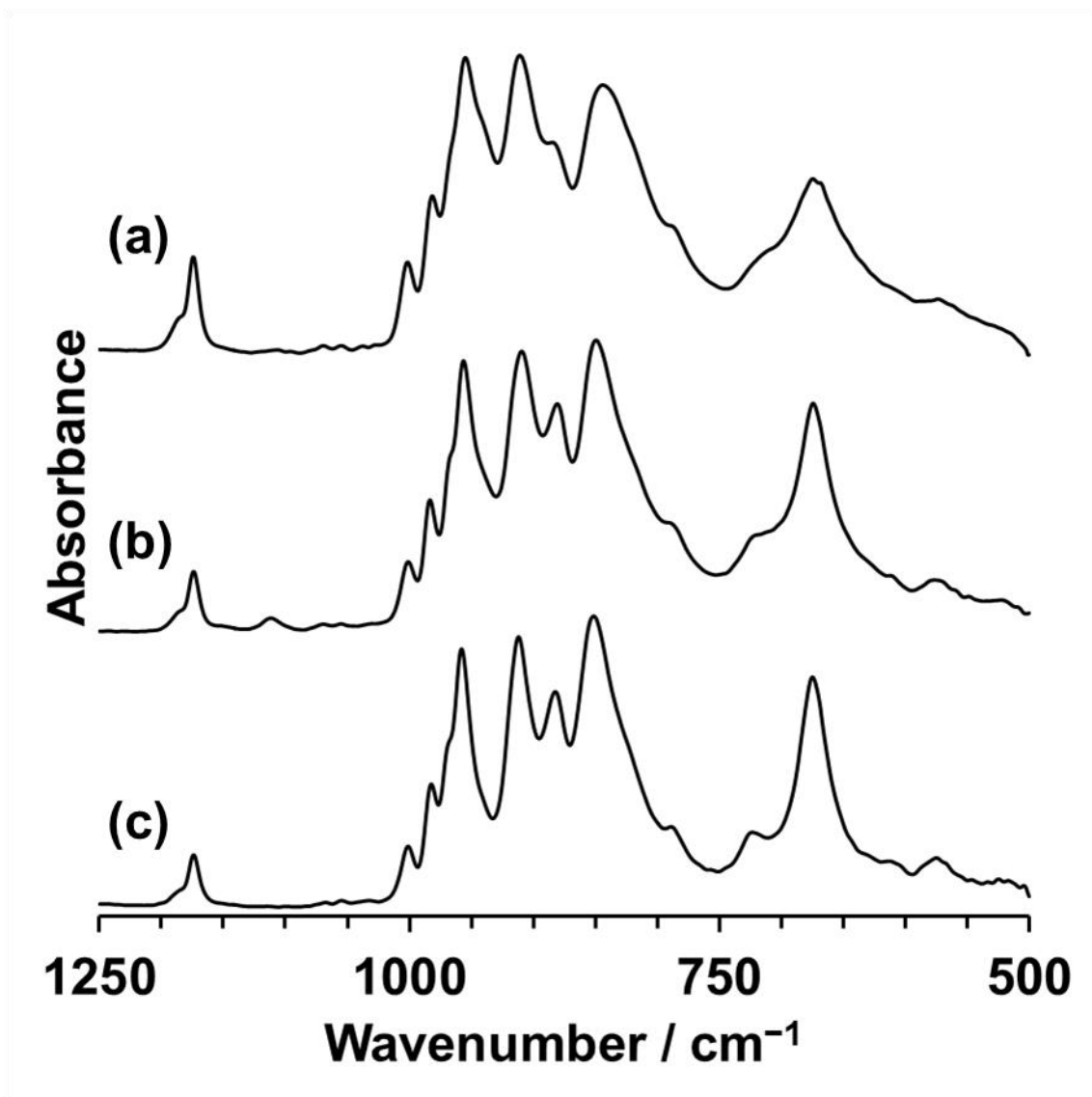


Figure 2-13. (a) Y4, (b) Er4, (c) Yb4 の IR スペクトル.

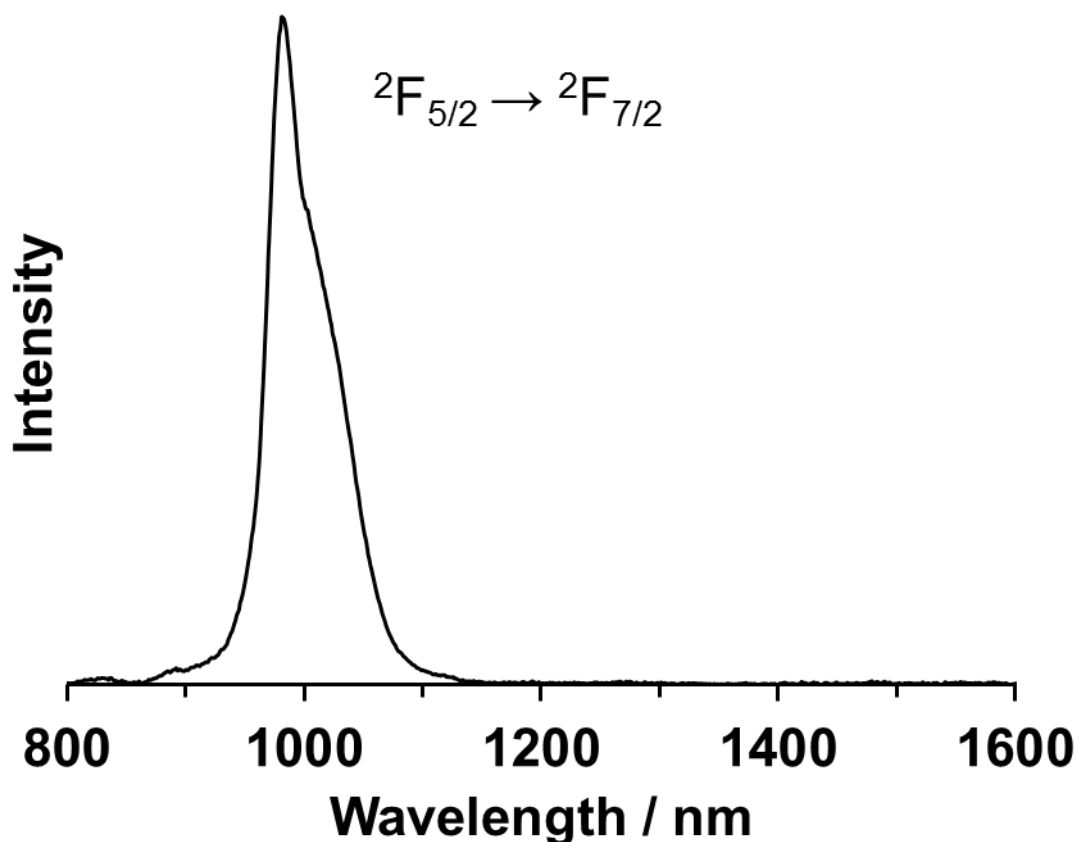


Figure 2-14. Yb4 の炭酸プロピレン溶液 (1 mM) の発光スペクトル (励起波長: $\lambda_{\text{ex}} = 390$ nm).

ジンを加えて測定を行うと -1.73 V にのみ還元波が観測された (Figure 2-15b). 同様に H_2O を加えた後に測定すると -2.05 V にのみピークが観測された (Figure 2-15c). CSI-MS および ^{51}V NMR による実験結果と CV の結果から, YV8 のアセトニトリル溶液に見られる二つのピークは溶液中に分布する YV8, YV9 由来のピークであり, 高電位側は YV8, 低電位側が YV9 の還元波であると考えられる. 化合物 Y4 はアセトニトリル中で安定であり, サイクリックボルタモグラムからは $-1.46, -2.09$ V (vs. Fc/Fc $^+$) に還元波が観測された (Figure 2-15d). また, ヘテロ金属の影響を検討するために Er4, Yb4 の CV を行ったところ, Y4 と類似したサイクリックボルタモグラムを示した (Figure 2-16). それはおそらく, 希土類は類似した性質を示すためヘテロ金属の種類によらず似た電気化学的性質を持つことになったと考えられる. 一方で, サンドイッチ型, リング型, ケージ型の異なるポリオキソバナデート骨格はそれぞれ異なる電気化学特性を示すことが明らかとなった.

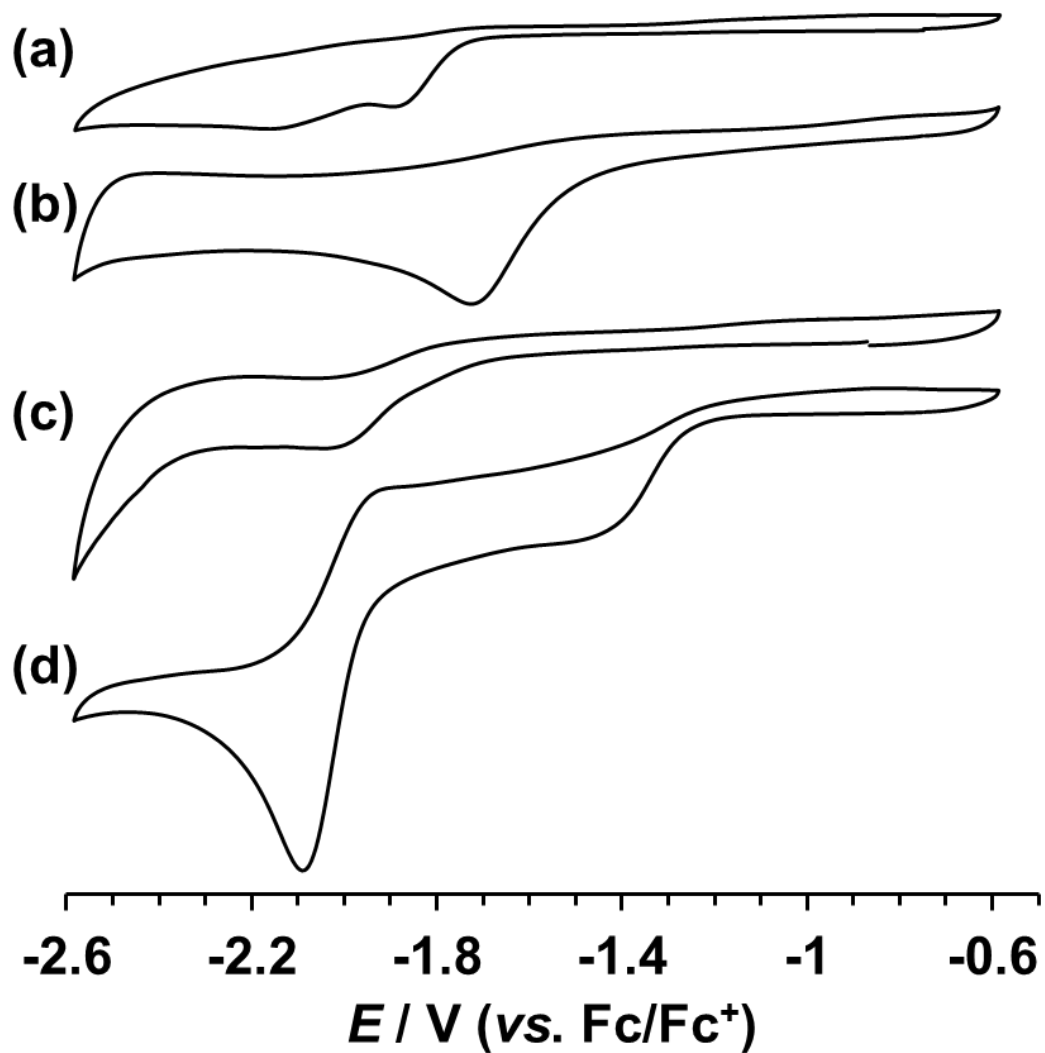


Figure 2-15. (a) **YV8** アセトニトリル溶液, (b) ピリジンが添加された **YV8** アセトニトリル溶液, (c) H_2O が添加された **YV8** アセトニトリル溶液, (d) **Y4** のアセトニトリル溶液のサイクリックボルタモグラム. サンプル濃度: 1.0 mM, 電解質: 0.1 M *n*- Bu_4NPF_6 溶液, 作用極: グラッシーカーボン, 対極: 白金電極, 参照電極: Ag/Ag^+ 電極.

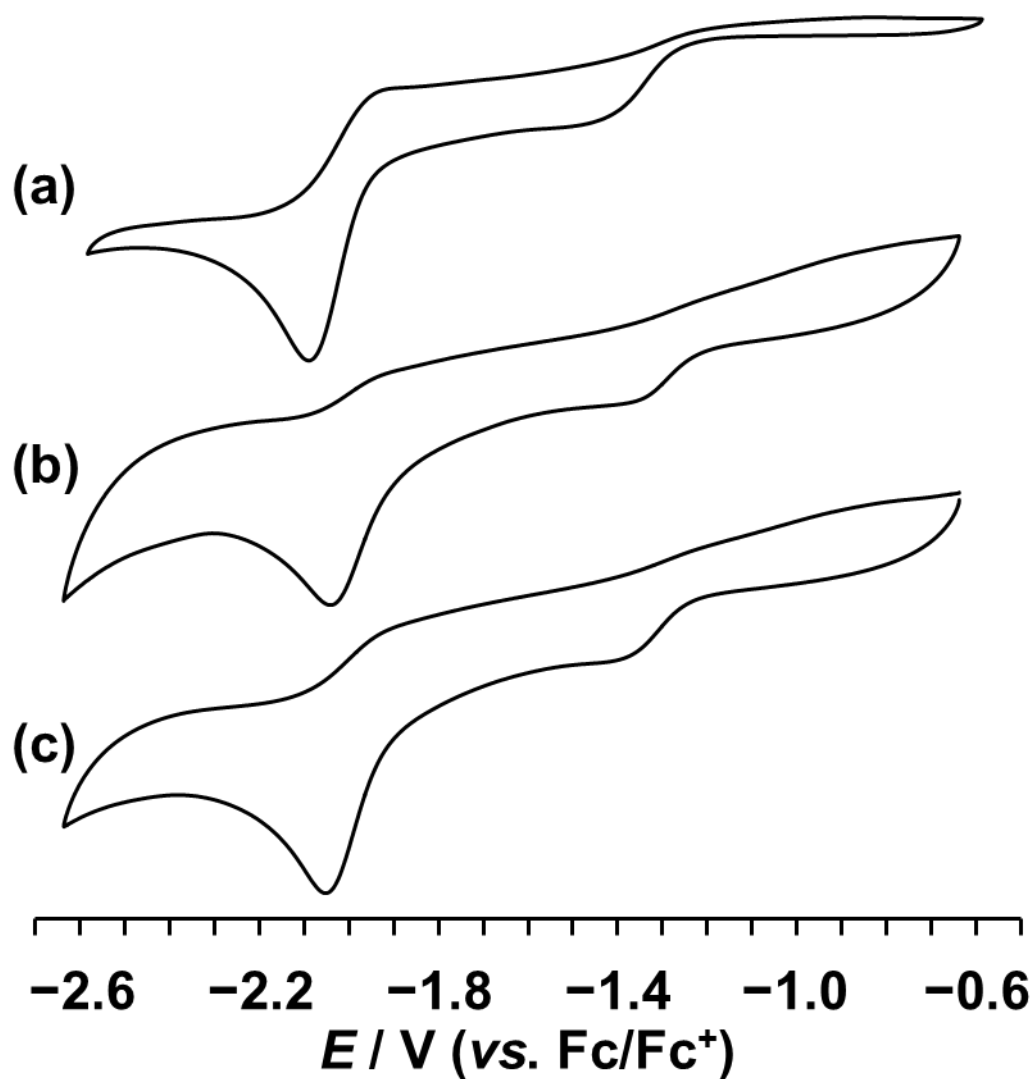


Figure 2-16. (a) Y4, (b) Er4, (c) Yb4 のサイクリックボルタモグラム. サンプル濃度: 1.0 mM, 電解質: 0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ 溶液, 作用極: グラッシーカーボン, 対極: 白金電極, 参照電極: Ag/Ag^+ 電極.

2-4. 結論

本章の目的は①金属イオン種と得られる金属含有ポリオキソバナデートのアニオン構造の関係が一对一または一对複数のどちらであるか、②金属含有ポリオキソバナデートのアニオン構造を決める要因、これらを明らかにすることである。そのために、本章では反磁性イオンである Y^{3+} を含有したポリオキソバナデートを合成し、その固体構造および溶液構造について検討した。溶液状態は ^{51}V NMR 分光法および CSI-MS 分析法によりモニタリングした。

$Y(NO_3)_3$ と $(Et_4N)[VO_3]$ を出発物質として $Y : V$ の化学量論比を制御することで三種類の異なるアニオン骨格を有する化合物が単離された。 Y^{3+} に対して 8 当量の $[VO_3]^-$ を反応させたとき、単核イットリウムを有する **YV8-nonaqua**, **YV8-monoaqua**, **YV8-diaqua** が形成されることが X 線構造解析および IR 分光分析により明らかとなった。特に、**YV8-monoaqua** のアニオン構造は既報のホルミウム含有ポリオキソバナデートと同構造であった^[3]。イットリウムとランタニドはともに希土類元素として分類されるが、特に Y^{3+} と Ho^{3+} のイオン半径は類似した値であるため^[4]、それらの金属イオンを含有したポリオキソバナデートが同じアニオン構造を形成したと考えられる。この結果は、配位子として機能するポリオキソバナデート骨格の形成は、導入される金属イオンの大きさに影響を受けることを示唆している。

次に **YV8** 種をプローブとして溶液状態を ^{51}V NMR 分光法によりモニタリング、CSI-MS 分析の結果を組み合わせることにより溶液中の分布とその制御が可能となった。化合物 **YV8-monoaqua** をアセトニトリルに溶解すると結晶構造と一致する種と、溶解することにより新たに発生した **YV9** 種に分布することが明らかとなった。**YV8** と **YV9** が分布するアセトニトリル溶液に対してピリジンを添加することで **YV9** が減少して **YV8** が主成分となった。一方で、 H_2O または追加の $[VO_3]^-$ を加えることで **YV9** が主成分となる反応性が見られた。また、単核イットリウムを有するポリオキソバナデートが生成する条件よりも過剰にイットリウムの混合比が多い場合の反応条件を検討したところ、新たなアニオン構造が生成することが明らかとなった。 Y^{3+} に対して 5 当量の $[VO_3]^-$ を反応させたときに四核イットリウム構造を有するポリオキソバナデートが合成された。四核イットリウム構造はヒドロキソ架橋によりキューバン型 $\{Y_4(\mu_3-OH)_4\}$ クラスタを形成しており、そのクラスタを包摂するようにケージ型のポリオキソバナデート骨格が組み上がっていた。多核金属-オキソ/ヒドロキソクラスタを骨格中に有するケージ型ポリオキソバナデートの報告例はこれまでに無く、化合物 **Y4** は初めての例である。**Y4**

中の Y^{3+} は他のランタニドイオンに置き換えることが可能であり、 Er^{3+} または Yb^{3+} を用いたとき、それぞれエルビウム、イッテルビウム含有ポリオキソバナデートが生成することが明らかとなった。化合物 **Yb4** は Yb^{3+} の ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ に帰属可能な近赤外発光特性を示し、導入金属種を変えることにより新たな物性を発現させる可能性が見出された。これらの結果は、金属含有ポリオキソバナデートは反応条件の変化に敏感であり、共存物質や化学量論の制御により異なるアニオン構造を生成することを示している。

化合物 **YV8**, **YV9** および **Y4** は全て Y^{3+} と VO_4 ユニットの共通した構成素子から組み上げられた化合物であるにも関わらず、それらの電気化学特性は構造に応じて異なっていた。このことから、ヘテロ金属含有ポリオキソバナデートは骨格に含まれる金属種のみならず、そのアニオン構造によっても性質を制御できることが示された。

本章の検討により①, ②に関して知見を得ることができた。このことにより、ポリオキソバナデート配位子は導入金属イオンの配位構造や核数などに応じてその骨格を変化させることにより、アニオン構造を安定化させることが明らかとなった。また、化学的刺激を与えることによりアニオン構造を変化させることから、異なる多核金属構造を得るために配位子の再設計する必要が無いことが示唆された。

2-5. 参考文献

- [1] T. Kurata, A. Uehara, Y. Hayashi, K. Isobe, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2524–2530.
- [2] S. Inami, M. Nishio, Y. Hayashi, K. Isobe, H. Kameda, T. Shimoda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 5253–5258.
- [3] M. Nishio, S. Inami, M. Katayama, K. Ozutsumi, Y. Hayashi, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 784–793.
- [4] M. Nishio, S. Inami, Y. Hayashi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 1876–1881.
- [5] S. K. K. Ramalingam, S. Soundararajan, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, *29*, 1763–1768.
- [6] H. Nakano, T. Ozeki, A. Yagasaki, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **2002**, *58*, m464–m465.
- [7] *APEX3, SAINT, and SADABS 2015*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [8] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837–838.
- [9] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [10] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2015**, *71*, 3–8.
- [11] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8.
- [12] D. Altermatt, I. D. Brown, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **1985**, *41*, 240–244.
- [13] N. W. Thomas, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **1991**, *47*, 180–191.
- [14] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751–767.
- [15] D. C. Crans, C. D. Rithner, L. A. Theisen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2901–2908.
- [16] J. Livage, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 578–593.
- [17] X. Fang, T. M. Anderson, C. Benelli, C. L. Hill, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 712–718.
- [18] M. S. M. Abdelbaky, Z. Amghouz, E. Fernández-Zapico, S. García-Granda, J. R. García, *J. Solid State Chem.* **2015**, *229*, 197–207.
- [19] W. H. Fang, L. Cheng, L. Huang, G. Y. Yang, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6–8.
- [20] W. H. Wang, H. R. Tian, Z. C. Zhou, Y. L. Feng, J. W. Cheng, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 2567–2571.
- [21] S. Mishra, L. G. Hubert-Pfalzgraf, S. Daniele, M. Rolland, E. Jeanneau, B. Jouguet, *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, *12*, 97–100.
- [22] T.-Y. Luo, C. Liu, S. V. Eliseeva, P. F. Muldoon, S. Petoud, N. L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9333–9340.
- [23] V. W. Day, W. G. Klemperer, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4518–4519.
- [24] Y. Kawamura, Y. Wada, M. Iwamuro, T. Kitamura, S. Yanagida, *Chem. Lett.* **2000**, *29*, 280–281.

第3章

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

3-1. 緒言

多核金属構造は金属イオン間の相互作用や協奏効果により特異な物性や磁気特性、電気化学特性、触媒特性などを示すことが知られている。それらの性質は金属イオンの種類、核数、配列、価数などに大きく依存するため、構造を精密に制御する方法の開発が重要である。多核金属構造を精密に制御するために、これまでの配位化学では剛直な配位サイトを持つテイラーメイド仕立ての配位子により既定された骨格を構築することが主であった。一方で、柔軟な配位環境に安定化された多核金属構造は、構造変換に起因した物性のスイッチングシステムとして開発が期待されている^[1,2]。第2章では、金属含有ポリオキソバナデートは化学量論や共存物質などの反応条件の変化に敏感であり、配位子を再設計すること無しに化学的刺激によりアニオン骨格を変換できる可能性が示された。また、導入される金属イオンのイオン半径と得られるアニオン構造にある程度関係性があることも示唆された。

本章では、ポリオキソバナデートが柔軟な配位子として機能することを実験的に示すことに加えて、ポリオキソバナデート配位子を用いた多核金属構造の合成と核数制御に関する検討を行う。3-3-1項では、二核、三核金属構造を有するポリオキソバナデートに対して化学的刺激を加えることによる可逆な核数変換を検討する。二核と三核金属構造間の可逆な核数変換に伴うポリオキソバナデート配位子の変化に着目することで、ポリオキソバナデート配位子が柔軟な配位子として機能することが実験的に示されることが期待される。3-3-3項では、多核金属構造の価数制御について検討する。金属構造含有ポリオキソバナデートのアニオン構造は導入される金属イオンの大きさとある程度関係あることが示唆されており、金属イオンの酸化数変化に伴うイオン半径の変化の影響によって、価数変化を伴わない核数変換では得られない多核金属構造が形成する可能性がある。本章により、多核金属構造の要素である金属イオン種、核数、配置、価数を制御可能になることが期待される。

3-2. 実験

3-2-1. 試薬

特に断りのない限り、試薬および溶媒は購入したものを精製せずそのまま用いた。硝酸コバルト、酢酸コバルト、硝酸マンガン、酢酸コバルト、過マンガン酸カリウム、安息香酸、置換安息香酸、グルタル酸、アジピン酸、テトラブチルアンモニウムブロミド、アセトニトリル、アセトン、ジメチルスルホキシド、ジエチルエーテル、ニトロメタン、炭酸プロピレン、酢酸エチルは富士フィルム和光純薬、東京化成工業、関東化学、シグマアルドリッチから購入した。(Et₄N)₆[Co₂(H₂O)₂V₁₀O₃₀] (Co₂)^[3], (Et₄N)₆[Mn₂(V₅O₁₅)₂] (Mn₂)^[3], *n*-Bu₄NMnO₄^[4], 安息香酸マンガンおよび置換安息香酸マンガン^[5]は文献の方法に従って合成した。(Et₄N)[VO₃]^[6]の合成は文献^[6]の方法を一部変えて合成した。

3-2-2. 分析

単結晶 X 線構造解析

Co₃, Mn₃-acetate, Mn₃-benzoate, Mn₃-glutarate, Mn₃-adipate の単結晶 X 線構造解析は、グラファイトにより単色光化された Mo-K_α 線 (λ = 0.71069 Å) を X 線源として 87 K の窒素気流下で Rigaku/MSM Mercury, または Cu-K_α 線 (λ = 1.54178 Å) を X 線源として 90 K の窒素気流下で Bruker D8 VENTURE により測定した。回折強度データの収集や処理、吸収補正などは CrystalClear (Rigaku)^[7], APEX3 (Bruker)^[8] プログラムにより行った。構造解析は CrystalStructure^[9], APEX3, ShelXle^[10]により行った。構造は SHELXS-2014^[11], SHELXT^[12]の直接法により解かれ、SHELXL-2014^[13]により精密化した。非水素原子は全て異方性温度因子を用いて最適化した。水素原子は幾何学的に配置してライディングモデルにより精密化した。

X 線吸収微細構造 (XAFS)

Mn₂, Mn₃ の XAFS の測定は立命館大学 SR センター-BL-3 で 295 K で固体サンプルおよび溶液サンプルを用いて行った。全てのサンプルは窒素雰囲気下で作成され、ポリエチレンバッグ中に窒素とともに封入した。固体サンプルは窒化ホウ素により希釈した後にプレス機を用いて直径 10 mm のペレットを作成した。溶液サンプルは 0.1 mM の炭酸プロピレン溶液を作成し、膜厚 1.5 mm のセルを作成した。シンクロトロン白色光は Si(220) の二結晶分光器により単色光化した。データの解析には Demeter パッケージの ATHENA, ARTEMIS プログラム^[14]を用いた。

元素分析

炭素，窒素，水素の元素分析は金沢大学学際科学実験センター機器分析研究施設に依頼した。バナジウム，マンガン，コバルトの元素分析は ICP-AES を用い，検量線法により算出した。検量線は富士フィルム和光純薬から購入したバナジウム標準液，マンガン標準液，コバルト標準液から作成した。

誘導結合プラズマ発光分光法 (ICP-AES)

ICP-AES は Thermo Fisher Scientific iCAP 6300 を用いて測定した。

赤外分光法 (IR 分光法)

IR スペクトルは JASCO FT/IR-4200 フーリエ変換赤外分光光度計を用いて KBr-disk 法，Nujol-mull 法または ATR 法により測定した。

紫外・可視光吸収分光法 (UV-Vis)

UV-Vis スペクトルは Hitachi U-3500 型自記分光光度計を用いて測定した。

核磁気共鳴分光法 (NMR 分光法)

^{51}V NMR スペクトルは JEOL JNM-ECS400 Spectrometer (105.04 MHz) を用いて測定した。標準物質は VOCl_3 (絶対周波数 106.20 MHz) を用い，オフセットを -300 ppm, 105.15 MHz の範囲で測定した。

エレクトロスプレーイオン化質量分析 (ESI-MS)

ESI-MS スペクトルは micromass LCT mass spectrometer を用いて測定した。

コールドスプレーイオン化質量分析 (CSI-MS)

CSI-MS スペクトルは JEOL JMS-T100CS 分光光度計を用いて測定した。

サイクリックボルタンメトリー (CV)

サイクリックボルタンメトリーは ALS Model 600A および Biologic SP-50 を用いて，作用極にグラッシーカーボン電極，対極に白金電極，参照電極に Ag/Ag^+ 電極の三電極系

CV セルにより測定した。溶媒にはアセトニトリルを用い、支持電解質として *n*-Bu₄NPF₆ (0.1 M) を加え、窒素雰囲気下、室温の条件下で測定した。

直流磁化率測定

直流磁化率は、多結晶サンプルをキムワイプでカプセル内に固定したものを、ストローを用いてサンプルロッドに固定した。Quantum Design MPMS により、直流磁場 1000 Oe 下で測定した。反磁性補正はパスカル定数を用いた。

3-2-3. コバルト，マンガン含有ポリオキソバナデートの合成・構造変換

(Et₄N)₅[Co₃(H₂O)(OAc)V₁₀O₃₀] (Co3) の合成

(Et₄N)[VO₃] (229 mg, 1.00 mmol) を溶解させたアセトニトリル (3 mL) に対して Co(OAc)₂·4H₂O (125 mg, 0.500 mmol) を加えると緑色溶液が得られた。この溶液を室温で3時間かくはんすることで緑色沈殿が析出した。吸引ろ過により緑色沈殿を回収して少量のアセトニトリルとジエチルエーテルにより洗浄した後、減圧下で乾燥させた。収量 85 mg, 収率 45%。IR (ATR; 4000–500 cm⁻¹): $\nu = 3465, 3297, 2988, 2950, 1650, 1573, 1484, 1462, 1440, 1418, 1395, 1307, 1174, 1003, 979, 959, 944, 903, 849, 826, 784, 765, 710, 693, 668, 612, 552$ cm⁻¹。元素分析: calcd. for C₄₂H₁₀₅Co₃N₅O₃₃V₁₀: C 26.63, H 5.59, N 3.70; found C 26.51, H 5.67, N 3.95。

(Et₄N)₅[Mn₃(H₂O)(OAc)V₁₀O₃₀] (Mn3-acetate) の合成

(Et₄N)[VO₃] (229 mg, 1.00 mmol) を溶解させたアセトニトリル (3 mL) に対して Mn(OAc)₂·4H₂O (125 mg, 0.500 mmol) を加えると赤色溶液が得られた。この溶液を室温で60分間かくはんすることで橙色沈殿が析出した。吸引ろ過により緑色沈殿を回収して少量のアセトニトリルとジエチルエーテルにより洗浄した後、減圧下で乾燥させた。収量 149 mg, 収率 79%。IR (ATR; 4000–500 cm⁻¹): $\nu = 3446, 3264, 2985, 2951, 2361, 2246, 1645, 1569, 1483, 1458, 1439, 1415, 1393, 1173, 1003, 957, 934, 898, 867, 853, 832, 781, 741, 719, 700, 667, 650, 539$ cm⁻¹。元素分析: calcd. for C₄₈H₁₁₄Mn₃N₈O₃₃V₁₀: C 28.74, H 5.73, Mn 8.22, N 5.59, V 25.40; found C 28.62, H 5.70, Mn 8.24, N 5.18, V 25.00。

(Et₄N)₅[Mn₃(H₂O)(PhCO₂)V₁₀O₃₀] (Mn3-benzoate) の合成

(Et₄N)[VO₃] (229 mg, 1.00 mmol) を溶解させたアセトニトリル (5 mL) に対して

Mn(BF₄)₂·4CH₃CN (118 mg, 0.300 mmol) と(*n*-Bu₄N)PhCO₂ (36 mg, 0.10 mmol) を加えると赤色溶液が得られた。得られた溶液を室温で5分間かくはんした後の約3 mLまで減圧濃縮した。1日静置することで赤色結晶が析出した。吸引ろ過により回収、少量のアセトニトリルで洗浄した後、減圧下で乾燥させた。IR (ATR; 4000–500 cm⁻¹): $\nu = 3441, 3258, 2984, 2950, 1634, 1589, 1557, 1483, 1456, 1440, 1409, 1394, 1375, 1173, 1002, 984, 957, 937, 898, 868, 854, 834, 782, 742, 719, 701, 668, 649, 610, 543$ cm⁻¹. 元素分析: calcd for C₄₉H₁₁₀Mn₃N₆O₃₃V₁₀: C 29.64, H 5.58, Mn 8.30, N 4.23, V 25.65; found C 29.51, H 5.71, Mn 8.24, N 4.61, V 25.29.

(Et₄N)₁₀[{Mn₃(H₂O)V₁₀O₃₀}₂{O₂C(CH₂)_{*n*}CO₂}] (*n* = 3: Mn3-glutarate, *n* = 4: Mn3-agipate) の合成

(Et₄N)[VO₃] (229 mg, 1.00 mmol) を溶解させたアセトニトリル (10 mL) に対して Mn(BF₄)₂·4CH₃CN (118 mg, 0.300 mmol) と(*n*-Bu₄N)₂{O₂C(CH₂)_{*n*}CO₂} (31 mg, 0.050 mmol) を加えると赤色溶液が得られた。得られた溶液を室温で5分間かくはんした後の約3 mLまで減圧濃縮した。1日静置することで赤色結晶が析出した。吸引ろ過により回収、少量のアセトニトリルで洗浄した後、減圧下で乾燥させた。

Mn3-glutarate

収量: 108 mg, 収率: 57%. IR (ATR; 4000–500 cm⁻¹): $\nu = 3467, 2988, 2951, 1646, 1568, 1486, 1457, 1395, 1308, 1174, 1003, 955, 932, 902, 852, 832, 783, 734, 696, 667, 648, 540$ cm⁻¹. 元素分析: calcd for C₈₅H₂₃₀Mn₆N₁₀O₇₆V₂₀: C 25.80, H 5.86, Mn 8.33, N 3.54, V 25.75; found C 25.93, H 5.41, Mn 8.06, N 3.49, V 25.41.

Mn3-agipate

収量: 177 mg, 収率: 93%. IR (ATR; 4000–500 cm⁻¹): $\nu = 3464, 2987, 2952, 1704, 1643, 1568, 1486, 1461, 1395, 1308, 1174, 1003, 956, 932, 902, 863, 852, 832, 783, 736, 724, 697, 667, 651, 540$ cm⁻¹. 元素分析: calcd for C₈₆H₂₅₂Mn₆N₁₀O₈₆V₂₀: C 24.88, H 6.12, Mn 7.94, N 3.37, V 24.54; found C 24.56, H 5.54, Mn 7.76, N 3.37, V 24.09

Co2 から Co3 の骨格変換

化合物 Co2 (190 mg, 0.100 mmol) を懸濁させたアセトニトリル (5 mL) に,

Co(OAc)₂·4H₂O (25 mg, 0.100 mmol) を加えると緑色溶液が得られた。得られた緑色溶液を室温で2時間かくはんすることにより緑色沈殿が析出した。吸引ろ過により緑色沈殿を回収，少量のアセトニトリルにより洗浄した後，減圧下で乾燥させた。収量 166 mg, 収率: 87%.

Co3 から Co2 の骨格変換

化合物 **Co3** (38 mg, 0.020 mmol) のアセトニトリル溶液 (10 mL) に(Et₄N)[VO₃] (23 mg, 0.10 mmol) を加えると緑色溶液が得られた。得られた緑色溶液にジエチルエーテルを拡散させて一晩静置することで緑色の結晶が析出した。吸引ろ過により緑色結晶を回収，少量のアセトニトリルにより洗浄した後，減圧下で乾燥させた。収量 51 mg, 収率 87%.

Mn2 から Mn3 の骨格変換

化合物 **Mn2** (94 mg, 0.050 mmol) を懸濁させたアセトニトリル (10 mL) に，Mn(OAc)₂·4H₂O (12 mg, 0.050 mmol) を加えると赤色溶液が得られた。得られた赤色溶液を室温で2時間かくはんすることにより橙色沈殿が析出した。吸引ろ過により橙色沈殿を回収，少量のアセトニトリルにより洗浄した後，減圧下で乾燥させた。収量 91 mg, 収率 96%.

Mn3 から Mn2 の骨格変換

化合物 **Mn3** (94 mg, 0.050 mmol) を懸濁させたアセトニトリル (10 mL) に，(Et₄N)[VO₃] (57 mg, 0.25 mmol) を加えると赤色溶液が得られた。得られた赤色溶液を室温で2時間かくはんすると赤橙色の懸濁液となった。さらに減圧下で約 1 mL に濃縮した。吸引ろ過により橙色沈殿を回収，少量のアセトニトリルにより洗浄した後，減圧下で乾燥させた。収量 125 mg, 収率 88%.

Mn2 から Mn6(Me)の骨格変換

化合物 **Mn2** (188 mg, 0.100 mmol) を懸濁させたアセトニトリル (3 mL) に，Mn(OAc)₂·4H₂O (85.8 mg, 0.350 mmol) と (*n*-Bu₄N)MnO₄ (72.3 mg, 0.200 mmol) を加えると茶色溶液が得られた。得られた茶色溶液を 80 °C で 2 4 時間かくはんすると茶色の沈殿が析出した。吸引ろ過により茶色沈殿を回収，少量のアセトニトリルにより洗浄した後，減圧下で乾燥させた。収量 94.9 mg, 収率 35%. IR (KBr; 4000–400 cm⁻¹): ν = 3449, 2979,

2949, 2926, 1643, 1569, 1486, 1457, 1441, 1416, 1394, 1174, 1003, 966, 943, 921, 883, 845, 811, 785, 761, 751, 744, 729, 657, 575, 566, 544 cm^{-1} . 元素分析: calcd for $\text{C}_{52}\text{H}_{130}\text{Mn}_6\text{N}_6\text{O}_{38}\text{V}_8$: C 28.59, H 6.00, N 3.85, Mn 15.09, V 18.65; found: C 28.30, H 6.02, N 3.90, Mn 14.99, V 18.69.

Mn6(R) のワンポット合成

(Et_4N)[VO_3] (229 mg, 1.00 mmol) を溶解させたアセトニトリル (10 mL) に対して $\text{Mn}(\text{RCO}_2)_2$ (R = Me, Ph, *p*-ClPh, *p*-NO₂Ph, *p*-MePh; 0.550 mmol) と (*n*-Bu₄N) MnO_4 (72 mg, 0.20 mmol) を加えると茶色溶液が得られた。得られた溶液を 80 °C で 2 4 時間かくはんすると茶色の沈殿が析出した。吸引ろ過により回収, 少量のアセトニトリルで洗浄した後, 減圧下で乾燥させた。

Mn6(Ph)

収量: 210 mg, 収率: 74%. IR (KBr; 4000–400 cm^{-1}): $\nu = 3437, 2984, 2951, 2925, 2839, 1639, 1594, 1547, 1482, 1457, 1440, 1394, 1173, 1002, 950, 879, 845, 809, 764, 730, 678, 648, 576, 543 \text{ cm}^{-1}$. 元素分析: calcd for $\text{C}_{62}\text{H}_{138}\text{Mn}_6\text{N}_6\text{O}_{40}\text{V}_8$: C 31.76, H 5.93, Mn 14.06, N 3.58, V 17.38%; found C 31.39, H 5.90, Mn 14.05, N 3.64, V 17.66%.

Mn6(*p*-ClPh)

収量: 180 mg, 収率: 63%. IR (KBr; 4000–400 cm^{-1}): $\nu = 3437, 2984, 2951, 2925, 2839, 1639, 1594, 1547, 1482, 1457, 1440, 1394, 1173, 1002, 950, 879, 845, 809, 764, 730, 678, 648, 576, 543 \text{ cm}^{-1}$. 元素分析: calcd for $\text{C}_{62}\text{H}_{134}\text{Cl}_2\text{Mn}_6\text{N}_6\text{O}_{39}\text{V}_8$: C 31.08, H 5.64, Mn 13.76, N 3.51, V 17.01%; found C 30.58, H 5.69, Mn 13.72, N 3.53, V 17.31%.

Mn6(*p*-NO₂Ph)

収量: 210 mg, 収率: 74%. IR (KBr; 4000–400 cm^{-1}): $\nu = 3427, 2983, 2951, 1636, 1570, 1522, 1482, 1459, 1438, 1394, 1319, 1173, 1002, 952, 878, 844, 808, 764, 727, 650, 577, 546 \text{ cm}^{-1}$. 元素分析: calcd for $\text{C}_{62}\text{H}_{134}\text{Mn}_6\text{N}_8\text{O}_{43}\text{V}_8$: C 30.81, H 5.59, Mn 13.64, N 4.64, V 16.86%; found C 30.20, H 5.60, Mn 13.67, N 4.62, V 17.03%.

Mn6(*p*-MePh)

収量: 210 mg, 収率: 74%. IR (KBr; 4000–400 cm^{-1}): $\nu = 3436, 2983, 2945, 1636, 1609, 1590,$

1543, 1570, 1482, 1457, 1438, 1394, 1174, 1003, 957, 947, 932, 879, 844, 807, 783, 768, 732, 649, 579, 540 cm^{-1} . 元素分析: calcd for $\text{C}_{64}\text{H}_{140}\text{Mn}_6\text{N}_6\text{O}_{39}\text{V}_8$: C 32.64, H 5.99, Mn 14.00, N 3.57, V 17.31%; found C 32.57, H 5.92, Mn 13.95, N 3.66, V 17.50%.

Mn6(*p*-MePh)ox の合成

Mn6(*p*-MePh) (345 mg, 0.150 mmol) と *p*-MePhCO₂H (163 mg, 1.20 mmol) をアセトニトリル (4 mL) に加えた. 得られた茶色溶液を室温で2時間かくはんすることにより茶色粉末が析出した. 吸引ろ過により回収, 少量のアセトニトリルで洗浄した後, 減圧下で乾燥させた. 収量: 260 mg, 収率: 79%. IR (KBr; 4000–400 cm^{-1}): 3446, 2979, 2951, 2922, 2837, 1636, 1608, 1585, 1541, 1507, 1481, 1457, 1437, 1391, 1376, 1173, 1001, 973, 961, 877, 842, 802, 783, 720, 639, 596, 562, 547 cm^{-1} . 元素分析: calcd for $\text{C}_{56}\text{H}_{114}\text{Mn}_6\text{N}_5\text{O}_{36}\text{V}_8$: C 30.99, H 5.29, Mn 15.19, N 3.23, V 18.77%; found C 30.59, H 5.07, Mn 14.80, N 3.27, V 18.61%.

Mn6(*o*-MePh)ox の合成

Mn6(Me) (326 mg, 0.150 mmol) と *o*-MePhCO₂H (163 mg, 1.20 mmol) をアセトニトリル (4 mL) に加えた. 得られた茶色溶液を室温で2時間かくはんすることにより茶色沈殿が析出した. 吸引ろ過により回収, 少量のアセトニトリルで洗浄した後, 減圧下で乾燥させた. 収量: 220 mg, 収率: 66%. IR (KBr; 4000–400 cm^{-1}) 3440, 2982, 2948, 2925, 1636, 1603, 1577, 1540, 1482, 1457, 1437, 1396, 1379, 1173, 1003, 973, 963, 875, 843, 786, 748, 717, 668, 642, 568, 547 cm^{-1} . 元素分析: calcd for $\text{C}_{56}\text{H}_{114}\text{Mn}_6\text{N}_5\text{O}_{36}\text{V}_8$: C 30.99, H 5.29, Mn 15.19, N 3.23, V 18.77%; found C 30.30, H 4.98, Mn 14.78, N 3.24, V 18.55%.

3-3. 結果と考察

3-3-1. コバルト, マンガン含有ポリオキソバナデートの二核・三核金属構造間の核数変換反応

Co3 の合成と Co2 と Co3 の可逆な骨格変換

化合物 **Co2** に対して1当量の Co(OAc)_2 をアセトニトリル中で反応させることにより, **Co3** の沈殿が 87% 収率で得られた. **Co3** の IR スペクトルからは $1418, 1573 \text{ cm}^{-1}$ にそれぞれ酢酸イオンの対称伸縮振動 ($\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$), 逆対称伸縮振動 ($\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$) に帰属可能な吸収帯が観測されたことから, **Co3** のアニオン骨格には酢酸イオンが含まれていることが示唆された (Figure 3-2). カルボン酸イオンは対称伸縮振動と逆対称伸縮振動の吸収帯の差 ($\Delta = \nu_{\text{asym}}(\text{COO}) - \nu_{\text{sym}}(\text{COO})$) により, その配位モードを判別可能であることが知られており, **Co3** が持つ酢酸イオンの Δ 値は 155 cm^{-1} であった. この結果から, 酢酸イオンの配位モードは二つの金属イオンを架橋した構造であることが示唆された^[15].

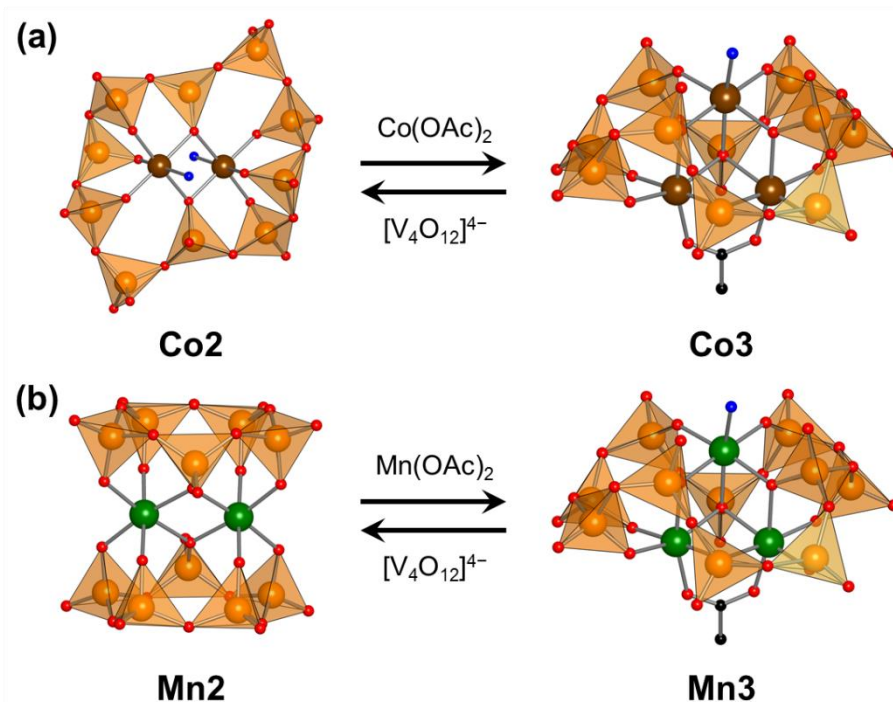


Figure 3-1. (a) 二核コバルト構造と三核コバルト構造, (b) 二核マンガン構造と三核マンガン構造を有するデカバナデートの可逆な骨格変換反応. 橙色四面体, 茶色, 緑色, 赤色, 青色, 黒色のボールはそれぞれ VO_4 ユニット, コバルト原子, マンガン原子, 酸素原子, アクア配位子由来の酸素原子, 炭素原子を表している.

ポリオキソバナデートの指紋領域 (1100–500 cm⁻¹) においては出発物質の **Co2** とは異なっていた。ポリオキソバナデート骨格の末端 V–O 伸縮振動に帰属可能な 1000 cm⁻¹ 付近の吸収強度がより低波数領域の V–O–V 架橋由来のピーク強度に比べて弱く、このことは VO₄ ユニットベースの環状ポリオキソバナデート骨格に特徴的な IR パターンであることが分かっている^[3,16–20]。X 線構造解析に適した **Co3** の単結晶はアセトニトリル溶液から再結晶することにより得られた。X 線構造解析より、**Co3** のアニオン構造は三核コバルト構造を有する VO₄ ベースのポリオキソバナデート骨格であることが明らかとなった (Figure 3-3, Table 3-1, 2)。ポリオキソバナデート骨格は、10 個の VO₄ ユニットが互いに頂点の酸素原子を共有することで連結された環状構造を持っており、出発物質であった **Co2** と同じ [V₁₀O₃₀]¹⁰⁻ 構造であった。三核コバルト構造は環状のポリオキソバナデート配位子の中心部位に安定化されており、上下の空いたサイトにはそれぞれアクア配位子と酢酸配位子が付加されていた。**Co3** に含まれるコバルト (1.99–2.07), バナジウム (4.98–5.06) の BVS 値からそれぞれ Co²⁺, V⁵⁺ であることが示唆された。また、**Co3** のアセトニトリル溶液の ESI-MS スペクトルからは、[Co₃(OAc)V₁₀O₃₀]⁵⁻ 由来のフラグメントに帰属可能なシグナルが観測された (Figure 3-4, Table 3-3)。X 線データ, 元素分析, ESI-MS データの結果から、化合物 **Co3** の組成式は (Et₄N)₅[Co₃(H₂O)(OAc)V₁₀O₃₀] であることが明らかとなった。**Co2** から **Co3** の骨格変換反応は次の式 (eq. 3-1) のように説明できる:



三核コバルト構造は欠損キューバン型の Co₃O₄ フラグメントの構造であった (Figure 3-3)。**Co3** の三核コバルト構造の Co–O–Co 結合角は 87.36–100.99°, Co–O の結合長は 2.000–2.214 Å であり、やや歪んだキューバン型構造であったが、過去に報告されている欠損キューバン型錯体と類似した値であった (Table 3-2)^[21–23]。Co…Co 間の距離は酢酸配位子により架橋された部位が 3.00 Å であり、酢酸配位子により架橋されていない部位は 3.30 Å あったことから、三核コバルト構造の歪みは酢酸配位子により制限された Co…Co 間距離により生じたと考えられる。化合物 **Co2**, **Co3** は共通のデカバナデート部位 ([V₁₀O₃₀]¹⁰⁻) を有しているが、そのコンホメーションは異なっている。**Co2** では、二

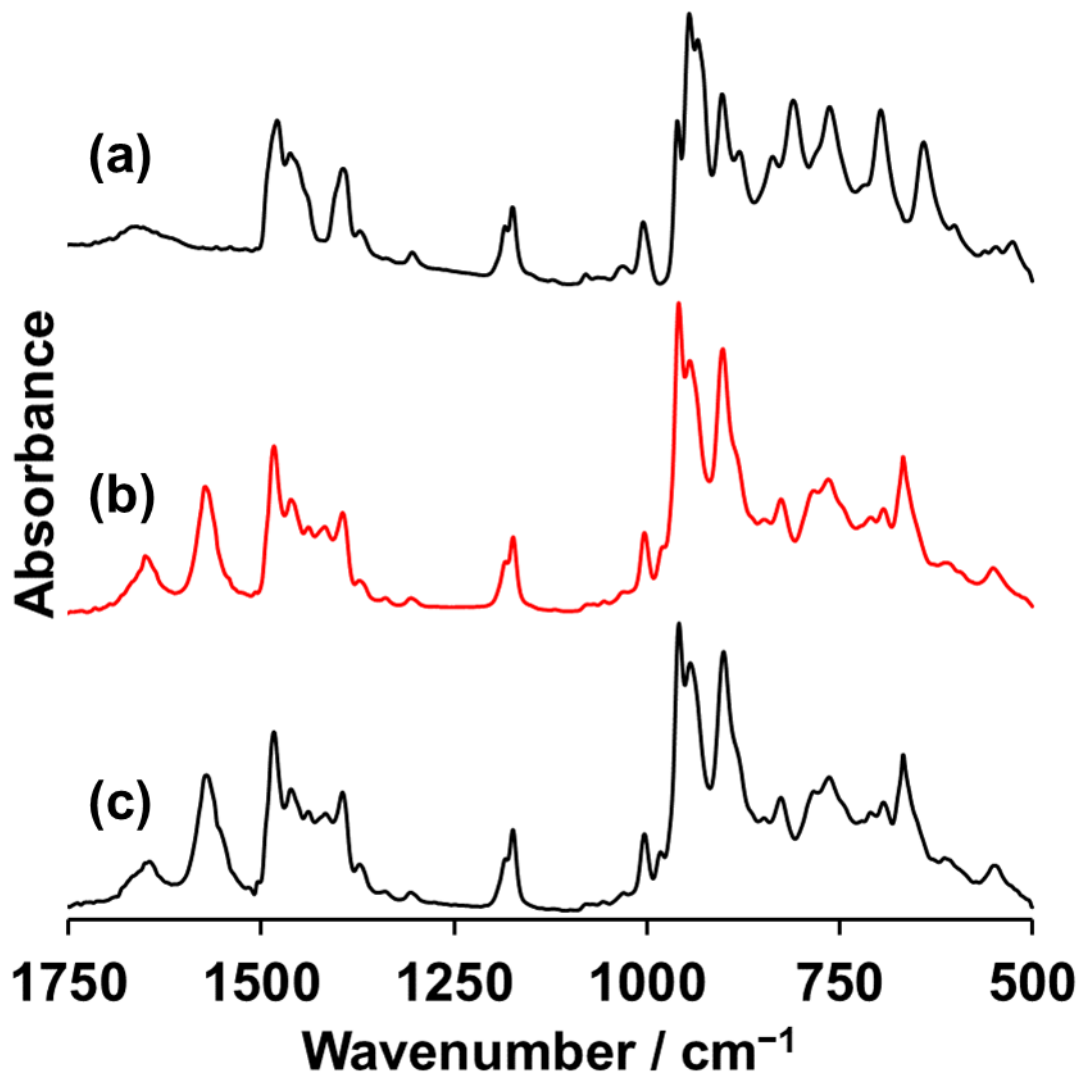


Figure 3-2. (a) Co₂, (b) Co₂ に 1 当量の Co(OAc)₂ を作用させて得られた生成物, (c) Co₃ のオーセンティックサンプルの IR スペクトル.

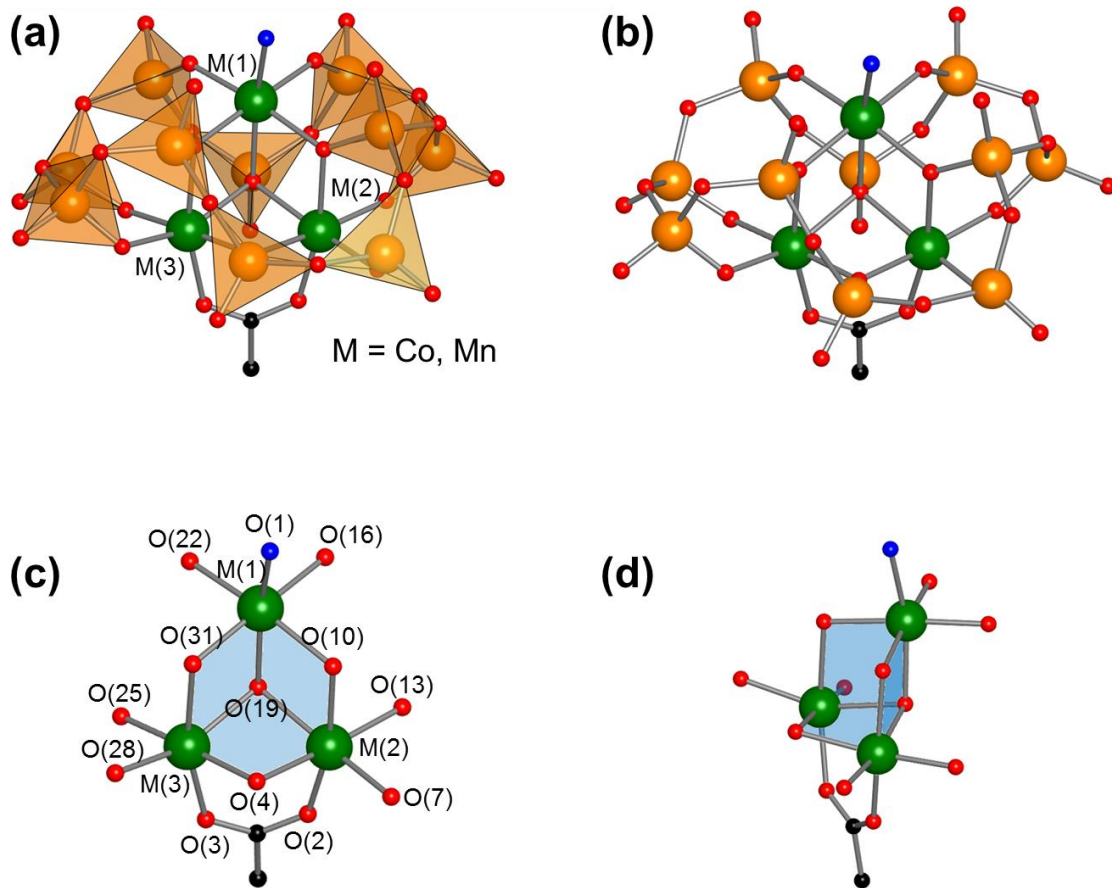


Figure 3-3. $[M_3(H_2O)(OAc)V_{10}O_{30}]^{5-}$ ($M = Co$: **Co3**, $M = Mn$: **Mn3**) のアニオン構造の (a)多面体モデル, (b) ボールアンドスティックモデル表示. 三核金属構造の (c) 前面図, (d) 側面図. 橙色四面体および緑色, 橙色, 赤色, 青色, 黒色のボールはそれぞれ VO_4 ユニット, 金属原子 (コバルト, マンガン), 酸素原子, アクア配位子由来の酸素原子, 炭素原子を示す.

Table 3-1. Co3, Mn3 の結晶学データ

	Co3	Mn3
formula	$C_{48}H_{114}Co_3N_8O_{33}V_{10}$	$C_{48}H_{114}Mn_3N_8O_{33}V_{10}$
f.w.	2017.66	2005.69
crystal system	monoclinic	monoclinic
space group	$P2_1/n$ (#14)	$P2_1/n$ (#14)
a (Å)	15.8703(9)	15.9731(14)
b (Å)	26.0327(14)	26.127(2)
c (Å)	19.7604(11)	19.7628(17)
β (deg)	92.1531(18)	91.538(2)
V (Å ³)	8158.2(8)	8244.5(13)
Z	4	4
temp. (K)	83	83
GOF	1.084	1.150
$R1$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0398	0.0550
$wR2$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.1036	0.1357

$$R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|. \quad wR2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)] / \sum [w(F_o^2)] \}^{1/2}.$$

Table 3-2. Co₃, Mn₃ の結合距離, 結合角 (抜粋)

	Co₃ (M = Co)	Mn₃ (M = Mn)
Bond Length (Å)		
M(1)···M(2)	3.2734(6)	3.4499(7)
M(1)···M(3)	3.3194(5)	3.4866(7)
M(2)···M(3)	3.0035(7)	3.1351(8)
M(1)–O	2.049(2)–2.174(2)	2.110(2)–2.272(2)
M(2)–O	2.027(2)–2.167(2)	2.095(2)–2.257(2)
M(3)–O	2.000(2)–2.214(2)	2.069(2)–2.351(2)
Bond Angle (deg)		
Mn(1)–O(10)–Mn(2)	99.77(7)	101.08(9)
Mn(1)–O(19)–Mn(2)	97.86(6)	99.23(9)
Mn(2)–O(4)–Mn(3)	99.29(7)	101.00(9)
Mn(2)–O(19)–Mn(3)	100.99(7)	101.31(9)
Mn(3)–O(19)–Mn(1)	92.66(7)	93.21(9)
Mn(3)–O(31)–Mn(1)	87.36(6)	88.22(8)

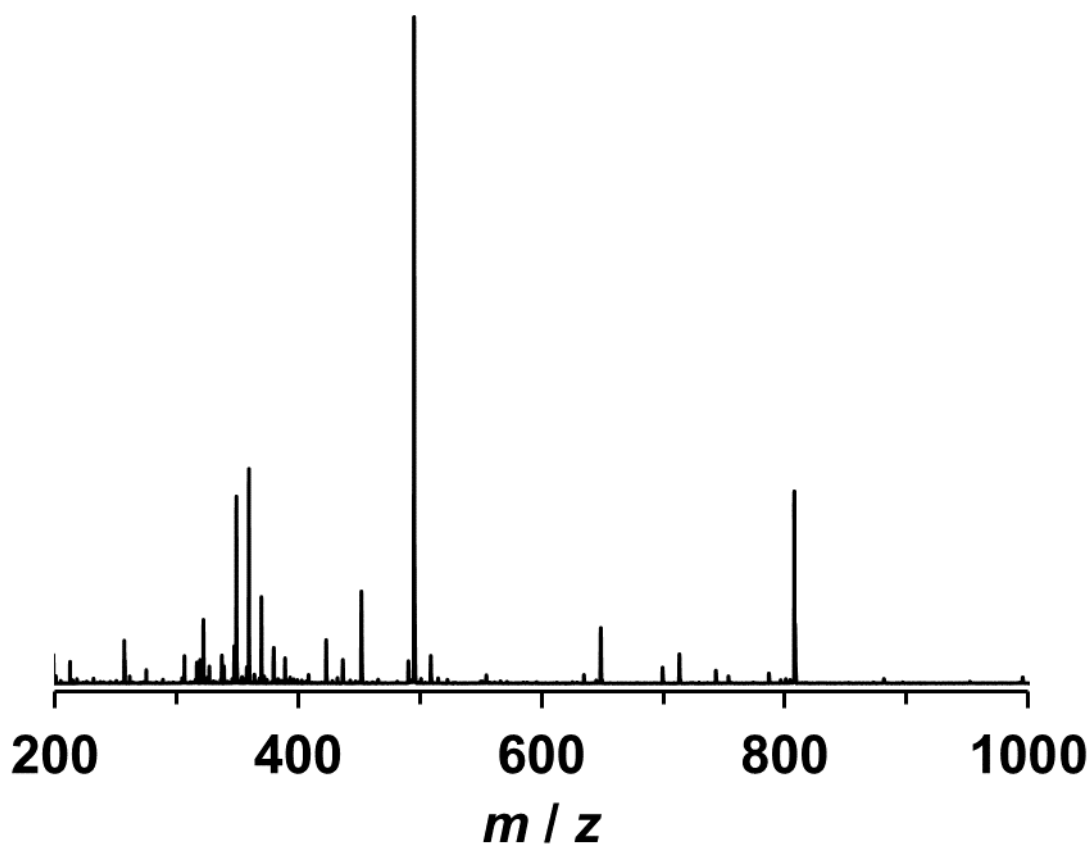


Figure 3-4. Co3 のアセトニトリル溶液の ESI-MS スペクトル.

Table 3-3. Co3 のアセトニトリル溶液の ESI-MS ピークの帰属

ion	<i>m/z</i>
$\{(\text{Et}_4\text{N})[\text{Co}_3\text{V}_{10}\text{O}_{30}(\text{OAc})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}\}^{4-}$	349.1
$\{(\text{Et}_4\text{N})[\text{Co}_3\text{V}_{10}\text{O}_{30}(\text{OAc})]\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_2\}^{4-}$	359.3
$\{(\text{Et}_4\text{N})[\text{Co}_3\text{V}_{10}\text{O}_{30}(\text{OAc})]\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_3\}^{4-}$	369.6
$\{(\text{Et}_4\text{N})[\text{Co}_3\text{V}_{10}\text{O}_{30}(\text{OAc})]\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_4\}^{4-}$	379.8
$\{\text{H}(\text{Co}_3\text{V}_{10}\text{O}_{30})\}^{3-}$	389.0
$\{(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Co}_3\text{V}_{10}\text{O}_{30}(\text{OAc})]\}^{3-}$	495.1
$\{(\text{Et}_4\text{N})\text{H}[\text{Co}_3\text{V}_{10}\text{O}_{30}]\}^{2-}$	648.6
$\{(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Co}_3\text{V}_{10}\text{O}_{30}]\}^{2-}$	713.2
$\{(\text{Et}_4\text{N})_3[\text{Co}_3\text{V}_{10}\text{O}_{30}(\text{OAc})]\}^{2-}$	807.8

核コバルト構造に対して $[V_{10}O_{30}]^{10-}$ から8個の酸素原子が供与され、2個の VO_4 ユニットは配位に使われていなかった。二核コバルト構造を囲む $V_{10}O_{10}$ リングは5つのジグザグ鎖フラグメント ($V1-V2-V3$, $V3-V4-V5$, $V5-V1^*-V2^*$, $V2^*-V3^*-V4^*$, and $V4^*-V5^*-V1$) からなる波状のコンホメーションであった (Figure 3-5a)。一方で、**Co3** 中のデカバナデート配位子は全ての VO_4 ユニットが中心の三核コバルト構造への配位に用いられていた。**Co3** 中の $V_{10}O_{10}$ リング構造はより立体的な三核コバルト構造をカバーするために二種類のジグザグ鎖フラグメント: 短い成分 ($V3-V4-V5$, $V5-V6-V7$), 長い成分 ($V7-V8-V9-V10$, $V10-V1-V2-V3$), から構成されていた (Figure 3-5b)。

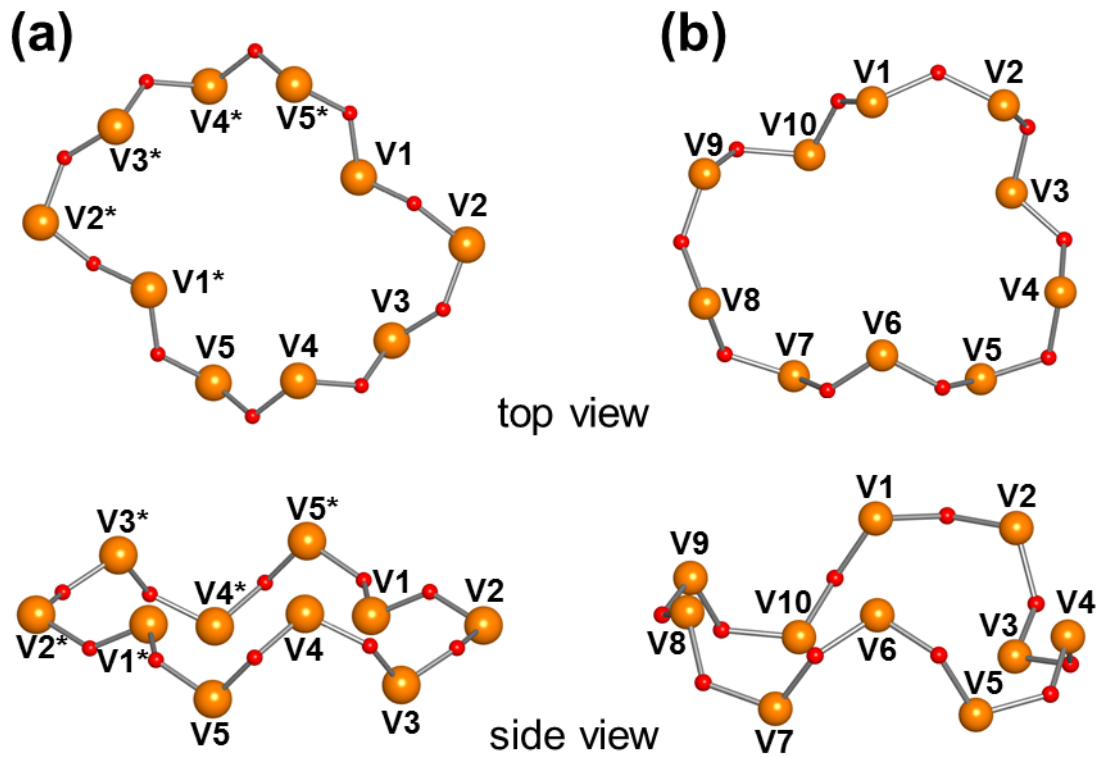
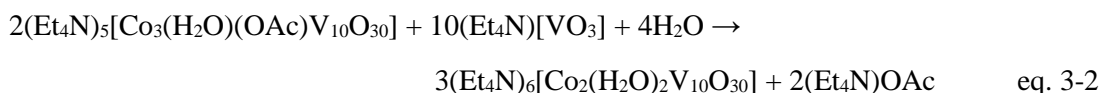


Figure 3-5. (a) **Co2**, (b) **Co3** の $V_{10}O_{10}$ リングの比較.

化合物 **Co3** から 1 個のコバルトを除去する eq.3-1 の逆方向の反応を検討した。 **Co3** に対して 5 当量の (Et₄N)[VO₃] をアセトニトリル中で反応させることにより、 **Co2** の緑色沈殿が 87% 収率で得られた。得られた緑色生成物の IR スペクトルは **Co2** のものと一致していたことから、 **Co3** から **Co2** への骨格変換が明らかとなった (Figure 3-6)。 **Co3** から **Co2** への骨格変換反応は次の式 (eq.3-2) により説明される:



これらの結果から、化学量論の制御により二核から三核および三核から二核の金属核数制御が可能であることが明らかとなった。

これまでに、配位性アニオンが付加されたコバルト含有ポリオキソバナデート、 $[\text{Co}(\text{L})\text{V}_4\text{O}_{12}]^{3-}$ (L = Cl⁻, OAc⁻, PhCO₂⁻, OCN⁻, N₃⁻)^[16,18,24], がいくつか報告されてきたが、それらの化合物を出発物質または生成物とした **Co2**, **Co3** との間の骨格変換は達成されなかった。

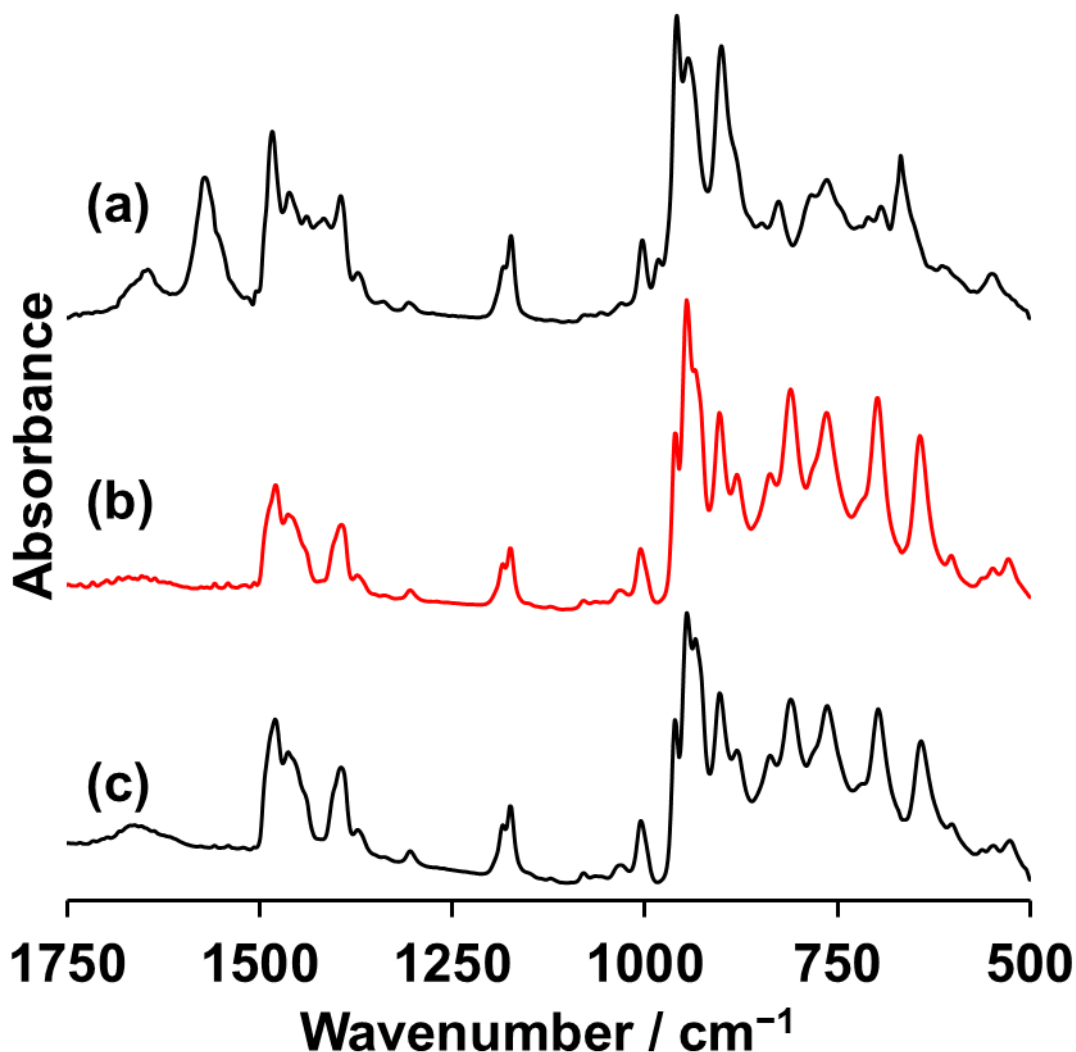


Figure 3-6. (a) **Mn3**, (b) **Mn3** に 5 当量の $(\text{Et}_4\text{N})[\text{VO}_3]$ を作用させて得られた生成物, (c) **Co2** のオーセンティックサンプルの IR スペクトル.

Mn3 の合成と **Mn2** と **Mn3** の可逆な骨格変換

二核マンガン構造を有するポリオキソバナデートである **Mn2** ($[\text{Mn}_2(\text{V}_5\text{O}_{15})_2]^{6-}$) は **Co2** ($[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{V}_{10}\text{O}_{30}]^{6-}$) とアニオン構造は異なるが、類似した組成式を有している (Figure 3-1). そこで、**Co2** から **Co3** の骨格変換反応と同様に、**Mn2** から三核マンガン構造を有するポリオキソバナデートへの骨格変換を検討した。**Mn2** に対して 1 当量の $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ を反応させることにより **Mn3** の橙色生成物が 96% 収率で得られた。**Mn3** の IR スペクトルは、ポリオキソバナデートの指紋領域 ($1100\text{--}500\text{ cm}^{-1}$) において出発物質の **Mn2** とは異なるパターンを示していたことから、骨格変換が進行したことが明らかとなった

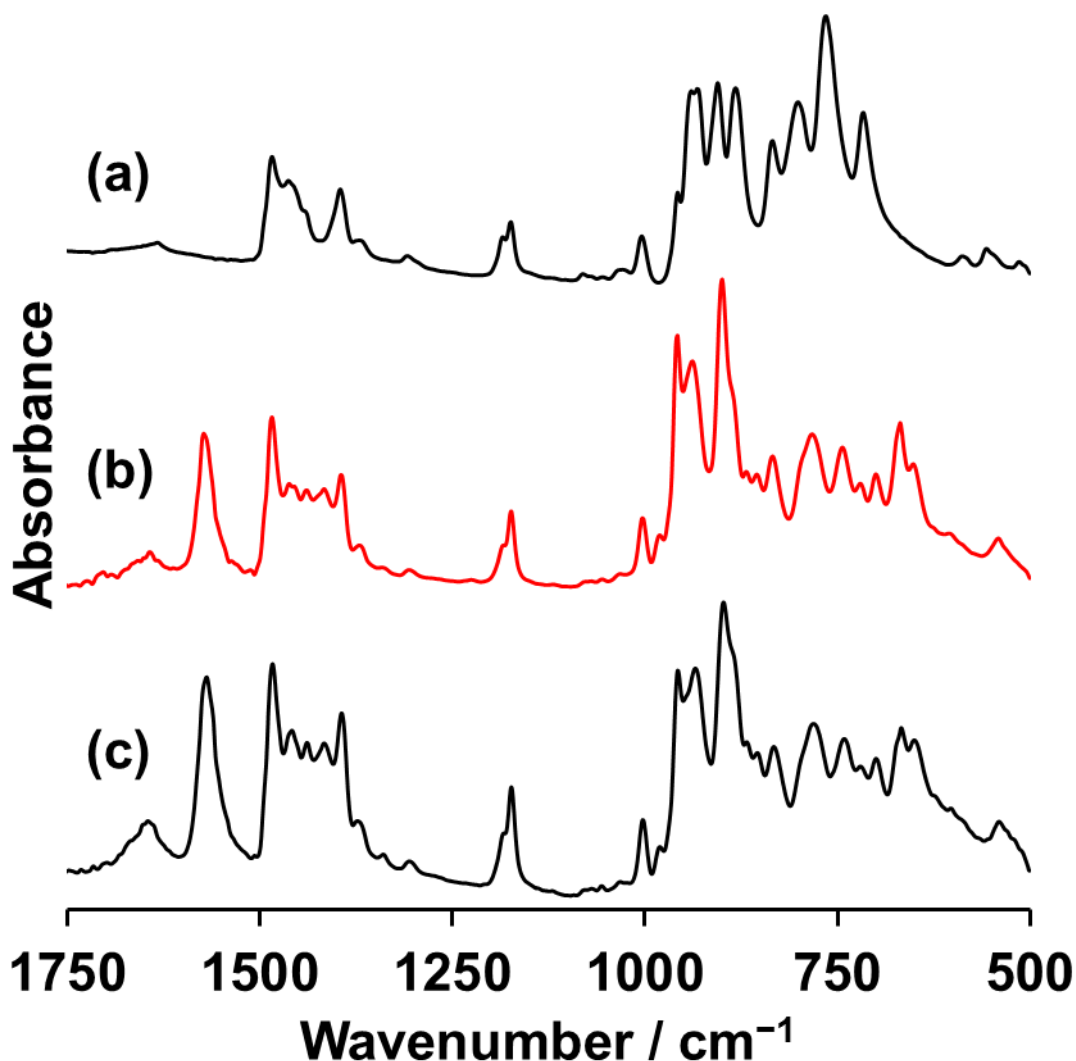


Figure 3-7. (a) **Mn2**, (b) **Mn2** と 1 当量の $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ を作用させて得られた生成物, (c) **Mn3** のオーセンティックサンプルの IR スペクトル.

(Figure 3-7). また, **Mn2** の IR スペクトルには見られない酢酸イオンに帰属可能なシグナルが $1415, 1569 \text{ cm}^{-1}$ に観測された. **Mn3** の X 線構造解析に適した単結晶はアセトニトリルから再結晶することにより得られた. X 線構造解析から明らかとなった **Mn3** のアニオン構造は, Co^{2+} が Mn^{2+} に置き換わった **Co3** と同構造, $[\text{Mn}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})\text{V}_{10}\text{O}_{30}]^{5-}$, であることが明らかとなった (Table 3-3). 化合物 **Mn3** のアセトニトリル溶液の ESI-MS 分析からも X 線構造解析を支持する結果が得られている (Figure 3-8, Table 3-4). **Mn2** から **Mn3** への骨格変換反応は次の式 (eq. 3-3) で説明される:

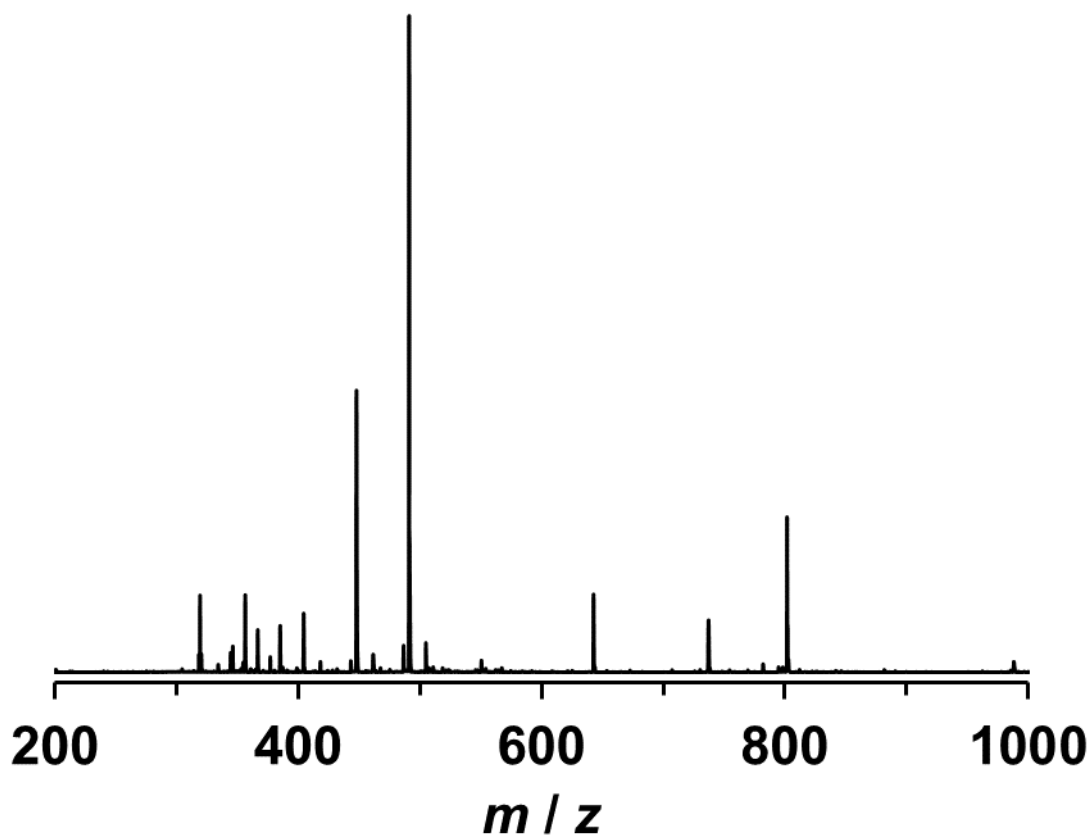
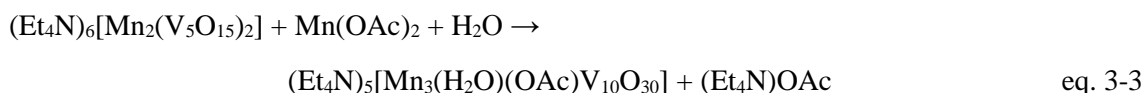


Figure 3-8. Mn3 のアセトニトリル溶液の ESI-MS スペクトル.

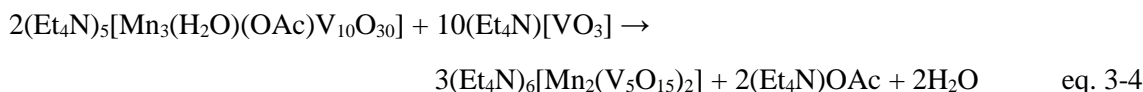
Table 3-4. Mn3 のアセトニトリル溶液の ESI-MS ピークの帰属

ion	<i>m / z</i>
$\{(\text{Et}_4\text{N})[\text{Mn}_3\text{V}_{10}\text{O}_{30}(\text{OAc})] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2\}^{4-}$	356.3
$\{(\text{Et}_4\text{N})[\text{Mn}_3\text{V}_{10}\text{O}_{30}(\text{OAc})] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_3\}^{4-}$	366.6
$\{(\text{Et}_4\text{N})[\text{Mn}_3\text{V}_{10}\text{O}_{30}(\text{OAc})] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_4\}^{4-}$	376.8
$\{(\text{Et}_4\text{N})[\text{Mn}_3\text{V}_{10}\text{O}_{30}(\text{OAc})] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_5\}^{4-}$	387.1
$\{(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Mn}_3\text{V}_{10}\text{O}_{30}(\text{OAc})]\}^{3-}$	491.1
$\{(\text{Et}_4\text{N})\text{H}[\text{Mn}_3\text{V}_{10}\text{O}_{30}]\}^{2-}$	642.6
$\{(\text{Et}_4\text{N})_3[\text{Mn}_3\text{V}_{10}\text{O}_{30}(\text{OAc})]\}^{2-}$	801.8



Co^{2+} (0.745 Å) と Mn^{2+} (0.830 Å) のイオン半径の違いにより、**Mn3** 骨格中の平均 Mn-O 距離 (2.177 Å) は **Co3** 骨格中の平均 Co-O 距離 (2.079 Å) よりも大きな値であった。環状デカバナデート配位子はそれら中心金属構造の変化にコンホメーションを変化させて適合させることができる。**Mn3**, **Co3** 中の V-O 距離および O-V-O 角は互いに類似した値であったが、平均 V-O-V 結合角は **Mn3** 中では **Co3** よりも 2.0° 大きかった。これは **Mn3** の $\text{V}_{10}\text{O}_{10}$ リングが **Co3** のものより拡張されていることを示している。例えば、V2 と V8 間の距離は **Mn3** では 8.90 Å であることに対して **Co3** では 8.75 Å であった。

次に **Mn3** への $(\text{Et}_4\text{N})[\text{VO}_3]$ の添加を検討した。**Mn3** に対して 5 当量の $(\text{Et}_4\text{N})[\text{VO}_3]$ をアセトニトリル中で反応させることにより生成物の橙色沈殿が 88% 収率で得られた。得られた橙色沈殿の IR スペクトルは **Mn2** と同じ IR パターンを示していたことから、この反応の生成物は **Mn2** であることが明らかとなった (Figure 3-9)。**Mn3** から **Mn2** への骨格変換反応は次の式 (eq. 3-4) により説明できる:



コバルト含有ポリオキソバナデートの場合は **Co3** から **Co2** が生成しており、**Mn3** から **Mn2** の反応も三核金属構造から二核金属構造への核数変化という点で同様の反応と考えられる。しかし、**Mn2** と **Co2** は類似した組成式でありながら大きく異なるアニオン構造である。化合物 **Mn3** と $(\text{Et}_4\text{N})[\text{VO}_3]$ の反応から **Co2** と同形の $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{V}_{10}\text{O}_{30}]^{6-}$ または **Co3** と $(\text{Et}_4\text{N})[\text{VO}_3]$ の反応から **Mn2** と同形の $[\text{Co}_2(\text{V}_5\text{O}_{15})_2]^{6-}$ が形成しなかったのは、中心金属構造の化学的・物理的性質および幾何構造的に好む配置をとることに対してバナデート配位子がコンホメーションを変化させることで順応するためと考えられる。**Co2** と同形の二核マンガン構造を有するポリオキソバナデートを合成するために、化合物 **Mn2** の合成条件に 20 当量の H_2O を添加した場合、新しい種の生成は確認されず、**Mn2** が生成していることが IR スペクトルから明らかとなった。また、**Co2** の合成条件を脱水条件下で検討したところ、**Mn2** と同構造のコバルト二核構造を有するポリオキソバナデートは合成されなかった。

上記の検討により **Mn2** と **Mn3** は大きく異なるアニオン構造を有しているにも関わ

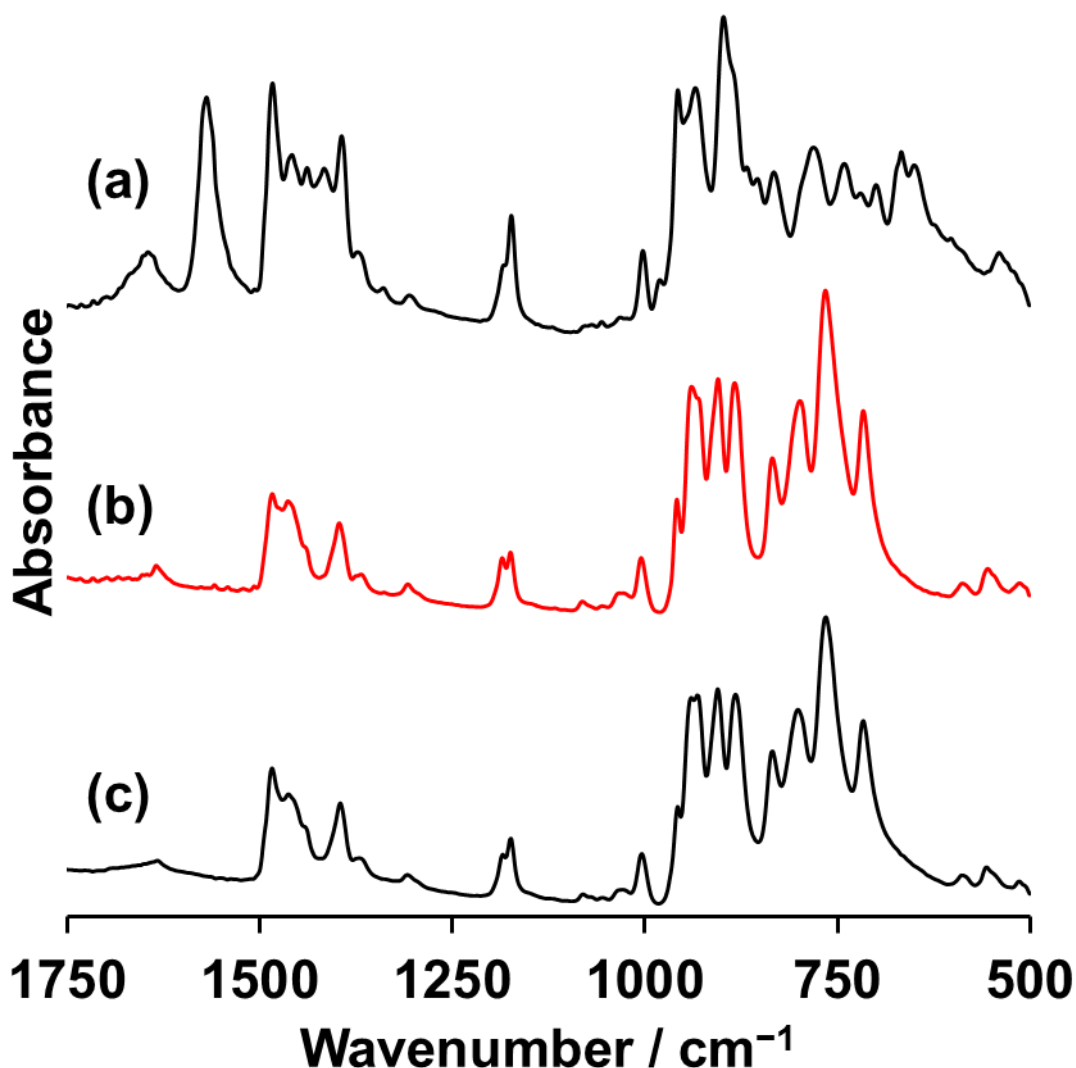


Figure 3-9. (a) **Mn3**, (b) **Mn3** を 5 当量の $(\text{Et}_4\text{N})[\text{VO}_3]$ を作用させて得られた生成物, (c) **Mn2** のオーセンティックサンプルの IR スペクトル

らず、互いに可逆な骨格変換が可能であることが明らかとなったが、それらの化合物の溶液中の構造が結晶構造と一致していることを確認するために固体、溶液サンプルの EXAFS スペクトルを測定した。 **Mn2** と **Mn3** の固体および炭酸プロピレン溶液サンプルから得られた EXAFS 振動 (Figure 3-10) と動径関数 (Figure 3-11) を示した。配位数、原子間距離、Debye-Waller 因子は実験的データに対して理論式から得られる EXAFS 関数を最小二乗法によりフィッティングすることにより得られた (Table 3-5)。構造パラメータを除く EXAFS パラメータは FEFF コードによりそれぞれ **Mn2**, **Mn3** の結晶構造から計算した。フィッティングパラメータは Table 3-5 にまとめた。 **Mn2** の溶液サンプル

は 2.16, 3.2, 3.45 Å にそれぞれ Mn-O, Mn···Mn, Mn···V に帰属可能な 3 つのピークが観測された。Mn2 の固体サンプルの Mn-O, Mn···Mn, Mn···V は EXAFS データのカーブフィッティングによりそれぞれ 2.15, 3.20, 3.50 Å であることが明らかとなった。Mn3 の固体サンプルの Mn-O 結合距離は 2.07, 2.22 Å であり、溶液サンプルでは 2.05, 2.20 Å であった。Mn3 の Mn···Mn 距離は固体サンプルで 3.1, 3.4 Å, 溶液サンプルで 3.1, 3.479 Å であった。Mn3 の Mn···V 距離は溶液中で 3.5 Å であり、固体サンプルよりも若干長い値であった。EXAFS 測定から、溶液状態の Mn2 と Mn3 はそれぞれの固体状態と一致することが示された。

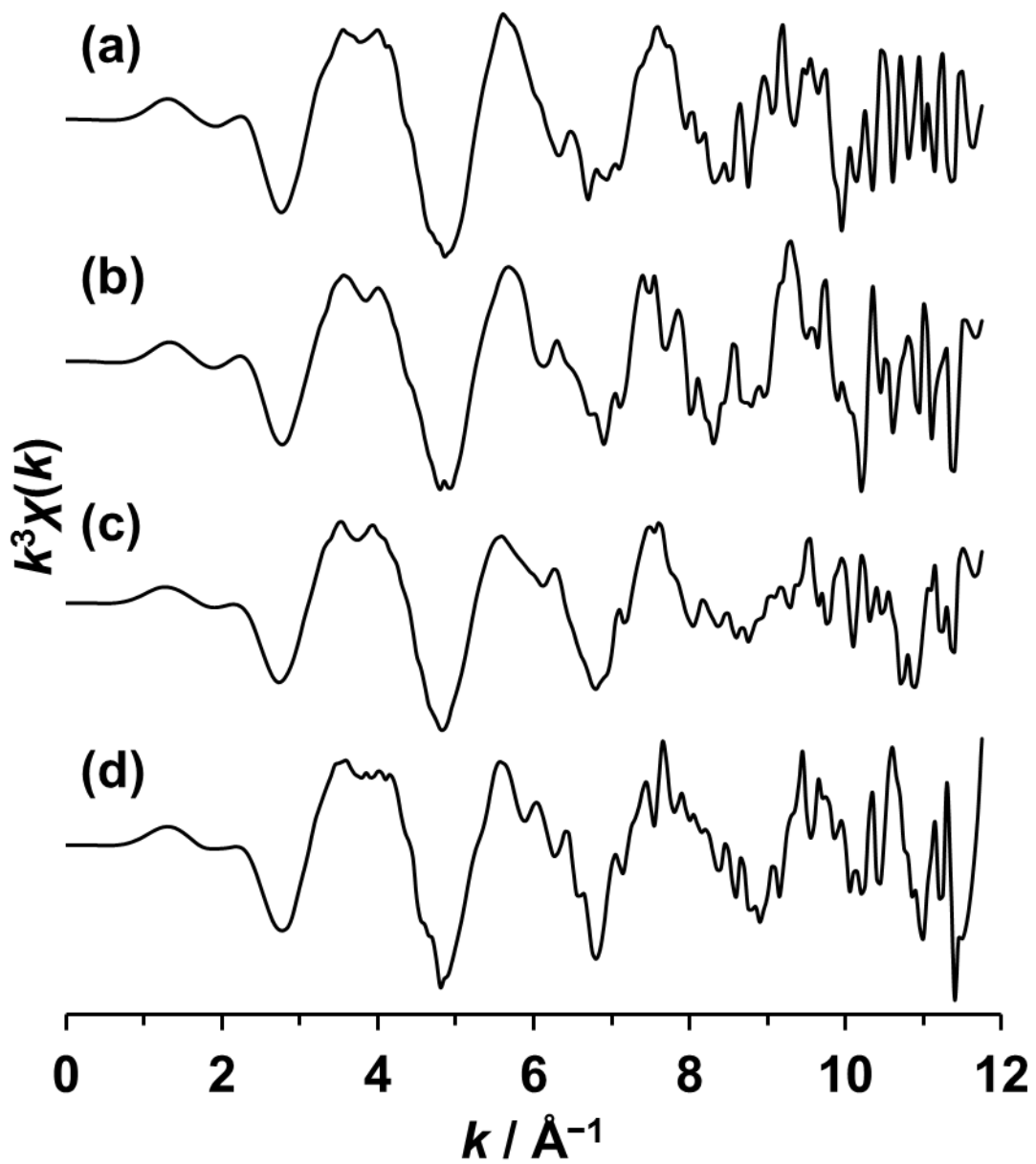


Figure 3-10. (a) **Mn2** の結晶, (b) **Mn2** の溶液, (c) **Mn3** の結晶, (d) **Mn3** の溶液の Mn K-吸収端の EXAFS 振動.

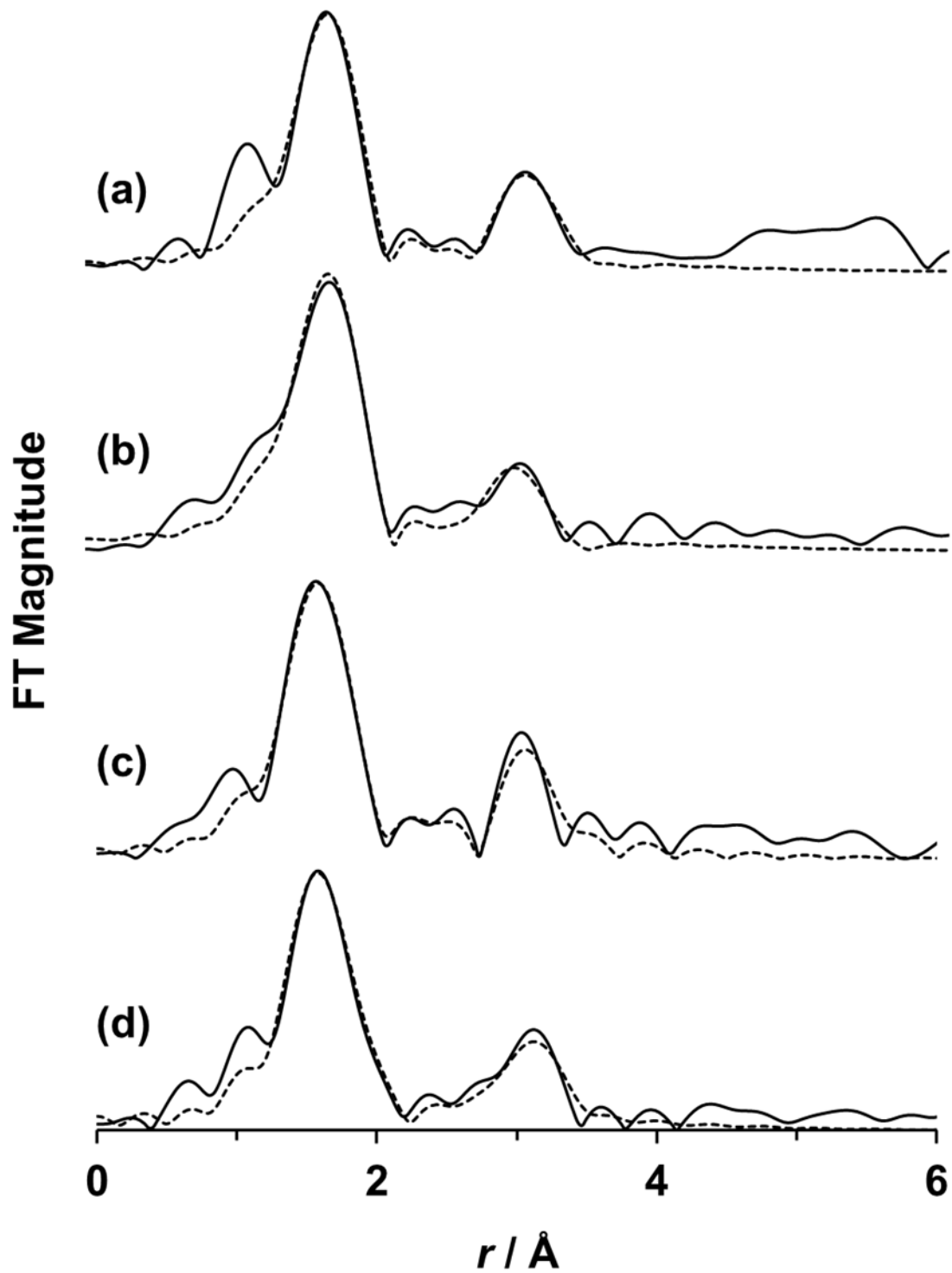


Figure 3-11. (a) Mn²⁺ の溶液 (b) Mn²⁺ の結晶, (c) Mn³⁺ の溶液, (d) Mn³⁺ の結晶サンプルの Mn K-吸収端フーリエ変換. 実線：実験値, 破線：計算値.

Table 3-5. Mn2, Mn3 の EXAFS フィッティングパラメータ

	EXAFS (solid)			EXAFS (solution)		
	CN ^a	<i>r</i> ^b / Å	σ^2 ^c / Å ²	CN ^a	<i>r</i> ^b / Å	σ^2 ^c / Å ²
Compound Mn2						
Mn–O	6 ^d	2.16(1)	0.008(1)	4.6(9)	2.15(1)	0.006(2)
Mn···Mn	1 ^d	3.2(1)	0.018(4)	1 ^d	3.20(9)	0.013(3)
Mn···V	6 ^d	3.45(7)	0.018(4) ^e	4.6 ^f	3.50(4)	0.013(3) ^e
Compound Mn3						
Mn–O	3 ^d	2.07(3)	0.001(1)	3(2)	2.05(8)	0.01(1)
Mn–O	3 ^d	2.22(3)	0.001(5)	3(2) ^f	2.20(7)	0.01(2)
Mn···Mn	0.667 ^d	3.1(2)	0.01(4)	0.667 ^e	3.1(1)	0.005(6)
Mn···Mn	1.333 ^d	3.4(2) ^g	0.01(4) ^h	1.333 ^d	3.4(1) ^g	0.005(6) ^h
Mn···V	4 ^d	3.4(4)	0.01(1)	4.36 ⁱ	3.5(8)	0.01(1)

^aCoordination number. ^bDistances between Mn and O, Mn, and V. ^cDebye-Waller factor. ^dThe coordination numbers are fixed according to the values from single X-ray study. ^eThe Debye-Waller factor was kept equal to that of the Mn–Mn. ^fThe CN was kept equal to that of the Mn–O. ^g Δr was kept equal to that of another Mn–Mn. ^hThe Debye-Waller factor was kept equal to that of another Mn–Mn. ⁱThe CN was fixed to four-thirds of CN of Mn–O.

磁気化学特性

化合物 **Co2**, **Co3**, **Mn2**, **Mn3** の磁気測定はそれぞれの多結晶サンプルを用いて 1000 Oe, 2–300 K の条件下で行った. 温度依存 $\chi_M T$ と磁場依存磁化率を Figure 3-12–15 に示した.

Co2 の $\chi_M T$ 値は 300 K において $6.85 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ($\mu_{\text{eff}} = 7.40 \mu_B$) であった. この値はスピンオンリー値 ($3.75 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, $\mu_{\text{spin-only}} = 5.48 \mu_B$; $\mu_{\text{spin-only}} = [2 \times 4S(S+1)]^{1/2}$, $S = 3/2$) とは大きく異なっており, 軌道角運動量の寄与のある独立したスピンによる磁気相互作用 ($6.75 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, $\mu = 7.35 \mu_B$; $\mu = [2 \times \{L(L+1) + 4S(S+1)\}]^{1/2}$; $L = 3$, $S = 3/2$) を示唆していた. $\chi_M T$ 値は, 温度の低下に伴い徐々に減少し 35 K 付近で極小値 ($5.70 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) を示した後, 増加して 6.5 K 付近で極大値 ($6.36 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$), その後再び 2 K で極小値 ($5.37 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) となった. 磁気測定データのカーブフィッティングには, それぞれのコバルト(II)イオン周りの歪み, スピン–軌道相互作用およびコバルト(II)イオン間の交換相互作用を考慮に入れて, 温度依存磁化率データと磁場依存磁化データを同時に解析した^[25–27]. 得られたフィッティングパラメータは $J = 8.05 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = -145 \text{ cm}^{-1}$, $\kappa = 0.93$, $A = -796 \text{ cm}^{-1}$, $\theta = -1.01 \text{ cm}^{-1}$, $\text{TIP} = 997 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (J : 交換相互作用 ($H_{\text{ex}} = -JS_1S_2$), λ : スピン–軌道相互作用の局所パラメータ, κ : 軌道縮小パラメータ, A : 軸分裂, θ : Weiss 定数, TIP : 時間に依存しない常磁性) であった. 局所パラメータは Kahn 式により定義される^[28]. 得られた局所パラメータは八面体コバルト(II)イオンの高スピン状態における典型的な値の範囲にあった. 得られた正の J 値より, コバルト(II)イオン間には強磁性相互作用が存在することが示唆された. 得られたパラメータから, 300 K から 35 K における $\chi_M T$ 値の減少は局所スピン–軌道カップリングによるもので, 35 K 以下での増加は強磁性相互作用によるものであることが明らかとなった.

Co3 の $\chi_M T$ 値は 300 K において $10.14 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ($\mu_{\text{eff}} = 9.01 \mu_B$) であった. この値は軌道とスピン角運動量が独立に存在するときの計算値 ($10.13 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, $\mu = 9.00 \mu_B$; $L = 3$, $S = 3/2$) に近い値である. $\chi_M T$ 値は, 温度の低下に伴い減少し, 2 K で最小 ($2.33 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) であった. 磁気測定データのカーブフィッティングには, それぞれのコバルト(II)イオン周りの歪み, スピン–軌道相互作用および二等辺三角形モデルのコバルト(II)イオン間の交換相互作用 ($H_{\text{ex}} = -JS_{A1}S_{A2} - J'[S_{A1}S_B + S_{A2}S_B]$)^[29]を考慮に入れて, 温度依存磁化率データと磁場依存磁化データを同時に解析した. 得られたフィッティングパラメータは $J = -1.59 \text{ cm}^{-1}$, $J' = 13.6 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda_A = \lambda_B = -159 \text{ cm}^{-1}$, $\kappa_A = \kappa_B = 0.93$, $A_A = A_B = 118 \text{ cm}^{-1}$, $\theta = 0.00 \text{ cm}^{-1}$, $\text{TIP}_{A,B} = 325 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ であった. 得られた局所パラメータは典型的な八面体高スピンコバルト(II)イオンの値であった. Co(2)と Co(3)間は強磁性的な相互

作用, Co(1)と Co(2)および Co(1)と Co(3)間は反強磁性的な相互作用が観測されたが, これは Co–O–Co 角の違いを反映していた. Co(2)–O–Co(3) の 87°から 93°の範囲の小さな角度では強磁性相互作用が観測され, Co–O–Co 角が 97°から 101°の範囲において反強磁性相互作用が観測された^[30–32].

Mn2 の $\chi_M T$ 値は 300 K において $8.88 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ($\mu_{\text{eff}} = 8.43 \mu_B$) であり, この値は 2 個の高スピンマンガン(II)イオンによるスピンオンリー値 ($8.75 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, $\mu_{\text{spin-only}} = 8.37 \mu_B$) から予想される値に近い結果であった. $\chi_M T$ 値は, 温度の低下に伴い増加し, 2 K で最大 ($12.35 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, $9.94 \mu_B$) であった. 磁気測定データの解析には典型的な二核構造 ($H_{\text{ex}} = -JS_1S_2$) のモデルを用いた. 得られたフィッティングパラメータは, $J = 0.76 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.00$, $\theta = 0.00 \text{ cm}^{-1}$, $\text{TIP} = 0 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ であった. 観測された弱い強磁性相互作用は小さな Mn–O–Mn 角 (<97°) のためと考えられる.

Mn3 の $\chi_M T$ 値は 300 K において $12.78 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ($\mu_{\text{eff}} = 10.11 \mu_B$) であり, この値は 3 個の高スピンマンガン(II)イオンによるスピンオンリー値 ($13.13 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, $\mu_{\text{spin-only}} = 10.25 \mu_B$) から予想される値に近い結果であった. $\chi_M T$ 値は, 温度の低下に伴い減少し, 2 K で最小 ($4.58 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, $6.05 \mu_B$) であった. 磁気測定データの解析は二等辺三角形モデル ($H_{\text{ex}} = -JS_{A1}S_{A2} - J'[S_{A1}S_B + S_{A2}S_B]$) を用いた. 得られたフィッティングパラメータは $J = -2.20 \text{ cm}^{-1}$, $J' = 0.07 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.00$, $\text{TIP} = 0 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ であった. 得られた Mn(2)と Mn(3)間の強磁性相互作用は小さな Mn(2)–O–Mn(3)の角度 (88–94°) のためである^[30,33]. 得られた負の J' は Mn(1)と Mn(2)および Mn(1)と Mn(3)間の磁氣的相互作用が反強磁性的であることを示しており, これは大きな Mn–O–Mn 角 (99–102°) に起因していると考えられる^[30,33].

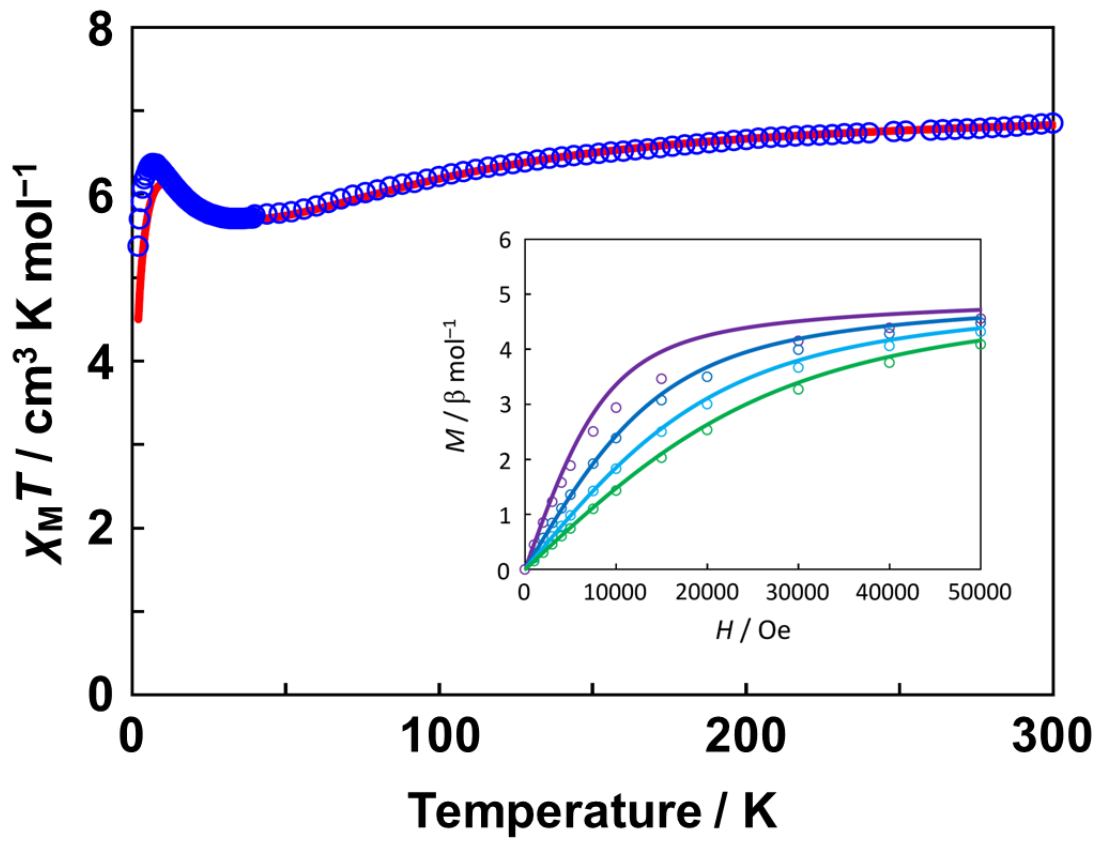


Figure 3-12. 磁場 1000 Oe 下, 2.0–300 K の温度範囲における **Co2** の温度依存 $\chi_M T$ 値.

inset: 磁場依存磁化データ. 実線はフィッティングデータ.

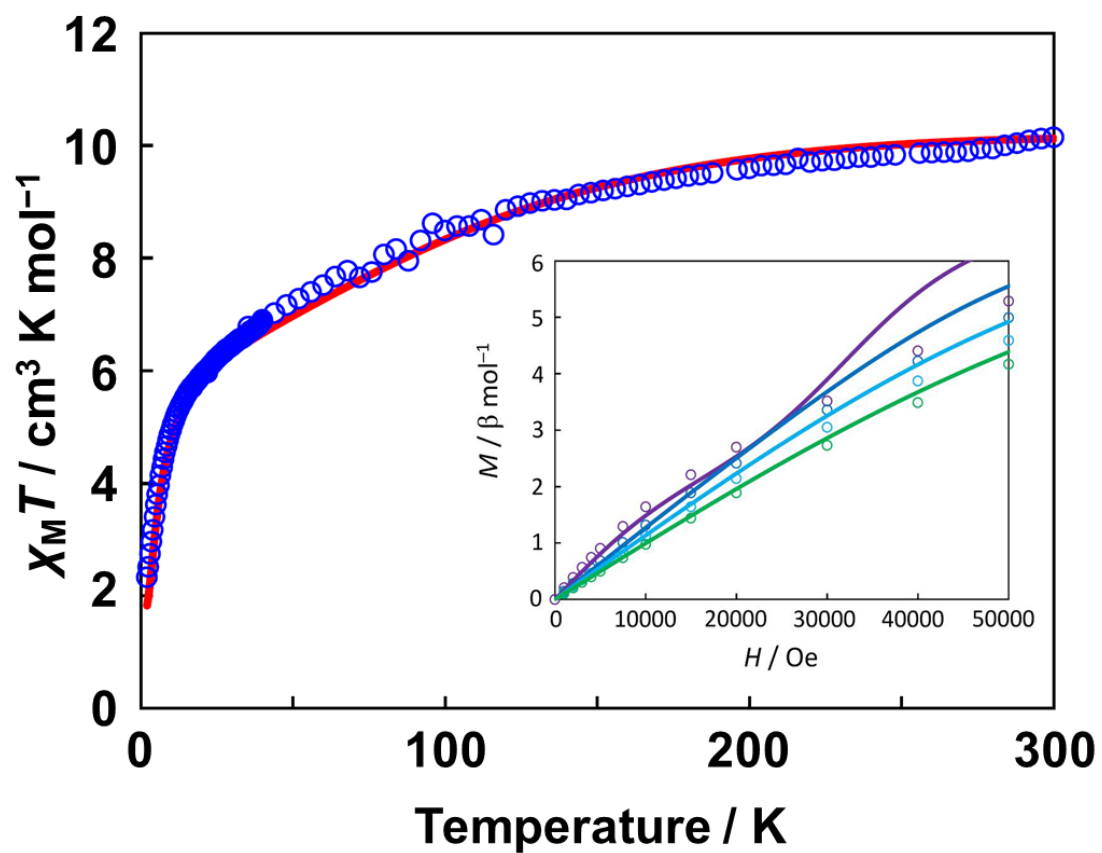


Figure 3-13. 磁場 1000 Oe 下, 2.0–300 K の温度範囲における Co^{3+} の温度依存 $\chi_M T$ 値.
inset: 磁場依存磁化データ. 実線はフィッティングデータ.

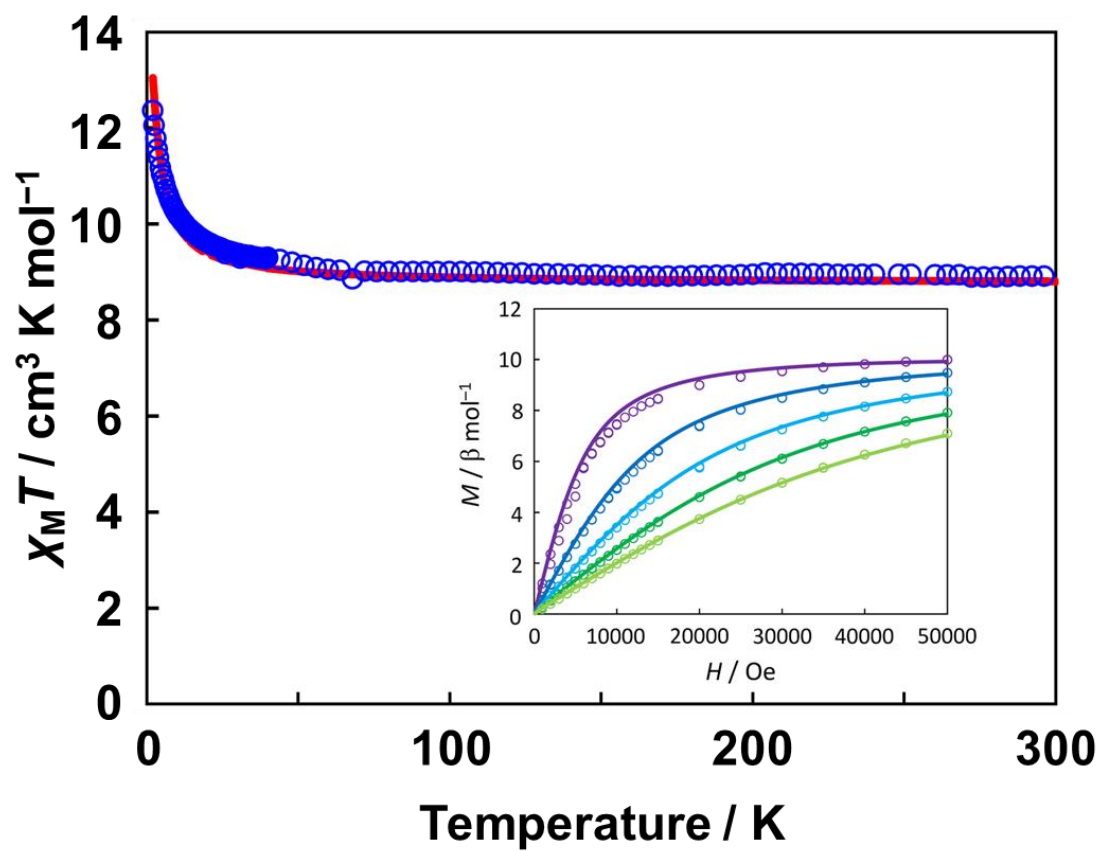


Figure 3-14. 磁場 1000 Oe 下, 2.0–300 K の温度範囲における Mn2 の温度依存 $\chi_M T$ 値.

inset: 磁場依存磁化データ. 実線はフィッティングデータ.

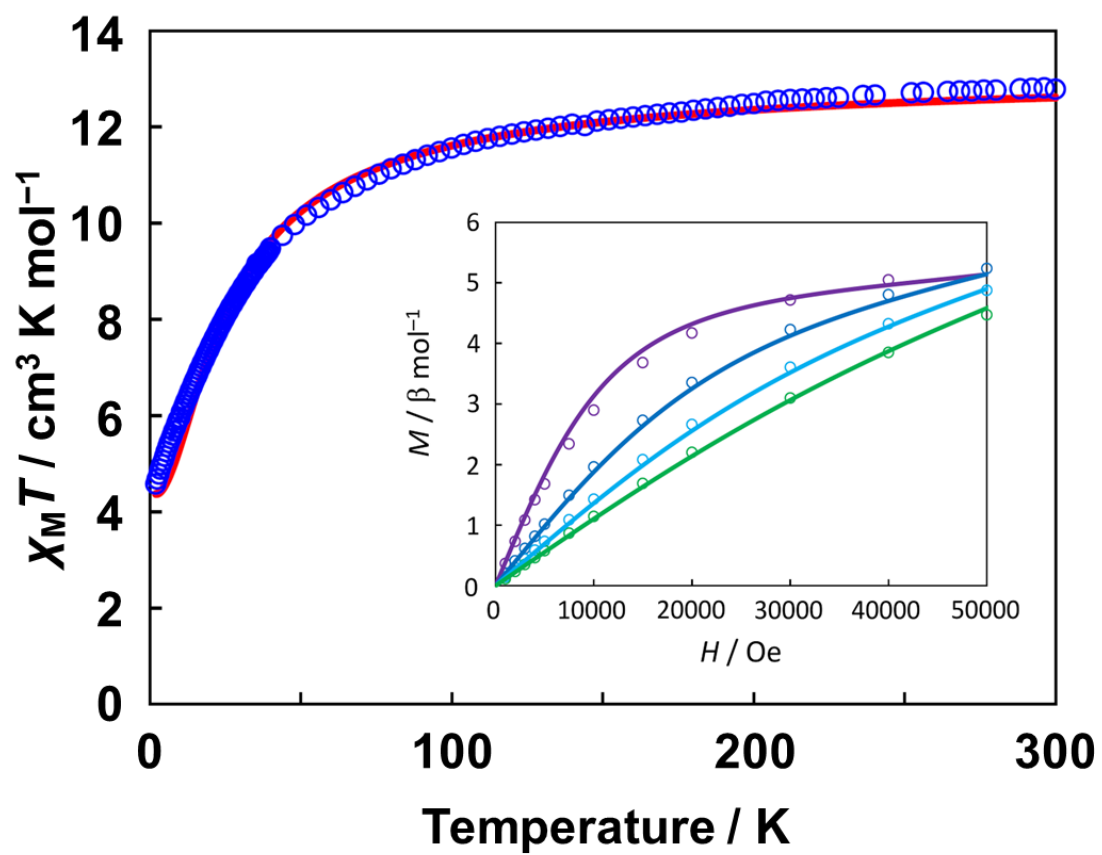


Figure 3-15. 磁場 1000 Oe 下, 2.0–300 K の温度範囲における **Mn3** の温度依存 $\chi_M T$ 値.
 inset: 磁場依存磁化データ. 実線はフィッティングデータ.

3-3-2. Mn3 の配位子交換反応

本項では、3-3-1.項で合成された **Mn3-acetate** のキャラクタリゼーションを行った。

Mn3-acetate の配位子交換反応を、1 当量の安息香酸を溶解したニトロメタン中で検討した。**Mn3-acetate** と安息香酸のニトロメタン溶液の CSI-MS スペクトルからは、 $m/z = 2056.1, 1093.2$ にそれぞれ安息香酸イオンが付加した $[(Et_4N)_6\{Mn_3(C_6H_5CO_2)V_{10}O_{30}\}]^+$ と $[(Et_4N)_7\{Mn_3(C_6H_5CO_2)V_{10}O_{30}\}]^{2+}$ に帰属可能なシグナルが観測され、一方で酢酸イオンが付加した **Mn3-acetate** 由来のシグナルは観測されなかった (Figure 3-16)。この溶液から回収された沈殿の IR スペクトルからは、ポリオキソバナデート骨格の指紋領域である $1100\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ において **Mn3-acetate** と類似していたことから (Figure 3-17)、配位子交換反応において生成物のポリオキソバナデート骨格が維持されていることが示唆された。この生成物 (**Mn3-benzoate**) の X 線構造解析に適した単結晶がアセトニトリルから再結晶することにより得られた。化合物 **Mn3-benzoate** は出発物質である **Mn3-acetate**

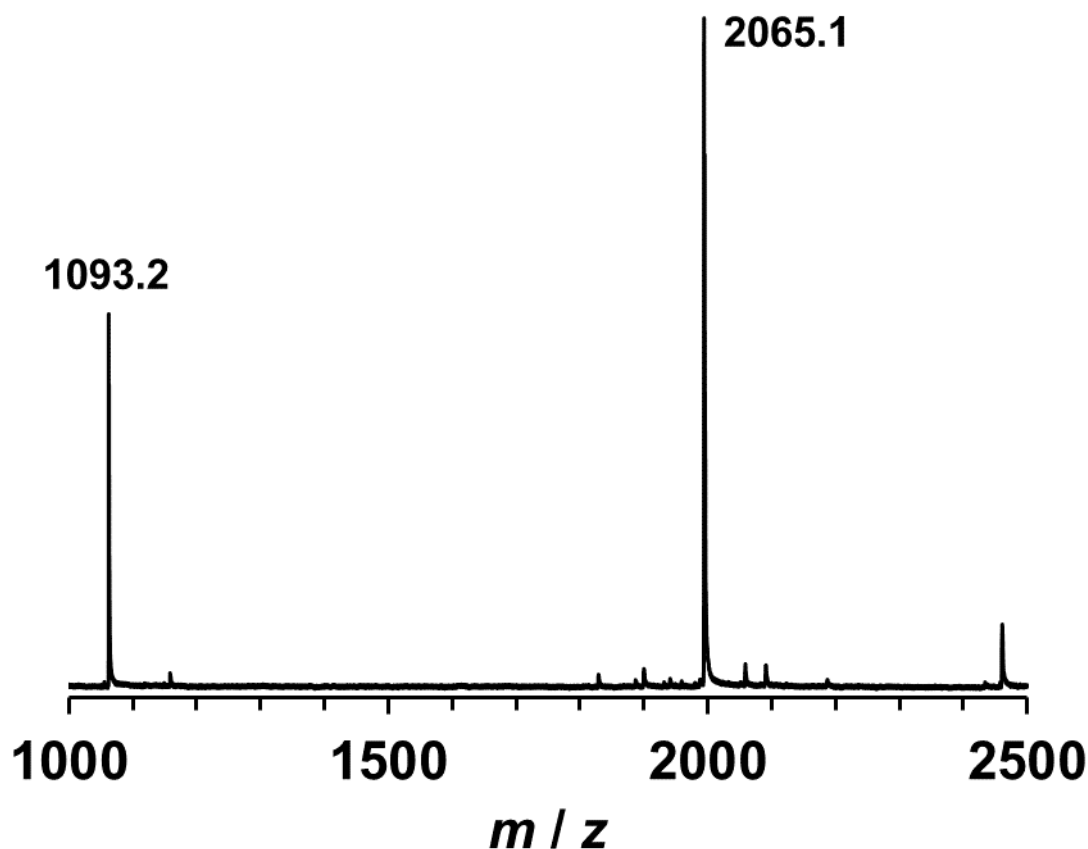


Figure 3-16. **Mn3-benzoate** のニトロメタン溶液の CSI-MS スペクトル。 $m/z = 2065.1, 1093.2$ にはそれぞれ $\{(Et_4N)_6[Mn_3V_{10}O_{30}(C_6H_5CO_2)]\}^+$, $\{(Et_4N)_7[Mn_3V_{10}O_{30}(C_6H_5CO_2)]\}^{2+}$ に帰属可能なシグナルを観測。

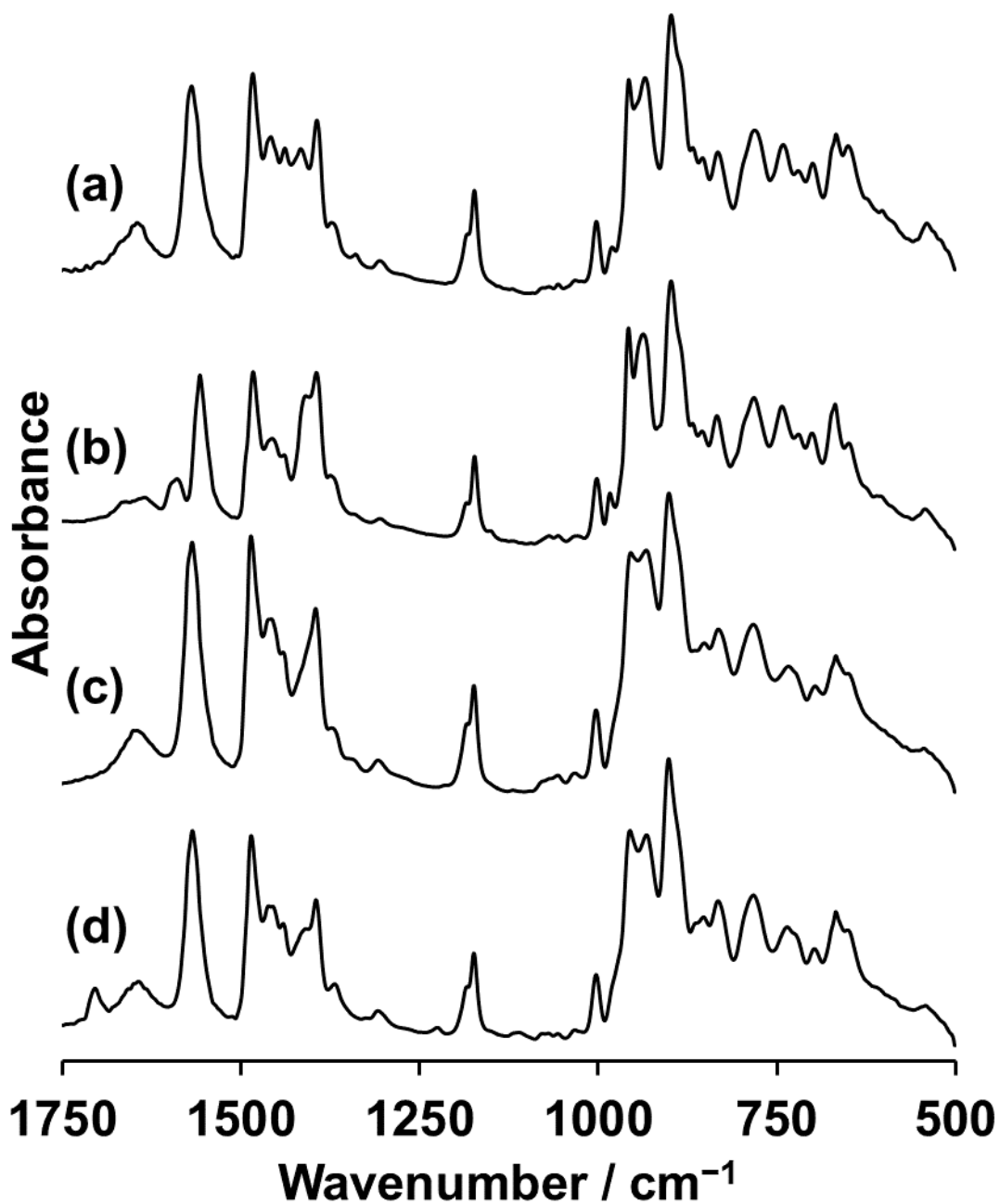


Figure 3-17. (a) **Mn3-acetate**, (b) **Mn3-benzoate**, (c) **Mn3-glutarate**, (d) **Mn3-adipate** の IR スペクトル.

と同様の三核マンガン構造をポリオキソバナデート骨格からなり、酢酸配位子が安息香酸配位子に置換されたアニオン構造を有することが X 線構造解析より明らかとなった (Figure 3-18, Table 3-6). また、結晶構造中でのパッキングの様子も **Mn3-acetate** と **Mn3-benzoate** は類似していた (Figure 3-19).

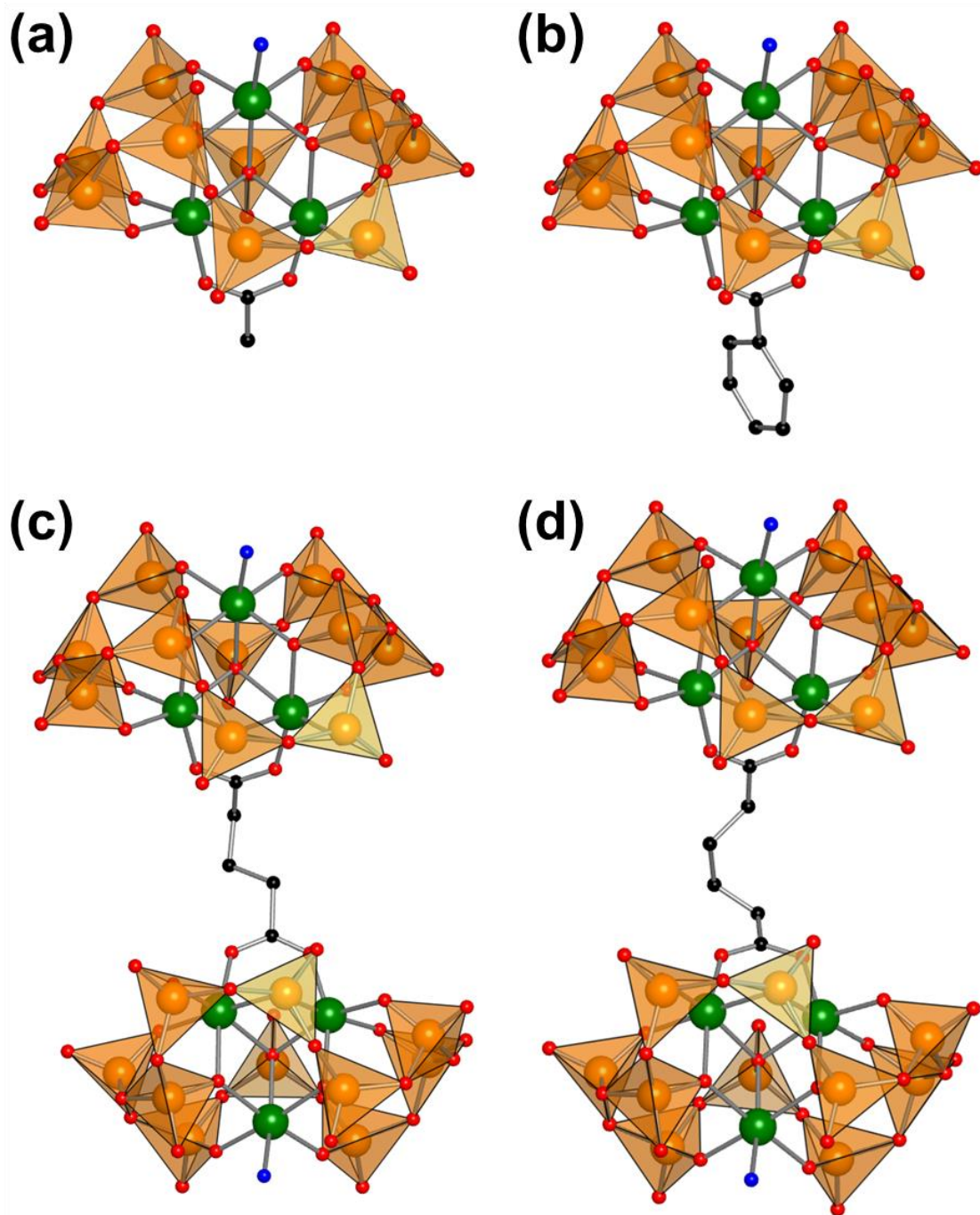


Figure 3-18. (a) Mn₃-acetate, (b) Mn₃-benzoate, (c) Mn₃-glutarate, (d) Mn₃-adipate のアニオン構造.

Table 3-6. Mn3-benzoate, Mn3-glutarate, Mn3adipate の結晶学データ

	Mn3-benzoate	Mn3-glutarate	Mn3-adipate
formula	C ₅₁ H ₁₁₄ Mn ₃ N ₇ O ₃₃ V ₁₀	C ₈₇ H ₂₁₂ Mn ₆ N ₁₂ O _{70.5} V ₂₀	C ₈₉ H ₂₁₇ Mn ₆ N ₁₃ O _{72.50} V ₂₀
fw	2026.70	3903.11	3987.18
crystal system	monoclinic	triclinic	triclinic
space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (#14)	<i>P</i> -1 (#2)	<i>P</i> -1 (#2)
<i>a</i> (Å)	15.682(2)	15.4525(5)	15.5620(3)
<i>b</i> (Å)	26.221(4)	21.6901(6)	22.0244(4)
<i>c</i> (Å)	20.104(3)	24.6858(7)	24.4452(4)
<i>α</i> (deg)	90	84.412(2)	85.8130(10)
<i>β</i> (deg)	91.846(6)	85.623(2)	86.2233(10)
<i>γ</i> (deg)	90	71.622(2)	71.3340(10)
<i>V</i> (Å ³)	8263(2)	7805.4(4)	7908.5(3)
<i>Z</i>	4	2	2
temp. (K)	83(2)	90(2)	90(2)
GOF	1.066	1.020	1.012
<i>R</i> 1 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0512	0.0873	0.0713
<i>wR</i> 2 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.1375	0.2543	0.1781

$$R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|. \quad wR2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)] / \sum [w(F_o^2)] \}^{1/2}.$$

次に、ジカルボン酸を用いた配位子交換を検討した。**Mn3-acetate** に対して {HO₂C(CH₂)_{*n*}CO₂H} (*n* = 3: グルタル酸, *n* = 4: アジピン酸) を反応させた溶液の CSI-MS スペクトルからは, *m/z* = 2000.1 および 2007.0 にそれぞれ [(Et₄N)₁₂{Mn₃V₁₀O₃₀}₂{O₂C(CH₂)₃CO₂}]²⁺, [(Et₄N)₁₂{Mn₃V₁₀O₃₀}₂{O₂C(CH₂)₄CO₂}]²⁺ に帰属可能なシグナルが観測された。ただし, **Mn3-acetate** のシグナル (*m/z* = 1994.1, {(Et₄N)₆[Mn₃V₁₀O₃₀(OAc)]}⁺) は消失せずに残存していた。これらの種を単離するために、酢酸イオンが存在しない条件下で直接合成することを検討した。(Et₄N)[VO₃]に対して 0.05 当量の対応するジカルボン酸テトラブチルアンモニウム塩が存在する条件下で、0.3 当量の Mn(BF₄)₂·4CH₃CN を反応させて得られた赤色溶液を静置することにより赤色結晶 (グルタル酸から **Mn3-glutarate**, アジピン酸から **Mn3-adipate**) が得られた。**Mn3-glutarate**, **Mn3-adipate** の IR スペクトルは 1100–500 cm⁻¹ において **Mn3-acetate**

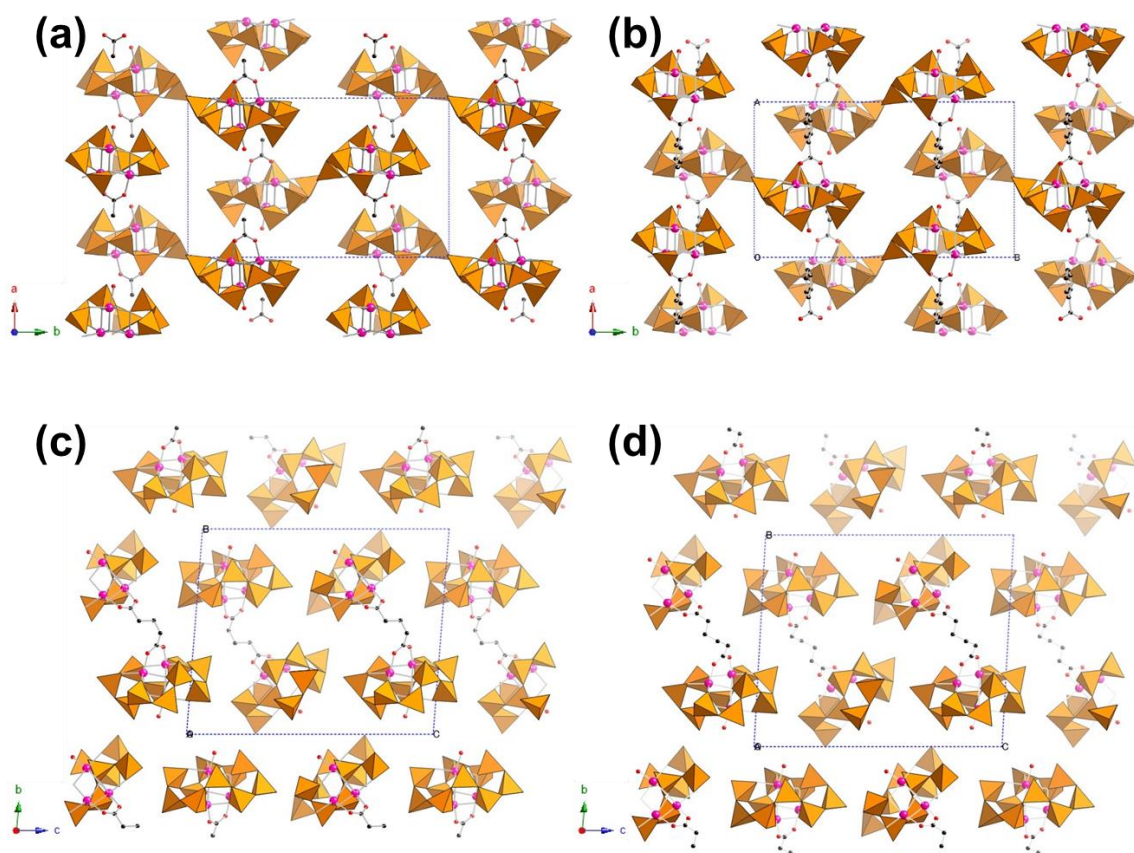


Figure 3-19. (a) **Mn3-acetate**, (b) **Mn3-benzoate** を c 軸方向から眺めた結晶構造と (c) **Mn3-glutarate**, (d) **Mn3-adipate** を a 軸方向から眺めた結晶構造のパッキング図. テトラエチルアンモニウムカチオンと結晶溶媒分子は省略. 橙色四面体およびピンク色, 赤色, 黒色のボールはそれぞれ VO_4 ユニット, マンガン原子, 酸素原子, 炭素原子を表している.

のものと類似していたことから, 同様のポリオキソバナデート骨格を有することが示唆された (Figure 3-17). バナジウムを基準としたときの **Mn3-glutarate** および **Mn3-adipate** の収率はそれぞれ 57%, 93%であった. $(\text{Et}_4\text{N})[\text{VO}_3]$ に対して 0.05 当量のジカルボン酸塩を反応させる条件下において収率が 50%を超えるという実験結果は, 1つのジカルボン酸に対して2個のポリオキソバナデート部位が付加した, 無機-有機-無機ハイブリッド型の二量体が形成していることを示している. ジカルボン酸配位子とポリオキソバナデート部位が 1:1 で錯体を形成する場合には, バナジウムを基準とした収率は 50%以下となるはずである. この考察はX線構造解析の結果からも支持された (Figure 3-18, Table 3-6). 結晶として単離された **Mn3-glutarate**, **Mn3-adipate** のアセトニトリル溶液の CSI-

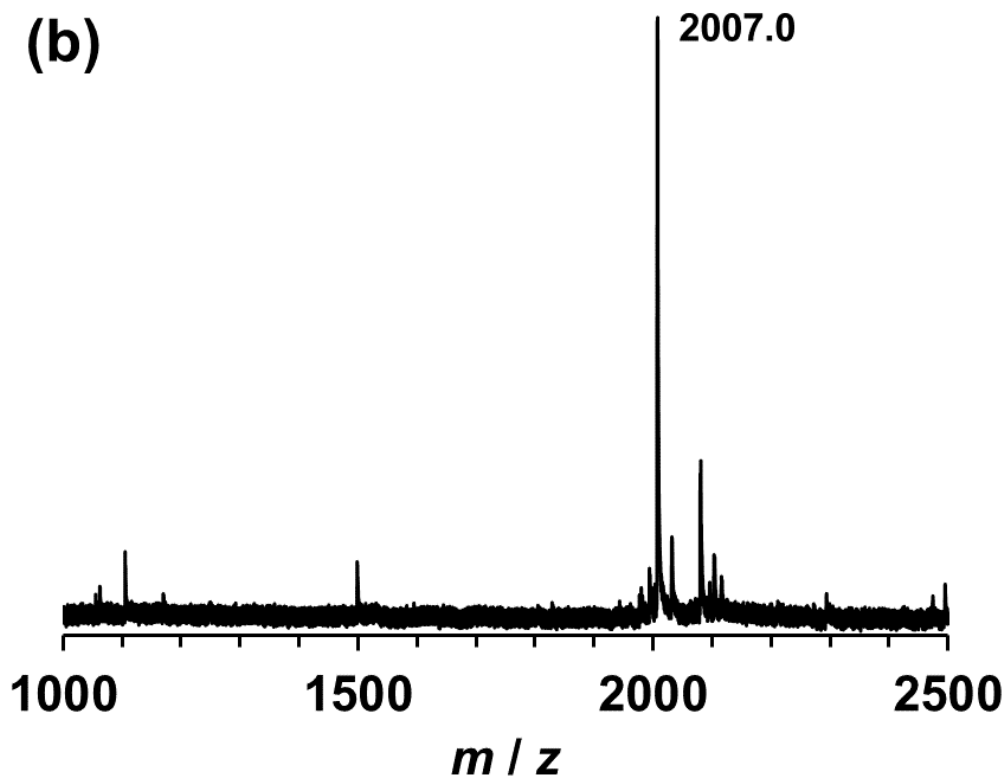
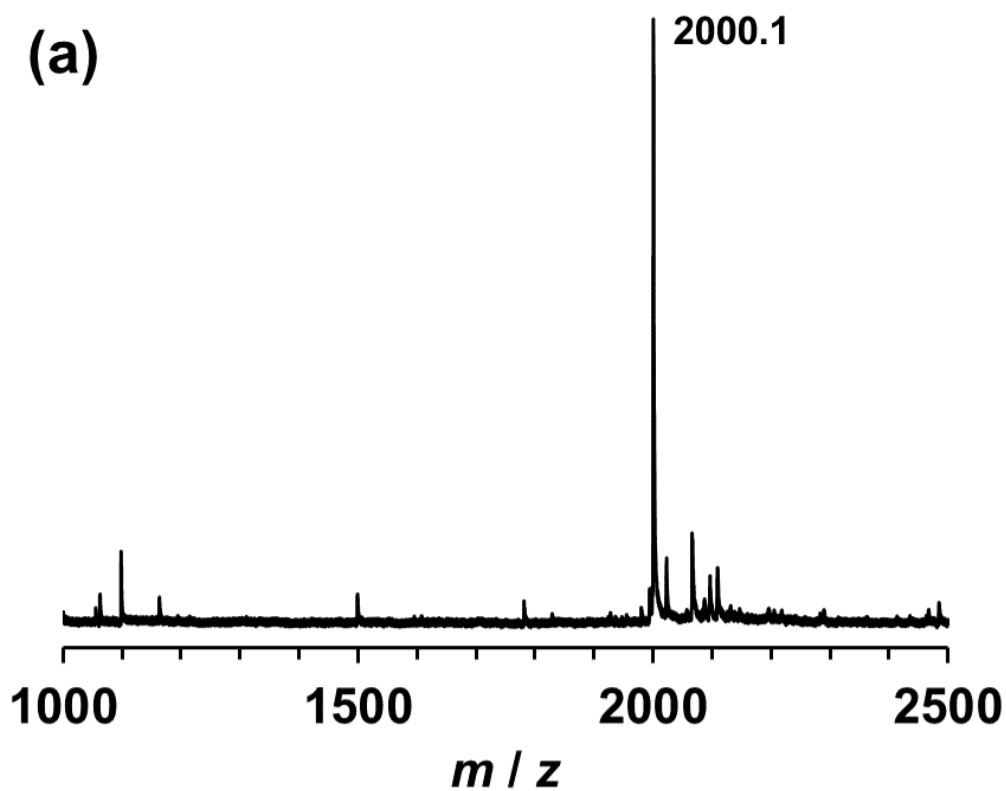


Figure 3-20. (a) Mn3-glutarate, (b) Mn3-adipate のニトロメタン溶液の CSI-MS スペクトル． $m / z = 2000.1, 2007.0$ にはそれぞれ $[(Et_4N)_{12}\{Mn_3V_{10}O_{30}\}_2\{O_2C(CH_2)_3CO_2\}]^{2+}$, $[(Et_4N)_{12}\{Mn_3V_{10}O_{30}\}_2\{O_2C(CH_2)_4CO_2\}]^{2+}$ に帰属可能なシグナルを観測．

MS スペクトルからも、三核マンガン構造含有ポリオキソバナデートとジカルボン酸が 2:1 の複合体を形成していることが示唆され、それらの化合物は溶液中でも二量体構造を維持していることが明らかとなった (Figure 3-20). これまでに、ジカルボン酸により架橋されたポリオキソメタレート二量体において、異なるメチレン炭素数のジカルボン酸から複数のポリオキソメタレート二量体が合成されている例は 2 報ある^[34,35]. それらの既報の化合物では特異的なメチレン炭素数の偶奇性が見られた. パラジウム置換シリコタングステートがジカルボン酸により連結された二量体では、ジカルボン酸が持つメチレン炭素数が奇数のみ許容されていた (Figure 3-21a)^[34]. また、[SeMo₆O₂₁]⁴⁻ユニットがジカルボン酸により架橋された二量体は、メチレン炭素数が整数のみであった (Figure 3-21b)^[35]. 一方で、**Mn3-glutarate** と **Mn3-adipate** の場合では、メチレン炭素数がそれぞれ 3 個、4 個であった. これは、既報のジカルボン酸に二量化されたポリオキソメタレートの場合では分子構造中に複数のジカルボン酸配位子を有することに対して、**Mn3-glutarate**, **Mn3-adipate** では 1 つのジカルボン酸配位子が使われているためと考えられる. **Mn3-glutarate**, **Mn3-adipate** の結晶中でのパッキングに着目すると同形で

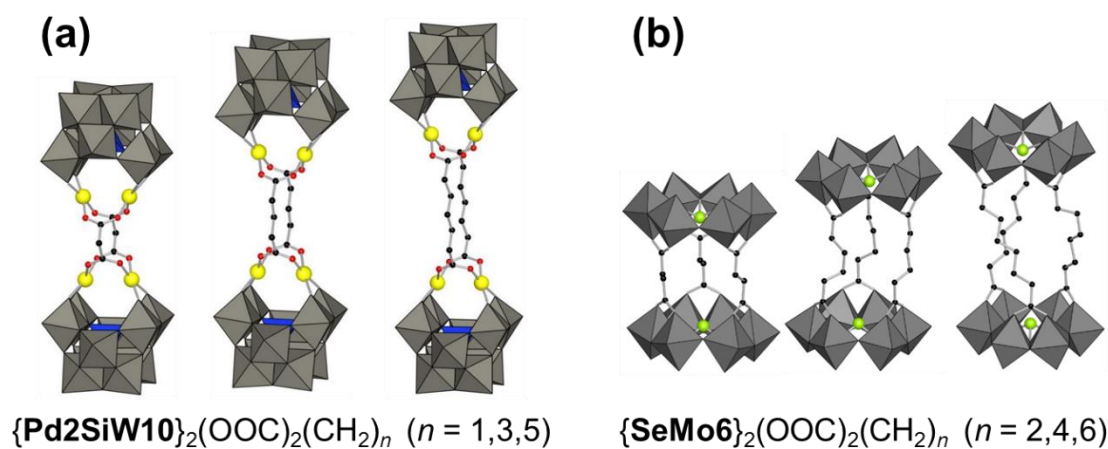


Figure 3-21. (a) $[\{(\gamma\text{-H}_2\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}\text{Pd}_2)(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2)\}_2]^{8-}$ ($n = 1, 3, 5$)^[34], (b) $[(\text{SeMo}_6\text{O}_{21})_2\{\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\}_3]^{10-}$ ($n = 2, 4, 6$)^[35] のアニオン構造.

あり、結晶学データも類似していた (Figure 3-19, Table 3-6). 2つの三核マンガン含有ポリオキソバナデートフラグメント ($\{\text{Mn}_3(\text{H}_2\text{O})\text{V}_{10}\text{O}_{30}\}^{4-}$) を連結するジカルボン酸配位子は折りたたまれており、結果として二量体は約 115°曲がった V 型構造を形成していた. 二量体分子内の三核マンガン構造間の距離 (カルボキシル基の酸素原子間の距離) は **Mn3-glutarate** (5.4 Å) と **Mn3-adipate** (5.7 Å) では予想より小さな差であった. グルタル酸配位子が持つ二面角は 69.1, 177.4, 84.1, 170.4°であり、アジピン酸配位子が持つ

二面角は 64.1, 66.5, 177.0°もしくは 62.3, 64.6, 178.5°であった. このことはジカルボン酸配位子のアルキル鎖が分子内の三核マンガンの構造間で折り曲げられていることを示している. これらの二量体化合物が持つポリオキソバナデートフラグメントは4価のアニオンであり大きな負電荷を持つため, ジカルボン酸により二量化されることで大きな静電反発が働き, それぞれのフラグメントが最も遠い位置に離れることが予想される. しかし, 結晶構造解析により明らかとなった実際の構造は2つの4価アニオン同士が近付けられた V 型構造であった. 結晶構造中には, 二つのアニオン間にテトラエチルアンモニウムカチオンが挟まれており, このことによって静電反発が緩和されたと考えられる. 既報においてもポリオキソメタレート二量体の間にカチオンがサンドイッチされることで結晶構造全体が安定化されている例は知られているが, 通常ポリオキソメタレート骨格が持つ末端オキソ基とカチオンが結合を作る^[36,37]. しかし, 今回の系ではサンドイッチされているカチオンは非結合性のテトラエチルアンモニウムであり, 特異的なアニオン-カチオン-アニオン相互作用によりポリオキソバナデート二量体がピンセットのように機能したと考えられる (Figure 3-22).

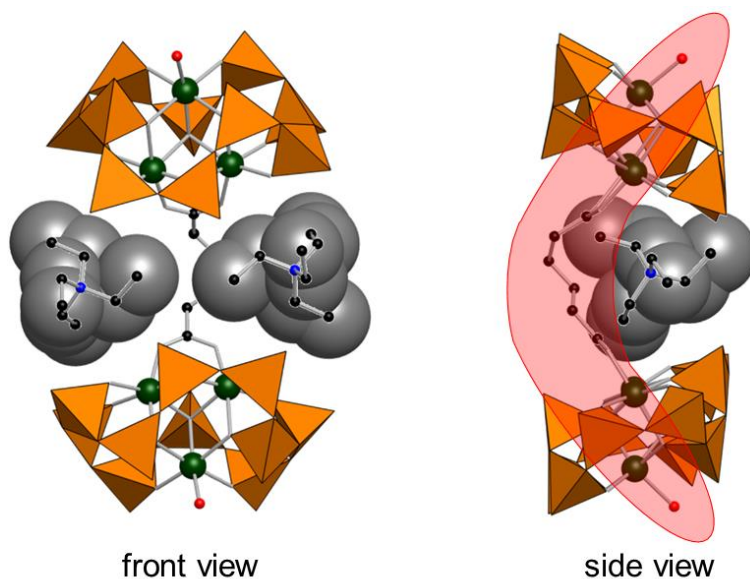


Figure 3-22. Mn₃-adipate のアニオン構造とポリオキソバナデートフラグメントにサンドイッチされるテトラエチルアンモニウムカチオンの正面図 (左) と側面図 (右).

3-3-3. マンガンイオンの酸化数による多核マンガン含有ポリオキソバナデートの核数変化

本項ではマンガンの酸化状態の変化に着目して核数変換およびポリオキソバナデートの構造変換を検討した。化合物 **Mn2** は2個の Mn^{2+} が二つの $(\text{V}_5\text{O}_{15})^{5-}$ にサンドイッチされたアニオン構造である。配位子として使われている $(\text{V}_5\text{O}_{15})^{5-}$ は二核マンガンに対して十分に大きく、**Mn2** には空いた配位座と見なせる空間が存在している (Figure 3-23a)。しかし、**Mn2** に対して $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ を反応させると、2つの $(\text{V}_5\text{O}_{15})^{5-}$ から1つのリング型 $(\text{V}_{10}\text{O}_{30})^{10-}$ に変化してその中心部位に三核マンガン構造を有する **Mn3** が形成することが3-3-1項の検討から明らかとなった^[38]。これは、 Mn^{2+} が空き配位座に対して大きなイオンであったためと考えられる。金属イオンは酸化数が高いほどイオン半径が小さい (Mn^{2+} : 0.830 Å, Mn^{3+} : 0.645 Å, Mn^{4+} : 0.530 Å)^[39] ため、 Mn^{2+} よりも高原子価のマンガンイオンを用いる反応条件であれば、**Mn2** が持つ空き配位座に追加のマンガンイオンを導入可能と考えた。

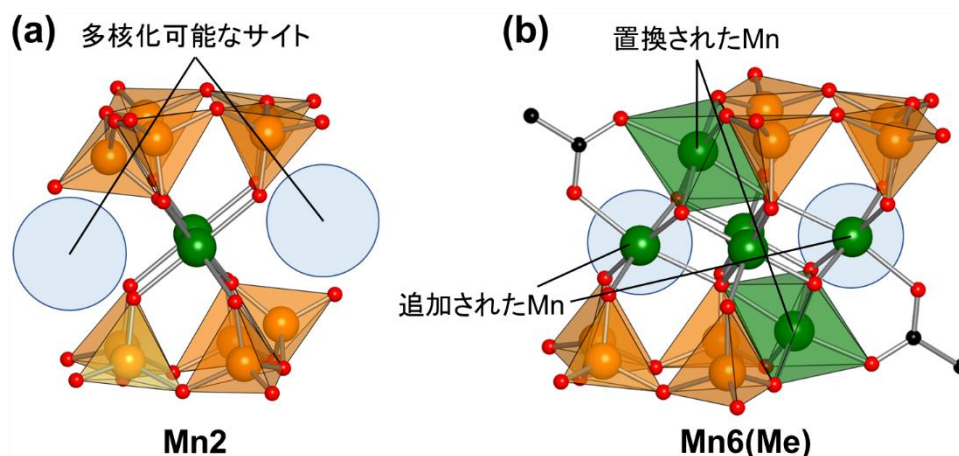


Figure 3-23. (a) **Mn2** と (b) **Mn6(Me)** ($[\text{Mn}_6\text{O}_6(\text{V}_4\text{O}_{13})_2(\text{OAc})_2]^{6-}$) のアニオン構造の比較。

Mn^{3+} や Mn^{4+} を有するマンガン錯体の合成手法として、(1) Mn^{2+} から合成した化合物を酸化剤やバルク電解により酸化、(2) $[\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OAc})_{16}]$ のような $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ の混合原子価錯体を出発物質として利用、(3) Mn^{2+} と MnO_4^- を混合することにより *in situ* で準備した Mn^{3+} , Mn^{4+} イオンソースの利用、が考えられる。本研究においては **Mn2** の空きサイトに Mn^{3+} または Mn^{4+} がアクセスできる反応条件が適していることから、 Mn^{2+} と MnO_4^- を混合する方法を選択し、化合物 **Mn2** に対して $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ と酸化剤として (*n*- Bu_4N) MnO_4 を反応させる条件を検討した。**Mn2** に対して 3.5 当量の $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ と 2 当量

の (*n*-Bu₄N)MnO₄ をアセトニトリル中で 24 時間, 80 °C の条件下で反応させたとき, 生成物 (**Mn6(Me)**) の茶色粉末が得られた. 得られた生成物の IR スペクトルは, ポリオキシソバナデートの指紋領域 (1100–400 cm⁻¹) において出発物質の **Mn2** および MnO₄⁻ が存在しない条件下で生成する **Mn3** とは異なる IR パターンを示しており, MnO₄⁻ を酸化剤として *in situ* で Mn³⁺ または Mn⁴⁺ を発生させることで新たなアニオン構造が生成することが示唆された (Figure 3-24). また, 架橋カルボン酸に特徴的な 2 つの吸収帯が $\nu_{\text{asym}} = 1569 \text{ cm}^{-1}$ および $\nu_{\text{sym}} = 1416 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta = 153 \text{ cm}^{-1}$) に観測された^[15]. 元素分析 (C, H, N, Mn, V) より **Mn6(Me)** にはそれぞれ Et₄N : Mn : V : OAc = 3 : 3 : 4 : 1 の比で含まれていることが示唆された. 化合物 **Mn6(Me)** の X 線構造解析に適した単結晶はニトロメタン/酢酸

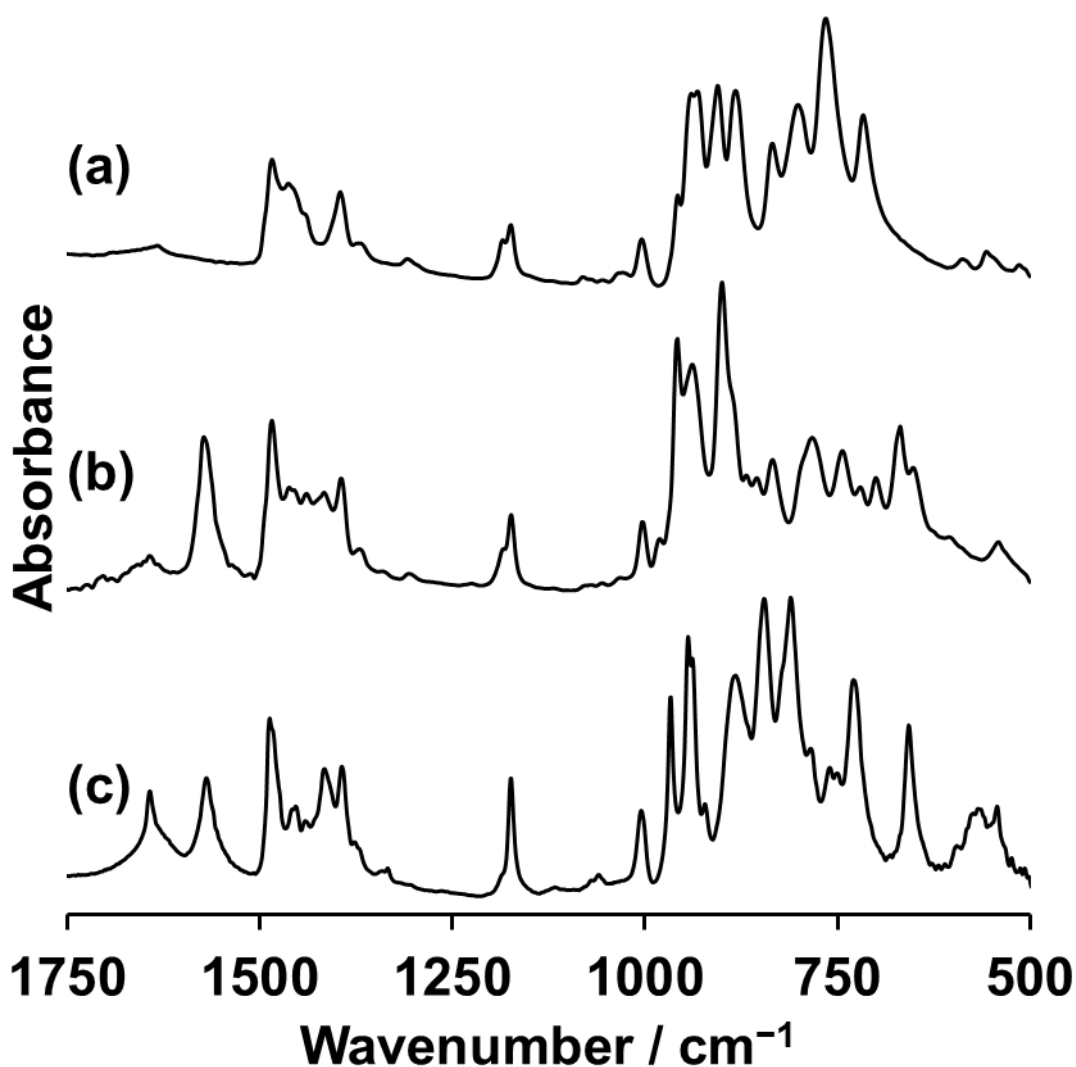


Figure 3-24. (a) **Mn2**, (b) **Mn3-acetate**, (c) **Mn6(Me)** の IR スペクトル.

Table 3-7. Mn6(R) (R = Me, Ph, *p*-ClPh, *p*-NO₂Ph, *p*-MePh), **Mn6(R)ox** (R = *p*-MnPh, *o*-MePh)
の結晶学データ

	Mn6(Me)	Mn6(Ph)	Mn6(<i>p</i>-ClPh)	Mn6(<i>p</i>-NO₂Ph)
formula	C ₅₂ H ₁₃₀ Mn ₆ N ₆ O ₃₈ V ₈	C ₇₀ H ₁₅₄ Mn ₆ N ₁₄ O ₅₂ V ₈	C ₇₂ H ₁₅₄ Cl ₂ Mn ₆ N ₁₆ O ₅₆ V ₈	C ₃₄ H ₇₃ Mn ₃ N ₇ O ₂₆ V ₄
fw	2184.8	2761.22		
crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (#14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (#14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (#14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (#14)
<i>a</i> (Å)	14.4163(3)	15.1262(4)	15.2732(7)	15.2949(4)
<i>b</i> (Å)	24.0448(5)	16.2033(4)	16.3157(7)	16.3939(4)
<i>c</i> (Å)	13.6611(3)	24.7209(6)	24.4982(11)	24.2876(6)
α (deg)	90	90	90	90
β (deg)	116.857(1)	99.968(1)	97.457(2)	96.3330(10)
γ (deg)	90	90	90	90
<i>V</i> (Å ³)	4224.66(16)	5967.5(3)	6053.1	6052.8(3)
<i>Z</i>	2	2	2	2
temp. (K)	90(2)	90(2)	90(2)	90(2)
GOF	0.990	1.029	1.029	1.063
<i>R</i> 1 [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0353	0.0693	0.0708	0.0620
<i>wR</i> 2 [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0805	0.2197	0.1886	0.1912

$$R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|. \quad wR2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)] / \sum [w(F_o^2)] \}^{1/2}.$$

Table 3-7. Mn6(R) (R = Me, Ph, *p*-ClPh, *p*-NO₂Ph, *p*-MePh), **Mn6(R)ox** (R = *p*-MnPh, *o*-MePh) の結晶学データ (続き)

	Mn6(<i>p</i>-MePh)	Mn6(<i>p</i>-MePh)ox	Mn6(<i>o</i>-MePh)ox
formula	C ₆₉ H ₁₄₉ Mn ₆ N ₁₁ O ₄₇ V ₈	C ₅₆ H ₁₁₄ Mn ₆ N ₅ O ₃₆ V ₈	C ₅₀ H ₁₁₄ Mn ₆ N ₅ O ₃₆ V ₈
fw	2622.14	2170.68	2170.68
crystal system	triclinic	triclinic	monoclinic
space group	<i>P</i> -1 (#2)	<i>P</i> -1 (#2)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (#14)
<i>a</i> (Å)	14.8347(4)	13.2804(3)	14.2609(3)
<i>b</i> (Å)	14.9350(4)	19.0829(4)	24.8229(5)
<i>c</i> (Å)	26.9416(6)	20.3236(5)	13.5776(3)
<i>α</i> (deg)	84.8770(10)	81.6060(10)	90
<i>β</i> (deg)	88.8120(10)	72.9290(10)	117.4990(10)
<i>γ</i> (deg)	65.6960(10)	73.6790(10)	90
<i>V</i> (Å ³)	5417.5(2)	4713.92(19)	4263.39(16)
<i>Z</i>	2	2	2
temp. (K)	90(2)	90(2)	90(2)
GOF	1.031	1.116	1.034
<i>R</i> 1 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0501	0.1079	0.0490
<i>wR</i> 2 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.1408	0.3194	0.1137

$$R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|. \quad wR2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)] / \sum [w(F_o^2)] \}^{1/2}.$$

エチル混合用液から再結晶することにより得られた。化合物 **Mn6(Me)** のアニオン構造は、6 個のマンガンがポリオキソバナデートと酢酸配位子により安定化された構造であることが、X 構造解析から明らかとなった (Table 3-7)。六核マンガン構造は 6 個のマンガン原子と 6 個の酸素原子からなる面共有ダブルキュバン型 **Mn₆O₆** 構造であった (Figure 3-25)。ポリオキソバナデート部位は四面体 VO₄ ユニットが連結して形成したオープンリング型 [V₄O₁₃]⁶⁻ であり、2 つの [V₄O₁₃]⁶⁻ により六核マンガン構造がサンドイッチされていた。**Mn2** と **Mn6(Me)** のアニオン構造と比較すると、**Mn2** では空き配位座であったサイトに **Mn6(Me)** ではマンガン原子が追加されていた。また、**Mn2** の [V₅O₁₅]⁷⁻ のうちで Mn-μ₃-O-Mn の μ₃-O に配位するために二核マンガン構造に向けて折りたたまれていた 1 つの VO₄ ユニットの位置が、**Mn6(Me)** では MnO₆ ユニットに置換されていた

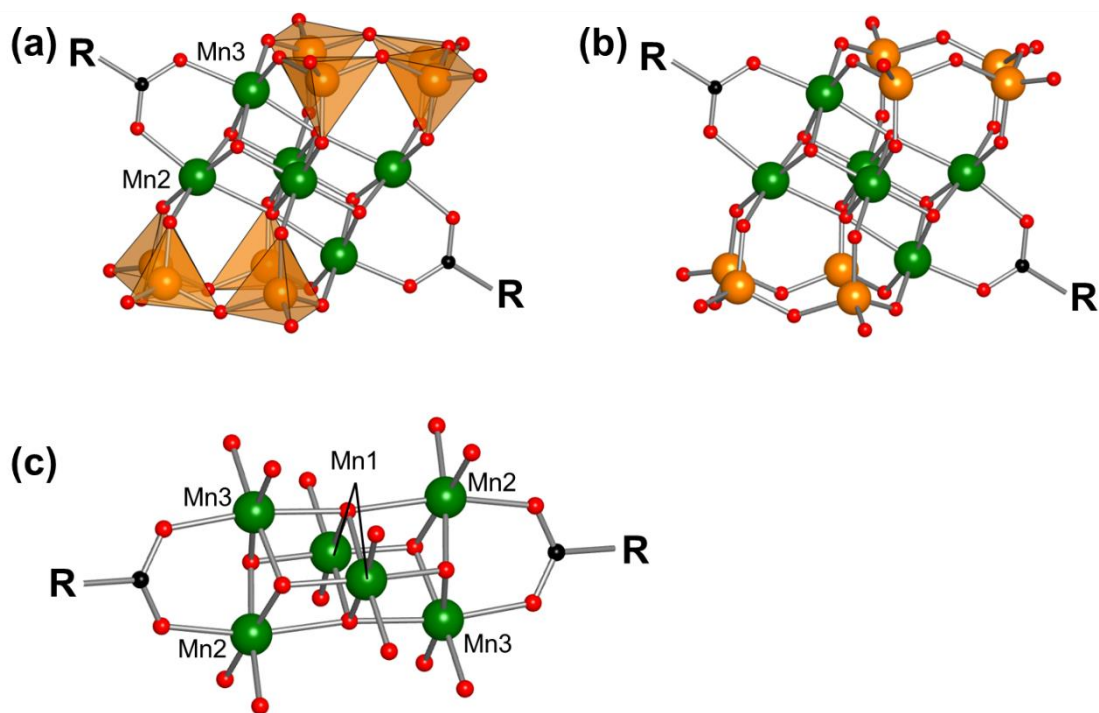


Figure 3-25. **Mn6(R)**のアニオン構造の (a) 多面体モデル, (b) ボールアンドスティックモデル表示と (c) 六核マンガン構造. 橙色四面体および緑色, 橙色, 赤色, 黒色のボールはそれぞれ VO_4 ユニット, マンガン原子, 酸素原子, 炭素原子を示す.

(Figure 3-23b). **Mn6(Me)**の結晶構造解析を基にした BVS 値は, Mn1 (3.8), Mn2 (3.1), Mn3 (3.1), V (5.0–5.1) であり, Mn1, Mn2, Mn3, V のそれぞれの価数は+4, +3, +3, +5 であることが示唆された. また, 面共有ダブルキューバン型 Mn_6O_6 を構成する酸素原子の BVS 値 (1.8–1.9) は架橋オキソ基 ($\mu_3\text{-O}$) であることを示唆していた. これらのことから六核マンガン構造は $[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Mn}^{\text{IV}}_2\text{O}_6]^{8+}$ であることが明らかとなった. 結晶構造中, 1つのアニオンに対して6個のテトラエチルアンモニウムカチオンが存在しており, 元素分析の結果とよく一致している. また, **Mn6(Me)**のアセトニトリル溶液の CSI-MS スペクトルからは, $m/z = 2089.3$ および 2278.5 にそれぞれ $\{(\text{Et}_4\text{N})_6[\text{Mn}_6\text{O}_6(\text{V}_4\text{O}_{13})_2(\text{OAc})]\}^+$, $\{(\text{Et}_4\text{N})_7[\text{Mn}_6\text{O}_6(\text{V}_4\text{O}_{13})_2(\text{OAc})_2]\}^+$ に帰属可能なシグナルが観測された (Figure 3-26). X線構造解析, 元素分析, CSI-MS 分析の結果から, 化合物 **Mn6(Me)**の組成式は $(\text{Et}_4\text{N})_6[\text{Mn}_6\text{O}_6(\text{V}_4\text{O}_{13})_2(\text{OAc})_2]$ であることが明らかとなった.

化合物 **Mn6(Me)**は骨格中に酢酸配位子を有することが構造解析より明らかとなったが, 異種のカルボン酸配位子の場合でも同様のアニオン構造が形成するのかが検討した. $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{MnO}_4$, $\text{Mn}(\text{RCO}_2)_2$, $(\text{Et}_4\text{N})[\text{VO}_3]$ をアセトニトリル中で24時間, 80°C の条件下で反応させることにより, それぞれ対応する置換基を有する誘導体, **Mn6(R)**

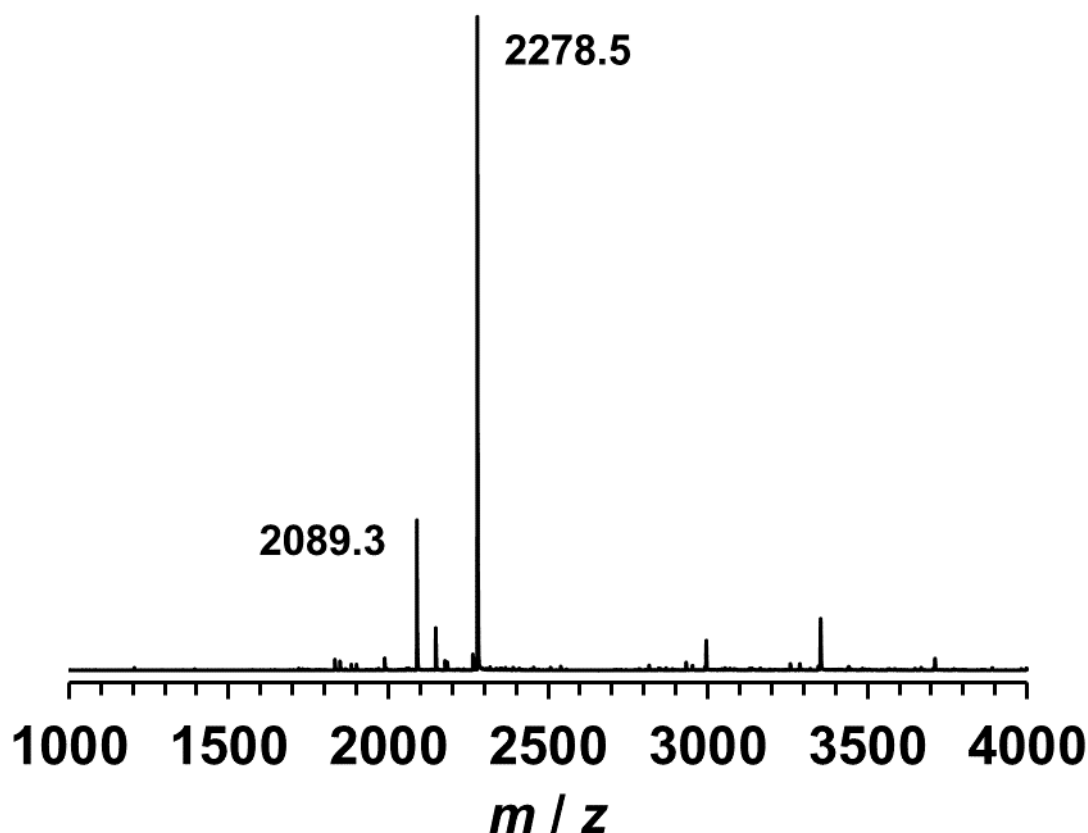


Figure 3-26. **Mn6(Me)** のアセトニトリル溶液の CSI-MS スペクトル.

$[\text{Mn}_6\text{O}_6(\text{V}_4\text{O}_{13})_2(\text{RCO}_2)_2]^{6-}$, $\text{R} = \text{Ph}, p\text{-MePh}, p\text{-MeOPh}, p\text{-ClPh}, p\text{-NO}_2\text{Ph}$, が収率 31–73% で合成された. 得られた置換安息香酸を有する **Mn6(R)** の IR スペクトルからは, 酢酸配位子を有する **Mn6(Me)** と同様の IR パターンが観測されたことから (Figure 3-27), **Mn6(Me)** の酢酸配位子が置換されたアニオン構造であることが示唆された. この結果は X 線構造解析 (Table 3-7), 元素分析, CSI-MS 分析 (Figure 3-28) から支持された.

3-3-2.項では, **Mn3-acetate** に対して安息香酸を反応させることで配位子交換されて **Mn3-benzoate** を生成することが示された. そこで, **Mn6(Me)** に対して *o*-メチル安息香酸を反応させることによる配位子交換を検討した. **Mn6(Me)** に対して 8 当量の *o*-メチル安息香酸をアセトニトリル中, 室温で 2 時間反応させることで, **Mn6(*o*-MePh)ox** の茶色沈殿が得られた. **Mn6(*o*-MePh)ox** の IR スペクトルは, $1100\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ の範囲において出発物質である **Mn6(Me)** とは若干異なるピーク位置や吸収強度のパターンを示した (Figure 3-29). X 線構造解析に適した **Mn6(*o*-MePh)ox** の単結晶はジメチルスルホキシド/アセトンの混合溶媒から再結晶することにより得られた. X 線構造解析から, **Mn6(*o*-**

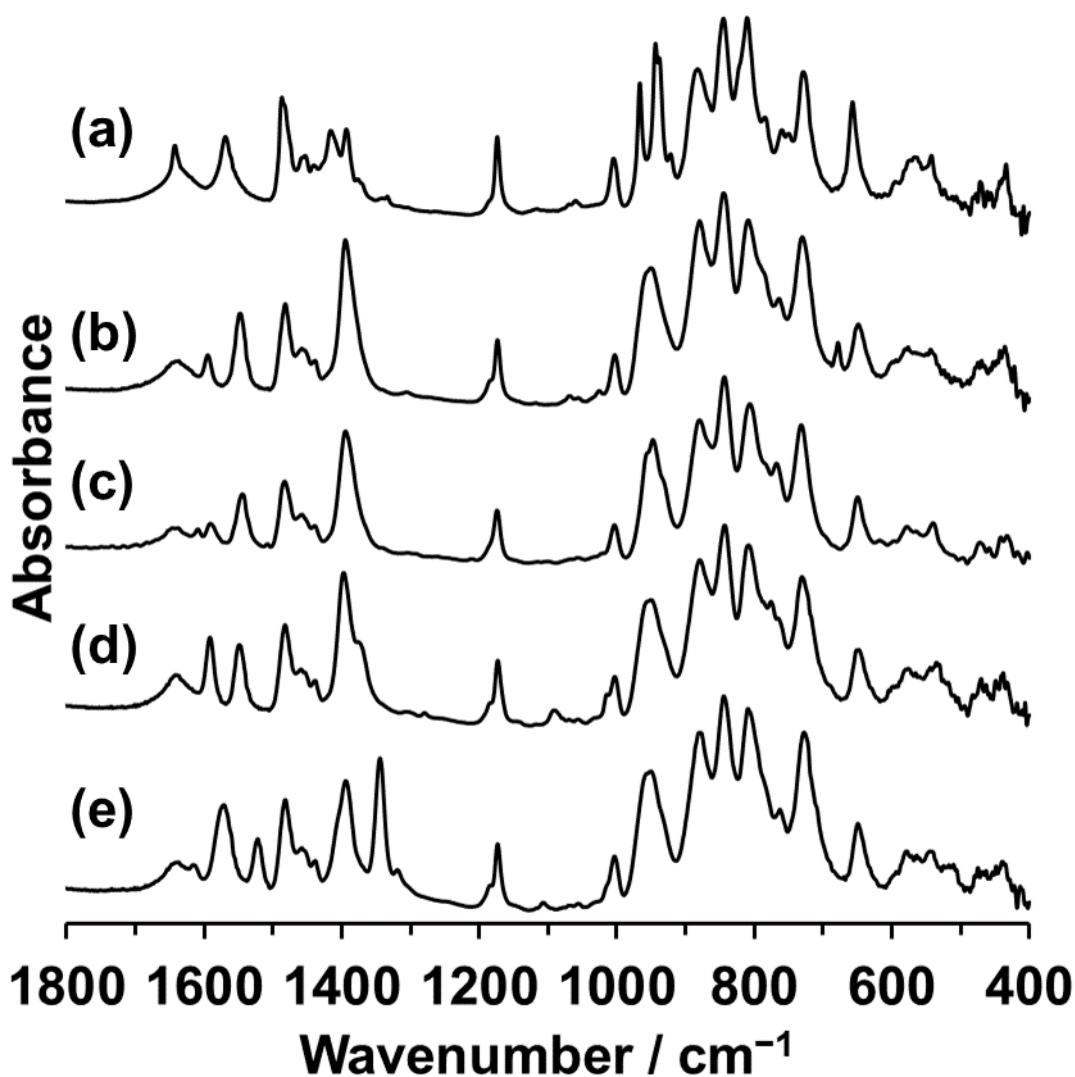


Figure 3-27. (a) $\text{Mn6}(\text{Me})$, (b) $\text{Mn6}(\text{Ph})$, (c) $\text{Mn6}(p\text{-MePh})$, (d) $\text{Mn6}(p\text{-ClPh})$, (e) $\text{Mn6}(p\text{-NO}_2\text{Ph})$ の IR スペクトル.

$\text{MePh}(\text{ox})$ は $\text{Mn6}(\text{Me})$ と同様のアニオン構造であり，酢酸配位子が *o*-メチル安息香酸配位子に交換されていた (Table 3-7). しかし， $\text{Mn6}(o\text{-MePh})\text{ox}$ の X 線構造解析の結果を基にした BVS 値は，Mn1 (3.5), Mn2 (4.0), Mn3 (3.1), V (5.1–5.2) であり，Mn1, Mn2, Mn3, V のそれぞれの価数は +3/+4, +4, +3, +5 であることが示唆された. Mn1 の BVS 値が 3.5 という結果は，Mn1 のサイトに Mn^{3+} と Mn^{4+} が結晶学的にディスオーダーしていることを示していると考えられる. これらの結果から， $\text{Mn6}(o\text{-MePh})\text{ox}$ の六核マンガン構造は，出発物質である $\text{Mn6}(\text{Me})$ の一電子酸化体に相当する $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Mn}^{\text{IV}}_3\text{O}_6]^{9+}$ であることが明らかとなった. 実際に，結晶構造中では 1 つのアニオンに対して 5 個のテトラエチル

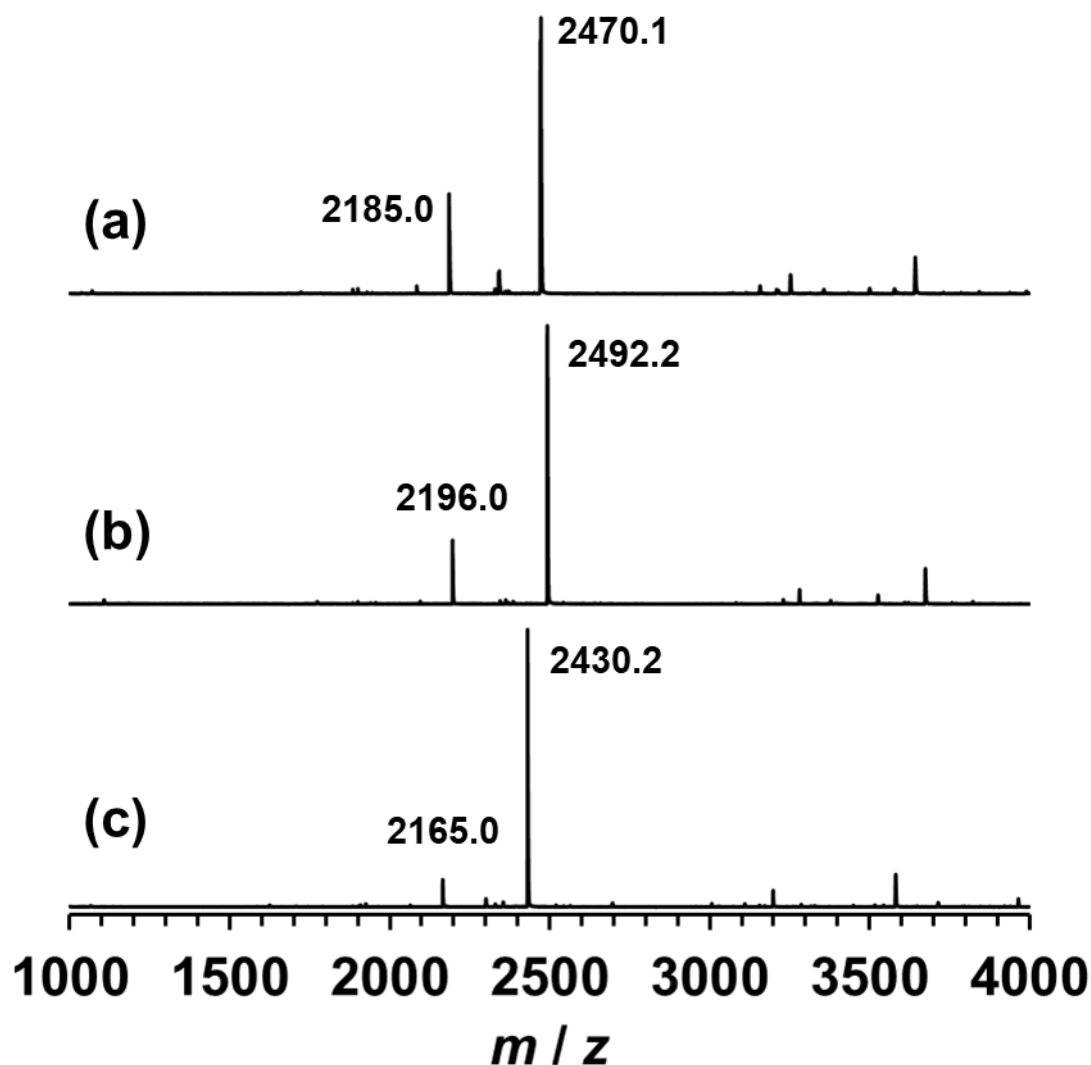


Figure 3-28. (a) $\text{Mn6}(p\text{-ClPh})$, (b) $\text{Mn6}(p\text{-NO}_2\text{Ph})$, (c) $\text{Mn6}(p\text{-MePh})$ のアセトニトリル溶液の CSI-MS スペクトル.

アンモニウムカチオンがパッキングされていた。また、元素分析 (C, H, N, Mn, V) より $\text{Mn6}(o\text{-MePh})\text{ox}$ にはそれぞれ $\text{Et}_4\text{N} : \text{Mn} : \text{V} : \text{OAc} = 5 : 6 : 8 : 2$ の比で含まれていることが示唆され、結晶学データを支持している。 $\text{Mn6}(o\text{-MePh})\text{ox}$ のアセトニトリル溶液の CSI-MS スペクトルからは、 $m/z = 2300.4$ に $\{(\text{Et}_4\text{N})_6\text{Mn}_6\text{O}_6(\text{V}_4\text{O}_{13})_2(\text{MePhCO}_2)_2\}^+$ に帰属可能なシグナルが観測された (Figure 3-30)。このことは $\text{Mn6}(o\text{-MePh})\text{ox}$ は溶液中でも交換された *o*-メチル安息香酸配位子が保存され、一電子酸化された状態も維持していることを示している。 $\text{Mn6}(p\text{-MePh})$ に対しても、 *p*-メチル安息香酸を用いて同様の反応を行うことにより一電子酸化された $\text{Mn6}(p\text{-MePh})\text{ox}$ が得られることが IR スペクトル, X 線

構造解析, 元素分析から明らかとなった. **Mn6(*p*-MePh)**のアセトニトリル溶液に対して *p*-メチル安息香酸を 4 当量, 8 当量加えたときの CSI-MS 分析では, *p*-メチル安息香酸の添加量が 4 当量するとき一電子酸化された種 ($\{(\text{Et}_4\text{N})_6[\text{Mn}_6\text{O}_6(\text{V}_4\text{O}_{13})_2(\text{MePhCO}_2)_2]\}^+$, $m/z = 2430.2$) と未反応の種 ($\{(\text{Et}_4\text{N})_5[\text{Mn}_6\text{O}_6(\text{V}_4\text{O}_{13})_2(\text{MePhCO}_2)_2]\}^+$, $m/z = 2300.1$) に由来するシグナルが観測されたことに対して, 8 当量するとき未反応の種は見られず一電子酸化体に帰属可能なシグナルのみが観測された (Figure 3-31). 従って, この反応はメチル安息香酸を **Mn6** に対して 8 当量加えることで完全に進行させられることが明らかとなった.

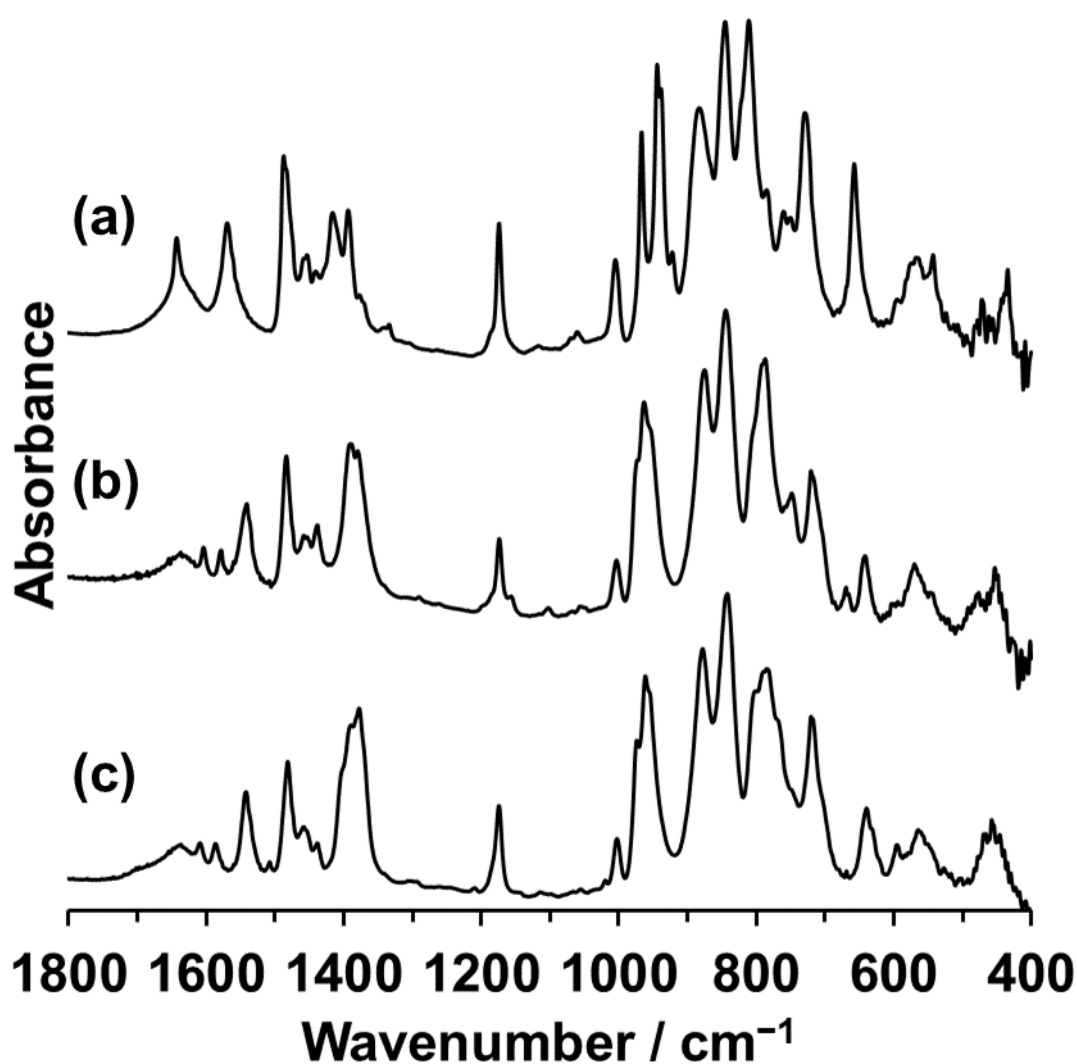


Figure 3-29. (a) **Mn6(Me)**, (b) **Mn6(*o*-MePh)ox**, (c) **Mn6(*p*-MePh)** の IR スペクトル.

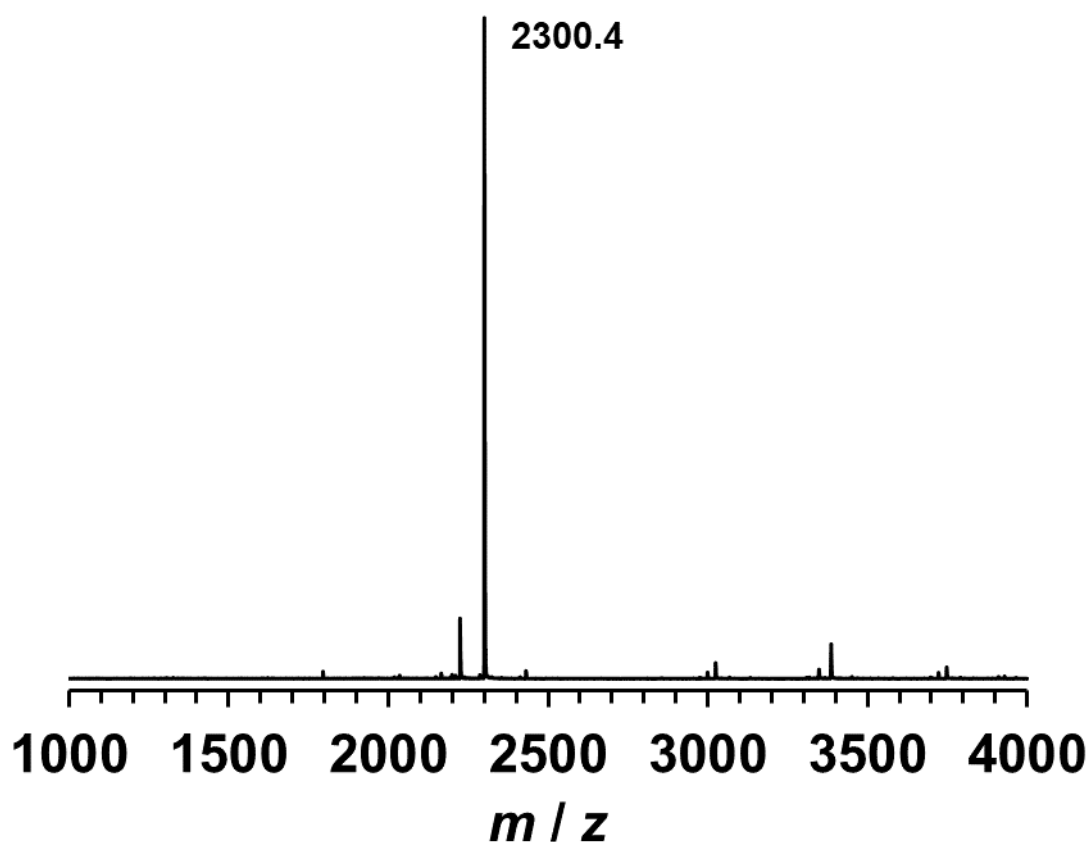


Figure 3-30. **Mn6**(*o*-MePh) のアセトニトリル溶液の CSI-MS スペクトル.

Mn6 に対してメチル安息香酸を作用させることによる **Mn6ox** の生成において、カルボン酸が酸化剤として働くことは考えにくい. 次に酸素分子による酸化について考察するために、窒素雰囲気下で同様の反応を検討した. グローブボックス中で **Mn6**(*p*-MePh) に対して 8 当量の *p*-メチル安息香酸を超脱水アセトニトリル中で 2 時間、室温条件下で反応させることで **Mn6**(*p*-MePh)ox の茶色粉末が得られることが IR スペクトルから示唆された. このことから、**Mn6**(*p*-MePh)ox の生成において酸素分子は酸化剤として反応に関与していないことが示唆された. マンガンイオンは+2, +3, +4 価のように複数の安定な酸化状態を持つことから、マンガン化合物は酸・塩基性や温度、配位子、共存イオンなどの雰囲気によって最安定な酸化状態が異なる. 例えば、スピネル型構造のリチウムマンガン酸化物, $\text{Li}[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_4]$, は酸処理することにより $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2\text{O}_4]$ となることが報告されており、これは Mn^{3+} が酸性条件により不均化反応 ($2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$) を起こす結果 Mn^{4+} を生成したためである^[40]. 本研究で見られた **Mn6** から **Mn6ox** が生成

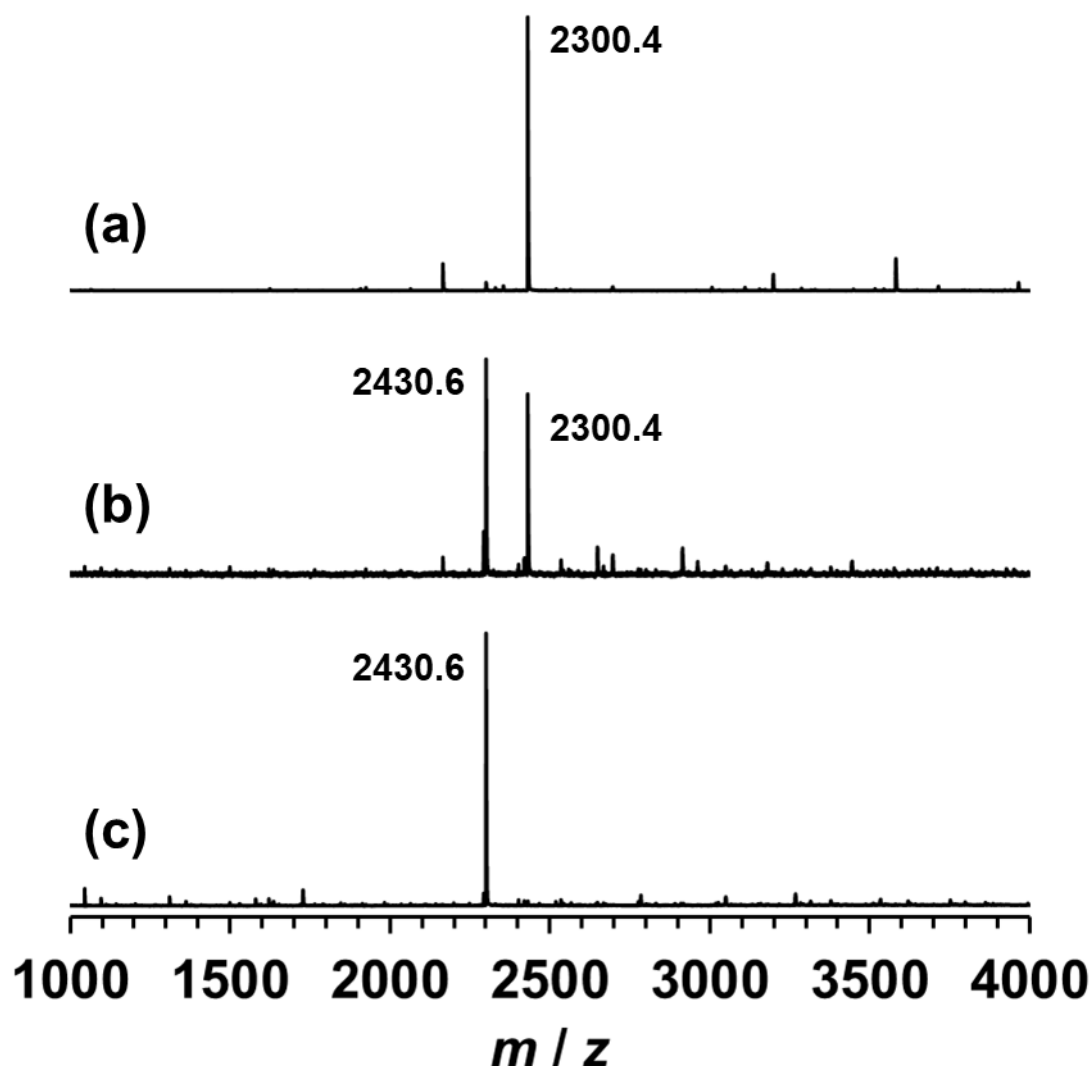


Figure 3-31. (a) $\text{Mn6}(p\text{-MePh})$, (b) 4 当量の p -メチル安息香酸を添加した $\text{Mn6}(p\text{-MePh})$, (c) 8 当量の p -メチル安息香酸を添加した $\text{Mn6}(p\text{-MePh})$ の CSI-MS スペクトル.

する反応も、カルボン酸添加による不均化反応が原因だと考えられる。

六核マンガンを含むポリオキソバナデートの電気化学的性質を調べるためにサイクリックボルタンメトリーを行った。測定はアセトニトリルを溶媒として、サンプル濃度 (Mn6 , Mn6ox) 1.0 mM, 支持電解質濃度 ($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$) 0.1 M を用いて、窒素雰囲気下、室温、スキャン速度 100 mV/s の条件で行った。セルは三電極系を用い、作用極にグラッシーカーボン電極、対極に白金線電極、参照電極に Ag/Ag^+ 電極を用いた。全ての CV データはフェロセン/フェリシニウム (Fc/Fc^+) の酸化還元電位を基準にして $E = V$ (vs. Fc/Fc^+) として補正した。 $\text{Mn6}(\text{R})$ の CV より、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ に帰属される 2 つの可逆な酸化

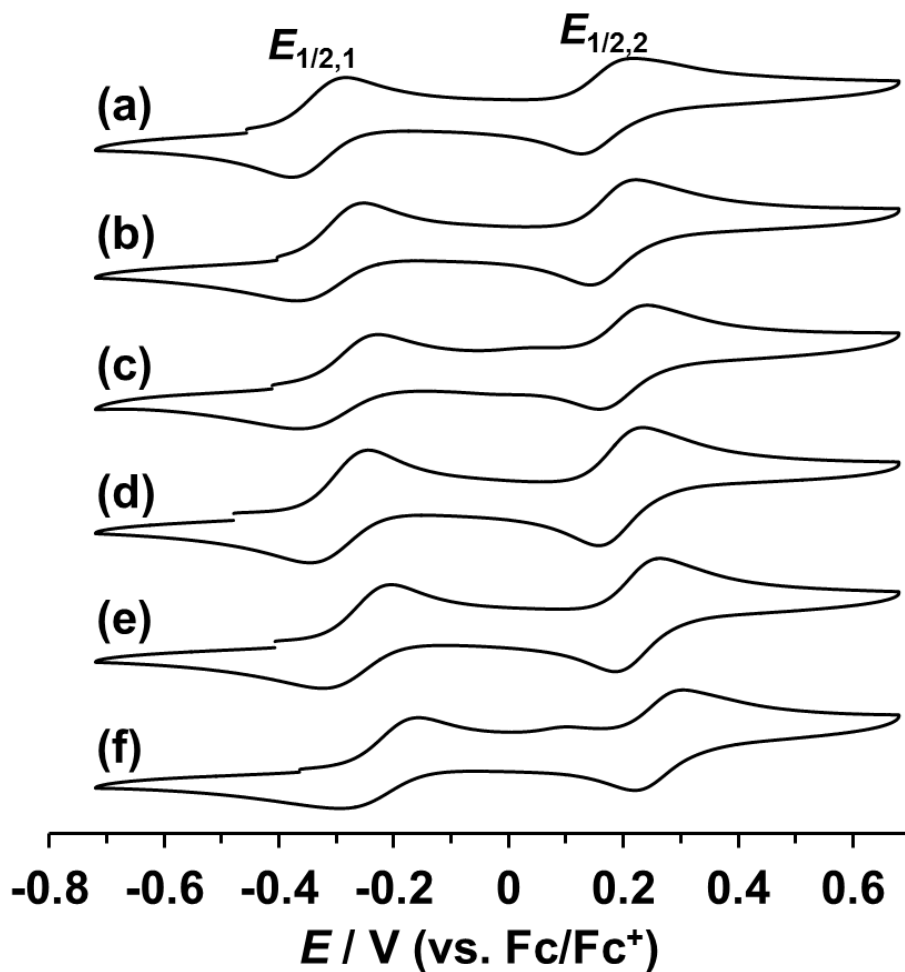


Figure 3-32. (a) Mn6(Me), (b) Mn6(*p*-MeOPh), (c) Mn6(Ph), (d) Mn6(*p*-MePh), (e) Mn6(*p*-ClPh), (f) Mn6(*p*-NO₂Ph) のサイクリックボルタモグラム.

Table 3-8. Mn6(R) が有するカルボン酸配位子の物性と CV データの関係

	$E_{1/2,1}$ V (vs. Fc/Fc ⁺)	$E_{1/2,2}$ V (vs. Fc/Fc ⁺)	カルボン酸の pK_a	ハメット定数
1(Me)	-0.331	0.172	4.76	-
1(<i>p</i>-MeOPh)	-0.311	0.182	4.47	-0.16
1(Ph)	-0.297	0.200	4.20	0
1(<i>p</i>-MePh)	-0.276	0.215	4.34	-0.11
1(<i>p</i>-ClPh)	-0.265	0.225	3.99	0.27
1(<i>p</i>-NO₂Ph)	-0.225	0.262	3.44	0.74

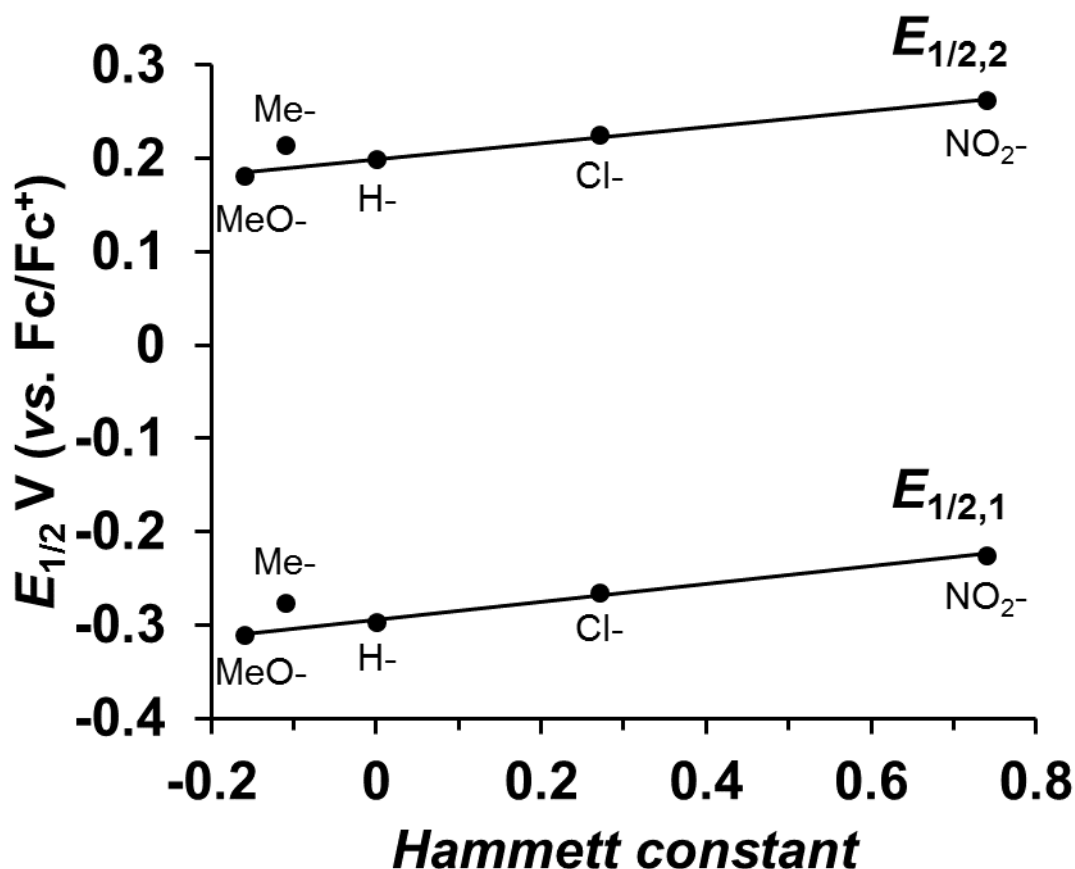


Figure 3-33. Mn6(R) の $E_{1/2}$ 値とハメット定数の関係.

還元対が観測された (Figure 3-32, Table 3-8). 置換安息香酸を配位子に持つ Mn6(R) の $E_{1/2}$ 値に着目すると, 置換基により $E_{1/2,1}$ 値, $E_{1/2,2}$ 値ともに違いが見られた. 置換基の電子供与性が大きいほど負側にピークを示し, 電子吸引力が大きいほど正側にシフトしていた. 得られた $E_{1/2}$ 値をそれぞれの置換安息香酸のハメット定数によりプロットすると, $\text{Mn6}(p\text{-MeOPh})$, Mn6(Ph) , $\text{Mn6}(p\text{-ClPh})$, $\text{Mn6}(p\text{-NO}_2\text{Ph})$ の $E_{1/2}$ は直線関係にあることが示された (Figure 3-33). このことから, 置換基を選択することにより六核マンガン含有ポリオキソバナデートの物性を制御できることが明らかとなった.

次に, 六核マンガン含有ポリオキソバナデートの磁気特性を調べるために温度依存磁化率測定を行った. Mn6(R) の多結晶サンプルを用いて 1000 Oe, 2–300 K の条件下で行った. 得られた温度依存 $\chi_{\text{M}}T$ を Figure 3-34 に示した. 300 K における $\chi_{\text{M}}T$ 値は Mn6(Me) : $11.74 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, Mn6(Ph) : $11.92 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, $\text{Mn6}(p\text{-Me})$: $12.08 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, $\text{Mn6}(p\text{-ClPh})$: $11.79 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, $\text{Mn6}(p\text{-NO}_2\text{Ph})$: $11.28 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ であった. この値は

{Mn^{III}₄Mn^{IV}₂} のスピノンリー式から予想される値 (15.75 cm³ K mol⁻¹, μ_{spin-only} = 11.22 μ_B) よりも小さな値であった。Mn6(R)の温度依存 χ_MT プロットは類似した挙動を示していた。温度が低下するに伴い χ_MT 値も変化し、10 K 以下の低温域で最小値となるまで減少した。これらの測定結果から Mn6(R)の磁気化学特性は反強磁性相互作用が支配的な性質であることが示唆された。一方で、Mn6(*p*-MePh)ox, Mn6(*o*-MePh)の 300 K における χ_MT 値はそれぞれ 15.46 cm³ K mol⁻¹, 15.02 cm³ K mol⁻¹ であった。この値は {Mn^{III}₃Mn^{IV}₃} のスピノンリー式から予想される値 (14.63 cm³ K mol⁻¹, μ_{spin-only} = 10.82 μ_B) より若干大きな値であった。Mn6(*p*-MePh)ox の温度依存 χ_MT 値は、300 K から温度低下に伴い減少し 100 K 付近で極小値を示した後、増加して 16.9 K で極大値、その後再び 2 K で極小値となった。観測された挙動から、強磁性相互作用の寄与があることが示唆された。一方で、Mn6(*o*-MePh)ox の温度依存 χ_MT プロットは、300 K から温度低下に伴い減少し、2 K で最小値となるような極大値を示さない挙動であった。

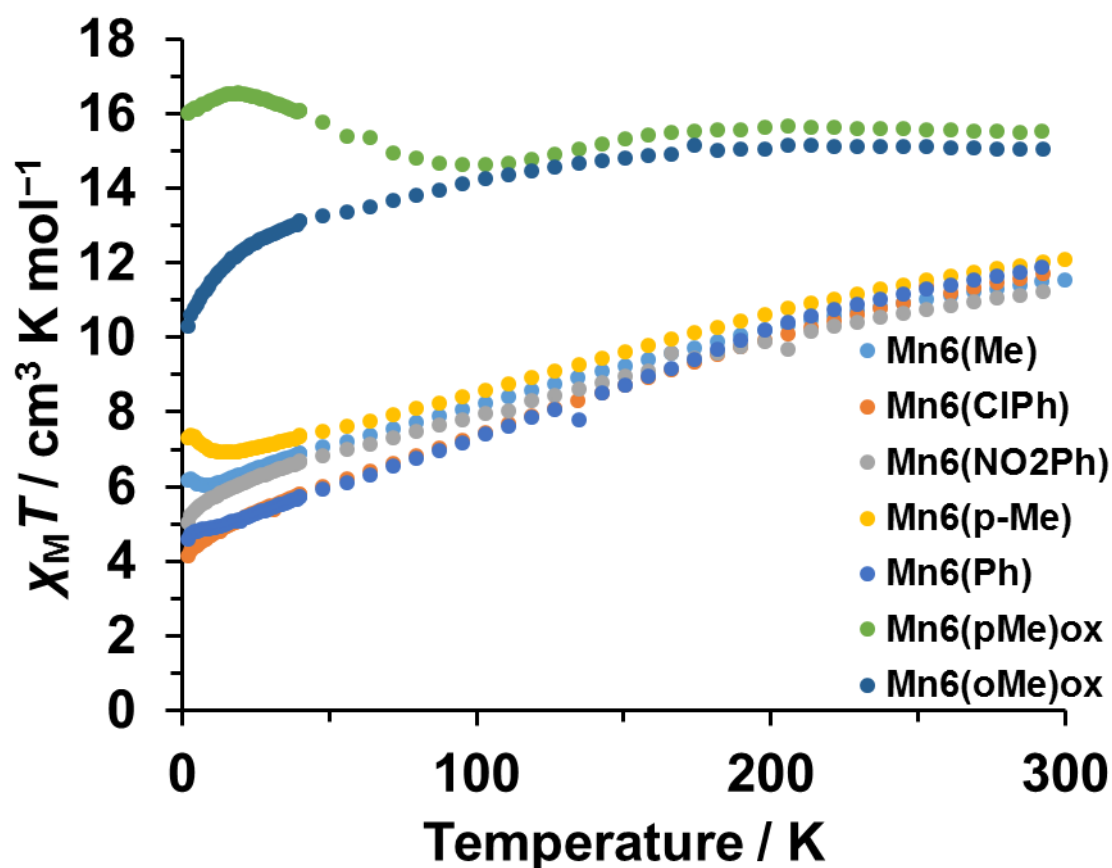


Figure 3-34. Mn6(R), Mn6(R)ox の温度依存 χ_MT プロット。測定条件: 1000 Oe, 2–300 K.

3-4. 結論

本章は①ポリオキソバナデートが柔軟な配位子として機能することを示す, ②ポリオキソバナデート配位子により安定化された多核金属構造の構造制御, が目的であった. 第2章の結果から, 金属含有ポリオキソバナデートのアニオン構造は化学的刺激を与えることで構造変化が誘起されることが明らかとなっている. この知見を基盤に, 多核金属構造の要素である核数・価数の制御を検討した.

3-3-1.項では既報の二核コバルト, マンガン構造を有するポリオキソバナデート (**Co2**, **Mn2**) に対して化学量論的な操作を行うことにより核数制御を行った. **Co2** に対して1当量の $\text{Co}(\text{OAc})_2$ を反応させることにより三核コバルト構造を有する **Co3** が合成された. **Co3** のアニオン構造は, **Co2** と共通のポリオキソバナデート部位 ($[\text{V}_{10}\text{O}_{30}]^{10-}$) を有しており, アニオン構造の分解・再集積の過程を経ない単純なコバルト核数変化であることが示唆された. また, **Co3** に対して5当量の $[\text{VO}_3]^-$ を反応させることでコバルト核数が減少して **Co2** が得られた. このとき多核コバルト構造を安定化するポリオキソバナデート配位子はそのコンホメーションとコバルトコアへの配位数を変化させることで対応していた. これらのことから, **Co2** と **Co3** は化学量論的な操作により可逆に核数変換可能であることが明らかとなった. 同様に **Mn2** に対して1当量の $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ を反応させることで, 三核マンガン構造を有する **Mn3** が生成した. **Mn3** のアニオン構造は **Co3** と同構造であった. 同様に **Mn3** に5当量の $[\text{VO}_3]^-$ を反応させることによりマンガン核数が減少して **Mn2** が生成した. この実験結果から, ポリオキソバナデートは多核金属構造の核数変化に対してコンホメーションを変化させることにより対応できる柔軟な配位子であることが明らかとなった.

3-3-3.項では **Mn2** を出発物質として, その価数変化を検討した. **Mn2** に対して Mn^{2+} のみを作用させると **Mn3** が形成するが, Mn^{7+} 存在下では六核マンガン構造を有する **Mn6(Me)** が生成することが明らかとなった. この骨格変換により多核マンガン構造は $\{\text{Mn}^{\text{II}}_2\}$ から $\{\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Mn}^{\text{IV}}_2\}$ に変化していた. **Mn6(Me)** のアニオン構造は, 前駆体である **Mn2** にマンガンイオンが追加された骨格であった. つまり, 価数変化の反応条件下ではマンガン核数が二核から六核に変化することが明らかとなった. **Mn6(Me)** の六核マンガン構造には酢酸配位子が付加しており, このカルボン酸配位子を交換することで, 置換安息香酸配位子を有する **Mn6(R)** の合成にも成功した. **Mn6(R)** のサイクリックボルタモグラムから, 置換基の違いにより $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ の $E_{1/2}$ 値が変化することが示された. 安息香酸の置換基のハメット定数と $E_{1/2}$ 値をプロットすると相関が見られた. このこと

は、カルボン酸配位子の選択によって好みの物性を得られることを示唆している。

これらの検討から、①ポリオキソバナデートは柔軟な配位子である、②ポリオキソバナデートに安定化された多核金属構造は核数および価数を制御可能であることが明らかとなった。多核金属構造の性質の要素として金属種、核数、価数があり、本章の結果から、それら全ての要素が多核金属構造含有ポリオキソバナデートにおいて制御可能であることが示唆された。

3-5. 参考文献

- [1] V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348–3391.
- [2] R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6810–6918.
- [3] S. Inami, M. Nishio, Y. Hayashi, K. Isobe, H. Kameda, T. Shimoda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 5253–5258.
- [4] H. Karaman, R. J. Barton, B. E. Robertson, D. G. Lee, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4509–4516.
- [5] H. B. Lee, E. Y. Tsui, T. Agapie, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 6832–6835.
- [6] H. Nakano, T. Ozeki, A. Yagasaki, *Acta Crystallogr., Sect. C* **2002**, *58*, m464–m465.
- [7] *CrystalClear, 1.3.6*; Rigaku And Rigaku/MSC, The Woodlands, Texas, USA.
- [8] *APEX3, SAINT, and SADABS*, Bruker AXS, Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2015**.
- [9] *CrystalStructure, 4.1*; Rigaku And Rigaku/MSC, The Woodlands, Texas, USA.
- [10] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [11] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [12] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2015**, *A71*, 3–8.
- [13] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C* **2015**, *71*, 3–8.
- [14] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, *12*, 537–541.
- [15] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd., **2009**.
- [16] T. Kurata, A. Uehara, Y. Hayashi, K. Isobe, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2524–2530.
- [17] T. Kurata, Y. Hayashi, K. Isobe, *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 218–219.
- [18] A. Seliverstov, J. Forster, M. Heiland, J. Unfried, C. Streb, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7840–7843.
- [19] M. Nishio, S. Inami, M. Katayama, K. Ozutsumi, Y. Hayashi, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 784–793.
- [20] M. Nishio, S. Inami, Y. Hayashi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 1876–1881.
- [21] S. G. Telfer, R. Kuroda, J. Lefebvre, D. B. Leznoff, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4592–4601.
- [22] R. D. Köhn, M. Haufe, G. Kociok-Köhn, A. C. Filippou, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6064–6069.
- [23] E. Y. Tsui, J. S. Kanady, M. W. Day, T. Agapie, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4189.
- [24] M. Heiland, A. Seliverstov, B. Schwarz, M. H. Anjass, C. Streb, *Chem. Eur. J.* **2017**,

23, 2201–2205.

- [25] H. Sakiyama, R. Ito, H. Kumagai, K. Inoue, M. Sakamoto, Y. Nishida, M. Yamasaki, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2001, 2027–2032.
- [26] M. J. Hossain, M. Yamasaki, M. Mikuriya, A. Kuribayashi, H. Sakiyama, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 4058–4062.
- [27] H. Sakiyama, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 2097–2100.
- [28] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, **1993**.
- [29] H. Sakiyama, H. Adams, D. E. Fenton, L. R. Cummings, P. E. McHugh, H. Okawa, *Open J. Inorg. Chem.* **2011**, 01, 33–38.
- [30] Z.-Y. Du, L. Zhang, B.-Y. Wang, S.-J. Liu, B. Huang, C.-M. Liu, W.-X. Zhang, *CrystEngComm* **2017**, 19, 1052–1057.
- [31] S. M. Humphrey, P. T. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13236–13237.
- [32] J. Luo, Y. Zhao, H. Xu, T. L. Kinnibrugh, D. Yang, T. V. Timofeeva, L. L. Daemen, J. Zhang, W. Bao, J. D. Thompson, R. P. Currier, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 9021–9023.
- [33] E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, P. Alemany, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11122–11129.
- [34] T. Hirano, K. Uehara, S. Uchida, M. Hibino, K. Kamata, N. Mizuno, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 2662–2670.
- [35] D. Yang, S. Li, P. Ma, J. Wang, J. Niu, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 14034–14039.
- [36] B. S. Bassil, M. H. Dickman, M. Reicke, U. Kortz, B. Keita, L. Nadjo, *Dalton Trans.* **2006**, 4253–4259.
- [37] H. Liu, J. Peng, Z. Su, Y. Chen, B. Dong, A. Tian, Z. Han, E. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4827–4833.
- [38] T. Maruyama, Y. Kikukawa, H. Sakiyama, M. Katayama, Y. Inada, Y. Hayashi, *RSC Adv.* **2017**, 7, 37666–37674.
- [39] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1976**, 32, 751–767.
- [40] J. C. Hunter, *J. Solid State Chem.* **1981**, 39, 142–147.

第4章

総括

4-1. 本論文の総括

本論文ではポリオキソバナデートが柔軟な配位子として機能することを示し、さらにポリオキソバナデート配位子による多核金属構造の合成とその構造制御法の開発を目的として研究を行った。

第1章では、多核金属構造の配位化学に関して、配位環境の柔軟性という観点からまとめた。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、金属酵素や触媒、磁性化合物などの活性点として機能する。その性質は金属種や核数、幾何構造などに大きく依存することから、構造を制御するために配位子の選択が重要である。欠損型ポリオキソメタレートは、その欠損サイトに金属種を導入できることから配位子として利用することができ、欠損サイトに既定された多核金属構造が得られる。このようにして合成された多核金属構造は剛直な骨格を有する。一方で、柔軟な配位子により構築される多核金属構造は、外部刺激などに対して容易に構造変化すると考えられる。その結果、酵素模倣型の触媒としてや、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として応用できるようになると期待できる。ポリオキソメタレートの化学の中でもバナジウムベースのアニオン構造は、タングステートやモリブデートに比べて異なる骨格を持つ。リング状の構造を持つポリオキソバナデートは配位子として機能するが、得られる構造は導入された金属の種類によって異なる。このことから、ポリオキソバナデートは導入される金属イオンの好みに応じた配位環境を提供することができる柔軟な配位子として利用できる可能性を着想した。第2章では、本研究の基盤となる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を得るための検討を行った。反磁性金属イオンである Y^{3+} を有するポリオキソバナデートを合成して ^{51}V NMR 分光法および CSI-MS 分析法により溶液状態を観測することで、ポリオキソバナデートは反応系の雰囲気敏感であり、共存物質や化学量論の制御により骨格を変化させることが明らかとなった。このことは、配位子を再設計することなく金属構造を変化させることができることも示唆している。第2章より、化学量論などを操作することにより構造を制御できる可能性が示された。第3章では、二核、三核コバルト構造を有する **Co2**, **Co3** に対して化学的刺激を加えることで可逆なコバルト核数制御を達成した。**Co2**, **Co3** は共通の配位子骨格 ($[V_{10}O_{30}]^{10-}$) を有しており、それぞれ異なるコンホメーションにより多核コバルト構造を安定化していた。このことは、ポリオキソバナデートは導入された金属構造の好みに応じて適した配位環境を提供することを示しており、柔軟な配位子として機能していることが明らかとなった。多核金属構造の性質は金属種、

核数、価数などの要素に大きく依存する。そこで、多核金属構造の価数についても検討した。二核マンガン構造を有する **Mn2** に Mn^{7+} を作用させると六核マンガン構造を有する **Mn6** が形成し、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。**Mn6** のアニオン構造は **Mn2** の骨格にマンガンイオンが追加された構造に相当しており、価数だけでなく核数も変化していることが明らかとなった。

本論文により、ポリオキソバナデートは柔軟な配位子として機能することが明らかとなった。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、化学的刺激を加えることにより構造変化させることが可能であり、多核金属構造の性質を決める金属種、核数、価数の全ての要素を制御可能性あることが示された。今後、ポリオキソバナデート配位子により構築された多核金属構造の酵素模倣触媒やスイッチングシステムの開発が期待される。

謝 辞

本研究は、金沢大学大学院自然科学研究科物質化学専攻無機化学研究室において、林 宜仁教授のもとで、博士後期課程の研究として行ったものである。

林宜仁教授には、自らの研究について深く考える機会を与えていただき、研究に取り組む姿勢や物事の捉え方など多くのことを学ばせて頂きました。また、国内外での学会発表や外部実験施設への出張など多くの機会を与えて頂きました。常に近い目線で接して頂き、研究に関すること以外にも多くのことを助言して頂きました。今後は林先生に頂いたアドバイスの数々を自分のものにできるように精進していきたいと思えます。ありがとうございました。菊川雄司准教授には、ゼミ等で多くの助言を頂きました。論文作成の際には鋭い着眼点や柔軟な発想でアドバイスを頂き、研究への向き合い方に刺激を受けました。ありがとうございました。川本圭祐助教には、生物無機化学や光化学、電気化学を含めた錯体化学に関することから細かい実験操作の技術的なことまで様々な相談に乗って頂き、ありがとうございました。

本論文を作成するにあたり、水野元博教授、佐藤涉准教授、古舘英樹准教授には的確なご助言をくださりエンカレッジして頂きましたことを深く感謝申し上げます。

元素分析では機器分析研究施設の皆様にお世話になりました。ICP-AES 測定では分析・環境化学研究室の皆様にお世話になりました。磁化率測定では極低温研究施設の皆様にお世話になりました。磁化率の解析では山形大学の崎山博史准教授にお世話になりました。XAFS の測定では立命館大学の稲田康宏教授、片山真祥講師にお世話になりました。コールドスプレーイオン化質量分析では東京大学の山口和也教授、鈴木康介講師と研究室の皆様にお世話になりました。この場を借りて御礼申し上げます。

研究生活を共にした無機化学研究室の皆さんに感謝申し上げます。Sugiarto さんには研究や論文執筆の進捗状況を気にかけて励ましてもらいました。研究室を盛り上げてくれた瀬戸君、辻君、中里君、研究室の運営などを行ってくれた鎌倉君、川上君、研究室の掃除など研究しやすい環境を作ってくれた荒井君、風上君、北島君、馬場君、深田君、丸山君、山根君にはお世話になりました。感謝いたします。

いつも私の身を案じてくれ、あたたかく見守ってくれた家族に深く感謝いたします。ありがとうございました。

丸山達也