

# バナジウムを基盤とした新規複合金属酸化物の合成と 酸素酸化触媒系の開発

金沢大学 理工研究域物質化学系 菊川雄司

Synthesis of Vanadium-based Metal Oxides and Their Oxidation Catalytic Performance

Yuji Kikukawa

Faculty of Chemistry, Institute of Science and Engineering, Kanazawa University

バナジウム酸化物クラスターアニオンとの反応により、構成元素が複数含まれる機能性材料の創出を検討した。原料である“お椀”の構造を持つバナジウム酸化物クラスターアニオンにチタンを反応させることで、チタンを含有した新規クラスターを合成することに成功した。チタンを含有することで、従来のクラスターと比べ、飛躍的に水や酸に対する安定性が高くなることを見出した。クラスターは構造を保持したままプロトンを受容することが可能であり、プロトンを受容することで、酸素を用いたスルフィドの酸化反応が進行することが明らかとなった。原料のクラスターは他にも不安定化学種の安定化、フッ化物イオンとの反応による安定構造への変換などが可能であることが明らかとなった。

By the reaction of vanadium-oxygen clusters, the creation of function materials with more than two constituting elements anions were investigated. Titanium-containing vanadium cluster anion was synthesized by the reaction of the bowl-type vanadium cluster anion with titanium sources. In the presence of titanium, the stability of the compound toward water and acid were drastically improved. The cluster can accept protons with maintaining the structures. The protonation of the cluster enable to be used as oxidation catalysts for sulfide with molecular oxygen. The bowl-type cluster were also used as the stabilizer of the unstable anions. In addition, by the reaction of the bowl-type cluster with fluoride, the unique stable structures were obtained and the oxidation catalysis were clarified.

## 1. はじめに

金属酸化物クラスターであるポリオキシメタレートは前周期遷移金属の酸素酸が縮合し、特異的な構造を示す化合物群である。金属酸化物でありながら高い分子性を示し、多様な構造が報告されてきた。古くは酸触媒、酸化触媒として多くの研究が展開され、プロピレンの酸化など工業プロセスでも用いられている。ポリオキシメタレートの性質は、構成元素、構造、対カチオンによって酸性質、酸化還元特性、安定性、溶解性などを制御することが可能である。ポリオキシメタレートの研究は、金属カチオンをポリオキシメタレート骨格中に導入することで、導入した金属の特徴を付加させた材料を作れることで注目され、これまでに多種多様なポリオキシメタレートが合成されてきた<sup>1)</sup>。応用研究については、触媒化学だけでなく、電気化学、光化学、磁性、吸着材料、医薬など広範な研究分野で行われている。ポリオキシメタレートの研究の多くはタングステン、モリブデンで行

われているが、バナジウム、ニオブなども分子性を示すポリオキシメタレートとなることが知られている。バナジウムは酸化バナジウム、リン酸バナジウムをはじめ、工業触媒でも広く用いられており、構造を分子レベルで制御した触媒の可能性は非常に高い。しかし、タングステンに比べるとバナジウムは報告が少ないが、タングステン、モリブデンが水溶液中の pH 制御により構造ユニットを制御するのに対し、バナジウムは水溶液中では安定構造しかとることができず、構造制御のアプローチが異なるためである<sup>2)</sup>。

バナジウム酸素種の配位形態は水溶液中では四面体と八面体であるが、有機溶媒中では、四角錐の配位形態を示す。バナジウムの配位形態の違いは、それぞれのポリオキシメタレートで異なり、八面体のバナジウム酸素種で構成されるポリオキシメタレートは、構造を保持したままプロトンの授受が可能であることから、ブレンステッド酸、塩基として働き、四面体のバナジウム酸素種で構成されるポリオキシメタレートは、高い求核性を示すため、金属カチオンと相互作用し、無機錯体を形成する。四角錐のバナジウム酸素種の底面方向には、弱い求電子性があり、底面を中心に向かわせるように球状に縮合することで、クラスタの中心にアニオン種を安定化させることが可能である。特に半球状のポリオキシメタレートは、入り口が 4.4 Å の分子サイズの凹みが存在する<sup>3)</sup>。その入り口付近は酸素イオンが配列するため、相対的に負電荷が偏り、凹みの内部は露出した多価のバナジウム由来の相対的に正電荷が偏った特異的な電荷分布を示す (Fig.1)。そこで、本研究では、半球状ポリオキシメタレートの負電荷に偏ったサイトとルイス酸性が大きく、サイズ、電荷がバナジウムと近い  $Ti^{4+}$  を反応させることで、チタン含有ポリオキシメタレートの合成とその触媒特性の解明を目的とした。また、半球状ポリオキシメタレートの凹み内部の正電荷を利用したアニオン包接による構造特異的な物性の解明を目的とした。存在は知られているが、単離例がないニトロメタンが脱プロトン化したアニオン種を半球状ポリオキシメタレート内に安定化させることを検討した。また、フッ化物イオンとバナジウムの特異的な相互作用により、安定な構造へと変換し、ポリオキシメタレートの部分構造が持つ反応性について検討した。

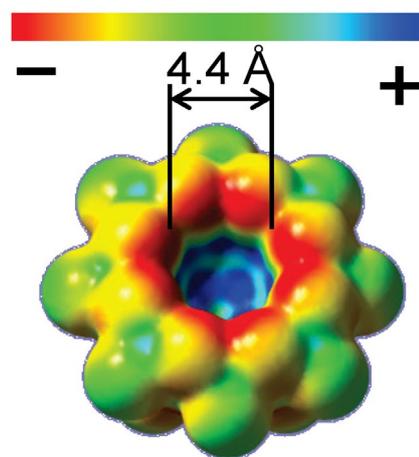


Fig.1 Charge distribution of bowl-type polyoxometalate.

## 2. 実験方法

研究の出発物質となる半球状ポリオキシメタレート  $[V_{12}O_{32}]^{4-}$  はテトラブチルアンモニウム塩として既報に従い、合成した<sup>3)</sup>。チタンを含有したポリオキシメタレート  $[TiV_{12}O_{34}]^{4-}$  は半球状ポリオキシメタレートとチタンオキシアセチルアセトナートを有機溶媒中で反応させることで合成し、再結晶により、単結晶を得た。

ニトロメタンアニオンを包接したポリオキシメタレート  $[V_{12}O_{32}(CH_2NO_2)]^{5-}$  は、シアン化物イオンを包接した半球状ポリオキシメタレート<sup>4)</sup>をニトロメタン中で反応させることで合成に成功し、対カチオンをテトラメチルアンモニウムに替えることで単結晶を得た<sup>5)</sup>。

フッ化物イオン含有ポリオキシメタレートは、 $[V_{12}O_{32}]^{4-}$  とフッ化テトラブチルアンモ

ニウムを有機溶媒中で反応させることで合成し、酸を添加することで、部分構造変換を起こした<sup>6)</sup>。

上記のポリオキソメタレートは単結晶 X 線構造解析により分子構造を決定し、IR、元素分析、各種 NMR により同定した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 チタン含有ポリオキソメタレート

原料である半球状ポリオキソメタレートは分子サイズの凹みを持ち、開口部に負電荷が偏っている。負電荷の偏る開口部とチタンが相互作用し、チタンを中心にポリオキソメタレートが再配列することで、 $[\text{TiV}_{12}\text{O}_{34}]^{4-}$  が合成されたと考えられる。単結晶 X 線構造解析より、チタンが中心に存在し、周りを八面体のバナジウムが存在する構造であることが明らかとなった (Fig.2)。<sup>51</sup>V NMR では対称性を反映した 3 本のピークが強度比 3:3:6 で観測された (Fig.3)。この構造は、全てバナジウムである  $[\text{V}_{13}\text{O}_{34}]^{3-}$  と同一の構造であった<sup>7)</sup>。化合物  $[\text{V}_{13}\text{O}_{34}]^{3-}$  は水、酸が存在すると、安定な  $[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{3-}$  と構造変換してしまうが、チタンが複合化した  $[\text{TiV}_{12}\text{O}_{34}]^{4-}$  は水や酸に対する安定性が大幅に向上していることが明らかとなった。化合物  $[\text{TiV}_{12}\text{O}_{34}]^{4-}$  にトリフルオロメタンスルホン酸 (TfOH) を添加していくと 3 本のままピークがシフトすることが明らかとなった。細かく見ていくと、1 当量の酸を加えるまでは、最も高磁場側のピークが顕著にシフトし、その他のピークの位置はそれほどあまり変化していないことが分かった。さらに酸を添加していくと、3 本のピークのまま、真ん中のピークも高磁場側にシフトすることが明らかとなった。ここで観測されたのは 3 本のピークのままシフトすることが観測され、分解された化学種に帰属可能なピークが観測されないため、 $[\text{TiV}_{12}\text{O}_{34}]^{4-}$  は酸を添加しても構造を保持していることが明らかとなった。 $[\text{TiV}_{12}\text{O}_{34}]^{4-}$  に対して 1 当量の酸を添加したとき、新たな単結晶を得ることができ、X 線構造解析の結果、元の構造と同一構造で、対カチオンであるテトラブチルアンモニウムが一つ少ない化合物であることが明らかとなった。また、各結合長を調べることで、バナジウムを架橋している酸素原子上にプロトンが存在することが示唆されたことから、 $[\text{HTiV}_{12}\text{O}_{34}]^{3-}$  であることが明らかとなった。 $[\text{HTiV}_{12}\text{O}_{34}]^{3-}$  にさらに酸を加えたときの <sup>51</sup>V NMR におけるピークシフトは、更なるプロトン化による  $[\text{H}_2\text{TiV}_{12}\text{O}_{34}]^{2-}$  の生

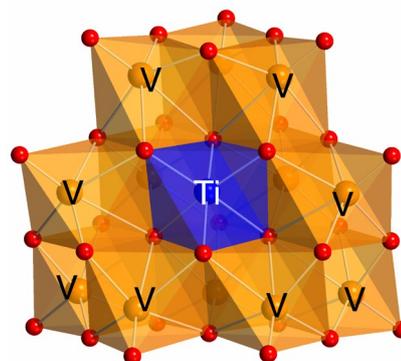


Fig.2 Anion structure of  $[\text{TiV}_{12}\text{O}_{34}]^{4-}$ .

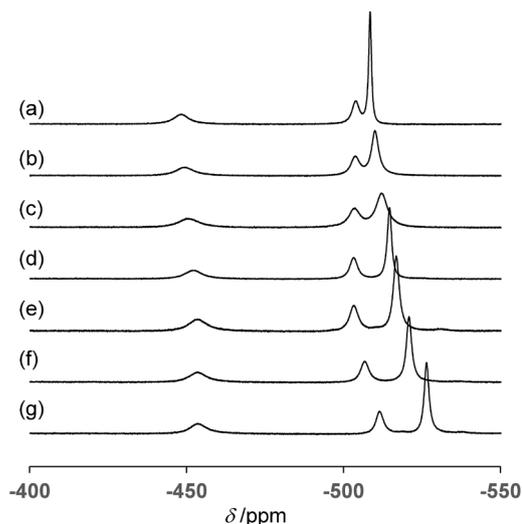


Fig.3 <sup>51</sup>V NMR spectra of  $[\text{TiV}_{12}\text{O}_{34}]^{4-}$  in the presence of (a) 0 equiv, (b) 0.25 equiv, (c) 0.5 equiv, (d) 0.75 equiv, (e) 1 equiv, (f) 1.5 equiv, and (g) 2 equiv of TfOH.

成に起因することがコールドスプレーイオン化質量分析により明らかとなった。

化合物 $[\text{TiV}_{12}\text{O}_{34}]^{4-}$ は過酸化水素を酸化剤としたスルフィドの酸化反応に高い活性を示した。反応には誘導期があり、 $[\text{HTiV}_{12}\text{O}_{34}]^{3-}$ の方が $[\text{TiV}_{12}\text{O}_{34}]^{4-}$ よりも誘導期が短くなることが明らかとなった。一方、反応開始からの速度は変わらないことが明らかとなった (Fig.4)。また、 $[\text{HTiV}_{12}\text{O}_{34}]^{3-}$ にさらに酸を添加しても誘導期の長さ、反応開始からの反応速度はそれほど変化しなかった。しかし、酸素を酸化剤としたとき、 $[\text{TiV}_{12}\text{O}_{34}]^{4-}$ や $[\text{HTiV}_{12}\text{O}_{34}]^{3-}$ では反応が進行しなかったのに対し、さらに酸を添加したときのみ、反応が進行することが明らかとなった。

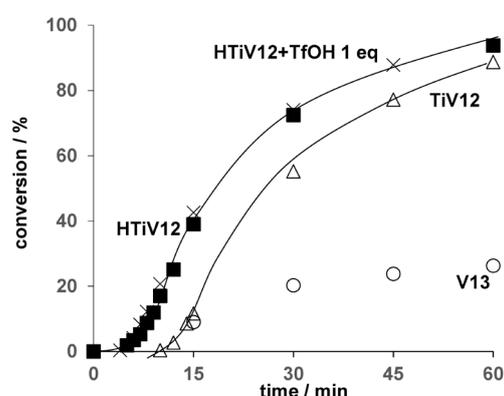
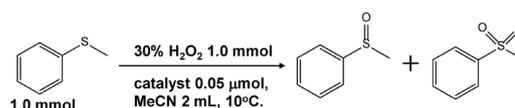


Fig. 4 Time-course observation of oxidation of thioanisole with titanium-containing polyoxometalates.

### 3.2 半球状ポリオキシメタレートのアニオン種安定化と反応性

半球状ポリオキシメタレートの内部は相対的に正電荷に偏っており、特異的なアニオンレセプターとして働く。シアン化物イオンはニトロメタンのマイケル付加反応の塩基触媒として既報の中でも最高種順で働く。シアン化物イオンの包接は先行研究で報告されているが、 $^{51}\text{V}$  NMRを用いていたため、数分よりも短い時間での計測が出来なかった。非常に反応の速いシアン化物イオンを触媒としたニトロマイケル付加中、任意のタイミングで $[\text{V}_{12}\text{O}_{32}]^{4-}$ を反応溶液中に添加し、反応停止の様子を観測することで、取り込み速度について検討した。60秒でシアン化物イオンは630回反応を進行させた。反応開始30秒後にシアン化物イオンと等量の $[\text{V}_{12}\text{O}_{32}]^{4-}$ を加えると、反応は速やかに停止した (Fig.5)。このことから、 $[\text{V}_{12}\text{O}_{32}]^{4-}$ のシアン化物イオン包接は添加直後に起きていることが明らかとなった。アニオンの包接について、 $^{51}\text{V}$  NMRとコールドスプレーイオン化質量分析で追跡した。 $^{51}\text{V}$  NMRスペクトルでは、シアン化物イオンが包接された化合物 $[\text{V}_{12}\text{O}_{32}(\text{CN})]^{5-}$ が観測された。その後、時間とともに異なる化学種へと変換した。コールドスプレーイオン化質量分析においても、シアン化物イオンと反応後は $[\text{V}_{12}\text{O}_{32}(\text{CN})]^{5-}$ に由来するピークがメインであるが、時間経過とともに質量電荷比が34ずれたピーク強度が増大した。ニトロメタンのマイケル付加反応では、シアン化物イオンがニトロメタンを脱プロトン化し、生じたニトロメタンアニオンが不飽和ケトンに求核的に攻撃する。この反応機構をもとにスペクトルを見直すと、ニトロメタンアニオンが包接された $[\text{V}_{12}\text{O}_{32}(\text{CH}_2\text{NO}_2)]^{5-}$ の

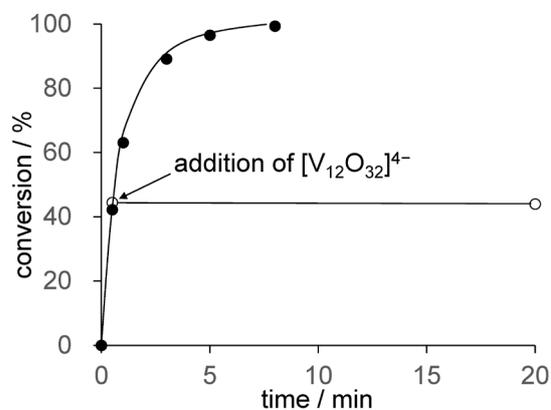


Fig. 5 Time-course observation of the nitro-Michael addition. After addition of  $[\text{V}_{12}\text{O}_{32}]^{4-}$ , the reaction was completely stopped.

であることが示唆された。X線構造解析可能な単結晶を得ることに成功し、分子構造を明らかにした(Fig.6)。これは、ニトロメタンアニオンの結晶構造の初めての報告である。ニトロメタンアニオンは、炭素と窒素の間の距離が1.25 Åあり、二重結合であることが明らかとなった。N-O距離は脱プロトン化する前のニトロメタンより長く、ニトロ基の酸素上に負電荷が偏っていることが考えられる。マイケル付加反応では、ニトロネートの共鳴構造のうち、負電荷を帯びた炭素が不飽和ケトンを攻撃する。そのため、酸素原子上に負電荷が偏った状態ではマイケル付加反応が進行しなかったと考えられる。

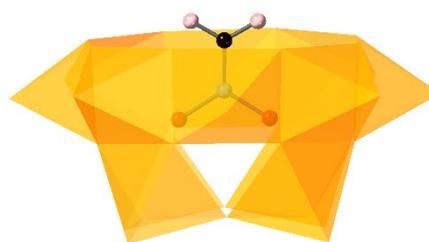


Fig.6 anion structure of  $[V_{12}O_{32}(CH_2NO_2)]^{5-}$ .

$^{13}C$ で置換したニトロメタンアニオンを包接した $[V_{12}O_{32}(^{13}CH_2NO_2)]^{5-}$ の重ニトロメタン中での $^1H$ 、 $^{13}C$  NMRスペクトルでは、それぞれ5.27 ppm, 109.3 ppmにニトロメタンアニオンに帰属されるピークが観測され、既報と一致した。また、 $^1H$ 、 $^{13}C$  NMRスペクトルのピークは、60分間変化しなかったことから、ゲストとして包接されたニトロメタンアニオンは、溶媒のニトロメタンとはプロトン交換や脱プロトン化を伴うゲスト交換は起こらないことが明らかになった。

このように半球状ポリオキソメタレートの内面はアニオンを安定化させることができ、電子状態を制御することで不安定化学種でも単離できることが明らかとなった。半球状ポリオキソメタレートに二原子分子である臭素を取り込ませると、臭素は分極し、包接された臭素はイオニックな反応性を示すことが明らかとなった<sup>8)</sup>。

### 3.3 半球状ポリオキソメタレートのアニオン種安定化と反応性

半球状のポリオキソメタレート $[V_{12}O_{32}]^{4-}$ に $F^-$ を反応させると、 $F^-$ のテンプレート効果により、 $[HV_{11}O_{29}F_2]^{4-}$ へと構造が大きく変化することが明らかとなった。化合物 $[HV_{11}O_{29}F_2]^{4-}$ は $tBuOH$ 存在下で酸を反応させるとプロトンが存在していた部位が、 $[V(O)O^tBu]^{2+}$ に置換した $[V_{12}O_{30}(O^tBu)F_2]^{3-}$ が得られた。アルコキシ部位はアセチルアセトネート、アルキルペルオキシと置換活性があることが明らかとなった。単結晶X線構造解析により、これらの分子構造を決定した。アルキルペルオキシを有する構造はハロペルオキシダーゼの活性点構造と類似した構造であった。

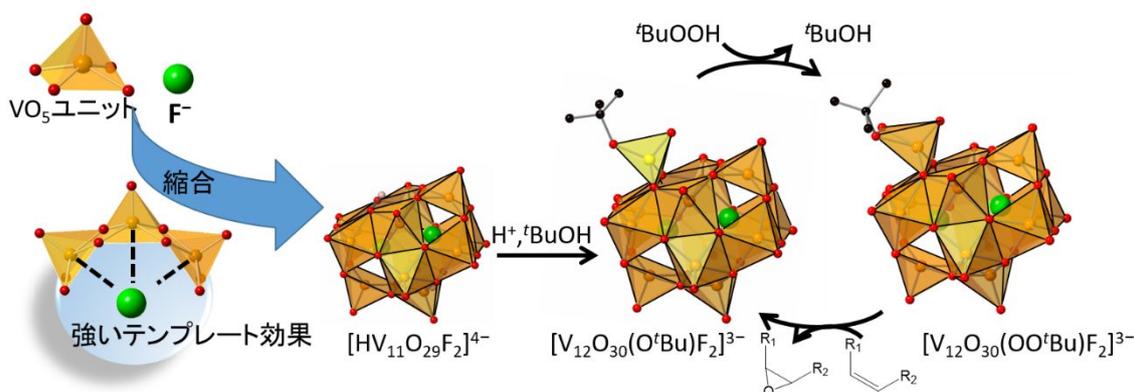


Fig.7 Schematic representation of fluoride-incorporated polyoxovanadates and its oxidation catalysis.

化合物 $[V_{12}O_{30}(O^tBu)F_2]^{3-}$ を触媒としたオレフィンのエポキシ化反応は良好に進行した。化合物 $[V_{12}O_{30}(O^tBu)F_2]^{3-}$ と $tBuOOH$ を反応させることで得られる $[V_{12}O_{30}(OO^tBu)F_2]^{3-}$ はシクロオクテンと反応することで、対応するエポキシドを量論的に与え、 $[V_{12}O_{30}(O^tBu)F_2]^{3-}$ の構造に戻ることが明らかとなった。以上のことから、 $[V_{12}O_{30}(OO^tBu)F_2]^{3-}$ は触媒の活性酸素種であることが明らかとなった(Fig.7)。さらに化合物 $[V_{12}O_{30}(O^tBu)F_2]^{3-}$ を触媒として、臭化物イオン存在下で、シクロヘキサンやモノクロロジメドンを反応させると、対応する臭素化生成物が得られた。

#### 4. 結論

半球状ポリオキソメタレート为原料に、チタンを反応させることで、チタン含有ポリオキソメタレートを合成することに成功し、プロトン数を制御することにより、酸素分子を酸化剤とした酸化反応を達成した。半球状ポリオキソメタレートのシアン化物イオン安定化速度は非常に早く、また、ニトロメタンが脱プロトン化したアニオンの単離が可能であることを見出した。さらに、フッ化物イオンはバナジウム酸素種に対して特異的なテンプレート効果を示し、部分構造変換可能な化合物を生成した。バナジウム酸素種のペルオキソ種の単離、構造解析に成功し、詳細な反応メカニズムの解明に成功した。

#### 5. 謝辞

本研究は、令和2年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。

#### 6. 参考文献

- 1) L. Cronin and A. Müller, Chem. Soc. Rev., 41, 7325 (2012).
- 2) Y. Hayashi, Coord. Chem. Soc., 255, 2270 (2011)
- 3) Y. Kikukawa, K. Seto, S. Uchida, S. Kuwajima and Y. Hayashi, Angew. Chem. Int. Ed. 57, 16051 (2018).
- 4) S. Kuwajima, Y. Kikukawa and Y. Hayashi, Chem. Asian J., 12, 1909 (2017).
- 5) Y. Kikukawa, H. Kitajima, S. Kuwajima and Y. Hayashi, Molecules, 25, 5670 (2020).
- 6) Y. Kikukawa, Y. Sakamoto, H. Hirasawa, Y. Kurimoto, H. Iwai and Y. Hayashi, Catalysis Science & Technology, 12, 2438 (2022).
- 7) D. Hou, K. S. Hagen, C. L. Hill, J. Am. Chem. Soc. 122, 1239 (1992).
- 8) Y. Kikukawa, K. Seto, D. Watanabe, H. Kitajima, M. Katayama, S. Yamashita, Y. Inada and Y. Hayashi, Angew. Chem. Int. Ed., 59, 14399 (2020).