

R1001

バナジウム酸化物錯体溶液の EXAFS 測定

EXAFS observation of vanadium oxide complex solutions

西尾 正樹^a, 林 宜仁^a, 片山 真祥^b, 小堤 和彦^b
 Masaki Nishio^a, Yoshihito Hayashi^a, Misaki Katayama^b, Kazuhiko Ozutsumi^b

^a金沢大学理工研究域, ^b立命館大学 SR センター

^aDepartment of Chemistry, Kanazawa University, ^bThe SR center, Ritsumeikan University

バナジウム酸化物ナノ分子の固体および溶液での構造を Ln の L_{III} 端の EXAFS 測定により評価した。(Et₄N)_m[Ln^{III}(VO₃)_n] (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)は、単結晶構造解析により Ln = Nd~Dy において $n = 9$ で 8 配位、Ho では $n = 8$ で 6 配位、Ln = Er~Lu は $n = 10$ で 6 配位構造である。EXAFS において第一配位圏の Ln-O に加えて第二配位圏の Ln...V のピークを明瞭に観察でき、固体構造の溶液内での保持が確認された。

Solid and solution state structures of vanadium oxide nano-molecules have been studied through EXAFS observation. The single crystal structures of (Et₄N)_m[Ln^{III}(VO₃)_n] (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) complexes are: $n = 9$ (CN = 8) for Ln = Nd~Dy; $n = 8$ (CN = 6) for Ho; $n = 8$ (CN = 7) for Ln = Er~Lu, respectively. First and second coordination sphere peaks corresponding to Ln-O and Ln...V were clearly observed in EXAFS spectra and the retention of the structures in solution was confirmed.

Keywords: Vanadium, Polyoxometalates, Lanthanides, EXAFS

背景と研究目的: バナジウム酸化物は、二酸化硫黄、ベンゼン、ナフタレンから、それぞれ、硫酸、無水マレイン酸、無水フタル酸を空気酸化により製造する触媒となる。ヘテロ原子としてランタニド元素を導入したヘテロポリオキソバナデートは、酸化物触媒や発光体のモデル化合物として重要である。ポリオキソメタレートへヘテロ原子への配位子として見なすことで、酸化物無機錯体を構築し、ナノ分子として応用が可能である。メタバナデート(VO₃)_n^{m-}として知られる化学種はクラウンエーテルのような環状構造を取ることがある。そこで、中心にヘテロ原子を持つ酸化物配位子によるディスク型のナノ分子に関する研究¹⁻³⁾を進めている。完全に無機化合物からなる配位子を持つヘテロポリオキソバナデートは、酸化に対して脆弱な有機配位子がないため骨格の耐性は強い。これらのヘテロポリオキソバナデートは単結晶の結晶構造解析より、イオン半径に対応して環状バナデートの環員数が増加する。このようなクラスター構造がたとえ単結晶X線によって確認されていても、溶液中での構造は必ずしも固体構造と一致するとは限らない。そこで、結晶構造のわかっている一連の環状ヘテロポリオキソ

バナデートのランタニド錯体のEXAFS測定を行い、固体と溶液データの比較により構造を検討した。その結果、イオン半径の違いによる構造変化がEXAFSスペクトルで十分判別できることを見いだしたので報告する。

実験: [Ln^{III}(VO₃)_n]^{m-} (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)の組成を持つ11種類の化合物を合成した。EXAFS測定は立命館大学SRセンターBL3またはBL4にて透過法(Ln, L_{III}端)で測定した。試料は不活性雰囲気下で調整した。粉末試料はBNで希釈し直径20 mmペレットに成型し、溶液サンプルは0.1 Mのアセトニトリル溶液を用いた。

結果、および、考察: X線結晶構造解析より{VO₄}四面体がつながった環状酸化物が中心のランタニドイオンに配位したディスク型の構造を持つ。Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺は[LnV₉O₂₇]⁶⁻構造をとり中心のLnは8配位構造である。一方、Er³⁺, Tm³⁺, Yb³⁺は[LnV₁₀O₃₀]⁷⁻構造をとり (Fig. 1.)、ランタニドの配位環境は6配位である。イオン半径の減少によりランタニドイオン周辺の{VO₄}四面体ユニット間の立体障害が大きくなり、これを解消するために配位数が減少する。8配位から6配位構造への変化の中間に位置するHoでは7配位構造の[HoV₈O₂₄(H₂O)]⁵⁻が得ら

れ、異なる構造をとる。また、Lu では、さらに小さなイオン半径に適応する $[\text{LnV}_9\text{O}_{27}]^{6-}$ 構造が観察された。

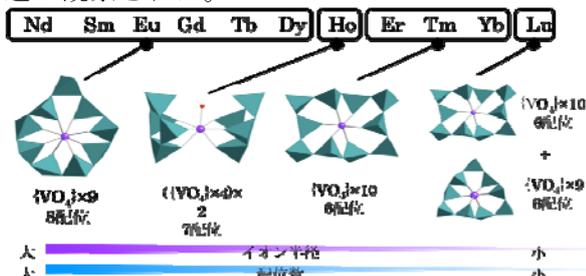


Fig. 1. X-ray crystal structures for a series of $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{VO}_3)_n]^{-(n-3)}$ anions showing a general trend of the decreasing coordination number on the lanthanide period from left to right. Tetrahedrons represent $\{\text{VO}_4\}$ and a sphere at the center represents a Ln cation. The additional red sphere for Ho is a water molecule.

反応後や溶液内での構造変化を EXAFS で同定するための基礎データとしてランタニドを吸収原子とする EXAFS 構造解析を行った。また、単結晶構造解析の結果を利用し FEFF を用いて Ln-O-V...Ln 経路の多重散乱を考慮した解析を行った。配位数は単結晶の結果から得られる値に固定し、多電子励起に関する補正は行っていない。得られた k^3 重み付き EXAFS 関数と動径構造関数を Fig. 2. に示す。溶液と固体サンプルの EXAFS 振動はよく一致した。

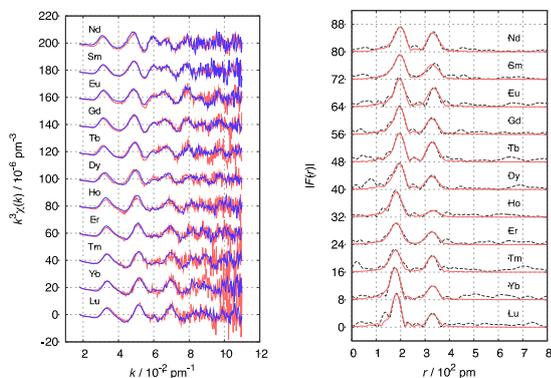


Fig. 2. Ln L_{III} -edge EXAFS functions (left: solid sample in red line; acetonitrile sample in blue line) and radial structural functions (right: experimental data in dotted lines and simulated data in solid lines).

Ln-O および Ln-V 距離に相当する動径構造関数のピークが明瞭に観察された。カーブフィットによる解析の結果、それらの距離は単結晶 X 線データをよく再現した (Fig. 3.)。特に Ln-O 距離は Ln イオンの種類による半径の変化の傾向を良く反映し単結晶構造による結果ときわめて良く一致する。さらに、EXAFS データにおいても Ln 元素の種類による酸化物環状構造の変化により Ho 前後で距離の傾

向の差が明瞭に観察されることは注目される。また、6 配位構造では Ln に配位していない回転可能な $\{\text{VO}_4\}$ 四面体ユニットの数が多く Ln-V 距離の揺らぎと関係する距離の誤差も大きくなる傾向が見られた。同じ構造を持つ錯体ではランタニド収縮によるイオン半径の減少の傾向に一致する傾向が見られた。

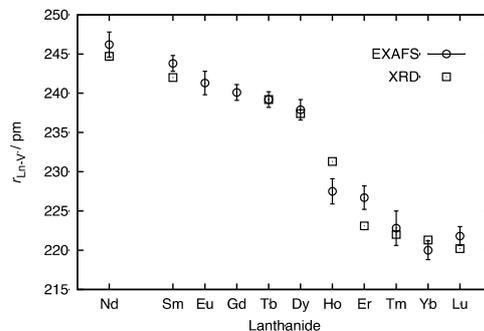


Fig. 3. The Ln-O bond lengths estimated from EXAFS (circles with error bars) and from X-ray crystal structure (squares: mean values).

また、X 線回折から構造が明らかにされていない Eu, Gd 錯体についても EXAFS から Ln-O 結合距離が 241.8, 240.1 pm, Ln-V 結合距離がそれぞれ 376.4, 372.0 pm であることを精度良く見積もることができた。

ナノ酸化物分子の EXAFS 解析より粉末と溶液サンプルの構造は一致し、さらに単結晶 X 線構造の結果を良く再現した。特に第一配位圏のイオン半径を精度良く評価できることから環員数の違いによるディスク構造の差による傾向を見ることができ、溶液と固体構造が一致することが確認できた。今後は溶液状態や反応後の構造変化の評価が課題となる。

文 献

- [1] K. Domae, D. Uchimura, Y. Koyama, S. Inami, Y. Hayashi, K. Isobe, H. Kameda, and T. Shimoda, *Pure Appl. Chem.* 81, (2009) 1323.
 - [2] S. Inami, M. Nishio, Y. Hayashi, K. Isobe, H. Kameda, and T. Shimoda, *Eur. J. Inorg. Chem.* 34, (2009) 5253.
 - [3] Y. Hayashi, *Coord. Chem. Rev.* (2011), doi 10.1016.
- 論文・学会等発表**
- [1] M. Nishio, S. Inami, Y. Hayashi, M. Katayama, K. Ozutsumi, H. Nakai, K. Isobe, The 7th International Vanadium Symposium, Jul. 28, 2010, Toyama (poster).
 - [2] M. Nishio, Y. Hayashi, M. Katayama, K. Ozutsumi, *Pacificchem 2010*, Dec. 2010, Hawaii, USA (poster).
 - [3] 西尾正樹、林宜仁、片山真祥、小堤和彦、第 13 回 XAFS 討論会, 6P-24, 2010 (ポスター).