

バナジウム酸化物錯体の EXAFS 測定 EXAFS Study on Vanadium Oxide Complexes

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, ^b立命館大学
^aKanazawa University, ^bRitsumeikan University

バナジウム酸化物ナノ分子を合成し多重散乱を考慮した EXAFS 解析を通して評価した。 $((C_2H_5)_4N)_m-[Ln^{III}(VO_3)_n]$ ($Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$)は、 $Ln = Nd\sim Dy$ において $n = 9$ で 8 配位、 $Ln = Ho$ は $n = 8$ で 6 配位、 $Ln = Er\sim Lu$ は $n = 10$ で 6 配位構造であり EXAFS と単結晶 X 線構造の結果は非常に良い一致を示した。

The vanadium oxide nano molecules have been synthesized and an EXAFS study revealed the solid state structural features through the estimation of bond lengths with considering multi scattering effects. The ring number and coordination number in $((C_2H_5)_4N)_m[Ln^{III}(VO_3)_n]$ ($Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) complexes are: $n = 9$ and 8 coordination for $Ln = Nd\sim Dy$; $n = 8$ and 6 coordination for $Ln = Ho$; $n = 8$ and 6 coordination for $Ln = Er\sim Lu$, respectively, and each EXAFS data matches accurately with the data from X-ray crystallography.

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際の触媒である。バナジウム酸化物に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。我々はヘテロ原子を導入したモデル化合物の合理的な合成手段を研究している。ポリオキソメタレートに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(VO_3)_nⁿ⁻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、メタバナデートを酸化物配位子として用い中心にヘテロ原子を持つディスク型のナノ分子に関する研究を進めている。¹⁻³⁾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。今回、メタバナデートとハロゲン化ランタニド(III)種を反応させることで一連の環状バナデートがランタニド原子に配位したヘテロポリオキソバナデートの合成に成功した。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。さらに溶液内や触媒反応系での構造変化を知るための基礎データとして、今回、結晶構造の確定した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 測定を行った。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: $((C_2H_5)_4N)_m[Ln^{III}(VO_3)_n]$ ($Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$)の組成を持つ11種類の化合物をそれぞれ合成した。EXAFSは粉末試料をBNで希釈し直径20 mmペレットに成型し、立命館大学SRセンターBL3にてLnのL_{III}端において透過法で測定した。

結果、および、考察: X 線結晶構造解析より $\{VO_4\}$ 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明らかにした。 $Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}$ は $[LnV_9O_{27}]^{6-}$ 構造をとり中心の Ln は 8 配位構造であった。一方、 $Er^{3+}, Tm^{3+}, Yb^{3+}$ は $[LnV_{10}O_{30}]^{7-}$ 構造をとり(図1)、ランタニドの配位環境は 6 配位であった。イオン半径の減少によりランタニドイオン周辺の $\{VO_4\}$ 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し

たとえられる。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 $[\text{HoV}_8\text{O}_{24}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ 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應する $[\text{LnV}_9\text{O}_{27}]^{6-}$ 構造が觀察された。

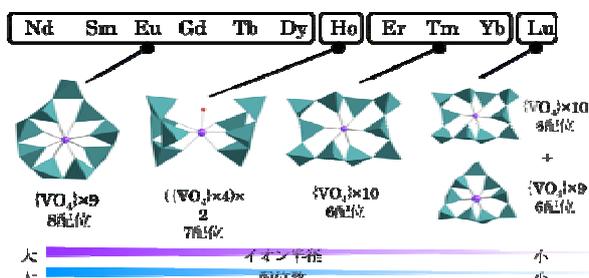


Fig. 1. X-ray crystal structures for the series of $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{VO}_3)_n]^{(n-3)-}$ anions which show a general trend of the smaller coordination number on the lanthanoid period from left to right with accompanying change of the vanadate ring sizes. The tetrahedrons representing $\{\text{VO}_4\}$ and a sphere at the center represents a Ln cation. The additional sphere for Ho complex is a water molecule.

これらのナノ酸化物の応用に際して、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粉末サンプルのランタニドを吸収原子とする EXAFS 構造解析を行った。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。得られた k^3 重み付き EXAFS 関数と動径構造関数を図 2 に示す。

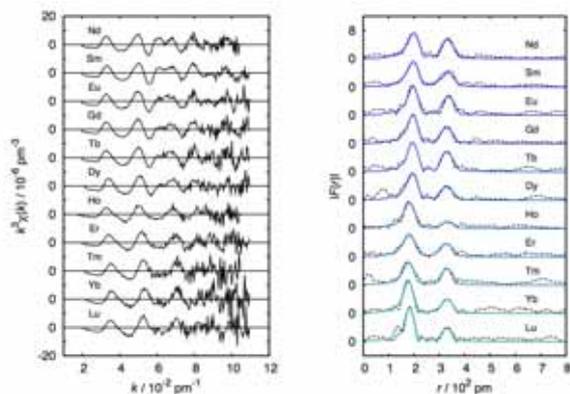


Fig. 2. Ln L_{III} -edge EXAFS functions (left) and radial structural functions (right) for the series of $((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N})_m\text{-}[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{VO}_3)_n]$ complexes: experimental data in solid lines and simulated data in dotted lines.

EXAFS による Ln-O および Ln-V 距離は単結晶 X 線データをよく再現した (図 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觀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、その距離の誤差も大きくなる傾向が見られた。

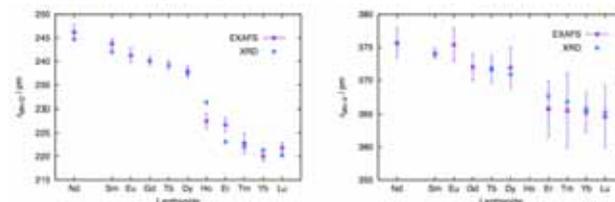


Fig. 3. The Ln-O (left) and Ln-V (right) bond lengths estimated from EXAFS (in the dots with error bars) and from X-ray crystal structure (in the dots).

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 pm, 240.1 pm, Ln-V 結合距離がそれぞれ 376.4 pm, 372.0 pm であることを精度良く見積もることができ一連の $[\text{LnV}_9\text{O}_{27}]^{6-}$ 構造の範囲内であることを示唆している。

ナノ酸化物分子の EXAFS 解析は単結晶 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、構造変化に関する有力な情報を得るための基礎が確立された。

今後の課題: 単結晶 X 線データと良い相関を示す固体状態の EXAFS データが得られた。今後は溶液状態や反応後の構造評価が課題となる。

論文発表状況・特許状況

- [1] Masaki Nishio, Yoshihito Hayashi, Misaki Katayama, Kazuhiko Ozutsumi, Pacificchem 2010, Dec. 2010, Hawaii, USA (poster). (予定)
- [2] Masaki Nishio, Yoshihito Hayashi, Misaki Katayama, Kazuhiko Ozutsumi, Inorg. Chem. manuscript in preparation. (予定)

参考文献

- 1) Taisei Kurata, Akira Uehara, Yoshihito Hayashi, and Kiyoshi Isobe, Inorg. Chem. 44, (2005) 2524.
- 2) Kyosuke Domae, Daisuke Uchimura, Yuki Koyama, Shinosuke Inami, Yoshihito Hayashi, Kiyoshi Isobe, Hiroyuki Kameda, and Tatsuya Shimoda, Pure Appl. Chem. 81(7), (2009) 1323.
- 3) Shinosuke Inami, Masaki Nishio, Yoshihito Hayashi, Kiyoshi Isobe, Hiroyuki Kameda, and Tatsuya Shimoda, Eur. J. Inorg. Chem. 34, (2009) 5253.

キーワード

・ポリオキソメタレート

金属オキソ酸が縮合して形成される酸化物分子。近年金属が多数縮合したナノクラスターを容易に形成し酸化物の基本特性を持つことから注目される。