

バナジウム酸化物錯体の EXAFS 測定

Analysis of Vanadium Oxide Complexes by EXAFS

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金沢大学大学院自然科学研究科, ^b立命館大学 SR センター

^aGraduate School of Natural Science, Kanazawa University, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

バナジウム酸化物ナノ分子のアセトニトリル溶液内での構造を XAFS により評価した。組成式 $((C_2H_5)_4N)_m[M(VO_3)_n]$ で表される環状のバナジウム酸化物を配位子とする第一系列遷移金属イオンの無機金属錯体を合成し、単結晶構造解析により結晶構造を確定した。イオン性化合物であるヘテロ酸化物錯体の溶液内での構造を補償するために EXAFS 測定を行い粉末サンプルの単結晶データに基づく解析を元に溶液構造を検討し、第一配位圏の M-O に加えて第二配位圏の M...V 距離を見積もった。

The structures of vanadium-oxide nano-molecules have been evaluated through XAFS spectroscopy in solid state as well as in acetonitrile solution. The macrocyclic vanadium oxide complexes of the first transition series metal ions formulated as $((C_4H_9)_4N)_m[M_m(VO_3)_n]$ have been synthesized and characterized by single crystal X-ray analysis. To establish the structure in a solution, EXAFS spectroscopy was used to investigate a labile structure of the ionic hetero-oxide complexes, and the powder sample were also analyzed as a control using the single crystal data. The results show the first coordination sphere M-O peaks and the second coordination sphere M...V peaks, clearly.

Keywords: Inorganic oxide complexes, Polyoxometalates, M K-XANES (M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu)

背景と研究目的: バナジウム酸化物は、二酸化硫黄を硫酸へと空気酸化する際の工業触媒に利用され、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。我々はバナジウム酸化物を溶媒に可溶性分子として取り扱えるように酸化物を配位子とした金属錯体を開発した。 $[M_xO_y]^n$ の組成で表され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、環状の金属酸化物からなるナノ分子を構築できる。メタバナデート $(VO_3)_n^{n-}$ として知られる化学種はクラウンエーテルやポリケイ酸のような環状構造を取ることがある。そこで、中心にヘテロ原子として遷移金属イオンと反応させることでディスク型のナノ分子を得ることができる。¹⁻²⁾ 通常の錯体は有機配位子を有するが、完全に無機化合物からなる酸化物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存在しないため骨格の化学的な耐性が強い。これまでに、メタバナデートと第一系列の遷移金属イオンを反応させることで一連の環状バナデ

ートが配位した無機金属錯体合成に成功している。これらのヘテロポリオキソバナデートは単結晶構造解析より、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第一系列の遷移金属イオン錯体の 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: $((C_4H_9)_4N)_m[M_x(VO_3)_n]$ (M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) の組成を持つ 7 種類の化合物をそれぞれ合成し、単結晶構造解析によりあらかじめ結晶構造を確定した。その結晶性サンプルを EXAFS 測定に用いた。粉末試料は BN で希釈しペレットに成型し、溶液サンプルはアセトニトリルの飽和溶液を濾紙にしみこませ膜厚と濃度を調整した。測定は立命館大学 SR センター BL2, 3 にて第一系列遷移金属元素の K 端において透過法で測定した。コバルト

錯体は蛍光法を用いた。

結果、および、考察： これらのナノ酸化物分子の応用に際して、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、あらかじめ単結晶構造が既知の結晶性粉末サンプルの第一系列遷移金属元素を吸収原子とするEXAFS構造解析を行った。まず、単結晶構造解析の結果から、中心に金属イオンが1-4個存在するバナジウム酸化物の錯体構造を確定した(図1)。 M^{2+} の金属では環内に遷移金属イオンが一個存在し、 M^{3+} の金属では環内に複数の金属イオンが配置した構造であった。いずれも、中心のヘテロ金属イオンのまわりにバナジウム原子がほぼ中心から等距離になるように環状に配置している。これらの錯体の溶液中での構造保持を検証した。EXAFSにより粉末と液体の両状態でのスペクトルを測定し、その振動パターンが一致することから溶液中での構造保持を確認できる。また、FTでは第一配位圏および第二配位圏のピークを明瞭に観察できた。コバルト錯体では、溶液と固体での振動パターンが異なるため、溶液中で解離平衡が存在する。コバルト錯体は水分量の増減により配位水の脱着による構造変化が観察されておりEXAFSのFTにおいて第二配位圏の $M...V$ が観察されないことと一致している。ヘテロ原子が複数存在するためそれらの結合の重なり合わせとして観察されるため、ピーク幅はブロードになりがちであった。そこで、単結晶構造解析による金属錯体の座標を利用しFEFFを用いてM-O-V-M経路の多重散乱を考慮した解析を行い、結合距離を評価した。得られた動径構造関数を図2に示す。構造ごとの特徴的なピークが明瞭に観察される。EXAFSによるM-OおよびM-V距離は単結晶X線データをよく再現した。特にM-O距離は M^{n+} 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し、EXAFSスペクトルはこのようなイオン性化合物の溶液中での構造保持を確認できる非常に強力な手段であるとともに、構造の特徴を結合距離から十分に説明できる事がわかった。

文献

- [1] T. Kurata, A. Uehara, Y. Hayashi, K. Isobe, *Inorg. Chem.* **44** (2005) 2524-2530.
 [2] NS. Inami, M. Nishio, Y. Hayashi, K. Isobe, H. Kameda, T. Shimoda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **34** (2009) 5253-5258.

論文・学会等発表

- [1] Y. Hayashi, *Coord. Chem. Rev.*, **255**, (2011) 2270-2280.
 [2] M. Nishio, S. Inami, M. Katayama, K. Ozutsumi, Y. Hayashi, *Inorg. Chem.*, **51** (2012) 784-793.
 [3] Y. Hayashi, M. Nishio, M. Katayama, K. Ozutsumi, 14th Asian Chemical Congress 14ACC 2011 (Bangkok).
 [4] Y. Hayashi, 14ACC-Cambodia Satellite Meeting (Cambodia).
 [5] M. Nishio, M. Katayama, K. Ozutsumi, Y. Hayashi, H. Miyasaka, 錯体化学会第61回討論会(岡山理科大学).

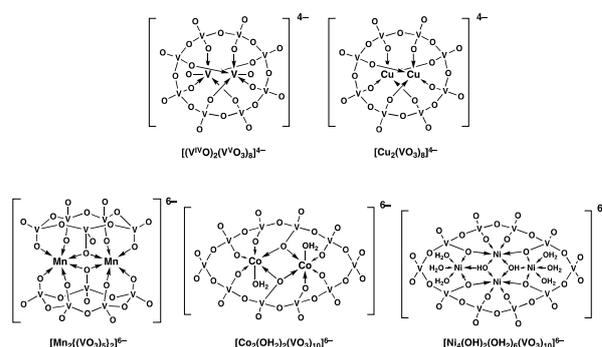


Fig. 1. Schematic drawing of macrocyclic vanadium oxide complexes of the first transition metal elements.

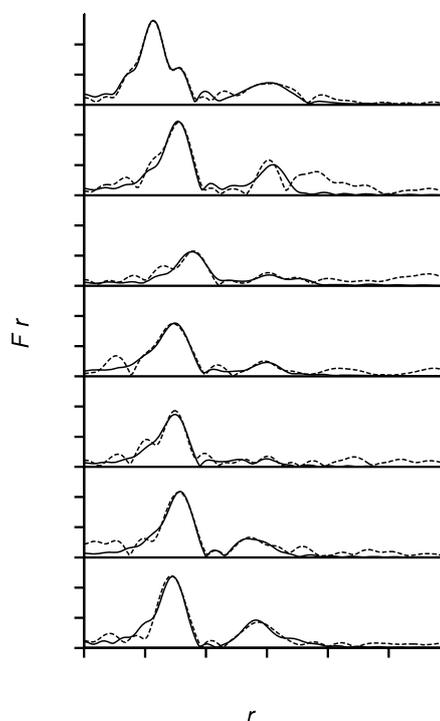


Fig. 1. Observed FT of M K-edge XANES spectra in acetonitrile solution. Solid, experimental; dotted, simulated spectra.