

ポリオキソバナデート配位子による多核酸化物錯体の XAFS 測定

XAFS study on multinuclear oxide complexes with polyoxovanadate ligands

丸山 達也^a, 菊川 雄司^a, 林 宜仁^a, 片山 真祥^b, 稲田 康宏^b, 小堤 和彦^b
 Tatsuya Maruyama^a, Yuji Kikukawa^a, Yoshihito Hayashi^a, Misaki Katayama^b, Yasuhiro Inada^b, Kazuhiko Ozutsumi^b

^a金沢大学理工研究域物質化学系, ^b立命館大学

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

e-mail: hayashi@se.kanazawa-u.ac.jp

バナジウム酸化物錯体の構造変換を EXAFS により評価した。組成式 $((C_2H_5)_4N)_m[Mn_nL_o(VO_3)_{10}]$ ($n = 2$ or 3) で表される無機錯体を合成し、バナジウム酸化物の環から成る骨格内に二核または三核マンガングン構造が存在することを単結晶構造から確認した。溶液状態での構造を確認するため Mn の K 端での EXAFS 測定を行い粉末と溶液サンプルの振動を比較し、第一配位圏の Mn–O 距離および第二配位圏の Mn···V 距離を見積もった。また、二核及び三核構造の溶液中での変換反応についての知見を得るため、二核及び三核構造が共存する混合溶液の EXAFS を測定した。

The inter-conversion reactions of vanadium oxide molecules were estimated from EXAFS study. The inorganic complexes, $((C_2H_5)_4N)_m[Mn_nL_o(VO_3)_{10}]$ ($n = 2$ or 3), were synthesized and the structures of the di-nuclear and tri-nuclear manganese complexes were determined from single crystal structure analysis. The Mn K-edge EXAFS measurements gave the information on the solution state structures by comparing the spectra of the solid state and solution state sample. The first coordination sphere distances of Mn–O and the second coordination sphere distances of Mn···V were estimated from the spectra. The inter-conversion reactions between the di-nuclear and tri-nuclear complexes were observed through EXAFS spectra of the mixture solution of those complexes.

Keywords: Mn K-edge EXAFS, Polyoxovanadates, Manganese complexes.

背景と研究目的

バナジウム酸化物は、空気による酸化反応を触媒し、二酸化硫黄、ベンゼン、ナフタレンを、それぞれ、硫酸、無水マレイン酸、無水フタル酸へと導く工業過程で用いられる。我々は、バナジウム酸化物にヘテロ原子として金属イオンを導入した複合酸化物のモデルとして、ポリオキソバナデートを配位子とする分子性の無機錯体の研究を行っている。^[1] Mn(II)イオンを用いた場合は、二つのマンガングンイオンがはさまれた構造を取り、さらにマンガングンイオンを加えると三核構造に変化し、バナデートイオンを加えるとマンガングンイオンを除去できる (Fig. 1.)。単結晶X線結晶構造解析より、両者の構造をあらかじめ同定し、キャラクターゼーションを行った。^[2] このような錯体の溶液内構造変換では通常有機配位子が存在する。無機配位子を使った構造変換の例は珍しく、その変換過程で溶液中構造の保持や段階的にマンガングンイオンの核数が変化する過程の詳細をEXAFS測定により明らかにする必要がある。

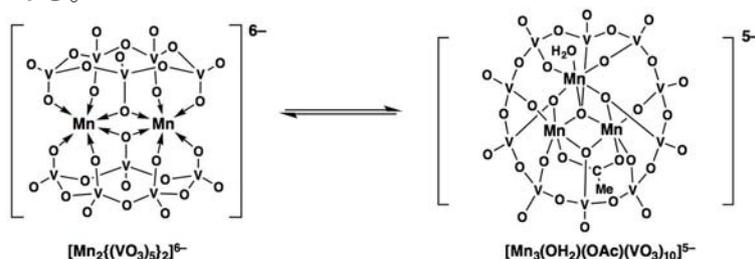


Fig. 1. Structural relationship between dinuclear and trinuclear complexes in decameric-polyoxovanadates.

実験

以下の試料を調整した。

- (1) $[\text{Mn}_2(\text{VO}_3)_{10}]^{6-}$ および $[\text{Mn}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})(\text{VO}_3)_{10}]^{5-}$ の BN ペレット
- (2) $[\text{Mn}_2(\text{VO}_3)_{10}]^{6-}$ および $[\text{Mn}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})(\text{VO}_3)_{10}]^{5-}$ の 0.1 M 炭酸プロピレン(PC) 溶液
- (3) $[\text{Mn}_2(\text{VO}_3)_{10}]^{6-}$ と Mn^{2+} を混合して調整した 0:1, 1:1, 0:1 溶液 (Mn₂:Mn₃ 比)
- (4) $[\text{Mn}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})(\text{VO}_3)_{10}]^{5-}$ と バナデート を混合して調整した 0:1, 1:1, 0:1 溶液 (Mn₂:Mn₃ 比)

なお、EXAFS 測定時の試料の空気への暴露による水分の混入を避けるため全ての操作は窒素を封入した簡易グローブバック内で行った。結晶性サンプルを粉末化し BN で希釈した後ペレットに成型した。溶液サンプルは、スぺーサーを挿入し膜厚と濃度の調整を行った。立命館大学 SR センター BL-3 にて、Mn の K 吸収端 EXAFS 測定を透過法で測定した。

結果、および、考察： Fig. 2 に Mn K 吸収端 EXAFS 振動の結果を示す。二核錯体および三核錯体の固体サンプルと溶液サンプルの振動はそれぞれ良く一致したので、単結晶構造で得られた錯体構造を保った状態で溶解していることがわかる。今回は炭酸プロピレン(PC)を溶媒とし、測定を繰り返すことで S/N を改善できた。動径構造関数において第一配位圏 Mn-O および第二配位圏 Mn...V に基づく明確なピークが観察され、溶解した際にも距離の変化がほとんど無いことが確認できた。動径構造関数を Fig. 3 に示す。三核錯体の場合は第二配位圏の Mn...V 距離に小さな差が観察された。二核から三核へ構造変化した際に、三核構造の空いた配位座は酢酸イオンと水分子によって占められる。^[3] これらの配位子は溶液中では解離可能であるため、その解離平衡に基づく結合距離の変化が観察されたと解釈できる。この二核と三核の相互変換反応は、バナデートの環員数が変化しているので溶液内で崩壊後に再形成している可能性もあるが、二つの化学種が相互に変換していると予測している。ただし、金属イオンやバナデートを加える事で構造が変換されるので、完全に二核と三核の二種類の化学種の濃度変化だけではなく、対イオンやバナデートの濃度が変化してしまう。しかし、濃度変化する化学種の Mn K 端の吸収が小さければ、等吸収点を持つ EXAFS 信号の変化が観察できる可能性がある。そこで予備実験として変換反応の混合溶液の EXAFS 測定を行った。変換反応の追跡は、溶液中の二核と三核の比が 1:0, 1:1, 0:1 となる点で測定した。その結果、1:1 溶液の第一配位圏のピークは 0:1 および 1:0 のピークの間で観察され、いずれの場合も第二配位圏の明瞭なピークを観察することもできた。また、1:0 および 0:1 溶液では親構造のスペクトルと一致することが無かったので平衡を完全に移動できなかつた。これは、EXAFS 測定濃度によると考えられ、別途 EXAFS 測定条件での平衡の検討が必要である。等吸収点を見るためには各イオンの濃度検討が必要であるが、この構造変換反応は、クラスター骨格が完全に崩壊した後に再形成するのでなく構造を保って金属イオンの核数が変化していると考えられ、バナジウムの環員数の変化を含めた詳しい検討がさらに必要である。

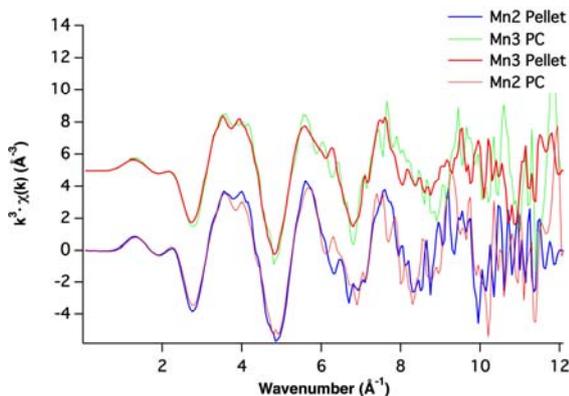


Fig. 2. Observed Mn K-edge EXAFS oscillations.

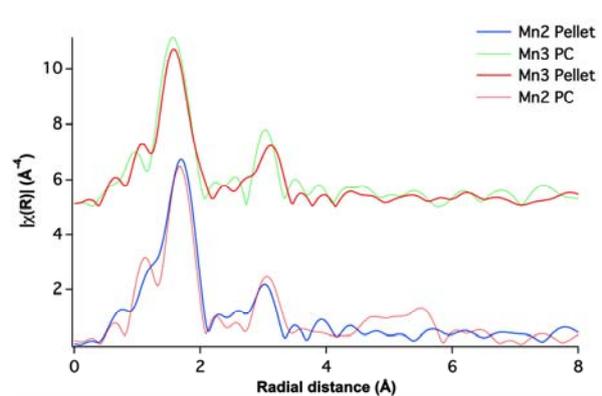


Fig. 3. Mn K-edge EXAFS radial functions.

参考文献

- [1] Y. Hayashi, *Coord. Chem. Rev.*, 255, 2270–2280 (2011).
[2] S. Inami, M. Nishio, Y. Hayashi, K. Isobe, H. Kameda, T. Shimoda, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 34, 5253–5258 (2009).
[3] T. Maruyama, Y. Kikukawa, K. Kawamoto, and Y. Hayashi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3, 596-599, (2017).

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・ 本研究成果は下の国際学会で口頭発表済みである。
- [1] Y. Hayashi, Y. Kikukawa, M. Katayama, Y. Inada, Coordination Chemistry of Cations and Anions for Polyoxovanadate Inorganic Cages, Abstracts of International Symposium on Pure & Applied Chemistry ISPAC2016, Kuching, Malaysia, Aug.15-20, 2016, COC08, p.41.
[2] Y. Hayashi, Y. Kikukawa, M. Katayama, Y. Inada, A New Cyclic-decavanadate as Crown-ether Type Ligands, Proceedings of the 10th International Vanadium Symposium (V10), Taipei, Taiwan, Nov. 6-9, 2016, IL-1, p.7.