

研 究 報 告 書

「環状バナデートによる特異的な酸化剤の活性化」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2016年10月～2020年3月

研 究 者: 菊川 雄司

1. 研究のねらい

我々の生活を支えている化成品の多くは、石油を原料にした物質変換反応により合成されている。一方、天然ガスをはじめとする低級アルカンを官能基化し、化成品原料とすることが求められている。低級アルカンの C-H 結合は強固であり、官能基化した生成物の反応活性のほうが高いことから、選択的な官能基化反応は非常に困難とされる。低級アルカンの官能基化には、酸素分子、過酸化水素による酸化反応が検討されているが、過剰反応を抑制することが困難である。一方、低級アルカンのハロゲン化、特に臭素化反応においては、臭素の立体障害から、過剰臭素化反応が起こりにくく、部分臭素化反応の選択性が期待できる。高難度な低級アルカンの官能基化反応には、分子レベルで反応を制御することが重要となる。

バナジウム酸素種は、 VO_4 四面体、 VO_5 四角錐、 VO_6 八面体と様々な配位形態をとることができ、それぞれが縮合することで、既定された分子構造を持つクラスターを形成する。中でも、 VO_5 四角錐構造は、底面方向に多価のバナジウム由来の求電子サイトを有する。複数の VO_5 四角錐が球状に縮合し、四角錐底面が中心を向くように配列することで、単独では弱い相互作用も、足しあわされることで、アニオン種を捕捉することが可能となる。様々な構造体が報告される一方、特異的な電荷分布を示す、バナジウム酸化物クラスターの内部を利用した研究は行われてこなかった。

本研究では、低級アルカンの官能基化反応を達成するために、12 個の VO_5 四角錐構造が半球状に縮合し、4.4 Å の環状の開いた構造を有するバナジウム酸化物クラスター $[\text{V}_{12}\text{O}_{32}]^{4-}$ (V12)に着目した。特異的な電荷分布を示し、内部に一分子を捕捉する空孔を有する V12 を用いることで、バナジウム酸化物クラスター内部を活用する化学を展開し、低級アルカンの官能基化に対して、これまでにない知見を提供することを目的とした。研究遂行には、V12 のホスト-ゲスト特性の解明、内部を利用可能な状態にすることが必要となり、吸着特性、酸化剤の活性化について分子レベルで明らかにすることが求められる。

2. 研究成果

(1) 概要

特異的な電荷分布を示す環状バナデート ($[\text{V}_{12}\text{O}_{32}]^{4-}$, V12)の内部は、従来、ゲストとして存在するニトリル基とバナデートの相互作用が大きく、利用することが困難とされてきた。新たな環状バナデートの合成経路を開拓することで、ニトリル基以外をゲストとする V12 の合成に成功し、V12 の系統的なゲスト交換が可能であることを見出した。環状バナデート V12 は自身が負電荷を有するにもかかわらず、特異的なアニオンレセプターとして働くことを見出した。ゲスト分子を包接した V12 からゲストを除去することで、構造の一部の VO_5 四角錐ユニットが反転し、ゲストフリー体が得られることが明らかとなった。これは、固体状態で多面体再配列が観測さ

れた初めての報告であった。ゲストフリー体はゲスト包接体と比べ、固体状態、溶液状態において、種々のゲストと反応することで、再びゲスト包接体へと変換された。ゲストフリー体に臭素分子を反応させることで、臭素分子は、特異的な電荷分布を示す V12 の内部に包接され、分極した臭素の状態を分光学的に初めて観測することに成功した。さらに、V12 に取り込まれた臭素がペンタンと反応することで、3-ブロモペンタンの選択性が向上することが明らかとなった。

特異的な電荷分布を示す環状バナデートの環員数を変化させる上で、アニオンをテンプレートとすることで、環のサイズを制御できることを見出した。塩化物イオンが包接された V12 との間の水素結合を制御することで、バナジウム 6 個、酸素 6 個から成る、筒状の構造へと変換される一方で、大きなアニオンである、アジド、硝酸イオン等を包接した V12 では、バナジウム 7 個、酸素 7 個から成る筒状の構造へと変換されることが明らかとなった。また、VO₅ 四角錐構造が縮合したクラスターに対して、VO₄ 四面体構造を付加させることに成功し、VO₄ 四面体構造を活用することで、バナジウム酸化物クラスターにパラジウムを複合化させることに成功した。

(2) 詳細

研究テーマ A「環状バナデートのゲスト交換」

環状バナデート V12 の最初の報告は O. M. Yaghi らの報告した、アセトニトリル(AN)が包接された V12(AN)であった。ニトリルと V12 骨格との相互作用は大きく、ゲスト交換はニトリル化合物間と限定的であり、ゲスト除去は困難とされていた。報告者は、新規合成経路を開拓することで、ニトリル以外の官能基が包接された V12(guest)が調製可能であることを見出した。環状バナデート V12 と相互作用の小さいニトロメタンを用いることで、ハロゲン化物イオン、直線、折れ線、三角構造を持つ分子アニオンなどへ、系統的なゲスト交換反応が進行することを見出した(図 1, 論文 1,2)。

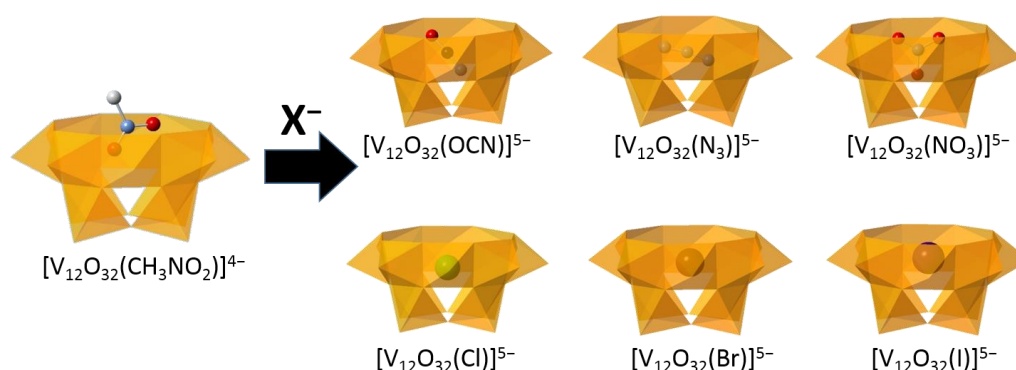


図 1. 環状バナデートの系統的なゲスト交換. VO₅ 四角錐構造は多面体で、包接ゲストは球棒モデルで示した。

研究テーマ B「バナデートの構造変換」

本研究では、環状バナデートの特異的な電荷分布を利用するため、環のサイズを変えることで、静電的な相互作用を制御することが期待でき、また、他の金属種との複合化することで、バナデートに足りない機能の付加が期待できる。

環状バナデート V12 は包接されたアニオン種をテンプレートに、構造変換を制御することが可能である。塩化物イオン Cl^- が包接された V12(Cl) では、半球状の構造から、対カチオンとの水素結合を筒状の構造へと構造変換した。より大きなアニオンである N_3^- 、 OCN^- 、 NO_3^- を包接した V12 においても、筒状構造へと構造変換可能であった。小さい塩化物イオンの場合、筒状構造になると、筒は、6つのバナジウムと6つの酸素から成るリングで形成されるのに対し、 N_3^- 、 OCN^- 、 NO_3^- では、7つのバナジウムと7つの酸素から成るリングで形成され、内部のテンプレートの大きさにより、環の大きさを制御することが可能であることを見出した(図 3、論文 3)。

また、 VO_5 四角錐を基盤とする $[\text{V}_{11}\text{O}_{29}\text{F}_2]^{5-}$ の合成条件に硝酸パラジウム存在下、酸化剤を添加することで、 $[\text{V}_{12}\text{O}_{32}\text{F}_2]^{6-}$ を合成することに成功した。この構造は、 $[\text{V}_{11}\text{O}_{29}\text{F}_2]^{5-}$ と同様の VO_5 四角錐構造を基盤とした構造に、 VO_4 四角錐構造が組み込まれた構造であった。また、 VO_4 四面体構造には、パラジウムが結合しており、他の金属種を複合化させることができることが明らかとなった(図 3)。

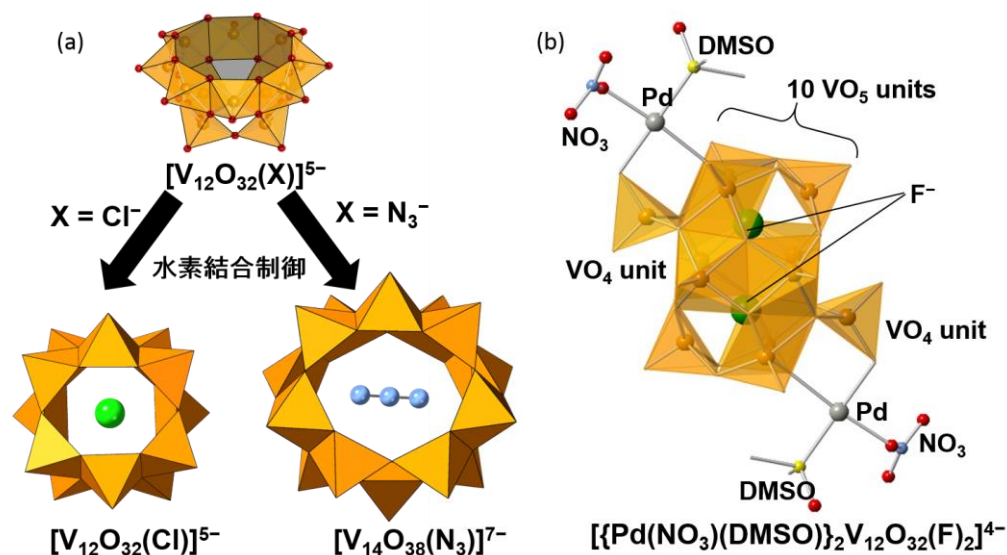


図 3. (a) バナデートの環員制御と(b) バナデートへの金属の複合化。

研究テーマ A において、環状バナデート V12 のゲスト交換特性を解明した。環状バナデート V12 は空孔入口が 4.4 \AA と一つのゲストのみが通れるサイズであったため、ゲスト交換は、ゲストの脱離によるゲストフリー体を経て、異なるゲストが包接されるというメカニズムが想定された。より汎用的に V12 を活用するためにも、ゲストフリー体の調製が求められた。固体状態において低温で V12 から脱離可能なジクロロメタン(DCM)を包接した V12(DCM)を用いることで、半球状構造を保ったままゲストフリー体(V12-free)の合成に成功した。単結晶 X 線構造解析により、ゲストが脱離することで、V12 を構成する 12 個の VO_5 四角錐のうち、底面にある一つが反転していることが明らかとなった。これは、多核の金属酸化物クラスターで多面体再配列が観測された初めての報告であった(論文 4)。

研究テーマ C「環状バナデート内部への基質の取り込みと反応性」

ゲストフリー体 V12-free は、ゲストとなる分子の蒸気を作用させることで、再び、VO₅ 四角錐がもとに戻り、ゲストを包接することが可能であった。環状バナデート V12 はゲストの有無で部分構造が変化し、IRにおいて、850 cm⁻¹ のピーク変化が顕著であった。IR のピーク変化を追跡することで、V12 の内部への包接の可否が判断できた。窒素、酸素、一酸化炭素、メタンは、1 気圧下では V12 内部へ包接されず、臭化メタン、二酸化炭素は V12 へ包接されるという、選択的な吸着特性が明らかとなった(論文 4)。

ゲストフリー体 V12-free は、構造を保持したまま、アセトン、ジメチルスルホキシド、*N,N*-ジメチルホルムアミドに可溶であることを見出した。これにより、相対的であった V12 のゲスト包接の会合定数を求めることができ、V12 のホスト特性を定量することが可能となった(論文 5)。ハロゲン化アルキルでは、塩素と臭素とヨウ素を比較すると、臭素が最も会合定数が大きくなり、臭素原子の大きさが V12 に最も適していることが明らかとなった。ニトリル、ニトロ、クロロ、ブromo、ヨード、ケトン、アルデヒドなどの極性官能基が V12 に包接可能であるが、官能基の周りの立体構造により包接の可否、会合定数の序列が決まることが明らかとなった。以上のように、環状バナデート V12 がその部分構造を変化させながら形状選択的な極性官能基や、アニオンに対するホスト特性を有することが明らかとなった。

環状バナデートのゲストフリー体は、大気圧において、非極性分子を内部に取り込むことはなかったが、分極しやすい臭素分子は、内部に取り込まれた。臭素分子は、V12 に取り込まれることで IR 活性となり、分極を確認することができた。また、V12 に取り込まれた臭素は求電子的な反応性を示し、アルカンの臭素化に活性を示した。

3. 今後の展開

単独では微弱な相互作用しか示さなくても、縮合させ、形状を巧みに創製することで、特異的な電荷分布を作り出せ、これまでに例を見ないアニオン安定化サイトとして働くことが明らかとなった。半球状のバナデートは、穴の内部に働く Lewis 酸点により、特異的な立体選択性を持つアニオンレセプター、触媒などの材料としての利用が期待される。金属酸化物クラスター分子は、構造の一部を他の金属で置換することや、電荷分布を制御することが可能であり、反応活性を高めた構造体の合成が期待できる。また、C-H の活性化に寄与する金属種と複合化することで、より高難度な反応への応用が期待できる。

バナジウムは、酵素中のハロオキシゲナーゼの活性中心としても知られる。バナデートに酵素活性中心と同様な働きをするバナジウム酸素ユニットを複合化させることで、生成した Br⁻種を再び Br₂ に酸化することができ、臭素によるアルカンの酸化と臭素の酸化を一つの系で達成することが期待される。

4. 自己評価

VO₅ 四角錐構造が縮合して形成されるバナジウム酸化物分子に対して、包接分子の脱離により、VO₅ 四角錐ユニットが反転する現象を見出した。これは様々な反応において活性中心として考えられるバナジウム酸素種に対して、固体の状態でも、構成ユニットが反転し得る知見を与えるものであり、金属酸化物の反応メカニズム等に重要な知見を与えうる成果である。この成果は研究提案時には想定していなかったが、特性を巧みに利用したシステムへと研究を展

開できた。臭素や二酸化炭素の吸着サイトの特定に役立ち、特定のサイトで、臭素が分極されているという重要な知見を得ることに繋がった。他のさきがけ研究と比べ特異性がある課題であり、研究協力につながらなかった点は深く反省したい。他研究者を巻き込む成果を創出できるよう、努力していく。

さきがけ期間中に、金沢大学理工研究域准教授に昇進し、文部化学大臣表彰若手科学者賞という栄誉ある証を受賞しており、研究者としても大きく飛躍した。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. Sho Kuwajima, Yuka Ikinobu, Daiki Watanabe, Yuji Kikukawa, Yoshihito Hayashi, Atsushi Yagasaki. A Bowl-Type Dodecavanadate as a Halide Receptor, ACS Omega, 2017, 2, 268-275.
2. Sho Kuwajima, Yuji Kikukawa, Yoshihito Hayashi, Small-Molecule Anion Recognition by a Shape-responsive Bowl-Type Dodecavanadate, Chemistry-An Asian Journal, 2017, 12, 1909-1914.
3. Sho Kuwajima, Yuta Arai, Hiromasa Kitajima, Yuji Kikukawa, Yoshihito Hayashi, Synthesis and structural characterization of tube type tetradecavanadates, Acta Crystallographica Section C, 2018, C74, 1295-1299.
4. Yuji Kikukawa, Kensuke Seto, Sayaka Uchida, Sho Kuwajima, Yoshihito Hayashi, Solid State Umbrella-type Inversion of a VO ₅ Square Pyramidal Unit in a Bowl-type Dodecavanadate Induced by Insertion and Elimination of a Guest Molecule, Angewandte Chemie, International Edition, 2018, 57, 16051-16055.
5. Yuji Kikukawa, Hiromasa Kitajima, Yoshihito Hayashi, Evaluation of Chemo- and Shape-Selective Association of a Bowl-Type Dodecavanadate Cage with an Electron-Rich Group, Dalton Transactions, 2019, 48, 7138-7143.

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

学会発表

菊川雄司、林宜仁、半球状ポリオキソバナデートの合成とホストゲスト特性, 日本結晶学会令和元年度年会, 金沢

菊川雄司, 半球状バナジウム酸化物分子のホスト-ゲスト特性, 第17回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム, 2019, 金沢.

Yuji Kikukawa, Sayaka Uchida, Yoshihito Hayashi, Host-Guest Property and Reversible Structure Transformation of Dodecavanadates, International Conference on Coordination

Chemistry, 2018, Sendai, Japan.

Yuji Kikukawa, Sayaka Uchida, Yoshihito Hayashi, Host-guest property of half spherical type dodecavanadates, The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, 2018, Yokohama, Japan.

Yuji Kikukawa, Yoshihito Hayashi, Structure Transformation and Host Property of a Dodecavanadate, 7th Asian Conference on Coordination Chemistry, 2019, Kuala Lumpur, Malaysia

受賞

文部科学大臣表彰 若手科学者賞, 金属酸化物分子の静電場を利用した構造制御と機能開拓の研究, 2019 年 4 月