

Basket型ポリオキソメタレートの熱分子変形に対するカチオン依存性

¹山口大理, ²山口大院創成科学, ³北大電子研
○渡優¹, 藤林将², 中村貴義³, 綱島亮²

Cation dependence of thermal molecular deformation of basket type polyoxometalate

○Yu Watari¹, Masaru Fujibayashi², Takayoshi Nakamura³, Ryo Tsunashima²

¹ Faculty of Science, Yamaguchi University, Japan

² Graduate School of Science and Technology for Innovation, Yamaguchi University, Japan

³ Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University, Japan

【Abstract】

Basket type polyoxometalate $[\text{Na}@(\textit{n}\text{-BuPO}_3)_4(\text{SO}_3)_2\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_{14}\text{O}_{49}]^{5-}$ shows phase transition behavior by order/disorder of Na^+ ion that is encapsulated in the cluster cage. In this study, we investigated the effect of counter cation of the cluster anion on the structural transition behavior.

【序】

MoやWなど前期遷移金属イオンがオキソ配位子で架橋された多核金属錯体はポリオキソメタレート(POM)と呼ばれ、1-5 nmの分子サイズ、多彩な分子形状、安定な混合原子価状態などが特徴の無機分子である。高い酸化還元能や電子受容能を示す点でPOMは、有機無機ハイブリッド材料における無機ホストとしての活用が注目されてきた。

我々の研究室では、有機無機ハイブリッドPOMの新たな物質群として、有機ホスホン酸を用いた混合原子価な18核Basket型POMを報告してきた^[1-2]。中でも、4つの*n*-Buホスホン酸を修飾したBasket型ポリオキソメタレート $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_5[\text{Na}@(\textit{n}\text{-BuPO}_3)_4(\text{SO}_3)_2\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_{14}\text{O}_{49}] \cdot 4\text{MeCN}$ (TBA塩)は、内包されたNaイオン(Fig. 1中緑球)の熱運動に由来して分子骨格が変形するような相転移挙動を見出してきた。

今回、用いる対カチオンをテトラブチルアンモニウム(TBA)から、フェニル基からなるテトラフェニルホスフィン(TPP: $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+$)へと交換し、対カチオンが結晶構造や相転移機構に与える影響を調査したので報告する。

【方法(実験・理論)】

モリブデン酸ナトリウム水溶液に*n*-Buホスホン酸と還元剤 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ を溶解させ、濃

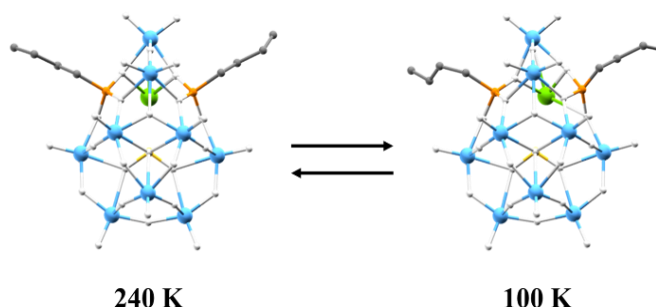


Fig. 1 Temperature dependence of structure of $[\text{Na}@(\textit{n}\text{-BuPO}_3)_4(\text{SO}_3)_2\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_{14}\text{O}_{49}]$

塩酸により溶液の pH を調整した。pH 調整後、溶液にアセトニトリルを加え、3 日の反応後、 $(C_6H_5)_4P^+$ でイオン交換反応を行い粗生成物を得た。得られた粗生成物を *N,N*-dimethylformamide (DMF) により再結晶し、数週間後、濃青色の単結晶を得た。単結晶の構造は、単結晶 X 線構造解析より明らかにした。

【結果・考察】

単結晶 X 線構造解析より、TPP 塩は三斜晶系空間群 $P-1$ により結晶化し、1 つの POM が結晶学的に独立して存在していた。POM 分子 1 つに対カチオン $(C_6H_5)_4P^+$ が 5 つ存在し、結晶溶媒に DMF を有していた組成であった： $[(C_6H_5)_4P]_5[Na@(n-BuPO_3)_4(SO_3)_2Mo^V_4Mo^{VI}_{14}O_{49}] \cdot nDMF$ (TPP 塩)。Fig. 2 に 100 K で測定した構造を示した。

分子骨格表面には 4 つの *n*-Bu ホスホン酸が修飾され、クラスター内部に 2 つの亜硫酸イオン (Fig. 2 中黄色球) と Na イオン (Fig. 2 中緑球) が一つ含まれていた。また、TBA 塩と同様に、TPP 塩でも 100 K において Na イオンが分子片側に局在化して左右非対称な骨格であった。それに伴い、 MoO_6 八面体および PO_4 四面体構造が歪んでいた。

また、両塩での POM について、Na イオンの分子の中心軸からの変位は、TBA 塩は 0.647 Å、TPP 塩は 0.502 Å であり、TPP 塩中での変位量が小さかった。分子内の局所的な運動・変位であるものの、対カチオンからの影響を受けることが明らかになった。

TBA 塩は POM 上に二回軸 (Na イオンの平均位置は二回軸上に一致) があったのに対し、TPP 塩では POM 1 つが結晶学的に独立である。従って、有機側鎖に注目すると、アルキル鎖が全て結晶学的に独立である。Na イオンの変位に対して、直近のアルキル鎖は重なり配座をとる傾向が強くみられ、イオン変位とアルキル側鎖の相関が示唆された。当日は、構造の温度依存性および、他の類縁体との比較についても併せて報告する予定である。

【参考文献】

- [1] M. Fujibayashi et al, *New J. Chem.* 2016, 40, 8488-8492
 [2] I. Nakamura et al, *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 6524-6530

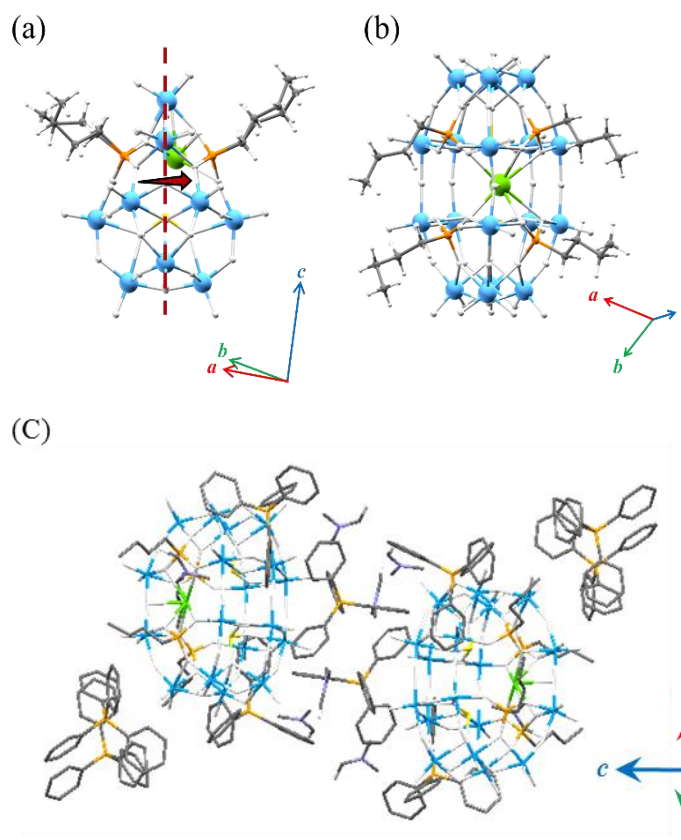


Fig. 2 structure of polyoxometalate