

2P130 キラルなヘテロポリブデン酸の光学分割と結晶構造

(京大院人環) ○高橋弘樹

【序】ヘテロポリ酸は、金属酸化物 $M_xO_y^n$ ($M=Mo, W, V, Ti$ 等) と異種酸化物 (PO_4^{3-}, SO_4^{2-}) がその種類や反応条件により異なった割合で反応し、多種多様な複合酸化物を形成する。このため多様な性質を持った分子を構築することができ、分析試薬、触媒、機能性材料として用いられており、その利用範囲は拡大している。

MoO_4^{2-} と PO_4^{3-}, SO_4^{2-} などから生成する Strandberg 型のヘテロポリモリブデン酸は、一般式 $[X_2Mo_5O_{23}]^{n-}$ [$n=6, X=P(V); n=4, X=S(VI)$] で表され、5個の MoO_6 八面体が一つの頂点共有と四つの稜共有により歪んだ五員環を形成し、その中心の空間を2つの XO_4 が上下からふたをすする構造で、上下の XO_4 の配置の仕方により、右回りと左回りの2種類の立体配置が存在するため、この分子はキラリティーを持つ。

キラルな物質の需要は年々増加しその入手方法の研究は重要なテーマであり、触媒や機能性材料への利用の観点から、Strandberg 型ヘテロポリ酸のキラリティーについて興味をもたれる。今回、対カチオンにキラルなアミンを用いてこの分子の光学分割を試み得られた結晶の X 線構造解析を行った。また、ラセミのアミンを用いた際、ラセミ結晶も得ることができたので両者の結晶構造の比較を行った。

【方法】 Na_2MoO_4 と H_3PO_3 から生成するヘテロポリモリブドリン酸は、結晶性が良いためこの系を用いた。 Na_2MoO_4 と H_3PO_3 を加えた水溶液を pH 2.4 に調整しエタノールを加えた。この溶液に対カチオンとして様々な光学活性なアミンを添加し結晶化を試みたところフェニルエチルアミン (以下 PEA) を用いた際に X 線結晶解析に適した単結晶が得られた。これらの結晶の構造解析により、ヘテロポリ酸の両エナンチオマーを光学分割できることを明らかにした。

【結果】ラセミ結晶と光学活性体結晶の空間群と格子定数を表に示す。ラセミ体結晶と光学活性体結晶では、格子定数の違いはわずかであった。ラセミ結晶、光学活性体結晶ともに、アニオンとカチオンの比は 1 : 4 であり、一分子のエタノールを含んでいた [分子式 $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_4(HP)_2Mo_5O_{21} \cdot C_2H_5OH$]。R-PEA を用いた結晶からは右回り (以下 M 体)、S-PEA からは、左回り (以下 P 体) のヘテロポリ酸が得られた。一方、対カチオンとして RS-PEA を用いた場合、ヘテロポリ酸分子中の亜リン酸分子の酸素に disorder (占有率 0.5) が見られた (図)。これは、結晶中のアニオンが位置する場所に M 体か P 体が区別無く配列していると考えられる。このヘテロポリ酸の周囲に R-PEA、S-PEA 分子がそれぞれ2個ずつ取り巻いていた。このことは比較的嵩高い PEA 分子の溶液中で生成したヘテロポリ酸に対する分子認識能は比較的低いと考えられる。このことはアキラルな分子であるグアニジンを対カチ

オンとして用いた場合には、対称心を持った結晶が得られヘテロポリ酸に disorder が見られないことから、PEA の分子認識能が高くないことが裏付けられる。今回行った PEA を用いたヘテロポリモリブデン酸の光学分割は、溶液中で生成する *R-M* 体が *R-P* 体（または *S-P* 体 < *S-M* 体）より溶解度が低いために結晶として得られたと考えられる。

表 空間群と格子定数

化合物	晶系	空間群	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$
<i>R-M</i> 体	orthorhombic	$P2_12_12_1$	13.096(5)	13.619(4)	28.271(8)	5042(2)
<i>S-P</i> 体	orthorhombic	$P2_12_12_1$	13.095(2)	13.614(2)	28.277(4)	5041(1)
<i>RS</i> 体	orthorhombic	$Pnma$	12.9121(4)	28.2942(8)	13.5894(3)	4964.7(2)

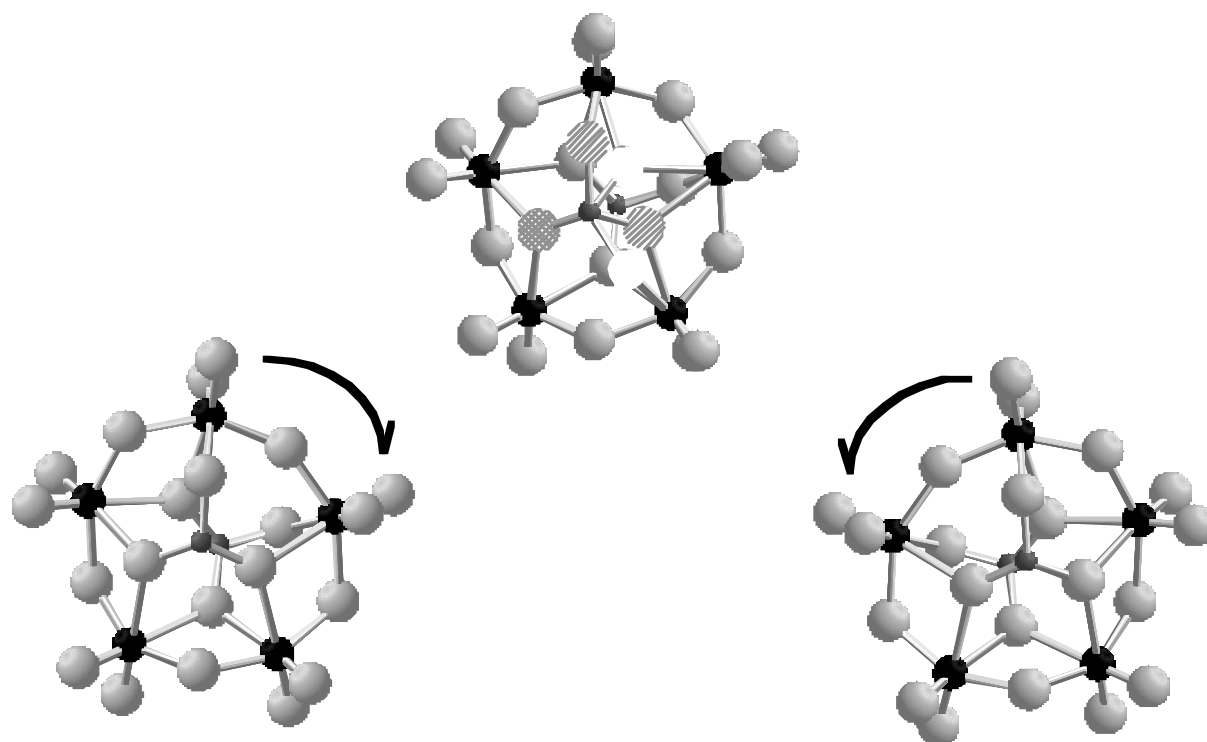


図 ヘテロポリモリブドリン酸の分子構造。左 *M*体 右 *P*体 中央上 ラセミ体 白抜き、斜線、ハッチは disorder している酸素原子。