

銅多核構造を有するリング状ポリオキソメタレートの合成

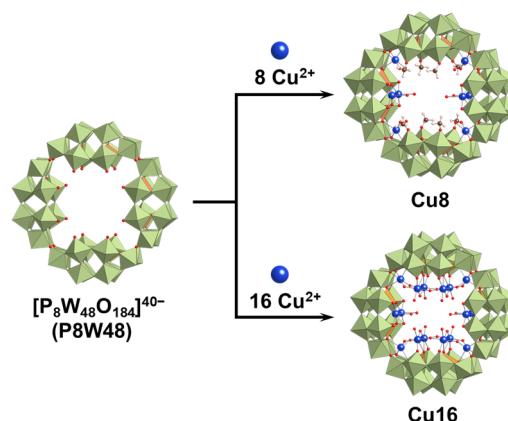
(東大院工) ○小泉 慶洋・米里 健太郎・鈴木 康介・山口 和也

Synthesis of Multicopper-Containing Ring-Shaped Polyoxometalates (*School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Yoshihiro Koizumi, Kentaro Yonesato, Kosuke Suzuki, Kazuya Yamaguchi

A ring-shaped polyoxometalate (POM), $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$ (**P8W48**), contains a large vacancy of approximately 10 Å in diameter, into which polynuclear metal–oxygen species can be incorporated. However, it is difficult to control the number and arrangement of the introduced metals because of the high reactivity of the internal oxygen atoms of **P8W48**. In this work, we successfully synthesized two types of multinuclear copper–oxo species within **P8W48** by controlling the protecting groups of the oxygen sites, the amount of metal cations, and the other reaction conditions. By the reaction of tetrabutylammonium salts of **P8W48** and 8 equivalents of copper ions in organic media, structurally well-defined octanuclear copper–oxo cores were constructed within **P8W48** framework, where several oxygen sites were protected by methoxy groups (**Cu8**)¹⁾. Without methoxy groups, we successfully synthesized a POM containing 16-copper–oxo cores (**Cu16**) by reacting more equivalents of copper ions with **P8W48**. Multiple copper–aqua sites were constructed within **P8W48**, and all the four $\{\alpha\text{-P}_2\text{W}_{12}\}$ units of **P8W48** were isomerized to $\{\gamma\text{-P}_2\text{W}_{12}\}$ units through the reaction.

Keywords : Polyoxometalate; Copper

リング状ポリオキソメタレート $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$ (**P8W48**) は内部に直径 10 Å 程度の空孔が存在し、金属多核構造を導入することが可能である。しかし、**P8W48** 内側の酸素原子は金属との反応性が高いため、導入金属の核数や配列を制御することは困難であった。本研究では、反応性の高い酸素サイトの保護の有無や、加える金属イオンの当量、反応条件の制御により、核数の異なる 2 種類の銅多核構造を選択的に合成することに成功した。有機溶媒中で **P8W48** のテトラブチルアンモニウム塩と 8 当量の銅イオンを反応させることで、銅八核構造を **P8W48** 内部に構築できる (**Cu8**)¹⁾。**Cu8** は **P8W48** の一部の酸素サイトをメトキシ基で保護することにより、銅イオンの導入位置を制御している。そこで、メトキシ基の保護を用いずに、より多くの銅イオンを **P8W48** と反応させることで、内部に銅十六核構造を有するポリオキソメタレートの合成に成功した (**Cu16**)。構造解析の結果、内部にアクア配位子を多数有し、**P8W48** を構成する $\{\alpha\text{-P}_2\text{W}_{12}\}$ ユニットが全て α 型から γ 型に構造変化していることが明らかになった。



1) S. Sasaki, K. Yonesato, N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 7722.