フッ化物イオン含有ホスホバナデートの合成とキャラクターゼーション

(金沢大理工) ○菊川 雄司・長谷川 隆・林 宜仁

Synthesis and Characterization of Phosphovanadates with Fluoride (*Graduate School of Science and Engineering, Kanazawa University*) ○Yuji Kikukawa, Ryu Hasegawa, Yoshihito Hayashi

Polyoxovanadates sometimes adopt non-metallic elements as addenda atoms. By the reaction of vanadium-phosphate and fluoride, phosphovanadate clusters with fluoride were synthesized and isolated as tetra-n-butylammonium salts. From the x-ray crystallographic analysis, the obtained products possessed vanadium and phosphorous atoms with 1:1 ratio and the fluoride was stabilized at the center of the clusters. The terminal oxygen atoms of phosphate acted as proton acceptor sites and protonation and deprotonation was controlled by the reaction with acid and base, respectively.

Keywords : Polyoxometalates; Phosphovanadates; Acid and base; crystal structures

ポリオキソメタレートは外骨格を形成する元素を欠損させるあるいは他の元素に置換することで特性を制御することが可能であり、発展してきた。ポリオキソバナデートでは、外骨格を形成する元素がバナジウムであるが、同等の数の非金属元素を有する構造が報告されてきた。その多くはゲルマニウム、ヒ素、アンチモンなど p ブロック元素である。¹⁾ リン酸バナジウムはブタンを無水マレイン酸に変換させる工業触媒であるが、ポリオキソバナデートの外骨格にリンを複合化させた化合物はこれまで 1 報のみである。²⁾ 本研究では、フッ化物イオンをテンプレートにリン酸バナジウムを反応させることで、バナジウムとリンが 1:1 で複合化したアニオン性クラスターが得られることが明らかとなった。得られた化合物は複数のプロトンを有し、酸や塩基と反応させることでプロトン化状態を制御することが可能であることが明らかとなった。

図 1. フッ化物イオン含有ホスホバナデートのアニオン構造

- 1) K. Y. Monakhov, W. Bensch, P. Kögerler, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 8443.
- 2) D. L. Thorn, R. L. Harlow, N. Herron, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2629.