

固相での中空型ポリ酸{Mo₁₃₂}内部空間への分子包接

(北大院環境¹・北大院地球環境²) ○中宿 朱里¹・申 裁燮¹・村田 千夏¹・七分 勇勝^{1,2}・小西 克明^{1,2}

Guest Encapsulation by Hollowed Polyoxometalate {Mo₁₃₂} in the Solid State(¹Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, ²Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University)○Akari Nakashuku,¹ Jaseob Shin,¹ Chinatsu Murata,¹ Yukatsu Shichibu,^{1,2} Katsuaki Konishi^{1,2}

Hollow-type polyoxometalate {Mo₁₃₂} has many pores and the inner wall is coordinated with acetate ligands. So far, encapsulation of guest molecules had been investigated in solution phase. In this work, we demonstrated the guest encapsulation in solid phase, through NMR measurements. We evaluated the efficiency of this method with various guest molecules. Furthermore, we investigated the effects of heat on guest encapsulation in solid phase.

Keywords : Polyoxometalate; Solid State Reaction; Guest Encapsulation

中空型ポリ酸[Mo₁₃₂O₃₇₂(H₂O)₇₂(OAc)₃₀]⁴²⁻ ({Mo₁₃₂}と略)は表面に多数の空孔が存在し、内壁はアセテート配位子で被覆されている(Fig. 1)^[1]。表面の空孔はゲストアクセスを可能としており、これまで溶液中でこの空孔を通じたゲスト内包が報告されている^[2]。本研究では、乳鉢を用いた固相混合により{Mo₁₃₂}内部へのゲスト内包を試みた。さらに、固相での混合と液相での混合の両方でゲスト内包効率を比較し、本手法の性能の評価を行なった。

{Mo₁₃₂}とベンゾフェノンの粉体を乳鉢で粉砕混合し、得られた粉体をD₂O溶液で溶かし¹H-NMRを測定すると5.8 ppmにブロードなピークが観測できた(Fig. 2a)。DOSY-NMRから、アセテート配位子とブロードピークの双方で同程度の拡散係数を示すことがわかり、ベンゾフェノンの内包を確認した。一方で、溶液中で混合するだけではベンゾフェノンの内包が見られなかった(Fig. 2b)。ベンゾフェノン類似体でも固相混合の方が内包効率の向上が見られ、固相混合はゲスト取り込みに有効な手法であることがわかった。また、固相混合で考慮すべき熱の影響についても合わせて報告する。

[1] A. Müller *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7431. [2] R. Newman *et al.*, *Chem Eur. J.* **2016**, *22*, 15231.

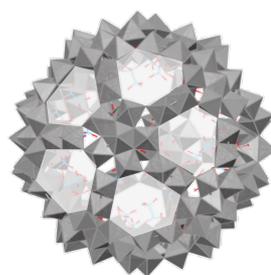


Fig. 1 Skeletal Structure of {Mo₁₃₂}.

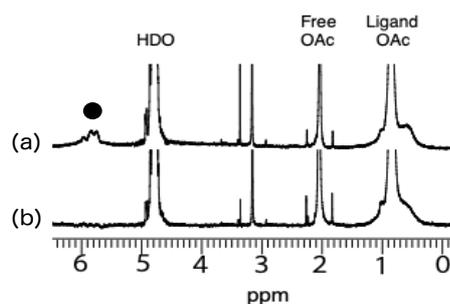


Fig. 2 ¹H-NMR spectra of {Mo₁₃₂} mixed with benzophenone in (a) solid phase and (b) solution phase (black circle denotes encapsulated benzophenone).