

中性分子内包ポリオキソバナデートと中空ポリオキソバナデートの合成

(金沢大理工) ○菊川 雄司・多賀 真弓・堀川 佑介・林 宜仁

Synthesis of Spherical Polyoxovanadates Encapsulating a Neutral Molecule and a Hollow Polyoxovanadate (*Institute of Science and Engineering, Kanazawa University*) ○ Yuji Kikukawa, Mayumi Taga, Yusuke Horikawa, Yoshihito Hayashi

Polyoxovanadates consisting of square-pyramidal VO_5 units adopt sphere structures with template anion moieties at the center. An acetonitrile-containing spherical polyoxovanadate (**1**) was synthesized by controlling the amount of reduction and acid respective to a raw material of polyoxovanadate, $[\text{V}_{10}\text{O}_{26}]^{3-}$. By heating **1**, acetonitrile molecules sat outside of the sphere were removed under 150°C . On the other hand, an encapsulated acetonitrile was removed at 230°C to form a hollow polyoxovanadate (**2**). From the cold-spray ionized mass spectra, the difference Mass-to-charge ratio between **1** and **2** was 41 which is the same value of the molecular weight of acetonitrile. In addition, the IR spectrum of **2** showed the retention of the polyoxometalate structure after the removal of the encapsulated acetonitrile.

Keywords : Polyoxometalates; Hollow; Vanadium; Sphere

四面体の配位形態をとる VO_5 で構成されるポリオキソバナデートは、球状の形態をとり、内部にテンプレートアニオン種を包接している。半球状ポリオキソバナデートでは、アニオンだけではなく、中性分子が安定化されることが知られている。¹⁾ 球状ポリオキソバナデートの多くは、混合原子価をとり、全体の電荷が、構造の大きさによらず、4-から 6-であることに着目し、合成時にテンプレートにならないような大きな還元剤と酸を、ポリオキソバナデートの原料の一つである $[\text{V}_{10}\text{O}_{26}]^{3-}$ のアセトニトリル溶液に添加したところ、小さいアニオンが存在するときは、アニオンが包接された球状ポリオキソバナデートが、小さいアニオンの非存在下では、アセトニトリルが包接された球状構造を持つポリオキソバナデート(**1**)が合成された(図 1)。このことから、球状構造を構築するのに重要なのは、バナジウムの電子状態であることが明らかとなった。化合物 **1** を加熱すると、質量分析, IR, X 線構造解析から、 230°C で包接されたアセトニトリルが球状構造を保持したまま脱離することが明らかとなった。

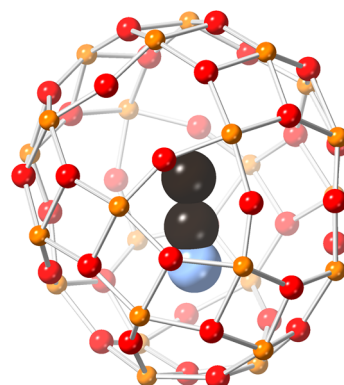


図 1. アセトニトリルを包接した球状ポリオキソバナデート。末端酸素は省略。オレンジ：バナジウム，赤：酸素，黒：炭素，青：窒素。

1) Y. Kikukawa, H. Kitajima, Y. Hayashi, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 7138; Y. Kikukawa, K. Seto, D. Watanabe, H. Kitajima, M. Katayama, S. Yamashita, Y. Inada, Y. Hayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 14399.