

2 か所の酸素が欠損したモリブデン八核ポリオキソメタレートの合成と異種金属多核化

(岐阜大工¹・岐阜大院自然科技²) ○川村 純矢¹・小田 嵩之²・植村 一広¹

Synthesis of octanuclear molybdenum polyoxometalates without two oxygen atoms and their heterometallic multinucleation (¹*Faculty of Engineering, Gifu University*, ²*Graduate School of Natural Science and Technology, Gifu University*) ○Junya Kawamura,¹ Takayuki Oda,² Kazuhiro Uemura¹

Previously, we have reported mixed-valence assemblies by mixing octanuclear, Keggin-typed, or Dawson-typed polyoxometalate with tetranuclear platinum complex. In this study, we have succeeded in synthesizing octanuclear molybdenum polyoxometalates coordinated by imidazole at two sites, demonstrating their properties and multinucleation with other metal complexes.

Keywords : Polyoxometalate; Mixed-valence; Multinuclear complex

ポリオキソメタレート (POM) は、高酸化状態の金属が酸素で連結された多核金属クラスターであり、金属種、金属核数、イオンの種類によって性質が異なり、還元能が高いことが知られている。我々は、これまでに、ケギン型 POM のモリブデン 12 核錯体と白金四核錯体を混合すると、両方で酸化還元反応がおこり、双方が繰り返し並んだ混合原子価一次元集積体が生成し、電気が比較的良好に流れることを明らかにしている。¹⁾ 本研究では、POM と白金四核錯体を直接の金属結合で繋ぐことを目的に、有機分子が配位した POM の合成と、多核化の検討をおこなったので報告する。

モリブデン 8 核構造をもつ $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ は、HCl を用いた $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の酸性水溶液中で、 $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{Br}$ を加えることで得られる。²⁾ この反応を参考に、酢酸を用いた $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の酸性水溶液にイミダゾール (= imi) を加え、55 °C で加熱攪拌した溶液を濃縮すると白色結晶が析出した。単結晶 X 線構造解析の結果、この白色結晶は $(\text{Himi})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{imi})_2]$ であり、モリブデン 8 核構造をもち、2 か所のモリブデンに 2 つのイミダゾールが配位していた (図 1)。結晶内には 1 つの POM あたり 4 つの五員環を確認でき、プロトン化した Himi^+ で、組成から Mo は +6 価と考えられる。さらに、 H_2O 中で、白金四核錯体と混合すると紫色粉末が析出したので、その詳細を報告する予定である。

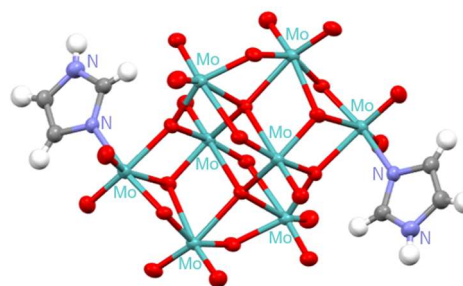


図 1. $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{imi})_2]^{4-}$ の構造

1) K. Uemura, M. Oshika, H. Hasegawa, A. Takamori, M. Sato, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63, e202407743.

2) A. P. Ginsberg, *Inorg Synth.*, vol.27.