

ピリジン部位を含む環状エーテル基を付与したポリオキソメタレート合成

(広島大院先進理工¹・広島大キラルノット超物質拠点²・広島大キラル国際拠点³・JST さきがけ⁴) ○大西 風雅¹・飼鳥 弘人¹・眞邊 潤¹・加藤 智佐都¹・井上 克也^{1,2,3}・西原 禎文^{1,3,4}

Synthesis of the Polyoxometalate with Cyclic Ethers unit Including Pyridine (¹*Grad. Sch. Adv. Sci. Eng., Hiroshima Univ.*, ²*WPI-SKCM², Hiroshima Univ.*, ³*CResCent, Hiroshima Univ.*, ⁴*PRESTO, JST*) ○Fuga Onishi,¹ Hiroto Kaitori,¹ Jun Manabe,¹ Chisato Kato,¹ Katsuya Inoue,^{1,2,3} Sadafumi Nishihara^{1,3,4}

Polyoxometalates (POMs) are molecular metal oxide cluster containing early transition metals. Our research group previously reported **Crown POM**, which incorporates a cyclic ether structure into Preyssler-type POM.¹ This modification imparts crown ether-like ion inclusion properties to the molecule. In this study, we introduced a pyridine unit into **Crown POM** to explore new functional properties, such as organometallic complex formation, due to pyridine's ability to coordinate with metal ions. A pyridine derivative with a phosphonic acid moiety (**PA-Py**) was obtained from 2,6-dichloropyridine in five steps. Subsequently, polyoxometalate with cyclic ethers unit including pyridine (**Pyridine-POM**) was synthesized by adding **PA-Py** and $K_{12}[H_2P_2W_{12}O_{48}]$ in the ratio of 1:2 in solution and heating to 60°C.

Keywords : Pyridine; Polyoxometalate; Organic-inorganic hybrid compound

ポリオキソメタレート (POM) は、前期遷移金属を含む分子性金属酸化物クラスターであり、高い酸化還元能や強固な構造を有している。当研究室では、Preyssler 型 POM に、ホスホン酸部位をもつエーテル構造を付与した **Crown POM** を合成した^[1]。これにより無機分子である POM に有機分子由来のイオン包接能を付与することに成功した。本研究では、新たな有機無機ハイブリッド POM の合成と機能発現を目指し、ピリジンの錯形成能力に着目した。ピリジン誘導体は分子同士が絡み合ったカテナンを形成することが知られており、これを POM 分子に組み込むことでカテナン部位の運動性を利用した機能付加が期待できる。始めに、カテナンを含んだ POM の合成に先立ち、ピリジン部位を有する POM 分子(**Pyridine-POM**)の合成を試みた。

2,6-ジクロロピリジンを出発物として、5 ステップでホスホン酸部位を有するピリジン誘導体 (**PA-Py**) を得た。その後、**PA-Py** と $K_{12}[H_2P_2W_{12}O_{48}]$ を溶液中に 1:2 の割合で加え、60°C に加熱することで **Pyridine-POM** の合成を試みたので報告する (図 1)。

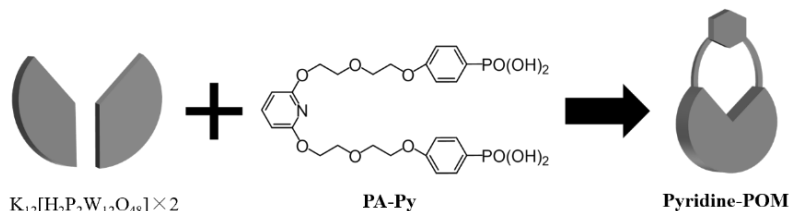


Fig. 1. Schematic diagram of **Pyridine-POM**.

[1] H. Kaitori, S. Nishihara, *et al.*, 日本化学会第 103 回春季年会, K204-3pm-04 (2023).