

リン酸バナジウムアニオンオリゴマーの合成

(金沢大院自然¹⁾) ○高橋 朋生¹・菊川 雄司¹・林 宜仁¹

Synthesis of phosphovanadate oligomers (*Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University*) ○Tomoki Takahashi, Yuji Kikukawa, Yoshihito Hayashi

Polyoxometalates (POMs) are anionic metal oxide clusters of early transition metals. Vanadium-based POMs are called Polyoxovanadates (POVs). They show structural versatility in comparison with polyoxotungstates and polyoxomolybdates. Oxygen species of P-block elements, such as SiO₄, GeO₄, AsO₄, and SbO₃, can be constituent units on the surface of POVs. The catalytic property can be controlled by the constituent units of POVs. On the other hand, the reports on phosphate-containing POVs are limited. Among various POVs, tetravanadate, [V₄O₁₂]⁴⁻ (V4), can act as a precursor for most POVs. In this work, phosphovanadate with the same structure as V4 was successfully obtained. The structure was determined by X-ray crystallographic analysis.

Keywords : polyoxovanadates, vanadium, phosphate-containing POVs

ポリオキソメタレート(**POM**)とは前期遷移金属のオキソ酸イオンが酸性条件下で縮合して生成するアニオン性の金属酸化物クラスターである。ポリオキソバナデート(**POV**)はバナジウムを基本骨格に持つ**POM**である。**POV**はSi、Ge、As、Sbなどの酸素種と複合化することができ、構成元素のちがいで触媒特性を制御できる。バナジウムとリンを複合化した酸化物はブタンから無水マレイン酸を合成する際に使用される工業的に重要な触媒である。しかし、リンを複合化した**POV**は数例しか報告がされていない。既報の[(VO)₆(O₃POSiMe₃)₈Cl]⁻¹⁾はバナジウムとリンが複合化されたクラスターであり、本研究ではこの化合物の部分構造の合成を目的とした。[(VO)₆(O₃POSiMe₃)₈Cl]を原料にクラスターを分解させるとバナジウムが1個、リンが2個からなるクラスターアニオンが得られた。この結果を受けて化学的に合成、単離することで新たなリン酸バナデートの前駆体になると考えた。溶媒中でリン酸と**POV**のさまざまな前駆体となっている[V₄O₁₂]⁴⁻(**V4**)からの合成を試みた。リン酸原料を用いて、**V4**と混合することで**V4**と類似した構造を持つ新規リン酸バナジウムアニオンオリゴマー(**Figure 1**)の合成、結晶化にNMR、IR、X線構造解析から確認できた。

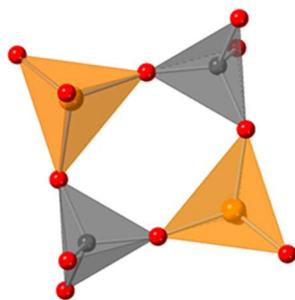


Figure 1. リン酸バナジウムアニオンオリゴマーの構造

1) D. L. Thorn, R. L. Harlow, N. Herron, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2629—2638.