

酢酸及びギ酸で架橋した六核環状ポリモリブデン酸の合成及び構造

(日本大学大学院総合基礎科学研究科 ¹・CROSS²・日本大学文理学部 ³) ○宮島 慎太郎 ¹、杉山 晴紀 ²、石崎 聡晴 ³、尾関 智二 ³

Syntheses and Structures of hexanuclear cyclic polyoxomolybdates bridged by acetate or formate ligands (¹Graduate School of Integrated Basic Sciences, Nihon University, ²CROSS, ³College of Humanities and Sciences, Nihon University) ○Shintaro Miyajima¹, Haruki Sugiyama², Toshiharu Ishizaki³, Tomoji Ozeki³

We have successfully synthesized hexanuclear cyclic polyoxomolybdates bridged by acetate or formate ligands. These compounds were obtained by adding sodium metasilicate, diluted acetic or formic acid, and an ammonium salt of a monovalent anion to an aqueous solution of ammonium molybdate.

The acetate compounds have cavities surrounded by three methyl groups, where monovalent anions such as halides and nitrate are encapsulated. It is noteworthy that a negatively charged polyoxometalate encapsulates an anion. In contrast, the formate compound does not form a cavity and does not encapsulate anions. The hydrogen atom of the formate ligand seems not bulky enough to form a cavity to encapsulate anions.

Keywords : Polyoxometalate, Halide, Carboxylate

我々は酢酸及びギ酸で架橋した六核環状ポリモリブデン酸の合成及び構造解析に成功した。モリブデン酸アンモニウムにメタケイ酸ナトリウム水溶液と酢酸またはギ酸を加えた後に、一価陰イオンのアンモニウム塩を加えることにより、各カルボン酸架橋六核環状ポリモリブデン酸の無色結晶が得られた。

酢酸で架橋した化合物 $\text{H}[\text{X-HOSiO}_3\text{Mo}_6\text{O}_{18}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3]^{6-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3$) (図1) はメチル基に囲まれた空孔を形成し、ハロゲンや硝酸イオンなどの一価陰イオンを空孔内に包接することが明らかとなった。この結果は、負の電荷を持つポリ酸がアニオンを包接している点で興味深い。一方、ギ酸で架橋された化合物 $[\text{HOSiO}_3\text{Mo}_6\text{O}_{18}(\text{O}_2\text{CH})_3]^{6-}$ (図2) は空孔を形成せず、一価陰イオンの包接は見られない。メチル基に比べてサイズが小さい水素原子は、陰イオンを包接する空孔を形成できないためであると考えられる。

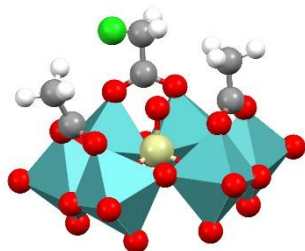


図1 : $\text{H}[\text{Cl-HOSiO}_3\text{Mo}_6\text{O}_{18}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3]^{6-}$

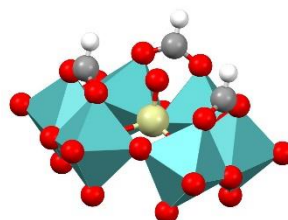


図2 : $[\text{HOSiO}_3\text{Mo}_6\text{O}_{18}(\text{O}_2\text{CH})_3]^{6-}$