

プロトン化またはメチル化したアンダーソン型

ヘテロポリモリブデン酸の合成

関西学院大学大学院理工学研究科

化学専攻 矢ヶ崎研究室 池上 周作

最近、ポリ酸の代表的な構造の1つであるアンダーソン構造を持つモリブド過ヨウ素酸にプロトンまたはメチル基が付加したものが得られた。ここではプロトンとメチル基はどちらも2つの Mo 原子を架橋する酸素原子に付加していた(図 1-a, 1-b)。この結果は、それまでの予想とは異なっていた。以前は2つの Mo 原子と I 原子を架橋する酸素原子にプロトンが付加すると考えられていた。これと同じ予想がモリブドテルル酸でもされてきた。そのため、モリブドテルル酸ではどの酸素原子に付加が起こるのかという疑問が生じた。そこで、モリブドテルル酸でのプロトンまたはメチル基の付加がどの酸素原子に対して起こるのか調べるために、プロトン化物及びメチル化物の合成を行った。また、モリブド過ヨウ素酸のプロトン化物は容易にメタノールと反応してメチル化物を与えた。その際に新たな酸素原子への付加は起こらず、プロトンが付加している酸素上でのみプロトンとメチル基が交換した。この反応を使うことで、他のアンダーソン型化合物に付加しているプロトンを選択的にメチル基に交換出来るのではと考えた。モリブド白金酸でもモリブド過ヨウ素酸と同じく2つの Mo 原子を架橋する酸素原子にプロトンが付加したものが知られているため、モリブド白金酸のメチル化も行った。

モリブドテルル酸の合成

MoO_3 、 $\text{Te}(\text{OH})_6$ 及び TBAOHaq を水溶液中で反応させた後、メタノール中で結晶化することでモリブドテルル酸のジメチル化物である $\text{TBA}_4[\text{TeMo}_6\text{O}_{22}(\text{OMe})_2]$ (**1**) が得られた(図 1-c)。1 とモリブド過ヨウ素酸のジメチル化物ではメチル基が異なる酸素原子に付加してい

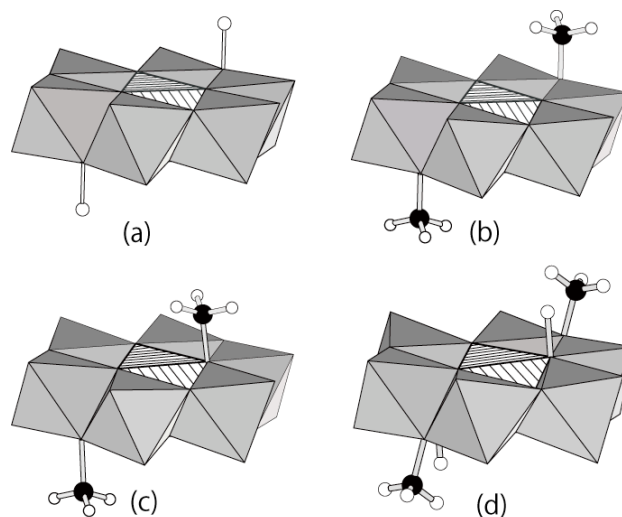


図1 多面体表記したアンダーソン型の化合物の構造(灰色の八面体の中心には Mo 原子が、斜線の引かれた八面体の中心には I, Te または Pt 原子が位置している。八面体の各頂点には酸素原子が位置している): (a) $[\text{H}_2\text{IMo}_6\text{O}_{24}]^{3-}$, (b) $[\text{IMo}_6\text{O}_{22}(\text{OMe})_2]^{3-}$, (c) $[\text{TeMo}_6\text{O}_{22}(\text{OMe})_2]^{4-}$ (**1**), (d) $[\text{H}_2\text{PtMo}_6\text{O}_{22}(\text{OMe})_2]^{4-}$ (**2**)。

● = 炭素原子 ○ = 水素原子

る(図 1-b, 1-c)。1 ではメチル基が 2 つの Mo 原子を架橋する酸素原子だけでなく 2 つの Mo 原子と Te 原子を架橋する酸素原子にも付加していた。この結果は、2 つの Mo 原子と Te 原子を架橋する酸素原子のみに付加が起こるというこれまでの予想とも異なっていた。また、メチル化物の他にもプロトン化物の合成を試みたが、その単離には到らなかった。

モリブド白金酸の合成

MoO_3 、 $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ 及び TBAOH_{aq} を水溶液中で反応させた後、メタノール中で結晶化することでモリブド白金酸のジメチル化物である $\text{TBA}_4[\text{H}_2\text{PtMo}_6\text{O}_{22}(\text{OMe})_2]$ (**2**) が得られた(図 1-d)。

2 のメチル基はモリブド過ヨウ素酸の場合と同様に 2 つの Mo 原子を架橋する酸素にのみ付加していた。結晶中ではアニオン 1 つに対してカチオンが 4 つ含まれている。このことからチャージの釣り合いを考えると、このアニオンにはメチル基以外にもプロトンが 2 つ付加している必要があった。

Bond Valence Sum を計算すると、これらのプロトンは 2 つの Mo 原子と Pt 原子を架橋する酸素原子に付加していることが示された(図 1-d)。また **2** は乾燥すると黄色からオレンジ色に変化した。乾燥後の **2** の IR 及び NMR スペクトルからメチル基由来のピークがなくなっていることから考えて、脱メチル化が起こっているようである。乾燥後の **2** は、メタノールを非常に良く吸収した。

図 2 に示した通り、最終的には元のサンプルの重さの 3 倍ものメタノールを吸収した。メタノール以外にも水、エタノール、アセトン及びジメチルスルホキシドの吸収が観測された。

2 の合成過程で全くメタノールを用いず水溶液中で合成を進めると $\text{TBA}_7[\text{H}_9(\text{PtMo}_6\text{O}_{24})_2]$ (**3**) が得られた。**3** の結晶中ではアンダーソン型の $[\text{H}_4\text{PtMo}_6\text{O}_{24}]^{3.5-}$ が水素結合により二量化している(図 3)。**3** は以前にカリウム塩として単離されていた $[\text{H}_9(\text{PtMo}_6\text{O}_{24})_2]^{7-}$ と同じ構造をしていた。図 1-d と図 3 を見る限りプロトン及びメチル基の付加サイトが **2** と **3** では異なっている。モリブド過ヨウ素酸では付加しているプロトンに対してのみメチル化が起きていた。そのため、**3** を経てから **2** が形成しているわけではなさそうである。

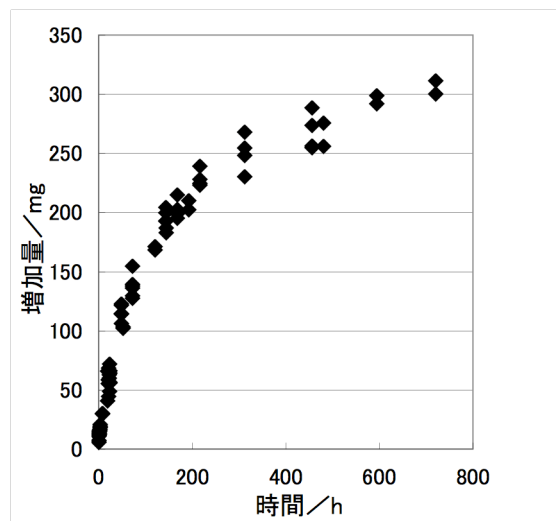


図 2 乾燥後の $\text{TBA}_4[\text{H}_2\text{PtMo}_6\text{O}_{22}(\text{OMe})_2]$ のメタノール吸収による重量増加(サンプル 100 mg に対しての重量増加を示した)。

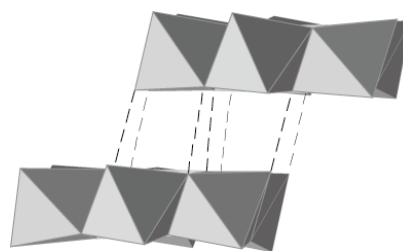


図 3 水素結合で二量化した $[\text{H}_9(\text{PtMo}_6\text{O}_{24})_2]^{7-}$ (**3**) の構造(点線は水素結合を表している)。