

■原 著■ 2017 年度神奈川大学総合理学研究所共同研究助成論文

## Open-Dawson 型ポリオキソメタレートの構造異性体

野宮健司<sup>1,2,3</sup> 井上雄介<sup>1</sup> 三原航平<sup>1</sup> 宮前枝里子<sup>1</sup> 新井裕喜<sup>1</sup>  
力石紀子<sup>1,2</sup> 松永 諭<sup>1,2</sup>

### Geometrical Isomer of Open-Dawson Polyoxometalate

Kenji Nomiya<sup>1,2,3</sup>, Yusuke Inoue<sup>1</sup>, Kohei Mihara<sup>1</sup>, Eriko Miyamae<sup>1</sup>, Yuki Arai<sup>1</sup>,  
Noriko Chikaraishi Kasuga<sup>1,2</sup> and Satoshi Matsunaga<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan.

<sup>2</sup> Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan.

<sup>3</sup> To whom correspondence should be addressed. E-mail: nomiyk01@jindai.jp

**Abstract:** By the reaction of  $\beta$ -Keggin-type polyoxometalate (POM),  $[A-\beta\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$  with  $\text{Fe}^{3+}$  at pH 3, the  $\beta, \beta$ -isomer of open-Dawson POM containing the tetra-iron(III) cluster  $[\{\text{Fe}_4(\text{OH}_2)(\text{OH})_5\}(\beta, \beta\text{-Si}_2\text{W}_{18}\text{O}_{66})]^{9-}$  ( $\beta, \beta\text{-Fe}_4\text{-open}$ ) was successfully synthesized as potassium salt and the molecular structure was determined. It was unequivocally characterized by complete elemental analysis, thermogravimetric and differential thermal analysis (TG/DTA), FTIR and UV-vis absorption spectroscopy, cyclic voltammetry, and X-ray crystallography. X-ray crystallography revealed that the  $\{\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_5\}^{7+}$  cluster ion was embedded in the open pocket moiety of the  $\beta, \beta$ -type open-Dawson POM  $[\beta, \beta\text{-Si}_2\text{W}_{18}\text{O}_{66}]^{16-}$  formed by the fusion of two tri-lacunary  $\beta$ -Keggin POMs,  $[A-\beta\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ , via two W-O-W bonds. The  $\beta, \beta$ -open-Dawson POM corresponds to an opened structure of the usual  $\gamma$ -Dawson POM.  $\beta, \beta\text{-Fe}_4\text{-open}$  is the first example of the geometrical isomer of the previously reported  $\alpha, \alpha$ -open-Dawson POM containing the tetra-iron(III) cluster  $[\{\text{Fe}_4(\text{OH})_6\}(\alpha, \alpha\text{-Si}_2\text{W}_{18}\text{O}_{66})]^{10-}$  ( $\alpha, \alpha\text{-Fe}_4\text{-open}$ ).

**Keywords:** polyoxometalate; open-Dawson structure; iron; geometrical isomer

## 序論

分子性の酸化物クラスターであるポリオキソメタレートは、強酸性、耐酸性、豊富な酸化還元特性などの極めて多彩な性質を有しているため、触媒、表面化学、材料科学、医薬など様々な観点から広く研究がなされている<sup>1)</sup>。様々な構造のポリオキソメタレートが知られているが、近年 open-Dawson 型ポリオキソメタレートが新しいタイプとして注目されている<sup>2)</sup>。古くからよく知られる Dawson 型ポリ酸塩は、2つの Keggin 型ポリオキソメタレート三欠損種が6本の W-O-W 結合により縮合した構造を有している(図1左)。しかし、負電荷の大きいゲストアニオン  $\text{XO}_4^-$  ( $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$ ) を内包する Keggin 型三欠損種は、静電反発により通常の Dawson 型構造にはなりづらく、電荷反発を避けるように2本の W-O-W 結合のみで連結した open-Dawson 型ポリオキソメタレート

を形成する(図1右)。つまり、open-Dawson 型ポリオキソメタレートは、従来の Dawson 型ポリ酸塩が中央で口を開いた様な構造を有している。その開口部には、様々な金属イオンを最大6個まで導入することが可能であり、これまでに様々な金属イオンを導入した open-Dawson 型ポリオキソメタレートが報告されている<sup>2-4)</sup>。特に、多核金属中心による共同的な触媒反応や基底高スピンを有する単分子磁石などのプラットフォームとして期待でき、実際に5個の Ni イオンを開口部含む open-Dawson 型が水の酸化分解触媒として効果的に機能することが報告されている<sup>3)</sup>。

一方で Dawson 型ポリオキソメタレートには6種類の幾何異性体( $\alpha, \beta, \gamma, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ )が存在する。open-Dawson 型ポリオキソメタレートにおいても通

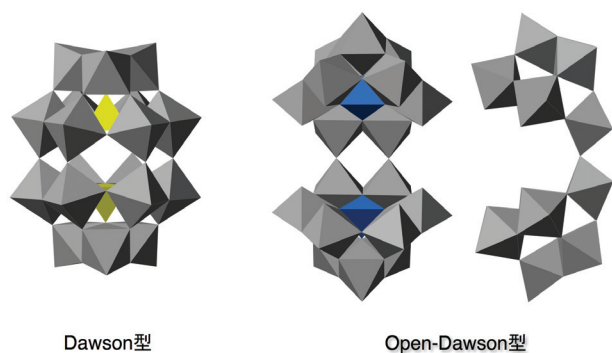


図 1. 通常の Dawson 型ポリ酸塩と open-Dawson 型ポリ酸塩の構造.

常の Dawson 型と同様に、 $\alpha, \alpha$ -型 (図 2 左)、 $\alpha, \beta$ -型 (図 2 中)、 $\beta, \beta$ -型 (図 2 右) などの構造異性体が考えられるが、 $\alpha$ -Dawson 型の開いた構造に相当する  $\alpha, \alpha$ -open-Dawson 型ポリオキシメタレートのみが報告されている。これまで確認されている open-Dawson 型ポリオキシメタレートの異性体が合成されれば、異性体間での比較が可能となり、open-Dawson 型ポリオキシメタレートの化学にとって有用な知見を与えられとされる。

今回我々は、文献<sup>4)</sup>で報告されている  $\text{Fe}^{3+}$  の 4 核クラスターイオンを開口部に導入した  $\alpha, \alpha$ -open-Dawson 型ポリオキシメタレートの異性体に相当する  $\beta, \beta$ -型 open-Dawson 型ポリオキシメタレート、 $[\{\text{Fe}_4(\text{OH}_2)(\text{OH})_5(\beta, \beta\text{-Si}_2\text{W}_{18}\text{O}_{66})\}]^{9-}$  ( $\beta, \beta\text{-Fe}_4\text{-open}$ ) をカリウム塩として合成に成功し、構造を明らかにしたので報告する。

## 材料と方法

### 材料

塩化鉄 (III) 六水和物、塩酸、水酸化カリウム、塩化カリウム (和光純薬) は、精製せずに購入したものをそのまま用いた。 $\beta$ -Keggin 型ポリオキシメタレート三欠損種ナトリウム塩は既報<sup>6)</sup>に従い合成した。

### 合成法

#### $\beta, \beta\text{-Fe}_4\text{-open}$ のカリウム塩 $\text{K}_9[\{\text{Fe}_4(\text{OH}_2)(\text{OH})_5(\beta, \beta\text{-Si}_2\text{W}_{18}\text{O}_{66})\}] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ の合成

$\beta$ -Keggin 型ポリオキシメタレート三欠損種  $\text{Na}^+$  塩  $\text{Na}_9\text{H}[\text{A}-\beta\text{-SiW}_9\text{O}_{34}] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$  (1.00g, 0.351 mmol) を純水 50 mL に懸濁させた。1.0 M  $\text{HCl}_{\text{aq}}$  を用いて pH 3.0 に調整し、飽和 KCl 水溶液を 1.0 mL 加えた。この溶液に  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.190 g, 0.703 mmol) を加えた。この段階での pH は 1.57 であった。その溶液を 1.0 M  $\text{KOH}_{\text{aq}}$  を用いて pH を 3.0 に調整し 80°C で 30 分間攪拌した。再度 1.0 M  $\text{KOH}_{\text{aq}}$  を用いて pH を 3.0 に調整し、室温で 1 週間静置することにより、

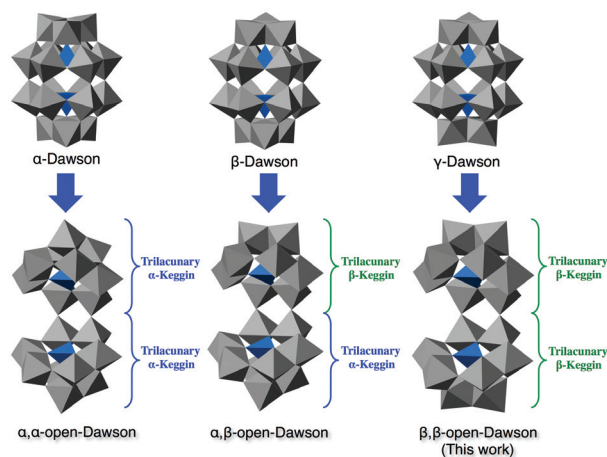


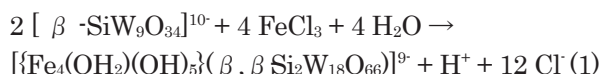
図 2. Dawson 型ポリオキシメタレートとその開いた構造に相当する open-Dawson 型ポリオキシメタレートの構造.

黄色板状結晶が析出した。析出した結晶をメンブレンフィルター (JG 0.2  $\mu\text{m}$ ) を使ってろ取り、減圧乾燥を 2 時間行うことで  $\beta, \beta\text{-Fe}_4\text{-open}$  のカリウム塩 0.211 g (0.0390 mmol) を得た。(収率 22.2%)

## 結果と討論

### 合成と同定

$\beta, \beta\text{-Fe}_4\text{-open}$  カリウム塩  $\text{K}_9[\{\text{Fe}_4(\text{OH}_2)(\text{OH})_5(\beta, \beta\text{-Si}_2\text{W}_{18}\text{O}_{66})\}] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  は別途合成した  $\beta$ -Keggin 型ポリオキシメタレート三欠損種  $\text{Na}^+$  塩  $\text{Na}_9\text{H}[\text{A}-\beta\text{-SiW}_9\text{O}_{34}] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  をモル比 1 : 2 で反応させ、pH 3.0 に調整したのち 80°C で 30 分間攪拌させることで結晶として得た。収率は 22.2% であった。 $\beta, \beta\text{-Fe}_4\text{-open}$  の反応式を以下に示す。



異性体である  $\text{K}_2\text{Na}_8[\{\text{Fe}_4(\text{OH})_6(\alpha, \alpha\text{-Si}_2\text{W}_{18}\text{O}_{66})\}] \cdot 44\text{H}_2\text{O}$  ( $\alpha, \alpha\text{-Fe}_4\text{-open}$ ) は前駆体に  $\text{K}^+$  イオンを有する open-Dawson 型ポリオキシメタレート  $\text{K}_{13}[\{\text{K}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2\{\text{K}(\text{H}_2\text{O})_2\}(\alpha, \alpha\text{-Si}_2\text{W}_{18}\text{O}_{66})] \cdot 19\text{H}_2\text{O}$  (K-open) を用いている<sup>4)</sup>。一方で、 $\beta, \beta\text{-Fe}_4\text{-open}$  は  $\beta$ -Keggin 型ポリオキシメタレート三欠損種  $\text{Na}^+$  塩  $\text{Na}_9\text{H}[\text{A}-\beta\text{-SiW}_9\text{O}_{34}] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$  を前駆体とすることで得られた。 $\alpha, \alpha\text{-Fe}_4\text{-open}$ 、 $\beta, \beta\text{-Fe}_4\text{-open}$  共に、反応溶液の pH を 3.0 とすることで得られた。 $\alpha, \alpha\text{-open-Dawson}$  型ポリオキシメタレートの形成には過剰量の  $\text{K}^+$  イオンが必要であり、合成において  $\text{K}^+$  イオンに重要な役割があることが示唆されている。今回合成した  $\beta, \beta\text{-open-Dawson}$  型ポリオキシメタレートも過剰量の  $\text{K}^+$  イオンが必要であったことから、 $\beta, \beta\text{-open-Dawson}$  型ポリオキシメタレー

トの形成においても  $K^+$  イオンに重要な役割があることが示唆された。全元素分析の結果、測定値の合計が、99.74 % となり、純度よく合成できていることが明らかとなった。測定値は結晶水 4 つを含む組成  $K_9[\{Fe_4(OH_2)(OH)_3\}(\beta, \beta -Si_2W_{18}O_{66})] \cdot 4H_2O$  と一致した。測定前の  $10^{-3} \sim 10^{-4}$  Torr の一昼夜吸引乾燥により、4.23 % の重量減が観測され、結晶水 13 個分に相当する (計算値; 4.33 %)。これらの結果から、 $\beta, \beta -Fe_4\text{-open}$  カリウム塩の組成は  $K_9[\{Fe_4(OH_2)(OH)_3\}(\beta, \beta -Si_2W_{18}O_{66})] \cdot 17H_2O$  と決定した。

### 結晶構造

$\beta, \beta -Fe_4\text{-open}$  カリウム塩の単結晶 X 線構造解析の結果を図 3 (a), (b) に示す。2 つの  $\beta$ -Keggin 型ポリオキシメタレート三欠損種が 2 本の W-O-W を介して連結した骨格を形成しており、その開口部に  $Fe^{3+}$  4 核クラスター  $\{Fe_4(OH_2)(OH)_3\}^{7+}$  が導入された構造  $[\{Fe_4(OH_2)(OH)_3\}(\beta, \beta -Si_2W_{18}O_{66})]^{9-}$  であった。この構造は、 $\alpha, \alpha$ -型の上下の cap 部分  $\{M_3O_{13}\}$  ユニット 2 つが  $60^\circ$  回転した異性体構造であり、通常の  $\gamma$ -Dawson 型が口を開けた構造に相当する。 $\beta, \beta -Fe_4\text{-open}$  カリウム塩は  $\alpha, \alpha$ -open-Dawson 型ポリオキシメタレートの異性体として初めての例である。開口部内に導入されている 4 つの  $Fe^{3+}$  イオンは長方形型に配列していた。隣接している  $Fe^{3+}$  イオンは稜共有型 (O67, O68, O69, O70) および頂点共有酸素原子 (O71, O72) で連結されていた。BVS 計算<sup>7)</sup>の結果、 $Fe^{3+}$  イオンを架橋する 4 つ酸素原子 (O67, O69, O71, O72) は  $OH^-$  であることが示唆された (BVS 値; O67, 1.106; O69, 1.157; O71, 1.170; O72, 1.255)。一方、開口部内側の 2 つの稜共有酸素原子 (O68, O70) の BVS 値は他の 4 つと比較してわずかに下がっていた (BVS 値; O68, 0.796; O70, 0.660)。

このことから、1 つのプロトンが 2 つの稜共有酸素原子 (O68, O70) 上に存在していると考えられ、開口部内の  $Fe^{3+}$  4 核クラスターは  $\{Fe_4(OH_2)(OH)_3\}^{7+}$  であると考えられる。

Open-Dawson 型ポリオキシメタレートは、開口部の開き具合を開口角として定義することができ、導入された金属クラスターに依存して開口角が変化することが知られている<sup>8)</sup>。 $\beta, \beta -Fe_4\text{-open}$  の開口角は  $58.736^\circ$  であった。異性体である  $\alpha, \alpha -Fe_4\text{-open}$  は  $58.147^\circ$  であり、開口部内の構造に明確な差は確認されなかった。

ポリオキシメタレートの酸素原子と対カチオンの  $K^+$  との間に多くの相互作用が存在していた。特に open-Dawson 型ポリオキシメタレートのチョウツガイ部分に相当する  $\{WO_6\}$  の酸素原子 (O15 O16

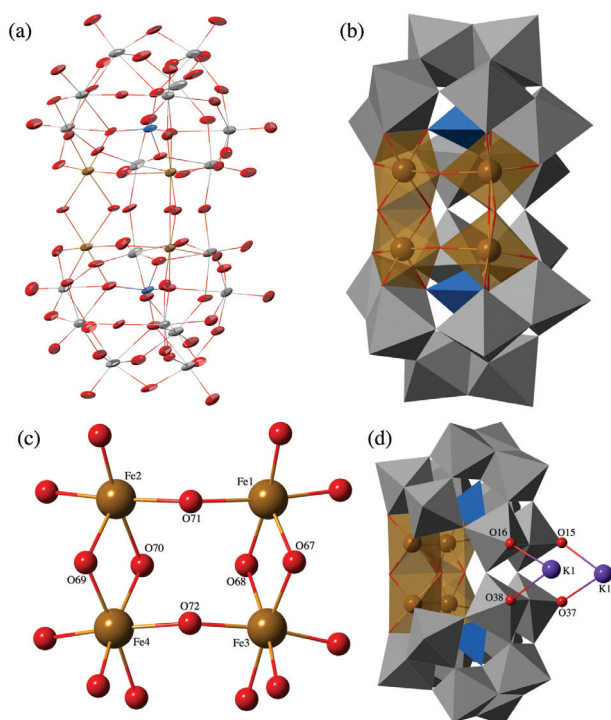


図 3.  $\beta, \beta -Fe_4\text{-open}$  のアニオン部位の構造 (a,b) と開口部内の Fe クラスター部分構造 (c), ポリオキシメタレートと K イオンとの相互作用 (d). 灰色, 水色, 茶色の多面体はそれぞれ  $\{WO_6\}$ ,  $\{SiO_4\}$ ,  $\{FeO_6\}$  を示している。

O37 O38) と K イオン (K1) の相互作用 (図 3 (d)) は既報の open-Dawson 型ポリオキシメタレートでも観測されている。これらの相互作用は既報の  $\alpha, \alpha$ -open-Dawson 型ポリオキシメタレートと同様に  $\beta, \beta$ -open-Dawson 型ポリオキシメタレートにおいても構造を安定化させる重要な要因であると考えられる。

### 吸収スペクトル

純水中で測定した吸収スペクトルを図 4 に示す。O から  $Fe^{3+}$  への電荷移動が 450 nm 付近 ( $\epsilon = 98 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) に観測され、 $\alpha, \alpha -Fe_4\text{-open}$  と類似したスペクトルであった。

### 電気化学

0.5 M KOAc/HOAc 緩衝液 (pH = 4.8) 中に 0.5 mM となるように  $\beta, \beta -Fe_4\text{-open}$  を加え、スキャン速度 25 mV/s で測定を行った。得られたサイクリックボルタモグラムを図 5 に示す。基準電極は銀-塩化銀電極を用いた。 $W^{6+}$  に関連する特徴的な還元波が -0.665, -0.794, -0.939 V に観測された。Hill らは類似の酸化還元過程を Zn を含有した open-Dawson 型ポリオキシメタレートの測定でも報告しており、 $W^{6+}$  に関する第二還元波は二電子過程であると報告している<sup>9)</sup>。同一の測定条件で異性体である  $\alpha, \alpha -Fe_4\text{-open}$



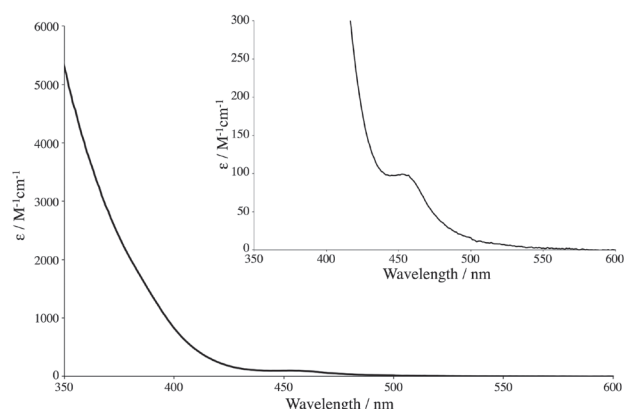


図4. 純水中で得られた  $\beta, \beta'$ - $\text{Fe}_4\text{-open}$  カリウム塩の UV/Vis スペクトル.

open の測定を行うと  $\beta, \beta'$ - $\text{Fe}_4\text{-open}$  と類似したサイクリックボルタモグラムが得られた。しかし、 $\text{W}^{6+}$  に基づく  $\alpha, \alpha'$ - $\text{Fe}_4\text{-open}$  の還元過程は、わずかにシフトして観測された (-0.704, -0.866, -0.936 V)。一方で、-0.212, 0.380 V に観測された酸化還元過程は Zn を導入した open-Dawson 型ポリオキソメタレートでは観測していないため  $\text{Fe}^{3+}$  の酸化還元波であると考えられる。 $\text{W}^{6+}$  の第二還元波 (-0.794 V) と  $\text{Fe}^{3+}$  の還元波 (-0.212 V) の面積比は約 1:2 となっていた。すなわち 2:4 電子の反応であり、4 つの  $\text{Fe}^{3+}$  が同時に反応していると考えられる。

### まとめと展望

我々は、鉄(III)の4核クラスターを導入した  $\beta, \beta'$ -open-Dawson 型ポリオキソメタレート  $\text{K}_9[\{\text{Fe}_4(\text{OH})_5(\beta, \beta'-\text{Si}_2\text{W}_{18}\text{O}_{66})\} \cdot 17\text{H}_2\text{O}]$  ( $\beta, \beta'$ - $\text{Fe}_4\text{-open}$  カリウム塩)の合成、構造解析に成功した。

$\beta, \beta'$ - $\text{Fe}_4\text{-open}$  は  $\beta$ -Keggin 型ポリオキソメタレート三欠損種  $\text{Na}^+$  塩  $\text{Na}_9\text{H}[\text{A}-\beta-\text{SiW}_9\text{O}_{34}] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を反応させることで得られた。 $\beta, \beta'$ - $\text{Fe}_4\text{-open}$  は  $\alpha, \alpha'$ -open-Dawson 型ポリオキソメタレートの異性体として初めての成功例である。現在は、さらなる異性体として  $\beta$ -Dawson 型の開いた構造に相当する  $\alpha, \beta$ -open-Dawson 型ポリオキソメタレートの合成に向けて研究を進めているところである。

### 謝辞

本研究は、研究課題「Open-Dawson 型ポリオキソメタレートの構造異性体の探索」に対する 2017 年

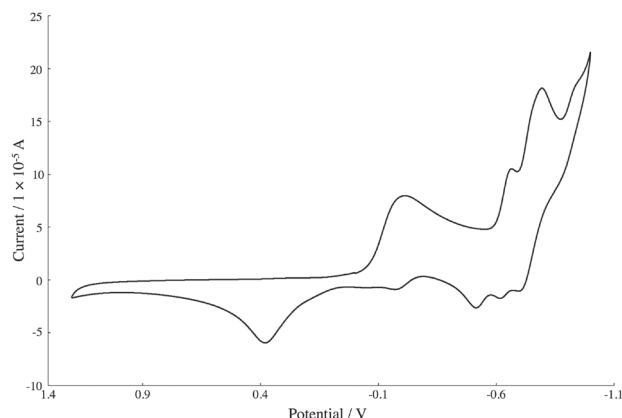


図5. 0.5 M KOAc/HOAc 緩衝液 (pH = 4.8) 中で得られた  $\beta, \beta'$ - $\text{Fe}_4\text{-open}$  カリウム塩のサイクリックボルタモグラム.

度総合理学研究所共同研究の研究助成 (RIIS201707) を受けて行いました。厚く御礼申し上げます。

### 文献

- Hill CL, Ed. (1998) Polyoxometalates. *Chem. Rev.* **98**: 1-390.
- Laronze N, Marrot J and Hervé G (2003) Synthesis, molecular structure and chemical properties of a new tungstosilicate with an open Wells-Dawson structure,  $\alpha$ - $[\text{Si}_2\text{W}_{18}\text{O}_{66}]^{16-}$ . *Chem. Commun.*: 2360-2361.
- Zhu G, Glass EN, Zhao C, Lv H, Vickers JW, Geletii YV, Musaev DG, Song J and Hill CL (2012) A nickel containing polyoxometalate water oxidation catalyst. *Dalton Trans.* **41**: 13043-13049.
- Leclerc-Laronze N, Marrot J and Hervé G (2006) Dinuclear vanadium and tetranuclear iron complexes obtained with the open Wells-Dawson  $[\text{Si}_2\text{W}_{18}\text{O}_{66}]^{16-}$  tungstosilicate. *C. R. Chimie* **9**: 1467-1471.
- Matsunaga S, Miyamae E, Inoue Y and Nomiya K (2016)  $\beta, \beta'$ -Isomer of open-Wells-Dawson polyoxometalate containing a tetra-iron(III) hydroxide cluster:  $[\{\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_5(\beta, \beta'-\text{Si}_2\text{W}_{18}\text{O}_{66})\}]^{9-}$ . *Inorganics*. **4**: 15.
- Tézé A and Hervé G (1990)  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -Dodecatungstosilicic acids: isomers and related lacunary compounds. *Inorg. Synth.* **27**: 85-96.
- Brown ID and Altermatt D (1985) Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Crystallogr.* **B41**: 244-247.
- Matsunaga S, Inoue Y, Otaki T, Osada H and Nomiya K (2016) Aluminum- and gallium-containing open-Dawson polyoxometalates. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **642**: 539-545.
- Zhu G, Geletii YV, Zhao C, Musaev DG, Song J and Hill CL (2012) A dodecanuclear Zn cluster sandwiched by polyoxometalate ligands. *Dalton Trans.* **41**: 9908-9913.