

## ヘキサモリブデート誘導体を用いたホスホロチオエート誘導体の光触媒的合成反応：基質適応範囲とメカニズム

(東北大院理) ○梶原 尚樹・長田 浩一・橋本 久子

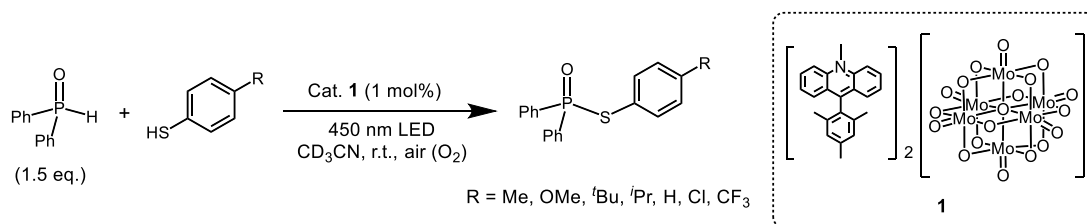
Photocatalytic synthesis of phosphorothioate derivatives by hexamolybdate-based catalysts: Substrate scope and mechanism (*Graduate School of Science, Tohoku University*)

○Masaki Kajiware, Koichi Nagata, Hisako Hashimoto

In recent years, visible-light-driven molecular conversion reactions have attracted intensive attention due to sustainability requirement. Polyoxometalates, anionic metal oxides, can be used as photocatalysts and their reactivity is known to depend on the constituent-derived HOMO-LUMO levels and electronic states. Hexamolybdate ( $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ ) can act as a photocatalyst in synthesizing phosphorothioate derivatives, important building blocks in medicinal agricultural and biological chemistry<sup>[1]</sup>. In our previous work, we found that imidization and introduction of a photosensitizer into a counteranion significantly enhanced the photocatalytic activity of hexamolybdates<sup>[2]</sup>. In this study, we further investigated the substrate scope of photocatalytic synthesis of phosphorothioate derivatives by a photosensitizing agent-hexamolybdate  $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$  complex **1**. The reaction mechanism will be discussed in detail.

**Keywords:** Polyoxometalate; Photocatalysis; Hexamolybdate; Dehydrogenative coupling

近年、可視光エネルギーを利用した光触媒的分子変換反応の開発が持続可能な社会の実現の観点から注目されている。アニオン性金属酸化物であるポリオキソメタレートは光触媒として利用でき、その反応性は構成要素由来の HOMO-LUMO 準位や電子状態に依存することが知られている。そのため、反応性の向上に向けてヘテロ金属元素の導入や対カチオンの変換によってエネルギー準位を調整する研究が進められてきた。これまでに我々は、ヘキサモリブデート( $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ )による生理活性分子であるホスホロチオエート誘導体の合成に着目し<sup>[1]</sup>、ヘキサモリブデートのイミド化および光増感剤の導入から触媒性能が大幅に向上することを見出している<sup>[2]</sup>。本発表では、光増感剤とヘキサモリブデート  $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$  の複合体 **1** を触媒とした、ホスホロチオエート誘導体合成反応の基質適応範囲の検討、および光反応の反応機構について検討したので詳細を報告する。



**Fig. 1** Photocatalytic synthesis of phosphorothioate derivatives with complex **1**.

[1] X. Zhang, *ACS Catal.* **2023**, *13*, 14965.

[2] M. Kajiware, K. Nagata, H. Hashimoto, *The Japan Society of Coordination Chemistry 74<sup>th</sup> Annual Symposium*, **2024**, 3Fb-14.