

In situ QXAFS を用いた金属酸化物クラスターの酸素-硫黄交換反応過程の観察

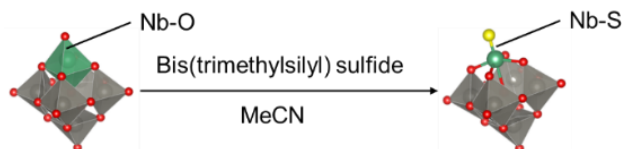
(都立大院理¹・JASRI²・東大院工³・さがけ⁴) ○大庭 佑斗¹・吉川 聡一¹・金子 拓真²・宇留賀 朋哉²・米里 健太郎³・鈴木 康介³・山口 和也³・河底 秀幸^{1,4}・中谷 直輝¹・山添 誠司¹

In situ observation of oxygen-sulfur substitution reaction in polyoxometalates (¹*Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University*, ²*JASRI*, ³*School of Engineering, The University of Tokyo*, ⁴*JST-PRESTO*) ○ Yuto Oba,¹ Soichi Kikkawa¹, Takuma Kaneko², Tomoya Uruga², Kentaro Yonesato³, Kosuke Suzuki³, Kazuya Yamaguchi³, Hideyuki Kawasoko^{1,4}, Naoki Nakatani¹, Seiji Yamazoe¹

The geometric structures of metal oxide clusters depend on the size and compositions. The formation of metal-sulfur bonds in the metal oxide clusters is expected to provide unique functions that are not observed in metal oxide clusters. The terminal Nb=O bond in Lindqvist-type metal oxide cluster of $[\text{NbW}_5\text{O}_{19}]^{3-}$ was reported to be selectively sulfurized by reagent. In this study, *in situ* QXAFS measurements for Nb K- and W L₃-edges were conducted at SPring-8 BL36XU for the observation of the oxygen-to-sulfur substitution reaction during the sulfurization of $[\text{NbW}_5\text{O}_{19}]^{3-}$. No change in the absorption edge energy of Nb-K edge XANES spectra was observed before and after sulfurization, indicating that the oxidation state of Nb hardly changed. Interestingly, the intensity of the pre-edge peak at the Nb-K edge decreased after sulfurization, suggesting that the symmetry of Nb is close to *Oh* symmetry. Detailed time-dependent changes in the XANES spectra during the sulfurization will also be discussed in the presentation.

Keywords : *polyoxometalate; polyoxothiometalate; XAFS*

金属酸化物クラスターでは、構成する金属元素に依存して多様な構造が実現し、興味深い機能を示す。また、金属酸化物クラスターの酸素の一部を硫黄で置換させた金属酸硫化物クラスターでは、金属-硫黄結合の形成により金属酸化物クラスターには見られない特性や応用を示すことが期待できる。Lindqvist 型構造の金属酸化物クラスター $[\text{NbW}_5\text{O}_{19}]^{3-}$ は、末端 Nb=O 結合を選択的に硫化できる¹⁾。そこで本研究では、SPring-8 BL36XU における *in-situ* QXAFS 測定により、 $[\text{NbW}_5\text{O}_{19}]^{3-}$ の硫化過程における酸素-硫黄原子置換反応を観察した。その結果、硫化前後で Nb-K 端の位置に変化は無く、Nb の酸化数は変わらないことがわかった。また硫化後に Nb-K 端のプリエッジピークの強度が弱まったため、硫化により Nb 近傍の構造対称性が *Oh* 対称性に近づいたと考えられる。当日は、硫化前後の詳細な時間依存性も議論する予定である。



1) Synthesis and Characterization of the Polyoxoanions $\text{TaW}_5\text{O}_{18}\text{S}^{3-}$ and $\text{NbW}_5\text{O}_{18}\text{S}^{3-}$ has been reported. W. G. Klemperer, C. Schwartz, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4459.