

サイト選択的酸素-カルコゲン置換反応を用いたポリオキソセレニド/チオタングステートの合成

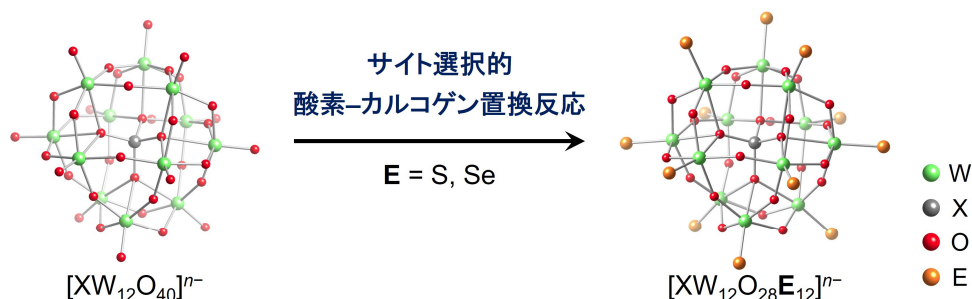
(東大院工) ○米里 健太郎・鈴木 康介・山口 和也

Synthesis of polyoxoselenido/thiotungstates using site-selective oxygen-chalcogen substitution reactions (*School of Engineering, The Univ. of Tokyo*) ○Kentarō Yonesato, Kosuke Suzuki, Kazuya Yamaguchi

Polyoxometalates (POMs) are anionic metal oxide clusters whose unique physicochemical properties and functions are highly dependent on their composition and arrangement. To date, a wide range of properties and applications, including catalysis, optics, magnetism, electrochemistry, and sensing, have been developed by substituting the metal sites of POMs with a variety of metal elements. In contrast, the substitution reactions of the oxygen (O) sites of POMs with different elements have been rarely developed. We recently reported the site-selective substitution reactions of 12 terminal O atoms (W=O) of the Keggin-type POMs $[XW_{12}O_{40}]^{n-}$ (X = Al, Si, Ge, and P) with sulfur (S) atoms, yielding the polyoxothiothiothungstate $[XW_{12}O_{28}S_{12}]^{n-}$, which showed unique optical and redox properties.^{1,2)} We also succeeded in the synthesis of Keggin-type polyoxoselenidotungstates by the substitution of the 12 terminal O atoms with selenium (Se) atoms. In the presentation, the details of their structures and properties of the chalcogen-substituted POMs will be discussed.

Keywords : Polyoxometalates; Chalcogens; Substitution reactions

ポリオキソメタレート (POM) はアニオン性の金属酸化物クラスターであり、その物理化学特性や機能は、その組成や配列に大きく依存する。これまでに、POM の金属サイトを多様な金属元素に置換することで、触媒や光学、磁性、電気化学、センシングなど幅広い機能と応用が開拓された。一方で、POM の酸素 (O) サイトを異種元素に置換した例は限られていた。最近、我々は Keggin 型 POM $[XW_{12}O_{40}]^{n-}$ (X = Al, Si, Ge, P) の 12 個の末端酸素原子 (W=O) をサイト選択的に硫黄 (S) 原子に交換したポリオキソチオタングステート $[XW_{12}O_{28}S_{12}]^{n-}$ の合成に成功し、特異な光特性や酸化還元特性を示した^{1,2)}。また、12 個の末端酸素原子を選択的にセレン (Se) 原子に置換した Keggin 型ポリオキソセレニドタングステートの合成に成功した。本発表では、これらのカルコゲン置換 POM の構造と特性の詳細を議論する。



1) K. Yonesato, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Chem. Sci.* **2024**, 15, 11267.

2) Y. Watanabe, K. Yonesato, D. Yokogawa, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Inorg. Chem.* **2024**, 63, 23388.