

多様なヘテロ原子を有するポリオキソチオメタレートの合成と特性

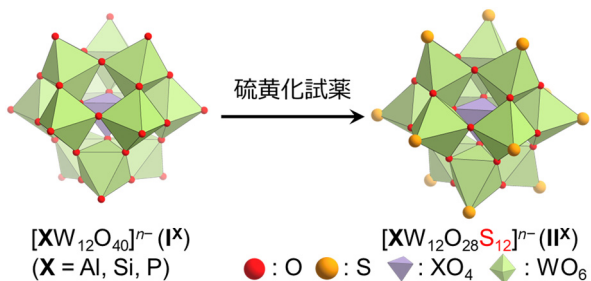
(東大院工¹・東大院総合文化²) ○渡辺 陽太¹・米里 健太郎¹・横川 大輔²・鈴木 康介¹・山口 和也¹

Synthesis and properties of polyoxothiometalates with varying heteroatoms (¹*School of Engineering, The University of Tokyo*, ²*Graduate School of Arts and Science, The University of Tokyo*) ○Yota Watanabe,¹ Kentaro Yonesato,¹ Daisuke Yokogawa,² Kosuke Suzuki,¹ Kazuya Yamaguchi¹

Polyoxometalates (POMs) are anionic metal oxide clusters that exhibit physicochemical properties depending on their structures. Recently, we reported that the reaction of Keggin-type POMs $[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ (I^{X} ; X = Si, Ge, $n = 4$) and Lawesson's reagent converted the terminal oxygen atoms (W=O) of I^{X} into sulfur atoms (W=S), providing polyoxothiometalates (POTMs) $[\text{XW}_{12}\text{O}_{28}\text{S}_{12}]^{n-}$ (II^{X}).¹⁾ The heteroatom (X) of I^{X} will affect to the reactivity with a sulfurizing reagent and the physicochemical properties of II^{X} . Therefore, the choice of the heteroatom is important to develop POTMs with various structures and to control and explore their properties and functions. In this study, we demonstrated the synthesis of II^{X} with different heteroatoms (X = Al, $n = 5$; X = Si, $n = 4$; X = P, $n = 3$).²⁾ By using spectroscopic analysis and quantum chemical calculations, it revealed that I^{X} with large anion charge showed high reactivity with sulfurizing reagents due to the high nucleophilicity of the terminal oxygen atoms. In the presentation, the details of the synthesis and physicochemical properties of II^{X} will be discussed.

Keywords : Polyoxometalate; Substitution reaction; Sulfur

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、構造に依存した物理化学特性を示す。最近、当研究室では Keggin 型 POM $[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ (I^{X} ; X = Si, Ge, $n = 4$) と Lawesson 試薬の反応により、 I^{X} の末端酸素原子 (W=O) が硫黄原子 (W=S) に置換されたポリオキソチオメタレート (POTM) $[\text{XW}_{12}\text{O}_{28}\text{S}_{12}]^{n-}$ (II^{X}) の合成を報告した¹⁾。 I^{X} のヘテロ原子 (X) の選択は、硫黄化試薬との反応性や、 II^{X} の物理化学特性に強く寄与すると予想され、幅広い構造の POTM の開発と、その特性・機能の制御と開拓に重要である。そこで本研究では、ヘテロ原子が異なる II^{X} (X = Al, $n = 5$; X = Si, $n = 4$; X = P, $n = 3$) を合成した²⁾。分光分析と量子化学計算から、アニオン電荷が大きい I^{X} が、末端酸素原子の求核性が高いため、硫黄化試薬との反応性に富むことを明らかにした。本発表では、 II^{X} の合成の詳細と物理化学特性について発表する。



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.