

ケギン型ポリオキソメタレート ($[XW_{12}O_{40}]^{n-}$) の形成反応経路に及ぼす溶媒の誘電率およびヘテロ原子の影響

(神戸大学¹・国立研究開発法人理化学研究所²) ○阿久根 昌彦¹・枝 和男¹・大塚 利行¹・中嶋 隆人²

Effect of solvent permittivity and heteroatoms properties on the formation pathways of Keggin-type polyoxometalates ($[XW_{12}O_{40}]^{n-}$) (¹ *Kobe University*, ² *RIKEN*) ○Masahiko Akune,¹ Kazuo Eda,¹ Toshiyuki Osakai,¹ Takahito Nakajima²

Polyoxometalates (POMs) are expected to be catalysts for multi-electron transfer reactions. Our previous studies have shown that Keggin-type POMs (K-POMs, $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$) having a large and lower charged cation as a heteroatom X^{m+} may exhibit multi-electron transfer¹⁾. However, we predict it is difficult to synthesize such K-POMs, and have thus investigated the synthetic reaction by using quantum chemical calculations to obtain the information about synthetic conditions suitable for the synthesis. The calculations were performed for the hydrolysis of Anderson-type POMs (A-POMs, $[XW_6O_{24}H_6]^{n-}$)²⁾, which is the initial step of the formation processes of K-POMs. The calculation level used was ω B97XD/Def2-SVP, and the effective core potential was used for W^{6+} and Cd^{2+} . The effects of solvent permittivity were also examined by using COSMO.

According to the calculation results, the solvent permittivity suitable for stabilizing Keggin type precursor varied depending on the kind of heteroatoms. The reaction barrier was about 200 kJ mol⁻¹ for the system of $X^{m+} = Cd^{2+}$ (a large and lower charged atom). This value was high, but comparable to that for $X^{m+} = Si^{4+}$ (an usual heteroatom of K-POMs). These findings have suggested that K-POM with $X^{m+} = Cd^{2+}$ may be synthesized.

Keywords : Polyoxometalates, Quantum chemistry calculations, Reaction Path Search

ポリオキソメタレート (POM) は多電子移動反応の触媒として期待されており、先行研究によりイオン半径が大きく、電荷の小さなヘテロ原子 X^{n+} を構造中に持つ Keggin 型 POM (K-POM, $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$) は多電子移動を起こしやすいことが明らかにされている¹⁾。しかし、そのような K-POM を合成するのは難しいことが予想されるため、どのような条件が合成に適するのかわ、量子化学計算を用いて調べた。計算対象は、K-POM の生成初期過程にあたる Anderson 型 POM (A-POM, $[XW_6O_{24}H_6]^{n-}$) の加水分解反応²⁾ とし、 $X^{n+} = Al^{3+}, Si^{4+}, P^{5+}, S^{6+}, Cd^{2+}$ とした。計算レベルは ω B97XD/Def2-SVP で W^{6+} と Cd^{2+} に有効内核ポテンシャルを使用し、溶媒からの誘電率の効果は COSMO 法を用いて取り入れた。

計算の結果、溶媒の誘電率による Keggin 型前駆体の安定化の程度はヘテロ原子によって異なることがわかった。また、 Cd^{2+} の場合、反応障壁は約 200 kJ mol⁻¹ と高かったが、K-POM の一般的なヘテロ原子として知られている Si^{4+} の場合と同程度の活性化エネルギーを有することが明らかとなり、 $X^{n+} = Cd^{2+}$ とする K-POM が合成されうることが示唆された。

1) K. Nakajima, K. Eda, S. Himeno, *Inorg. Chem.*, **49**, 5212 (2010)

2) S. Himeno, S. Murata, K. Eda, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 6114 (2009)