

リング状ポリオキソメタレートを用いたチタンオキソクラスタの合成

(東大院工) ○河津 智広・米里 健太郎・鈴木 康介・山口 和也

Synthesis of titanium-oxo clusters using a ring-shaped polyoxometalate as a molecular template (*School of Engineering, The Univ. of Tokyo*) ○Tomohiro Kawatsu, Kentaro Yonesato, Kosuke Suzuki, Kazuya Yamaguchi

Titanium-oxo clusters exhibit unique physicochemical properties that depend on their structures and introduced different metal atoms. Therefore, it is important to develop synthesis methods of titanium-oxo clusters in which the composition and arrangement of constituent atoms can be precisely controlled. We have developed synthesis methods of multinuclear metal-oxo clusters using lacunary polyoxometalates as inorganic multidentate ligands. In this study, we focused on a ring-shaped polyoxometalate $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$ (**P8W48**), which contains a large cavity surrounded by lots of oxygen atoms. By using **P8W48** as a molecular template that enables the accumulation of metal atoms, we successfully synthesized structurally defined titanium-oxo clusters. First, we synthesized a 16-nuclear titanium oxo cluster (**Ti16**) by reacting **P8W48** with Ti^{4+} in organic solvents. Furthermore, by reacting **Ti16** with metal atoms (Co^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+}), we successfully introduced these heterometal atoms into **Ti16** to form **Ti16M4**.

Keywords : Polyoxometalates; Titanium-oxo Clusters; Heterometallic Clusters; Inorganic Synthesis

チタンオキソクラスタは、構造の制御や異種金属原子の導入により特異な物理化学特性を有する。そのため、チタンオキソクラスタの原子数や組成、配列を制御した精密合成の実現が重要である。当研究室では、欠損型ポリオキソメタレートを無機多座配位子や分子鋳型として用いることで、金属多核構造の金属原子の組成・配列を制御した合成法を開発してきた。本研究では、内部に直径約 1 nm の空隙と多数の金属配位サイトを有するリング状ポリオキソメタレート $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$ (**P8W48**)^{1,2} を分子鋳型として用いて、原子数・組成・配列を制御したチタンオキソクラスタの合成に成功した (図 1)。まず、有機溶媒中で **P8W48** と Ti^{4+} カチオンを反応させることで、チタン 16 核オキソクラスタ (**Ti16**) を合成した。さらに、**Ti16** と種々の異種金属 (Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) を反応させることで、**P8W48** と内部のチタン 16 核構造間の空隙に異種金属を導入したヘテロチタンオキソクラスタ (**Ti16M4**) が生成することを見出した。

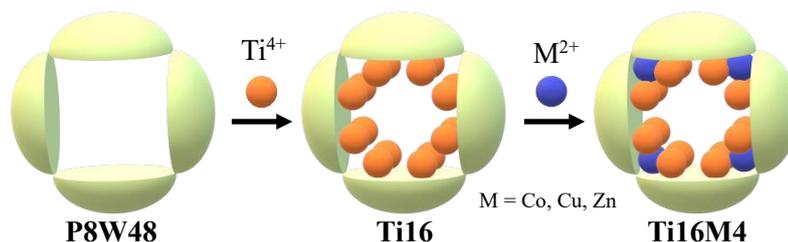


図 1. 本研究の概要図.

- 1) S. Sasaki, K. Yonesato, N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 7722.
- 2) K. Sato, K. Yonesato, T. Yatabe, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Chem. Eur. J.* **2022**, DOI:10.1002/chem.202104051.