

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		配位形態を分子レベルで制御したバナジウム酸素クラスターの合成と触媒特性			
研究テーマ (欧文) AZ		Synthesis and Catalysis of Coordination-Geometry-Controlled Vanadium-Oxygen Clusters			
研究氏 代 表 名 者	カナ CC	姓)キクカワ	名)ユウジ	研究期間 B	2016 ~ 2017 年
	漢字 CB	菊川	雄司	報告年度 YR	2017 年
	ローマ字 CZ	Kikukawa	Yuji	研究機関名	金沢大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		金沢大学理工研究域・助教			
概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)					
<p>バナジウム酸化物クラスターは、VO₄ 四面体ユニット、VO₅ 四角錐ユニット、VO₆ 八面体ユニットがそれぞれ縮合することで、多様な構造をとることが知られている。高い活性を示す触媒や触媒前駆体があるが、バナジウム酸化物クラスターは反応条件下で構造が変わりやすい。高い触媒活性を示す構造群を安定化させることは大事であり、分子、原子レベルで、どのような構造が反応に寄与するのかを検討することは学術的にも、更なる高機能性材料を開発する上でも重要である。</p> <p>異種金属をバナジウム酸化物クラスター構造の中に取り込む手法を新たに見出し、水や酸に飛躍的に安定となった化合物を調製することに成功し、スルフィドの酸化反応に対して高い活性を示すことを見出した。</p> <p>VO₄ 四面体ユニットは金属カチオンと相互作用する。VO₅ 四角錐ユニットは、球状に縮合することで、内部にアニオンを安定化させることが可能である。これら二つのユニットを共存させることで、金属カチオンとアニオンを構造要素を取り込んだクラスターが形成できると考えた。バナジウムカチオンとフッ化物イオン存在下で適切に合成条件を検討することで、VO₄ 四面体ユニットと、VO₅ 四角錐ユニットを一つのクラスター内に取り込むことに成功した。</p> <p>フッ化物イオンを含むバナジウム酸化物は、類縁構造を持ち、構造の一部の配位形態を変化させることが可能であることを見出したため、類縁体同士の触媒特性を比較することで、配位形態の違いが触媒反応に及ぼす影響を明らかにすることが可能であると着想した。酸の添加により、構造の異性を誘発することができ、それぞれの化合物の触媒特性を比較することで、オレフィンのエポキシ化反応に対して、末端酸素種が一つの四面体ユニット<四角錐ユニット<末端酸素種の二つの四面体ユニットの序列で触媒活性が高くなることを見出した。さらに、最も触媒活性が高かった化合物の触媒活性サイトを明らかにすることができた。</p>					
キーワード FA	ポリオキソメタレート	バナジウム	配位形態	酸化反応	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 ^{GB}	Synthesis and Characterization of a Palladium-Supported Fluoride-Incorporated Dodecavanadate							
	著者名 ^{GA}	Miftahul Khair, Yuji Kikukawa, Yoshihito Hayashi	雑誌名 ^{GC}	Chemistry Letters					
	ページ ^{GF}	1406~1408	発行年 ^{GE}	2	0	1	7	巻号 ^{GD}	46
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	~	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	~	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

欧文概要^{EZ}

Vanadium oxygen cluster anions are formed by the assembly of VO₄ tetrahedra, VO₅ square pyramids, or VO₆ octahedra. Although some vanadium oxygen clusters show high catalytic ability, they are easily isomerized or decomposed under the catalytic conditions. Therefore, the stability increase and the detailed information of the active sites are necessary.

By the substitution of the vanadium atom of the VO₆-based vanadium oxygen clusters, to the different metal atom, the stability toward hydrolysis and acids increased drastically. They show high catalytic ability for the oxidation of sulfides.

While VO₄ tetrahedra interact with metal cations, VO₅ square pyramids interact with several anions by the condensation. The presence of palladium cations and fluoride anions during the condensation process of vanadium oxygen clusters, gave the vanadium oxygen cluster with both VO₄ tetrahedra and VO₅ square pyramids in one cluster fragment. Palladium cations are stabilized by VO₄ unit, and fluoride anions are covered by VO₅ square pyramids.

Fluoride containing vanadium oxygen clusters exhibit structural resemblance. By the control of coordination geometry of vanadium oxygen units on the same structural analogue, the difference of catalytic activity for the epoxidation of olefins were investigated. The order of the catalytic performance was VO₄ unit with one terminal oxygen species < VO₅ unit < VO₄ unit with two terminal oxygen species. The active site of the vanadium oxygen cluster with VO₄ unit with two terminal oxygen species was revealed.