

2023 年度
創発的研究支援事業 年次報告書

研究担当者	菊川 雄司
研究機関名	金沢大学
所属部署名	理工研究域
役職名	准教授
研究課題名	静電場を制御した分子性金属酸化物のプロトニクス
研究実施期間	2023 年 4 月 1 日～2024 年 3 月 31 日

研究成果の概要

分子性金属酸化物クラスターアニオンであるポリオキソメタレートは独立した分子構造を持ち、構造の一部を他の金属核構造に変換することが可能である。ポリオキソメタレートの特性は構造、構成元素などで変化することが知られている。バナジウムを基盤としたポリオキソメタレートは構造の多様生が見られる一方で、金属置換をはじめとした特性制御は合成の面で難しかった。本研究ではポリオキソメタレートの構造変換を利用することで、硝酸イオンを内包した球状のポリオキソメタレート $[V_{18}O_{46}(NO_3)]^{5-}$ (V18) の $[VO]^{2+}$ のバナジウムの価数変化、金属置換に成功した。18 個のバナジウムのうち、1, 2 個変化させることで、酸化触媒反応特性を変化させることが可能であることを見出した。1 電子酸化させると、酸化反応の活性が向上することを見出した。二つの $[VO]^{2+}$ を Cu^{2+} に置換することで、アルコールの酸化反応特性の反応性が選択的に向上することが明らかとなった。オリジナルの化合物は反応性は相対的に低い、オレフィンのエポキシ化反応への選択性が高いことが明らかとなった。また、クラスターの中心に内包された硝酸イオンの回転運動に差異が見られ、銅置換体は室温で容易に回転し、1 電子酸化体は 200°C 付近で回転が見られオリジナルの V18 は回転運動が確認できなかった。以上のように、バナジウムを基盤としたポリオキソメタレートの構造に起因する物性に対して、金属置換が性能を調製するのに有用なアプローチであることを確認することができた。