

「革新的触媒の科学と創製」
平成 28 年度採択研究者

2018 年度
実績報告書

菊川 雄司

金沢大学 理工研究域
准教授

環状バナデートによる特異的な酸化剤の活性化

§ 1. 研究成果の概要

本研究では、環状の配列した金属酸化物分子の環内部の環境を利用した化学を展開している。本年度は、12個のVO₅ユニットから成るクラスター[V₁₂O₃₂]⁴⁻(V12)のホスト-ゲスト特性について検討した。ゲスト分子が包接されているV12では、VO₅の四角錐の底面が全て中心を向きように配列しているが、V12からゲストを除去することで、1個のVO₅ユニットが反転することが明らかとなった。これは、金属酸化物で多面体再配列を確認した初めての例であった。さらに、ゲスト分子を作用させることで、V12の構造は元に戻る事が明らかとなった(図1)。このように、ゲスト包接の可否をV12の構造変化により追跡可能であり、V12ホストへは、1気圧において、メタンや一酸化炭素、酸素は包接されないが、臭化メタン、二酸化炭素、ジクロロメタン、アセトニトリル、ニトロメタンが包接されることが明らかとなった。また、構造変換を利用し、ホストとゲストの間の相互作用について、定量的に評価した。ハロゲン化アルキルでは、環のサイズと近い、ブロモ基が、クロロ基、ヨード基よりも親和性が高いことが明らかとなった。

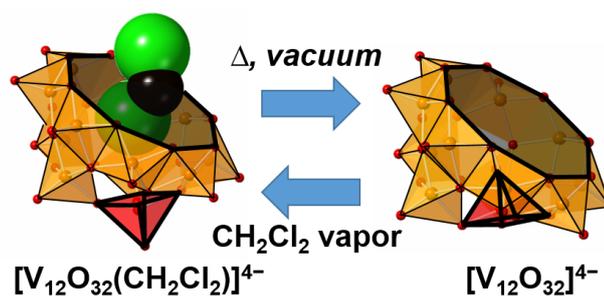


図 1. V12 のゲスト包接、解離に伴う構造変換.

§ 2. 研究実施体制

①研究者: 菊川 雄司 (金沢大学理工研究域 准教授)

②研究項目

・ポリオキソメタレート合成、構造変換、吸着、反応解析