

# 多価アニオン金属酸化物クラスターの塩基触媒作用

(東京大<sup>\*1</sup>・首都大<sup>\*2</sup>・京大触媒電池<sup>3</sup>・CREST<sup>\*4</sup>)

○林峻<sup>\*1</sup>・佐々木直人<sup>\*1</sup>・山添誠司<sup>\*2,\*3,\*4</sup>・佃達哉<sup>\*1,\*3</sup>

## 1. 5族金属酸化物クラスターの塩基触媒への応用

ポリ酸として知られる金属酸化物クラスター $[M_xO_y]^{n-}$ は、これまで酸触媒、酸化触媒、光触媒として応用されてきました。近年、水野、鎌田らによってポリタングステン酸の塩基触媒作用が報告され、その塩基触媒作用が注目を集めています<sup>1)</sup>。

5族元素 (V, Nb, Ta) のポリ酸は6族元素 (Mo, W) のポリ酸よりも負電荷量が大きいため、表面酸素原子がより負に帯電し、塩基触媒作用が向上するものと期待されます。この予測に基づき、本研究ではまず、代表的な5族ポリ酸であるデカニオブ酸 $[Nb_{10}O_{28}]^{6-}$ に着目し、塩基触媒として機能することを確認しました。次に、 $[Nb_{10}O_{28}]^{6-}$ を用いて、塩基触媒作用に対する表面酸素原子の配位環境の効果および対カチオンの効果を検討しました。また、4種類のポリ酸 $[M_6O_{19}]^{n-}$  (M = Nb, Mo, Ta, W) を用いて、塩基触媒作用に対する金属元素種の効果調べました。

## 2. 研究内容

まず、デカニオブ酸 $[Nb_{10}O_{28}]^{6-}$ はBrønsted塩基として機能し、 $pK_a$ が23.8の4-メトキシフェニルアセトニトリルからプロトンを引き抜き、Knoevenagel縮合反応を進行させることを見出しました<sup>2)</sup>。さらに、 $[Nb_{10}O_{28}]^{6-}$ はスチレンオキシドを基質とするCO<sub>2</sub>固定化反応においてLewis塩基触媒として機能し、理論計算から表面酸素原子の配位環境が重要であることを示しました<sup>3)</sup>。次に、対カチオンである4級アンモニウムイオンの炭素鎖が長くなるほど、 $[Nb_{10}O_{28}]^{6-}$ の塩基触媒作用向上することを見出しました。この結果は、塩基点に対する対カチオンの静電的な相互作用が弱まり、反応基質の吸着を阻害しないためと考えられます。最後に、4種類のポリ酸 $[M_6O_{19}]^{n-}$  (M = Ta, Nb, Mo, W) を用いて金属元素種が塩基触媒作用に及ぼす効果を調べたところ、塩基触媒活性の序列はTa>Nb>>Mo, Wでした。この結果は、理論計算から得られた表面酸素原子の局所負電荷量 (Ta>Nb>W>Mo) によって説明されます。

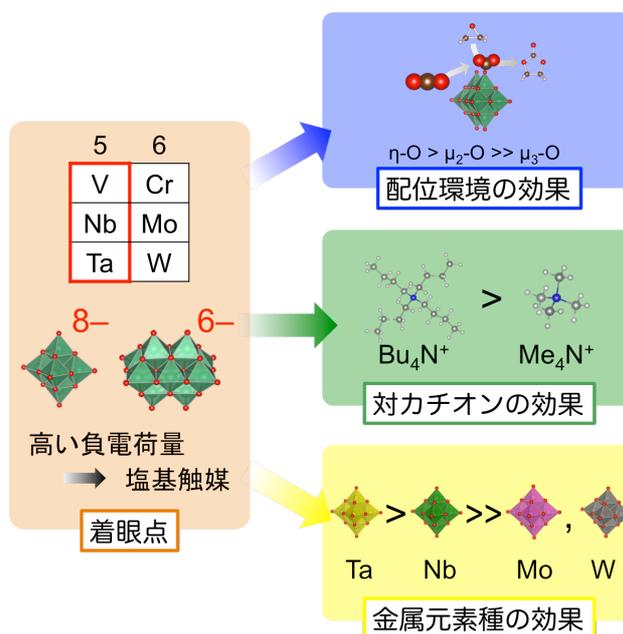


図 1. 本研究の概要

1) K. Kamata, K. Sugahara, *Catalysts*, **7**, 345 (2017).

2) S. Hayashi, S. Yamazoe, K. Koyasu, T. Tsukuda, *RSC Adv.*, **6**, 16239 (2016).

3) S. Hayashi, S. Yamazoe, K. Koyasu, T. Tsukuda, *Chem. Asian J.*, **12**, 1635 (2017).