

多核アルミニウム構造の分子レベル制御による新機能発現への挑戦

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学 公開日: 2013-01-08 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 加藤, 知香 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10297/6961

科学研究費補助金研究成果報告書

平成24年5月31日現在

機関番号：13801
 研究種目：新学術領域
 研究期間：2009～2011
 課題番号：21200055
 研究課題名（和文）多核アルミニウム構造の分子レベル制御による新機能発現への挑戦
 研究課題名（英文）The challenge for atomic-level control of multi-aluminum structures for the development of new efficient materials
 研究代表者
 加藤 知香 (Kato Chika)
 静岡大学・理学部・准教授
 研究者番号：00360214

研究成果の概要（和文）：アルミニウムは、金属材料や触媒材料など様々な工業分野で利用されており、我々の生活になくてはならない元素のうちの一つである。本研究では、種々の欠損型ポリオキソメタレート骨格中にアルミニウムを組み込んだ新規化合物の合成・構造解析を行った。それらを水中でのアルコールの酸素酸化に応用することで、触媒活性がアルミニウムサイトの部分構造に著しい影響を受けていることが明らかとなった。また、アルミニウム部位にカチオン性の有機ジルコニウム種を担持させた新規化合物の合成・構造解析にも成功した。このことは、本担持法を用いることでアルミニウム部位の高機能化が可能であることも示唆した。

研究成果の概要（英文）：Aluminum has attracted considerable attention because of their extreme versatility and unique range of properties, including acidity, hardness, and electroconductivity. In this study, various aluminum compounds possessing mono- and multi-aluminum sites were synthesized by using Keggin and Dawson-type lacunary polyoxometalates as inorganic ligands. For the oxidation of alcohols in water catalyzed by aluminum-coordinated polyoxotungstates with molecular oxygen, the activities were significantly affected by the structures around aluminum sites. Furthermore, a cationic organozirconium fragment was successfully supported onto the aluminum site constructed in polyoxometalate; this is the first example of the polyoxoanion-supported organometallic compound by utilizing the aluminum site as an atomic-level support.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	8,400,000	2,520,000	10,920,000
2010年度	7,700,000	2,310,000	10,010,000
2011年度	7,700,000	2,310,000	10,010,000
年度			
年度			
総計	23,800,000	7,140,000	30,940,000

研究分野：無機化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：ポリオキソメタレート、アルミニウム錯体、合成、構造解析、酸化触媒、酸素、水、アルコール

1. 研究開始当初の背景

アルミニウムは、軽量かつ安定で、展性や熱伝導性・電気伝導性などの優れた物性をもつことから、安価かつ容易に入手できる元素として、金属材料・触媒材料・航空機材料・半導体材料・建材・セラミック材料・沈殿剤・染色剤等、様々な分野で利用されている。しかしながら、溶液・固体状態で均一かつ安定なアルミニウム構造を設計・構築できないことが、応用分野拡大の際の足枷となっている。事実、アルミニウムイオンを含む化学種は、水溶液中で pH や温度変化などにより、様々な構造、組成を持つことが報告されているが、それらの組成・構造を保持したまま固体として単離し、機能評価できた例はない。固体状態で孤立したアルミニウムサイトを保持することで優れた活性が発現した例としてゼオライトがあるが、そのアルミニウムサイトの構造制御には未だ多くの改良点があり、アルミニウム構造の分子レベルでの制御および物性との相関についての基礎研究は、世界的に見ても重要な研究課題と言える。

一方、ポリオキソメタレートは、強い酸性・酸化力を有しており、熱的・酸化雰囲気下で高い安定性を示すことから工業触媒としても幅広く利用されている。また、対カチオンを選ぶことで、水だけでなく種々の有機溶媒にも溶けるため、様々な系でその物性・機能の評価することが可能である。さらに、ポリオキソメタレートの骨格構造の一部を位置選択的に欠損させ、その欠損部位に種々のイオンや化学種を置換・配位させることで、分子レベルで単核・多核構造を構築することもできる。

2. 研究の目的

本研究では、ポリオキソメタレートの骨格構造の一部を欠損させ、その欠損部位にアルミニウムを組み込むことで、溶液・固体状態で安定かつ均一な単核・多核アルミニウムサイトを有する新しい化合物を合成することを目的とした。キャラクタリゼーションは、単結晶X線構造解析、元素分析、熱分析、フーリエ変換赤外分光分析、核磁気共鳴分析、紫外可視分光分析、密度汎関数法等で行い、組成、分子構造、電子状態を明らかにする。キャラクタリゼーションにより組成および分子構造が確定したアルミニウム化合物については、酸化触媒や分子担体等へと応用し、

活性や安定性、分子変換特性などを詳細に検討する。得られた結果より、優れた物性・機能を有するアルミニウム構造を設計・構築するための知見を得る。

3. 研究の方法

(1) 単核および多核アルミニウム配位ポリオキソメタレートの合成およびキャラクタリゼーション

①ケギン型アルミニウム一置換ポリオキソメタレートのテトラ-*n*-ブチルアンモニウム塩[(*n*-C₄H₉)₄N]₄[α-PW₁₁{Al(OH₂)O₃₉}] (TBA-1)

Cs₇[γ-PW₁₀O₃₆]·19H₂O の水溶液に固体の Al(NO₃)₃·9H₂O を加えた。1 時間攪拌後、固体の [(*n*-C₄H₉)₄N]₄Br を加え室温で攪拌した。得られた白色沈殿を回収し、水で洗浄した。得られた粗沈殿をアセトニトリルに溶解し、一週間放置すると、無色板状結晶が得られた。10⁻³-10⁻⁴ Torr で一昼夜真空乾燥後の元素分析結果は、C, 20.73; H, 4.00; N, 1.58; P, 0.84; Al, 0.77; W, 54.6; Cs, <0.1%であった。これは、組成式を [(*n*-C₄H₉)₄N]₄[α-PW₁₁{Al(OH₂)O₃₉}] としたときの計算値 C, 20.82; H, 3.99; N, 1.52; P, 0.84; Al, 0.73; W, 54.77; Cs, 0%と一致した。本サンプルを分析前に 10⁻³-10⁻⁴ Torr で一昼夜真空乾燥することにより 2.16%の重量減を観測した。これは 2 個の弱く吸着したアセトニトリル分子に相当する。このことは、熱分析結果とも一致した。KBr 法で測定した FTIR スペクトルは、1800 - 400 cm⁻¹ の範囲にバンド (1078s, 964s, 887s, 818s, 749m, 702w, 518w cm⁻¹) を確認した。重アセトニトリル中で測定した ³¹P NMR スペクトルは、-12.5 ppm に 1 本のシグナルを観測した。同重溶媒中で測定した ²⁷Al NMR スペクトルでは、16.1 ppm に 1 本のシグナルを観測した。また、同溶媒中で測定した ¹⁸³W NMR スペクトルでは、-56.2, -93.1, -108.6, -115.8, -118.5, -153.9 ppm に強度比 2:2:2:2:1:2 の 6 本線スペクトルを観測した。

②ケギン型アルミニウム一置換ポリオキソメタレートのセシウム塩 Cs₄[α-PW₁₁{Al(OH₂)O₃₉}]·8H₂O (Cs-1)

Al(NO₃)₃·9H₂O 水溶液に固体の K₇[α-PW₁₁O₃₉]·20H₂O を加えた。90 °C で 30 分間加熱攪拌後、固体の CsCl を加えた。白色粗沈殿をガラスフィルターに回収し、エタ

ノールとジエチルエーテルで洗浄した。得られた粗沈殿を熱水に溶解し、冷蔵庫内で一昼夜放置すると白色紛体が得られた。 10^{-3} – 10^{-4} Torr で一昼夜真空乾燥後の元素分析結果は、H, 0.22; Al, 0.83; W, 61.8; P, 0.92; Cs, 16.6%であった。これは、組成式を $\text{Cs}_4[\alpha\text{-PW}_{11}\{\text{Al}(\text{OH}_2)\text{O}_{39}\}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ としたときの計算値 H, 0.24; Al, 0.82; W, 61.13; P, 0.94; Cs, 16.07%と一致した。本サンプルを分析前に 10^{-3} – 10^{-4} Torr で一昼夜真空乾燥することにより 2.52%の重量減を観測した。これは、5 個の水分子に対応した。KBr 法で測定した FTIR スペクトルは、 $1800 - 400 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にバンド(1081s, 980s, 884s, 801m, 745m, and 694m cm^{-1})を確認した。重水中で測定した ^{31}P NMR スペクトルは、-13.02 ppm に 1 本のシグナルを観測した。

③ケギン型三欠損ポリオキソメタレートを出発錯体とした単核-二核アルミニウム錯体 $\text{K}_6\text{Na}[(\text{A-PW}_9\text{O}_{34})_2\{\text{W}(\text{OH})(\text{OH}_2)\}\{\text{Al}(\text{OH})(\text{OH}_2)\}\{\text{Al}(\mu\text{-OH})(\text{OH}_2)_2\}_2]\cdot 19\text{H}_2\text{O}$ (**KNa-2**)

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液に固体の $\text{Na}_9[\text{A-PW}_9\text{O}_{34}]\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ を加え 90°C で 30 分間加熱攪拌した。固体の KCl を加え 1 時間攪拌後、白色紛体が生成するまで濃縮した。白色粗沈殿を水に溶解し、 $80 - 90^\circ\text{C}$ で 15 分間攪拌後、ひだおりろ紙 (Whatman #5) でろ過した。ろ液を 25°C でスローエバポレーションすることで、無色のプリズム結晶が得られた。 10^{-3} – 10^{-4} Torr で一昼夜真空乾燥後の元素分析結果は、H, 0.50; K, 4.69; P, 1.25; Al, 1.58; W, 67.2; Na, 0.39; N, <0.1%であった。これは、組成式を $\text{K}_6\text{Na}[(\text{A-PW}_9\text{O}_{34})_2\{\text{W}(\text{OH})(\text{OH}_2)\}\{\text{Al}(\text{OH})(\text{OH}_2)\}\{\text{Al}(\mu\text{-OH})(\text{OH}_2)_2\}_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ としたときの計算値 H, 0.43; K, 4.50; P, 1.19; Al, 1.55; W, 67.02; Na, 0.44; N, 0%と一致した。本サンプルを分析前に 10^{-3} – 10^{-4} Torr で一昼夜真空乾燥することにより 4.22%の重量減を観測した。これは、16 個の水分子に対応した。このことは、熱分析結果とも一致した。KBr 法で測定した FTIR スペクトルは、 $1800 - 400 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にバンド(1085s, 1024m, 957s, 934s, 865sh, 823s, 752s cm^{-1})を確認した。重水中で測定した ^{31}P NMR スペクトルは、-12.0 ppm に 1 本のシグナルを観測した。同溶媒中で測定した ^{27}Al NMR スペクトルでは、7.78 ppm と 12.58 ppm に強度比 2:1 のシグナルを観測した。同溶媒中で測定した ^{183}W NMR スペクトルでは、-107.96 ppm, -116.39 ppm, -159.27 ppm, -162.57 ppm, -207.45 ppm, -208.02 ppm, -210.46 ppm, -214.98 ppm, -306.85 ppm, -313.08 ppm に 10 本のシグナルを観測した。

④ドーソン型アルミニウム一置換ポリオキソメタレートのカリウム塩 $\text{K}_7[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\{\text{Al}(\text{OH}_2)\text{O}_{61}\}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**K-3**)

化合物 **K-3** は、文献 (F. Zonnevijlle, C. M. Tourne, G. F. Tourne, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2472.) を一部改良して行った。 $\text{K}_{10}[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ の水溶液に $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を加えた。 25°C で 3 時間攪拌後、 40°C で白色沈殿がわずかに析出するまで濃縮した。冷蔵庫内で一昼夜放置後、白色沈殿を回収した。この粗沈殿を熱水に溶解し、一昼夜冷蔵庫内に放置することで、白色紛体が得られた。 10^{-3} – 10^{-4} Torr で一昼夜真空乾燥後の元素分析結果は、H, 0.16; Al, 0.59; W, 68.6; P, 1.35; K, 5.98%であった。これは組成式を $\text{K}_7[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\{\text{Al}(\text{OH}_2)\text{O}_{61}\}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ としたときの計算値 H, 0.18; Al, 0.59; W, 68.9; P, 1.37; K, 6.03%と一致した。本サンプルを分析前に 10^{-3} – 10^{-4} Torr で一昼夜真空乾燥することにより 4.19%の重量減を観測した。これは、9 個の水分子に対応した。このことは、熱分析結果とも一致した。KBr 法で測定した FTIR スペクトルは、 $1800 - 400 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にバンド(1090s, 1018s, 952s, 916s, 796s, and 526w)を確認した。重水中で測定した ^{31}P NMR スペクトルは、-10.2 ppm と -13.5 ppm に 2 本のシグナルを観測した。

⑤ドーソン型アルミニウム三置換ポリオキソメタレートのカリウム塩 $\text{K}_6\text{H}_3[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{59}\{\text{Al}(\text{OH}_2)\}_3]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**K-4**)

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液に、固体の $\text{Na}_{12}[\text{B-}\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]\cdot 33\text{H}_2\text{O}$ を加えた。室温で 3 時間攪拌後、熱水中で 1 時間加熱攪拌した。固体の KCl (1.491 g, 20 mmol) を加え 25°C で一昼夜攪拌した。白色粗沈殿を回収後、水に溶解し、 90°C で 30 分間攪拌後、すぐにひだおりろ紙 (Whatman #5) でろ過した。ろ液を冷蔵後内の一昼夜放置すると白色沈殿が得られた。 10^{-3} – 10^{-4} Torr で一昼夜真空乾燥後の元素分析結果は、H, 0.32; K, 5.58; P, 1.47; Al, 1.94; W, 66.3; Na, <0.02; N, <0.1%であった。これは、組成式を $\text{K}_6\text{H}_3[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{59}\{\text{Al}(\text{OH}_2)\}_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ としたときの計算値 H, 0.36; K, 5.60; P, 1.48; Al, 1.93; W, 65.8; Na, 0; N, 0%と一致した。本サンプルを分析前に 10^{-3} – 10^{-4} Torr で一昼夜真空乾燥することにより 4.62%の重量減を観測した。これは、11 個の水分子に対応した。このことは、熱分析結果とも一致した。KBr 法で測定した FTIR スペクトルは、 $1800 - 400 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にバンド(1100s, 1015m, 948s, 906s, 820s, 739s, 605m, 526m cm^{-1})を確認した。重水中で測定した ^{31}P NMR スペクトルは、-8.35 ppm と -14.04 ppm に 2 本のシグナルを観測した。0.11M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}\text{-D}_2\text{O}$ 溶媒中で測定した ^{27}Al NMR スペクトルでは、0.826 ppm に 1 本のシグナルを観測した。同溶媒中で測定した ^{183}W NMR スペクトルでは、-156.6 ppm, -228.0 ppm,

-242.3 ppmに強度比1:2:2の3本のシグナルを観測した。

(2) 有機ジルコニウム種配位ポリオキソメタレート of テトラ-*n*-ブチルアンモニウム塩 $[(n-C_4H_9)_4N]_6[\alpha-PW_{11}Al(OH)O_{39}Zr(\eta^5-C_5H_5)_2]_2$ (**TBA-5**)の合成

アルゴン雰囲気下で、アセトニトリル中 $Cp_2Zr(OTf)_2 \cdot THF$ と **TBA-1** を反応させた。アセトニトリルから結晶化を行うと、黄色結晶が得られた。 10^{-3} - 10^{-4} Torrで一昼夜真空乾燥後の元素分析結果は、C, 19.02, H, 3.24; Al, 0.73; N, 1.23; P, 0.86; W, 55.2; Zr, 2.46%であった。これは、組成式を $[(n-C_4H_9)_4N]_6[\alpha-PW_{11}Al(OH)O_{39}ZrCp_2]_2$ としたときの計算値 C, 18.98, H, 3.27; Al, 0.74; N, 1.14; P, 0.84; W, 55.1; Zr, 2.49%と一致した。本サンプルを分析前に 10^{-3} - 10^{-4} Torrで一昼夜真空乾燥することにより0.30%の重量減を観測した。これは、0.5個のアセトニトリル分子に対応した。KBr法で測定したFTIRスペクトルは、1800-400 cm^{-1} の範囲にバンド(1080s, 1065m, 1026w, 971s, 890s, 812s, 788s, 752s, 703m, and 631m cm^{-1})を確認した。重アセトニトリル中で測定した ^{31}P NMRスペクトルは、-12.25 ppmに主シグナルを観測した。同溶媒中で測定した 1H および ^{13}C NMRスペクトルでは、(6.67 ppm & 6.56 ppm), (117.49 ppm & 116.65 ppm)に2組のCp基によるシグナルを観測した。同溶媒中で測定した ^{27}Al NMRスペクトルでは、17.5 ppmに1本のシグナルを観測した。

(3) 水/アルコール二相系でのベンジルアルコールの酸素酸化

本液相反応は、触媒が溶解した水相とベンジルアルコールの有機相からなる二相系で行った。酸化反応は、1気圧酸素を導入し、反応温度を 95 ± 2 °C に保つことで行った。本反応には、触媒量 3.02-207 μmol 、水 4 mL、ベンジルアルコール 38.5 mmol を用いた。生成物はガスクロマトグラフィーおよび高速液体クロマトグラフィーで行った。

4. 研究成果

(1) 単核および多核アルミニウム配位ポリオキソメタレートの合成およびキャラクタリゼーション

①ケギン型アルミニウム一置換ポリオキソメタレートのテトラ-*n*-ブチルアンモニウム塩 $[(n-C_4H_9)_4N]_6[\alpha-PW_{11}\{Al(OH_2)\}O_{39}]$ (**TBA-1**)

化合物 **TBA-1** の分子構造は、 α -ケギン型ポリオキソメタレートと同じ単量体構造であ

った。アルミニウム一置換サイトはディスオーダーのため特定できなかった。そこで、密度汎関数法による構造最適化を試みた(図1参照)。その結果、アルミニウム一置換サイトは中心のリン原子側に大きく引き寄せられており、窪んだような部分構造を示すことを明らかにした。**TBA-1** は、アセトニトリルやジメチルスルホキシド等の有機溶媒に可溶で、固体状態だけでなく、それらの有機溶媒中でもその分子構造を長時間保持していた。また、ミリボルト滴定では、アルミニウムサイトに配位した水分子の2個の水素イオンを塩基で中和できることも確認した。

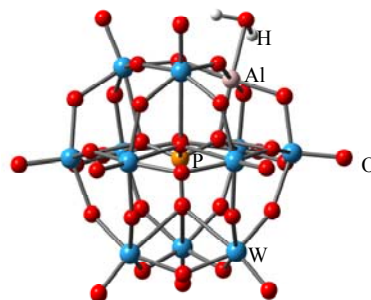


図 2. 密度汎関数法による $[\alpha-PW_{11}\{Al(OH_2)\}O_{39}]^{4-}$ の分子構造の最適化

②ケギン型アルミニウム一置換ポリオキソメタレートのセシウム塩 $Cs_4[\alpha-PW_{11}\{Al(OH_2)\}O_{39}]$ (**Cs-1**)

化合物 **Cs-1** の分子構造は **TBA-1** と同じ α -ケギン型ポリオキソメタレートの単量体構造であることを種々のキャラクタリゼーションより確認した。化合物 **Cs-1** は、水に可溶であるが、有機溶媒には不溶であった。固体状態および水溶液中で高い熱的安定性を示した。特に、通常アルミニウム種であれば水酸化物として沈殿してしまうような pH 域でも沈殿化せずにその分子構造を保持していた。

③ケギン型三欠損ポリオキソメタレートを出発錯体とした単核-二核アルミニウム錯体 $K_6Na[(A-PW_9O_{34})_2\{W(OH)(OH_2)\}\{Al(OH)(OH_2)\}\{Al(\mu-OH)(OH_2)_2\}_2] \cdot 19H_2O$ (**KNa-2**)

化合物 **KNa-2** の分子構造は、二核アルミニウムサイト、単核アルミニウムサイト、単核タングステンサイトが2個のケギン型三欠損ユニットにサンドウィッチされた C_s 対称の二量体構造であることが分かった(図3参照)。化合物 **KNa-2** は水、ジメチルスルホキシドには可溶だが、アセトニトリルには不溶であった。水中での安定性は **Cs-1** に比べるとやや劣っていたが、通常アルミニウム種であれば水酸化物として沈殿してしまうような pH 域でも沈殿化せずに分子構造を保持していた。

④ ドーソン型アルミニウム一置換ポリオキソメタレートのカリウム塩 $K_7[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{17}\{\text{Al}(\text{OH}_2)\}_1\text{O}_{61}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**K-3**)

化合物 **K-3** の分子構造の多面体モデルを図 3 に示した。化合物 **K-3** も固体・溶液状態で化合物 **Cs-1** と同等の高い熱的安定性を示した。

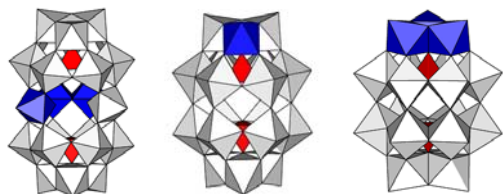


図 3. **KNa-2** (左)、**K-3** (中央)、**K-4** (右) の多面体モデル

青色および白色八面体はそれぞれ $\{\text{AlO}_6\}$ および $\{\text{WO}_6\}$ サイトを示している。赤色四面体は $\{\text{PO}_4\}$ サイトを示している。

⑤ ドーソン型アルミニウム三置換ポリオキソメタレートのカリウム塩 $K_6\text{H}_3[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{59}\{\text{Al}(\text{OH}_2)\}_3]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**K-4**)

化合物 **K-4** の分子構造を図 3 の多面体モデルのように決定した。本化合物は、固体状態での安定性には優れているが、水溶液中では一部分解が見られた。この分解は、アルミニウムイオンを共存させることで防ぐことが出来た。化合物 **K-4** の分子構造は pH に大きく依存しており、本化合物の水溶液の pH を 3 から 9 へと徐々に変化させていくと、数種類の新たな化学種へと分子変換する可能性があることが分かった。

(2) 有機ジルコニウム種配位ポリオキソメタレートのテトラ-*n*-ブチルアンモニウム塩 $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_6[\alpha\text{-PW}_{11}\text{Al}(\text{OH})\text{O}_{39}\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]_2$ (**TBA-5**) の合成

化合物 **TBA-1** を分子担体として用いることで、カチオン性の有機ジルコニウム種が担持した新しい化合物が得られた。単結晶 X 線構造解析により、2 個のジルコニウム中心は、アルミニウムサイトの末端酸素、ポリオキソメタレート骨格中の 2 か所の酸素原子と結合を形成した 5 配位構造であった。ポリオキソアニオン全体としては、 C_2 対称の二量体構造であった。また、4 個の $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ 基は著しく折れ曲がっていた。本化合物は、ポリオキソメタレート骨格中のアルミニウムサイトに有機金属種を担持させるのに成功した世界初の例である。

(3) 水/アルコール二相系でのベンジルアルコ

ールの酸素酸化

組成および構造を決定した化合物の中で、水に溶解し、かつ水中での安定性に優れていた化合物 **Cs-1**, **KNa-2**, **K-3** について、水中でのベンジルアルコールの酸素酸化を行った。酸化生成物(ベンズアルデヒドおよび安息香酸)の 24 時間後のターンオーバー数の比較を図 4 に示す。比較実験として、 $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、ケギン型一欠損ポリオキソメタレート ($K_7[\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$; 以下、**PW₁₁** と略す)、ケギン型無置換ポリオキソメタレート ($\text{Na}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$; 以下、**PW₁₂** と略す) と $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の混合物についての活性評価も行った。化合物 **Cs-1**, **KNa-2**, **PW₁₁** は、100% の選択率でベンズアルデヒドを生成した。中でも、化合物 **Cs-1** が最も高いターンオーバー数を示した。**K-3** や、**PW₁₂** と $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の混合物は、24 時間後までにほとんど酸化活性を示さなかった。このことから、ポリオキソメタレート骨格中のアルミニウムサイトの部分構造が、酸化触媒活性に著しい影響を与えていることが示唆された。触媒反応後のサンプルのキャラクタリゼーションより、化合物 **Cs-1** および **K-3** の分子構造はほぼ 100% 保持されていたが、**KNa-2**, **PW₁₁**, **PW₁₂** は一部分解が見られた。以上のことより、本反応条件下では、**Cs-1** が最も優れた酸化触媒として機能することが分かった。尚、**Cs-1** は数種類のアルコールの酸化にも活性を示した。現在、固体状態での触媒活性や反応条件の最適化についても詳細に検討しており、得られた知見は学術論文等により随時発表していく予定である。

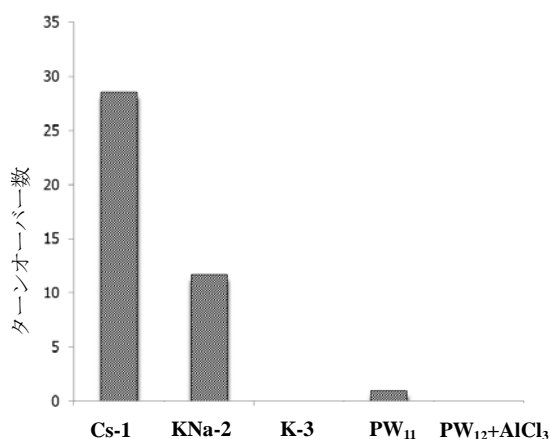


図 4. 水/アルコール二相系でのベンジルアルコールの酸素酸化に対する 24 時間後のターンオーバー数の比較

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

1. Chika Nozaki Kato, Yurika Katayama,

Masaru Nagami, Masao Kato, Mikio Yamasaki, “Sandwich-type aluminium complex composed of tri-lacunary Keggin-type polyoxotungstate: synthesis and X-ray crystal structure of $[(A-PW_9O_{34})_2\{W(OH)(OH_2)\}\{Al(OH)(OH_2)\}\{Al(\mu-OH)(OH_2)_2\}_2]^{7-}$ ”, *Dalton Transactions*, **2010**, 39, 11469–11474, 査読有.

[学会発表] (計 13 件)

1. 永見優・中川美幸・加藤知香、種々のアルミニウム置換ポリオキソメタレートを出発体としたアルコールの酸素酸化、第109回触媒討論会、2012年3月29日、東京工業大学(東京都)
2. 中川美幸・加藤知香、ドーソン型三欠損ポリオキソメタレートを出発体とした多核アルミニウム錯体の合成とキャラクタリゼーション、錯体化学会第61回討論会、2011年9月18日、岡山理科大学(岡山県)
3. 牧野裕輝・海野航・加藤知香、有機ジルコニウム種配位ケギン型アルミニウム一置換ポリオキソメタレートの合成およびキャラクタリゼーション、錯体化学会第61回討論会、2011年9月18日、岡山理科大学(岡山県)
4. 海野航・牧野裕輝・加藤知香、ドーソン型アルミニウム一置換ポリオキソメタレートの合成および有機ジルコニウム種との反応性の検討、錯体化学会第61回討論会、2011年9月18日、岡山理科大学(岡山県)
5. Yuki Makino・Miyuki Nakagawa・Kiyoto Masuda・Wataru Unno・Chika N. Kato、Synthesis of Polyoxoanion-supported Zirconium Complex: An Atomic-level Analog of Zirconocene Catalyst, The 13th Korea-Japan Symposium on Catalysis, 2011年5月23日、済州島・SEOGWIPO KAL HOTEL (韓国)
6. Masaru Nagami・Chika N. Kato、Oxidation of Benzyl Alcohol with Dioxygen Catalyzed by Aluminum-coordinated Polyoxotungstate, The 13th Korea-Japan Symposium on Catalysis, 2011年5月23日、済州島・SEOGWIPO KAL HOTEL (韓国)
7. 牧野裕輝・増田清人・加藤知香、ケギン型アルミニウム一置換ポリオキソメタレートの合成および有機ジルコニウム種との反応性の検討、日本化学会第91春季年会、2011年3月26日、神奈川大学(神奈川県)
8. Chika Kato・Y. Katayama・M. Kato・M. Nakagawa・M. Nagami・Y. Mikio、Synthesis and molecular structure of a sandwich-type aluminum(III) complex composed of Keggin-type tri-lacunary polyoxotungstate、環太平洋国際化学会議、2010年12月18日、ハワイ・コンベンションセンター(アメリカ)
9. 増田清人・原和暢・永見優・牧野裕輝・中川美幸・加藤知香、有機ジルコニウム種配位ポリオキソメタレートの合成、第41回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2010年11月7日、豊橋技術科学大学(愛知県)
10. 中川美幸・加藤知香、ドーソン型三欠損ポリオキソメタレートを出発体とした二種類のアルミニウム錯体の合成、錯体化学会第60回討論会、2010年9月28日、大阪国際交流センター(大阪府)
11. 永見優・片山友梨香・中川美幸・加藤昌央・加藤知香、ケギン型三欠損ポリオキソメタレートを出発体とした多核アルミニウム(III)錯体の合成とアルコールの酸素酸化、錯体化学会第60回討論会 2010年9月28日、大阪国際交流センター(大阪府)
12. 中川美幸・加藤知香、ドーソン型アルミニウム(III)一置換ポリオキソメタレートの合成およびキャラクタリゼーション、第90回日本化学会春季年会、2010年3月26日、近畿大学(兵庫県)
13. 片山友梨香・中川美幸・加藤昌央・加藤知香、ケギン型三欠損ポリオキソメタレートを出発体とした二核アルミニウム(III)錯体の合成および物性、第59回錯体化学討論会、2009年9月26日、長崎大学(長崎県)

[図書] (計 1 件)

1. Chika Nozaki Kato, Yuki Makino, Mikio Yamasaki, Yusuke Kataoka, Yasutaka Kitagawa, Mitsutaka Okumura, “Synthesis and X-Ray Crystal Structure of α -Keggin-type Aluminum-substituted Polyoxotungstate”, *Advances in Crystallization Processes*, **2012**, InTech, 593 – 610.

[その他]

<http://www.ipc.shizuoka.ac.jp/~sckatou/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤 知香 (KATO CHIKA)

静岡大学・理学部・准教授

研究者番号：00360214