



令和2年6月9日

報道機関 各位

原子サイズの凹みを持つ金属酸化物クラスターによる 分極の誘発とアルカンの臭素化に対する反応性の制御に成功

金沢大学理工研究域物質化学系の菊川雄司准教授、林宜仁教授の研究グループは、立命館大学総合科学技術研究機構の片山真祥准教授および生命科学部応用化学科の稲田康宏教授、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の山下翔平助教らと共同で、**原子1個分の凹みを持つ半球状バナジウム酸化物クラスター（※1）に分極（※2）活性化された臭素分子を挿入することで、アルカンの臭素化の反応性を制御することに成功しました。臭素分子の分極を分光学的に観測した世界初の成果**です。

天然ガスや原油などに多く含まれるアルカンから有用な化成品原料への変換が容易になれば、化学産業・工業の原料として資源の効率的な利用が可能となります。臭素化によって選択性を高めることが鍵となりますが、アルカンは反応性に乏しいことから、反応性の乏しいアルカンを部分的に官能基化（※3）するには、適切な反応場を開発する必要があります。

本研究では、ナノサイズの特異的な電荷分布を持ち、半球状のお椀のような構造がつぶれたり膨らんだりする特徴を持つ半球状バナジウム酸化物クラスターに着目し、凹みの中に臭素分子を挿入することで、臭素分子が分極されることを見いだしました。分極した臭素分子はペンタン、ブタンおよびプロパンといったアルカンを臭素化し、通常の臭素分子による反応とは異なる生成物の選択性を示すことが明らかとなりました。

これらの知見は将来、小分子の分極化材料や高機能性触媒の設計に活用されることが期待されます。

本研究成果は、2020年6月8日にドイツ化学会誌『*Angewandte Chemie International Edition*』のオンライン版に Accepted Article として掲載されました。

【研究の背景】

アルカンは炭素と水素のみで構成され、天然ガスや原油に多く含まれます。アルカンを構成する C-H 結合は化学的に安定で、反応性に乏しい結合とされています。アルカンをアルコールやブロモアルカンなどの有用な化成品原料に変換するために、選択的な官能基化を達成できる技術が、基礎科学の進展のためにも工業的にも求められています。臭素分子は、さまざまな有機化合物の臭素化反応で広く用いられ、アルカンの臭素化は通常、ラジカル機構（※4）で反応が進行します。ラジカル機構とは異なる生成物選択性を達成するために、臭素分子の電子状態を制御することが求められています。

バナジウム酸化物クラスターは、多様な構造を持つ材料群で、機能性材料としての利用が期待されています。ハロゲン原子 1 個分の凹みを持つ半球状のバナジウム酸化物クラスターは、凹みの縁が相対的に負に、凹みの内部が相対的に正に帯電する特異的な電荷分布を示します。この化合物は、自身が大きな負電荷を持つにも関わらず、電子が豊富な官能基や、負電荷を持つ化合物を凹みの内部に安定化させることができます。金沢大学理工研究域物質化学系の菊川雄司准教授らは 2018 年に、半球状バナジウム酸化物クラスターが、凹みの内部に化合物が存在するときは膨らんだ構造をしており、内部に化合物が存在しないときは、構造の一部が変化し、つぶれた構造となることを解明しました (*Angewandte Chemie, International Edition*, 2018, 57, 16051-16055.)。

【研究成果の概要】

本研究では、臭素分子が半球状バナジウム酸化物クラスターの凹みの内部に安定化されることを見いだしました。また、赤外分光スペクトルでは、電荷の偏りがない臭素分子は通常は観測されませんが、半球状バナジウム酸化物に挿入することで、185 毎センチメートル (cm^{-1}) に臭素分子の分極に起因するピークが観測されました。これは、分極した臭素分子を分光学的に観測した世界初の例です。さらに、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の放射光実験施設フォトンファクトリーで測定された臭素の広域 X 線吸収微細構造スペクトルを解析することにより、臭素原子間の距離は、0.233 ナノメートル (nm) であり、気体の臭素分子の原子間距離 0.228 nm より長くなっていることを明らかにしました。

バナジウム酸化物クラスターの凹みに分極活性化された臭素分子を活用することで、ペンタンの臭素化反応の生成物では、2-ブロモペンタンと 3-ブロモペンタンの比が 36:64 となり、臭素分子のみで反応したときの 80:20 とは異なる選択性を示しました。また、生成物の 2,3-ジブロモペンタンでは、ジアステレオ異性体（※5）のうち、トレオ体の選択性が、臭素分子のみで反応したときと比べ高くなりました。さらに、より炭素鎖の短いブタンやプロパンといったアルカンでも臭素化が進行しました。

以上のように、アルカンの臭素化反応に対して、ラジカル機構とは異なる特異的な選択性を示すことが明らかとなりました。

【今後の展開】

金属酸化物クラスターは構造を保持したまま酸化、還元することが可能であり、他金属種との複合化や、構成される金属元素の一部を他の元素に置換することが可能で、金

属酸化物クラスターの性質を制御することができます。今後、凹みの内部に広がる電荷分布を制御し、原子サイズの凹みを活用した小分子の活性化や、分子レベルで構造を制御した高機能性触媒などへの展開が期待されます。電子状態を制御する材料の改良を進めることで、より反応性が乏しく、効率的な化学変換が切望されているメタンの、臭素化をはじめとする選択的官能基化反応の達成が期待されます。

本研究は、科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業 さきがけ「革新的触媒の科学と創製」研究領域（研究総括：北川宏）における研究課題「環状バナデートによる特異的な酸化剤の活性化」（研究者：菊川雄司），KEK 放射光共同利用実験課題 2017G713 「環状バナデートの臭素吸着と構造変換メカニズムの解明」（実験責任者：林宜仁）の支援を受けて実施されました。

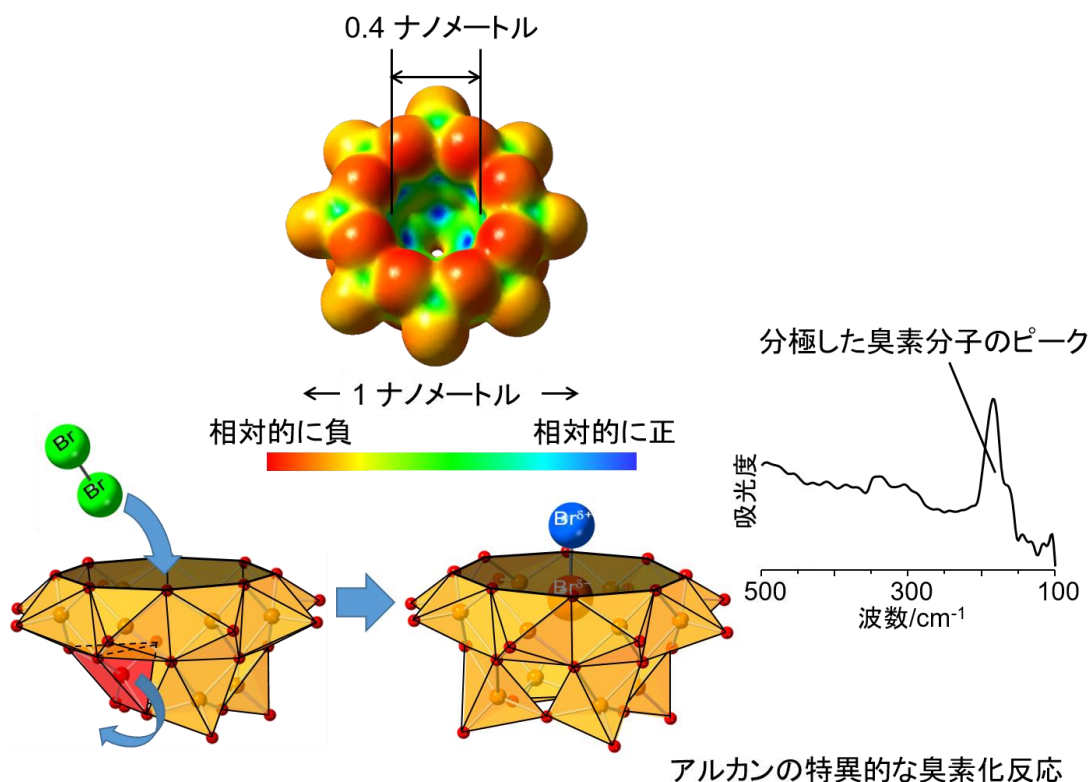


図. 本研究の概要図

上：半球状バナジウム酸化物クラスターの特異的な電荷分布。凹みの縁が相対的に負の、凹みの内部が相対的に正の電荷が分布している。

下：臭素分子（ Br_2 ）の挿入による半球状バナジウム酸化物クラスターの構造変化。特異的な電荷分布による相互作用で、凹みの内部の臭素原子は負に、凹みの外側の臭素原子は正に分極する。分極した臭素分子は特異的な反応性を示す。

右：半球状バナジウム酸化物クラスターの凹みに挿入されることで観測された、分極した臭素分子の赤外分光スペクトル。

【掲載論文】

雑誌名：Angewandte Chemie, International Edition

論文名：Induced-Fitting and Polarization of Bromine Molecule in an Electrophilic Inorganic Molecular Cavity and Its Bromination Reactivity

(求電子的な無機分子空洞への臭素分子の分極を伴う誘導適合とその臭素化反応性)

著者名：Yuji Kikukawa, Kensuke Seto, Daiki Watanabe, Hiromasa Kitajima, Misaki Katayama, Shohei Yamashita, Yasuhiro Inada, Yoshihito Hayashi

(菊川雄司¹, 瀬戸健介², 渡辺大貴², 北島大雅³, 片山真祥⁴, 山下翔平⁵, 稲田康宏⁶, 林宜仁¹)

1. 金沢大学理工研究域物質化学系
2. 金沢大学自然科学研究科物質化学専攻博士前期課程 (研究当時)
3. 金沢大学自然科学研究科物質化学専攻博士前期課程
4. 立命館大学総合科学技術研究機構
5. 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所
6. 立命館大学生命科学部応用化学科

掲載日時：2020年6月8日にオンライン版に掲載

DOI：10.1002/anie.202007406

【用語解説】

※1 バナジウム酸化物クラスター

負電荷を帯びた分子状のバナジウム酸化物。

※2 分極

結合する2つの原子の間で、原子上の電子の密度が等価ではなく、偏った状態のこと。

※3 官能基化

有機化合物の性質や反応を特長付ける原子団や結合様式。

※4 ラジカル機構

化学反応機構のうち、不対電子を持つ原子や分子で進行する機構。臭素の場合は、臭素原子が寄与する反応機構。

※5 ジアステレオ異性体

鏡像異性体（エナンチオマー）ではない化学物質の立体異性体。2 つの隣接する不斉炭素を有するジアステレオ異性体はトレオ体とエリトロ体と呼ばれ、区別される。