

リング状ポリオキソメタレートに内包されたナノ酸化マンガンの合成とその酸化触媒特性

(東大院工) ○佐藤 快・米里 健太郎・鈴木 康介・山口 和也

Synthesis and Oxidation Catalysis of Nano-Manganese Oxides within Ring-Shaped Polyoxometalates (*School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Kai Sato, Kentaro Yonesato, Kosuke Suzuki, Kazuya Yamaguchi

Nano-sized manganese oxides show unique catalytic properties depending on their structures, and the development of methods for synthesizing them with controlled sizes and structures is highly desired. In this work, we successfully synthesized two types of nano-sized manganese oxides within a ring-shaped polyoxometalate (**P8W48**, $\text{TBA}_{12}\text{H}_{28}[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]$) which has a cavity with a diameter of 1 nm. By selecting the oxidation states of manganese ion, we selectively synthesized two different structures, $\{\text{Mn}_{18}\}$ cluster (**Mn18**) consisting of Mn^{2+} and Mn^{3+} , $\{\text{Mn}_{20}\}$ cluster (**Mn20**) consisting of Mn^{3+} and Mn^{4+} . It is particularly noteworthy that **Mn18** showed high catalytic activity for oxidation of several organic substrates using O_2 (1 atm) as an oxidant.

Keywords: Polyoxometalate; Manganese-oxo Cluster; Inorganic Synthesis; Oxidation Reactions

ナノサイズのマングアン酸化物は、構造に依存した特異な触媒特性を示すことから、構造を制御した合成法の開発が望まれている。本研究では、内径約 1 nm の空隙を有するリング状ポリオキソメタレート

(**P8W48**, $\text{TBA}_{12}\text{H}_{28}[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]$)¹⁾を用いて、有機溶媒中で **P8W48** とマングアンイオンを反応させることにより、リング状構造内部にナノ酸化マンガン構造を合成することに成功した (図 1)。反応に用いるマングアンイオンの価数を選択することで、 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ の混合原子価構造である 18 核構造 (**Mn18**) と、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ の混合原子価構造である 20 核構造 (**Mn20**) を選択的に合成できることを見出した。特に、**Mn18** は、1 気圧の分子状酸素を酸化剤とする種々の有機基質の酸化反応に高い触媒活性を示した。

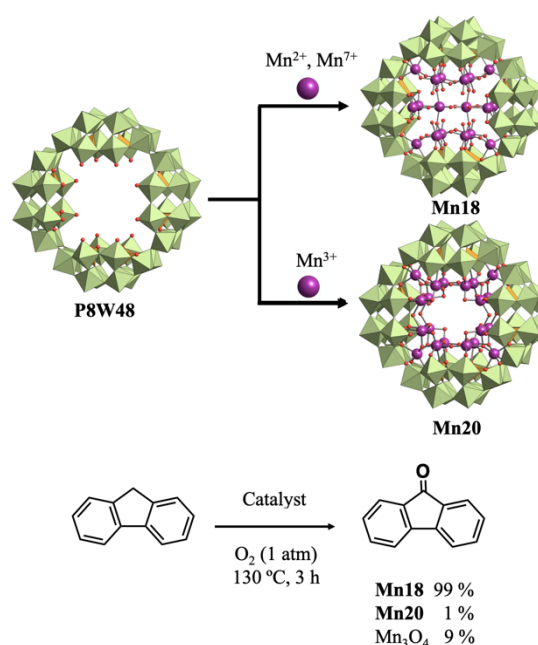


図 1. ナノ酸化マンガンの合成とその触媒特性

1) S. Sasaki, K. Yonesato, N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 7722.