

アカデミックプログラム [A講演] | 07. 無機化学：口頭A講演

2025年3月27日(木) 10:00 ~ 11:40 [C]C304(第2学舎 2号館 [3階] C304)

[[C]C304-2am] 07. 無機化学

座長：塚本 孝政、鈴木 康介

◆ 英語

10:00 ~ 10:10

[[C]C304-2am-01]

電気化学的酸素還元反応のための高機能サブナノ触媒の探索

○陳 楊焱¹、森合 達也¹、吉田 将隆¹、今岡 享稔¹、山元 公寿¹ (1. 科学大化生研)

◆ 英語

10:10 ~ 10:20

[[C]C304-2am-02]

三元系FeRhRuナノ合金の合成及びその同定

○桐畑 嵩哉¹、草田 康平¹、鳥山 誉亮²、山本 知一²、村上 恭和²、北川 宏¹ (1. 京大、2. 九大)

◆ 日本語

10:20 ~ 10:30

[[C]C304-2am-03]

四面体を形成する四核金属錯体 $C_{72}H_{72}O_{60}M_4$ (M = Fe, Mn)の物性評価○松本 陽菜¹、加藤 智佐都¹、眞邊 潤¹、松本 大輝²、綱島 亮²、井上 克也^{1,3,4}、西原 禎文^{1,3,5} (1. 広島大院先進理工、2. 山口大院創成科学、3. 広島大キラル国際研究拠点、4. 広島大キラルノット超物質拠点、5. JSTさきがけ)

◆ 日本語

10:30 ~ 10:40

[[C]C304-2am-04]

デンドリマーを鋳型とした3d多元合金サブナノ粒子の精密合成

○茶木 梨花¹、森合 達也¹、塚本 孝政^{2,3,4}、今岡 享稔¹、山元 公寿¹ (1. 科学大化生研、2. 東大生研、3. 東大院工、4. JST-さきがけ)

◆ 日本語

10:40 ~ 10:50

[[C]C304-2am-05]

Ptサブナノ粒子のサイズ制御による高性能ORR触媒の開発

○小林 真由¹、森合 達也¹、今岡 享稔¹、山元 公寿¹ (1. 科学大化生研)

10:50 ~ 11:00

休憩

◆ 日本語

11:00 ~ 11:10

[[C]C304-2am-06]

ビスマスサブナノ粒子における磁気機能のサイズ依存特性

○橋本 遼太郎¹、神戸 徹也¹、森合 達也¹、今岡 享稔¹、山元 公寿¹ (1. 科学大 化生研)

◆ 日本語

11:10 ~ 11:20

[[C]C304-2am-07]

熱安定性に優れた環状ポリオキソメタレートを用いたニッケルナノクラスターの合成

○平尾 翔¹、小泉 慶洋、米里 健太郎¹、吉川 聡一²、山添 誠司²、鈴木 康介¹、山口 和也¹ (1. 東京大学、2. 東京都立大学)

◆ 英語

11:20 ~ 11:30

[[C]C304-2am-08]

Size effect on base catalytic properties of Nb- and Ta- polyoxometalates

○Supisara Hongpuek¹, Hideyuki Kawasoko^{1,2}, Soichi Kikkawa¹, Daiki Yanai³, Kosuke Suzuki³, Kazuya Yamaguchi³, Naoki Nakatani¹, Seiji Yamazoe¹ (1. Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University, 2. JST-PRESTO, 3. School of Engineering, Tokyo University)

◆ 日本語

11:30 ~ 11:40

[[C]C304-2am-09]

ポリオキソメタレート修飾金属ナノ粒子を用いたグリセロールの電解酸化

○秋野 志聞¹、川上 公威¹、鈴木 康介¹、山口 和也¹ (1. 東大院工)

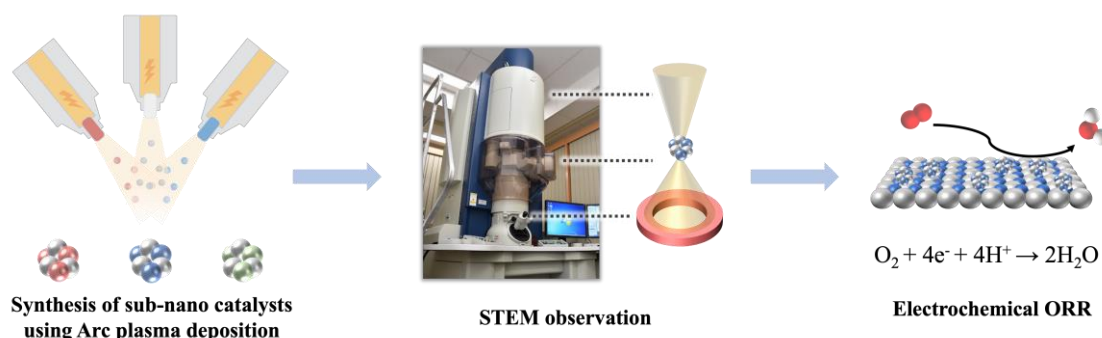
Discovery of high functional sub-nano catalysts for electrochemical oxygen reduction reaction

(¹Lab. for Chemistry and Life Science, Science Tokyo) ○YangYao Chen,¹ Tatsuya Moriai,¹ Masataka Yoshida,¹ Takane Imaoka,¹ Kimihisa Yamamoto¹

Keywords: Electrocatalysis; Sub-nano Particles; Oxygen Reduction Reaction; Arc plasma Deposition

The development of clean and renewable energy sources is essential to achieve a sustainable future. An ongoing challenge in fuel cell research is identifying efficient catalysts for the Oxygen Reduction Reaction (ORR). Based on the previous research in our lab, Pt subnano particles (SNPs) with the size less than 1 nm are considered as promising catalysts for ORR.¹ By taking advantage of the synergy effect between Pt elements and other support elements,² this research aims to discover Pt based SNPs catalysts with both high catalytic performance and excellent durability with Arc Plasma Deposition method (APD); Using the confirmed APD parameters optimized by the QCM sensor, a series of Pt based binary SNPs with average diameters (around 1nm) were successfully prepared by APD method, characterized and applied to electrochemical testing methods.

The average diameters of the SNPs were analyzed by Annular Dark Field Scanning TEM (ADF-STEM) and the electronic states were determined by the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The electrochemical properties of the SNPs were measured by directly preparing SNPs on the glassy carbon electrode. The durability of different alloying SNPs were further investigated through a detailed comparison of XPS and STEM analyses conducted before and after prolonged ORR processes. Using the aforementioned methods, a system for evaluating the catalytic performance of bimetallic Pt based SNPs was successfully established and the synergy effect of the alloying SNPs have been studied.



1) K. Yamamoto et al., *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 4, 1127-1136. 2) Q. Zou et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 61, 40, e202209675.

Synthesis and Characterization of Ternary FeRhRu Alloy Nanoparticles

(¹Graduate School of Science, Kyoto University, ²Hakubi Center, Kyoto University, ³Ultramicroscopy Research Center, Kyushu University., ⁴Graduate School of Engineering, Kyushu University.) ○ Shuya Kiriata¹, Kohei Kusada^{1,2}, Takaaki Toriyama³, Tomokazu Yamamoto³, Yasukazu Murakami^{3,4}, Hiroshi Kitagawa¹

Keywords: Nanoparticles; Crystal Structure; Alloy

The crystal structure of metals affects their properties such as the catalytic properties because the electronic structure and surface structure of metals change with their crystal structures. However, most metals do not have multiple crystal structures. Recently, metal nanomaterials with unconventional phases have been developed through bottom-up synthesis methods.¹ For example, fcc and hcp RuIrPt solid-solution alloy nanoparticles (NPs) were selectively synthesized and the hcp alloy showed higher catalytic activity than the fcc alloy.²

In this study, we focused on Fe–Ru–Rh alloy system to control the crystal structure because Fe, Ru, and Rh have bcc, hcp, and fcc structures, respectively. We synthesized Fe–Ru–Rh ternary alloy nanoparticles by the liquid-phase reduction method. Then, the obtained NPs were characterized by scanning transmission electron microscopy (STEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), powder X-ray diffraction (PXRD) and X-ray fluorescence (XRF). Elemental maps suggested successfully mixing the three elements at the atomic level (Figure). The obtained NPs showed the fcc-rich phase containing 20 % hcp fraction and the composition of Fe:Ru:Rh was about 1:1:1. We have confirmed the phase transition from fcc-rich structure to hcp and B2 structure by heating. The structural dependence of their catalytic properties for hydrogen evolution reaction (HER) was investigated in 1M KOH. The fcc-rich alloy NPs showed higher catalytic activity than the hcp and B2 structured alloy NPs, which were superior to commercial platinum catalyst.

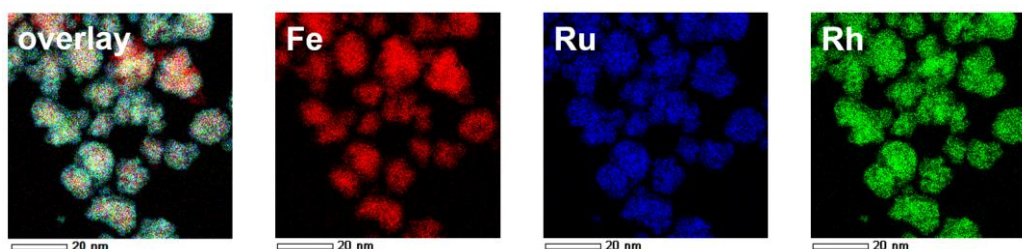


Figure STEM-EDS Maps of Fe–Ru–Rh ternary alloy before heating

- 1)K. Kusada and H. Kitagawa, *Chem. Rev.*,**2025**, in press, doi: 10.1021/acs.chemrev.4c00368.
- 2)Zhang. Q, K. Kusada, D. Wu, T. Yamamoto, T. Toriyama, S. Matsumura, S. Kawaguchi, Y. Kubota, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*,**2022**, *144*, 4224.

四面体を形成する四核金属錯体 $C_{72}H_{72}O_{60}M_4$ ($M = Fe, Mn$) の物性評価

(広島大院先進理工¹・山口大院創成科学²・広島大キラル国際研究拠点³・広島大キラルノット超物質拠点⁴・JST さきがけ⁵) ○松本 陽菜¹・加藤 智佐都¹・眞邊 潤¹・松本 大輝²・綱島 亮²・井上 克也^{1,3,4}・西原 禎文^{1,3,5}

Physical properties of tetranuclear metal complex $C_{72}H_{72}O_{60}M_4$ ($M = Fe, Mn$) forming tetrahedra (¹*Grad. Sch. Adv. Sci. Eng., Hiroshima Univ.*, ²*Grad. Sch. Sci. Tech., Yamaguchi Univ.*, ³*CResCent, Hiroshima Univ.*, ⁴*SKCM², Hiroshima Univ.*, ⁵*PRESTO, JST*)

○Hina Matsumoto¹, Chisato Kato¹, Jun Manabe¹, Daiki Matsumoto², Ryo Tsunashima², Katsuya Inoue^{1,3,4}, Sadafumi Nishihara^{1,3,5}

We focused on a tetrahedral iron complex, **1-NH₄**¹⁾ (Figure 1). **1-NH₄** consists of a tetrahedral structure with four iron ions ($Fe^{2+}Fe^{3+}_3$) and six ligands. NH_4^+ is captured inside of the tetrahedra. Furthermore, the iron ions are located at each vertex of the tetrahedron; thus, spin frustration can be expected to occur. We synthesized the iron complex capturing $CH_3NH_3^+$ (**1-CH₃NH₃**) and also changed the metal ion of tetrahedra to Mn^{2+} (**2-NH₄**, **2-CH₃NH₃**) to observe changes in structure and physical properties. We compared the symmetry of the complexes, resulting in a decrease in the symmetry of the tetrahedron in the order **2-CH₃NH₃** > **1-CH₃NH₃** > **2-NH₄** > **1-NH₄**. We will discuss the physical properties in detail on the day.

Keywords : Tetrahedral complex, Iron, Manganese, Spin frustration

金属有機多面体 (MOP) は、多面体骨格の内側または外側にイオンを保持できる。さらに、結晶内の各 MOP は孤立して存在しているため、分子由来の物性評価が可能となる。そこで、MOP の一種である四面体鉄錯体(**1-NH₄**)に着目した¹⁾(図 1)。**1-NH₄** は 4 つの鉄イオン($Fe^{2+}Fe^{3+}_3$)と 6 つの配位子から構成される四面体骨格の内部に 1 つの NH_4^+ を包接している。さらに、鉄イオンは四面体の頂点に位置しているため、鉄イオン間にはスピンプラストラーションが生じていると考えられる。本研究では、 $CH_3NH_3^+$ を包接させた **1-CH₃NH₃** や、分子骨格内の鉄イオンを Mn^{2+} に変化させた **2-NH₄**²⁾、**2-CH₃NH₃** を作製し、四面体構造や磁気物性の制御を目指した。

単結晶 X 線構造解析より各結晶の四面体構造を比較したところ、**2-CH₃NH₃** > **1-CH₃NH₃** > **2-NH₄** > **1-NH₄** の順に四面体の対称性が低下することが明らかになった。また、**1-NH₄** の磁化率の温度依存性測定から、極低温で $\chi_m T$ が正の値に収束しており、スピンプラストラーション状態であることが示唆された(図 2)。当日はそれぞれの構造と物性を比較し、詳細に議論する。

- 1) R. W. Saalfrank, *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 1621-1623.
- 2) R. W. Saalfrank, *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29, 311-314.

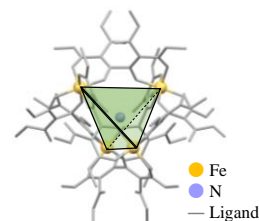


図 1. **1-NH₄** の分子構造

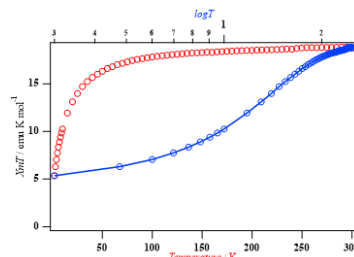


図 2. **1-NH₄** における磁化率の温度依存性測定の結果

デンドリマーを鋳型とした 3d 多元合金サブナノ粒子の精密合成

(科学大化生研¹・東大生研²・東大院工³・JST-さがけ⁴) ○茶木 梨花¹・森合 達也¹・塚本 孝政^{2,3,4}・今岡 享稔¹・山元 公寿¹

Precise synthesis of 3d alloy sub-nanoparticles using a dendrimer template (¹*Lab. Chem. Life Sci., Institute of Science Tokyo*, ²*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo*, ³*Faculty of Engineering, The University of Tokyo*, ⁴*JST-PRESTO*) ○Rinka Chaki,¹ Tatsuya Moriai,¹ Takamasa Tsukamoto,^{2,3,4} Takamasa Tsukamoto,¹ Kimihisa Yamamoto¹

Sub-nanoparticles (SNPs) with a diameter of approximately 1 nm show unique properties beyond the extension of the bulk and nanomaterials. However, precisely controlling the atomicity and elemental composition during the synthesis of alloy SNPs has been a significant technical challenge. In this work, we focused on the method using a dendrimer as a template and developed a new system realizing the unification of complexation behavior by optimization of experimental condition such as metal salts and solvents. In this work, we employed inexpensive and marketable 3d metals and succeeded in synthesizing alloy SNPs containing of five elements (Cr, Mn, Fe, Co, and Ni). The oxidation state of the synthesized alloy SNPs was also evaluated.

Keywords : Subnanoparticle; Dendrimer; Cluster; 3d Metal; Alloy.

粒径約 1nm のサブナノ粒子は、従来物質には見られない特異性を示すが、特に原子数や元素組成を制御した合金サブナノ粒子の合成は困難とされてきた。そこで、デンドリマーを鋳型とする粒子合成法¹⁾に着目し、本手法に用いる金属塩や溶媒条件を最適化することで、錯形成挙動を統一した新たな粒子合成システムを確立した。本研究では、安価で市場規模の大きい第 4 周期の 3d 金属を採用し、Cr, Mn, Fe, Co, Ni の 5 元素を含む合金サブナノ粒子の合成を達成した (Fig)。STEM 観察よりサブナノ粒子の生成、EDS 分析から粒子内における 5 元素の合金化を確認した。また、合成した合金サブナノ粒子に関して、酸化状態の評価を行った。

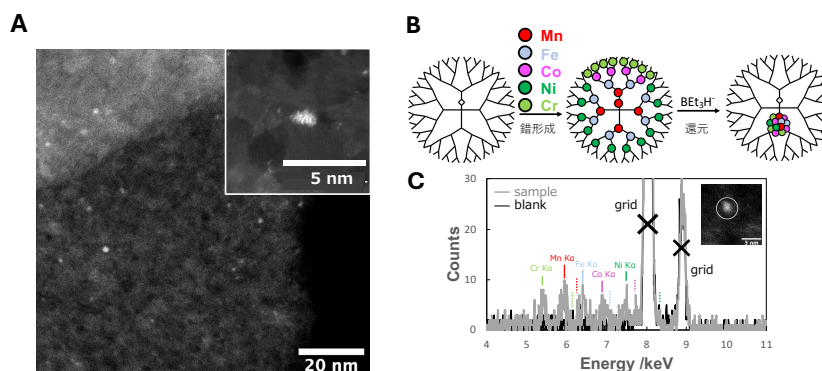


Fig.(A) STEM images of the Mn₅Fe₈Co₄Ni₁₂Cr₈ SNPs supported on GNP. (B) Synthesis Scheme of Mn₅Fe₈Co₄Ni₁₂Cr₈ SNPs (C) STEM/EDS spectra

1) Synthesis of sub-nanoparticles using dendrimers has been reported. T. Moriai, T. Tsukamoto, M. Tanabe, T. Kambe, K. Yamamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 23051–23055.

Pt サブナノ粒子のサイズ制御による高性能 ORR 触媒の開発

(科学大化生研¹⁾) ○小林 真由¹・森合 達也¹・今岡 享稔¹・山元 公寿¹

Development of High Performance ORR Catalysts by Size Control of Pt Subnanoparticles
(¹Lab. for Chemistry and Life Science, Science Tokyo) ○Mayu Kobayashi,¹ Tatsuya Moriai,¹
Takane Imaoka,¹ Kimihisa Yamamoto¹

Our laboratory has achieved the synthesis of various metal sub-nanoparticles (SNPs) with precisely controlled particle size by using our original dendrimer as a template. In this work, Pt SNPs of various sizes were precisely synthesized by this method on carbon, and their physical properties were characterized by STEM observation and XPS measurements. Subsequently, the particle size dependence of the ORR performance was investigated by convection voltammogram (LSV) measurements under basic (0.1 M KOH) conditions (Fig. 1). As the result, both the initiation potential and Mass Activity (MA) of the Pt₂₈ and Pt₆₀ exceeded these of the commercial catalyst. Furthermore, we synthesized denser catalysts on carbon and Pt SNPs on various metal oxide supports aiming for further enhancement of catalytic performance and durability.

Keywords : Subnanoparticles; dendrimer; platinum; electrochemistry

当研究室では、独自に開発した樹状型高分子、「デンドリマー」を鋳型に用いた合成法により、粒径を精密に制御した様々な金属サブナノ粒子の合成を達成してきた¹⁾。本研究では、この手法を用いて様々な粒径サイズの Pt サブナノ粒子を精密に合成した後、炭素担体上に担持し、STEM 観察や XPS 測定等からその物性を評価した。その後、塩基性(0.1 M KOH)条件下での対流ボルタモグラム(LSV)測定によって、Pt サブナノ触媒が示す ORR 特性の粒径依存性を調査した (Fig.1)。その結果、Pt₂₈・Pt₆₀ サブナノ触媒において、開始電位と質量活性(Mass Activity : MA)共に市販触媒の活性を上回ることに成功した。さらに、より高活性かつ高耐久な触媒を目指し、合成条件の最適化による炭素担体上における高担持量の触媒合成や、様々な金属酸化物担体上での Pt サブナノ粒子の合成や評価を行った。

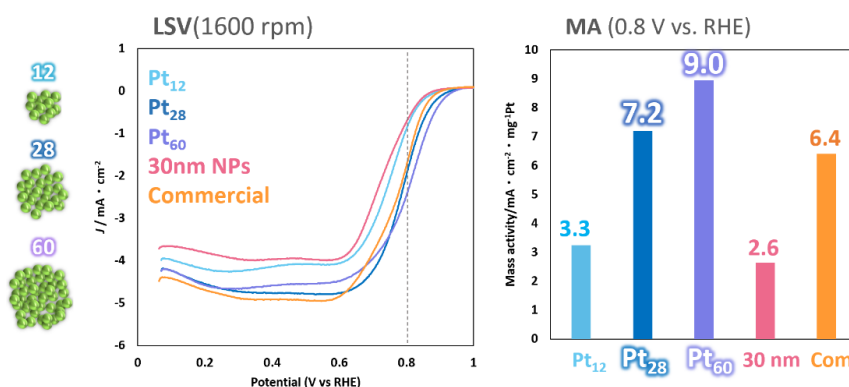


Fig. 1. LSV comparison (1600 rpm) and mass activity comparison of 1.1 wt% Pt₁₂, Pt₂₈, Pt₆₀, 30 nm NPs and commercial catalysts in 0.1 M KOH electrolyte in ORR.

1) K. Yamamoto *et al.*, *Nature Chem.* **2009**, *1*, 397-402.

ビスマスサブナノ粒子における磁気機能のサイズ依存特性

(科学大化生研¹) ○橋本 遼太郎¹・神戸 徹也¹・森合 達也¹・今岡 享稔¹・山元 公寿¹

Size-dependent characteristics of magnetic functions in bismuth sub-nanoparticles

(¹Lab. for Chemistry and Life Science, Science Tokyo) ○Ryotaro Hashimoto¹, Tetsuya Kambe¹, Tatsuya Moriai¹, Takane Imaoka¹, Kimihisa Yamamoto¹

While bismuth has been reported to exhibit unique magnetic properties in bulk and nano-sizes, the magnetic science of bismuth on a sub-nano (approximately 1 nm) size scale has not been explored. In this work, we focused on the synthesis of bismuth sub-nanoparticles (SNPs) and their size-dependent magnetic functions.

The SNPs synthesis was carried out using the dendrimer template reduction method¹⁾. Metal salts coordinated to the dendrimer with controlled atomicity were chemically reduced resulting that it was succeeded in precise synthesis of various bismuth SNPs (Fig.1a). In addition, we prepared bismuth nanoparticles and bismuth bulk using the same metal salt as adopted to synthesis SNPs, and investigated the size-dependent magnetic behavior in the sub-nano to nano-size scale (Fig.1b).

Keywords : Bismuth; Magnetism; Sub-nanoparticles; Nanoparticles

バルクやナノサイズのビスマスが特異的な磁気特性を発現することが報告されているが、一方でナノ粒子より微小化した粒径 1 nm 程度のビスマスサブナノ粒子については殆ど研究されていない。また、サブナノ粒子はバルクやナノ粒子と異なり構成原子数に依存した性質を示すことが知られている。そこで、本研究ではビスマスサブナノ粒子の合成と粒子サイズに依存した磁気機能を検討した。

合成はデンドリマー鋳型還元法¹⁾を用いて行った。鋳型デンドリマーに対して任意当量の金属塩を錯形成させ、この錯体を化学還元することで構成原子数の異なるサブナノ粒子の合成に成功した (Fig.1a)。また、出発原料である金属塩を同一にしたビスマスナノ粒子やビスマスバルクも合成し、サブナノ領域からナノ領域におけるサイズに依存した磁気挙動を調査し、その要因について追究した (Fig.1b)。

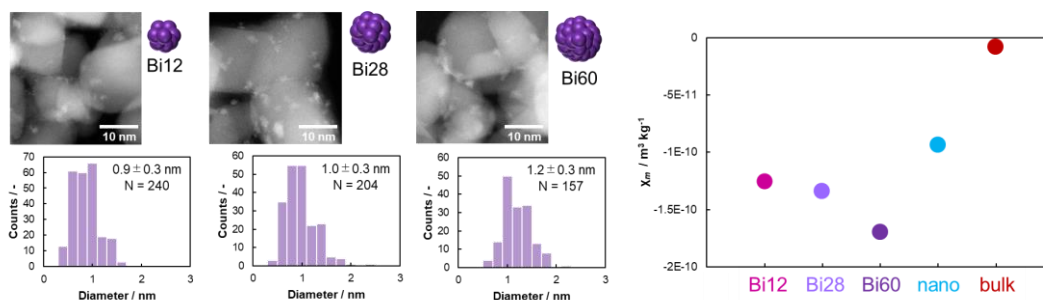


Fig.1 (a) STEM images and size distribution of bismuth SNPs. (b) Mass magnetic susceptibility as a function of bismuth size.

- 1) Synthesis of SNPs using dendrimers has been reported. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, 79, 511-526.

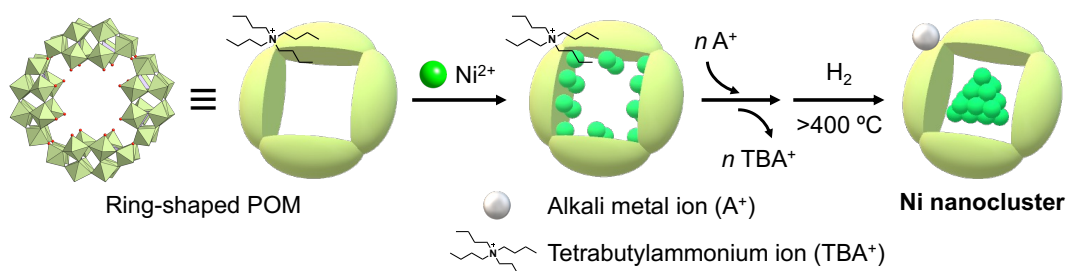
熱安定性に優れた環状ポリオキソメタレートを用いたニッケルナノクラスターの合成

(東大院工¹・都立大院理²) ○平尾 翔¹・小泉 慶洋¹・米里 健太郎¹・吉川 聡一²・山添 誠司²・鈴木 康介¹・山口 和也¹

Synthesis of Nickel Nanoclusters Using a Thermally Stable Ring-Shaped Polyoxometalate (*School of Engineering, The University of Tokyo*, ²*Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University*) ○Kakeru Hirao,¹ Yoshihiro Koizumi,¹ Kentaro Yonesato,¹ Soichi Kikkawa,² Seiji Yamazoe,² Kosuke Suzuki,¹ Kazuya Yamaguchi¹

Nickel nanoclusters have unique electronic and physicochemical properties and are expected to be applied in a wide range of fields. Although organic ligands and dendrimers have been used for their synthesis, these methods suffer from the low stability and limited use under high-temperature conditions. In this study, we used a ring-shaped polyoxometalate (POM) as a thermally stable inorganic molecular template. After introducing nickel ions inside the ring-shaped POM in organic solvents, their tetrabutylammonium ions were exchanged with alkali metal ions. Ni K-edge *in-situ* XAFS studies revealed the formation of nickel nanoclusters by reducing them under hydrogen atmosphere at elevated temperature in solid state. The nickel nanoclusters have high thermal stability owing to the use of the inorganic POM as a template, and the nanocluster structures were maintained even under reductive conditions above 400 °C. **Keywords** : Polyoxometalates; Nickel nanoclusters; Catalysis

ニッケルナノクラスターは、特異な電子状態・物理化学特性を有することから触媒やセンサーなど幅広い分野での応用が期待されている。有機配位子やデンドリマーなどを用いたニッケルナノクラスターの合成が行われてきたが、高温条件下での安定性や利用に課題があった。本研究では、無機分子鑄型として機能する環状ポリオキソメタレートの利用に着目した。有機溶媒中で環状ポリオキソメタレートの内側にニッケルイオンを導入した後、対カチオンをテトラブチルアンモニウムイオン (TBA⁺) からアルカリ金属イオン (A⁺) に交換した。これを水素雰囲気で加熱し、固相還元することでニッケルナノクラスターを合成した。Ni K 端の *in-situ* XAFS 測定により、水素雰囲気で昇温することで環状ポリオキソメタレート内部のニッケルイオンが還元され、ニッケルナノクラスター構造が形成する過程を明らかにした。このニッケルナノクラスターは、無機分子の環状ポリオキソメタレートを鑄型として用いることで高い耐熱性を有しており、400 °C を超える温度での還元条件においてもナノクラスター構造が維持された。



V group metal oxide clusters on base catalytic property

(¹Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University, ²JST, PRESTO, ³Graduate School of Engineering, Tokyo University,) ○Supisara Hongpuek,¹ Hideyuki Kawasoko,^{1,2} Soichi Kikkawa¹, Daiki Yanai³, Kosuke Suzuki³, Kazuya Yamaguchi³, Seiji Yamazoe¹

Keywords: Polyoxomethalate; Group V metal oxide cluster; Base catalysis, Knoevenagel condensation reactions

Polyoxometalates with group V transition metals have been studied as base catalysts for Knoevenagel condensation (KC) reactions. Very recently, we demonstrated the superbase catalysis of Lindqvist-type polyoxoniobates, $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$, complexed with tetrabutylammonium (TBA) cations (**TBA-Nb6**).^[1] From density function theory (DFT) calculations, polyoxotantalates such as $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ are expected to show a higher negative natural bonding charge than polyoxoniobates,^[2] suggesting the higher base catalysis properties of polyoxotantalates than polyoxoniobates. In this study, we synthesized TBA salt of $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ (**TBA-Ta6**) and **TBA-Nb6** by the microwave-assisted hydrothermal method,^[3] characterized their basic properties by indicator titration method, and investigated their base catalytic activities. Table 1 shows the color change of indicators (phenolphthalein, 2,4-dinitroaniline, 4-chloro-2-nitro aniline, 4-nitroaniline, and 4-chloroaniline) after adding the equimolar of the **TBA-Nb6** and **TBA-Ta6** (5 μmol). The results indicate that the **TBA-Nb6** and **TBA-Ta6** have basic sites having $\text{p}K_{\text{a}}$ up to 26.5. As for the catalytic activity, the **TBA-Ta6** was found to be a homogeneous catalyst of KC reactions at high $\text{p}K_{\text{a}}$ for benzaldehyde (BA) and nitriles; 4-methoxy phenylacetonitrile ($\text{p}K_{\text{a}} = 23.8$), and phenoxyacetonitrile ($\text{p}K_{\text{a}} = 28.1$). The **TBA-Ta6** showed higher yields in the KC reaction at $\text{p}K_{\text{a}} = 28.1$ than the **TBA-Nb6** (Fig. 1).

These base indicators titration and catalytic reaction suggest the stronger basic properties of the **TBA-Ta6** than **TBA-Nb6**, consistent with the higher negative natural bonding charge from the DFT calculations

Table 1. Color change of base indicators after adding **TBA-Nb6** and **TBA-Ta6**.

Sample	$\text{p}K_{\text{a}}$ 9.3	15	17.2	18.4	26.5
Blank					
TBA-Nb6					
TBA-Ta6					

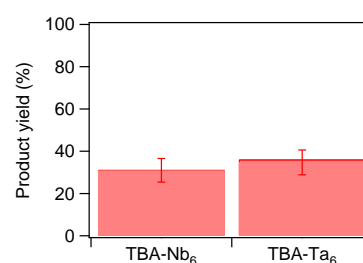


Fig. 1. Yield products of KC reaction using **TBA-Nb6** and **TBA-Ta6** as catalysts at $\text{p}K_{\text{a}}$ 28.1 (30°C).

1) S. Kikkawa, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2024, 63, e202401526. 2) S. Hayashi, N. Sasaki, S. Yamazoe, and T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C* **2018**, 112, 29398. 3) M. A. Rambaran, M. Pascual-Borràs, and C. A. Ohlin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 35, 3913.

ポリオキソメタレート修飾金属ナノ粒子を用いたグリセロールの電解酸化

(東大院工) ○秋野 志聞・川上 公威・鈴木 康介・山口 和也

Electrooxidation of glycerol using polyoxometalate-modified nanoparticles (*School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Shimon Akino, Kimitake Kawakami, Kosuke Suzuki, Kazuya Yamaguchi

Glycerol electrooxidation reaction (GEOR) is a process that converts inexpensive and abundant glycerol into value-added C3 compounds, such as lactic acid and glyceric acid. Although metal nanoparticles exhibit high catalytic activity toward GEOR, challenges remain in controlling product selectivity. To address this issue, surface modification of nanoparticles with ligands can be an effective strategy. In particular, electron-donating ligands are expected to improve C3 selectivity by enhancing the desorption of C3 intermediates. In this study, we investigated the uses of polyoxometalates (POMs), anionic molecular metal oxide clusters, as surface-modification reagents for metal nanoparticles in GEOR. POMs were chosen because of their high-valent anionic charge, stability under oxidative conditions, and ability to act as electron-donating ligands. Our evaluation of the catalytic performance of POM-modified metal nanoparticles in GEOR revealed that POM modification effectively enhanced C3 selectivity.

Keywords : Polyoxometalates; Metal nanoparticles; Surface modification; Glycerol electrooxidation

グリセロールの電解酸化 (GEOR) は、安価で豊富なグリセロールを有用な C3 化合物である乳酸やグリセリン酸へ変換するプロセスである。金属ナノ粒子は GEOR に優れた活性を示すが、生成する C3 化合物の選択性制御に課題がある。この課題に対して、電子供与性の配位子によりナノ粒子表面を修飾することで、C3 中間体の脱離が促進されることによる C3 選択性の向上が期待される。本研究ではアニオン性の分子状金属酸化物であるポリオキソメタレート (POM) が高い負電荷と優れた耐酸化性を有し、金属ナノ粒子に対して電子供与性の配位子として機能すること¹⁾に着目し、GEOR に向けた金属ナノ粒子の修飾剤として POM を利用することを検討した。金属ナノ粒子への POM 修飾が GEOR への触媒特性に与える影響を評価したところ、POM 修飾により C3 選択性が向上することを明らかにした。

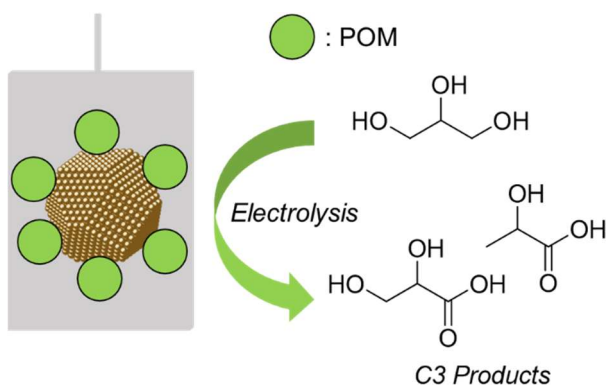


Figure 1. 本研究の概要

1) K. Xia, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202214506.