

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：34506

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17836

研究課題名(和文) 温和な条件下での水素分子活性化を目指した錯体触媒内包ナノ空間の創製

研究課題名(英文) Immobilization of complex catalyst in metal-organic framework for hydrogenation reaction under low H₂ pressure atmosphere

研究代表者

高嶋 洋平 (Takashima, Yohei)

甲南大学・フロンティアサイエンス学部・助教

研究者番号：40720652

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：水素ガスを用いた水素化反応は一般に高圧条件下で行われるが、水素ガスは爆発性の性質を有していることから、低圧条件下で行うことが安全面の観点からは望ましい。そこで本研究では、ガス吸着を得意とする多孔性金属錯体(MOF)と水素化反応の触媒となるロジウム錯体を複合化させることにより低圧条件下での水素化反応の開発を目指した。結果、得られた複合体を用いると、ロジウム錯体単体では反応が進行しない低圧水素条件においても良好に水素化反応が進行した。これにより、MOFが水素ガスの濃縮とそれに続く水素化反応に正の効果を与えていることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Hydrogenation reaction under low H₂ pressure atmosphere is of great interest from a safety view point because H₂ gas is highly flammable in air and shows explosion triggered by spark, heat or sunlight. In this work, Rh complex catalyst- MOF hybrid was newly synthesized and used as catalyst for hydrogenation of alkene substrates. Noteworthy, the composite maintained good catalytic activity even under low H₂ concentration atmosphere where no hydrogenation proceeded with Rh complex catalyst.

研究分野：錯体化学

キーワード：多孔性金属錯体 不均一系触媒 水素

1. 研究開始当初の背景

(1) 水素ガスを用いた水素化反応は、副生成物を全く伴わないクリーンな反応であり、食品化学や医薬品合成、石油化学プロセスなど多岐にわたる分野で利用されている極めて重要な反応である。その反応において触媒として用いられる金属錯体は、有機配位子部位を設計することにより、その反応性を制御可能であり、これまで数多くの例が報告されてきた。しかしながら、本系のようにガスを基質として用いる場合、触媒と基質との衝突頻度をいかに上げるかが重要であり、通常、基質ガス雰囲気下、高圧条件にて反応が行われる。

(2) 多孔性金属錯体は、金属イオンと有機配位子が自己集合することにより、形成される多孔性の材料であり、その優れたガス吸着特性から吸着剤としての応用に向け、精力的に研究が展開されている。中でも、水素ガスは炭酸ガスの排出を伴わないクリーンなエネルギー源として注目されていることもあり、吸着研究が最も行われているガスのひとつである。また、その吸着メカニズムに関しても、実験科学および理論化学の両面からの理解が進み、吸着特性をコントロールするための設計指針も明確になりつつある。

2. 研究の目的

1. の(1)(2)を踏まえ、本研究では、水素吸着が可能な多孔性金属錯体と水素化反応を司る錯体触媒の複合化に着目した。多孔性金属錯体のガス濃縮効果により、水素ガスと細孔内の錯体触媒が容易に相互作用することが可能となり、温和な条件下にて高効率で反応が進行することを期待した。

多孔性金属錯体と錯体触媒の複合化に関しては、これまで、触媒が組み込まれた有機配位子を事前に合成し、それを用いて多孔性金属錯体を合成するという手法が用いられてきた。しかしながら本手法での合成は容易ではなく、目的とする複合体を得るのに非常に時間がかかるという問題点があった。そこで本研究では、それらの問題を解決する新たな手法として、イオン交換および配位子交換反応を利用した多孔性金属錯体細孔内への錯体触媒の直接的固定化に着目した。本手法では、多孔性金属錯体(吸着特性)と錯体触媒(触媒活性)を別々に設計し複合化することが可能であり、ガスを捕らえて反応させる一連のシステムの構築が可能になると考えた。

3. 研究の方法

(1) まず、錯体触媒を内包するための多孔性金属錯体の合成を行った。さまざまな多孔性金属錯体を検討した結果、スルホン酸基およびスルホネート基を有する多孔性金属錯

体、MIL-101(SO₃H)が本研究に適していると判断した。その理由は高い構造安定性と多孔性にあり、MIL-101(SO₃H)は錯体触媒を十分内包可能な2種類のケージ型細孔(直径2.9 nmおよび3.4 nm)を有していた(図1)。

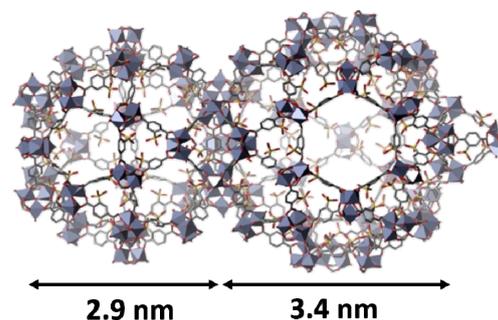


図1 MIL-101(SO₃H)の構造

(2) 水素ガスを用いた水素化反応の触媒として有名なウィルキンソン触媒を用いることで、多孔性金属錯体との複合化およびそれを用いた触媒反応を試みた。MIL-101(SO₃H)の水素吸着特性およびウィルキンソン触媒の触媒活性が同時に発揮されればウィルキンソン触媒のみのときよりも温和な条件下で水素化反応が進行することが期待でき、その詳細について調べた。

4. 研究成果

(1) MIL-101(SO₃H)とウィルキンソン触媒との複合化は、アセトニトリル中70℃で反応させることにより達成した。粉末X線回折(PXRD)測定、熱重量分析(TGA)および透過型電子顕微鏡(TEM)観察の結果、複合化後もMIL-101(SO₃H)の構造は維持されていることが明らかとなった。細孔内に導入されたウィルキンソン触媒の担持量は、複合体を強酸条件下で分解することで得られる溶液を用いてICP発光分光分析測定を行うことで算出した。その結果、MIL(SO₃H)内のすべてのスルホン酸基およびスルホネート基の内28%がウィルキンソン触媒を固定化するために使われていることが明らかとなった。

(2) 得られた複合体内でウィルキンソン触媒がどのように担持されているかをさらに詳細に調べるために、X線光電子分光(XPS)測定を行った。得られた結果を解析すると、すべてのウィルキンソン触媒の内57%が配位子交換反応により細孔内に担持されており、残りはイオン交換反応によって担持されていることが明らかとなった。さらに興味深いことに、担持の過程において、ウィルキンソン触媒に配位しているトリフェニルホスフィンが解離していることが明らかとなった。解離により生成する配位不飽和サイトは水素化反応の触媒点になることがわかっており、本複合体の高い触媒活性が期待された。

(3) 得られた複合体の触媒活性を評価するため、1-オクテンをモデル基質とし、5 atm 水素下にて水素化反応を行った。70°Cで反応を行った結果、ウィルキンソン触媒のみの場合には反応が完結するのに4時間かかるのに対して、複合体では1時間で反応が完結することが明らかとなった(図2)。この結果から、多孔性金属錯体との複合化が触媒活性に対して正の効果があることが明らかとなった。また本複合体の再利用性を調べるため、回収した複合体を用いて同様の反応を5回繰り返してみたところ、その触媒活性は維持されており十分な再利用性も確認できた。

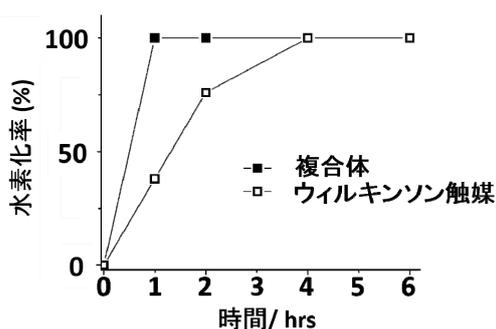


図2 1-オクテンの水素化反応

(4) (3)での結果を踏まえて、さまざまなアルケン基質を用いて同様の水素化反応を行った。表1に示すように、トランス-4-オクテン以外のすべての基質において、複合体のほうがウィルキンソン触媒単体よりも高い触媒活性を示した。トランス-4-オクテンにおいて触媒活性が低かったのは、トランス-4-オクテンが立体的に嵩高く、細

表1 様々なアルケン基質を用いた水素化反応

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{c} R_1 \\ | \\ R_2-C=C-R_3 \\ | \\ R_4 \end{array} + H_2 \xrightarrow[\text{ベンゼン, 5 atm, 70 }^\circ\text{C, 6 hrs}]{[Rh] 0.03 \text{ mol}\%} \begin{array}{c} R_1 \\ | \\ R_2-C-C-R_3 \\ | \\ R_4 \end{array}
 \end{array}$$

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	[Rh]	変換率 [%]
1	n-Bu	H	H	H	複合体	100
2					ウィルキンソン触媒	100
3	n-Hex	H	H	H	複合体	100
4					ウィルキンソン触媒	100
5	n-Oct	H	H	H	複合体	100
6					ウィルキンソン触媒	100
7	Ph	H	H	H	複合体	100
8					ウィルキンソン触媒	41
9	n-Hex	Me	H	H	複合体	34
10					ウィルキンソン触媒	23
11	n-Hex	H	H	Me	複合体	92
12					ウィルキンソン触媒	4
13	n-Pr	n-Pr	H	H	複合体	83
14					ウィルキンソン触媒	83
15	n-Pr	H	H	n-Pr	複合体	60
16					ウィルキンソン触媒	100
17	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	H	複合体	100
18					ウィルキンソン触媒	100
19			H	H	複合体	100
20					ウィルキンソン触媒	83
21	Me	Me	Me	Me	複合体	58
22					ウィルキンソン触媒	11

孔内のウィルキンソン触媒に効率的アクセスできなかったためだと考えられる。

(5) 多孔性金属錯体のガス吸着特性が実際の触媒反応に活かされているかを確認するため、1-オクテンを基質として用い、低圧水素条件下にて反応を行った。図3に示すように、複合体およびウィルキンソン触媒単体のどちらの場合においても、水素化反応は水素分圧が小さくなるに伴って遅くなっていったものの、その程度に明確な差が確認された。つまり、複合体の場合は、もっとも水素分圧が低い条件においても6時間で反応が完結するのにに対して、ウィルキンソン触媒単体では1 atm 水素下においてすでに6時間では反応が完結せず、最低水素分圧条件では反応が全く進行しないことが明らかとなった。この結果は、多孔性金属錯体内に水素が濃縮されることで反応が加速していること明確に示すものであり、本研究の目的が達成されたことを意味するものである。

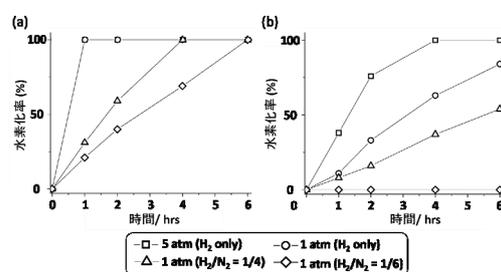


図3 異なる水素分圧下での (a) 複合体および (b) ウィルキンソン触媒を用いた1-オクテンの水素化反応

(6) 最後に、無溶媒条件下においても同様の条件で触媒反応を行った(図4)。その結果、複合体を用いた場合には無溶媒下においても反応が良好に進行したのに対して、ウィルキンソン触媒単体ではその反応効率が大きく低下することが明らかとなった。これは、複合体内では、ウィルキンソン触媒が溶媒の有無に関わらず分散した状態で存在しているのに対して、ウィルキンソン触媒単体は溶媒なしの条件では凝集してしまうためだと考えられる。本複合体は溶媒なしでも触媒として十分機能し、環境面、経済面の観点からも優れたものであるといえる。

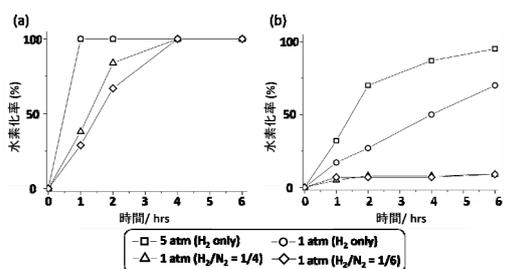


図4 (a) 複合体および (b) ウィルキンソン触媒を用いた無溶媒条件下での1-オクテンの水素化反応

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

① Takashi Ohhashi, Takaaki Tsuruoka, Kohei Inoue, Yohei Takashima, Kensuke Akamatsu, An Integrated Function System Using Metal Nanoparticle@Mesoporous Silica@Metal-Organic Framework Hybrids, *Microporous and Mesoporous Materials*, 査読有, 245, 2017, 104-108
DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.02.074

② Yohei Takashima, Yasushi Sato, Takaaki Tsuruoka, Kensuke Akamatsu, Unusual Colorimetric Change for Alkane Solvents with a Porous Coordination Framework, *Inorganic Chemistry*, 査読有, 55, 2016, 11617-11620
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01754

③ Takaaki Tsuruoka, Tetsuhiro Matsuyama, Ayumi Miyanaga, Takashi Ohhashi, Yohei Takashima, Kensuke Akamatsu, Site-Selective Growth of Metal-Organic Frameworks using an Interfacial Growth Approach Combined with VUV Photolithography, *RSC Advances*, 査読有, 6, 2016, 77297-77300
DOI: 10.1039/C6RA18340A

④ Takaaki Tsuruoka, Koji Mantani, Ayumi Miyanaga, Tetsuhiro Matsuyama, Takashi Ohhashi, Yohei Takashima, Kensuke Akamatsu, Morphology Control of Metal-Organic Frameworks Based on Paddle-Wheel Units on Ion-Doped Polymer Substrate Using an Interfacial Growth Approach, *Langmuir*, 査読有, 32, 2016, 6068-6073
DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b01687

⑤ Takaaki Tsuruoka, Misato Kumano, Koji Mantani, Tetsuhiro Matsuyama, Ayumi Miyanaga, Takashi Ohhashi, Yohei Takashima, Hideto Minami, Toyoko Suzuki, Kaori, Imagawa, Kensuke Akamatsu, Interfacial Synthetic Approach for Constructing Metal-Organic Framework Crystals Using Metal Ion-Doped Polymer Substrate, *Crystal Growth and Design*, 査読有, 16, 2016, 2472-2476
DOI: 10.1021/acs.cgd.6b00007

⑥ Takashi Ohhashi, Takaaki Tsuruoka, Tetsuhiro Matsuyama, Yohei Takashima, Hidemi Nawafune, Hideto Minami, Kensuke Akamatsu, Metal nanocrystal/

metal-organic framework core/shell nanostructure from selective self-assembly induced by localization of metal ion precursors on nanocrystal surface, *Journal of Colloid and Interface Science*, 査読有, 451, 2015, 212-215
DOI: 10.1016/j.jcis.2015.03.044

[学会発表] (計12件)

① 高嶋洋平、福原良昌、佐藤泰士、鶴岡孝章、赤松謙祐 MOF 内へロジウム錯体触媒の固定化と触媒活性評価 日本化学会第 97 春季年会 慶応義塾大学日吉キャンパス (神奈川) 平成 29 年 3 月 16 日～19 日

② 佐藤泰士、高嶋洋平、中上まどか、鶴岡孝章、赤松謙祐 ジメチルアミンボランを還元剤として用いた多孔性金属錯体内での金属ナノ粒子合成 日本化学会第 97 春季年会 慶応義塾大学日吉キャンパス (神奈川) 平成 29 年 3 月 16 日～19 日

③ 中上まどか、高嶋洋平、鶴岡孝章、赤松謙祐 DMAB を気相還元剤として用いたポーラスマトリックス内での金属ナノ構造体形成 第 18 回関西表面技術フォーラム 甲南大学ポートアイランドキャンパス (兵庫) 平成 28 年 11 月 17 日～18 日

④ 福原良昌、高嶋洋平、佐藤泰士、鶴岡孝章、赤松謙祐 イオン交換反応による均一系錯体触媒の MOF への固定化と触媒活性評価 第 18 回関西表面技術フォーラム 甲南大学ポートアイランドキャンパス (兵庫) 平成 28 年 11 月 17 日～18 日

⑤ 佐藤泰士、高嶋洋平、横山舞、鶴岡孝章、赤松謙祐 多孔性金属錯体/イオン液体複合体の合成と機能 錯体化学会第 66 回討論会 福岡大学七隈キャンパス (福岡) 平成 28 年 9 月 10 日～12 日

⑥ Yohei Takashima, Yoshimasa Fukuhara, Yasushi Sato, Takaaki Tsuruoka, Kensuke Akamatsu, Stable immobilization of homogeneous Rh complex catalyst inside metal-organic framework by ion-exchange reaction for improved reactivity and reusability 錯体化学会第 66 回討論会 福岡大学七隈キャンパス (福岡) 平成 28 年 9 月 10 日～12 日

⑦ Yohei Takashima, Yasushi Sato, Takaaki Tsuruoka, Kensuke Akamatsu, Colorimetric Alkane Sensing using Porous Coordination Framework, *International Conference on Coordination Chemistry*, 2016, Brest, France, Jul. 2016

⑧ 佐藤泰士、高嶋洋平、鶴岡孝章、赤松謙

祐 加圧水素還元による多孔性金属錯体内での金属ナノ粒子合成 日本化学会第 96 春季年会 同志社大学京田辺キャンパス (京都) 平成 28 年 3 月 24 日～3 月 27 日

⑨ 高嶋洋平、佐藤泰士、鶴岡孝章、赤松謙祐 炭化水素ゲスト分子で色調が変化する多孔性金属錯体システムの開発 日本化学会第 96 春季年会 同志社大学京田辺キャンパス (京都) 平成 28 年 3 月 24 日～3 月 27 日

⑩ 佐藤泰士、高嶋洋平、鶴岡孝章、赤松謙祐 スルホン酸基を有する MOF 細孔内での銀ナノ粒子合成 第 17 回関西表面技術フォーラム 甲南大学ポートアイランドキャンパス (兵庫) 平成 27 年 11 月 26 日～27 日

⑪ 佐藤泰士、高嶋洋平、鶴岡孝章、赤松謙祐 水素を還元剤として用いた多孔性金属錯体内での金属ナノ粒子精密合成 錯体化学会第 65 回討論会 奈良女子大学 (奈良) 平成 27 年 9 月 21 日～23 日

⑫ 高嶋洋平、佐藤泰士、鶴岡孝章、赤松謙祐 多孔性金属錯体を用いた炭化水素比色センサーの開発 錯体化学会第 65 回討論会 奈良女子大学 (奈良) 平成 27 年 9 月 21 日～23 日

[その他]

ホームページ等

http://www.konan-u.ac.jp/hp/FIRST_nanomaterials/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高嶋 洋平 (TAKASHIMA Yohei)

甲南大学・フロンティアサイエンス学部・助教

研究者番号：40720652