

令和 4 年 6 月 9 日現在

機関番号：37401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02508

研究課題名(和文) 両親媒性ナノ孔結晶を利用する革新的ナノクラスター触媒の開発

研究課題名(英文) Development of innovative nanocluster catalyst by using amphiphilic nanoporous crystal

研究代表者

草壁 克己 (Kusakabe, Katsuki)

崇城大学・工学部・教授

研究者番号：30153274

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：多孔質有機結晶であるシクロデキストリン系金属有機構造体(CD-MOF)を結晶化した。CD-MOFのナノ孔内に吸着法や同時結晶化法を用いて触媒活性を持つ貴金属や分子を高効率で導入した。パラジウムナノ粒子を導入したCD-MOFはスズキカップリング反応に高い触媒活性を示し、触媒量を1/25としても市販のPd/Cと同様の活性を示した。有機金属触媒であるコバルトポルフィリンをCD-MOFに導入すると、均一触媒とほぼ同じ活性を示すが、結晶内拡散の影響により反応速度は減少した。最後にフラーレンC60を導入したCD-MOFは、フェニルボロン酸のヒドロキシル化反応において高い光触媒特性を示すことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機金属触媒や有機分子触媒は医薬系の分野で使用されている。これらの触媒は高価であるため多孔質材料へ高分散導入することで、再生使用することが望まれる。シクロデキストリン系金属有機構造体(CD-MOF)は生体に安全な材料であり、ドラッグキャリアーとしての応用が期待されている。本研究ではCD-MOF内にコバルトポルフィリンやフラーレンC60を高効率、高分散導入する手法を開発し、これらの不均一CD-MOF触媒は均一触媒の触媒活性に匹敵することを明らかにし、医薬系材料開発の触媒として適していることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Cyclodextrin-based metal-organic Frameworks (CD-MOFs), which are porous organic crystals, were crystallized. Catalytically active noble metals and molecules were efficiently introduced into the nanopores of the CD-MOFs by adsorption and co-crystallization methods. CD-MOF with palladium nanoparticles showed high catalytic activity for the Suzuki coupling reaction, and even with 1/25 of the catalyst amount, the catalytic activity was similar to that of commercial Pd/C catalyst. When cobalt porphyrin, an organometallic catalyst, was introduced into CD-MOF, it showed almost the same catalytic activity as the corresponding homogeneous catalyst, but the reaction rate decreased due to the intra-crystal diffusion. Finally, CD-MOF with fullerene C60 showed high photocatalytic activity in the hydroxylation reaction of phenylboronic acid.

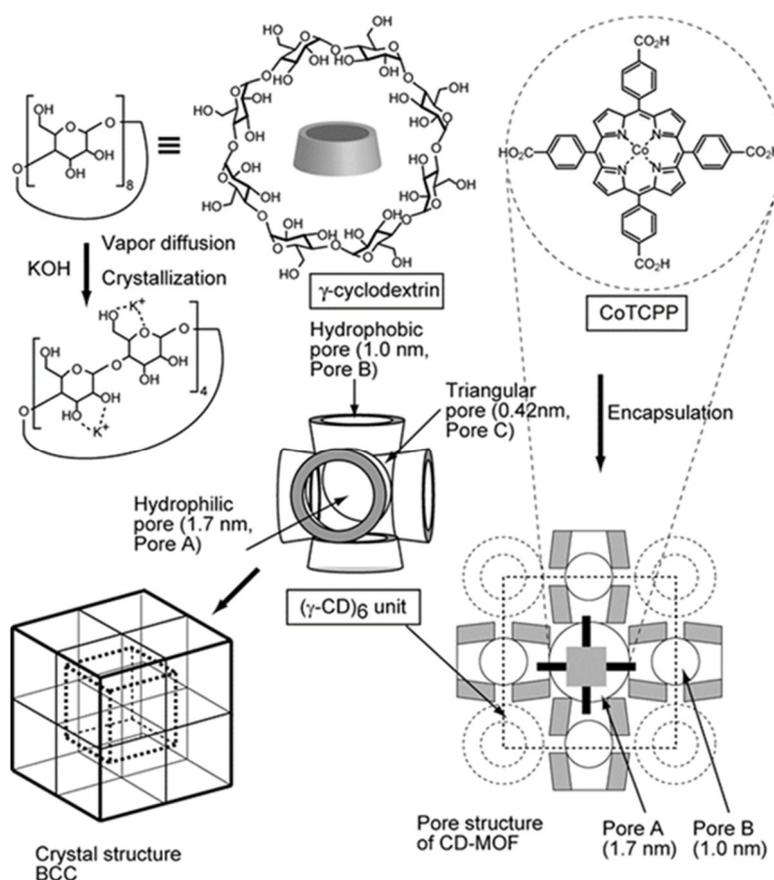
研究分野：反応工学

キーワード：触媒 多孔質 結晶 ナノ孔

1. 研究開始当初の背景

金属、半導体、絶縁体の物質はナノメートルサイズまで微細化すると、構成する全原子に対する表面原子数の割合が増加し、バルクでは見えない特異な性質を表す。金ナノ粒子が高い触媒活性を示すことや絶縁性物質ではトンネル現象と呼ぶ量子力学的効果でわずかに電気を通すことが知られている。最近では 2 nm 以下のナノクラスターが注目されている。金ナノクラスターでは、表面原子の中でコーナー原子の比率が増し、金属自体の電子構造が離散的になることでバルク状態の金や金ナノ粒子とは異なった劇的な物性変化が予想される。この変化が触媒活性に良い方向に影響するかはよくわかっていない。金クラスターは安定であり、比較的的研究が進んでいるが、それ以外のナノクラスターは不安定であるため合成が困難であり、そのため、ナノクラスター触媒に関する研究は十分ではない。CD-MOF 内にナノクラスターを簡便に合成できれば、ナノクラスターの物性を活かした研究の発展に大きく貢献できる。

図 1 に示すようにシクロデキストリン型金属有機構造体(CD-MOF)は、広い比表面積を有する多孔質ナノ孔結晶であり、生体適合性、安全性に優れ、従来の MOF 材料に比べて低コストである。-CD が、それ自身疎水性の空隙を有し、さらに結晶化と共に 6 個の -CD からなるユニットの中心に親水性の球状ナノ孔(1.7 nm)が新たに生成するので、多孔質材料で唯一の両親媒性ナノ孔材料となる。また、チャンネルが球体を並べたようなネックレス構造となるために、サイズ 0.8 nm 以上の分子を導入すると、結晶を崩壊しなければ外部へ漏出ししない。



2. 研究の目的

(1) CD-MOF が持つ特殊なナノ孔構造を利用した革新的機能性触媒の開発を目的とする。単分散貴金属ナノクラスター/CD-MOF 複合触媒の創成とその触媒活性を明らかにすることを目的とする。

図 1 CD-MOF の結晶構造とナノ孔構造

(2) 金属を含まない均相触媒である有機分子触媒や有機金属触媒が注目されている。これらの触媒は高価である。そこで、分子サイズが比較的大きな有機金属触媒や有機分子を導入する手法を開発し、有機触媒を CD-MOF 内に取り込む(有機触媒/CD-MOF)を結晶化することで、リサイクル可能な有機固体触媒の開発を目的とする。

3. 研究の方法

(1) CD-MOF への貴金属ナノクラスターの導入方法としては、CD-MOF に貴金属塩を吸着させた後、CD-MOF を構成するグルコースの還元作用によって、自発的に貴金属ナノクラスターが CD-MOF のナノ孔内に生成する。種々の貴金属ナノクラスターを導入した CD-MOF の創成が可能であったが、ここではパラジウムを導入した CD-MOF を用いて、ハロベンゼンの鈴木カップリング反応を行い、市販の Pd/C 触媒と比較検討した。

(2) 水に可溶性コバルトポルフィリン触媒を調製した後、CD-MOF の原料となる β -シクロデキストリンの KOH 水溶液にコバルトポルフィリンを溶解させ、メタノール蒸気拡散法によってコバルトポルフィリンを導入した CD-MOF を結晶化した。この触媒を用いてクレオソルの酸化的カップリング反応を行い、コバルトポルフィリン均相触媒と触媒活性を比較した。

(3) 疎水性有機分子であるフラレン C60 については、結晶化前に機械的混合法により β -シクロデキストリンと水溶性の包接化合物を調製し、この包接化合物を KOH 水溶液に加えて結晶化を行い、C60 を導入した CD-MOF 触媒を得た。C60 は可視光に対して光触媒作用を有するので、C60 を導入した CD-MOF を用いてフェニルボロン酸のヒドロキシル化反応を行い、触媒活性を明らかにした。

4. 研究成果

(1) 機能性分子の導入法：分子サイズの小さい分子については吸着法により CD-MOF のナノ孔内に導入できた。分子サイズが 1nm に近くなると結晶のナノチャンネル内を拡散できない。分子サイズが大きな親水性分子では原料溶液に親水性分子を溶解させて結晶化と同時に分子を封入する共結晶化法により分子を導入することができた。疎水性分子は原料溶液に溶解できないので、あらかじめ疎水性分子を β -シクロデキストリンに包接化して水溶性として、同時結晶化法で導入することができた。包接が困難な疎水性有機物を溶解するために共溶媒としてテトラヒドロフラン (THF) を用いる方法を開発し、ピレンの導入に成功した。この実験の過程で CD-MOF 原料溶液に THF を添加しておくこと、メタノール蒸気拡散をすることなく THF の揮発によって CD-MOF が結晶化することを発見した。

(2) CD-MOF に貴金属の塩を吸着させ、CD-MOF を構成するグルコースの還元作用によりナノ孔内に種々の貴金属ナノクラスターを導入することに成功した。例えば直径 1.7nm の親水性ナノ孔に金ナノクラスターが生成したが、CD-MOF 結晶を溶解させると金ナノクラスターが凝集するので、キャラクタリゼーションが困難であった。そこで、金の保護基を導入した金ナノクラスターを導入し、凝集を抑制した。触媒反応としてはパラジウムを導入した CD-MOF 触媒を用いてハロベンゼンの鈴木カップリング反応を行った。比較のために触媒質量当たりのパラジウム量が 25 倍大きな市販 Pd/C 触媒を用いて、同条件で反応を行ったところ、同様の触媒活性を示した。これは Pd ナノクラスターを構成する Pd 原子のほとんどが表面原子で高活性であることを示している。

(3) カルボン酸を有する水溶性コバルトポルフィリン (Co(II)TCPP) を調製し、これを共結晶化法により

CD-MOF 内に導入することに成功した。この Co(II)TCPP/CD-MOF を触媒としてクレオソルの酸化のカップリング反応を行った。カップリング反応に及ぼす Co(II)TCPP/CD-MOF 結晶サイズの影響を見たところ、5-20 μm サイズの触媒に比べて 100-200 μm サイズの触媒は、みかけの反応速度が大きく減少した。これは CD-MOF 結晶内の分子拡散が抑制されたことを示す。しかしながら、図 2 に示すように 5-20 μm サイズの触媒を用いた場合には Co(II)TCPP 均相触媒の反応率はほぼ同じ値となることから、Co(II)TCPP は CD-MOF 内に導入しても触媒活性が高いことがわかった。

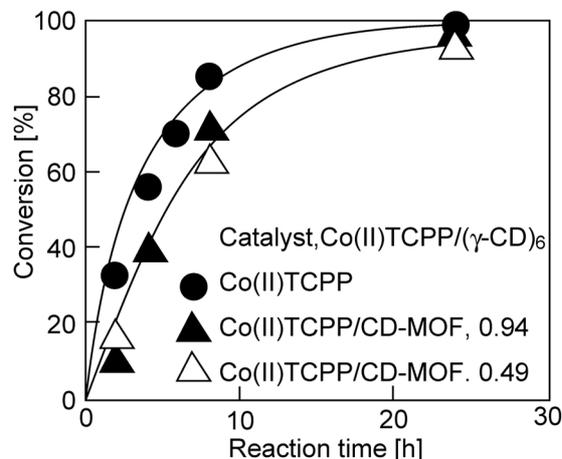


図 2 Co(II)TCPP 均相触媒と Co(II)TCPP /CD-MOF 触媒の反応率の比較

(4) フラーレン C60 は可視光照射下で、一重項発生能を有することから光触媒として機能することが知られている。しかしながら C60 は凝集性が強く C60 分子を孤立することは困難であった。一方、CD-MOF 結晶は可視光透過性に優れており、結晶内に C60 のサイズと等しい径 1nm の疎水性ナノ孔が存在する。そこで、C60 の β -シクロデキストリン包接体を調製し、これを用いて CD-MOF を結晶化することに成功した。そこで、C60/CD-MOF を用いて可視光照射下でのフェニルボロン酸のヒドロキシル化反応を行い、その光触媒特性を明らかにした。その結果、疎水性ナノ孔に C60 分子が単独で存在した場合に触媒活性があることを明らかにした。

(5) CD-MOF 内に触媒機能を有する分子を高効率かつ高分散で担持することに成功した。このことは高価な貴金属触媒や有機分子触媒の使用量を減少させることに貢献する。また、貴金属触媒では 1nm 以下のクラスターとして存在するので構成する原子の大部分が表面元素として機能するために、さらなる高活性化が期待できる。有機分子触媒は医薬分野で利用されているが、グルコースからなるシクロデキストリンと KOH で構成されている CD-MOF は生体に対して安全であり、医薬原料合成用の触媒として適していることがわかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 A. Nagai, T. Hontake, Y. Abe, W. Michida, H. Inokawa, M. Sakuragi, T. Okobira, G. Guan, K. Kusakabe	4. 巻 287
2. 論文標題 Preparation of Co-porphyrin catalyst encapsulated in cyclodextrin-based metal-organic framework for coupling reaction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 E3S Web of Conference	6. 最初と最後の頁 1-5/02008
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1051/e3sconf/202128702008	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 A. Nagai, S. Harada, T. Okobira, K. Kusakabe	4. 巻 54
2. 論文標題 Cocrystallization of 1-Pyrenemethylamine/CD-MOF composite Using THF as a Cosolvent	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Chemical Engineering of Japan	6. 最初と最後の頁 44-49
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1252/jcej.20we147	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 W. Michida, A. Nagai, M. Sakuragi, T. Okobira, K. Kusakabe	4. 巻 8
2. 論文標題 Fluorescence Emission Behaviors of the L-Cysteine/Au(I) Complex in a Cyclodextrin-Based Metal-Organic Framework	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Processes	6. 最初と最後の頁 1-9/15555
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/pr8121555	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 K. Kusakabe, A. Nagai, K. Nagao, M. Sakuragi, W. Michida	4. 巻 53
2. 論文標題 Co-Oligomerization of Electroconductive Monomers in a Cyclodextrin-Based Metal-Organic Framework	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Chemical Engineering of Japan	6. 最初と最後の頁 504-508
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1252/jcej.19we233	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計19件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 8件）

1. 発表者名 永井杏奈、松田元秀、草壁克己
2. 発表標題 形態制御を目指した金ナノクラスターの合成と物性評価
3. 学会等名 第60回セラミックス基礎討論会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 永井杏奈、松田元秀、櫻木美菜、草壁克己
2. 発表標題 機能性分子を導入した β -シクロデキストリン系金属有機構造体の特性評価
3. 学会等名 セラ協九州支部秋季研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 永井杏奈、松田元秀、田中泰成、副島康幹、草壁克己
2. 発表標題 4-メルカプト安息香酸を導入したCD-MOF 内での金ナノクラスターの合成と安定化
3. 学会等名 第52回化学工学会秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 A. Nagai, Y. Abe, W. Michida, H. Inokawa, M. Sakuragi, T. Okobira, G. Guan, K. Kusakabe
2. 発表標題 Preparation of Co-porphyrin Catalyst Encapsulated in Cyclodextrin-based Metal-organic Framework for Coupling Reaction
3. 学会等名 Int. Conf. Process Engineering and Advanced Materials 2020 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 米村拓真、永井杏奈、草壁克己
2. 発表標題 化学修飾した β -CDを用いたCD-MOF結晶化
3. 学会等名 化学工学会九州支部オンライン学生発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 野田友稀、永井杏奈、草壁克己
2. 発表標題 CD-MOF 内への疎水性有機化合物の導入
3. 学会等名 化学工学会九州支部オンライン学生発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 米村拓真、永井杏奈、櫻木美菜、草壁克己
2. 発表標題 CD-MOFを用いた金ナノ粒子-チタニア複合体の合成
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 永井杏奈、佐古良平、櫻木美菜、草壁克己
2. 発表標題 機能性分子を包接したCD-MOGの特性評価
3. 学会等名 第30回化学工学会九州支部若手エンジニアリング討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 米村拓真、永井杏奈、草壁克己
2. 発表標題 可視応答型光触媒としてのC60/CD-MOFの評価
3. 学会等名 第30回化学工学会九州支部若手エンジニアリング討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 笹淵光志、永井杏奈、草壁克己
2. 発表標題 CD-MOF内での非晶質シリカ化合物の合成
3. 学会等名 第30回化学工学会九州支部若手エンジニアリング討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 原田将希、永井杏奈、米村拓真、草壁克己
2. 発表標題 共溶媒による疎水性有機化合物を導入したCD-MOFの結晶化
3. 学会等名 第30回化学工学会九州支部若手エンジニアリング討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 本武拓海、永井杏奈、米村拓真、草壁克己
2. 発表標題 Co-TCPPを導入したCD-MOFの結晶化
3. 学会等名 第30回化学工学会九州支部若手エンジニアリング討論会
4. 発表年 2019年

1 . 発表者名 K. Sembon, K. Kusakabe
2 . 発表標題 Synthesis and Catalytic Activity of Pd Nanocluster in CD-MOF
3 . 学会等名 2019 Japan/Taiwan/Korea Chem. Eng. Conf. (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 T. Yonemura, A. Nagai, K. Kusakabe
2 . 発表標題 CD-MOF Crystallization of Modified β -Cyclodextrin
3 . 学会等名 2019 Japan/Taiwan/Korea Chem. Eng. Conf. (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 A. Nagai, W. Michida, M. Sakuragi, K. Kusakabe
2 . 発表標題 Characterization of cyclodextrin-based metal-organic frameworks with catalyst molecules
3 . 学会等名 2019 AIChE Annual Meeting (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 A.Nagai, T.Yonemura, R.Sako, H. Yonemura, K. Kusakabe
2 . 発表標題 Detection of Singlet Oxygen Produced by C60 Incorporated inside CD-MOF Crystal
3 . 学会等名 32nd International Symposium on Chemical Engineering (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1. 発表者名 K.Sembon, K.Suga, K.Kusakabe
2. 発表標題 Synthesis of Various Noble Metal Nanoparticles in Organic nanoporous Crystal
3. 学会等名 32nd International Symposium on Chemical Engineering (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T.Yonemura, A.Nagai, K. Kusakabe
2. 発表標題 CD-MOF Crystallization of Modified g-Cyclodextrin
3. 学会等名 32nd International Symposium on Chemical Engineering (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T.Yonemura, A.Nagai, K. Kusakabe
2. 発表標題 CD-MOF Crystallization of Modified g-Cyclodextrin
3. 学会等名 32nd International Symposium on Chemical Engineering (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 草壁克己、道田 航、永井杏奈他95名	4. 発行年 2019年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 639
3. 書名 P C P / M O F および各種多孔質材料の 作り方, 使い方, 評価解析	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	大河平 紀司 (Okobira Tadashi) (60629210)	有明工業高等専門学校・創造工学科・教授 (57102)	
研究 分 担 者	櫻木 美菜 (水谷美菜) (Sakuragi Mina) (90646829)	崇城大学・工学部・准教授 (37401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関