

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月31日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21550192

研究課題名（和文） シングルサイト有機金属錯体を含有する結晶性メソ多孔体の創製とその高選択的触媒作用

研究課題名（英文） Development of crystallized mesoporous materials including single-site organometallic complexes and their catalytic activity with high selectivity

研究代表者

松岡雅也 (MATSUOKA MASAYA)

大阪府立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：80305648

研究成果の概要（和文）：

CVD 法や配位子交換法を用いることで、フェニレン部位をシリカメソ細孔骨格内に含有する HMM-ph や、金属クラスターと有機リンカーからなる MOF の骨格内に各種有機金属錯体を構築できた。また、同様の手法で、カーボンナノチューブにも有機金属錯体を固定化できた。このように調製した不均一系触媒上で、アルケンのエポキシ化反応や末端アルキンのヒドロシリル化反応が進行することがわかった。

研究成果の概要（英文）：

Various organometallic complexes were immobilized by CVD or ligand exchange methods on inorganic-organic porous materials such as HMM-ph which involves phenylene moieties in the mesoporous silica structure or MOF which is composed of metal clusters and organic linkers. Organometallic complexes can also be immobilized on carbon nanotubes (CNT) by similar method. These unique heterogeneous catalysts can be applied for the epoxidation of alkenes or hydrosilylation of alkynes.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：ナノテク・材料(共通基礎研究)

科研費の分科・細目：無機工業材料

キーワード：①無機工業化学 ②触媒・化学プロセス ③ナノ材料 ④表面・界面物性

## 1. 研究開始当初の背景

近年、シリカ骨格内にフェニレン基 (-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-ph) を組み込んだ有機無機ハイブリッドメソ多孔体 (HMM-ph) が合成された。HMM-ph のメソ細孔壁は、高度に構造規制された [O<sub>1.5</sub>Si-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SiO<sub>1.5</sub>] の繰り返しによる結晶構造をとる。また、有機無機ハイブリッド多孔体として、金属クラスターと有機リン

カーからなる細孔構造を有する PCP/MOF が注目されている。これらの有機無機ハイブリッド材料は、様々な基質の吸着濃縮能を有することから、不均一系触媒の担体としての応用が期待されているが、ほとんど検討されていない状況である。

## 2. 研究の目的

本研究では、シリカ骨格内にフェニレン基(-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-ph)を組み込んだ HMM-ph や、金属クラスターと有機リンカーからなる細孔構造を有する PCP/MOF の有機部位に、CVD 法や配位子交換法を用いることで、各種有機金属錯体を固定化することを試みた。さらに、このように調製した有機金属錯体を固定化した触媒を不均一系触媒として用い、アルケンのエポキシ化反応や末端アルキンのヒドロシリル化反応に適用することを目的とした。

## 3. 研究の方法

HMM-ph は、シリカ源として BTEB、テンプレートとして ODTMA を用い、塩基性条件下、水熱合成法により合成した。Zr-MOF (UiO-66) は、金属クラスター源として Zirconium chloride (ZrCl<sub>4</sub>)、有機リンカー源として Terephthalic acid を用い、393 K、24 時間、ソルボサーマル法により合成した。HMM-ph および Zr-MOF 上へのベンゼンカルボニル錯体の導入は、金属ヘキサカルボニル (M(CO)<sub>6</sub>, M=Cr, Mo, W) を用いた CVD 処理により行った。

## 4. 研究成果

### HMM-ph の有機金属修飾

BET 表面積測定より、HMM-ph は 910 m<sup>2</sup>/g と高い表面積を有していることが明らかとなった。また、HMM-ph の XRD パターンは、ヘキサゴナル構造に由来する鋭いピークと、Si-フェニレン-Si ユニットの繰り返し構造に由来する回折ピークを示すことより、HMM-ph はヘキサゴナル構造の細孔を有し、細孔骨格内に規則的にフェニレン部位が配列した非常に結晶性の高い構造をとることが確認できた。

Cr(CO)<sub>6</sub> を用いて CVD 処理をおこなった HMM-ph (HMM-phCr(CO)<sub>3</sub>) の XAFS 測定を行った結果を図 1 に示す。HMM-phCr(CO)<sub>3</sub> の XANES スペクトルの形状は、Cr 金属や Cr(CO)<sub>6</sub> のものとは異なり、C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> 錯体と良い一致を示すことから、CVD 処理により HMM-ph 細孔内に C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> 錯体が構築できていることが確認できた。また EXAFS のカーブフィッティング解析から、HMM-ph 中の C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> 錯体の局所構造が図 2 のような構造をとることが明らかとなった。同様に、Mo(CO)<sub>6</sub> を用いた CVD 処理により HMM-ph 内に C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Mo(CO)<sub>3</sub> 錯体が構築できることが明らかとなった (HMM-phMo(CO)<sub>3</sub>)。CVD 処理により調製した中心金属の異なる 3 種類の触媒について FT-IR 測定を行った。図 3 に示すように、いずれの試料において

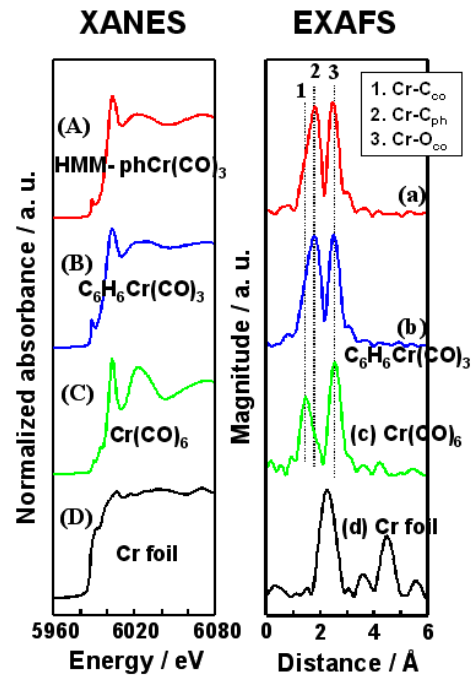


図 1. 各種 Cr 化合物および HMM-phCr(CO)<sub>3</sub> の Cr K-edge XANES と EXAFS のフーリエ変換

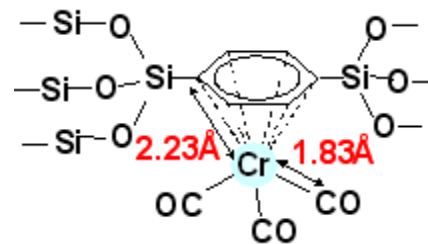


図 2. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> 錯体の局所構造

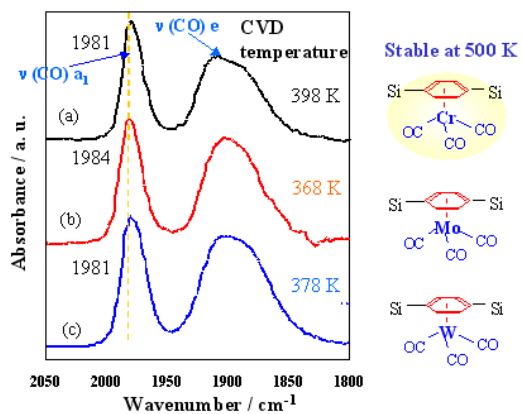


図 3. (a) HMM-phCr(CO)<sub>3</sub>, (b) HMM-phMo(CO)<sub>3</sub> および (c) HMM-phW(CO)<sub>3</sub> の FT-IR スペクトル

もアレーントリカルボニル錯体特有の CO 伸縮モードに基づくピークを与えることから、HMM-ph 骨格内にこれら錯体が構築できたことが明らかとなった。メソポーラスシリカ上に物理吸着したこれらの金属錯体は 373K で

の真空排気により容易に脱離するが、これら固定化触媒からの CO の昇温脱離スペクトルは 503K 以上の領域にピークを示す。以上のことから、これら HMM-ph のフェニレン基上に構築した有機金属錯体は 500K 程度の高温下においても HMM-ph の細孔骨格内に安定に存在することが明らかとなった。

次に、触媒反応について検討した。まず、HMM-phMo(CO)<sub>3</sub> 上でのプロピレンの光メセシ反応について固気相系で検討した。HMM-phMo(CO)<sub>3</sub> 上にプロピレンを導入し、室温で紫外線を照射したところ、ほぼ化学両論量のエチレンとプロパンが得られたことから、メセシ反応が進行したことが示唆された。Mo 原子あたりのプロピレン消費量で定義されるターンオーバー数は 4.3 となり、本反応が触媒的に進行することも明らかとなった。紫外線照射によって錯体の CO が脱離し、形成された配位不飽和サイト上にカルベン錯体が生成し、これを活性種として反応が進行しているものと考えられる。一方、Cr を中心金属とする HMM-phCr(CO)<sub>3</sub> 上ではプロピレンのメセシ反応はほとんど進行しないが、これは、Cr 上においてカルベン錯体の形成が困難なためと考えられる。

次に、シクロヘプタリエンの部分水素化反応について検討した。HMM-phCr(CO)<sub>3</sub> を触媒として用いたところ、部分水素化物であるシクロヘプタエンがほぼ 100% の選択率で生成し、反応速度は均一系触媒の C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> と比較して、約 80% であることがわかった。一方、白金上での、シクロヘプタリエンの水素化は室温で速やかに起こり、完全水素化物であるシクロヘプタンがほぼ 100% の選択率で得られた。このように、HMM-phCr(CO)<sub>3</sub> がシクロヘプタリエンの部分水素化触媒として機能することが明らかとなった。アレーンと中心金属間の結合が解離することで生じた配位不飽和な Cr に水素とシクロヘプタリエンが配位することで部分水素化反応が進行する反応機構が考えられる。一般に、均一系触媒を固定化し不均一系触媒とすると活性が大きく低下するが、今回の反応では均一系触媒とほぼ同等の反応活性を得られることも明らかとなった。

次に、HMM-ph 上への有機 Ru 錯体の固定化とその触媒作用について検討した。まず、金属錯体を担体表面へ直接固定化する方法として配位子交換反応に着目した。図 4 に示すように、ベンゼン錯体はアセトニトリル溶媒中での紫外光照射により、配位子であるベンゼンがアセトニトリルへと置き換わることでアセトニトリル錯体へと変化し、その後ベンゼンなどの η<sup>6</sup> アレーン溶媒中で加熱すると配位子が η<sup>6</sup> アレーンに戻るという特異な配位子交換挙動を示すことが知られている。この配位子交換特性を応用することにより、HMM-ph のシリカ骨格中に含まれるフェニレン部位およびカーボンナノチューブ骨格を

形成する炭素六員環にルテニウム錯体が直接固定化された新規なシングルサイト触媒を調製するとともにその不均一系触媒としての応用について検討した。

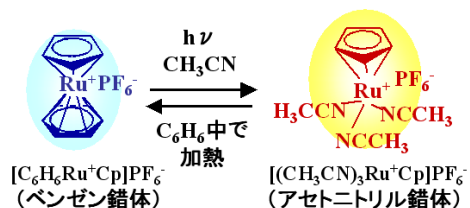


図 4. 有機 Ru 錯体の配位子交換反応

配位子交換法により調製した HMM-ph Ru<sup>+</sup>CpPF<sub>6</sub><sup>-</sup> の XAFS 測定を行った。HMM-ph Ru<sup>+</sup>CpPF<sub>6</sub><sup>-</sup> の XANES スペクトルは、RuO<sub>2</sub> とは明らかに異なり、参照物質であるベンゼン錯体と良い一致を示すことがわかった。また EXAFS フーリエ変換のカーブフィッティングの結果、HMM-phRu<sup>+</sup>CpPF<sub>6</sub><sup>-</sup> 触媒の局所構造が図 5 のようになることがわかった。HMM-phRu<sup>+</sup>CpPF<sub>6</sub><sup>-</sup> 触媒の Ru の配位数は、Ru-C : 1 1 配位と求まり、出発物質として用いたアセトニトリル錯体の Ru-C : 5 配位、Ru-N : 3 配位とは明らかに配位数が異なることから、配位子交換反応により Ru 錯体を HMM-ph 骨格内に孤立高分散に固定化することができることがわかった。

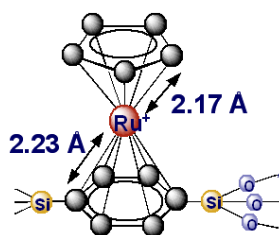


図 5. HMM-phRu<sup>+</sup>CpPF<sub>6</sub><sup>-</sup> 中の Ru 錯体の局所構造

次に、触媒反応として HMM-phRu<sup>+</sup>CpPF<sub>6</sub><sup>-</sup> 上で末端アルキンのヒドロシリル化反応を検討した。末端アルキンのヒドロシリル化反応では、逆 Markovnikov 付加体である β ビニルシランが高選択的に生成するため、Markovnikov 付加体である α ビニルシランが選択的に得られる触媒の構築が望まれている。300°C での固気相反応においてトリエチルシランによる 1-ヘキシンのヒドロシリル化反応を HMM-phRu<sup>+</sup>CpPF<sub>6</sub><sup>-</sup> 上で行ったところ、α ビニルシランが高選択的に得られることがわかった (コンバージョン 28.3%、TON が 50.2)。以上のことから、配位子交換反応により Ru 錯体を HMM-ph 骨格内に孤立高分散担持することで、高選択的な不均一系触媒として応用できることを明らかにした。また、同様の配位子交換反応を用いると、カーボン

ナノチューブ上にも Ru 錯体を固定化することができ、高選択的な末端アルキンのヒドロシリル化反応を誘起する不均一系触媒として応用できることも明らかとなった。

#### MOF の有機金属修飾

Zr-MOF のうち、有機リンカー源がテレフタル酸のものを Zr-MOF、2-アミノテレフタル酸のものを Zr-MOF-NH<sub>2</sub>、2-ブロモテレフタル酸のものを Zr-MOF-Br、BPDC のものを Zr-MOF-BPDC と表記する。各種 Zr-MOF へのアレーン金属カルボニル錯体の導入は、CVD 処理により行った。カルボニル錯体導入後の Zr-MOF は Zr-MOF-areneM(CO)<sub>3</sub> と表記する。

Zr-MOF 系触媒の FT-IR 測定を行った結果、Zr-MOF-areneM(CO)<sub>3</sub> は、アレーントリカルボニル錯体特有の CO 伸縮モードに基づくピークを与えることから、CVD 法により Zr-MOF 骨格内にアレーンクロムカルボニル錯体が構築できることがわかった。さらに、BET 比表面積測定の結果から、CVD 処理後も高い表面積を示し、MOF の骨格構造を維持していることが確認できた。

触媒反応として、2-クロロ-2-メチルブタンの脱ハロゲン化水素反応について検討した。アレーンクロムカルボニル錯体を含有した Zr-MOF 上では、2-メチル-2-ブテンが主生成物として得られ、Zr-MOF-Br、Zr-MOF、Zr-MOF-NH<sub>2</sub> の順に、アレーン部位の官能基の電子供与性が高くなるにつれ、反応活性が向上することが明らかとなった。また、Zr-MOF-areneMo(CO)<sub>3</sub> は Zr-MOF-areneCr(CO)<sub>3</sub> に比較して本反応に高い活性を示すことが明らかとなった。また、シクロオクテンのエポキシ化反応についても検討を行った結果、Zr-MOF-areneMo(CO)<sub>3</sub> は高い触媒活性を示し、ほぼ 100 % の選択率でエポキシ化物である 1,2-エポキシオクタンを与えることが明らかとなった。

以上、CVD 法や配位子交換法を用いることで、フェニレン部位をシリカメソ細孔骨格内に含有する HMM-ph や、金属クラスターと有機リンカーからなる MOF の骨格内に各種有機金属錯体を構築できることが明らかとなった。また、同様の手法で、カーボンナノチューブにも有機金属錯体を固定化できることがわかった。さらに、これら不均一系触媒は、アルケンのエポキシ化反応や末端アルキンのヒドロシリル化反応を触媒することを明らかにした。

#### 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 5 件)

- (1) T. Kamegawa, M. Saito, T. Sakai, M. Matsuoka, M. Anpo, Characterization of phenylene-bridged hybrid mesoporous materials incorporating arenetricarbonyl complexes (-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me(CO)<sub>3</sub>-; Me = Cr, Mo) and their catalytic activities, *Catal. Today*, **181**, 14-19 (2012). 査読有
- (2) S. Dzwigaj, J-P. Nogier, M. Che, M. Saito, T. Hosokawa, E. Thouverez, M. Matsuoka, M. Anpo, "Influence of the Ti content on the photocatalytic oxidation of 2-propanol and CO on TiSiBEA zeolites", *Catal. Commun.*, **19**, 17-20 (2012). 査読有
- (3) T. Kamegawa, M. Saito, T. Watanabe, K. Uchihara, M. Kondo, M. Matsuoka, M. Anpo, "Preparation of inorganic-organic hybrid mesoporous material incorporating organoruthenium complexes (-[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>RuCp]PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) and its application as a heterogeneous catalyst", *J. Mater. Chem.*, **21**, 12228-12231 (2011). 査読有
- (4) M. Matsuoka, T. Kamegawa, T.-H. Kim, T. Sakai, M. Anpo, "Incorporation of Arene Metal Carbonyl Complexes within Inorganic-organic Hybrid Mesoporous Materials by CVD Method", *J. Nanosci. Nanotech.*, **10**, 114-124 (2009). 査読有
- (5) M. Anpo, T.-H. Kim, M. Matsuoka, "The Design of Ti-, V-, Cr-Oxide Single-Site Catalysts within Zeolite Frameworks and Their Photocatalytic Reactivity for the Decomposition of Undesirable Molecules -The Role of Their Excited States and Reaction Mechanisms-", *Catal. Today*, **142**, 114-124 (2009). 査読有

[学会発表] (計 39 件)

- (1) M. Saito, T. Watanabe, T. Kamegawa and M. Matsuoka, "Catalytic Properties of Ru<sup>+</sup>Cp Complexes Immobilized within Various Supports by the Ligand Exchange Reaction", 5th Int. Conf. Sci. Technol. for Advanced Ceramics and 2nd Int. Conf. Advanced Materials Development and Integration, 2011 年 6 月 5 日, Seoul, Korea
- (2) M. Saito, T. Watanabe, Y. Horiuchi, T. Kamegawa and M. Matsuoka, "Preparation of Ru<sup>+</sup>CpPF<sub>6</sub><sup>-</sup> Complexes Immobilized within HMM-ph and CNTs and Their Catalytic Ability for Hydrosilylation of Terminal Alkyne", International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals, 2011 年 12

月 5 日, Nara, Japan

(3) T. Toyao, M. Saito, Y. Horiuchi, M. Iwata, H. Higashimura and M. Matsuoka, "Photocatalytic Hydrogen Production on Ti-Based Metal-Organic Framework under Visible-Light Irradiation", International Meeting on Novel Catalyst Design and Surface Science, 2011 年 12 月 10 日, Himeji, Japan

(4) T. Toyao, M. Saito, Y. Horiuchi, M. Iwata, H. Higashimura and M. Matsuoka, "Design of Metal-Organic Framework Photocatalysts for Efficient Hydrogen Production with Visible-Light", The 13th International Symposium on Eco-materials Processing and Design, 2012 年 1 月 10 日, Guilin, China

(5) 堀内悠, 鳥屋尾隆, 齋藤雅和, 岩田真叔, 東村秀之, 松岡雅也, "可視光応答型 Metal-organic framework (MOF) 光触媒の設計と光水素生成反応への応用," 第 30 回固体・表面光化学討論会, 2011 年 11 月 21 日, 長野

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 光機能性材料、水分解光触媒及び金属錯体

発明者: 松岡雅也、堀内悠、鳥屋尾隆、齋藤雅和、岩田真叔、東村秀之

権利者: 住友化学(株)、大阪府立大学

種類: 特許

番号: 特願 2011-251557

出願年月日: 2011 年 11 月 17 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松岡 雅也 (MATSUOKA MASAYA)

大阪府立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 80305648