

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 22 日現在

機関番号：32702

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24750138

研究課題名(和文)多孔性“貴金属”錯体を用いた高活性・高選択性を有する不均一系触媒の創製

研究課題名(英文)Development of high-active and high-selective heterogeneous catalyst of noble metal-organic frameworks

研究代表者

松永 諭 (Matsunaga, Satoshi)

神奈川大学・理学部・助教

研究者番号：80451516

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)：多孔性金属錯体(MOFs)は、大きな比表面積と細孔サイズや形状の自在設計が可能であることから、不均一系触媒として高いポテンシャルを有している。本研究では「二段階合成法による貴金属化」を用いて、MOFsを構成する金属を多様な触媒活性を有する貴金属(Rh等)へと部分的に置き換えた多孔性“貴金属”錯体(NMOFs)を合成し、高活性・高選択性な不均一系触媒群の創成を目指した。BTCおよびBTB配位子を用いたNMOFsは大きな細孔径と高い比表面積を有していた。また、ピロリドンカルボン酸を用いた不斉NMOFsや、ポルフィリンを配位子とした二種類の活性点を有するNMOFsを合成することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Porous metal-organic frameworks (MOFs) have attracted much attention due to their high porosity, tunability, and potential application in various fields including gas storage, gas separation, ion exchange, and catalysis, the last one being one of the most prominent applications. We successfully synthesized the high crystallinity and high purity noble metal-organic frameworks (NMOFs) by assembly of discrete paddle-wheel dirhodium(II) complexes with various multi-carboxy ligands and Cu²⁺ or Zn²⁺ ions. The BTC- and BTB-based NMOFs showed high surface area and large pore size. The chiral NMOF based on pyrrolidone carboxylate ligand and the porphyrin-based NMOFs with two distinct catalytic active sites have also been synthesized.

研究分野：錯体化学

キーワード：Metal-Organic Frameworks 貴金属 触媒 多孔性材料

1. 研究開始当初の背景

金属イオンと有機配位子との自己集積化により構築される多孔性金属錯体 (Metal-Organic Frameworks: MOFs) は、活性炭を超える比表面積を有し、細孔サイズ・形状を合理的に設計可能であるため、次世代多孔性物質としてガス吸蔵、不均一系触媒、分子ふるいなどに向けた研究が盛んにおこなわれている。特に不均一系触媒への展開は、MOFs の持つ高表面積や細孔設計性が最も活かされる応用であると期待される。細孔のサイズ・形状のみならず、触媒活性点を合理的に設計することで、これまでの不均一系触媒とは一線を画した極めて“均一な”不均一系触媒を創成可能である。

しかし、ゼオライトなど従来の多孔性物質が産業的にも極めて重要な不均一系触媒と位置づけられていることと対照的に、多くの MOFs の研究は天然ガスや水素ガスの貯蔵に焦点が向いており、触媒を志向した研究は意外なことに多くない。これは骨格を構成する金属に結晶性が良く配位置換活性な Cu^{2+} や Zn^{2+} などが使われていることに起因する。Rh、Ru などの貴金属を骨格金属として使うことができれば、多様な反応に良好な活性を示すことが期待される。しかし、Rh 等の貴金属を用いた MOFs は、配位置換不活性であるため結晶性が極めて低く、均一な細孔や構造情報が得られない。また、高温(160 以上)での合成が必要なため金属ロジウム等の不純物の混入が避けられず、MOFs の外部表面に付着した不純物が活性点となってしまう、細孔内部空間を利用した触媒研究を行うことが極めて困難であった。

2. 研究の目的

本研究では「二段階合成法による貴金属化」を用いて、MOFs を構成する金属(その多くは Cu や Zn)を多様な触媒活性を有する貴金属 (Rh 等)へと部分的に置き換え、触媒反応空間が精密に制御された高活性・高選択性な新しい不均一系触媒群の創成を目指した。特に、(1)大表面積・大細孔径、(2)キラル空間、(3)二種類の活性点という三点に着目し、MOFs の設計性を活かした不均一系触媒の設計を行った。

3. 研究の方法

従来の Rh を構成金属とした MOFs の合成法は、配位子と酢酸ロジウムをオートクレーブにて高温条件で一段階で反応させていた。本研究で提案している「二段階合成法」では、酢酸ロジウムとマルチカルボン酸配位子を反応させディスクリートなロジウム錯体を合成し、その後 Cu^{2+} や Zn^{2+} などの配位置換活性な金属イオンで低温にて集積化する手法である。この方法により、高純度で高結晶性の多孔性“貴金属”錯体(Noble Metal-Organic Frameworks: **NMOFs**)を得ることができる。特に、本手法を用いることで、カルボン酸配

子を用いた膨大な既報の MOFs を全て貴金属化できる点が重要である。

以下に研究目的に応じた各項目について述べる。

(1) 大比表面積・大細孔径を有する NMOFs による高活性不均一系触媒の開発

MOFs は大きな表面積と細孔径の自在制御が特徴であり、これまでに極めて大きな比表面積(6000 m^2/g 以上)と細孔径(30 Å)を有する MOFs も報告されている。比表面積や、基質の進入口である細孔径は、不均一系触媒の活性に極めて大きな影響を与える重要な要素である。ここでは 1,3,5-benzenetricarboxylic acid (BTC) および 1,3,5-benzenetribenzoic acid (BTB) を配位子に用いた NMOFs の合成を行った。BTC と Cu^{2+} から構成される集積体は HKUST-1 と呼ばれ、その安定な三次元構造と大きな細孔径から MOFs のベンチマークとして知られている。また BTB と Cu^{2+} との集積体は MOF-143 として知られ、1502 m^2/g という高い比表面積を有する事が報告されている。MOF-143 と同構造でありながら貴金属化された NMOF は、不均一系触媒として高い活性が予想される。

(2) キラル配位子を用いた不均一系不斉触媒の創製

キラル配位子を構成部位とした MOF は、キラル空間を構築し、不斉不均一系触媒の創成が期待される。ここではピロリドンカルボン酸と Rh 錯体を予め合成し、それをビルディングブロックとした NMOF の不斉空間構築を行った。

(3) 2 種類の触媒活性点を有する NMOFs の合成

本手法による MOFs の貴金属化は、構造の節となる金属部分に触媒能を付与する手法であるが、触媒活性を有する配位子を用いることも MOFs に触媒活性点を導入する効果的な手法である。ここでは様々な触媒活性を有することが知られるポルフィリンを配位子に用いた NMOFs を合成し、2 種類の触媒活性点が細孔空間に存在する不均一系触媒の合成を行った。

4. 研究成果

いずれも、配位子上の複数のカルボン酸を 1 カ所を残して全て TMS エチルエステルにより保護し、未保護のカルボン酸部位を用いて Paddle-wheel 型 Rh 二核錯体を合成した。その後 TBAF により脱保護し、 Cu^{2+} もしくは Zn^{2+} イオンと反応させることにより NMOFs を合成した。

(1)BTC および BTB から数段階の合成ステップを経て $[\text{Rh}_2(\text{BTC-TMS}_2)_4]$ および $[\text{Rh}_2(\text{BTB-TMS}_2)_4]$ を合成した。これの全ての TMS エチルエステルを脱保護した前駆体 $[\text{Rh}_2(\text{BTC-H}_2)_4]$ および $[\text{Rh}_2(\text{BTB-H}_2)_4]$ を合

成し、DMF 中で Cu^{2+} (BTC の場合は Zn^{2+} も用いた) と集積化させる事で $[\text{Rh}_2(\text{BTC})_{4/3}][\text{M}_2(\text{BTC})_{4/3}]_2$ ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) および $[\text{Rh}_2(\text{BTB})_{4/3}][\text{Cu}_2(\text{BTB})_{4/3}]_2$ を得る事に成功した。粉末 X 線回折測定の結果、構成金属が既報の Cu のみからなる **HKUST-1** および **MOF-143** と同構造であり、元素分析の結果 Rh : Cu (もしくは Zn) = 1 : 2 である事を確認した (Fig. 1)。 $[\text{Rh}_2(\text{BTC})_{4/3}][\text{M}_2(\text{BTC})_{4/3}]_2$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}$) はいずれも $700 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度の BET 表面積を示した。これは **HKUST-1** の $692.2 \text{ m}^2/\text{g}$ と同程度であり、安定で大きな細孔径を有する NMOFs の合成に成功した。 $[\text{Rh}_2(\text{BTB})_{4/3}][\text{Cu}_2(\text{BTB})_{4/3}]_2$ は比表面積は未測定であるが、MOF-143 と同構造であることから $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度の大表面積を有していることが期待される。

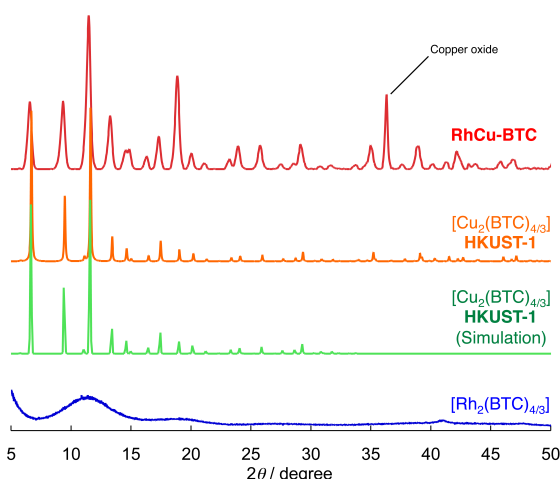


Fig. 1 $[\text{Rh}_2(\text{BTC})_{4/3}][\text{Cu}_2(\text{BTC})_{4/3}]_2$ の粉末 X 線回折測定の結果

大表面積・大細孔径を有していることから高い触媒活性が期待されたが、ジアゾ酢酸を用いたシクロプロパン化反応をおこなったところ、触媒活性は見られるが、残念ながら細孔構造の崩壊も観測され、更なる条件検討が必要であることが明らかとなった。

一方で、通常 Zn や Co のみを構成金属に用いた場合、**HKUST-1** と同構造の MOF は得られない。しかし本方法では、前駆体に用いた $[\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{BTC})_4]$ の構造に引きずられるように、Zn や Co も paddle-wheel 型二核構造を形成し、結果 **HKUST-1** と同構造になる事が分かった。これは、 $[\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{BTC})_4]$ が構造志向試薬として機能していることを示唆しており、MOFs の新たな合理的設計法として期待できる。

(2)キラルなピロリドンカルボン酸を TMS エチルエステルで保護し、これを用いて Paddle-wheel 型 Rh 二核錯体を合成した。これをビルディングブロックとして、DMF 中で Cu^{2+} と集積化させる事で、ピロリドンカルボン酸の NMOFs を粉末として得ることに成功した。構造決定には至っていない

が、安定な細孔を有し且つ貴金属をキラル空間に配置した NMOFs の合成により、キラルな細孔空間を用いた不均一系触媒の構築の確かな足がかりを得ることができた。

(3) ポルフィリン配位子は申請者が既に合成・報告している DDCPP を用い、Rh 二核錯体の合成とそれに続く NMOFs の合成を行った。数段階の合成ステップを経て $[\text{Rh}_2(\text{ZnDDCPP-TMS}_3)_4]$ を合成した。合成においてはポルフィリン中心金属の選択が重要であり、中心金属が Ni や Pd では溶解性の著しい低下が見られたが、Zn では配位性溶媒を添加する事で良好な溶解性を示し、カラムクロマトグラフィによる精製も容易に行うことができた。続いて TMS エチルエステルを脱保護した $[\text{Rh}_2(\text{ZnDDCPP-H}_3)_4]$ を合成し、DMF 中で Cu^{2+} と集積化させる事で目的とする NMOFs を得ることに成功した。構造も既報の $[\text{Cu}_2(\text{ZnDDCPP})]$ と同構造であった事から、二種類の活性点が細孔空間表面に配列した NMOF を合成することに成功した (Fig. 2)。

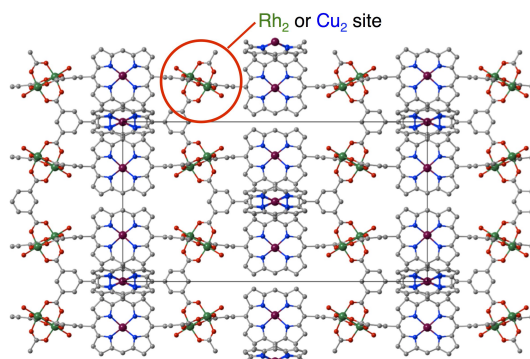


Fig. 2 DDCBPP を用いた NMOFs の推定構造

現段階では、ポルフィリン中心金属の選択が限られるが、NMOFs を合成した後に中心金属 Zn を外し、触媒活性を有する Mn^{3+} や Ru^{2+} を導入する post-synthesis により触媒活性を持たせることが期待される。

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 14 件)

Takuya Yoshida, Yuta Yasuda, Eri Nagashima, Hidekazu Arai, Satoshi Matsunaga and Kenji Nomiya

“Various Oxygen-Centered Phosphane-gold (I) Cluster Cations Formed by Polyoxometalate (POM)-Mediated Clusterization: Effects of POMs and Phosphanes”

Inorganics, 2, 2014, 660-673. 査読有
DOI:10.3390/inorganics2040660

Hiroki Aoto, Keisuke Matsui, Yoshitaka Sakai, Teppei Kuchizi, Hiromi Sekiya,

Hironori Osada, Takuya Yoshida, Satoshi Matsunaga, Kenji Nomiya
“ Zirconium(IV)- and hafnium(IV)-containing polyoxometalates as oxidation precatalysts: Homogeneous catalytic epoxidation of cyclooctene by hydrogen peroxide ”
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 394, 2014, 224-231. 査読有
DOI:10.1016/j.molcata.2014.07.020

Yusuke Matsuki, Takahiro Hoshino, Kana Masuda, Keisuke Matsui, Noriko Chikaraishi Kasuga, Satoshi Matsunaga, and Kenji Nomiya
“ Syntheses of Monomeric Tri-Titanium(IV)-Substituted Dawson Polyoxometalate (POM) and Non-Bridged Tetrameric POM Encapsulating Ammonium Cation ”
Science Journal of Kanagawa University, 2014, 25, 69-72. 査読無

Takuya Yoshida, Satoshi Matsunaga, and Kenji Nomiya
“ Novel Intercluster Compounds Composed of a Tetra{phosphanegold(I)}oxonium Cation and an α -Keggin Polyoxometalate Anion Linked by Three Monomeric Phosphanegold(I) Units ”
Chemistry Letters, 42, 2013, 1487-1489. 査読有
DOI:10.1246/cl.130728

Takuya Yoshida, Satoshi Matsunaga and Kenji Nomiya
“ Two types of tetranuclear phosphanegold(I) cations as dimers of dinuclear units, $[(\text{Au}\{\text{P}(\text{p-RPh})_3\})_2(\mu\text{-OH})_2]^{2+}$ (R = Me, F), synthesized by polyoxometalate-mediated clusterization ”
Dalton Transactions, 42, 2013, 11418-11425. 査読有
DOI: 10.1039/c3dt51412a

Kenji Nomiya, Kazuaki Ohta, Yoshitaka Sakai, Taka-aki Hosoya, Atsushi Ohtake, Akira Takakura, and Satoshi Matsunaga
“ Tetranuclear Hafnium(IV) and Zirconium(IV) Cationic Complexes Sandwiched between Two Di-Lacunary Species of α -Keggin Polyoxometalates: Lewis Acid Catalysis of the Mukaiyama Aldol Reaction ”
Bulletin of the Chemical Society of Japan, 86, 2013, 800-812. 査読有
DOI:10.1246/bcsj.20130016

Satoshi Matsunaga, Shigeki Kato, Nanako Endo, and Wasuke Mori

“ Expansion of Pore Windows and Interior Spaces of Microporous Porphyrin-Based Metal Carboxylate Frameworks: Synthesis and Crystal Structure of $[\text{Cu}_2(\text{ZnBDCBPP})]$ ”
Chemistry Letters, 2013, 42, 298-300. 査読有
DOI:10.1246/cl.2013.298

Yusuke Matsuki, Yuki Mouri, Yoshitaka Sakai, Satoshi Matsunaga and Kenji Nomiya
“ Monomer and Dimer of Mono-Titanium(IV)-Containing α -Keggin Polyoxometalate: Synthesis, Molecular Structures and pH-Dependent Monomer-Dimer Interconversion in Solution ”
European Journal of Inorganic Chemistry, 2013, 1754-1761. 査読有
DOI:10.1002/ejic.201201290

Hironori Osada, Akio Ishikawa, Yoshio Saku, Yoshitaka Sakai, Yusuke Matsuki, Satoshi Matsunaga, and Kenji Nomiya
“ 2 : 2-Type complexes of zirconium(IV)/hafnium(IV) centers with mono-lacunary Keggin polyoxometalates: Syntheses and molecular structures of $[(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{M})_2(\mu\text{-OH})_2]^{10-}$ (M = Zr, Hf) with edge-sharing octahedral units and $[(\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{M})_2(\mu\text{-OH})_3]^{11-}$ with face-sharing octahedral units ”
Polyhedron, 52, 2013, 389-397. 査読有
DOI: 10.1016/j.poly.2012.08.062

Noriko Chikaraishi Kasuga, Kenji Nomiya, Satoshi Matsunaga, Manabu Hayatsu, and Suechika Suzuki
“ Synthesis, Structure and Antimicrobial Activity of Novel Water-Soluble and Light-Stable Silver(I) Complexes with Amino-acid Derivatives. TEM Observation of Bacteria After Administration of Silver(I) *R,S*-2-Pyrrolidone-5-Carboxylate ”
Science Journal of Kanagawa University, 2013, 24, 31-39. 査読無

Satoshi Matsunaga, Nanako Endo, and Wasuke Mori
“ Microporous Porphyrin-Based Metal Carboxylate Frameworks with Various Accessible Metal Sites: $[\text{Cu}_2(\text{MDDCPP})]$ (M = Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} , $\text{Mn}^{3+}(\text{NO}_3)$, $\text{Ru}^{2+}(\text{CO})$) ”
European Journal of Inorganic Chemistry, 2012, 4885-4897. 査読有
DOI: 10.1002/ejic.201200635

Takuya Yoshida, Kenji Nomiya, and Satoshi Matsunaga

“ Novel intercluster compound between heptakis{triphenylphosphinegold(I)}dioxonium cation and □-Keggin polyoxometalate anion ”
Dalton Transactions, 41, 2012, 10085-10090. 査読有
DOI: 10.1039/c2dt30456b

Satoshi Matsunaga, Ken-ichi Hasada, Kenji Sugiura, Naoki Kitamura, Yuri Kudo, Nanako Endo, and Wasuke Mori
“ Hetero Bi-Paddlewheel Coordination Networks: a New Synthetic Route to Rh-containing Metal-Organic Frameworks ”
Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2012, 85, 433-438. 査読有
DOI:10.1246/bcsj.20110361

Kenji Nomiya, Takuya Yoshida, Sayuri Iyoku, Yuta Yasuda, Noriko Chikaraishi Kasuga, and Satoshi Matsunaga
“ Novel Intercluster Compounds between a Multinuclear-Gold(I) Cluster Cation and a Keggin Polyoxometalate (POM): Formation during the Course of Carboxylate Elimination of a Monomeric Triphenylphosphinegold(I) Carboxylate in the Presence of POMs ”
Science Journal of Kanagawa University, 2012, 23, 21-25. 査読無

[学会発表](計 17 件)

松永諭・井上雄介・野宮健司
「Mnを導入した open-Dawson 型ポリオキソメタレート」の構造と性質」
日本化学会第95春季年会、2015年3月28日、
日本大学船橋キャンパス(千葉、船橋)

原大地・野宮健司・松永諭・井上雄介
「シランカップリング剤を用いた open-Dawson 型ポリオキソメタレートへの有機官能基の導入」
日本化学会第95春季年会、2015年3月26日、
日本大学船橋キャンパス(千葉、船橋)

井上雄介・大滝卓也・松永諭・野宮健司
「インジウム(III)10核クラスターを含有する open-Dawson 型ポリオキソメタレート二量体の合成と分子構造」
日本化学会第95春季年会、2015年3月26日、
日本大学船橋キャンパス(千葉、船橋)

大滝卓也・井上雄介・長田宏紀・松永諭・野宮健司
「ガリウム(III)を組み込んだ open-Dawson 型シリコタングストポリ酸塩の合成と構造解析」
第4回 CSJ 化学フェスタ 2014、2014年10月

14日、タワーホール船堀(東京、船堀)

井上雄介・長田宏紀・松永諭・野宮健司
「Keggin 型シリコタングステート三欠損種を出発錯体とした種々の Al^{III} 置換型 POM の合成と分子構造」
第4回 CSJ 化学フェスタ 2014、2014年10月14日、タワーホール船堀(東京、船堀)

井上雄介・長田宏紀・松永諭・野宮健司
「Al(III)16核クラスター構造を有する Keggin 型ポリ酸塩(POM)4量体及び Al(III)を4つ置換した open-Dawson 型 POM の合成および分子構造」
錯体化学会第64回討論会、2014年9月19日、
中央大学後楽園キャンパス(東京、文京区)

Satoshi Matsunaga
「Microporous Porphyrin-based Metal Carboxylate Frameworks」
International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines 8 (ICPP-8), (招待講演)
June 22, 2014, Istanbul, Turkey

増田佳奈・大竹敦史・長田宏紀・松永諭・野宮健司
「Dawson 型ポリ酸塩六欠損種を出発錯体とした α_1 -チタン(IV)二置換単量体および環状四量体の合成」
日本化学会第94春季年会、2014年3月28日、
名古屋大学(愛知、名古屋)

長田宏紀・松永諭・野宮健司
「アルミニウム(III)を組み込んだ新規シリコタングステートの合成と分子構造」
日本化学会第94春季年会、2014年3月28日、
名古屋大学(愛知、名古屋)

長田宏紀・松永諭・野宮健司
「Keggin 型ゲルマノタングステート一欠損種でサンドイッチされた新規 Zr(IV)/Hf(IV)含有ポリ酸塩の合成と分子構造」
第63回錯体化学討論会、2013年11月3日、
琉球大学(沖縄、那覇)

長田宏紀・松永諭・野宮健司
「アルミニウム(III)三置換 Keggin 型シリコタングステートの合成と分子構造」
第3回 CSJ 化学フェスタ 2013、2013年10月21日、タワーホール船堀(東京、船堀)

高倉章・坂井善隆・太田和明・細谷恭章・松永諭・野宮健司
「ジルコニウム(IV)/ハフニウム(IV)含有ポリ酸塩のルイス酸構造と向山アルドール反応に対する触媒活性」
第3回 CSJ 化学フェスタ 2013、2013年10月22日、タワーホール船堀(東京、船堀)

松木悠介・松永諭・坂井善隆・毛利有貴・野宮健司

「チタン(IV)一置換 Keggin 型ポリ酸塩単量体および二量体の合成、分子構造と単量体-二量体の pH に依存した相互変換」
日本化学会第93春季年会、2013年3月22日、立命館大学(滋賀、草津)

阿部稜司・松永諭・野宮健司

「末端カルボキシ基を有するオルガノシリル基担持 Keggin 型ポリ酸塩を配位子とした鉄三核錯体の合成」
日本化学会第93春季年会、2013年3月23日、立命館大学(滋賀、草津)

長田宏紀・松永諭・野宮健司

「 β -Keggin 型シリコタングステートー欠損種でサンドイッチされた Zr(IV)/Hf(IV)二核稜共有および面共有連結錯体の合成と分子構造」
日本化学会第93春季年会、2013年3月23日、立命館大学(滋賀、草津)

高久 祥子・松永 諭・野宮 健司

「Dawson 型ポリ酸塩チタン(IV)三置換体単量体にカチオン性有機金属種を担持した新規化合物の合成」
錯体化学会第62回討論会、2012年9月22日、富山大学(富山、富山)

長田 宏紀・青戸 宏樹・松永 諭・野宮 健司

「 α -Keggin 型シリコタングステートー欠損種でサンドイッチされた Zr(IV)二核ペルオキシ基配位ポリ酸塩の合成と分子構造」
錯体化学会第62回討論会、2012年9月22日、富山大学(富山、富山)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
<http://professor.kanagawa-u.ac.jp/sci/chemistry/prof19.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松永 諭 (Satoshi Matsunaga)
神奈川大学・理学部・助教
研究者番号：80451516

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者