

称号及び氏名	博士（工学） 鳥屋尾 隆
学位授与の日付	2015年9月25日
論文名	「Design and Applications of Highly Functional Catalysts Using Metal-Organic Frameworks (金属-有機構造体を利用した高機能触媒の設計と応用)」
論文審査委員	主査 松岡 雅也 副査 辰巳砂昌弘 副査 井上 博史

論文要旨

規則的細孔構造を有する多孔性物質は、その細孔構造に基づく高い比表面積を有することから、触媒材料として重要な位置づけにある。このような材料の中でも特に、精密に分子設計された架橋性有機リンカーと金属酸化物クラスターとの配位結合からなる結晶性の金属-有機構造体 (**MOF: Metal-Organic Framework**) が、新世代の有機-無機ハイブリッド材料として注目されている。MOFの最大の特徴は、有機部位および無機部位を適切に設計することにより、細孔構造や細孔表面の物理的、化学的特性をさまざまに制御可能なことである。MOFの示す多彩な物理的・化学的性質のうち、これまではその細孔空間に由来する気体吸脱着特性が専ら研究の対象とされてきた。しかし、最近では、MOFの特異な光学特性や酸塩基特性が注目され、MOFを新規な光触媒や機能集積型触媒に応用する研究が展開されつつある。

MOFの光吸収は、主としてその有機部位である有機リンカーに由来する。このため、電子状態が精密制御された有機分子を設計・合成し、架橋性有機リンカーとして用いることで、MOFの光吸収特性や光照射下での酸化還元特性などを任意に制御することが可能となる。加えて、MOFでは有機リンカーと金属酸化物クラスターが分子レベルで隣接し配位結合しているため、これらユニット間での電子移動に基づくユニークな光機能性の発現も期待できる。また、MOFは、骨格内に複数種の活性点を導入することにより多機能集積型触媒としての応用も可能である。例えば、金属酸化物クラスターと架橋性有機リンカーにそれぞれ異なる触媒機能を分担させたMOFをボトムアップ合成することで、複数の触媒活性点が3次元配列した機能集積型触媒を構築できる。このように調製したMOFでは、異なる触媒活性点が分子レベル

で隣接し高密度に存在しているため、多段階の反応を同一容器内で進行させる One-pot 反応に高い触媒活性を発現すると考えられる。さらに、MOF は、その高い比表面積と均一な細孔構造を活かして、触媒担体として利用することもできる。触媒担体としての MOF は、触媒活性種の安定化や露出活性サイト数の増加を促し、細孔サイズや形状に依存した分子ふるい効果の実現を可能にする。

このような背景を踏まえ、本研究では、構造設計性を基盤とする MOF の新規機能創出と用途開拓を目的として、分子レベルで活性点構造を制御した高機能不均一系 MOF 触媒の開発を行った。開発した触媒は人工光合成型触媒反応系や One-pot 反応系、形状選択的反応系といった環境調和型反応に適用し、新規触媒反応プロセスへの応用可能性を探求した。さらに、構築した MOF の長周期構造や、分子レベルでの活性点構造を各種分光法により解明するとともに触媒反応メカニズムについても詳細に検討を行った。本論文はそれらの結果をまとめたものであり、5章からなる。

第1章は、本論文の緒言であり、論文の概要及び本研究の目的と内容について述べた。

第2章では、有機部位の光機能を制御した MOF による可視光駆動光触媒プロセスの開発について述べた。

本研究では、汎用的な有機リンカーであるテレフタル酸にアミノ基を導入し、可視光吸収を可能にした 2-アミノテレフタル酸 (2-ATA) と、高い電子受容能を有する Ti 酸化物クラスターからなる MOF を合成し (Ti-MOF-NH₂)、犠牲剤水溶液からの光水素生成反応に適用した。その結果、波長範囲 420 nm ~ 550 nm の可視光照射下において、トリエタノールアミン (TEOA) を犠牲剤とする水素生成反応が高効率に進行することがわかった。In situ での ESR およびホトルミネッセンス測定の結果、可視光励起された有機リンカーから Ti 酸化物クラスターへの電子移動を反応初期過程として、プロトン還元による水素生成反応と TEOA の酸化反応が進行することが明らかとなった。また、ニトロベンゼンからアニリンへの光還元反応が進行することも確認し、本光触媒系が有機反応へ適用可能であることを示した。しかし、Ti-MOF-NH₂ 光触媒は利用可能波長域が 550 nm 以下に制限され、その酸化力も弱いことから利用可能な犠牲剤は TEOA のみに限られていた。そこで、本触媒の高機能化を図るために新規な有機リンカー分子を合成・探索し、4'-(4-カルボキシフェニル)ターピリジン配位子からなる Ru 錯体 (Ru(tpy)₂) を候補として選択した。Ru(tpy)₂ は 2-ATA に比較して HOMO-LUMO ギャップが小さく、HOMO レベルも正側に位置しているため、Ru(tpy)₂ を用いることで MOF の可視光吸収領域の拡大と酸化力の向上が期待できる。実際、Ru(tpy)₂ を有機リンカーに用いた Ti-MOF-Ru(tpy)₂ では最大有効利用波長が 620 nm にまで拡大しており、TEOA より電子供与性の低いメタノールを犠牲剤に用いても可視光照射下で水素生成反応が進行することを見出した。

第3章では、有機-無機骨格内に複数種の触媒活性点を導入した機能集積型 MOF 触媒を用い

た One-pot 反応系の開発について述べた。

One-pot 反応は、多段階の反応を同一容器内で進行させる反応系であり、中間体の精製操作を省き、使用する試薬量、時間、エネルギーの節約が可能なることから環境調和型の反応として注目されている。しかし、各反応段階に適した複数の触媒活性種を系中に共存させる反応設計の困難さが同反応の多様な展開を制限している。本研究では、適切な金属酸化物クラスターと有機リンカーを設計し、そのそれぞれに異なる触媒機能を付与した二元機能型 MOF を合成し、種々の One-pot 化学変換プロセスに応用した。まず、酸塩基共存型触媒として 2-ATA と Al 酸化物クラスターからなる Al-MOF-NH₂ を合成した。Al-MOF-NH₂ は、アミノ基を塩基点、外表面や配位不飽和サイトに存在する有機リンカー由来のフリーな-COOH 基を酸点として有するため、酸塩基二元機能触媒として機能すると期待される。この Al-MOF-NH₂ を用いて、酸により触媒される脱アセタール化反応と、塩基により触媒される Knoevenagel 縮合反応を同一容器内で進める逐次 One-pot 反応に適用したところ、二段階の反応が効率よく進行し、対応する最終生成物が高収率で得られた。その活性は一般的な固体酸触媒、固体塩基触媒、あるいはそれらの物理混合物と比較しても極めて高く、本触媒が高活性な機能集積型触媒として機能することが明らかとなった。また、金属酸化物クラスターに光触媒能を、有機リンカーに塩基触媒能を付与した MOF (Zr-MOF-NH₂) を合成・利用することで、光触媒アルコール酸化反応と Knoevenagel 縮合反応を逐次的に進める新規な One-pot 反応系の開発にも成功した。本反応は無触媒、または暗条件下では進行しないことから、Zr-MOF-NH₂ が有効な機能集積型触媒として機能していることが明らかとなった。さらに、MOF の発展材料の 1 つであり、遷移金属カチオンとイミダゾール誘導体から構築される Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF) を用いると、Knoevenagel 縮合反応と phospho-Michael 付加反応を通じた One-pot での有機リン酸化合物の合成が高効率に進行することを見出した。本反応は ZIF 中の金属カチオンが Lewis 酸点として、イミダゾール誘導体部位が塩基点として働くことで効率的に進行していると考えられ、これら両活性点を単一材料中に含む ZIF が本反応に有効な触媒であることを明らかにした。

第 4 章では、触媒活性点となる金属ナノ粒子を ZIF に内包した新規触媒材料内で誘起される分子ふるい効果を利用した形状選択的触媒反応について述べた。

触媒設計を行う上で最も重要であり、かつ困難であるのが選択性の制御である。しかし、ナノ空間反応場においては、基質、生成物および遷移状態などの間に分子の形状やサイズに基づく幾何学的な差異を生じさせることで、生成物の選択性を制御することが可能である。本研究では、ZIF の形態制御を通して分子レベルでの形状選択性を有する新規触媒の開発を行った。まず、球状ポリスチレン (PS) に Pd ナノ粒子を担持し、その外表面上から ZIF-8 を結晶成長させた。その後 PS を除去することで Pd ナノ粒子内包中空 ZIF-8 触媒 (Pd@ZIF-8) を調製した。Pd@ZIF-8 を用いて 1-オクテンとシクロオクテンとの競争的水素化反応を検討した結果、ZIF

の細孔径よりも分子サイズの小さな 1-オクテンでは効率よく水素化反応が進行したのに対し、分子サイズの大きなシクロオクテンでは反応の進行が著しく妨げられた。この結果は ZIF 細孔に基づく分子ふるい効果の発現に起因すると考えられ、高選択性を実現する触媒設計が達成されたことを示唆している。さらに、調製した触媒は不均一系触媒として複数回の再利用が可能であることを明らかにした。

第 5 章では、本研究で得られた結果を総括した。

以上、本研究では、MOF の高い構造設計性を活かした材料設計により、多様な機能を有する新規触媒材料の開発を実現した。さらに、人工光合成型触媒反応系や One-pot 反応系、形状選択的反応系などの環境調和型反応プロセスにおける、機能集積型 MOF 触媒の有用性と汎用性を明らかにした。

審査結果の要旨

本論文は、金属-有機構造体(MOF: Metal-Organic Framework)を基盤とする新規不均一系触媒の調製法を開拓するとともに、本触媒系を人工光合成型反応や One-pot 反応、形状選択的反応などの環境調和型反応に応用し、その作用機構を各種分光法により解明することを目的にして行った研究をまとめたものであり、以下の成果を得ている。

- (1) 可視光捕集部としての有機リンカーと Ti 酸化物クラスターからなる MOF 触媒が、光吸収した有機リンカーから Ti 酸化物クラスターへの電子移動を反応初期過程として、犠牲剤を含む水からの光水素生成反応を高効率に促進することを見出した。特に、深い HOMO 準位を有する 4'-(4-カルボキシフェニル)ターピリジン配位子からなる Ru 錯体を有機リンカーとすることで、光触媒の酸化力が向上するとともに光吸収領域が 620 nm まで拡大することを明らかにした。
- (2) 金属酸化物クラスターと架橋性有機リンカーに異なる機能を分担させた二元機能型 MOF 触媒を合成し、各種 One-pot 反応へと応用した。2-アミノテレフタル酸と Al 酸化物クラスターからなる Al-MOF-NH₂ は、有機リンカー由来のアミノ基を塩基点、COOH 基を酸点とする二元機能触媒として作用し、脱アセタール化反応と Knoevenagel 縮合反応からなる逐次 One-pot 反応を促進することを明らかにした。また、Zr 酸化物クラスターに光触媒能を、有機リンカーに塩基触媒能を付与した Zr-MOF-NH₂ が、光触媒アルコール酸化反応とその後の Knoevenagel 縮合反応からなる新規 One-pot 反応を促進することを明らかにした。
- (3) MOF の 1 種であり分子ふるい効果を有する Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF) に Pd ナノ

粒子を内包させた、Pd 内包中空 ZIF 触媒の開発に成功した。本触媒は、1-オクテンとシクロオクテンとの競争的水素化反応において、1-オクテンの水素化を効率よく促進する再利用可能な形状選択的触媒として機能することを明らかにした。

以上成果は、MOF を基盤とする新規な機能集積型不均一系触媒の創製、およびその環境調和型触媒プロセスへの応用とその作用機構の解明に貢献すること大である。また、申請者が自立して研究活動を行うに十分な能力と学識を有することを証したものである。