

無機・有機複合多孔性材料における水素ガス吸着メカニズムの解明

Elucidation of the mechanism of hydrogen adsorption
on the porous metal-organic frameworks

京都大学 工学研究科
堀毛 悟史

Graduate School of Engineering, Kyoto University
Satoshi HORIKE

派遣期間 2007年4月1日～2008年3月31日
April 1, 2007 – March 31, 2008

研究機関 Department of Chemistry, University of California, Berkeley
Berkeley, CA 94720-1460, United States

研究指導者 Prof. Jeffrey R. Long

Research Summary

Hydrogen storage capacity and heterogeneous catalysis of metal-organic framework (MOF) have been studied. For hydrogen storage material, we prepared the high-surface area Zn^{2+} MOF and mixed with activated carbon with Pd nanoparticles to improve the chemi-sorptive ability of hydrogen within the MOF network. The mixed sample of Zn-MOF/AC-Pd showed 2.3 w% hydrogen uptake at 300 K, 80 bar which indicated the possibility of cooperative adsorption phenomenon of MOF-Pd system. In terms of heterogeneous catalysis, we employed Mn^{2+} MOF which contains unsaturated Mn^{2+} centers on the pore walls which act as Lewis acidic site. In presence of this MOF crystal, cyanosilylation and Mukaiyama-aldol reaction can be promoted smoothly and the activities are comparative to conventional inorganic catalysts such as H-ZSM-5 and Y-zeolite. The uniform 1 nm diameter pores also can recognize small differences substrate sizes and promote these reactions with good size-selectivity.

研究成果

金属イオンと有機配位子からなる多孔性錯体 (metal-organic framework, 以後 MOF) は高い空隙率や構造設計性を持ち、水素や二酸化炭素の貯蔵・輸送材料あるいは高効率不均一触媒材料として期待されている¹。本研究では水素の貯蔵能の向上を目的とし、MOFの構造の最適化および水素吸着メカニズムの解明を行った。また MOF における不均一触媒能にも注目し、既存の材料では実現困難な触媒活性の探索も同時に検討したので報告する。

【水素貯蔵】

水素ガスの貯蔵を簡便に行うには、常温で可逆的に吸脱着可能な材料が必要である。MOFは高い表面積を持ち、低温では物理吸着によって高い吸着量を示すが ($\sim 8 \text{ w}\%$)²、常温では分子間力が非常に小さくなるため、ほとんど吸着能を示さない。本研究では高い表面積を示す MOF に水素の化学吸着サイトを付与することで室温においても高い吸着能を示す化合物の合成、およびメカニズム解明を試みた。

MOF としては $[\text{Zn}(\text{tp})_2(\text{dabco})_2]_n$ (**1**: tp = terephthalate, dabco = 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane) を用いた。化合物 **1** は細孔径 0.8 nm のマイクロ孔を規則的に持ち、BET 表面積が $1,450 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ を示す多孔体である。この粉末結晶 **1** を調整し、水素担持体として機能しうるパラジウム粒子を持つ活性炭 AC/Pd (5%) 粉末を加え、密に混合した。混合重量比は **1**: AC/Pd = 9:1、混合時間は 1 時間で行った。これらサンプルにおいて 300 K における水素吸着等温線を 1~80 気圧の圧力範囲で測定したところ (Figure 1)、錯体 **1** のみでは 80 気圧をかけても 0.40 w% の水素ガスしか吸着せず、また AC/Pd のみでも 80 気圧では 0.55 w% しか吸着しないのに対し、**1** + AC/Pd の混合サンプルでは常圧から線形的に吸着量が増加し、80 気圧では 2.3 w% の水素吸着が可能であることが分かった。この吸脱着サイクルを 3 回行ったが、いずれも同等の吸着量を示したことから、可逆性も確認されている。混合比を考慮するとこの値は

MOF と AC/Pd の和では説明ができず、これら担体の間で何らかの相互作用が起こっていると考えられる。具体的には Pd 金属上で水素分子 H_2 が解離する現象（スピルオーバー現象）が起き、H 原子となって MOF 構造中に分散しているとメカニズムを仮定している³。一方この粉末結晶 **2** と AC/Pd の混合時間を 5 分と短くすると、吸着量が大きく減少し、80 気圧においても 0.6 w% 程度しか示さないことから、この混合手法によって MOF 結晶表面と AC/Pd 粉末の接触の度合いが変化し、結果水素吸着能の向上に変化が現れる。つまり Pd パーティクルが MOF の細孔表面に最適に配置されるかによって吸着能が大きく依存してくると考えている。

この室温 80 気圧という環境で 2.3 w% の水素吸着能を可逆的に示す化合物は MOF のみならず、他の水素吸蔵材料においてもユニークな物性であり、現在 Pd 以外の金属 (Pt, Si) の適用、他の MOF 化合物の利用および混合手法の改良を行うことによって更なる吸着能の向上を検討している。

【不均一触媒】

不均一触媒としての MOF の役割も興味深い。高い表面積、細孔構造の制御が可能である点は様々な触媒反応に適用できると考えられる。特に固体酸触媒はファインケミカルや石油化学の分野で幅広く用いられており、より高効率、高選択的な触媒の開発が望まれている。我々はルイス酸点を有する MOF、 $\{Mn_3[(Mn_4Cl)_3(BTT)_8]_2\}_n$ (**2** : BTT = tris(tetrazol-5-yl)benzene) を用い、不均一触媒能を検討した⁴。**2** は 1 nm の細孔が三次元的に広がった構造を取っており (Figure 2)、細孔表面に Mn^{2+} 由来の酸点が露出している。

まずシアノヒドリン化反応を検討した。少量の **2** の存在下、Benzaldehyde と Trimethylsilyl cyanide の CH_2Cl_2 混合溶液を調整し室温にて反応の進行を 1H NMR で追ったところ、4 時間で 40% の収率で生成物が得られていることが確認され、9 時間で定量的 (>98%) に反応が完了することが分かった。触媒不在の場合は 9 時間攪拌後も反応はほぼ進行せず (<3%)、また触媒存在下 4 時間後に一部触媒をろ

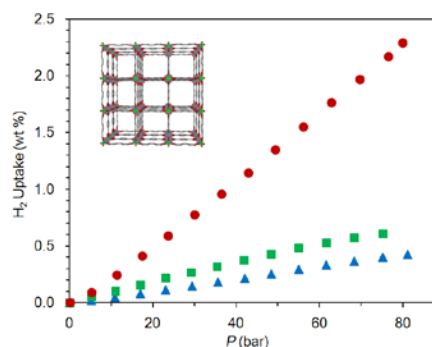


Figure 1. Adsorption isotherms of H_2 for **1** (▲), AC/Pd (■) and **1** + AC/Pd (●) at 300 K. Inset figure is crystal structure of **1**.

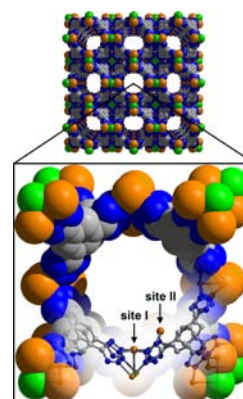


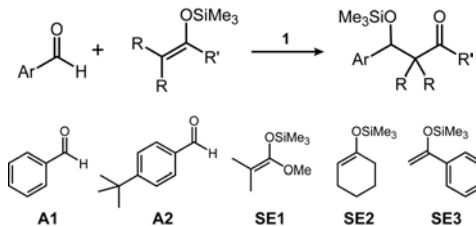
Figure 2. 3D porous structure of **2** (above) and unit pore structure with highlighted Lewis acid Mn^{2+} sites of **2** (below). The pore diameter is 1 nm.

過し、残りの溶液の攪拌を続けたところ反応は進まなかったため、**2** の持つ活性サイトが不均一的に促進に寄与していると考えられる。**2** に吸着した Benzaldehyde の IR スペクトルから、カルボニル基が **2** 中の酸点と相互作用していたことから、細孔中で基質が活性化され反応を進行させていることを確認した。このように規則的なサイズの細孔内で反応が進行していることから、サイズ選択的な触媒反応が期待できる。実際 Benzaldehyde の代わりに 4-Phenylbenzaldehyde を用いると基質サイズが 1 nm より大きくなるため、気質の反応性は同等にもかかわらず、反応はほとんど進行しない。このことから厳密にサイズを認識して選択的に反応を進める触媒であることが分かった。

次により強い酸点が必要である向山アルドール反応を検討した。当反応は C-C 結合を作るための簡便かつ強力な手法である。**2** の存在下、Benzaldehyde と Methyl trimethylsilyl dimethylketene acetal を CH₂Cl₂ 溶媒中で室温において混合すると、6 時間で 16% の収率で生成物が得られることが分かった。99 時間後には 63% まで上昇し (Table 1)、この値は広く知られている無機触媒である H-ZSM-5 や Y 型ゼオライトより高い。厳密な基質サイズ選択性はこの反応においても有効であり、反応において中間体あるいは生成物が 1 nm を超える基質を用いると収率は大きく減少する。

また使用溶媒を DMF に変えることで DMF の持つ塩基性と **2** の持つ酸性を併用することで、反応をさらに促進できることも分かった。この MOF 触媒は、配位子のサイズを変えることで細孔径を制御でき、また触媒サイトである Mn²⁺ を他の金属 (Cu²⁺, Fe³⁺, Li⁺ etc.) に置換可能であることから、形状選択性や反応性の向上を合理的に行うことができ、これまでの不均一触媒系では難しい反応の実現に有用であると考えられる。

Table 1. Results for the Mukaiyama-Aldol Reaction in the presence of **2**.



entry	aldehyde	silyl enolate	time (h)	Solvent	yield (%)
1	A1	SE1	99	CH ₂ Cl ₂	63
2	A2	SE1	99	CH ₂ Cl ₂	24
3	A1	SE2	99	CH ₂ Cl ₂	< 1
4	A1	SE3	99	CH ₂ Cl ₂	< 1
6	A1	SE1	6	DMF	51

1: Reaction conditions: silyl enolate (2 mmol), aldehyde (1 mmol), solvent (5 mL), **2** (0.04 g, 0.006 mmol), room temperature, under N₂.

References

- (a) Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334-2375 (b) Ferey, G. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191-214.
- Kaye, S. S.; Dailly, A.; Yaghi, O. M.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14176-14177.
- Conner, W. C.; Falconer, J. L. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 759-788.
- Horike, S.; Mircea, D.; Tamaki, K.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, ASAP.