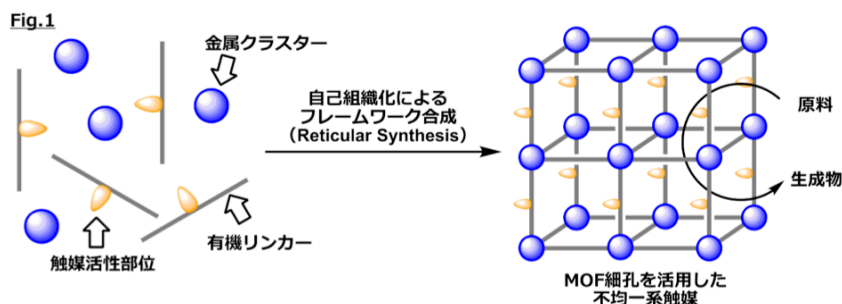


UCLA¹、東大院薬²、BASF³ ○生長 幸之助^{1,2}、Qiaowei Li¹、古川 博康¹、Alexander U. Czaja³、Omar M. Yaghi¹

(1) 緒言

金属-有機構造体 (Metal-Organic Framework, MOF) は、金属クラスターを頂点、剛直な有機配位子(リンカー)を辺とする 3 次元フレームワーク構造を持つ、結晶性無限錯体の総称である。これら構成成分が強固な規則的配位結合を介して空隙を構築するために、MOF は多孔性材料として機能する。またその周期性ゆえ、X 線による原子レベルでの構造解析も可能である。さらには孔表面の機能化や細孔雰囲気の調製が、有機合成技術によって行える。材料調製の容易さと幅広い応用性ゆえに、現在世界的に注目を集めている材料群の一つである [1]。

触媒活性のある有機リンカーと金属クラスターから構成される MOF は、不均一系触媒へと応用される (Fig.1) [2]。独特の機能性細孔内部で化学反応を促進させるため、既存の触媒では実現不可能な、ユニークな化学選択性の発現が期待される。また貴金属触媒を MOF に担持できれば、本来の精密触媒機能を保持したまま、不均一系触媒系の実用的利点(回収・再利用性など)を最大限に享受できる優れた方法にもなりうる。以上のアイデアに基づき、演者は遷移金属錯体を孔表面に担持した MOF の開発を行った [3]。

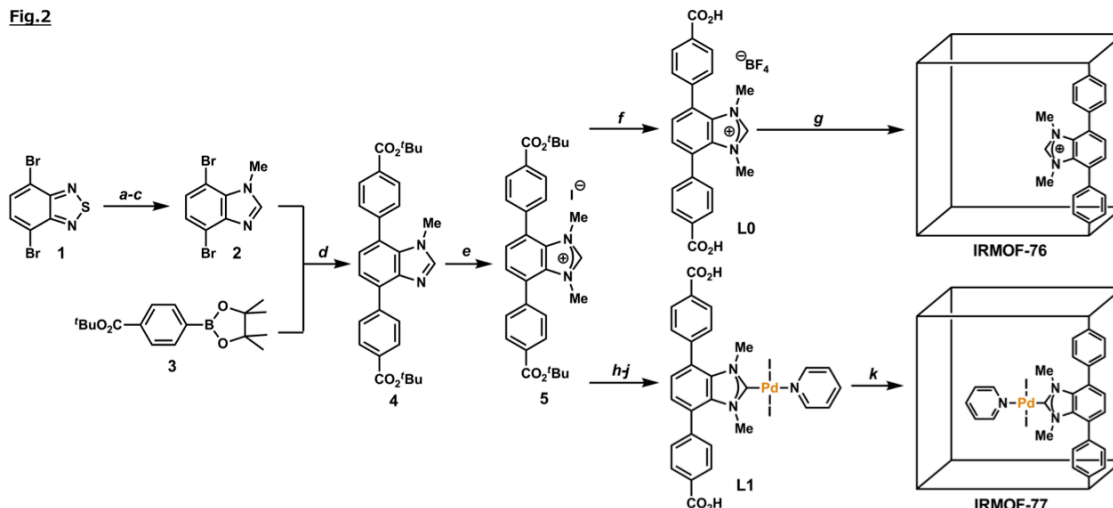


(2) NHC-パラジウム錯体担持型 MOF の設計および合成

遷移金属を孔表面に担持した MOF の合成例は現状ごく限られており、いずれの報告例でも窒素やリンなどが示す弱い配位結合を基盤としている。そのため MOF 合成過程もしくは応用段階での金属交換・解離・漏洩などが懸念されている。この問題認識に基づき演者は、金属担持部位として *N*-ヘテロ環状カルベン (*N*-heterocyclic carbene; NHC) を選択した。NHC はその強力なルイス塩基性ゆえ、遷移金属と強固に錯形成することが知られている。このため金属の解離や交換が最小限に抑えられるものと期待した。また NHC 金属錯体自体も種々の均一系触媒反応に用いられているため、触媒応用には最適な選択であると考えた。

プロジェクト開始当初は、合成後修飾法 [4] を用いる金属担持を計画していた。すなわち最初にイミダゾリウムカチオン (NHC 前駆体) を孔表面に持つ MOF を合成し、それを塩基処理して MOF 孔内に NHC を露出させ、引き続き金属と配位させるという戦略である。

Fig.2



(a) CoCl_2 (1 mol %), NaBH_4 , EtOH/THF, reflux; (b) $\text{HC}(\text{OEt})_3$, sulfamic acid (5 mol %), MeOH, 52% (two steps); (c) MeI, K_2CO_3 , EtOH, reflux, 100%; (d) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (5 mol %), K_2CO_3 , dioxane/ H_2O , 100 °C, 62%; (e) MeI, CH_3CN , reflux, 94%; (f) $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$, CH_2Cl_2 , 100%; (g) $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (3 equiv), KPF_6 (10 equiv), DMF, 100 °C, 36 h; (h) $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$, NaI, K_2CO_3 , pyridine, reflux, 88%; (i) TMSOTf , CH_2Cl_2 ; (j) pyridine, $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$; 74% (two steps); (k) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3 equiv), *N,N*-diethylformamide/pyridine (75:1), 100 °C, 30 h.

この計画のもと、イミダゾリウムカチオンを持つジカルボン酸有機リンカー L0 を Fig. 2 上部スキームにしたがって合成した。官能基部位(イミダゾールコア)と金属クラスター連結部位(保護カルボン酸)を、鈴木クロスカップリングによって連結させる経路となっている。収束性の高い経路設計は、将来的な構造チューニングを見越してのことであり、官能基パターンおよび結合ジオメトリーの異なる

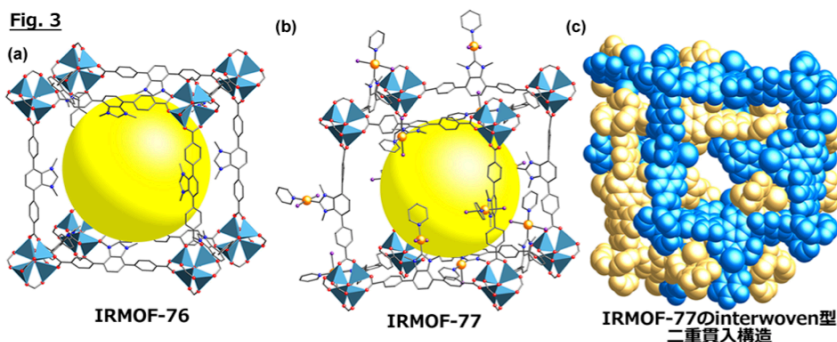
る有機リンカーであっても、同様に合成可能な経路となっている。

既報の MOF-5[5]と同じ立方格子型(pcu)トポロジーを与える、亜鉛四核オキソクラスター連結型 MOF を標的とし、合成した L0 を用いて MOF 合成の検討を行った。ターフェニルジカルボン酸のような長めのリンカーを用いる場合には、相互貫入構造を形成して孔径が狭まってしまうことがしばしば問題となる。

L0 を用いる場合には、比較的大きなカウンターアニオンである KPF_6 を添加剤とすることで問題は解決され、相互貫入の無い IRMOF-76 を合成することに成功した。

得られた IRMOF-76 から NHC を生成させる方法を種々試みた。ブレンステッド塩基や銀カルベンからの交換反応、また脱離基付加体からの熱 α -脱離を経る手法などを試みたものの、IRMOF-76 の各種化学条件に対する不安定ゆえに、NHC を孔表面に生成させることはできなかった。

そこで計画を変更し、NHC-金属錯体を予め結合させた有機リンカーを用い、金属担持型 MOF を合成することにした。この戦略ではリガンド合成過程および MOF 形成過程にて、金属交換や NHC-金属結合の開裂などが懸念された。しかしパラジウム(II)を金属種として選択することで、この点を克服できることが判明した。最終的に Fig.2 下部スキームに従ってリンカー L1 を合成し、これを用いて金属担持型 IRMOF-77 の合成に成功した。



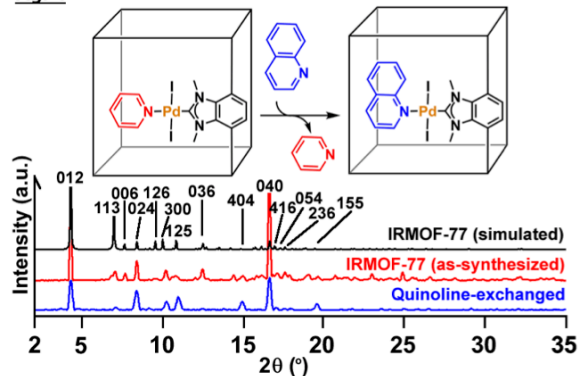
(3) IRMOF-76,77 の構造解析

IRMOF-76, 77 はともに単結晶として得られ、X線結晶構造解析によってフレームワーク構造や、空隙の様子を原子レベルで明らかにすることが出来た。単位フレームワークのみを抜粋した結晶構造を Fig.3 に示す。とくに IRMOF-77 は、担持された金属錯体同士の立体反発を避けるように、interwoven 型の二重相互貫入構造をとっていることが明らかとなった。結晶構造の space-filling model から、IRMOF-77 は二重貫入構造であるにも関わらず、マイクロ孔サイズの空隙を持つことが示唆された。これはゲスト分子除去後の窒素吸着実験によっても支持された。また ^{13}C CP/MAS 固体 NMR や原子間距離の測定、元素分析値などから、パラジウム(II)-NHC 間の結合は保持され、亜鉛との交換は生じていないことを確認できた。

(4) IRMOF-77 担持金属上での化学反応

担持したパラジウム錯体の反応性は、配位子交換実験によって確かめられた。すなわち、5%キノリン/ジメチルホルムアミド溶媒中に IRMOF-77 を浸すと、もともとの配位子であるピリジンとキノリンとの間で交換が起こることを確認できた。MOF の全体構造と ^{13}C CP/MAS 固体 NMR 測定、配位子交換前後の比表面積測定などによって確かめることができた。その後 IRMOF-77 を不均一系触媒へと応用することも種々試みたが、亜鉛四核オキソクラスターの化学的不安定性ゆえに断念せざるを得なかった。

Fig. 4



(5) まとめ

以上の研究は MOF に遷移金属錯体を強固に担持するための合成化学的方法論、恒久多孔性・構造的統合性を保ちつつも担持金属が化学反応に活性であること、反応過程を経ても NHC-金属結合が維持されることなどを実験的に示した初めての例である。今回提示された方法論に従って構造チューニングを行えば、より化学的に安定たる金属担持型 MOF や、異なる担持金属錯体を担持した MOF も合成可能となるだろう。本研究は「精密設計が困難とされる不均一系触媒を合理的な考え方で創製する」という大局的課題の解決に道をつける、一つの基盤成果になると考えている。

(6) 関連文献

- [1] Themed issue on Metal-Organic Frameworks: *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, Issue 5.
- [2] Reviews: (a) Ma, L.; Lin, W. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1248. (b) Lee, J. Y.; Farha, O. K.; Roberts, J.; Scheidt, K. A.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450.
- [3] Oisaki, K.; Li, Q.; Furukawa, H.; Czaja, A. U.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9262.
- [4] Review: Wang, Z.; Cohen, S. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1315.
- [5] (a) Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Nature* **1999**, *402*, 276. (b) Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2002**, *295*, 469.