

MOF-5 を固体酸触媒として用いた Friedel-Crafts 反応

— 反応活性におよぼす水の影響および活性化法の検討 —

日大生産工(院) ○北川祥行, 日大生産工 岡田昌樹, 佐藤敏幸, 日秋俊彦

【緒言】

近年, 新しい多孔性材料として金属-有機骨格体 (Metal-Organic Frameworks: MOFs) が注目されている。MOF は遷移金属イオンと有機配位子によって構成される多孔性高分子型金属錯体であり, 金属イオンと有機配位子の組み合わせを選択することによって細孔内の機能を比較的自由に設計することが可能である。また, 骨格中に含まれる原子のほとんどが細孔表面に露出しており, 非常に高い比表面積を有する。さらに, MOF の骨格は配位結合や水素結合などで組みあがっているため, 既存の多孔性材料には見られない柔軟性を有している。このような特性を兼ね備えた MOF は, ゼオライトに替わる新たな多孔性材料として, 分子貯蔵, 吸着分離, 触媒反応など様々な用途への応用が期待されている。

なかでも触媒反応への応用は, 従来の固体酸触媒にはない選択性や触媒活性の発現を期待して, 様々な反応に MOF を用いることが検討されている。例えば, 合成や応用に関する報告が多い MOF-5 は亜鉛クラスター(Zn_4O)とテレフタレートによって構成され, 骨格中の亜鉛クラスターが不均一系 Lewis 酸触媒として作用することが知られている。Phan らは MOF-5 の Lewis 酸としての特性に注目し, Friedel-Crafts 反応への応用を報告している¹⁾。一方, MOF は水に対して不安定なものが多く, 細孔中に水が入ることによって構造が変化することが Huang らによって報告されている²⁾。このことは触媒としての利用を考えた場合, ネガティブな要因であるといえる。また, Lewis 酸点の失活という点からも MOF 中における水の挙動を明らかにすることは極めて重要である。

そこで本報告では, MOF の結晶構造におよぼす水の影響, さらに Friedel-Crafts 反応をモデル反応に触媒活性におよぼす影響を評価した結果について報告する。

【実験】

MOF-5 の合成は Zhang らの報告³⁾を基に, Friedel-Crafts 反応は Phan らの報告¹⁾を基に条件の設定を行った。

1. MOF-5 の合成

ビーカーに硝酸亜鉛六水和物とテレフタル酸を溶解したジメチルホルムアミド(DMF)に, H_2O_2 とトリエチルアミンを添加し, 室温で 1 時間攪拌することで反応を行った。反応後, ろ過することで白色沈殿を得た。得られた沈殿を DMF ならびに $CHCl_3$ を用いて洗浄し, その後, $125^\circ C$ で 6 時間減圧乾燥することで MOF-5 を得た。得られた MOF-5 は粉末 X 線回折(XRD)の結果を参考文献³⁾と比較することにより同定を行った。

2. Friedel-Crafts 反応(ベンジルトルエンの合成)

原料であるトルエン(1.98 ml)とベンジルブロミド(0.74 ml)の混合液に内部標準物質であるドデカン(0.74 ml)を加え, そこに触媒として MOF-5(11.8 mg)を加えた。その後, $80^\circ C$ で 6 時間反応を行い, 1 時間ごとに反応液をサンプリングした。サンプリングした反応液の分析は, 1%- Na_2CO_3 水溶液を加えた後, ジエチルエーテルで抽出し, 脱水処理を行った後に GC-FID により分析を行った。

【結果および考察】

1. MOF の合成

合成した MOF-5 の XRD 結果を Fig.1 に示す。Fig.1a より, 合成した MOF は文献の XRD パタ

MOF-5 as a solid acid catalyst for Friedel-Crafts reaction.

— Effect of water on the reaction activity and investigation of the activation method —

Yoshiyuki KITAGAWA, Masaki OKADA, Toshiyuki SATO and Toshihiko HIAKI

ーン³⁾とほぼ一致したことから、MOF-5 が合成できたと考えられる。しかし、合成した MOF を大気中に放置すると、Fig.1b のような XRD パターンへと徐々にシフトした。この $2\theta=8.8^\circ$ 付近に強い回折線の出る XRD パターンに関して Huang らは水を多く含んだ MOF-5 の XRD パターンとして報告している²⁾。つまり、吸湿により細孔構造に僅かな変化が生じたと推測される。

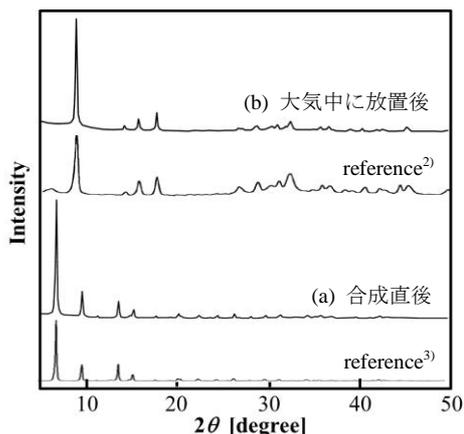


Fig.1 合成した MOF-5 の XRD パターン

2. 反応活性におよぼす水の影響

結晶構造中に取込まれた水分が触媒反応におよぼす影響を評価するため、Friedel-Crafts 反応をモデル反応として用い、 $2\theta=8.8^\circ$ の回折線強度が異なる 3 種の MOF を用いてベンジルトルエンの合成を行った。ここで $2\theta=8.8^\circ$ の回折線強度が強い程、多くの水を含んでいる MOF と考えることができる。Fig.2 に得られた転化率の経時変化を示す。反応初期に多少のバラツキは認められるが、含水量が多くなるにつれて、触媒活性が低下していくことが明らかとなった。

3. 活性化法の検討

MOF-5 中の含水量が増加するにつれて、触媒活性が低下することから、水の除去による再活性化を検討した。実験は窒素雰囲気下で温度 300°C 、0.5 時間加熱処理を行い、XRD パターンの変化と触媒活性の関係を評価した。加熱処理による XRD パターンの変化を Fig.3 に示す。その結果、加熱処理によって合成直後の MOF-5 で得られた XRD パターンは得られず、新たな XRD パターンが得られた。Greathouse らは可逆

的な変化が期待できる含水量に閾値があり、約 2% と見積もれると報告している⁴⁾。本系で評価した加熱処理前の MOF-5 はこの閾値を超えていたため不可逆な変化をしたと推測される。一方、回折線パターンから細孔構造は維持されていると考えられ、加熱処理による細孔の微細構造の変化が触媒活性におよぼす影響を明らかにすることは MOF-5 の活性化処理技術の確立に向けて重要な意味を持つと考えられる。

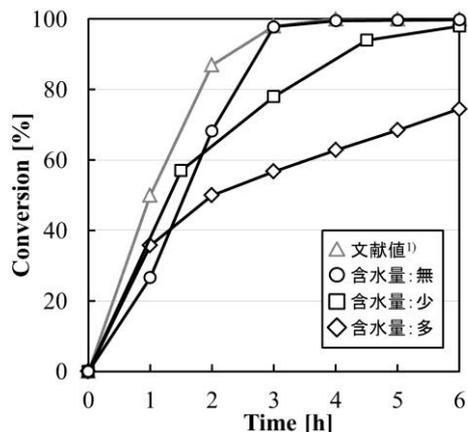


Fig.2 異なる XRD パターンの MOF-5 を用いた転化率の経時変化

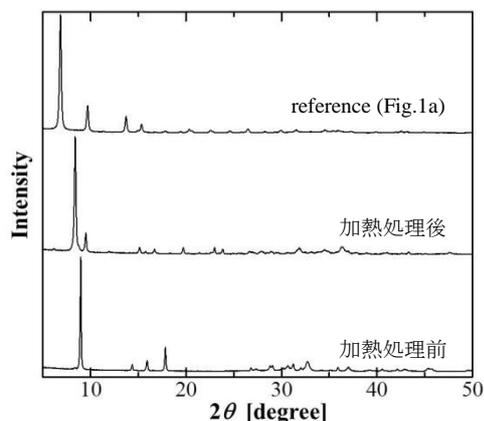


Fig.3 加熱処理による XRD パターンの変化

【参考文献】

- 1) Nam T.S. Phan, et al. *Applied Catalysis A: General* **382**, (2010) 246-253.
- 2) L. Huang et al. *Microporous and Mesoporous Materials* **58**, (2003) 105-114.
- 3) L. Zhang, Y. H. Hu, *Materials Science and Engineering B* **176**, (2011) 573-578.
- 4) Jeffery A. Greathouse, Mark D. Allendorf, *J.A.M. CHEM. SOC.* **128**, (2006) 10678-10679.