



## 金属-配位高分子複合触媒

東京理科大学 貞清 正彰

筆者は主に、配位高分子 (CP) または金属-有機構造体 (MOF) と呼ばれる物質を研究対象としてきた。配位高分子は、中心金属と架橋配位子が自己集積して形成される細孔性の錯体化合物であり、近年では、ガス吸蔵、分離、ドラッグデリバリーなど様々な機能開拓に関する研究が報告され、広く知られる物質群となっている。配位高分子は高い比表面積を有することや、純粋な有機物と比較して高い熱安定性を有することなどから、金属-配位高分子複合体 (M/MOF) を作製し、配位高分子を触媒担体として利用する試みが多数行われてきた。しかし一方で、配位高分子の触媒担体効果に関する報告は極めて限定的であった。触媒担体効果とは、触媒である金属ナノ粒子が同じであっても、担体を変えることで触媒活性が変化する現象のことを指す。触媒担体効果は主に、金属-担体間の電荷移動相互作用、担体による基質吸着、担体による分子篩効果、の3つに分類できる。しかしこれまで配位高分子に関しては、分子篩効果のみが報告されており、それ以外の触媒担体効果の存在や、酸化担体と比較した際の優位性は示されていなかった。そこで筆者は、配位高分子が「電荷移動」や「基質吸着」に由来する触媒担体効果を示し得るのか、に興味を持ち、既存の担体を凌駕するような新たな触媒の創出を目指した。

触媒担体効果を明らかにするためには、通常、同程度の粒子径・担持量の金属ナノ粒子を、同様の作製法で、異なる担体に担持した触媒を作製して比較実験を行う必要がある。一方で、配位高分子は酸化物のように焼成などが行えないため、上記の条件を満たす簡便な触媒調製法は報告されていなかった。筆者らはアークプラズマ蒸着法を適用することでこの問題を解決し、異なる配位高分子担体に、同様の粒子径・担持量の金属ナノ粒子を担持することに成功し

た<sup>[1]</sup>。電荷移動に関する触媒担体効果を明らかにするために、触媒活性が金属の電子状態により大きく異なることが知られている Pt 上での CO 酸化反応に着目した。触媒として、複数種の異なる配位高分子に Pt を担持した Pt/MOF を作製し、Pt の電子状態と反応活性 ( $T_{50}$ ) の関係について評価した。その結果、両者には明確な相関がみられ、Pt-配位高分子間での電荷移動相互作用により触媒活性が制御される、電荷移動に由来する配位高分子の触媒担体効果が存在することを初めて明らかとした<sup>[2]</sup>。

次に、基質吸着に関する触媒担体効果を明らかにするために、酢酸の水素化によるエタノール合成反応に着目した。この反応では、水素化触媒として Pt ナノ粒子を用いるが、基質である酢酸を強く吸着する担体を用いた場合に反応が効率的に進行し、酸化担体である  $\text{TiO}_2$  を用いた触媒が最大活性を示すことが知られている。そこで、酢酸にも安定な複数種の配位高分子を担体として用いた Pt/MOF を作製し、触媒試験を行うとともに、昇温脱離質量分析により担体の基質吸着力について評価した。その結果、配位高分子担体の基質吸着力と反応活性には明確な相関が確認され、基質吸着に由来する配位高分子の触媒担体効果が存在することを初めて明らかとした。さらに、基質を最も強く吸着した塩基性配位高分子を担体に用いた触媒の反応活性は、既存の最高性能の触媒である Pt/ $\text{TiO}_2$  触媒の反応活性を大幅に上回ることがわかり、配位高分子が不均一触媒の担体として、酸化担体を凌駕し得ることを示すことに成功した<sup>[3]</sup>。

最後に、この度このような記事の執筆機会をいただき、関係の方々には深く感謝申し上げます。今後も次世代社会の実現に役立つ科学的知見や新たな機能性材料を創出する研究に精進していきたい。

[1] M. Sadakiyo, S. Yoshimaru et al., *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 8385–8388.

[2] S. Yoshimaru, M. Sadakiyo et al., *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 6720–6723.

[3] S. Yoshimaru, M. Sadakiyo et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13, 19992–20001.