

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6921918号
(P6921918)

(45) 発行日 令和3年8月18日 (2021.8.18)

(24) 登録日 令和3年7月30日 (2021.7.30)

(51) Int. Cl.

F I

C O 1 B 37/00 (2006.01)

C O 1 B 37/00

F 4 2 B 33/06 (2006.01)

F 4 2 B 33/06

F 4 2 D 5/04 (2006.01)

F 4 2 D 5/04

A 6 2 D 3/35 (2007.01)

A 6 2 D 3/35

B O 1 J 37/04 (2006.01)

B O 1 J 37/04

1 O 2

請求項の数 12 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2019-188000 (P2019-188000)
 (22) 出願日 令和1年10月11日 (2019.10.11)
 (65) 公開番号 特開2020-59647 (P2020-59647A)
 (43) 公開日 令和2年4月16日 (2020.4.16)
 審査請求日 令和1年10月11日 (2019.10.11)
 (31) 優先権主張番号 10-2018-0121917
 (32) 優先日 平成30年10月12日 (2018.10.12)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 韓国 (KR)

(73) 特許権者 304039548
 コリア・インスティテュート・オブ・サイ
 エンス・アンド・テクノロジー
 大韓民国, ソウル 136-791, ソン
 ブックーク, ファランノ 14-ギル 5
 (74) 代理人 110000176
 一色国際特許業務法人
 (72) 発明者 ペク, キョン ヨル
 大韓民国 02792 ソウル ソンブク
 ーク ファランノ 14-ギル 5
 (72) 発明者 ク, チョン ミン
 大韓民国 02792 ソウル ソンブク
 ーク ファランノ 14-ギル 5

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 大きさが調節されたU i O - 6 6 の製造方法、及びそれにより製造されて活性が向上した、化学
 剤の加水分解触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

0 . 1 5 ~ 0 . 5 M の濃度の Z r C l ₄ を含有する第 1 溶液を準備する第 1 ステップと
 、
 0 . 1 M ~ 0 . 5 M の濃度のテレフタル酸 (terephthalic acid 又は benzene-1,4-dicar
 boxylic acid; BDC) を含有する第 2 溶液を準備する第 2 ステップと、
 前記第 1 溶液と前記第 2 溶液を 1 : 1 ~ 1 : 3 の割合で混合して反応させる第 3 ステッ
 プとを含み、
 前記第 1 溶液は、Z r C l ₄ の 8 ~ 1 5 倍のモル数の H C l を含む、大きさが調節され
 た U i O - 6 6 の製造方法。

【請求項 2】

前記第 1 溶液と前記第 2 溶液は、どちらも N , N - ジメチルホルムアミド (N,N-dimeth
 ylformamide; DMF) を溶媒として用いて準備したものである、請求項 1 に記載の製造方法
 。

【請求項 3】

前記第 3 ステップは、6 0 ~ 1 2 0 で 1 2 ~ 4 8 時間行うものである、請求項 1 に記
 載の製造方法。

【請求項 4】

最終的に製造された U i O - 6 6 粒子は、平均直径 5 0 ~ 4 0 0 n m の大きさを有する
 、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 5】

反応させる $ZrCl_4$ 及びテレフタル酸の濃度が増加するにつれて最終的に生成される $UiO-66$ 粒子の大きさが減少する、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 6】

最終的に製造された $UiO-66$ 粒子は、単一クラスター内に平均 $1.65 \sim 1.9$ 個の欠落リンカー部位を有する、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 7】

最終的に製造された $UiO-66$ 粒子は、 $1400 \sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有する、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 8】

最終的に製造された $UiO-66$ 粒子は、化学剤を加水分解する触媒としての活性を有する、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 9】

1 分以内に 50% 以上の変換率で化学剤 (chemical warfare agents; CWA) を分解する方法であって、

水溶媒に塩基及び化学剤を含有する溶液を添加して混合する第 1 ステップと、

前記塩基及び化学剤を含有する溶液を請求項 1～8 のいずれか一項に記載の方法で製造された $UiO-66$ と接触させる第 2 ステップとを含む方法。

【請求項 10】

前記 $UiO-66$ は、化学剤 1 モル当たり $0.02 \sim 0.05$ モルの割合で用いる、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記第 2 ステップは、水溶液相で又は水分存在下で行う、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 12】

請求項 1～8 のいずれか一項に記載の方法で製造された $UiO-66$ がコーティングされた織物を用いて防護服を製造する工程、を含む、防護服の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、反応物の濃度を調節することにより達成される、大きさが調節された $UiO-66$ の製造方法、及びそれにより製造されて活性が向上した、化学剤の加水分解触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

大量破壊兵器である化学兵器は、化学兵器禁止条約 (Chemical Weapons Convention; CWC) により、指定期間内に再使用できないように完全に廃棄しなければならない。それを実現するためには、化学兵器の中核物質である化学剤を安全かつ完全に廃棄することが核心となる。これら化学剤は微量の大気曝露であっても人体に致命的な影響を及ぼす有毒性化学物質であるので、取り扱いに細心の注意を要する。

【0003】

そのために、少量の化学兵器を処理する場合、世界各国は弾丸、ロケット、地雷などから化学剤を分離し、その後焼却したり、塩基性水溶液、メチルエタノールアミン (methylethanolamine) などで中和して埋め立て又は焼却する方法を取っており、米国における備蓄化学兵器の大量処理は、化学兵器から化学剤を安全に除去し、その後化学剤と弾体を直接焼却する方法を基本技術として用いている。しかし、化学剤を直接焼却すると、不完全燃焼により化学剤が未処理状態で残留するだけでなく、焼却中に有毒物質がガスの形態で外部に放出されることもある。

【0004】

このような理由から、人体に非常に有害な化学剤の取扱中の大気漏れ防止のための安全装置をさらに設けなければならないが、このような安全装置は巨大であるという問題があ

10

20

30

40

50

る。また、焼却時に排出される有害ガスを除去するために多くの活性炭濾過器を用いると、各種ガスを吸収した廃活性炭を処理しなければならないという問題がある。

【 0 0 0 5 】

一方、世界最大の化学兵器保有国であるロシアは、化学剤を中和して固化 (neutralization-bituminization) し、埋め立てることを計画している。化学剤を一度水で加水分解するか、塩基性物質で中和すると、分解生成物において化学剤の有する毒性が画期的に減少し、作業者が特殊装置を用いなくても容易に取り扱うことができる。しかし、分解生成物には、依然としてCWCで規制されている第2種指定物質や、ハロゲン又は酸性物質と多量の塩が含まれるので、これらの物質も完全に無害物質に変換する必要がある。

【 0 0 0 6 】

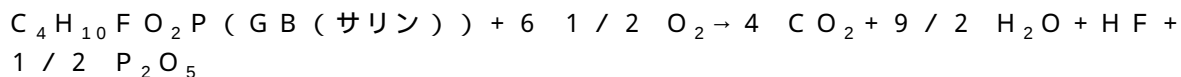
前述したように、化学剤の処理は、直接焼却したり、加水分解により生成された物質を埋め立てる方法で行われる。しかし、化学剤を直接焼却する場合、不完全燃焼により化学剤が未処理状態で存在するだけでなく、焼却中に有毒物質がガスの形態で外部に放出されることがあり、加水分解生成物質を埋め立てる場合、分解物質にハロゲン又は酸性物質と多量の塩が含まれており、環境汚染の主原因となる。

【 0 0 0 7 】

また、神経作用剤 (サリン (Sarin又はGB)、タブン (tabun又はGA) 及び VX) は、直接焼却すると高温で熱分解され、化学式 1 ~ 3 のように共通して五酸化リン (P_2O_5) が生成される。このようなリン酸化物が大気中に排出されると、酸性雨が生成されるだけでなく、緑潮の原因となる。

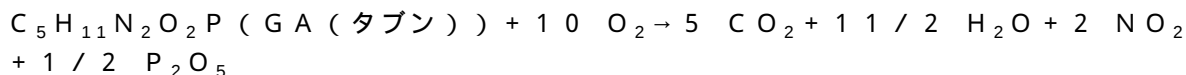
【 0 0 0 8 】

[化 1]



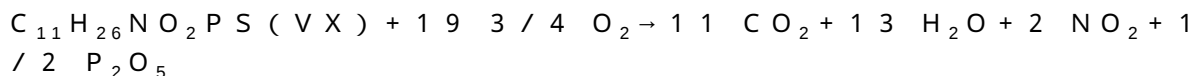
【 0 0 0 9 】

[化 2]



【 0 0 1 0 】

[化 3]



【 先行技術文献 】

【 非特許文献 】

【 0 0 1 1 】

【 非特許文献 1 】 CrystEngComm., 2015, 17: 6434-6440

【 非特許文献 2 】 Katz, M. J. et al., A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives, Chem. Commun., 2013, 49: 9449-9451.

【 非特許文献 3 】 Katz, M. J. et al., Simple and compelling biomimetic metal-organic framework catalyst for the degradation of nerve agent simulants, Angew. Chemie - Int. Ed., 2014, 53: 497-501.

【 非特許文献 4 】 J. Mater. Chem. A, 2016, 4: 1479-1485

【 非特許文献 5 】 ACS Catal., 2015, 5: 4637-4642

【 非特許文献 6 】 Moon, S. Y. et al., Instantaneous Hydrolysis of Nerve-Agent Simulants with a Six-Connected Zirconium-Based Metal-Organic Framework, Angew. Chem. Int. Ed., 2015, 54: 6795-6799.

【 非特許文献 7 】 Katz, M. J. et al., Exploiting Parameter Space in MOFs: A 20-Fold Enhancement of Phosphate-Ester Hydrolysis with UiO-66-NH₂, Chem. Sci., 2015, 6: 2286-2291.

【 非特許文献 8 】 Moon, S. Y. et al., Detoxification of Chemical Warfare Agents Us

10

20

30

40

50

ing a Zr₆-Based Metal-Organic Framework/Polymer Mixture, Chem., 2016, 22: 14864-14868.

【非特許文献 9】Chem. A Eur. J., 2016, 22: 14864-14868

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明者らは、U i O - 6 6 による触媒反応により、化学剤、例えば有機リン酸系神経作用剤 (organophosphate nerve agents) を加水分解して毒性を除去する際により優れた活性を示す触媒の製造方法及び / 又は触媒的加水分解方法を見出すべく鋭意研究を重ねた結果、U i O - 6 6 製造時に溶媒の使用量を減少させ、すなわち反応物の濃度を増加させて反応させることにより、気孔の大きさは一定に維持されるが、粒子の大きさがさらに小さく調節された U i O - 6 6 触媒を提供することができ、これらの大きさが調節された触媒は化学剤及びその類似体の加水分解反応においてより優れた活性を示し、これらの触媒を用いた加水分解反応を行う際に、塩基と化学剤を混合し、その後最終的に触媒と接触させて加水分解反応を行うことにより、前記塩基による触媒の活性低下を防止することができ、著しく優れた変換率で反応を行うことができることを確認し、本発明を完成するに至った。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明の第 1 態様は、0.15 ~ 0.5 M の濃度の Z r C l₄ を含有する第 1 溶液を準備する第 1 ステップと、0.1 M ~ 0.5 M の濃度のテレフタル酸 (terephthalic acid 又は benzene-1,4-dicarboxylic acid; BDC) を含有する第 2 溶液を準備する第 2 ステップと、前記第 1 溶液と前記第 2 溶液を 1 : 1 ~ 3 の割合で混合して反応させる第 3 ステップとを含み、前記第 1 溶液は、Z r C l₄ の 8 ~ 15 倍のモル数の塩酸を含む、大きさが調節された U i O - 6 6 の製造方法を提供する。

【0014】

本発明の第 2 態様は、1 分以内に 50 % 以上の変換率で化学剤 (chemical warfare agents; CWA) を分解する方法であって、水溶媒に塩基及び化学剤を含有する溶液を添加して混合する第 1 ステップと、前記塩基及び化学剤を含有する溶液を前記方法で製造された U i O - 6 6 と接触させる第 2 ステップとを含む方法を提供する。

【0015】

本発明の第 3 態様は、前記第 1 態様の方法で製造された U i O - 6 6 がコーティングされた織物からなる防護服を提供する。

【0016】

本発明の第 4 態様は、多孔性容器を備え、前記容器の内部に前記第 1 態様の方法で製造された U i O - 6 6 を成形体の形態で収容する浄化筒を提供する。

【0017】

本発明の第 5 態様は、前記第 4 態様の浄化筒を備えるガスマスクを提供する。

【0018】

以下、本発明をより詳細に説明する。

【0019】

本発明は、代表的な化学剤の加水分解活性を有する触媒として知られる U i O - 6 6 を製造し、それを用いた加水分解反応により化学剤を分解する上で、さらなる工程や添加剤を用いることなく触媒自体がさらに向上した活性を示す触媒の製造方法、及びそれを用いた触媒反応条件を見出すべくなされたものである。

【0020】

そのために、本発明者らは、公知の方法を用いて、形成される粒子の気孔の大きさは維持しながらも大きさ及び / 又は欠陥部位を調節することにより、さらに向上した活性を示す粒子を提供する方法として、反応物の使用比率は維持しながらも溶媒の使用量を比例的に減少させ、すなわち濃度を増加させて反応させることにより粒子の大きさを減少させ、

10

20

30

40

50

単位クラスター内の欠落リンカーの数を増加させることにより触媒反応活性を増強した $U i O - 6 6$ を提供できることを見出した。また、これら $U i O - 6 6$ を用いて化学剤の加水分解反応を行うと、化学剤と塩基を混合した上で $U i O - 6 6$ 触媒と接触させることにより、反応物として用いられる塩基により触媒の活性が低下することを妨げ、著しく向上した変換率で加水分解反応が行えることを見出した。

【 0 0 2 1 】

前記目的を達成するための本発明の一態様は、 $0.15 \sim 0.5$ M の濃度の $Z r C l_4$ を含有する第 1 溶液を準備する第 1 ステップと、 0.1 M ~ 0.5 M の濃度のテレフタル酸 (terephthalic acid 又は benzene-1,4-dicarboxylic acid; BDC) を含有する第 2 溶液を準備する第 2 ステップと、前記第 1 溶液と前記第 2 溶液を $1 : 1 \sim 3$ の割合で混合して反応させる第 3 ステップとを含み、前記第 1 溶液は、 $Z r C l_4$ の $8 \sim 15$ 倍のモル数の塩酸を含む、大きさが調節された $U i O - 6 6$ の製造方法を提供する。

10

【 0 0 2 2 】

本発明の製造方法において、前記第 1 ステップ及び第 2 ステップは、説明の便宜のために任意に命名したものであり、それぞれ独立して行われ、それらの実行順序は本発明に影響を与えない。例えば、第 1 ステップ及び第 2 ステップを順次又は逆順に行ってもよく、同時に行ってもよい。

【 0 0 2 3 】

例えば、本発明の製造方法において、前記第 1 溶液と前記第 2 溶液は、どちらも N, N - ジメチルホルムアミド (N, N -dimethylformamide; DMF) を溶媒として用いて準備してもよい。

20

【 0 0 2 4 】

一方、前記第 3 ステップは、 $60 \sim 120$ で $12 \sim 48$ 時間行ってもよいが、これに限定されるものではなく、当該技術分野で公知の通常の $U i O - 6 6$ 合成のための反応条件で行ってもよい。

【 0 0 2 5 】

前記本発明の製造方法により最終的に製造された $U i O - 6 6$ 粒子は、平均直径 $50 \sim 400$ nm の大きさを有してもよい。ここで、本発明の方法で最終的に製造された $U i O - 6 6$ 粒子の比表面積及び気孔体積は、通常の方法で製造された粒子と比較して 10% 以下の増加を示す比較的一定の数値を示す。

30

【 0 0 2 6 】

本発明の製造方法により合成された $U i O - 6 6$ 粒子は、反応させる $Z r C l_4$ 及びテレフタル酸の濃度が増加するにつれてその大きさが減少することを特徴とする。例えば、本発明の具体的な実施例においては、 1.62 mmol の $Z r C l_4$ を 7.5 mL の DMF に溶解させた溶液と、 2.25 mmol の BDC を 15 mL の DMF に溶解させた溶液を反応させて製造した $U i O - 6 6$ 粒子が 590 nm の大きさを有するのに対して、各溶液の溶媒量を $1/2$ と $1/4$ に減少させてそれぞれ 2 倍と 4 倍の濃度を有する溶液を反応させて製造した粒子が 190 nm と 100 nm の大幅に減少した大きさを有することが確認された。

【 0 0 2 7 】

また、本発明の方法で最終的に製造された $U i O - 6 6$ 粒子は、単一クラスター内に平均 $1.65 \sim 1.9$ 個の欠落リンカー部位を有することを特徴とする。

40

【 0 0 2 8 】

さらに、これら最終的に製造された $U i O - 6 6$ 粒子は、 $1400 \sim 1500$ m² / g の比表面積を有してもよい。前述したように、本発明の $U i O - 6 6$ 粒子は、反応溶液の濃度を通常用いる濃度の 2 倍及び 4 倍に増加させて用いると、粒子の大きさはそれぞれ 33% 及び 17% のレベルまで大幅に減少するのに対して、比表面積はそれぞれ 2% 及び 5% 増加した一定のレベルで維持されるものであってもよい。

【 0 0 2 9 】

本発明の他の一態様は、 1 分以内に 50% 以上の変換率で化学剤 (chemical warfare a

50

gents; CWA) を分解する方法であって、水溶媒に塩基及び化学剤を含有する溶液を添加して混合する第 1 ステップと、前記塩基及び化学剤を含有する溶液を前記第 1 態様の方法で製造された U i O - 6 6 と接触させる第 2 ステップとを含む方法を提供する。

【 0 0 3 0 】

本発明の触媒を用いて除去できる化学剤は、加水分解により毒性が大幅に減少するサリン (sarin)、ソマン (soman)、シクロサリン (cyclosarin)、V X などの有機リン酸系神経剤であってもよいが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 3 1 】

ここで、触媒として用いる前記 U i O - 6 6 は、化学剤 1 モル当たり 0 . 0 2 ~ 0 . 0 5 モルの割合で用いてもよい。触媒の使用量が化学剤 1 モル当たり 0 . 0 2 モル未満では所望の程度の反応を行うことができず、0 . 0 5 モル超では過度な触媒の浪費を招くことがある。

【 0 0 3 2 】

前記反応は加水分解反応であり、水分子を反応物として用いるので、前記第 2 ステップは水溶液相で行ってもよく、水分存在下で行ってもよい。

【 0 0 3 3 】

本発明は、前記本発明により製造された U i O - 6 6 がコーティングされた織物からなる防護服を提供する。

【 0 0 3 4 】

また、本発明は、多孔性容器を備え、その内部に前記本発明により製造された U i O - 6 6 を成形体の形態で収容する浄化筒を提供する。前記容器は、空気の出入りのために少なくとも一面に気孔を有することが好ましい。ここで、前記成形体は、所定の大きさと形態を有するように製造したものであり、前記成形体の大きさは 0 . 3 mm ~ 5 mm であってもよく、その形態は球形、シリンダ形、六面体形などであってもよいが、これらに限定されるものではない。また、金属 - 有機骨格体の成形体と容器の気孔間に通気性濾過膜をさらに含んでもよいが、これに限定されるものではない。

【 0 0 3 5 】

さらに、本発明は、前記浄化筒を備えるガスマスクを提供する。

【発明の効果】

【 0 0 3 6 】

本発明の製造方法は、さらなる工程や添加剤を用いることなく公知の製造方法を用いて、反応物の濃度を調節することにより最終的に合成される粒子の大きさを調節し、U i O - 6 6 の化学剤加水分解用触媒としての活性を向上させることができ、さらに化学剤との反応条件、例えば順序を調節することにより大幅に増加した変換率で加水分解反応を行うことができるので、防護服やガスマスクに有用である。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 7 】

【図 1】(A) 異なる大きさ、すなわち (A 1) 大きなサイズ (U i O - 6 6 L)、(A 2) 中間サイズ (U i O - 6 6 M) 及び (A 3) 小さなサイズ (U i O - 6 6 S) (挿入図: S E M 画像から実線のラングミュアプロット (Langmuir plot) により得られた粒子サイズの分布) に調節された U i O - 6 6 の代表的な S E M 画像、U i O - 6 6 L、U i O - 6 6 M 及び U i O - 6 6 S の (B) P X R D パターン及び (C) それらの気孔の大きさ分布と共に示す N₂ 吸着 / 脱着等温線、並びに (D) 1 次微分曲線及び混合したガウス - ローレンツ (Gaussian-Lorentzian) 関数を用いたデコンボリューションプロットと共に示す酸塩基滴定曲線を示す図である。

【図 2】測定を 3 回繰り返した (A) U i O - 6 6 L、(B) U i O - 6 6 M 及び (C) U i O - 6 6 S の酸塩基滴定曲線、並びに (D) U i O - 6 6 S の S T E M - E E L S の元素マッピング結果を示す図である。

【図 3】U i O - 6 6 クラスターから欠落したリンカーからもたらされる欠陥部位を概略的に示す図である (B D C リンカーの化学的構造はクラスターを明確にするために省略し

10

20

30

40

50

た)。

【図4】(A)塩基存在下でのU i O - 6 6によるM P Oの加水分解反応過程、(B)(i)塩基/M P O混合物を準備し、(ii)U i O - 6 6触媒を最終的に添加する、方法1として提案された触媒反応工程(以下、特に断らない限り、本工程により本発明を行う)、並びに(C)4 - E M (4 5 0 m M)と共にU i O - 6 6 L、U i O - 6 6 M及びU i O - 6 6 S触媒(0 . 9 5 μ m o l)存在下でのM P Oの加水分解における $\ln(C_t/C_0)$ 対 t プロットを示す図である。

【図5】(A)4 - E M存在下でU i O - 6 6を用いたM P Oの加水分解反応、所定時間かけて濾過して触媒を除去し、その後 $H_2O/D_2O = 9/1$ (v/v)で測定した(B)U i O - 6 6 S、(C)U i O - 6 6 M及び(D)U i O - 6 6 LによるM P Oの加水分解における ^{31}P N M Rスペクトル、並びに(E) $H_2O/D_2O = 9/1$ (v/v)で測定した(下段)M P O及び(上段)p - ニトロフェノール及びジメトキシホスフェートを含むその加水分解した結果物の 1H N M Rスペクトルを示す図である。

【図6】(A)様々なローディング量(loading mass)のU i O - 6 6 S存在下でのM P Oの加水分解プロファイル、及び(B)4 - E Mと共にU i O - 6 6 L、U i O - 6 6 M及びU i O - 6 6 S(0 . 9 8 μ m o l)存在下でのM P Oの加水分解プロファイルを示す図である。

【図7】(A)直鎖状ポリエチレンイミン(linear-type polyethyleneimine; LPEI)と分岐状ポリエチレンイミン(branch-type polyethyleneimine; BPEI)の化学構造式、(B)20分間の反応により得られたL P E I 1 0 kローディング量の関数としてのU i O - 6 6 S(0 . 9 5 μ m o l)によるM P Oの加水分解の変換率、並びに(C)L P E I 1 0 k、B P E I 1 0 k及びB P E I 0 . 6 kを含むP E I塩基(9 m g)存在下でのU i O - 6 6 S(0 . 9 5 μ m o l)によるM P Oの加水分解における $\ln(C_t/C_0)$ 対 t プロットを示す図である。

【図8】(A)様々なローディング量でL P E I 1 0 kと共にU i O - 6 6 S(0 . 9 5 μ m o l)を用いるM P Oの加水分解プロファイル、(B)9 m gの様々なP E I存在下でのU i O - 6 6 S(0 . 9 8 μ m o l)によるM P Oの加水分解プロファイル、並びに(C)B P E I 0 . 6 k、B P E I 1 0 k及びL P E I 1 0 k(9 m g / m L)水溶液の代表的な写真である。

【図9】(A)20分間の反応により得られたB P E I 0 . 6 kローディング量の関数としてのU i O - 6 6 S(0 . 9 5 μ m o l)によるM P Oの加水分解の変換率、(B)非濾過又は20分に高温濾過してテストした、9又は24 m gのB P E I 0 . 6 k存在下でのU i O - 6 6 S(0 . 9 5 μ m o l)によるM P Oの加水分解プロファイル、(C)(i)塩基及びU i O - 6 6の混合物を1日経過後に、(ii)最終的にM P Oを添加する、方法2として提案された触媒反応工程、(D)U i O - 6 6 S単独(0 . 9 5 μ m o l)、B P E I 0 . 6 k単独(24 m g)、B P E I 0 . 6 k(24 m g)と共にU i O - 6 6 S(0 . 9 5 μ m o l)を用いる方法1、及びB P E I 0 . 6 k(24 m g)と共にU i O - 6 6 S(0 . 9 5 μ m o l)を用いる方法2によるM P Oの加水分解プロファイル、並びにB P E I 0 . 6 k、U i O - 6 6 S及び1日後のU i O - 6 6 S / B P E I 0 . 6 kの(E)T G A曲線、及び(F)F T - I Rスペクトルを示す図である(点線のアサインメントはB P E I構造に基づいたものであり、1593 / 1395及び1510 cm^{-1} でのピークはU i O - 6 6 Sの逆対称/対称C O O⁻伸縮及びC = Cベンゼン環にそれぞれ対応する)。

【図10】(A)様々なローディング量でB P E I 0 . 6 kと共にU i O - 6 6 S(0 . 9 8 μ m o l)を用いるM P Oの加水分解プロファイル、並びに(B)U i O - 6 6 S単独(0 . 9 8 μ m o l)、B P E I 0 . 6 k単独(24 m g)、B P E I 0 . 6 k(24 m g)と共にU i O - 6 6 S(0 . 9 8 μ m o l)を用いる方法1、及びB P E I 0 . 6 k(24 m g)と共にU i O - 6 6 S(0 . 9 8 μ m o l)を用いる方法2によるM P Oの加水分解における $\ln(C_t/C_0)$ 対 t プロットを示す図である。

【図11】(A)U i O - 6 6 S単独(0 . 9 5 μ m o l)、L P E I 1 0 k単独(9

10

20

30

40

50

mg)、LPEI 10k(9mg)と共にUiO-66S(0.95 μmol)を用いる方法1、及びLPEI 0.6k(9mg)と共にUiO-66S(0.95 μmol)を用いる方法2によるMPOの加水分解プロファイル、並びに1日後のLPEI 10k、UiO-66S及びUiO-66S/LPEI 10k混合物における(B)TGA曲線、及び(C)FT-IRスペクトルを示す図である(点線のアサインメントはLPEI構造に基づいたものであり、1593/1395及び1510 cm⁻¹でのピークはUiO-66Sの逆対称/対称COO⁻伸縮及びC=Cベンゼン環にそれぞれ対応する)。

【図12】UiO-66S単独(0.95 μmol)、LPEI 10k単独(9mg)、LPEI 10k(9mg)と共にUiO-66S(0.95 μmol)を用いる方法1、及びLPEI 0.6k(9mg)と共にUiO-66S(0.95 μmol)を用いる方法2によるMPOの加水分解反応におけるln(C_t/C₀)対tプロットを示す図である。

10

【図13】湿度又は温度の関数としてのMPOの調節された加水分解反応における代表的な写真である。(A1)は1×1 cm²の大きさの綿織物を示し、(A2)はUiO-66S/LPEI 10kメタノール分散液へのドロップキャストにより製造して室温で乾燥させた、UiO-66S/LPEI 10k複合体でコーティングした綿織物を示し、(A3)はUiO-66S/LPEI 10k複合体でコーティングした綿織物上のメタノールで希釈したMPOの存在を示す。(B)は異なる湿度条件と25、(C)は相対湿度99%と異なる温度条件でのUiO-66SによるMPOの加水分解プロファイルを示す(星印は飽和反応性の開始点を示す)。(D)は調節された条件でのMPOの加水分解反応におけるln(C_t/C₀)対tプロットを示す。

20

【図14】(A)本発明の一実施例による、(i)塩基とUiO-66の混合物を準備し、(ii)MPOを添加する、方法3の触媒反応過程、(B)それによるUiO-66S(0.95 μmol)及び4-EM(450 mM)の組み合わせによる加水分解反応プロファイルをそれと異なる方法1及び2による反応と比較して示した結果、並びに(C)方法2によるUiO-66S及び4-EMを用いる加水分解反応後のUiO-66SのSTEM-EELSの元素マッピング結果を示す図である(図4のB及び図9のC参照)。

【図15】UiO-66S(0.95 μmol)及び4-EM(450 mM)の存在下での方法1～3によるMPOの加水分解反応におけるln(C_t/C₀)対tプロットを示す図である(図4のB、図9のC及び図14のA参照)。

30

【図16】本発明による計算に用いられた幾何学を示す図である。(A)～(E)はそれぞれUiO66-OH、UiO66-H₂O、UiO66-4-EM、UiO66-MPO及びUiO66-MPO-H₂Oを示す。緑色はZr原子を示し、赤色はO原子を示し、白色はH原子を示し、茶色はC原子を示し、濃いピンク色はP原子を示し、明るい赤紫色はN原子を示す。

【図17】UiO-66上でのMPOの結合及び4-EMの置換についてDFTにより計算した反応エネルギーを示す図である。緑色はZr原子を示し、赤色はO原子を示し、白色はH原子を示し、茶色はC原子を示し、濃いピンク色はP原子を示し、明るい赤紫色はN原子を示す。

【発明を実施するための形態】

40

【0038】

以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明する。これらの実施例は本発明をより具体的に説明するためのものであり、本発明がこれらの実施例に限定されるものではない。

【0039】

<物質>

塩化ジルコニウム(IV)(zirconium(IV) chloride; ZrCl₄, 99.5%)、塩酸(hydrochloric acid; HCl, 36.5～38.0%)、ベンゼン-1,4-ジカルボン酸(benzene-1,4-dicarboxylic acid; BDC, 98%)、ジメチルホルムアミド(dimethylformamide; DMF, 99.8%)、4-エチルモルホリン(4-ethylmorpholine; 4-EM, 97%)、直鎖状ポリエチレンイミン(linear type polyethyleneimine; LPEI, M_n = 10k

50

)、及び分岐状ポリエチレンイミン (branch type polyethyleneimine; BPEI, $M_n = 0.6 \text{ k}$ and 1.0 k) をはじめとする全ての試薬をシグマアルドリッチから購入し、特に断らない限り、特段の処理を施すことなく用いた。メチルパラオキソン (methylparaoxon; MPO, Sigma-Aldrich) はメタノールで希釈して用いた (0.253 mmol/mL)。

【実施例 1】

【0040】

大きさが調節された UiO-66 触媒の合成

次の方法で大きさが調節された (modulated) UiO-66 触媒を合成した。具体的には、 ZnCl_4 (1.62 mmol , 0.38 g)、 $1/3$ の DMF、及び HCl (1.5 mL) を含有する一溶液と、BDC (2.25 mmol , 0.37 g) 及び残りの DMF を含む他の溶液の 2 つの溶液を個別に準備し、完全に溶解するまで 50 で攪拌した。ここで、UiO-66 の大きさを調節するために、例えば順に、大きなサイズ、中間サイズ及び小さなサイズの UiO-66 (順に、UiO-66 L、UiO-66 M 及び UiO-66 S という) を製造するために、DMF の全体積をそれぞれ 45 mL 、 22.5 mL 及び 11.25 mL に変化させた。後者の溶液、すなわち BDC 溶液に前者の溶液、すなわち ZrCl_4 含有溶液を注入し、80 に加熱して 24 時間保持することにより反応を起こさせた。反応に用いたものと同じ体積の DMF で希釈し、その後沈殿物を濾過して過剰量の DMF 及びエタノールで連続的に洗浄した。得られた UiO-66 を 90 で一晩乾燥させ、触媒として用いる前に 150 で 3 時間乾燥させて活性化した。大きさを小さく調節した UiO-66 S の大量生産工程を 200 倍大きい規模で行った。前記工程は、前述した UiO-66 S の合成方法と同様に行った。

【実施例 2】

【0041】

大きさが調節された UiO-66 の MPO の加水分解反応における触媒活性

実施例 1 により製造した、大きさが調節された UiO-66 のメチルパラオキソン (methylparaoxon; MPO) 加水分解反応における触媒活性を ^{31}P NMR でモニタした。

【0042】

(1) 方法 1

0.58 mL の $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ ($9/1$) 混合物を含む 5 mL バイアルを準備し、4-E M (0.45 mmol) 及びメタノールに希釈した MPO (0.253 mmol/mL) 0.1 mL を順次添加した。30 秒間攪拌し、1 分後に予め準備した前記溶液に 0.32 mL の UiO-66 水分散液を最終的に添加した。所定時間後に $20 \mu\text{L}$ の試料を採取し、 0.7 mL の D_2O で希釈した。その後、希釈した溶液を濾過して UiO-66 触媒を除去した。得られた溶液を ^{31}P NMR により加水分解速度評価に用いた。

【0043】

(2) 方法 2

0.58 mL の $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ ($9/1$) 混合物を含む 5 mL バイアルを準備し、4-E M (0.45 mmol) 及び 0.32 mL の UiO-66 水分散液 (5 mg/mL) を順次添加した。1 日間攪拌し、その後予め準備した前記溶液にメタノールに希釈した MPO (0.253 mmol/mL) 0.1 mL を最終的に添加した。方法 1 で用いた方法により加水分解速度評価を行った。

【0044】

(3) 方法 3

0.58 mL の $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ ($9/1$) 混合物を含む 5 mL バイアルを準備し、4-E M (0.45 mmol) 及び 0.32 mL の UiO-66 水分散液 (5 mg/mL) を順次添加した。30 秒間攪拌し、1 分後に予め準備した前記溶液にメタノールに希釈した MPO (0.253 mmol/mL) 0.1 mL を最終的に添加した。

【0045】

BPEI との反応においては、方法 1 又は方法 2 により準備した反応溶液を NMR チューブに移すその場反応法 (in-situ reaction method) で行い、さらなる試料採取過程を

經ずに³¹P NMRスペクトルを直ちに測定した。

【実施例 3】

【0046】

計算情報 (computational details)

U i O - 6 6 構造と小型試薬 (small agents) 間の化学的反応を研究するために、M O 6 - L メタ一般化勾配近似 (Meta-Generalized Gradient Approximation) の体系内で密度汎関数理論 (density functional theories; DFT) 計算を行った。非金属原子に対しては、d e f 2 - S V P 基底関数 (basis set) を用い、Z r に対しては、外殻価電子領域 (outer valence region) を効果的に描写するために S R S C 疑似ポテンシャル (pseudo-potential) を考慮した。最適化された構造に対する全エネルギーは零点エネルギー (zero point energy) を考慮して修正され、U i O - 6 6 と試薬の化学反応における自由エネルギー変化は周波数計算により得られ、298 K で計算した。DFT 計算は、Q - C h e m 5 . 0 モデリングスーツ (modeling suit) により行った。U i O - 6 6 M O F 構造を示すために、次のクラスターモデルを用いた。U i O - 6 6 の局所骨格は6個のZr原子、8個の酸素原子、及び12個の架橋リガンドから構成されるので、U i O - 6 6 の単位構造を構成する原子の総数は186個である。これらの数字は、金属部位で相互作用に集中するために12個のリガンドのベンゼン環を省略して水素原子で終結する、現在の計算レベルで計算するには大きすぎる。欠陥描写のために、1個のカルボキシレートリガンド (C O O H) を省略し、2個のZr原子を水分子又は試薬に曝露した。1個のZr部位は全ての幾何学においてヒドロキシ基がついたものと推定し、これはその後現れるその高い結合エネルギーについて合理的である。

【実施例 4】

【0047】

特性分析

回折ビーム単色光分光器 (diffracted beam monochromator) を用いて、C u K α 放射線 ($\lambda = 1.5406$) を有する45 kV 及び40 mA で駆動されるR i g a k u 回折計 (Rigaku Smart Lab, Rigaku Co., Japan) により粉末X線回折 (powder X-ray diffraction; XRD) パターンを取得した。データは $2\theta = 5^\circ \sim 35^\circ$ の間において 0.01° 間隔で収集した。減圧下で、単色A l K α 源 (source) を備えるX線光電子分光分析装置 (X-ray photoelectron spectrometer, X-TOOL, ULVAC-PHI) によりX線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) 分析を行った。D o s i n o 800 (Metrohm) を備えるT i t r a n d o 905 (Metrohm) により電位差滴定 (potentiometric titrations) を行った。窒素雰囲気下にて、 $10^\circ \text{C} / \text{min}$ の加熱速度 (heating rate) で熱重量分析 (thermogravimetric analysis; TGA, TA instruments TGA 2950) により熱分析 (thermal analysis) を行った。V a r i a n U n i t y I N O V A (300 MHz) 上で、 $\text{H}_2\text{O} / \text{D}_2\text{O} = 9 / 1$ (v/v) の混合溶媒により25 $^\circ \text{C}$ で¹H NMR 及び³¹P NMR スペクトルを記録した。K B r ペレット上で、溶媒キャスト法を用いて、T h e r m o S c i e n t i f i c N i c o l e t F T - I R システム (iS10) によりフーリエ変換赤外線 (Fourier transform infrared; FT-IR) スペクトルを測定した。走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope; SEM) I n s p e c t F 5 0 により形態素解析 (morphological analysis) を行った。B r u n a u e r - E m m e t t - T e l l e r (BET) 装置 (ASAP 2010, Micromeritics) を用いて、77 K で窒素吸着 - 脱着等温線 (N₂ adsorption-desorption isotherms) 及び気孔の大きさ分布 (pore size distribution) を測定した。BET 測定に先立ち、全ての試料を減圧下にて200 $^\circ \text{C}$ で一晩脱気した。

【0048】

< 結果 >

Z r C l₄、B D C 及びH C l (1.5 mL) を含有するD M F 溶液を用いて、実施例 1 により、大きさが調節されたU i O - 6 6 物質を合成した。簡単には、D M F にそれぞれZ r C l₄ / H C l 及びB D C を含有する溶液を別途に準備し、B D C 溶液にZ r C l₄

／HCl 溶液を注入して混合し、80℃で24時間加熱した。UiO-66 粒子の大きさを調節するために、45 mL から 11.2 mL までの範囲で DMF 溶媒の体積のみ変化させた。調節変数として用いた全反応物の量を表 1 に示す。3 種類の異なる反応濃度で製造した生成物の形態及び大きさを SEM で確認した。溶媒 DMF の使用量が多い順に（全 DMF = 45 mL から 11.2 mL に）、すなわち反応物の濃度が増加するにつれて、合成された UiO-66 はそれぞれ 580 nm、190 nm 及び 100 nm の大きさであった。以下、これらの物質を粒子の大きさに応じて UiO-66 L、UiO-66 M 及び UiO-66 S という（図 1 の A）。UiO-66 L の SEM 画像は、広い大きさ分布を有する非球形であった（図 1 の A 1）。逆に、UiO-66 S は、相対的に狭い大きさ分布を有する略球形であった（図 1 の A 3）。反応濃度を变化させて達成した UiO-66 の調節された大きさは、BDC の脱陽子化はもとより $ZrCl_4$ の加水分解を遅延させる、骨格形成時の HCl の役割によるものと説明される。特に、反応濃度の増加は、豊富な Cl⁻ イオンを提供することにより Zr^{4+} イオンの電荷中和をより促進することができる。UiO-66 合成における粒子サイズによる反応濃度依存的変化は、Hanらによりモジュレータ (modulator) としてフッ酸 (hydrofluoric acid; HF) を用いて立証された（非特許文献 1）。そこでは、本発明における結果と同様に、様々な大きさの UiO-66 を合成した。もっとも、本発明とは異なり、フッ酸の使用量が増加するにつれて、又は用いる反応物の濃度が増加するにつれて、気孔の大きさは同一レベルに維持され、形成される粒子の大きさが増加するものであった。それに対して、塩酸をモジュレータとして用いる本発明においては、溶媒の使用量が減少するにつれて、すなわち反応物の濃度が増加するにつれて、形成される粒子の大きさが減少するものであった。このような現象は、反応容量を 100 倍に増加させて大量生産した場合においても同様に現れた（表 1 及び表 2 参照）。

【0049】

【表 1】

試料	BDC (mmol)	$ZrCl_4$ (mmol)	HCl (mL)	DMF (mL)
UiO-66L	2.25	1.62	1.5	45.0
UiO-66M	2.25	1.62	1.5	22.5
UiO-66S	2.25	1.62	1.5	11.2
UiO-66S (Scale-up)	450	324	300	2200
UiO-66 _{HCl}	0.75	0.54	1.0	15.0

【0050】

【表 2】

試料	BET			滴定		大きさ
	表面積 (m^2/g)	気孔体積 (cm^3/g)	単位クラ スター当 たりの欠 落リン カー	欠陥から 計算したH ⁺ 含有量 ^a (mmol)	消費したO H ⁻ 含有量 ^b (mmol)	D_{SEM}^c
UiO-66L	1394	0.50	1.6	0.317	0.317	580
UiO-66M	1424	0.51	1.7	0.339	0.337	190
UiO-66S	1463	0.54	1.8	0.361	0.360	100
UiO-66S (Scale-up)	1459	0.54	—	—	—	100
UiO-66 _{HCl} ^{1,2}	1580	NA	1.6	0.313 ^d	0.311 ^d	400

a : 前記数値は、特定数の欠落リンカー (missing linkers) を有する式により推算した (表 3 参照)。

b : 消費した O H⁻ 含有量は、図 1 の D における (1) と (3) の当量点 (equivalence point) 間の消費した N a O H 滴定剤 (titrant) を用いて算出した。

c : D_{SEM} は S E M 画像から決定した。

d : 前記数値は 0 . 0 4 9 g の試料を用いて取得し、他の数値は 0 . 0 5 g の触媒を用いて滴定により取得した。

r e f . 1 : 非特許文献 2

r e f . 2 : 非特許文献 3

【 0 0 5 1 】

10

20

30

【表 3】

欠落 リン カー	分子式	MW	0.050g 試料中 の欠陥 からのH ⁺ 量 (mmole s)	(1)～ (3)間 で消費 したOH ⁻ 量 ^a (mmole s)	一致す る試料
1	$\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_5[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]_2$	1570.0	0.191		
1.1	$\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{4.9}[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]_{2.2}$	1560.6	0.211		
1.2	$\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{4.8}[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]_{2.4}$	1551.1	0.232		
1.3	$\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{4.7}[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]_{2.6}$	1541.7	0.253		
1.4	$\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{4.6}[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]_{2.8}$	1532.3	0.274		
1.5	$\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{4.5}[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]_3$	1522.9	0.295		
1.55	$\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{4.45}[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]_{3.09}$	1517.9	0.305		
1.6	$\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{4.4}[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]_{3.2}$	1513.5	0.317	0.317	UiO-66L
1.7	$\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{4.3}[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]_{3.4}$	1504.1	0.339	0.337	UiO-66M
1.8	$\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_{4.2}[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]_{3.6}$	1494.7	0.361	0.360	UiO-66S
2	$\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_4[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]_4$	1475.9	0.407		

a : 前記数値は、表 4 で 3 回試行した平均値から得た。

【0052】

一連のUiO-66のPXRDパターンは、合成された物質が高結晶性をもたらすだけでなく、UiO-66と等構造(isostructure)を有するものであった(図1のB)。図1のCには、UiO-66L、UiO-66M及びUiO-66Sに対するN₂吸着-脱着等温線を示す。それぞれ1394、1424及び1463m²/gの表面積であった。全てのUiO-66物質の表面積は類似性を有するものの、より小さい大きさを有するUiO-66Sは最も大きい表面積であり、UiO-66M、UiO-66Lの順に小さくなった。粒子サイズが減少するにつれて表面積が大きくなる、粒子サイズ依存的表面積変化を示した(表2)。全てのUiO-66の気孔の大きさ分布は同等の曲線状であり、ピークポイントは0.7nmに位置していた(図1のCの挿入図)。しかし、気孔体積は粒子サイズが減少するにつれて多少増加した。気孔体積はUiO-66の構造完全性に基づいて同一であるので、これは一般に予想されるものとは異なる結果であった。一方、Ui

10

20

30

40

50

U i O - 6 6 における欠陥部位による変化は、反応濃度の変化が欠落リンカー (missing linker) の密度及び原型の (prototypical) U i O - 6 6 における表面積の調節をもたらすことを示すものであり、さらに U i O - 6 6 における欠落リンカーの増加は、アプローチ及び使用可能なルイス酸性 Z r 部分により高い加水分解速度をもたらすことがある。

【 0 0 5 3 】

U i O - 6 6 構造において調節できる欠陥部位に関して、電位差滴定法を用いて単位クラスター当たりの欠落リンカー数を定量的に分析した。K l e t の方法で電位差滴定を行った (非特許文献 4 , 5) 。具体的には、N a N O ₃ 水溶液に分散した U i O - 6 6 を用いてテストした。濃 H C l を用いて前記 U i O - 6 6 溶液の p H を 3 に調節し、その後 0 . 1 M N a O H 水溶液を準備した U i O - 6 6 溶液に、p H 1 0 . 5 になるまで滴下し、合成した U i O - 6 6 触媒と酸塩基滴定を行い、p H 変化を測定した。それを図 1 の D 及び図 2 に示す。全ての U i O - 6 6 試料は 3 回テストし、欠落リンカーの数を計算するためにそれらの平均値を用いた (図 2) 。このような方法は、欠陥部位の正確な同定は行えなくても、欠落リンカーを定量するには熱重量分析 (thermogravimetric analysis; TGA) を用いたアプローチよりは良いと考えられ、欠落リンカーは電荷中和の観点から - O H ₂ 及び - O H に置換することができる (図 3) 。欠落リンカーから発生する電荷補償 (charge compensation) は、合成プロトコル及びモジュレータの種類に依存적であってもよい。また、K l e t の報告に基づく一部推算は、次のように定められるべきである。(1) 欠落リンカーは単位 U i O - 6 6 クラスター当たり 2 個までが高い範囲であり、(2) 欠陥部位から供給される陽子は滴定過程に検出されなければならない。図 1 の D において、全ての U i O - 6 6 滴定曲線は、(1) 、(2) 、(3) でアサインされた、順に μ ₃ - O H 、 - H ₂ O 、 - O H に対応する、代表的な 3 つの当量点を示す。前記アサインは、(2) 及び (3) 地点で滴定可能な陽子が欠陥部位から供給されることを示すものである。欠落リンカーの数は、最初の当量点 (1) と最後の当量点 (3) 間で消費した N a O H 滴定剤を用いて計算した。それを図 1 の D に示す。3 番目の当量点における消費した N a O H の増加は、欠落リンカー数の増加より多い量の陽子が滴定に用いられたことを示すものである (図 1 の D 及び表 2) 。K l e t により提案された方法によれば、単位クラスター当たりの欠落リンカーの算出数は、U i O - 6 6 L 、U i O - 6 6 M 及び U i O - 6 6 S においてそれぞれ 1 . 6 、1 . 7 及び 1 . 8 であった (表 2) 。結果として算出された数値は、K l e t の報告書 (U i O - 6 6 _{HCl} : 1 . 6) をはじめとする報告されている値と比較して、合理的なレベルである (表 2 及び表 4) 。反応濃度の増加による欠落リンカーの増加は、遅延した Z r C l ₄ 加水分解により最終生成物に残留する Z r - C l 配位結合をもたらすという効果に起因するものと思料される。それを実験的に確認するために、S T E M - E E L S 元素マッピングを行った。その結果を図 2 の D に示す。図 2 の D に示すように、膜が合成された U i O - 6 6 S には粒子全体に塩素元素が均一に分散しており、その含有量は 4 . 2 原子% であった。このように、U i O - 6 6 L 、U i O - 6 6 M 及び U i O - 6 6 S において得られた欠落リンカーの数は、反応濃度を調節することが、モジュレータとして H C l を用いて合成された U i O - 6 6 において、大きさだけでなく、欠陥部位の密度をも変化させることを示すものである。

【 0 0 5 4 】

【表 4】

試料		(1)～(3)間で消費したOH ⁻ 量 ^a (mmoles)	平均値
UiO-66L	試行1	0.32	0.317
	試行2	0.33	
	試行3	0.30	
UiO-66M	試行1	0.34	0.337
	試行2	0.35	
	試行3	0.32	
UiO-66S	試行1	0.37	0.360
	試行2	0.36	
	試行3	0.35	

a：前記数値は、図1のDにおける(i)を用いて計算した。3回試行した実際の酸塩基滴定曲線を図2に示す。これらの試行は再現性を示すものである。

【0055】

合成されたUiO-66触媒に対する触媒活性評価は、神経ガス類似体(nerve agent simulants)の一種であるMPOの加水分解を用いるモデル反応により行った(図4のA)。MPO類似体の化学構造は実際の神経ガスと非常に似ており、触媒活性は実際の神経ガスに比べて相対的に低いことが知られている。さらに、その毒性は、実際の神経ガスに比べて著しく低い。よって、MPOは、神経ガスの毒性除去(detoxification)のために新しく開発された触媒を検証するための効率的な神経ガス類似体として用いられている。公知技術によれば、MPOは、図4のAに示すように、4-EM及びPEIを含む塩基存在下で、Zr(IV)ベースMOFsによりp-ニトロフェノール及びジメトキシホスフェートに加水分解される。合成されたUiO-66触媒によるMPOの加水分解反応は、具体的には準備した4-EM及びMPOの水溶液にUiO-66水分散液を1分後に添加する、図4のBにおける方法1により行った。MPOとの触媒された反応における、合成されたUiO-66の加水分解速度は、MPO(aと表示)とジメトキシホスフェート(a'と表示)の濃度を定量化して³¹P NMRで測定した(図5のB～D)。また、MPOの加水分解後のニトロフェノール及びジメトキシホスフェートの化学構造を¹H NMRにより確認した。その結果を構造アサインと共に図5のEに示す。UiO-66SによるMPOの加水分解における³¹P NMRスペクトルは、反応時間の増加に伴って、-4.9 ppmでのMPOピークの著しい減少及び2.9 ppmでのジメトキシホスフェートピークの増加を示した。これは、UiO-66M及びUiO-66Lによる反応に比べて、MPOの加水分解において相対的により速い速度を示すものである(図5のB)。UiO-66の触媒的加水分解速度のより正確な評価のために、擬一次反応速度論(pseudo-first order reaction kinetics)を用いて反応速度定数を決定した。これは、次の方程式1により正規化されて表される。

【0056】

【数 1】

$$\ln(C_t/C_0) = -kt \quad (1)$$

【0057】

前記式において、 C_t は時間 t における M P O の濃度を示し、 C_0 は M P O の初期濃度を示し、 k は擬一次速度定数を示す。U i O - 6 6 L、U i O - 6 6 M 及び U i O - 6 6 S ($0.95 \mu\text{mol}$) により触媒される M P O 加水分解における $\ln(C_t/C_0)$ 対 t プロットは、擬一次反応速度論に基づく線形的関係を示す(図4のC)。また、U i O - 6 6 S (2.12 min^{-1}) は実質的により高い速度定数であり、それに続いて U i O - 6 6 M (1.145 min^{-1})、U i O - 6 6 L (0.688 min^{-1}) の順であった(表5の順番1~3)。しかし、擬一次反応定数 k は、当該数値が反応性部位の数に関する情報を含まないため、本触媒固有の触媒的活性について説明することはできない。次の方程式2で規定される転移頻度(turnover frequency; TOF) 計算により、固有の触媒活性における合成された U i O - 6 6 触媒の比較評価を行った。

10

【0058】

【数 2】

$$\text{TOF} = \frac{M_{\text{sub}} \times X}{M_{\text{cat}} \times t} \quad (2)$$

【0059】

20

前記式において、 M_{sub} 及び M_{cat} はそれぞれ基質及び触媒の量を示し、 X は基質の変換率を示し、 t は反応時間を示す。表5に、合成された U i O - 6 6 触媒の T O F 値を示す。その結果、U i O - 6 6 M (0.239 sec^{-1}) 及び U i O - 6 6 L (0.188 sec^{-1}) に比べて、U i O - 6 6 S (0.548 sec^{-1}) はより高い触媒活性を示した。U i O - 6 6 S の T O F 値は、U i O - 6 6 L の値の3倍であった。

【0060】

【表 5】

順 番	方 法	触媒 ^a	触媒量 (μ mol)	塩基	塩基濃度 (mM)	k ^b (min ⁻¹)	TOF ^c (sec ⁻¹)	t _{1/2} (min)
1	1	UiO-66L	0.95	4-EM	450	0.688	0.188	1.0
2	1	UiO-66M	0.95	4-EM	450	1.145	0.239	0.6
3	1	UiO-66S	0.95	4-EM	450	2.121	0.548	0.3
4	1	UiO-66S	0.71	4-EM	450	1.342	0.235	0.5
5	1	UiO-66S	0.44	4-EM	450	0.004	0.014 ^d	>40
6	1	UiO-66S	0.95	LPEI10k	0.9(9 mg)	0.255	0.219	2.7
7	1	UiO-66S	0.95	BPEI10k	0.9(9 mg)	0.047	0.018	14.7
8	1	UiO-66S	0.95	BPEI0.6k	15(9 mg)	0.007	0.007 ^d	>60
9	2	UiO-66S	0.95	LPEI10k	0.9(9 mg)	0.001	0.001 ^d	>60
10	2	UiO-66S	0.95	4-EM	450	0.003	0.003 ^d	>60
11	3	UiO-66S	0.95	4-EM	450	0.006	0.005 ^d	>60
12	4 ^e	UiO-66	1.5	4-EM	450	—	0.004	35 ³
13	4 ^e	UiO-66-NH ₂	1.5	4-EM	450	—	0.140	1.0 ⁴
14	4 ^e	NU-1000	1.5	4-EM	390	—	0.017	8.3 ⁵
15	4 ^e	NU-1000	1.5	LPEI ^f	3(7.5 mg)	—	0.017	8.4 ⁵

a : 触媒反応方法を図 4 の B、図 9 の C 及び図 1 3 の A (Figures 2B, 4C, and 6A) に示す。

b : 反応速度定数は $\ln(C_t / C_0)$ 対 t プロットから決定した。

c : TOF 値は特に断らない限り 50 % において決定した。

d : TOF 値は 10 分での変換を用いて計算した。

e : 反応の一般的な過程は方法 3 に類似するが、製造直後の (fresh) UiO-66 粉末を反応溶液に添加した。しかし、典型的な方法 3 は UiO-66 のメタノール分散液を用いる。

f : LPEI の分子量は 2,500 g/mol である。

ref. 3 : 非特許文献 6

ref. 4 : 非特許文献 7

ref. 5 : 非特許文献 8

【0061】

MPO の加水分解のための条件を最適化するために、TOF と反比例関係 (方程式 2)

10

20

30

40

50

にある、U i O - 6 6 S の触媒ローディング量を $0.95 \mu\text{mol}$ から 0.71 及び $0.44 \mu\text{mol}$ に減少させると、T O F 値が実質的にそれぞれ 0.235 及び 0.014 sec^{-1} まで低下した (図 6 の A 及び表 5 の順番 3 ~ 5)。U i O - 6 6 S ローディング量を $0.95 \mu\text{mol}$ 超に増加させると、触媒活性はほぼ保持され、T O F は減少した。よって、 $0.95 \mu\text{mol}$ の触媒ローディング量を以後の全ての実験に用いた。半減期 (half-life, $t_{1/2}$) 値も、触媒の活性、特に化学剤 (chemical warfare agents; CWA) の毒性除去のための M O F ベース触媒反応に適用する際に触媒の活性を決定するために一般に用いられる。一次反応においては、 $t_{1/2} = 0.693 / k$ で得られる。U i O - 6 6 S の $t_{1/2}$ 値は 0.3 分と計算され、それに続いて順に U i O - 6 6 M、U i O - 6 6 L においてそれぞれ 0.6 分、 1.0 分と計算された (図 6)。U i O - 6 6 M 及び U i O - 6 6 L に比べて、速度論的により速い U i O - 6 6 S による M P O の加水分解は、触媒反応における粒子サイズ及び欠落リンカー数効果などの因子が重要な変数であり、U i O - 6 6 M 及び U i O - 6 6 M に比べて、U i O - 6 6 S が最も小さな粒子サイズ (ca. 100 nm) 及び最も大きな欠落リンカー数 (ca. 1.8) を有することに起因するものである (表 2)。M P O の加水分解において、U i O - 6 6 S の触媒活性は、U i O - 6 6、U i O - 6 6 - NH_2 及び N u - 1 0 0 0 を含む公知の Z r (I V) ベース M O F s と比較して、T O F 及び $t_{1/2}$ 値において優れた触媒的活性を示した (表 5 の順番 3 及び 12 ~ 14)。これは、U i O - 6 6 合成の際に反応濃度を調節する簡単な方法により、M P O 加水分解において U i O - 6 6 の触媒的活性を調節できることを示すものである。

【 0 0 6 2 】

C W A s の毒性除去において、Z r (I V) ベース M O F s の触媒的活性についての最近の研究は、防護服やガスマスクなどの実際の適用のために、全ての反応物が固体状態でなければならないことを提案している。M O F 触媒の使用可能性を向上させるために、液状塩基である 4 - E M を代替する固体塩基物質として L P E I が提案されている (非特許文献 5)。また、U i O - 6 6 及び N u - 1 0 0 0 と L P E I との組み合わせにより、4 - E M レベルの高い触媒的活性を達成することができた (非特許文献 5, 9)。このような実現可能性についての試験結果は、C W A s の毒性除去のための Z r (I V) ベース M O F 触媒の向上した使用可能性の確認をもたらした。このような観点から、塩基としての B P E I 0.6 k (MW: 600 g/mol)、B P E I 10 k (MW: $10,000 \text{ g/mol}$) 又は L P E I 10 k (MW: $10,000 \text{ g/mol}$) 存在下で、U i O - 6 6 S による M P O の加水分解速度をテストした。L P E I 及び B P E I の化学構造を図 7 の A に示す。それによれば、これらの化合物はブレンステッド塩基として作用する十分なアミン部位を含むことが確認された。まず、調節された変数として L P E I 10 k のローディング量を変化させ、方法 1 により U i O - 6 6 S ($0.95 \mu\text{mol}$) 存在下で M P O の加水分解を行った (図 7 の B 及び図 8 の A)。図 7 の B は、20 分での L P E I 10 k ローディング量において、ローディング量が 3 mg から 9 mg まで増加することにより変換率が増加する M P O 加水分解変換を示す図である。しかし、L P E I 10 k ローディング量が 9 mg 超に増加すると、反応が飽和した (図 8 の A)。U i O - 6 6 S と L P E I 10 k (9 mg) の組み合わせが、U i O - 6 6 S と 4 - E M の組み合わせ ($k = 2.121 \text{ min}^{-1}$ 、T O F = 0.548 sec^{-1} 及び $t_{1/2} = 24 \text{ sec}$) に比べて、 k (0.225 min^{-1})、T O F (0.219 sec^{-1}) 及び $t_{1/2}$ (1.0 min) 値においては低い触媒的活性を示したが、これらの数値は従来周知の 4 - E M 又は L P E I (2.5 k) との組み合わせの値に比べてはるかに向上した触媒活性を示した (表 5 の順番 3、6 及び 12 ~ 15)。これは、より小さな粒子サイズ及びより広範囲の活性部位に関する U i O - 6 6 S の固有の特性に起因するものである。U i O - 6 6 S 存在下での M P O の加水分解において、以後の P E I との反応では、 9 mg の P E I ローディング量を最適化された条件として選択した。

【 0 0 6 3 】

現在まで M P O 加水分解に用いられてはいないが、水可溶性の B P E I は、より低い水可溶性の L P E I に比べて、より高い触媒的活性を誘発することが予測される。よって、

最適化された P E I ローディング量 (9 m g) において、B P E I 1 0 k 又は B P E I 0 . 6 k 存在下で、M P O の加水分解反応を行った。その結果は、L P E I 1 0 k B P E I 1 0 k > B P E I 0 . 6 k の順に減少した (図 7 の C 、 図 8 の B 及び表 5 の順番 6 ~ 8) 。 L P E I 1 0 k と B P E I 1 0 k を比較すると、P E I の存在によるこれらの結果は、均一 (homogeneous) 及び不均一 (heterogeneous) 反応によっては説明できない。また、M o o n の結果によれば、ブレンステッド塩基としての作用のための重要な因子である L P E I の分子量による p H 変化に応じて (M W 2 , 5 0 0 : p H 9 . 2 及び M W 2 5 0 , 0 0 0 : p H 7 . 7) 、 L P E I のより低い分子量は、M P O の加水分解においてより高い触媒的活性をもたらす (非特許文献 9) 。 L P E I の分子量による p H 変化は、導入されたアミン含有量 (0 . 3 1 m m o l) が固定されているので、水に対する溶解度の差からもたらされるものと思料される (図 8 の C) 。しかし、B P E I 0 . 6 k 及び B P E I 1 0 k は優れた水可溶性を有し、これらの p H 値は c a . 1 1 . 0 とほぼ同等であり、L P E I 1 0 k (p H 9 . 0) に比べてより高いが、B P E I 1 0 k は B P E I 0 . 6 k に比べてより高い触媒的活性を示す (図 7 の C 及び図 8 の C) 。これらの実験結果から、ルイス塩基としての B P E I の優れた溶解度により、M P O の加水分解のための活性部位として作用する、不飽和の Z r (I V) ルイス酸部位と容易に配位結合できることが予測される。

【 0 0 6 4 】

前記 U i O - 6 6 上における活性部位の配位結合に関する仮説を検証するために、B P E I 0 . 6 k のローディング量に応じた M P O との加水分解反応を行った (図 9 の A 及び図 1 0) 。図 9 の A には、B P E I 0 . 6 k のローディング量に対する関数である、M P O 加水分解の変換点 (conversion points) を示す。これらの変換点は、図 1 0 の A の変換率対時間プロットの 2 0 分時点から得た。6 m g の B P E I 0 . 6 k ローディングにおいて変換点が最も高い変換率 (7 2 . 7 %) を示し、前記変換率は 1 2 m g のローディング量において 1 6 . 3 % まで急激に減少した。2 4 m g まで B P E I 0 . 6 k のローディング量をさらに増加させると、変換率は多少増加した (2 7 . 3 %) 。B P E I 0 . 6 k ローディング量の変化によるこれらの結果から、変換率プロットの傾向は、B P E I ルイス塩基と U i O - 6 6 S ルイス酸部位の反応による活性部位の減少に関連することが確認された。また、1 2 m g からの B P E I 0 . 6 k ローディング量の増加による変換率の多少の向上は、U i O - 6 6 S の活性部位に対する過飽和後の遊離 B P E I 0 . 6 による加水分解反応に起因するものである。

【 0 0 6 5 】

前記遊離 B P E I による触媒反応についての提案を確認するために、不均一触媒反応に用いられる高温濾過法 (hot-filtration method) を用いた。図 9 の A において、例えば近似飽和点 (near saturation point) に相当する 9 m g と、過飽和点 (over-saturation point) に相当する 2 4 m g の 2 つの変換点を選択した。異なるローディング量 (9 m g 及び 2 4 m g) の B P E I 0 . 6 k による加水分解反応を行い、³¹P N M R で変換をモニタした (図 9 の B) 。反応開始 2 0 分後に、反応溶液を濾過して U i O - 6 6 S を除去した。反応時間による変換率変化において興味深い結果が観察された (図 9 の B) 。近似飽和条件 (9 m g) は、高温濾過後の反応変換率に優れた保持力をもたらした。それに対して、過飽和状態 (2 4 m g) は、高温濾過後も変換率の増加を示した (図 9 B) 。これは、B P E I だけでなく、U i O - 6 6 S 上の B P E I の存在が M P O 加水分解における触媒として作用するので、U i O - 6 6 S の触媒的活性が B P E I の存在により阻害されうること示すものである。

【 0 0 6 6 】

P E I が酸塩基反応により U i O - 6 6 S と反応し得ることを間接的に確認したが、活性部位の配位現象による減少した触媒的活性を立証するためには、より明確な結果が必要である。また、C W A s のリアルタイム毒性除去に実際に適用する際の長期保存 (long-term storage) 及び直ちに使用できる状態 (ready-to-use state) の面から考慮すると、Z r (I V) ベース M O F 触媒の安定した反応性は非常に重要である。よって、新たな方

10

20

30

40

50

法である方法2によりMPOの加水分解のための反応を行った。具体的には、図9のCに示すように、MPO溶液を予め準備したBPEI及びUiO-66水溶液に1日後に添加した。このようなアプローチは、BPEI 0.6kとUiO-66Sの反応に滞留時間をもたらすことを示す。UiO-66S単独、BPEI 0.6k単独、UiO-66S及びBPEI 0.6kを用いた方法1及び方法2による反応触媒活性を測定して比較した(図9のD)。UiO-66S単独及びBPEI 0.6k単独によるMPOの加水分解は、滞留時間の増加による反応変換率の増加をもたらした。このような触媒的挙動は、高温濾過反応(24mg)における変換率の増加とも一致した(図9のB)。方法2を用いたUiO-66S/BPEI 0.6k混合物による結果($k = 0.0021 \text{ min}^{-1}$)は、方法1を用いたUiO-66S/BPEI 0.6k混合物による結果($k = 0.0070 \text{ min}^{-1}$)と比較して、さらにはBPEI 0.6k単独による結果($k = 0.0026 \text{ min}^{-1}$)よりも低い、触媒活性の実質的低下を示した(図9のD及び図10のB)。また、このような比較は、BPEI 0.6kがUiO-66Sと反応することにより、UiO-66S表面が不動態化(passivation)してMPOの加水分解反応を妨害することを示すものである。

【0067】

UiO-66S上に導入されたBPEI 0.6k含有量を確認するために、BPEI 0.6k、UiO-66S及び1日後のUiO-66S/BPEI 0.6k混合物試料におけるTGAを測定した(方法2)。1日後のUiO-66S/BPEI 0.6k試料を取得するために、濾過により方法2の反応溶液から沈殿を回収し、メタノールで数回洗浄及び超音波処理を施して遊離BPEI 0.6kを除去した。UiO-66S上に導入されたBPEI 0.6k含有量は、BPEI 0.6kの100%の熱分解及びUiO-66Sの約100%の保持のための臨界点である416で、UiO-66S/BPEI 0.6kの質量差により24重量%で計算した(図9のE, 青色点線でガイド)。1日後のUiO-66S/BPEI 0.6k試料のFT-IRスペクトルは、それぞれBPEIの $\text{-NH}_2/\text{-NH}$ 変角(bending)、逆対称/対称(asymmetric/symmetric)- CH_2 伸縮(stretching)、C-N伸縮、及びN-H縦ゆれ(wagging)に対応する、3377、2955/2836、1564/1312、1470、及び1115/1049 cm^{-1} におけるBPEIの代表的なピークの観察により、BPEI 0.6kがUiO-66S上に明確に導入されたことを示すものである。このように、UiO-66により触媒されるMPOの加水分解において、BPEIの使用による効果は、UiO-66S/BPEI混合物を長期保存すると、活性低下により実際の触媒反応への適用に困難があることが確認された。

【0068】

BPEIにおける実験によれば、UiO-66/LPEI混合物は、混合物状態での長期保存後に触媒的活性が低下することを避けられない。触媒的活性の長期安定性を確認するために、UiO-66S及びLPEI 10kを用いた方法2をMPOの加水分解反応に適用した。図11はLPEI 10kがMPOの加水分解における触媒的性質を有さないことを示す図である。UiO-66S/LPEI 10k混合物の1日間保存は、方法1により得られた結果($\text{TOF} = 0.219 \text{ sec}^{-1}$)に比べて、触媒活性における著しい実質的低下($\text{TOF} = 0.001 \text{ sec}^{-1}$)をもたらした(図11のA及び表5の順番6及び9)。また、方法2により得られた速度定数の値は、方法1による値と比較して255分の1に減少した(図12)。

【0069】

TGAを用いて、UiO-66S上に導入されたLPEI 10kの量を決定した。TGA試料は、UiO-66S及びLPEI 10kを用いた方法2の反応後に、過剰量のメタノールで沈殿物に洗浄及び超音波処理を施して準備した。TGA曲線は、416で1日後のUiO-66S/LPEI 10k試料の質量差により計算した11重量%のLPEI 10kがUiO-66S上に残留することを示す(図11B)。また、1日後のUiO-66S/LPEI 10k試料のFT-IRスペクトルは、それぞれLPEIの

- N H 変角、逆対称 / 対称 - C H₂ 伸縮、C - N 伸縮、及び N - H 縦ゆれに対応する、3 4 3 0、2 9 1 5 / 2 8 4 6、1 5 7 2 / 1 3 1 7、1 4 7 0、及び 1 1 5 6 / 1 1 3 3 c m⁻¹における L P E I の代表的なピークの観察により、U i O - 6 6 S 上の L P E I 1 0 k の存在を立証する。前記 L P E I との U i O - 6 6 複合体を用いた実験結果は、C W A のリアルタイム毒性除去に適用する上で 4 - E M を代替するには困難があることを示すものである。

【 0 0 7 0 】

U i O - 6 6 S 及び L P E I 1 0 k を用いた M P O の触媒的加水分解のための固相システムは、防護服及びガスマスクに適用する実現可能性を言及するための特別な例を提供することができる。前記目的のために、支持体として綿繊維を用いて、前記綿繊維上に U i O - 6 6 S (1 . 1 m g) / L P E I 1 0 k (4 . 5 m g) のメタノール分散液 (0 . 2 m L) をコーティングした (図 1 3 の A 1 及び A 2) 。綿繊維上にコーティングされた U i O - 6 6 S / L P E I 1 0 k 複合体を触媒として適用して、実際の状況を反映して調節された条件で M P O の加水分解をテストした (図 1 3 の A 3) 。特に、湿度と温度の 2 つの変数を考慮した。水分がないと反応が起こらないことがあるので、湿度は加水分解反応における最も重要な要素である。また、温度は、Z r - M P O の結合自由エネルギーが U i O - 6 6 と M P O の相互作用における値に比べて相対的に高いので、Z r (I V) とのライゲーションにおいて H₂O と M P O の置換反応の活性化エネルギーを克服するためのエネルギーをもたらす。

【 0 0 7 1 】

反応変数としての湿度の調節は、M P O の加水分解が、初期反応ステップで変換率の大幅な差を示す、実際の湿度に依存する反応であることを示すものである (図 1 3 の B) 。また、反応変換は、反応が行われている間に飽和した。これは、高湿条件下での L P E I 1 0 k との配位結合による U i O - 6 6 S 上の反応性部位の減少に起因するものである。これは、相対湿度 9 9 % の 5 時間から相対湿度 6 5 % の 1 3 時間へ、より長い反応時間への開始点 (onset-point) の移動を観察することにより間接的に立証された。1 5 から 4 0 への温度変化による M P O の加水分解のプロットは、温度上昇による加水分解速度の向上にもかかわらず、温度変数が湿度変化に比べて加水分解反応においてそれほど効果的でないことを示す (図 1 3 の C) 。また、温度による開始点の変化は、湿度による変化に比べて、実質的な差を示さなかった (図 1 3 の B 及び C) 。比較評価のために、1 n (C_t / C₀) 対 t プロットを用いて、擬一次反応速度論による k 値の合理的な計算 (方程式 1) のために、変換率変化において実質的に飽和した地点 (2 4 時間中) は無視した。異なる温度及び湿度条件による k 値は、4 0 及び相対湿度 9 9 % の条件が M P O の加水分解のための最適化された条件であることを示す。最適化された条件における k 値 (0 . 0 7 8 h⁻¹) は、溶液相システムにより得られた値の約 2 0 0 分の 1 と低かった (表 5 の順番 6) 。それに対して、方法 2 による結果 (k = 0 . 0 6 h⁻¹) は、方法 2 が水溶液システムで行われたにもかかわらず、最適化された条件における結果 (k = 0 . 0 7 8 h⁻¹) とほぼ一致した (表 5 の順番 9) 。U i O - 6 6 S / L P E I 1 0 k 複合体コーティングシステムに対するアプローチは、U i O - 6 6 S と L P E I 1 0 k の組み合わせにおいて触媒的活性が高度に反応工程依存的であることを示すだけでなく、実現可能性が低いことを示すものである。また、加水分解反応の直前に塩基と触媒を混合する方法 1 による場合を除いて、L P E I 1 0 k コーティングされた U i O - 6 6 S は、反応条件の状態に関係なく、M P O の加水分解において優れた触媒活性を示すことができなかった。

【 0 0 7 2 】

P E I s との組み合わせにおける実現可能性テストにより、方法 2 の反応において 4 - E M の存在が U i O - 6 6 S の固有の触媒的活性を保持するか否かを確認した。また、4 - E M がその高い p H 値 (1 0 . 9) によりルイス酸部位と反応すると、反応速度が速くなることが確認された。これら 2 つの 이슈を確認するために、図 1 4 の A に示すように、U i O - 6 6 S 及び 4 - E M を含む、準備した分散液に M P O 溶液を 1 分後に添加する方法 3 を行った。U i O - 6 6 S と 4 - E M の組み合わせを用いて、本発明において提

案した3つの異なる方法でMPOの加水分解を行った(図14のB)。方法2及び3による結果は、 $\text{UiO}-66\text{S}$ と4-EMの混合物を準備し、その後の滞留時間(retention time)に関係なく、同等のk値(それぞれ0.003及び0.006 min^{-1})及びTOF値(それぞれ0.003及び0.005 sec^{-1})が確認されたので、4-EMが $\text{UiO}-66\text{S}$ の触媒の活性に直ちに影響を及ぼすことを示すものである(図15並びに表5の順番10及び11)。これらの方法2及び3による数値は、方法1による結果と比較して、触媒的活性の大幅な低下を示し、TOF値においてそれぞれ約200分の1及び100分の1への減少を明確に示した(表5の順番3、10及び11)。PEI/ $\text{UiO}-66$ において示したように、方法2及び3による $\text{UiO}-66\text{S}$ への4-EMの導入を確認するために、TGA及びFT-IR分析を行った。しかし、少量の導入及び4-EMの低い分子量により、特性分析が困難であった。よって、粒子内に含まれる少量の元素を確認できるSTEM-EELS元素マッピング方法を用いてさらに分析を行った。その結果を図14のDに示す。図14のDに示すように、 $\text{UiO}-66\text{S}$ 自体の化学構造には不在のNグループが塩基存在下で加水分解反応を行い、その後の $\text{UiO}-66\text{S}$ 粒子で均一に発見されることが確認された。これは、反応物のうち唯一Nグループを有する4-EMが $\text{UiO}-66\text{S}$ に導入されたことを示すものである。このように、提案された酸塩基反応は、長期保存後に触媒的活性の大幅な減少をもたらすので、 $\text{UiO}-66$ 触媒との複合物質を提供するための塩基物質としての4-EMの使用の実現は依然として挑戦的な課題として取り組まれている。

【0073】

方法2により行われるMPO加水分解における触媒活性の実質的減少をより理解するために、密度関数理論(density functional theory; DFT)計算レベルで量子化学計算を行った。現在のDFT計算で最適化されているMOF媒介複合体の全ての幾何学を図16に示し、関連反応における自由エネルギー変化を表6に示す。 $\text{UiO}-66$ 上での4-EMによるMPOの置換反応(表6の6番目の反応)の自由エネルギーは、7.5 kcal mol^{-1} だけ多少増加した。これは、大気環境下では前記反応が起こりにくいことを示すものである。前記シミュレーション結果は、方法2及び3が低い反応速度を示すという実験結果を裏付けるものである。4-EMが $\text{UiO}-66$ 内の欠陥部位を不動態化すると、その後の触媒作用によりMPO置換反応が起こりにくくなる。よって、MPOが H_2O (29.5 kcal mol^{-1})に比べて $\text{UiO}-66$ 内でより低い結合エネルギー(16 kcal mol^{-1})を有するにもかかわらず、方法1が速い反応速度を示す理由を確認しようとした。結合自由エネルギーは水分子の場合のほうが大きい。前記環境は水そのものである。付着した H_2O 分子の頻繁な置換が発生するようにした。エネルギー的には、 H_2O によるMPOの置換活性化は反対の状況に比べて困難であるが、膨大な計算量により正確な数値は得られなかった。MPOと $\text{UiO}-66$ の化学結合が形成されると、分離すべきこのような相対的に大きな分子の活性化は、 H_2O 分子の分離に比べて容易でない。表6の最後の行に示す反応から、 $\text{UiO}-66$ 上でのMPOの触媒反応は1つのZr金属欠陥部位において発生することが確認された。しかし、図16のEに示すように、 $\text{UiO}-66$ 上でのMPO+ H_2O の安定した幾何学的構造は、MPO上のPと $\text{UiO}-66$ 上の他のコンジュゲート欠陥上のOHグループ間に結合を有する。よって、従来の機序とは異なり、他のZr部位上のヒドロキシ基が解毒反応工程で重要な役割を果たすことが確認された。本発明による解毒反応工程の新たな機序を図17に示す。

【0074】

【表 6】

反応	$\Delta G(\text{kcal/mol})$
$\text{UiO-66_OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{UiO-66_H}_2\text{O}$	-29.5
$\text{UiO-66_OH} + \text{MPO} \rightarrow \text{UiO-66_MPO}$	-16.0
$\text{UiO-66_OH} + 4\text{-EM} \rightarrow \text{UiO-66_4-EM}$	-23.5
$\text{UiO-66_H}_2\text{O} + \text{MPO} \rightarrow \text{UiO-66_MPO} + \text{H}_2\text{O}$	13.5
$\text{UiO-66_H}_2\text{O} + 4\text{-EM} \rightarrow \text{UiO-66_4-EM} + \text{H}_2\text{O}$	6.0
$\text{UiO-66_4-EM} + \text{MPO} \rightarrow \text{UiO-66_MPO} + 4\text{-EM}$	7.5
$\text{UiO-66_MPO} + \text{H}_2\text{O} + 4\text{-EM} \rightarrow \text{UiO-66_MPO_H}_2\text{O} + 4\text{-EM}$	-1.6

10

【0075】

前述した様々な実験及びDFTによる反応エネルギー予測結果によれば、MPO並びに4-EM及びPEIを含む塩基を共に長期保管すると、MPOの加水分解における触媒の活性の実質的減少がもたらされた。そのために、新たな触媒反応工程、例えば触媒と塩基の分離保管や、CWA sに曝露する際に混合を速くすることに関する研究はもとより、ZrベースMOF触媒に高度に安定した触媒的活性を付与できる新たな塩基物質を見出すことは、潜在的適用のために必ず解決しなければならない課題である。

20

【0076】

< 結論 >

高性能触媒反応のために、骨格形成反応 (framework reactions) における溶媒体積の関数でZrCl₄の加水分解及びBDCの脱陽子化を調節することにより、3つの異なる欠陥頻度 (defect density) 及び粒子サイズを有する、調節されたUiO-66触媒を合成することに成功した。より少ない溶媒体積の使用により、最も小さい粒子サイズ (ca. 100 nm) 及びルイス酸触媒反応で好まれる最も高い欠陥頻度 (単位クラスター当たり1.8) を有する、最も高い活性のUiO-66触媒 (UiO-66S) が提供された。UiO-66Sは、実質的に4-EM塩基存在下で、MPOに対して、UiO-66L (低い欠陥頻度: 単位クラスター当たり1.6, 1.88 s⁻¹) に比べて向上した加水分解速度を示した (TOF: 0.547 s⁻¹)。UiO-66Sにより、LPEI及びBPPEIを含む高分子性塩基存在下での実行可能性 (feasibility) を確認した。しかし、UiO-66中のルイス酸Zr部位とPEI中のルイス塩基アミン部位の強く速いライゲーション (ligation) により、MPO加水分解反応における触媒性能は著しくPEI含有量に依存적であった。また、溶液相においてUiO-66及びLPEIを1日保管したものは、UiO-66及びLPEIの新鮮な混合物に比べて、触媒的MPO加水分解速度を220分の1に減少させた (0.219 s⁻¹から0.001 s⁻¹へ)。これは、UiO-66とPEIの相互作用がMPO加水分解機序に基づいてUiO-66上のルイス酸Zr活性部位を実質的に減少させることに起因するものである。PEIによる結果に基づいて、4-EMもUiO-66の反応性に影響を及ぼすことが確認された。これも、酸塩基相互作用により説明される。有機塩基のキレート化による反応性変化を確認するために、密度関数理論 (density functional theories; DFT) 計算レベルで量子化学計算 (quantum chemical calculations) を行った。UiO-66内のZr部位におけるMPOとの4-EMの置換反応 (substitution reaction) はエネルギー吸収 (endergonic) 反応 (7.5 kcal mol⁻¹) であり、これは大気条件 (ambient condition) 下で反応が困難なこ

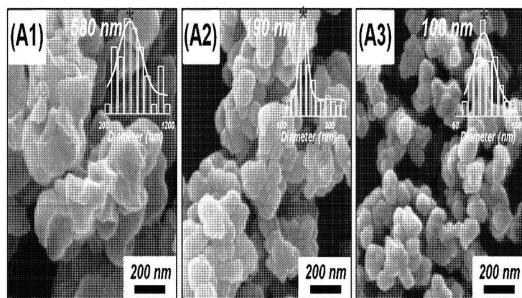
30

40

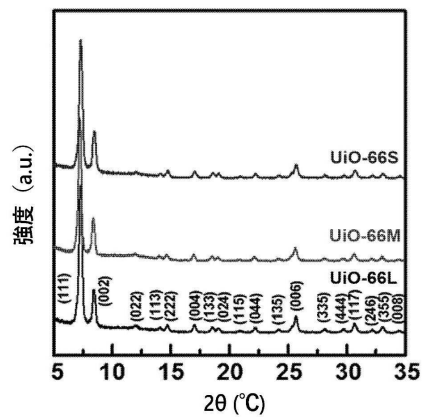
50

とに裏付けられる。本発明のさらなる実験的及び計算的研究において、 $Zr(IV)$ ベースMOF触媒と組み合わせるための、合理的に考案された新規な塩基物質の開発は依然として挑戦的な課題として取り組まれており、ルイス塩基部位含有物質と結合する $Zr(IV)$ ベースMOF触媒を用いる安定かつ均一な触媒反応を提供するために、触媒反応の合理的工程に関する研究に実質的関心が必要である。

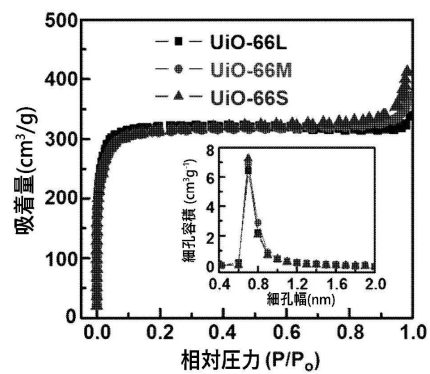
【図1A】



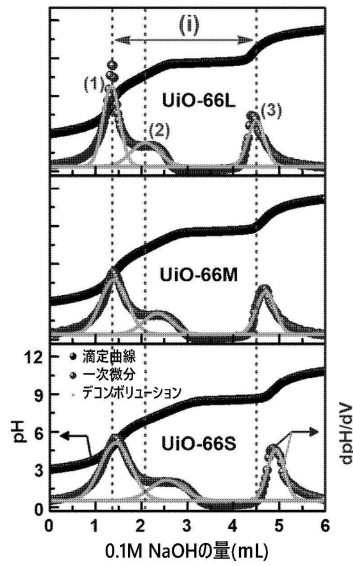
【図1B】



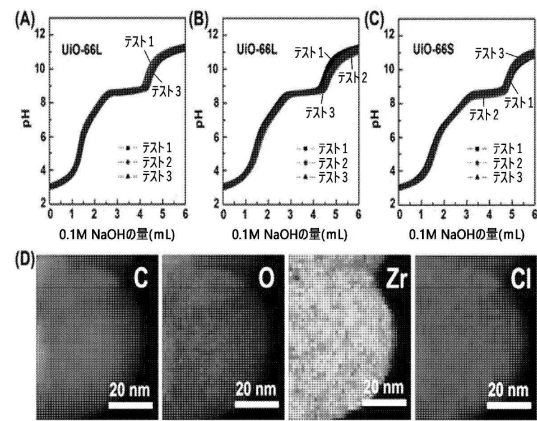
【図1C】



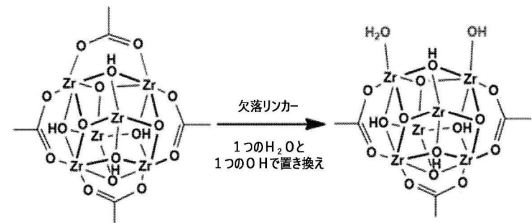
【図1D】



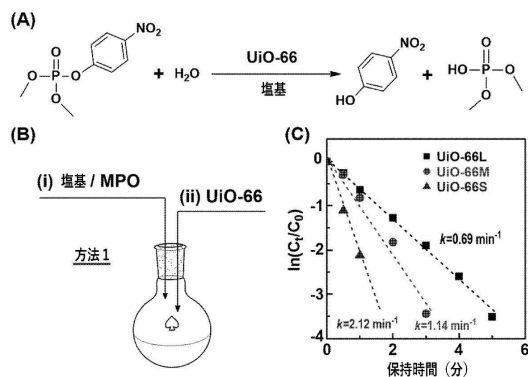
【図2】



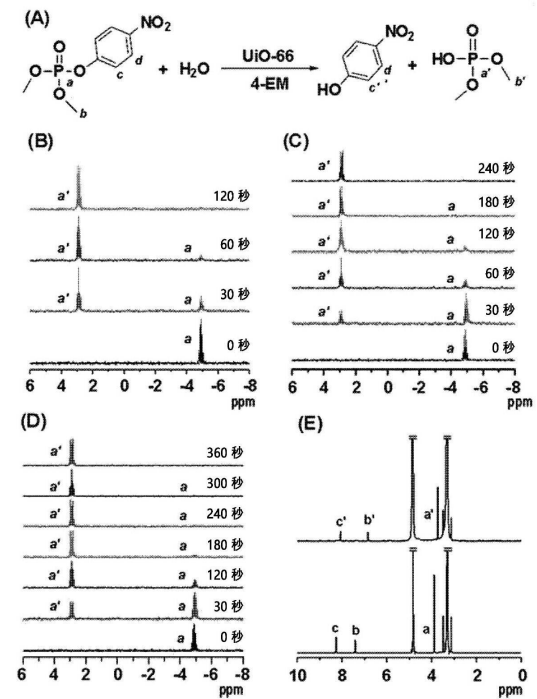
【図3】



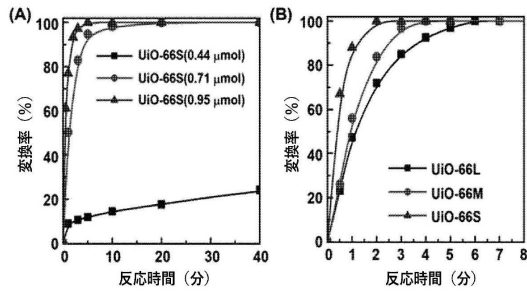
【図4】



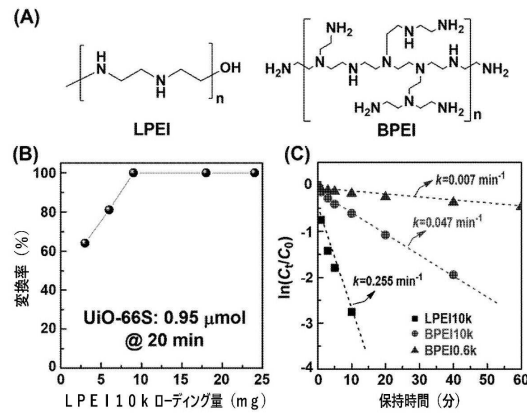
【図5】



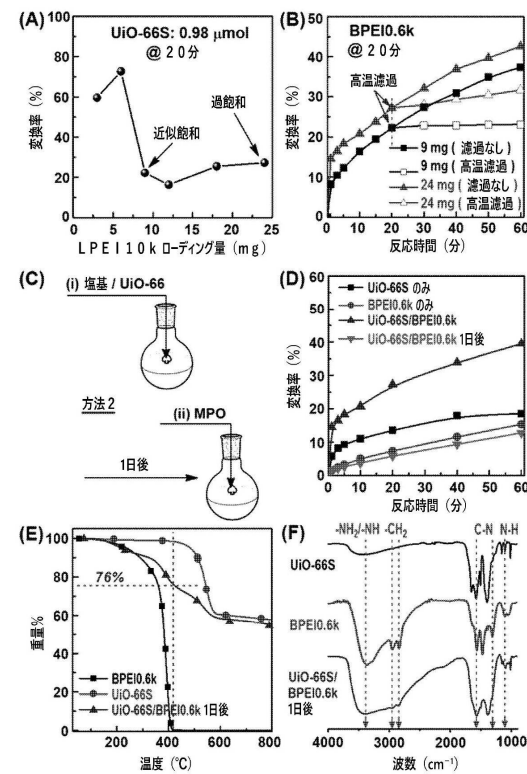
【図 6】



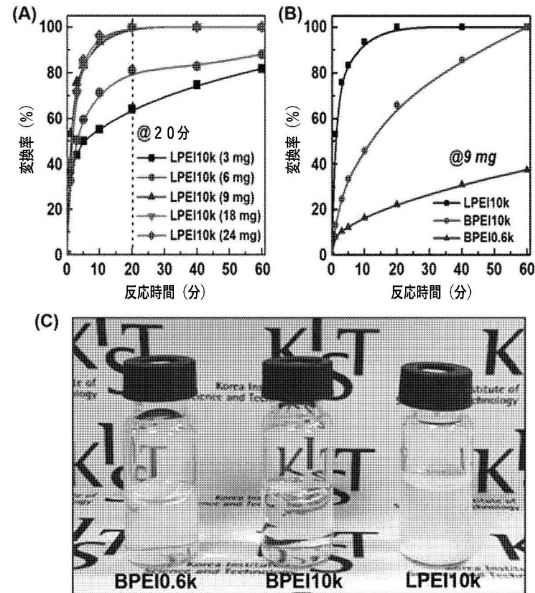
【図 7】



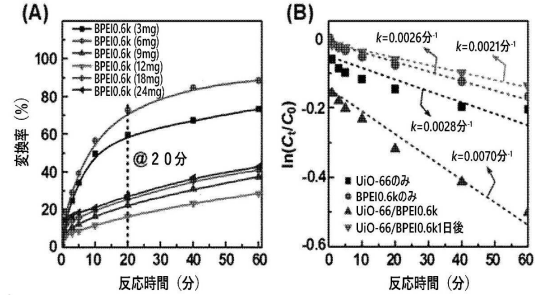
【図 9】



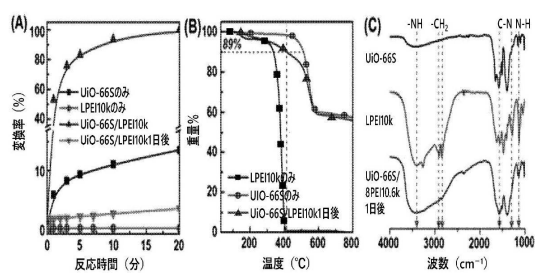
【図 8】



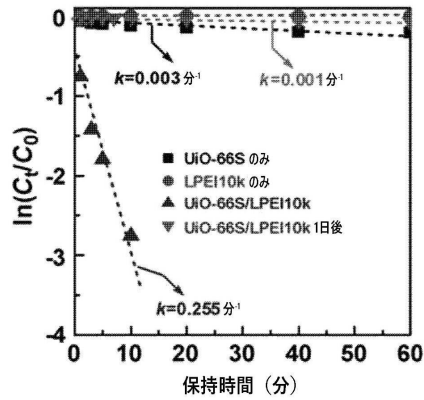
【図 10】



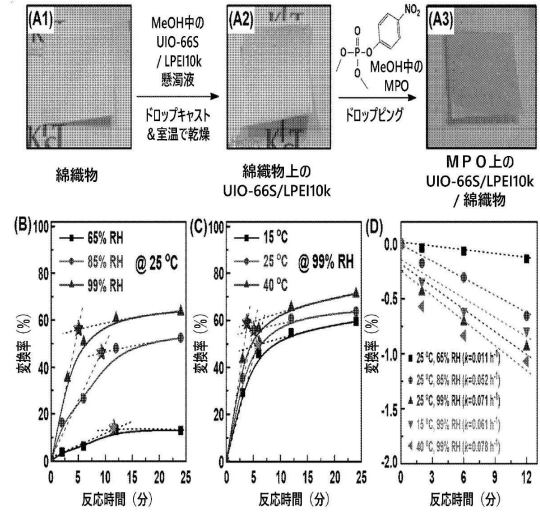
【図 11】



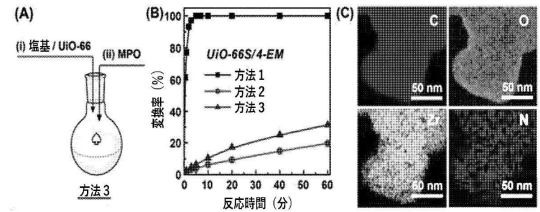
【図 1 2】



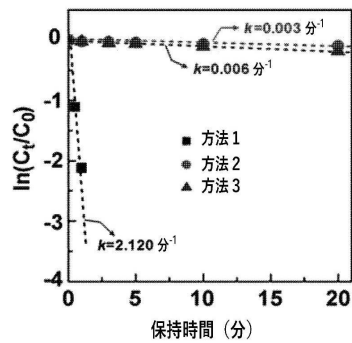
【図 1 3】



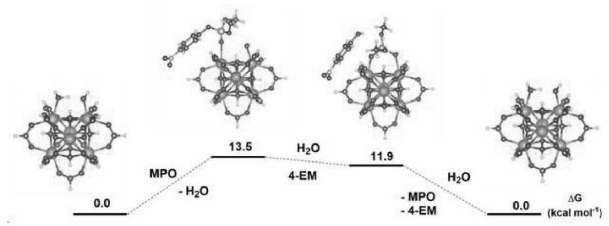
【図 1 4】



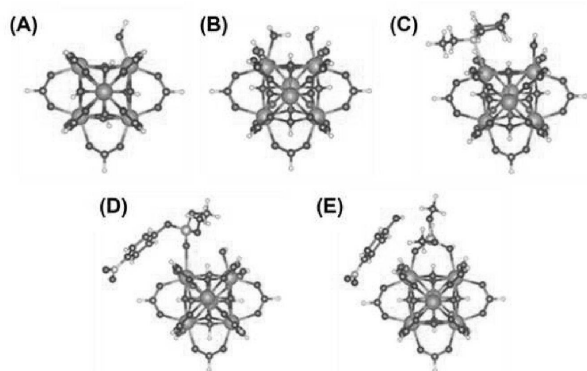
【図 1 5】



【図 1 7】



【図 1 6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
B 0 1 J	35/10	(2006.01)	B 0 1 J	35/10	3 0 1 J
B 0 1 J	29/03	(2006.01)	B 0 1 J	29/03	A
A 6 2 B	17/00	(2006.01)	A 6 2 B	17/00	
A 6 2 B	23/02	(2006.01)	A 6 2 B	23/02	
A 6 2 D	101/26	(2007.01)	A 6 2 D	101:26	
A 6 2 D	101/28	(2007.01)	A 6 2 D	101:28	

- (72)発明者 ホン, スン マン
大韓民国 0 2 7 9 2 ソウル ソンブク - ク ファラン - ノ 1 4 - ギル 5
- (72)発明者 ファン, スン サン
大韓民国 0 2 7 9 2 ソウル ソンブク - ク ファラン - ノ 1 4 - ギル 5
- (72)発明者 チョ, サンホ
大韓民国 0 2 7 9 2 ソウル ソンブク - ク ファラン - ノ 1 4 - ギル 5
- (72)発明者 ソ, チン ヨン
大韓民国 0 2 7 9 2 ソウル ソンブク - ク ファラン - ノ 1 4 - ギル 5
- (72)発明者 ヒョ, ト シュエン
大韓民国 0 2 7 9 2 ソウル ソンブク - ク ファラン - ノ 1 4 - ギル 5
- (72)発明者 ソン, ヨンハン
大韓民国 0 2 7 9 2 ソウル ソンブク - ク ファラン - ノ 1 4 - ギル 5
- (72)発明者 キム, ソジン
大韓民国 0 2 7 9 2 ソウル ソンブク - ク ファラン - ノ 1 4 - ギル 5
- (72)発明者 ソン, チャンジョ
大韓民国 0 2 7 9 2 ソウル ソンブク - ク ファラン - ノ 1 4 - ギル 5
- (72)発明者 アン ヨチン
大韓民国 0 2 7 9 2 ソウル ソンブク - ク ファラン - ノ 1 4 - ギル 5

審査官 小野 久子

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2016/0175827 (US, A1)
特表2017-519752 (JP, A)
特表2018-522860 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 1 B 3 7 / 0 0
A 6 2 B 1 7 / 0 0
A 6 2 B 2 3 / 0 2
A 6 2 D 3 / 3 5
B 0 1 J 2 9 / 0 3
B 0 1 J 3 5 / 1 0
B 0 1 J 3 7 / 0 4
F 4 2 B 3 3 / 0 6
F 4 2 D 5 / 0 4
A 6 2 D 1 0 1 / 2 6
A 6 2 D 1 0 1 / 2 8