

規則的に配置されたヨード基を持つ UiO 型 MOF を触媒とした選択的酸化

(北大院総化¹・北大院理²) ○堀井 元章¹・山下 将人¹・佐田 和己²

Selective Oxidation Catalyzed by UiO-type MOF with Regularly Arranged Iodine Groups (¹*Graduate School of Chemical Sciences and Engineering*, ²*Faculty of Science*) ○Motoaki Horii,¹ Masato Yamashita,¹ Kazuki Sada²

Metal organic frameworks (MOF) are nanoporous coordination polymers composed of organic ligands and metal ions, and their pore size and shape can be adjusted by changing the size of the organic ligands. In addition, the organic ligands in MOF can be easily modified to introduce various functional groups by post-synthetic modification (PSM). Therefore, MOF have been ever known to catalyze asymmetric aldol condensation reactions and oxidation reactions using hypervalent iodine. In this study, we investigated the development of new catalysts based on UiO-68 by surface modification via PSM. UiO-68-N₃ consisting of a zirconium ion cluster and AzTPDC, with two azide groups, was prepared, and the catalytic group and the environmental group with a steric hindrance were introduced into the MOF surface by PSM. By the screening of the oxidation of dihydroxybenzene in the presence of the resulting UiO-68-I/R catalyst, it was confirmed that the MOF with an iodine group as the catalytic group would oxidize the substrate selectivity based on the type of environmental group in the presence of the co-oxidant.

Keywords : Metal-Organic Frameworks; Substrate selectivity; Heterogeneous catalyst; Oxidation reaction using peroxyacid

金属有機構造体 (MOF) は有機配位子と金属イオンからなるナノ多孔性配位高分子であり、有機配位子のサイズを変えることで、その空孔サイズや形状の調節が可能である。また、有機配位子の化学変換も容易であり、様々な機能性官能基を導入することができる。そのためこれまでに不斉アルドール縮合反応や超原子価ヨウ素を用いた酸化反応において触媒として機能する MOF の開発が行われている。本研究では MOF の周期性を利用した選択性を持つ触媒開発を検討した。ジルコニウムイオンクラスターとアジド基を持つ配位子である AzTPDC からなる UiO-68-N₃ を作製し、触媒機能を持つ触媒基と立体障害となる環境基をクリック反応により触媒基 : 環境基 = 1 : 4 の割合で MOF に導入した。導入後の MOF である UiO-68-I/R 存在下におけるジヒドロキシベンゼンの酸化反応を試みた結果、触媒基としてヨード基を持つ MOF が共酸化剤存在下において、環境基の種類に基づく選択性を示す酸化触媒となっていることが確認された。

