

メソポーラス有機シリカ固定化触媒の XAFS 構造解析 XAFS Structural Analysis of Catalyst on Periodic Mesoporous Organosilica

原 賢二^a, 石戸 信広^a, 田 旺帝^b, 前川 佳史^c, 稲垣 伸二^c
Kenji Hara^a, Nobuhiro Ishito^a, Wang-Jae Chun^b, Yoshifumi Maegawa^c, Shinji Inagaki^c

^a北海道大学, ^b国際基督教大学, ^c(株)豊田中央研究所
^aHokkaido University, ^bInternational Christian University, ^cToyota Central R&D Laboratories., Inc.

我々は、制御されたナノ空間構造を有するメソポーラス有機シリカ(PMO)を利用して酵素を模倣した触媒系の構築に挑戦している。今回、XAFS 法を用いてメソポーラス有機シリカ上に形成した種々の金属錯体の構造を明らかにしようとした。メソポーラス有機シリカに各種金属錯体を固定化した試料の透過法 XAFS(X-ray absorption fine structure)測定により、錯体の電子状態および配位構造に関する精度の高い情報を得た。

キーワード： 触媒化学、XAFS、人工光合成、酵素模倣触媒、多核金属触媒

背景と研究目的：

CO₂、H₂O、N₂ などの身近に豊富に存在する小分子を燃料・資源に変換する触媒の開発は、化石資源依存からの脱却を図る人類存亡を賭けた重要な技術課題である。しかし、これらの小分子は安定であり、温和な条件での化学変換は困難とされている。我々は、これらの反応を常温・常圧で司る酵素の構造や機能に学び、その高度な仕組みのエッセンスを抽出した酵素模倣触媒系の構築を制御されたナノ空間構造を有するメソポーラス有機シリカ[1, 2]を利用して挑戦している[3, 4]。この取り組みにより、生体触媒の特異な反応活性の本質に迫るとともに、小分子を温和な条件で資源化できる新しい触媒設計の指針を得ようと計画した。

XAFS 法を用いてメソポーラス有機シリカ(PMO)上に形成した種々の金属錯体の構造を明らかにすることを本実験の目的とした。特に、4 から 5 Å の距離に近接して金属種を固定化することを重要な課題の一つとすることから、表面上での錯体の集積状態に関する精度の高い構造情報が XAFS 法によって得られることが期待された。

実験：

ビピリジン部位を骨格に有するメソポーラス有機シリカに各種金属錯体を固定化した試料(図 1)の XAFS スペクトルを透過法により得た。測定は、Ru-K(22.1 keV)、Ir-L3(11.2 keV)、Cu-K(9.0 keV) 吸収端において、室温あるいは 30 K で行った。なお、表面上での固定化率は金属錯体により異なり、RuCl₂(CO)₂ の固定化では、表面上ビピリジン部位の 7%が錯形成した。

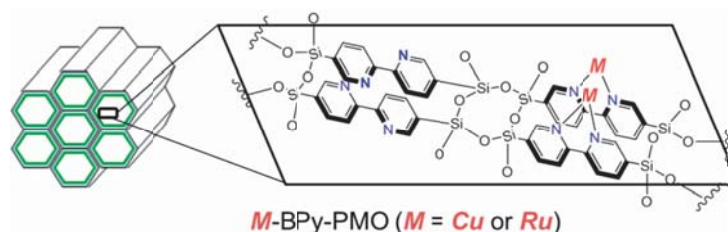


図 1. 金属錯体を固定化したメソポーラス有機シリカ

結果および考察：

メソポーラス有機シリカに各種金属錯体を固定化した試料の室温あるいは 30 K における XAFS(透過法)測定により、表面上の錯体の電子状態および配位構造に関する精度の高い情報を得た。 $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2$ の固定化では、対応する分子状の錯体の同様のスペクトルが得られた(図2)。固定化された錯体間の距離に関しては本実験のみで結論できないため、他の分光測定や理論計算の併用が必要である。

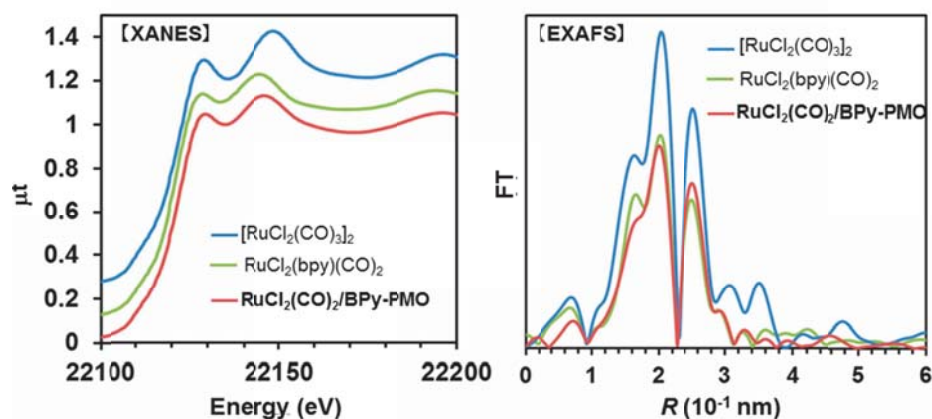


図2. Ru 錯体を固定化したメソポーラス有機シリカの Ru-K 拡散吸収端の XANES スペクトル(左)および動径分布関数(右)

今後の課題：

より詳細な構造解析については、理論計算等を用いながら解明する予定である。得られた構造情報を触媒設計にフィードバックすることにより、新規な触媒設計指針の確立につながると期待される。

参考文献：

- [1] S. Inagaki et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9611-9614, (1999).
- [2] S. Inagaki et al., *Nature*, **416**, 304-307, (2002).
- [3] M. Waki et al., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **50**, 11667-11671, (2011).
- [4] M. Waki et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, in press, (10.1021/ja4131609), (2014).