

## 鉄錯体を固定化したメソポーラス有機シリカの XAFS 構造解析 XAFS Structural Analysis of Iron Complex-Immobilized Periodic Mesoporous Organosilica

原 賢二<sup>a</sup>, Pushkar Shejwalkar<sup>a</sup>, 石戸 信広<sup>a</sup>,  
前川 佳史<sup>b</sup>, 猪飼 正道<sup>b</sup>, 稲垣 伸二<sup>b</sup>  
Kenji Hara<sup>a</sup>, Pushkar Shejwalkar<sup>a</sup>, Nobuhiro Ishito<sup>a</sup>,  
Yoshifumi Maegawa<sup>b</sup>, Masamichi Ikai<sup>b</sup>, Shinji Inagaki<sup>b</sup>

<sup>a</sup>北海道大学, <sup>b</sup>(株)豊田中央研究所  
<sup>a</sup>Hokkaido University, <sup>b</sup>Toyota Central R&D Laboratories., Inc.

本研究では、ピピリジン部位を骨格に有するメソポーラス有機シリカ(BPy-PMO)に鉄種を固定化し、触媒的応用を試みた。これまでに、鉄種を固定化した PMO がアミンによるエポキシドの開環によりアミノアルコールを生成する反応の効率良い触媒として機能することを見出した。そこで固定化された鉄種の構造を XAFS(X-ray absorption fine structure)測定によって明らかにすることにより、さらに高い機能を有する触媒開発の設計指針を得ることとした。

**キーワード：** 触媒化学、酵素模倣触媒、新規触媒反応場、有機合成、鉄、アミノアルコール

### 背景と研究目的：

CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> などの身近に豊富に存在する小分子を有用な化合物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(PMO)[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。

本研究では、ピピリジン部位を骨格に有するメソポーラス有機シリカ(BPy-PMO)[4]を金属種の固定化に用いることとし、固定化する金属種として鉄に着目した。鉄は安価であるとともに人体へ無害であり、種々の産業界では触媒としての多用が望まれているが、望ましい活性種構造を実現するのは必ずしも容易ではない。そこで、PMO の構造的長所を活用することにより人工酵素模倣型の特異な触媒機能の発現を鉄の系において実現し、産業基盤技術として提供する見込みを得ることを目的とした。

これまでに、鉄を固定化した BPy-PMO がアミンによるエポキシドの開環によりアミノアルコールを生成する反応の効率良い触媒として機能することを見出した(図 1)。PMO の高密度に官能

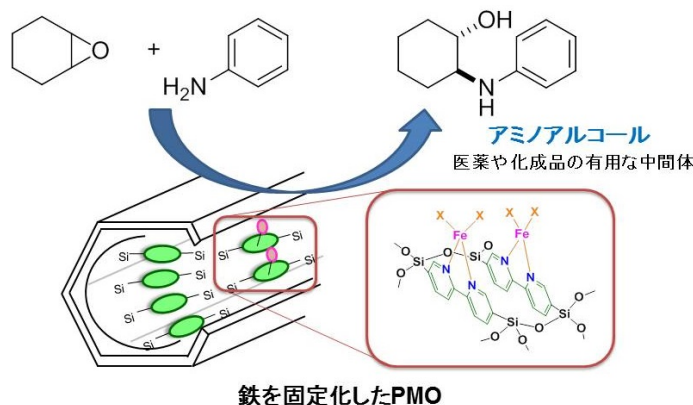


図 1. 鉄種を固定化したメソポーラス有機シリカを触媒とするエポキシド開環によるアミノアルコール生成反応

基化された環境が酵素模倣型の協奏的触媒機能を発現させたと考えている。アミノアルコールは医薬・化成品の重要な中間体である。本研究では、固定化された鉄種の構造を XAFS(X-ray absorption fine structure)測定によって明らかにすることを旨とした。

#### 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(BPy-PMO)[4]の表面上に種々の条件で鉄種を固定化して作製した触媒を測定試料とした。Fe-K(7.1 keV, Si(111))の吸収端について、ガスフロー型イオンチャンバーを用いた透過法(室温あるいは 30 K)で XAFS 測定(クイックスキャン)を BL14B2 で行った。

#### 結果と考察：

固定化された鉄種の構造を明らかにすべく、Fe-K 吸収端の XAFS 測定を行った(図 2)。対応する分子性の錯体のスペクトルと比較すると明らかに異なるスペクトルが得られた。

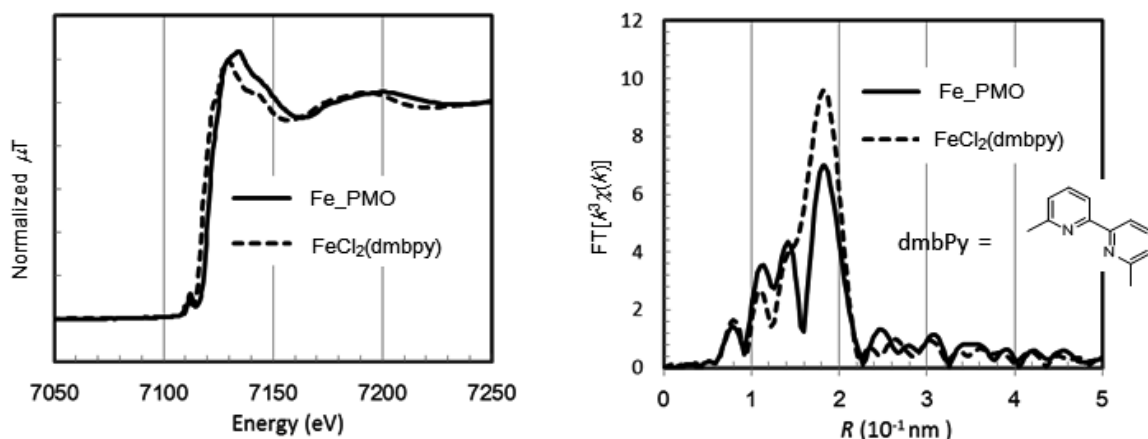


図 2. メソポーラス有機シリカ上に鉄種を固定化した触媒 Fe-K 吸収端 XANES スペクトル(左)および動径分布関数(右)(破線は対応する分子性の錯体のスペクトル)

今回 BPy-PMO 上への固定化した鉄種は、対応する分子性の錯体の構造と異なることが明らかとなった。BPy-PMO 上においても、分子性の錯体と同様に Fe:ビピリジン部位=1:1 の錯形成が達成されていると予測されるので、今回のスペクトル上の変化は、BPy-PMO の立体的あるいは電子的な特異性を反映している可能性がある。調製法を引き続き検討して、BPy-PMO 上で形成される錯体構造を精査する必要がある。

#### 今後の課題：

今回得られた知見を踏まえて、触媒性能を司る構造要因を明らかにするとともに、より高い機能を有する触媒の開発を行う。

#### 参考文献：

- [1] S. Inagaki et al., *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 9611 (1999).
- [2] S. Inagaki et al., *Nature* **416**, 304 (2002).
- [3] M. Waki et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **50**, 11667 (2011).
- [4] M. Waki et al., *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 4003 (2014).