

鉄錯体を固定化したメソポーラス有機シリカの触媒機能解析 Studies on Catalytic Function of Iron Complex-Immobilized Periodic Mesoporous Organosilica

原 賢二^a, Pushkar Shejwalkar^a, 前川 佳史^b, 猪飼 正道^b, 稲垣 伸二^b
Kenji Hara^a, Pushkar Shejwalkar^a, Yoshifumi Maegawa^b, Masamichi Ikai^b, Shinji Inagaki^b

^a東京工科大学, ^b(株)豊田中央研究所
^aTokyo University of Technology, ^bToyota Central R&D Laboratories., Inc.

本研究では、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)に鉄種を固定化し、触媒的应用を試みた。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反応条件下における構造を明らかにするために、XAFS(X-ray absorption fine structure)測定を行ったところ、反応条件下において触媒前駆体の配位子が反応基質に置換されることを確認した。

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

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、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]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

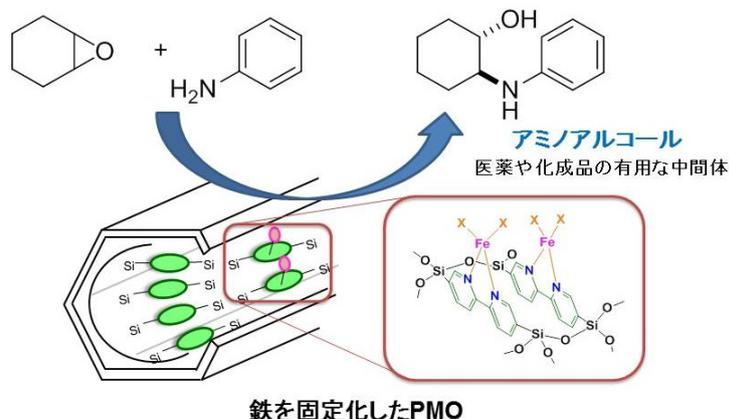


図 1. 鉄種を固定化したメソポーラス有機シリカを触媒とするエポキシド開環によるアミノアルコール生成反応

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反応条件下における構造を 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 FeCl_2 を前駆体として鉄種を固定化して作製した触媒を測定試料とした。まず、触媒を反応溶媒である塩化メチレンに浸漬し、その後に、反応基質のシクロヘキセン、アニリンを段階的に添加した。その他種々の反応条件下における Fe-K(7.1 keV)吸収端の XAFS 測定(クイックスキャン、室温、透過法)を、モノクロメータ結晶面方位 Si(111)、ガスフロー型イオンチャンバーを用いて BL14B2 で行った。

結果および考察：

固定化された鉄種の反応条件下における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)。反応基質であるエポキシドおよびアニリンを添加することにより、動径構造関数 $R = 1.8 \text{ \AA}$ の成分が減少しており、Fe に配位していた Cl が反応基質に置換されることを示す結果である。なお、鉄種の価数は反応基質の添加によって変化しなかった。

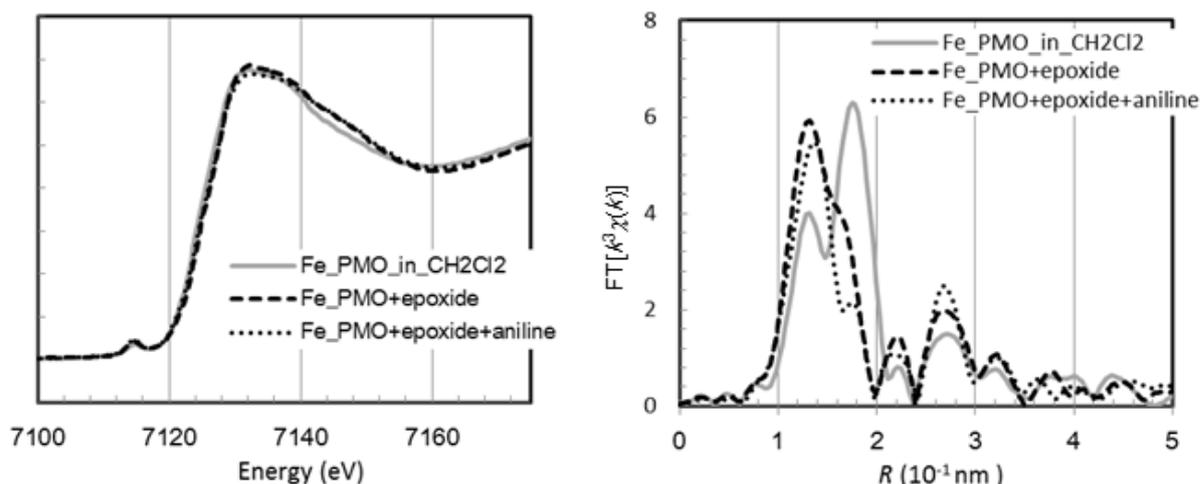


図 2. メソポーラス有機シリカ上に鉄種を固定化した触媒の反応条件下における Fe-K 吸収端 XANES スペクトル(左)および動径構造関数(右)

今回、BPy-PMO 上に固定化した鉄種に結合していた Cl 配位子が反応基質によって置換された状態で触媒反応が進行することを示す結果を得た。触媒の活性と反応条件下における構造の相関を引き続き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).