

## 金属錯体固定化メソポーラス有機シリカの XAFS 構造解析 XAFS Structural Analysis of Metal Complex-Immobilized Periodic Mesoporous Organosilica

原 賢二<sup>a</sup>, 石戸 信広<sup>a</sup>, 前川 佳史<sup>b</sup>, 稲垣 伸二<sup>b</sup>  
Kenji Hara<sup>a</sup>, Nobuhiro Ishito<sup>a</sup>, Yoshifumi Maegawa<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.

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：

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、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：

Fe および Ru 錯体を固定化したメソポーラス有機シリカを試料とした。触媒反応を検討している試料に関しては、触媒反応前後における比較も行った。Fe-K(7.1 keV, Si(111))および Ru-K(22.1 keV, Si(311))の吸収端について、ガスフロー型イオンチャンバー透過法(室温あるいは30 K)で XAFS 測定を BL14B2 で行った。

### 結果：

Ru 錯体を固定化したメソポーラス有機シリカの Ru-K 吸収端における XANES スペクトルおよび動径分布関数を図 1 に示すこの結果は、メソポーラス有機シリカ上に固定化された Ru 錯体の構造が触媒反応(シクロオクテンのエポキシ化反応)の前後で変化していること示している。具体的には反応前に Ru に配位していた CO 配位子の一部が触媒反応条件下で酸化除去されて、水分子に置換されたのではないかと推測される。

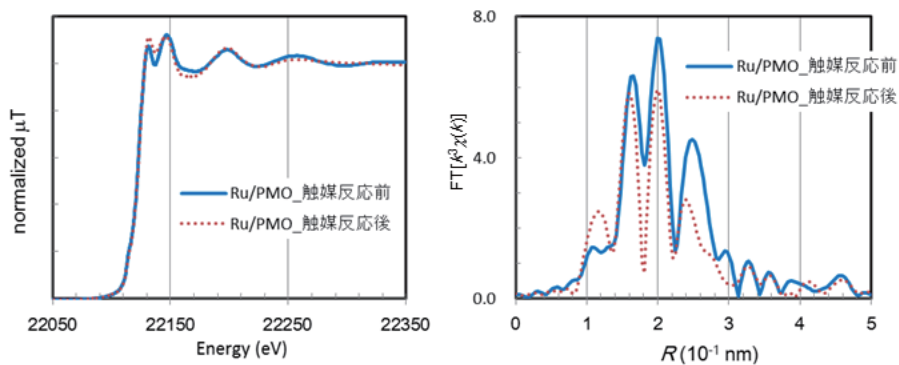


図 1. Ru 錯体を固定化したメソポーラス有機シリカの Ru-K 吸収端における XANES スペクトル(左)および動径分布関数(右)

#### 今後の課題：

より詳細な構造解析について理論計算等を用いながら現在解明中である。得られた構造情報を触媒設計にフィードバックしており、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 (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).