

(様式第5号)

メソポーラス有機シリカに固定化した金属錯体の XAFS 構造解析  
XAFS Structural Analysis of Metal Complex  
Supported on Periodic Mesoporous Organosilica

原 賢二, 齊藤 聡典  
Kenji Hara, Akinori Saito

東京工科大学  
Tokyo University of Technology

### 1. 概要

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) の細孔表面上に金属錯体を固定化して特異な分子変換機能を発現する触媒系の構築を行うために、PMO に固定化した種々の金属種の XAFS 法による構造解析を行った。その結果、対応する構造既知の分子性の錯体のスペクトルとの比較などにより、固定化構造に関する情報を得ることができた。

XAFS structure analyses of the metal species immobilized on periodic mesoporous organosilica (PMO) were conducted for the development of unique catalysis by using the ordered nano-space in PMO. The structural information of the immobilized metal species on PMO was successfully obtained by data analysis including comparison of the XAFS spectra with those of the known molecular metal complexes.

### 2. 背景と目的

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) の細孔表面上に金属錯体を固定化して特異な分子変換機能を発現する触媒系の構築を行っている。ここで鍵となるのは、XAFS 法による固定化された金属錯体の構造決定である。これまでに、ルテニウムおよび鉄を固定化した錯体について XAFS 測定によってそれらの構造を明らかにし、その後、それぞれの系について特異な触媒機能を見出すことができた。今回、新たな特異な触媒系の開発を目的として、銅、パラジウムなど他の金属種の固定化を行い、XAFS 法による構造解析を行った。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

測定試料は、細孔表面上に金属錯体を固定化したPMOである。図1に示すように、PMOの粉末を金属錯体の溶液に浸漬させた後に、洗浄および真空乾燥を行うことにより試料を得た。

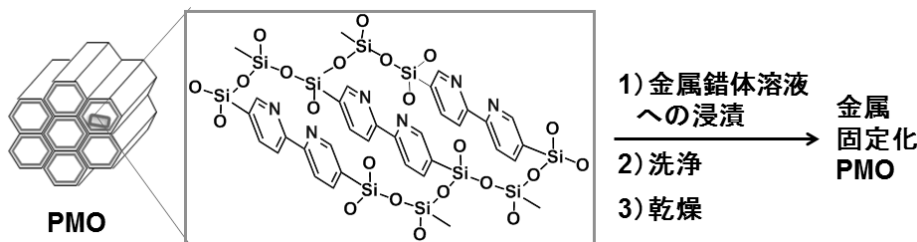


図1 メソポーラス有機シリカ(PMO)の細孔表面上での金属錯体の固定化

XAFS 測定は、BL07 および BL11 を利用して、固定化した金属のそれぞれの吸収端において室温下でイオンチャンバーを用いた透過法により行った。

#### 4. 実験結果と考察

PMO の細孔表面上に固定化した銅錯体の XAFS スペクトルの 1 例を図 2 に示す。対応する構造既知の分子性の銅錯体のスペクトルとほぼ一致することから、PMO の細孔表面上に固定化した銅錯体の構造は分子性の銅錯体に類似しているであろうと判断される。

その他の金属錯体についても同様に PMO 上に固定化し、それらの固定化構造に関する情報を得ることができた。

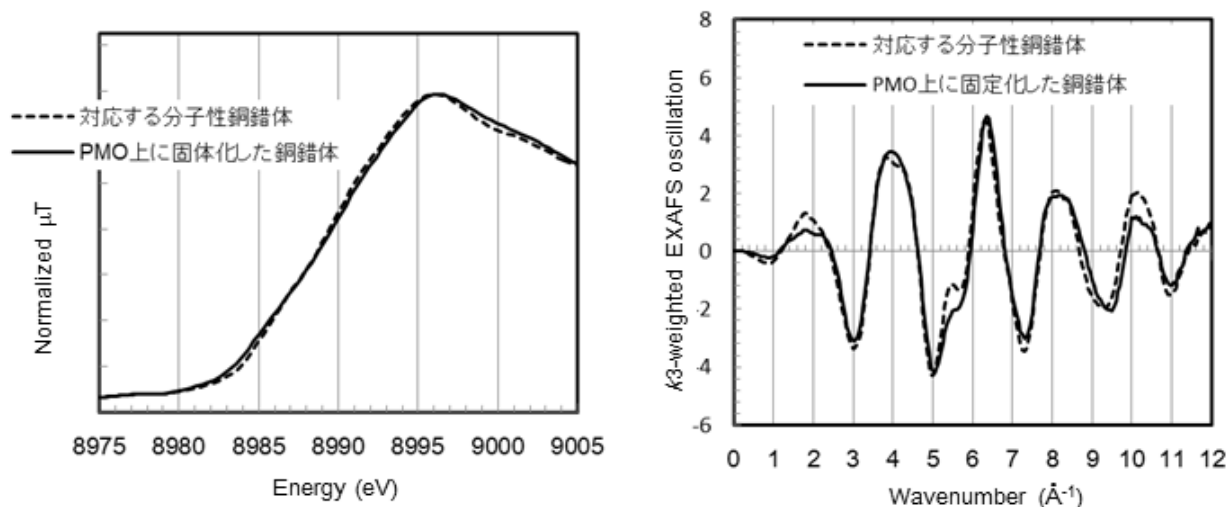


図 2 メソポーラス有機シリカ(PMO)の細孔表面上に固定化した銅錯体と対応する分子性錯体の XAFS スペクトルの比較

#### 5. 今後の課題

今後、得られたスペクトルをより詳細に解析することにより、正確な固定化構造を明らかにする。それにより、固定化構造と触媒活性との相関を得て、より高性能な機能を発現する触媒や新たな反応系に適用可能な触媒の設計指針にフィードバックする。

また、今回は触媒反応に使用する前の触媒を測定試料としたものの、触媒反応中に触媒の構造が変化する可能性は十分に考えられる。そこで、反応終了後、さらには、反応中の触媒構造を明らかにする測定計画についても考案する予定である。

#### 6. 参考文献

Novel Mesoporous Materials with a Uniform Distribution of Organic Groups and Inorganic Oxide in Their Frameworks, \*S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, **J. Am. Chem. Soc.**, 121, 9611-9614 (1999).

#### 7. 論文発表・特許

Solid Chelating Ligand: Periodic Mesoporous Organosilica Containing 2,2'-Bipyridine within the Pore Walls, M. Waki, Y. Maegawa, K. Hara, Y. Goto, S. Shirai, Y. Yamada, N. Mizoshita, T. Tani, W. J. Chun, S. Muratsugu, M. Tada, A. Fukuoka, \*S. Inagaki, **J. Am. Chem. Soc.**, 136, 4003-4011 (2014).

Ruthenium-Immobilized Periodic Mesoporous Organosilica: Synthesis, Characterization, and Catalytic Application for Selective Oxidation of Alkanes, N. Ishito, H. Kobayashi, K. Nakajima, Y. Maegawa, S. Inagaki, K. Hara, \*A. Fukuoka, **Chem. Eur. J.**, 21, 15564-15569 (2015).

#### 8. キーワード

触媒, XAFS, メソポーラス有機シリカ

#### 9. 研究成果公開について

論文 (査読付) 発表の報告

(報告時期: 2019 年 3 月)