

(様式第5号)

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

原 賢二 北海道大学触媒化学研究センター  
Kenji Hara, Catalysis Research Center, Hokkaido University

石戸 信広 北海道大学総合化学院  
Nobuhiro Ishito, Graduate School of Chemical Sciences and Engineering,  
Hokkaido University

### 1. 概要

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、メソポーラス有機シリカ上に固定化した金属種の透過法 XAFS 測定を行った。その結果、各試料について良好な XAFS スペクトルを得た。通常の均一系では形成困難な Fe:ビピリジン=1:1 の錯体形成がメソポーラス有機シリカ上で達成できたことが示唆された。

We have been challenging enzyme-mimic catalyst systems by using periodic mesoporous organosilica. We conducted transmittance XAFS measurements on metal species immobilized on periodic mesoporous organosilica and obtained good quality of XAFS data. The XAFS data analysis suggested that Fe immobilization on the periodic mesoporous organosilica was achieved via complexation with a ratio of Fe : bipyridine = 1:1, which is generally difficult to realize with homogeneous molecules.

### 2. 背景と目的

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。申請者らは、これらの反応を常温・常圧で司る生体（酵素、光合成）機能に学び、その高度な仕組みのエッセンスを、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。今回は鉄錯体を固定化した試料についての XAFS 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）

試料：メソポーラス有機シリカ上に鉄錯体を固定化した試料（粉末）（例として図1）

実験方法：透過法 XAFS（EXAFS および XANES スペクトル）

Fe-K (7.1 keV)

EXAFS: 測定範囲 7.0~7.7 keV、測定精度 1.0~6.5 eV

XANES: 測定範囲 7.05~7.15 keV、測定精度 0.35 eV

解析方法：ソフトウェア REX を利用

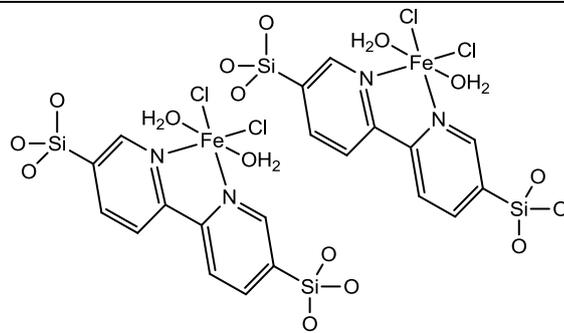


図1：Fe錯体を固定化したメソポーラス有機シリカの推定部分構造

#### 4. 実験結果と考察

各試料について良好な XAFS スペクトルを得た。例として、鉄錯体を固定化したメソポーラス有機シリカの XAFS スペクトル（赤）を標準試料のスペクトルとともに図2に示す。通常の均一系では形成困難な Fe:ビピリジン=1:1 の錯体形成がメソポーラス有機シリカ上で達成できたことが示唆された。より詳細な構造解析を行い、触媒反応探索とより安定な触媒の設計に反映させた。

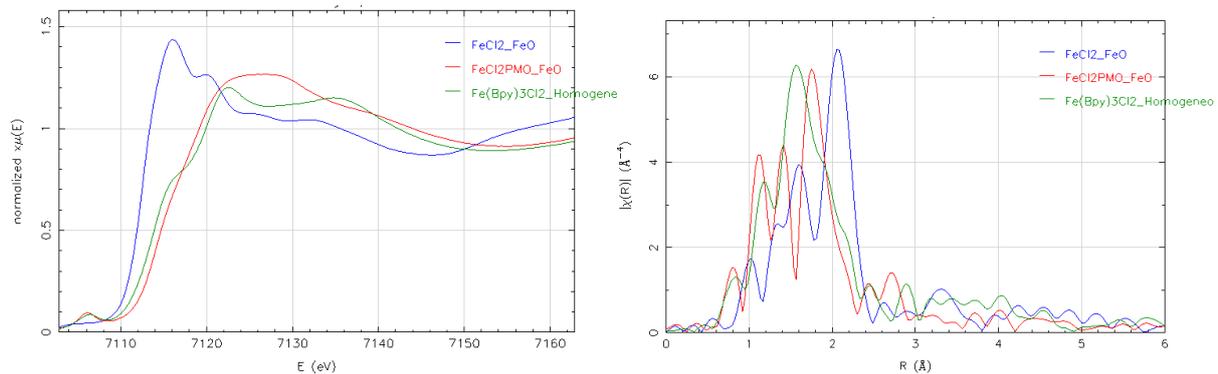


図2：鉄錯体を近接固定化したメソポーラス有機シリカのXAFSスペクトル（赤）  
（標準試料：FeCl<sub>2</sub>（青）、Fe(bpy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>（緑））

#### 5. 今後の課題

今回得られた各種触媒構造を踏まえて、高性能な触媒を設計・開発し、今後の測定試料とする。反応系によっては、反応系中の触媒種のその場観察が重要となるので、測定セルの設計と導入が課題である。

#### 6. 参考文献

- M. Waki, N. Mizoshita, T. Tani and S. Inagaki, "Periodic Mesoporous Organosilica Derivatives Bearing a High Density of Metal Complexes on Pore Surfaces", *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 11667.  
Inagaki, S; Guan, S; Fukushima, Y; et al. "Novel mesoporous materials with a uniform distribution of organic groups and inorganic oxide in their frameworks", *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 9611

#### 7. 論文発表・特許

前川 佳史・後藤 康友・石戸 信広・原 賢二・田 旺帝・福岡 淳・稲垣 伸二 “メソポーラス有機シリカに固定したイリジウム錯体による触媒の直接 C-H 活性化”，01-05，第60回有機金属化学討論会，2013年9月12-14日，東京

#### 8. キーワード

XAFS、触媒、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： 2016 年 3 月）