

## メソポーラス有機シリカ固定化鉄錯体触媒の担体効果の解明 Studies on Support Material Effect of Periodic Mesoporous Organosilica in Iron-catalyzed Reaction

原 賢二, Pushkar Shejwalkar, 寺地 勇人  
Kenji Hara, Pushkar Shejwalkar, Yuto Teraji

東京工科大学  
Tokyo University of Technology

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 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, XAFS, 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 の構造的長長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 の高密度に官能基化さ

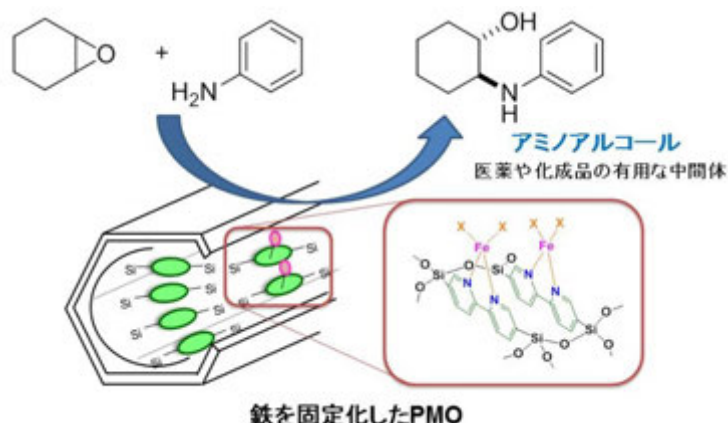


図 1. 鉄種を固定化したメソポーラス有機シリカを触媒とする  
エポキシド開環によるアミノアルコール生成反応

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。本触媒反応は、鉄種を担持する担体材料によって触媒機能が著しく異なる。そこで本研究では、異なる担体材料上に固定化された鉄種の構造を XAFS 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]、ビピリジン部位を導入したメソポーラスシリカなど複数の担体材料の表面上に鉄種を固定化して作製した触媒を測定試料とした。測定は BL14B2 で、Fe-K (7.1 keV)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 30K)で、モノクロメーターに Si(111)を用いたクイックスキャンで行った。

#### 結果および考察：

固定化された鉄種の構造が担体材料によってどのような差異を生じるのかを明らかにすべく、Fe-K 吸収端の XAFS 測定を行った。

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)とビピリジン部位を導入したメソポーラスシリカの比較(図 2)では、価数などの電子状態は類似しているものの、前者の方が近接原子の配位数がより小さいことを示唆する結果を得た。触媒の活性と構造の相関を引き続き精査する必要がある。

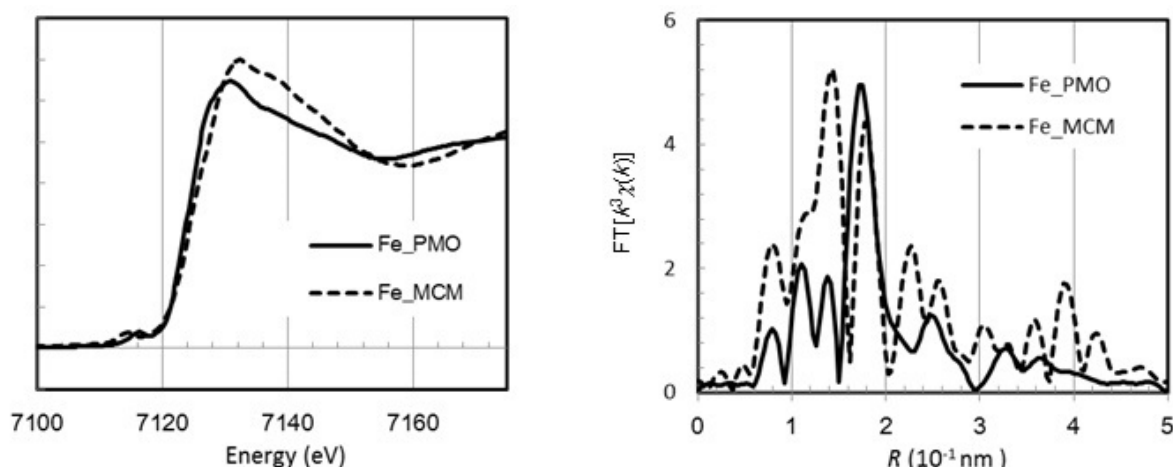


図 2. メソポーラス有機シリカ上に鉄種を固定化した触媒(Fe\_PMO)とメソポーラスシリカ上に鉄種を固定化した触媒(Fe\_MCM)の Fe-K 吸収端 XANES スペクトル(左)および動径分布関数(右)

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唆する結果を得た。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).