

大阪大学蛋白質研究所先端核磁気共鳴装置群利用報告書

(トライアルユース・成果非占有利用)

利用企業名	株式会社 豊田中央研究所	
利用者部署、氏名	稲垣特別研究室 前川 佳史、稲垣 伸二	
連絡先 住所	〒480-1192 愛知県長久手市横道 41-1	
連絡先 電話番号 Fax、E-Mail	Tel. 0561-71-7139 Fax 0561-63-6507 E-mail ymaegawa@mosk.tytlabs.co.jp	
利用課題名	メソポーラス有機シリカに固定した金属錯体の構造解析	
概要	<p>有機シリカハイブリッド骨格を有する新規ナノ空間材料(メソポーラス有機シリカ)は、金属錯体の固定化担体として優れた化学的性質を有している。例えば、最近、有機シリカの細孔表面に金属錯体を直接固定したところ、均一系錯体を超える高い触媒活性と耐久性が発現することを見出した。そこで、メソポーラス有機シリカに固定した金属錯体の化学構造を解析し、特異な触媒活性と耐久性発現の関連性を明らかにしようと試みている(図1)。既に、従来の固体 NMR (^{13}C) や他の分析法による解析を行ったが、固定された金属錯体量が骨格の他の有機成分に対し微量過ぎるため(約5%)、目的とするシグナルがノイズに埋没して解析が困難となっている。本課題では、高感度固体 NMR 装置を利用することで、この微量にしか存在しない成分由来のピーク検出を試みるとともに、その構造解析が可能かを判断する。</p>	
利用実施時期及び期間	2014/2/18-20	
利用 NMR 装置	700 MHz 固体 NMR MAS 速度 12kHz、ローター径 4mm、コンソール JEOL 製	
成果の概要	目的	<p>本課題はメソポーラス有機シリカに微量に固定された金属錯体の化学構造を NMR スペクトルから明らかにすることである。他の有機基成分に比べて金属錯体部位は微量であるため、差スペクトルから錯体由来のピーク抽出を検討する。まずは、目的シグナルがノイズに埋没しない高 SN 比のスペクトルデータの取得を目指す。</p>

	実験内容	<p>金属錯体を固定化していないメソポーラス有機シリカ(BPy-PMO)をリファレンスとし、このPMOにパラジウムやイリジウム錯体を固定化した試料を測定した。両者のスペクトルデータを比較することで、錯体部位に由来するピークの検出を試みる。</p>
	結果及び考察	<ul style="list-style-type: none"> ・本サンプルの測定前に、マシントラブルが発生し、測定期間内に全測定試料のスペクトルデータが得られなかった。 ・良質なスペクトルデータを得るためには、この材料に特有の測定条件を設定する必要があることがわかった。 ・今回得られたデータのうち、リファレンスのサンプル（BPy-PMO）のスペクトルデータの位相が合っていないため、他試料との単純比較ができなかったが、金属錯体を固定化した試料には、BPy-PMO以外のシグナルやピーク強度の増減が観察された。試料によっては、金属に配位したビピリジン以外の配位子に由来する化学情報を読み取れることがわかった（図2～7）。 ・高回転数でNMRスペクトル測定を実施したことで、従来の測定条件で測定したスペクトルよりサイドバンドピークの重なりが少なくなり、明瞭なスペクトルデータを得られることを確認した。 ・有機シリカ細孔壁の金属が配位したビピリジン基と、配位していないビピリジン基のケミカルシフトの変化量は少なく、差スペクトルから金属錯体に由来するピークのみを検出することは難しいと考えられる。
社会・経済への波及効果の見通し	現状の測定データのみでは、社会・経済への波及効果の見通しは判断できない。	
成果公開時期の希望	<input type="checkbox"/> 即時公開 <input checked="" type="checkbox"/> 論文・特許公開後（最大2年後まで）	
利用周辺環境に関する希望		
その他	（上記の項目以外でご意見等お願いします。）	

本報告書については、印刷または必要な編集・加工を行った上で公開します。また、別途開催予定の成果報告会・シンポジウムや委託事業報告書作成時において、本報告書の内容についての資料作成または発表をお願いする場合があります。

1. 金属錯体を固定化したビピリジン架橋メソポーラス有機シリカ(BPy-PMO)について

メソポーラス有機シリカに固定化された金属錯体はメソ細孔表面に直接固定化されている。その存在量は5 wt%以下であり、配位していないビピリジン基が多数存在している (図 1)。

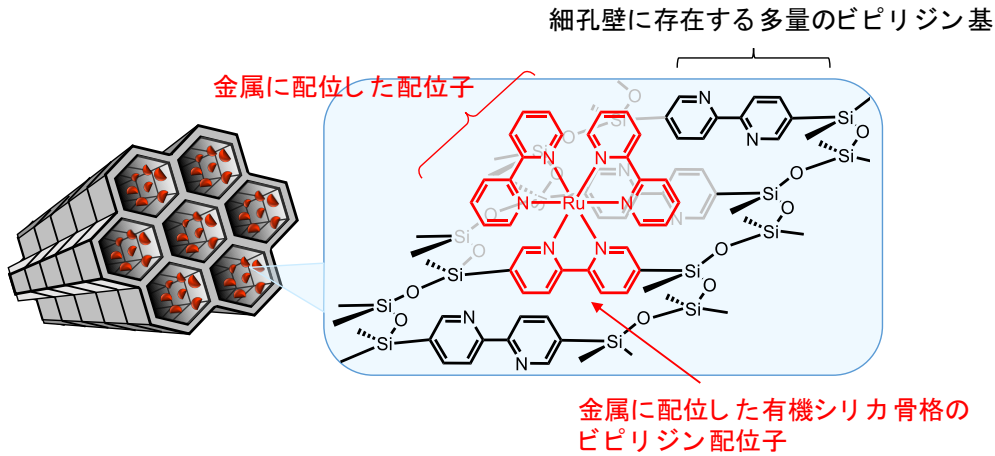


図 1. ビピリジン架橋メソポーラス有機シリカ (BPy-PMO) の細孔表面に固定化した金属錯体の模式図

2. パラジウム錯体を固定化したビピリジン架橋メソポーラス有機シリカ(Pd-BPy-PMO)

金属配位していない BPy-PMO の ^{13}C CP-MAS NMR スペクトルを図 2 (黒線) に示す。BPy-PMO は、158、153、143、125、121 ppm 付近に骨格中のビピリジン基に由来するシグナルが観察された。酢酸パラジウム ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) を固定化した Pd-BPy-PMO のスペクトル (赤線) は、BPy-PMO のスペクトルに比べてブロード化し、新たなショルダーピークの出現とピーク強度の減少が観察された。100~180 ppm 領域はビピリジン配位子に由来するシグナルが観察されることから、このブロード化は、金属配位したビピリジン基と配位していない多数のビピリジン基のケミカルシフトがわずかに異なることに由来していると解釈できる。

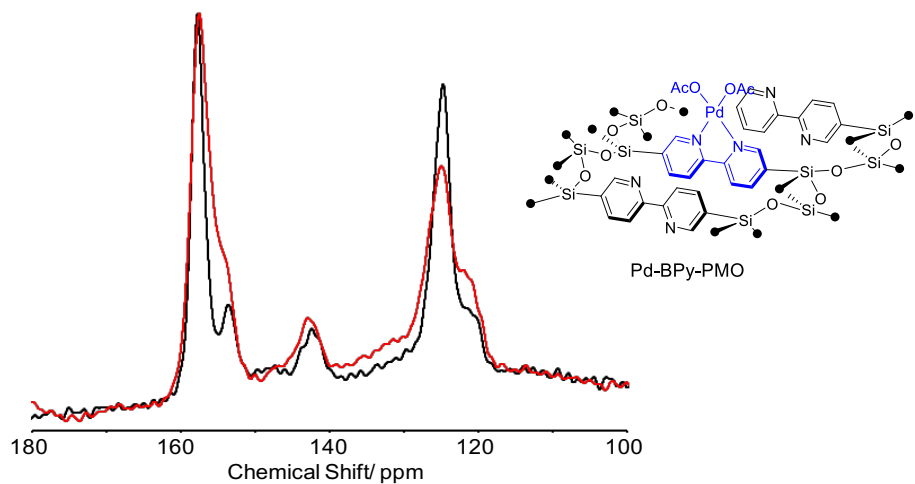


図 2. 酢酸パラジウムを配位させた Pd-BPy-PMO (赤線) と BPy-PMO (黒線) の ^{13}C NMR CP-MAS NMR スペクトル (100~180 ppm)

Pd に配位したアセテートに由来するシグナルを観察するため、メチル基に由来するシグナルとカルボニル基に由来するシグナルが観察される領域のスペクトルを調べた (図 3)。その結果、アセテートのメチル基に由来するシグナルが 21 ppm、カルボニル基に由来するシグナルが 181 ppm 付近に観察さ

れることがわかった。したがって、中心金属に配位している配位子成分の化学情報も把握できることがわかった。

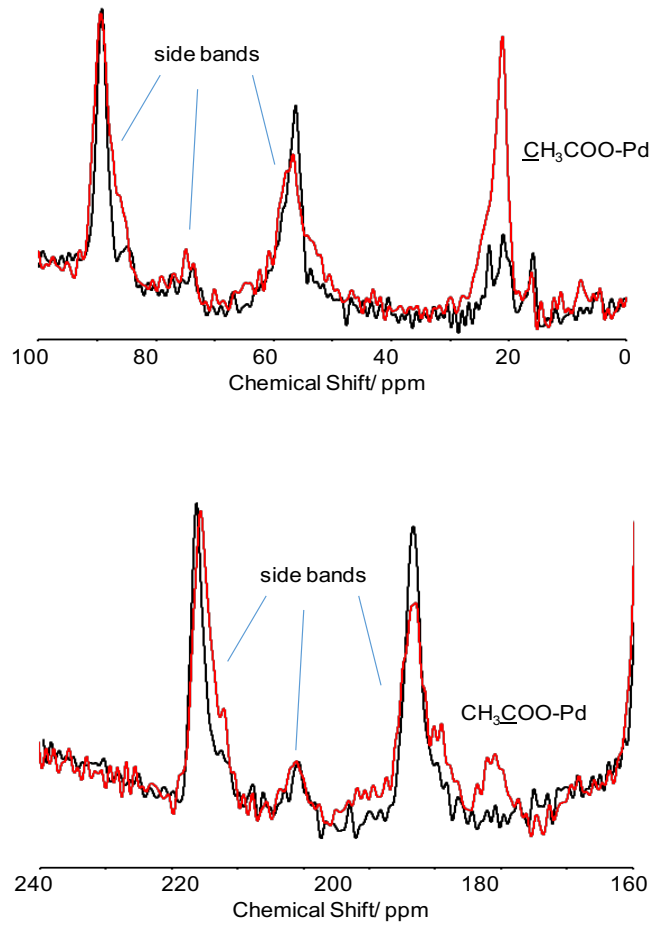


図 3. 酢酸パラジウムを配位させた Pd-BPy-PMO (赤線) と BPy-PMO (黒線) の ^{13}C NMR CP-MAS NMR スペクトル (上図 : 0~100 ppm、下図 : 160~240 ppm)
*はサイドバンド

3. イリジウム錯体を固定化したビピリジン架橋メソポーラス有機シリカ (IrCp*-BPy-PMO)

イリジウム錯体を固定化した IrCp*-BPy-PMO は、 Ce^{4+} の存在下で水の酸化反応の触媒として利用することができる (図 4)。

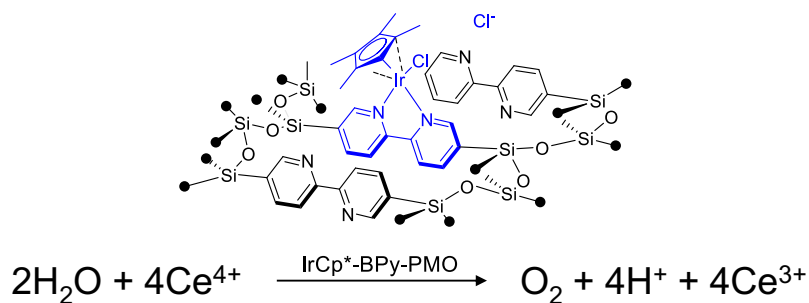


図 4. IrCp*-BPy-PMO を用いた水の酸化反応

BPy-PMO にイリジウム錯体を固定した IrCp*-BPy-PMO の ^{13}C CP-MAS NMR スペクトルを図 5 に示す。

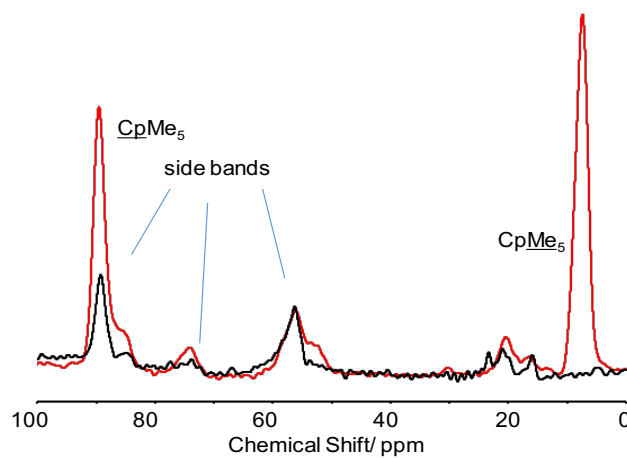
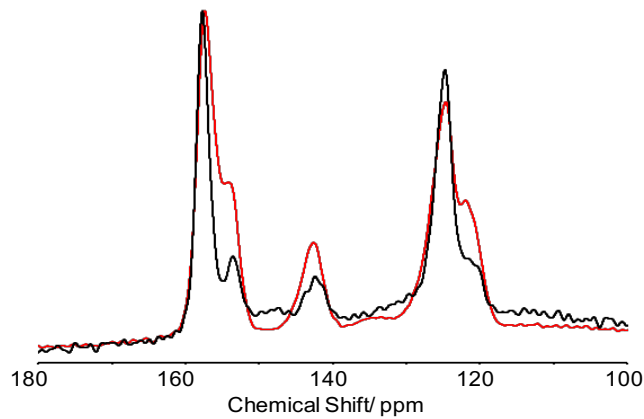


図 5. イリジウムを配位させた IrCp*-BPy-PMO (赤線) と BPy-PMO (黒線) の ^{13}C NMR CP-MAS NMR スペクトル (上図 : 100~180 ppm、下図 : 0~100 ppm)

イリジウム錯体を固定化した IrCp*-BPy-PMO のスペクトル (赤線) は、BPy-PMO のスペクトルに比べてケミカルシフトに僅かなシフトが見られた。153、143、121 ppm 付近のシグナル強度が増加していることがわかった。この変化は、イリジウムと配位したビピリジン基と配位していない多数のビピリジン基のケミカルシフトがわずかに異なることに由来していると解釈できる。また、0~100 ppm のスペクトルには、イリジウム上の配位子 (Cp*) に由来するシグナルが明瞭に観察され、化学構造決定の一助になった。

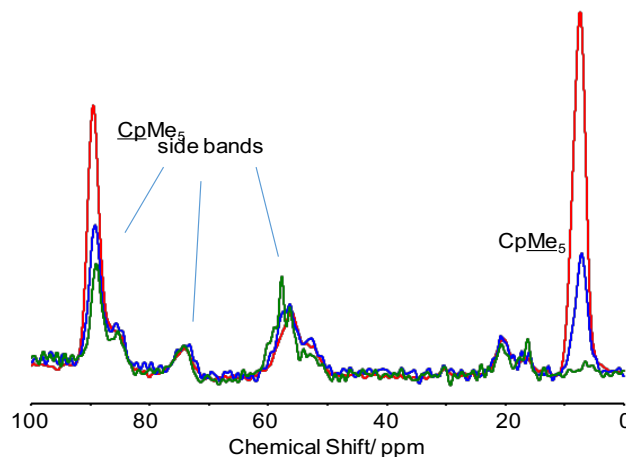


図 6. 水の酸化反応前後の IrCp*-BPy-PMO (反応前 : 赤線、反応後 : 青線) と同条件で反応させた BPy-PMO (緑線) の ^{13}C NMR CP-MAS NMR スペクトル (0~100 ppm)

この触媒反応は、反応系中でイリジウム錯体上の配位子 Cp* : ペンタメチルシクロペンタジエニル基)の一部が分解することで、高い触媒活性を示すことが知られている。今回、触媒反応前後のイリジウム PMO 錯体の ^{13}C CP-MAS NMR スペクトルを測定することで、イリジウムに配位している Cp* の分解の有無を調べた (図 6)。

メチル基と Cp 環のシグナルが観察される領域のスペクトルを図 6 に示す。反応前の IrCp*-BPy-PMO は、メチル基に由来するシグナルが 7 ppm 付近、Cp 環に由来するシグナルが 89 ppm 付近に観察された (赤線)。一方、反応後の IrCp*-BPy-PMO は、これらのピーク強度が減少していることがわかった (青線)。したがって、Cp* 配位子の存在量が初期と比べて減少していることが示唆された。このことから、反応最中に Cp* 配位子は脱離・分解していることがわかった。

反応後の IrCp*-BPy-PMO (青線) において、ピピリジンに由来するシグナルは、反応前と比べてシグナル強度がわずかに変化していることがわかった (図 7)。このことは、イリジウム上の Cp* が分解・脱離にし、ピピリジン配位子のケミカルシフトがわずかに変化したためと考えられるが、水の酸化条件で反応させたイリジウム錯体を固定化していない BPy-PMO も、ほぼ同様のスペクトル (緑色) を与えることが判明した。このことから、反応後のピピリジン領域のスペクトル変化は、Cp* の分解・脱離の影響よりも、イリジウムが配位していないピピリジン配位子の化学環境の変化が大きく関与していることが示唆された。一つの可能性として、ピピリジンへのプロトン化や Ce^{4+} の配位が考えられる。

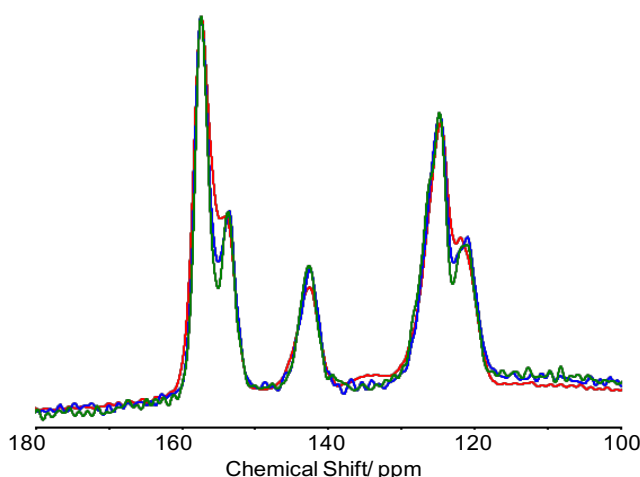


図 7. 水の酸化反応前後の IrCp*-BPy-PMO (反応前 : 赤線、反応後 : 青線) と同条件で反応させた BPy-PMO (緑線) の ^{13}C NMR CP-MAS NMR スペクトル (100~180 ppm)