

(様式第5号)

## 潜在的触媒機能を有するロジウムを基盤とした多孔性配位高分子 の XAFS 研究

### XAFs Study of Rhodium-based Porous Coordination Polymer with Potential Catalytic Properties

片岡 祐介<sup>1</sup>, 村田 秀信<sup>2</sup>  
Y. Kataoka<sup>1</sup>, H. Murata<sup>2</sup>

島根大学<sup>1</sup>, 物質・材料研究機構<sup>2</sup>  
Shimane University<sup>1</sup>, National Institute for Material Science<sup>2</sup>

- ※1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

#### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

ロジウムを基盤とした多孔性配位高分子における二核ロジウムクラスターユニットの局所構造を調べる為に、広域 XAFS(EXAFS)測定を佐賀 LS の BL07 ビームラインにて行った。それらのサンプルは、既に単結晶 X 線構造が決定している酢酸ロジウム二核錯体と EXAFs 振動と動径分布関数が良く一致していることから、典型的なパドルホイール型二核骨格を有している事が明らかとなった。

#### (English)

To investigate the local structure of dinuclear rhodium cluster unit in rhodium-based porous coordination polymer, extended XAFs (EXAFS) were carried out at BL07 beamline in the SAGA Light Source. The results indicated that their samples have the typical paddlewheel-type dinuclear structure because the EXAFS curves of rhodium-based porous coordination polymers are well agreement with that of dirhodium acetate, which is determined the single crystal X-ray structure.

#### 2. 背景と目的

二核ロジウムクラスターを骨格とした多孔性配位高分子錯体は、水の光分解反応、オレフィン水素化反応、アルコール酸化反応で優れた触媒活性を有する事で知られており、金属錯体の分野のみならず材料科学の分野からも注目されている。これらの錯体は、水の吸着や配位子の脱離などにより、活性が容易に変化するため、優れた機能の発現機構を理解するためには、錯体の構造や電子状態を明らかにすることが必要不可欠である。しかしながら、これらの錯体は合成時の結晶成長(高分子化)が乏しく、アモルファス状態の粉末として生成される為、同定・錯体の構造解析が極めて困難である。X 線吸収微細構造(XAFS)は、試料の状態を選ばずに注目元素の局所構造を元素選択的に測定できる優れた方法である。これまでにロジウム錯体に関しても適用されており、局所構造解析の結果が報告されている。<sup>[1]</sup> そこで、本実験では、ロジウム二核クラスターを含む配位高分子錯体に対し、EXAFs 測定を行う事で、ロジウムの配位環境を明らかにし、それらの2次元シート構造を決定する事を目指す。

#### 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

酢酸ロジウム・二水和物(図 1)と種々の多座カルボン酸の Solvothermal 合成により、純度の優れた良質な多孔性配位高分子(図 2)<sup>[2]</sup>のサンプルを生成し、それらの粉末中にロジウムコロイドが含まれていない事を粉末 X 線回折から確認した。前処理として、十分に真空乾燥を行った緑

色粉末を、錠剤形成機で錠剤とし、それらをフィルムに挟む事で試料板を作成した。EXAFS 測定は、Rh K-edge の領域(22.2 eV -24.9keV)の範囲内で行った。測定温度は、室温である。

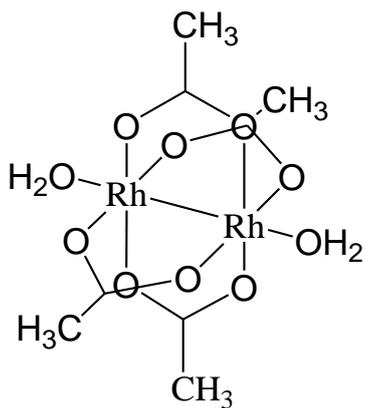


図1 酢酸ロジウム・二水和物の分子構造

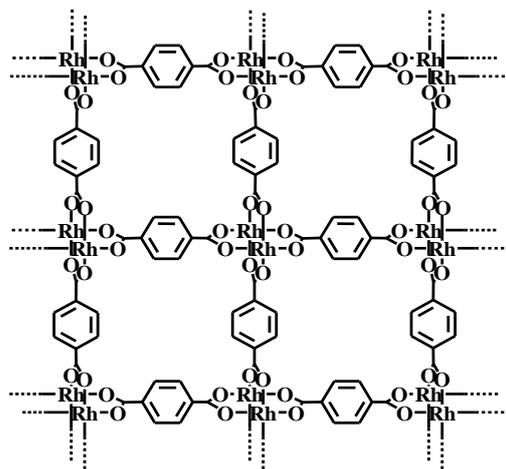


図2 ロジウムクラスターを含む配位高分子錯体の2次元構造

#### 4. 実験結果と考察

図3に酢酸ロジウム二水和物(a)及びジカルボン酸(d), テトラカルボン酸(b),(c)が連結した多孔性配位高分子の EXAFS 振動を示す。(b)~(d)の EXAFS 振動は、既に単結晶 X 線構造解析に構造が断定している(a)の EXAFS 振動と大変良い一致を示している。また、動径分布関数においても(a)~(d)において大きな違いは確認されなかった。この事から、4つの錯体は全て同様の骨格構造を有している事が明らかになった。

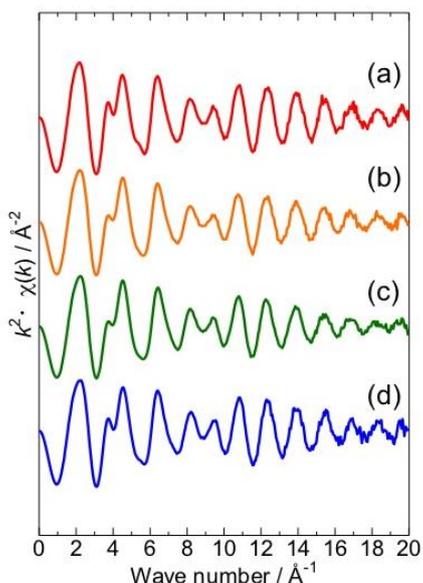


図3 酢酸ロジウム二水和物及び多孔性配位高分子の EXAFS 振動

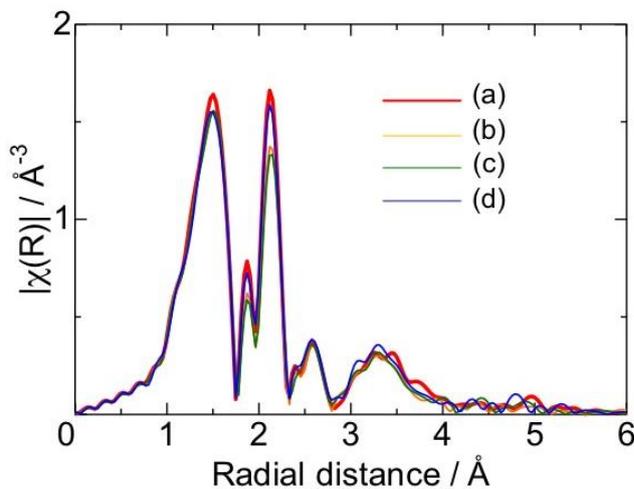


図4 酢酸ロジウム二水和物及び多孔性配位高分子の動径分布関数

#### 5. 今後の課題

本実験の成果から、我々の合成した配位高分子錯体は、出発錯体と同様にロジウム二核骨格を含んでいる事を明らかにした。よって、今後は、これらの錯体を触媒と使用した際の反応中及び反応後の構造について EXAFS 測定から明らかにする事を目指す。

#### 6. 参考文献

- [1] M. Pillinger *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys., 2002, 4, 3098–3105.
- [2] Y. Kataoka *et al.*, Chem. Lett. 2010, **39**, 358-359.

7. 論文発表・特許（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）  
特になし。

8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

- ・ EXAFS
- ・ 金属錯体

9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください（2014年度実施課題は2016年度末が期限となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

未定です。