

Title	不均一系高活性金属カチオンを創出する多孔性配位高分子担体の構造評価
Author(s)	西村, 俊; Choudhary, Hemant; 海老谷, 幸喜
Citation	Photon Factory Activity Report 2015, 33(PartB): BL-8B/2014P017
Issue Date	2016
Type	Journal Article
Text version	publisher
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/13780">http://hdl.handle.net/10119/13780</a>
Rights	本著作物は高エネルギー加速器研究機構の許可のもとに掲載するものです。Copyright (C) 2016 高エネルギー加速器研究機構. 西村俊, CHOUDHARY Hemant, 海老谷幸喜, Photon Factory Activity Report 2015, 33(PartB), 2016, BL-8B/2014P017.
Description	PFACR Users' Reports

# 不均一系高活性金属カチオンを創出する多孔性配位高分子担体の構造評価 Investigation of the specific structure of as-prepared porous coordination polymer as the novel support for highly-reactive metal cation-immobilized catalyst

西村 俊<sup>1,\*</sup>, CHOUDHARY Hemant<sup>1</sup>, 海老谷 幸喜<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科,  
〒923-1292 石川県能美市旭台 1-1

Shun Nishimura<sup>1,\*</sup>, Hemant Choudhary<sup>1</sup> and Kohki Ebitani<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology,  
1-1 Nomi, Ishikawa, 923-1292, Japan

## 1 はじめに

活性点となる金属種を活性炭や酸化物等に固定化させた触媒 (不均一系金属触媒) の高活性化は重要な研究課題の一つである。当研究グループでは、多孔性配位高分子 (PCP: Porous Coordination Polymer) を新たに合成し、各種有機合成反応に飛躍的な活性向上をもたらす PCP 担体 (AZC と称す) の開発に成功した。例えば、Pd を担持した Pd/AZC 構造体を鈴木-宮浦カップリング反応に適用した所、空気中での歴代最高活性を達成し (触媒回転数 TON > 2,100,000, ブロモベンゼン基質)<sup>[1]</sup>, 空気中での最高 TON = 990,000 を発現する dendritic 内包 Pd 触媒<sup>[2]</sup> のおよそ 2 倍の値であり、水素バブリングという特異条件下で報告がある Pd@USY 触媒の TON = 13,000,000<sup>[3]</sup> に次ぐ高活性である。さらに、本 Pd/AZC 触媒は、種々の鈴木-宮浦カップリング反応、溝呂木-ヘック反応および各種水素化反応にも優れた活性を示し<sup>[1]</sup>, Pd 以外の金属種では、例えば Ru を担持した Ru/MOF-AZC 触媒がアルコール類の好気性酸化反応に対し活性を有することが明らかとなりつつある<sup>[4]</sup>。

本研究では、高機能不均一系金属触媒の創生に対し普遍的な高活性化担体となりうる AZC 構造体について、その特異的な高活性発現機構の解明に向けて、放射光 X 線回折装置による構造評価を試みた。

## 2 実験

AZC 担体は既報<sup>[1]</sup>に報告の条件により調製した。一般に、酸の添加による PCP 構造体の結晶化の促進が検討されていることから、調製時に塩酸 (HCl) とフッ酸 (HF) をそれぞれ添加して同様に調製した AZC 担体を調製し、分析を試みた。事前に、実験室の Cu-K $\alpha$ 線 (Rigaku SmartLabo) の粉末 X 線回折パターンから、酸無添加 (AZC(none)), HCl 添加 (AZC(HCl)), HF 添加 (AZC(HF)) の 3 種類の回折パターンは類似しており、HCl および HF 添加により結晶性が著しく増加していることを確認できた。

KEK-PF の BL-8B にて、18 keV (Mo-K $\alpha$ 線波長領域の光源エネルギー、約 0.7 Å), ポリメーター 0.3 (Single) を用いた。粉末状のサンプルに関しては、粗結晶を軽くすりつぶした後に  $\phi$  0.2 mm のガラスキャ

ピラリに封入して測定サンプルとした。結晶に関しては、アラルダイド等でガラス棒に固定もしくはカプトン付支持棒に乗せたサンプル片 (約 20  $\mu$ m) を測定サンプルとした。イメージングプレート (IP, カメラ長 191.3 mm) により、ゴニオメーターの  $\Omega$  = -90°, -45°, 0° の 3 方向に試料を回転させ、各 60 秒照射した際の回折パターンを取得し、単結晶性を評価した。また、一部のサンプルについては、光線照射に伴う結晶損傷の有無を確認するために、He 吹き付け低温装置により 100 K 冷却下での測定も実施した。

## 3 結果および考察

まず、各 AZC 粉末についてキャピラリにより得られた回折パターンを図 1 に示す。いずれの場合にも、低角領域にいくつかの回折パターンが認められ、特に HCl 添加の AZC でより明確な回折パターンが確認できた。しかし、いずれの場合においても、事前に測定した実験室系で得られた回折パターンとは大きく異なることから、慎重な検討が必要であった。

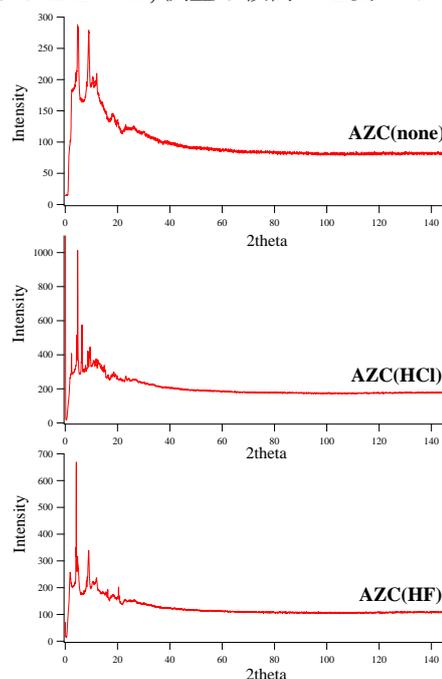


図 1 : 各 AZC 粉末の回折パターン

結晶サンプルの室温での測定結果を図 2 に示す。AZC(none)の粗結晶ではほとんどデバイ環を確認できなかった。また、結晶化を促進させた AZC(HCl)および AZC(HF)でも、単結晶特有のデバイ環の集積は確認できなかった。

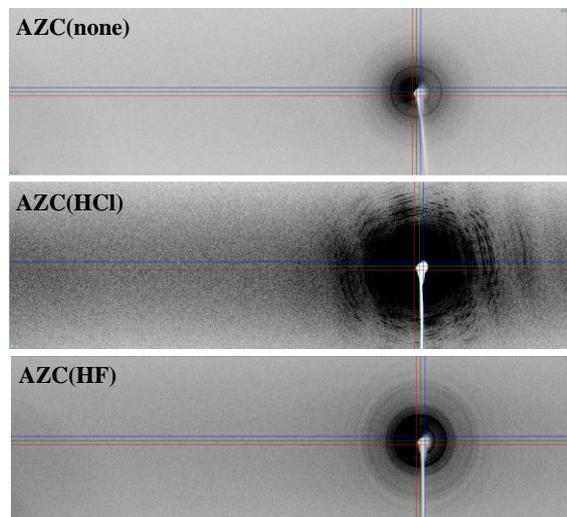


図 2 : 各 AZC 結晶の IP イメージ図

デバイ環の部分的な集合化（リング状の回折スポットの分断）が認められた上記の AZC(HCl) 結晶について、X 線照射に伴う単結晶の損傷の可能性を検討するために、新たな測定試料を 100 K に冷却後、X 線を照射して測定を行った。しかし、室温と類似のデバイ環のみしか観測することはできなかった。また、図 3 に示すように、各 Omega 角により得られた回折パターンにも大きな差異があることも確認できた。従って、X 線照射によるサンプルの損傷ではなく、単結晶の調製条件の再検討が必要であることが示された。

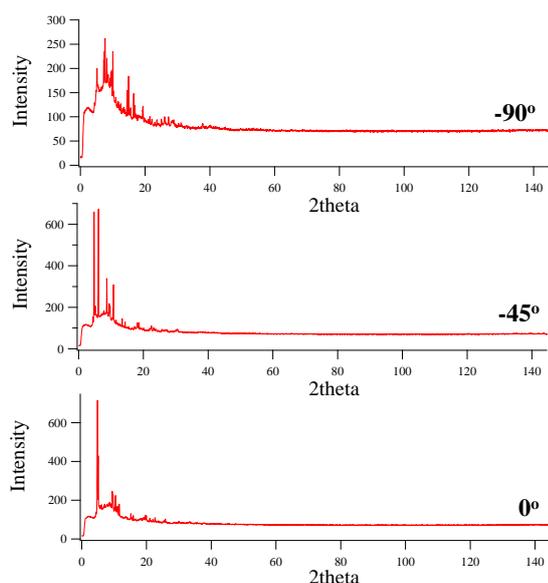


図 3 : AZC(HCl)結晶の回折パターン@100 K

#### 4 まとめ

酸無添加, HCl 添加, HF 添加の 3 種類の AZC 構造体を合成し, 粉末 X 線構造解析および結晶構造解析のためのデータ測定を行った。

実験系よりも短い波長 (約 0.7 Å) を光源とする粉末回折パターンを取得できたが, データの解析については今後の課題である。また, 単結晶構造解析に向けた結晶サンプルの予備測定では, いずれの持参サンプルについても単結晶が得られていないことが分かった。

結晶化プロセスの中では, 特に HCl 添加による結晶化の促進が有効であり, 今後, 更なる調製条件の検討が必要であることが分かった。

#### 謝辞

科研費・若手 B (No. 25820392)および科研費・特別研究院奨励 (No. 26-12396)のご支援に謝意を表す。また本検討の遂行に当たり, 佐賀山先生 (KEK-PF) のご助言と的確なアドバイスに感謝致します。

#### 参考文献

- [1] H. Choudhary, S. Nishimura and K. Ebitani, *J. Mater. Chem. A* **2**, 18687 (2014).
- [2] C. Deraedt, L. Salmon, L. Etienne, J. Ruiz, D. Astruc, *Chem. Commun.* **49**, 8169 (2013).
- [3] K. Okumura, T. Tomiyama, S. Okuda, H. Yoshida, M. Niwa, *J. Catal.* **273**, 156 (2010).
- [4] 西村, 海老谷, CHOUDHARY (WO2015170688 A1).

\* ebitani@jaist.ac.jp

\*\* s\_nishim@jaist.ac.jp