

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03787

研究課題名(和文) 金属錯体ナノ細孔空間における束縛分子の量子挙動と物性の解明

研究課題名(英文) Elucidation of Quantum Behavior and Properties of Confined Molecules in Nanospace of Porous Coordination Polymers

研究代表者

大場 正昭 (Ohba, Masaaki)

九州大学・理学研究院・教授

研究者番号：00284480

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、多孔性金属錯体の規則的ナノ細孔空間に束縛した分子・原子の挙動と物性の解明、および量子凝縮相の創出を目指した。研究期間内には、主に(1) NO および I<sub>2</sub> の細孔内挙動の解明、(2) H<sub>2</sub> クラスタにおける電場誘起オルソ-パラ量子相転移、(3) 高密度 He 凝縮による高温量子凝縮相の創出、について推進し、分子の運動と分子間およびホスト-ゲスト間の相互作用について追究した。特に、in situ で圧力制御したゲスト雰囲気下の磁性、X線回折、ラマンおよび IR スペクトルの温度依存測定等を行い、細孔内に束縛した吸着分子・原子の特性および運動を評価した。

研究成果の概要(英文)：In this project, we aimed to create quantum condensed phases of confined molecules or atoms and to elucidate their behavior and properties, in nano-sized porous space of porous coordination polymers. During the research period, we mainly carried out the following; (1) elucidation of behavior of confined NO and I<sub>2</sub> molecules in the pore, (2) induction of ortho-para quantum phase transition of nuclear spin isomers of H<sub>2</sub> using inner electric field of the pore, and (3) creation of high-temperature quantum condensed phase of He. Dynamics and physical properties of confined guest molecules or atoms and guest-guest or host-guest interactions were examined in detail, by using in situ measurements of temperature dependences of magnetization, X-ray diffraction, and Raman and IR spectra under pressure-controlled guest atmosphere.

研究分野：錯体化学

キーワード：多孔性配位高分子 多孔性磁性体

### 1. 研究開始当初の背景

近年、金属イオンと有機配位子からなる分子サイズ程度 (0.3~3 nm) の細孔を有する多孔性金属錯体の研究が精力的に展開され、著しい発展を遂げている。多孔性金属錯体は、配位子と金属イオンとの無限の組み合わせから、従来の多孔性物質 (ゼオライト、活性炭) では困難な「細孔サイズ、形状の設計」、「高い規則性」、「動的で柔軟な骨格」の特徴を有する。これまでの多孔性金属錯体の研究では、吸着材料への応用指向が強く、大多数の研究対象は高いガス吸着・分離・吸蔵性能に絞られており、骨格構造自体ならびに吸着分子の構造や挙動の研究は未だに限られている。大場らは多孔性金属錯体の骨格の物性に着目し、骨格自体に磁気特性を組み込み、磁気秩序やスピン転移などの磁気特性とゲスト吸脱着の運動による磁性の化学的変換の研究を展開してきた。特に、Hofmann 型多孔性金属錯体  $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$  (**1**; pz = pyrazine; 図 1) を用いて、室温で可逆的なスピン状態の化学的変換に成功した。化合物 **1** は、様々なゲスト分子を規則的細孔内に束縛し、多孔性機能と骨格自体の物性が相乗する優れた場を提供する。これまでに、実験と理論面から総合的な研究を展開し、ホスト-ゲスト相互作用およびホスト骨格のダイナミクスとスピン状態の相関を明らかにした。しかし、ゲスト分子の視点からの骨格物性との相関は当時議論されていなかった。

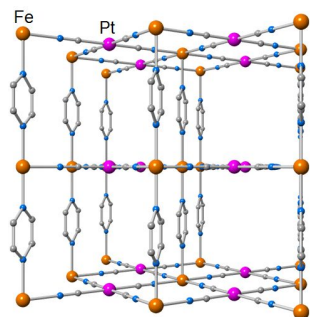


図 1  $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$  (**1**) の構造

### 2. 研究の目的

本研究では、視点を「ホスト骨格」から「吸着分子・原子」に移し、物理寄りのアプローチから多孔体科学の発展・深化を目指して、吸着分子・原子を取り巻く環境の能動的な制御による、吸着分子・原子の特異な挙動・物性および量子凝縮相の創出を提案した。これまでの成果を基に、本研究では Hofmann 型多孔性金属錯体 **1** を基軸化合物として、ナノ空間に束縛された分子・原子クラスターの温度・密度制御による特異な挙動・物性の解明と新奇量子相創出を目指した。

### 3. 研究の方法

本研究計画は、 $\text{H}_2$ , He, NO,  $\text{I}_2$  を主たる対象として、研究期間に(1) NO および  $\text{I}_2$  の細孔内挙動の解明、(2)  $\text{H}_2$  クラスタにおける電

場誘起オルソ-パラ量子相転移、(3) 高密度 He 凝縮による高温量子凝縮相の創出、について推進し、分子の運動と分子間およびホスト-ゲスト間の相互作用について追究した。束縛する粒子数・密度を連続的に制御し、構造と特性評価を行った。特に、圧力制御したゲスト雰囲気下での *in situ* 磁気特性、X 線回折、ラマンおよび IR スペクトルの温度依存測定を行い、細孔内に束縛した吸着分子・原子の特性解析および運動性を評価した。

### 4. 研究成果

実施した (1)-(3) の成果について、一部を抜粋して報告する。

#### (1) NO および $\text{I}_2$ の細孔内挙動の解明

化合物 **1** に NO ガスを吸着させると、室温で Fe 当り 0.6 分子、121 K で 2.5 分子吸着されることを確認した。NO 雰囲気下 *in situ* 磁気測定を行った結果、高スピン (HS) 状態からは  $\chi_{\text{M}}T$  値が減少し、低スピン (LS) 状態からは  $\chi_{\text{M}}T$  値が増加した (図 2)。

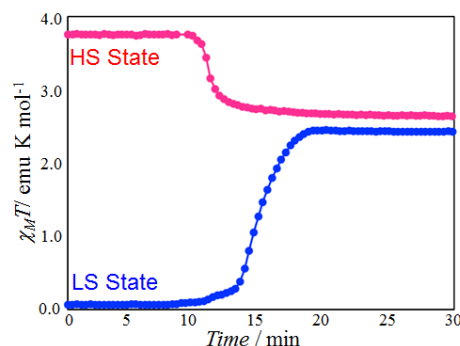


図 2 化合物 **1** の室温における NO 吸着に伴う  $\chi_{\text{M}}T$  値の時間変化

細孔サイズが大きな HS 状態の方が変化が早く始まることから、吸着現象と連動した磁性の変化であることが確認された。室温における NO 雰囲気下 *in situ* ESR 測定では、時間とともに HS 状態の Fe(III) に相当する新たなシグナルが観測され、NO による Fe(II) の酸化が示唆された。また、室温で NO ガスを 100 kPa で封入して  $\chi_{\text{M}}T$  の温度依存性を測定すると、二段階のスピン状態変化が観測された (図 3)。

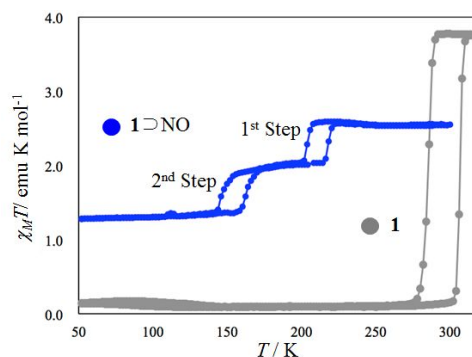


図 3 ゲストフリー体 **1** と NO 包接体 (**1** NO) の  $\chi_{\text{M}}T$  値の温度変化

1 NO の *in situ* 放射光 X 線回折の温度依存測定では、磁気挙動に対応した二段階のピークシフトが確認された (図 4)。これは骨格構造の変化に対応して磁化率が変化していることを示している。さらに、NO 雰囲気下の IR スペクトルの温度変化では、磁気挙動に対応した CN<sup>-</sup> イオンと pz の環の伸縮振動の変化が観測された。また、300 K では 1850 cm<sup>-1</sup> 付近に Pt(II) と NO の相互作用を示唆するバンドが観測され、温度の低下とともに 1750 cm<sup>-1</sup> 付近に *cis*-(NO)<sub>2</sub> の対称伸縮振動と非対称伸縮振動の強いバンドが現れた。これより、温度の低下による NO の吸着量の増大に伴い、細孔内で NO dimer が優先的に形成されていることが明らかとなった (図 5)。さらに、150 K 付近で *cis*-(NO)<sub>2</sub> のバンドに変化が見られたため、磁気挙動の二段階目のスピントランスferに *cis*-(NO)<sub>2</sub> の細孔内挙動が関与していることが示唆された。

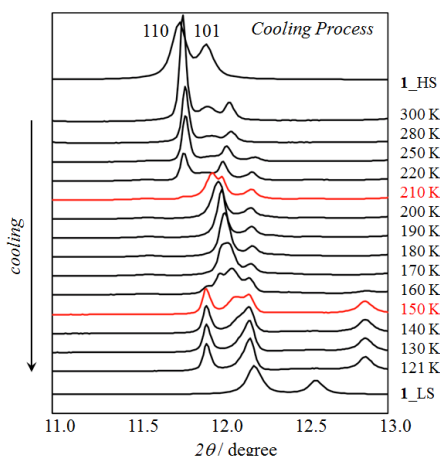


図 4 1 NO の粉末 X 線回折の温度変化 (冷却過程)

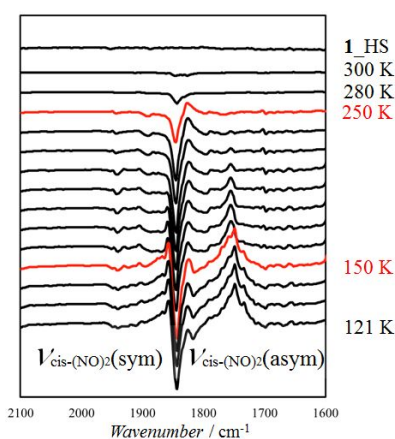


図 5 1 NO の IR スペクトルの温度変化 (冷却過程)

本実験では、NO 雰囲気下 *in situ* 磁気特性、X 線回折および IR スペクトルの温度依存測定から、NO によるスピントランスferならびに NO の細孔内挙動と磁性の相関について評価し、酸化還元を伴う可逆的な NO 吸脱着現象とスピントランスferの変換を初めて見出した。

I<sub>2</sub> の細孔内挙動に関しては、化合物 1 に加えて、類縁体 {Fe(pz)[Pt(CN)<sub>4</sub>]} (2) および 1 と 2 の固溶体を合成し、粉末 X 線回折および磁化率の温度依存の反復連続測定から評価した。ゲストフリー体 1 にヨウ素を吸着させると、骨格中の Pt(II) が Pt(IV) に酸化されて I<sup>-</sup> が Pt(IV) に結合したヨウ素付加体 1-I が得られ、スピントランスfer温度が 396 K (ゲストフリーは 304 K) に上昇した。一方、2 の場合は I<sub>2</sub> 分子のまま Pd(II) と相互作用している包接体 2 I<sub>2</sub> が得られ、I<sub>2</sub> の細孔内配列の無秩序 - 秩序転移とスピントランスferが連動することで、スピントランスferのヒステリシス幅が 96 K (ゲストフリーは 20 K) に広がった。1 と 2 固溶体にヨウ素を吸着させると、Pt(IV) に結合した I<sup>-</sup> と Pd(II) サイトに捕捉された I<sub>2</sub> が共存し、更に加熱すると Pd(II) サイトの I<sub>2</sub> が移動して Pt(IV) に結合することを見出した。Fe(II) のスピントランスfer挙動は、I<sub>2</sub> の移動に伴って 1-I と 2 I<sub>2</sub> の混合物の挙動から、1-I が支配的な挙動へと変化し、Pt 含有量を 5% 以下にすると、ドメインサイズの制御により、スピントランスfer温度の上昇とヒステリシス幅の増加の両方を達成できた。

## (2) H<sub>2</sub> クラスタにおける電場誘起オルソ - パラ量子相転移

H<sub>2</sub> 分子の核スピントランスferであるオルト水素 (o-H<sub>2</sub>) からパラ水素 (p-H<sub>2</sub>) への変換は、スピントランスfer過程のため極めて遅く (1.14 % h<sup>-1</sup> at 20 K) かつ発熱を伴う (1.41 kJ mol<sup>-1</sup>) ため、液体水素の長期貯蔵においてボイルオフ問題を引き起こす。この問題の解決には、気相状態での迅速な触媒変換が必要である。我々は、既に化合物 2 の空間内の電場勾配による変換の飛躍的促進を報告したが、p-H<sub>2</sub> への完全な変換は 20 K 以下でしか観測されなかった。今回は、構造欠損に由来する局所的に異方的な細孔空間を有し、局所電場と磁場の効果が期待される Prussian Blue 類縁体 M<sup>II</sup><sub>3</sub>[Cr<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (M<sup>II</sup>Cr; M = Cr, Mn, Ni) を用いて、H<sub>2</sub> 分子の回転エネルギー準位の縮退分裂による核スピントランスfer温度の向上を試みた。

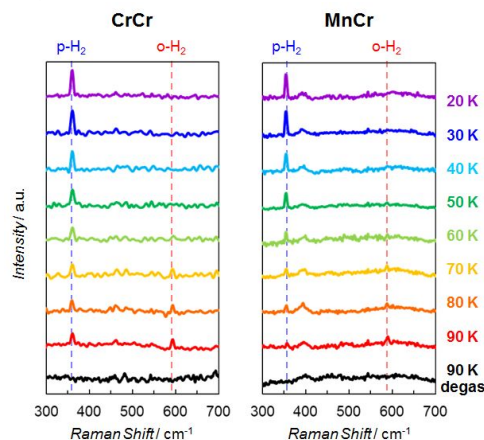


図 6 CrCr と MnCr の H<sub>2</sub> ガス雰囲気下 *in situ* ラマンスペクトルの温度変化

77 K において、MCr は約 4 分子の水素を吸着した。この吸着された水素分子の核スピン状態は水素雰囲気下 *in-situ* ラマン分光スペクトルの温度依存性により評価した (図 6)。降温過程において、*p*-H<sub>2</sub> のシグナル (355 cm<sup>-1</sup>) の強度が増加するとともに、*o*-H<sub>2</sub> のシグナル (590 cm<sup>-1</sup>) の強度が減少したことから、核スピン変換を確認した。

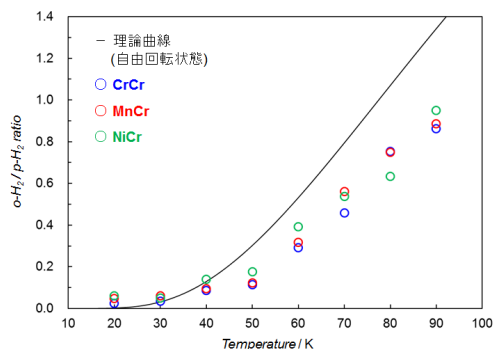


図 7 MCr 中に束縛された *o*-H<sub>2</sub> と *p*-H<sub>2</sub> の存在比の温度変化

MCr に吸着された水素分子は、いずれの場合も 40 K 以上における *p*-H<sub>2</sub> の割合が自由回転状態におけるボルツマン分布の理論値よりも高くなった (図 7)。これは、*o*-*p* 変換温度が上昇したことを示している。また、30 K 以下では、600 sec 以内での完全な *p*-H<sub>2</sub> への変換が確認された。また、液体窒素温度以下ではあるが、CrCr と MnCr はフェリ磁性、NiCr は強磁性を示すため、磁気秩序状態による内部磁場の *o*-*p* 変換への影響も評価した。結果としては、いずれの場合も、磁気相転移前後で大きな変化は観測されず、内部電場による水素分子の励起において、内部磁場による追加効果は無視できる程度であることがわかった。

化合物 1 では、600 sec 以内で完全に変換が完了する変換速度の向上に成功したが、完全な *p*-H<sub>2</sub> への変換温度は 20 K 以下であった。核スピン異性体のボルツマン分布は水素分子の回転定数のみに依存するため、今回の MCr による変換温度の上昇は、MCr の異方的な細孔空間内で *o*-H<sub>2</sub> の回転運動の抑制することによる縮退した *J* = 1 準位の分裂に起因することが示唆された。

### (3) 高密度 He 凝縮による高温量子凝縮相の創出

化合物 1 の He 吸着測定を行うと、30K 付近から吸着が始まり、15 K で細孔あたり He を 3 原子吸着していることがわかった。バルクの He の凝縮温度が 4 K であることから、この系では非常に高い温度から He 凝縮が起きていることが示唆された。

吸着された He の動きを観測するために、He 雰囲気下 *in situ* ラマンスペクトルの温度変化を測定した。通常では He はラマン不活性だが、コヒーレント状態である超流動に転移

すると、その規則正しい運動のためロトンおよびマクソンバンドと呼ばれる顕著な 2 つのラマン活性モードが現れることが知られている。He を吸着した化合物 1 (1 He) のラマンスペクトルを 15 K で測定すると、He の超流動と同じ位置に 2 つのバンドが観測された (図 8)。

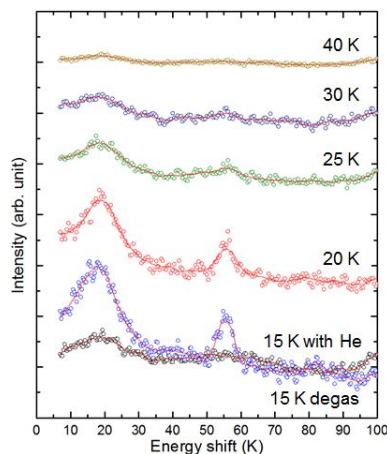


図 8 1 と 1 He のラマンスペクトルの温度変化 (低波数領域)

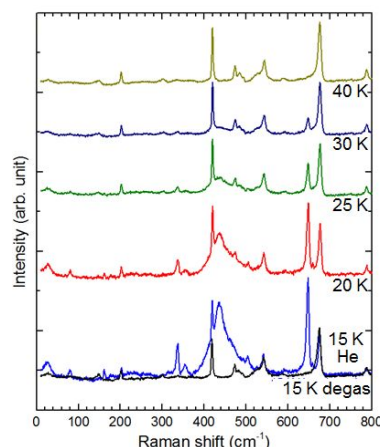


図 9 1 と 1 He のラマンスペクトルの温度変化 (高波数領域)

ピーク位置はバルクの超流動 He と同じであり、温度を 30 K に上げてこれらのピークが観測されたことから、超流動的振舞いが高温まで保持されていることが示唆された。さらに高波数側 (図 9) を見ると、400-500 cm<sup>-1</sup> 付近には非常にシャープなピークとブロードなピークが現れた。特徴的なバンドであるが、起源が不明である。今後、より詳細な測定を行うことで、吸着 He の細孔内における高温での凝縮と超流動的振る舞いの発現機構を解明していく。

以上、*in situ* 測定を駆使して、規則的なナノ細孔に束縛した分子・原子の挙動に焦点を当てた研究を展開した。これらの成果は国内外で高く評価され、国内・国際学会での学生の関連する発表で、計 15 件の賞を受賞した。今後、議論の詳細を詰めて論文発表を進める。

5. 主な発表論文等  
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 7件)

- (1) H. Okawa, A. Mishima, H. Yoshino, M. Ohba, Regulation in Long-range Magnetic Ordering in 2-D Honeycomb Network of (NBu<sub>4</sub>)-[M<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>(ox)<sub>3</sub>] (M<sup>II</sup> = Mn, Fe, Co, Ni, and Cu) Family, *Chem. Lett.*, 査読有, 47, 2018, 444-446.  
DOI: 10.1246/cl.171162
- (2) H. Miura, V. Bon, I. Senkowska, S. Ehrling, S. Watanabe, M. Ohba, S. Kaskel, Tuning the Gate-Opening Pressure and Particle Size Distribution of the Switchable Metal-Organic Framework DUT-8(Ni) by Controlled Nucleation in a Micromixer, *Dalton Trans.*, 査読有, 2017, 46, 14002-14011.  
DOI: 10.1039/C7DT02809A
- (3) A. Mishima, T. Koshiyama, J. A. Real, M. Ohba, Enhancement of Guest-Responsivity by Mesocrystallization of Porous Coordination Polymers, *J. Mater. Chem. C*, 査読有, 2017, 5, 3706-3713.  
DOI: 10.1039/C7TC00751E
- (4) T. Kosone, A. Hori, E. Nishibori, Y. Kubota, A. Mishima, M. Ohba, H. Tanaka, K. Kato, J. Kim, J. A. Real, S. Kitagawa, M. Takata, Coordination Nano-Space as Stage of Hydrogen Ortho-Para Conversion, *Royal Soc. Open. Sci.*, 査読有, 2015, 1-8.  
DOI: 10.1098/rsos.150006

[学会発表](計 80件)

- (1) M. Ohba, T. Koshiyama, Function Integrated Space Based on Liposome and Metal Complexes, *International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC 2018)*, Invited Talk, Siem Reap (Cambodia), 2018/3/8
- (2) M. Ohba, T. Koshiyama, Liposome Composites Hierarchically Integrated Functional Metal Complexes, *6th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC6)*, Invited Talk, Melbourne (Australia), 2017/7/26
- (3) M. Ohba, Y. Ohtsubo, A. Mishima, A. Hori, T. Koshiyama, Masaki Takata, Conversion of Nuclear-Spin Isomers of Hydrogen Confined in Porous Magnets, *The 15th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2016)*, Sendai (Japan), 2016/9/7
- (4) M. Ohba, Interconversion of Nuclear-Spin Isomers of Molecular Hydrogen in Porous Coordination Polymers, *42th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC42)*, Brest (France), 2016/7/6
- (5) M. Ohba, Guest-Responsive Magnets Based on Tetracyanometallate Building Units, *The International Chemical Congress of Pacific*

*Basin Societies (Pacifichem2015)*, Session Organizer, Honolulu (USA), 2015/12/18

- (6) M. Ohba, Synergetic Behavior in Magnetic Porous Compounds, *Japan-Taiwan-Singapore Joint Symposium*, Invited Talk, Singapore, 2015/8/8
- (7) M. Ohba, R. Ohtani, A. Hori, A. Mishima, Y. Kubota, J. A. Real, S. Kitagawa, Synergistic Transition in a Magnetically Bistable Porous Compound, *5th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC5)*, Hong-Kong, 2015/7/14

[その他]

ホームページ

九州大学理学部化学科 錯体物性化学研究室  
<http://www.scc.kyushu-u.ac.jp/Sakutaibussei>

6. 研究組織

- (1) 研究代表者  
大場 正昭 (OHBA, Masaaki)  
九州大学・理学研究院・教授  
研究者番号：00284480
- (2) 研究分担者 (平成27年度)  
堀 彰浩 (HORI, Akihiro)  
京都大学・物質 - 細胞統合システム拠点・  
特定研究員  
研究者番号：50595064
- (3) 研究分担者 (平成28 - 29年度)  
堀 彰浩 (HORI, Akihiro)  
名古屋大学・工学研究科・助教  
研究者番号：50595064