

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14055

研究課題名(和文)水素貯蔵を指向する多積層型高分子金属錯体の創成

研究課題名(英文)Creation of polymeric metal complexes having multi-decker sandwich metallocene units for hydrogen storage materials

研究代表者

富田 育義 (TOMITA, IKUYOSHI)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：70237113

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高効率かつ可逆的に弱いエネルギーで水素の貯蔵と放出を行える新しい材料の開発を目指し、これまでに殆ど報告例のない多積層型の高分子金属錯体をスタンノールのジアニオンと多価遷移金属塩との反応により創成し、次世代の水素貯蔵技術への可能性を追求した。さらに、ホスホール部位をもつポリマーの還元に基づく高分子反応によりリン元素を含む配位子をもつ高分子金属錯体の合成についてもあわせて検討し、対応するメタロセン部位をもつ新しい有機金属ポリマーが得られることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：So as to explore the possibility to develop the next generation hydrogen storage systems that enable the reversible storage and release of hydrogen with small energies, polymeric metal complexes having multi-decker sandwich metallocene units have been synthesized by the reaction of stannoyl dianion derivatives derived from stannoles with various multi-valent transition metal salts. Polymers containing phosphametallocene repeating units have also been prepared from polymers having phosphohyl anions and half-metallocene complexes.

研究分野：高分子合成

キーワード：高分子合成 金属錯体 水素貯蔵 ヘテロール 遷移金属

1. 研究開始当初の背景

年々深刻化する地球温暖化問題を克服するために、炭酸ガス(CO₂)排出量の低減に向けた取り組みが活発に行われている。なかでも、CO₂を全く排出しない水素をエネルギー源に用いる燃料電池の早期の普及が地球温暖化を防止する解決策の一つとして強く望まれている。既に、2015年には高压水素タンクが搭載された燃料電池車(FCV)が一部上市されるに至っているが、FCVを広く普及させるためには安全かつ効率の良い水素貯蔵システムの実現が急務の課題である。このためには、高密度で水素貯蔵ができるだけでなく、金属水素化物や不飽和有機化合物の水添の逆反応等といった外部から大きなエネルギーの印加が必要な系とは異なり、弱いエネルギーで円滑に水素を取り出すことができる新しい水素貯蔵システムの開発が必要と考えられる。具体的には、室温で水素の貯蔵と放出を円滑に達成するためには、水素貯蔵材料と水素分子との結合生成エンタルピーを 20-40 kJ/mol 程度に設定することが理想的と考えられており、弱い相互作用で水素を貯蔵できる系の開拓が必要となる。さらに、軽量で大容量の水素貯蔵材料を実現するためには水素との相互作用部位を最大限に集積化できる分子設計が必要と考えられる。

2. 研究の目的

水素分子を室温条件で可逆的に貯蔵と放出できる、20-40 kJ/mol 程度の弱い相互作用をもつ水素付加体としては、例えば、1984年に Kubas らによって報告された、図1に示すように水素分子のσ-供与とモリブデン等の金属中心のπ-逆供与により形成される有機金属錯体(Kubas 錯体)を挙げることができ、同骨格をもつ高分子錯体を設計すれば新しい水素貯蔵システムへの展開が期待できる。

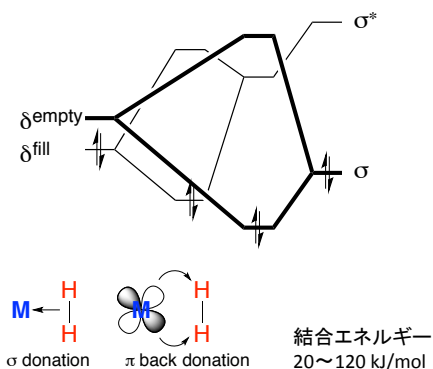


図1 Kubas 相互作用

本申請課題では、Kubas 相互作用を示す高分子錯体の可能性を考慮しつつ、特に金属中心の含有率が極めて高く、効率の良い水素貯蔵材料として期待できる遷移金属と有機配位子が交互に連結したマルチデッカー型錯体の合成に挑戦した。このような構造をもつ錯体高分子はほとんど合成例がなく、新しい

錯体高分子としても興味深く、また配位子の構造や中心遷移金属により水素分子との相互作用を制御できる可能性があると考えられる(図2)。

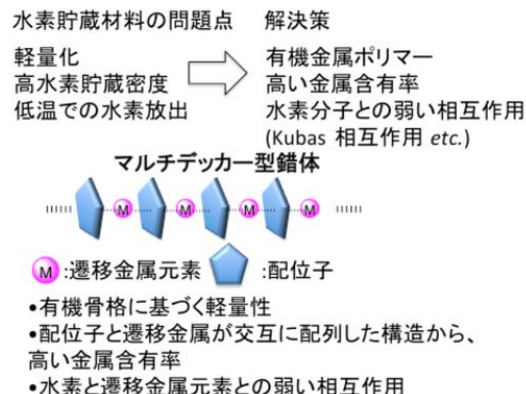


図2 マルチデッカー型錯体の水素貯蔵材料としての利用

3. 研究の方法

申請者らはこれまでに、2分子のアセチレン類と低原子価チタン錯体の位置選択的なメタラサイクル化により得られるチタナシクロペンタジエン誘導体と各種の元素を含む親電子試薬との反応によって、ヘテロ元素を含む環状化合物(ヘテロサイクル)が生成すること、およびこれらの素反応をチタナシクロペンタジエン部位をもつ有機金属ポリマーの高分子反応に用いることにより、多彩なヘテロ元素を主鎖骨格に含むπ共役ポリマーが合成できることを明らかにしている(*Macromol. Rapid Commun.* 2012, 33, 545. 等)。なお、一連の反応により得られる高周期第14族ヘテロールであるスタンノール類はジアニオン状態を安定に形成し、両面に金属元素を配位可能な配位子となることが報告されてきている。

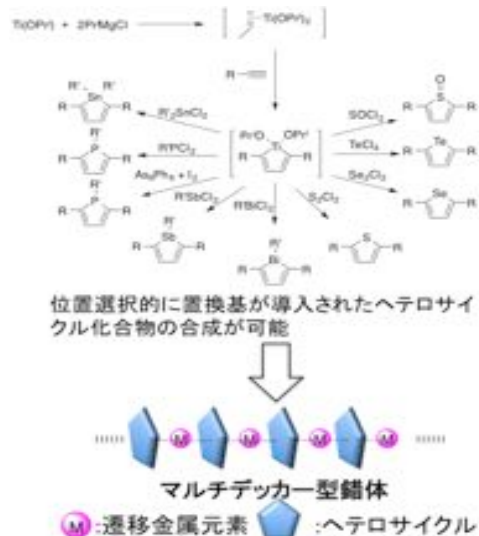


図3 得られたヘテロサイクルを配位子として用いたマルチデッカー型錯体の合成

ここでは、スタンノール類から得られるジア

ニオンと遷移金属塩との重縮合を行い、マルチデッカー型高分子錯体の合成を検討した(図3)。また、ヘテロリル部位を主鎖骨格に含むポリマーから対応するヘテロリルアニオンをもつポリマーを調整し、ヘテロリル配位子をもつ有機金属ポリマーの合成を行った。

4. 研究成果

<主鎖にヘテロリル配位子をもつマルチデッカー型有機金属ポリマーの合成>

チタナシクロペンタジエン誘導体とジクロロジフェニルスズとの反応により得られるスタンノール誘導体(1)を過剰量のリチウムと反応させ、ジアニオン状態へと変換した。つぎに、ここで得られたスタンノリルジアニオン誘導体(2)と種々の多価遷移金属塩との重縮合を行い、マルチデッカー型有機金属ポリマーの合成を検討した。2とFeCl₂およびCoCl₂との重縮合をそれぞれ行ったところ、赤茶色および深緑色の各種有機溶媒に不溶性の固体が得られ、目的のマルチデッカー型金属錯体の生成が示唆された(図4)。

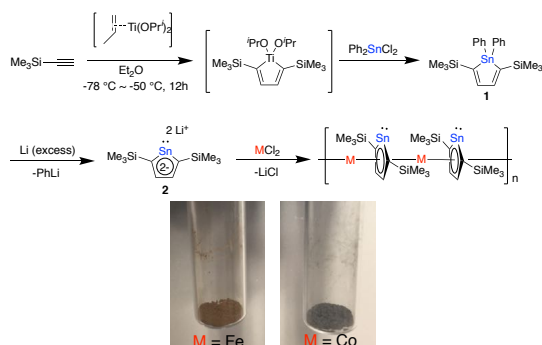


図4ヘテロリル配位子をもつマルチデッカー型有機金属ポリマーの合成

<ホスホリルアニオン中間体を經由する種々の遷移金属を含む有機金属ポリマーの合成>

つぎに、有機チタンポリマーとジクロロフェニルホスフィンとの反応により得られる主鎖骨格にホスホール骨格を有する高分子を用い、過剰量のリチウムとの還元反応によりホスホリアニオン部位をもつ高分子を調整した(図5)。ここに、ハーフフェロセン錯体を加え高分子反応を行ったところ、主鎖にホスファフェロセン骨格を有するポリマーが得られた。また、ホスホリルアニオン部位をもつ高分子からスタノホスホール骨格を經由させ、単官能性のハーフチタノセン錯体との高分子反応を行った結果、主鎖骨格にホスファチタノセン骨格を有する有機金属ポリマーが得られた。

このようにして得られたマルチデッカー型の高分子錯体およびホスファメタロセン骨格を有する有機金属ポリマーは水素との弱い相互作用を示す新しい水素貯蔵材料としての応用が期待できると考えられる。今後適切な評価法の確立も含め、金属中心や配位

子構造の最適化を行うことが目的の達成のために重要と考える。

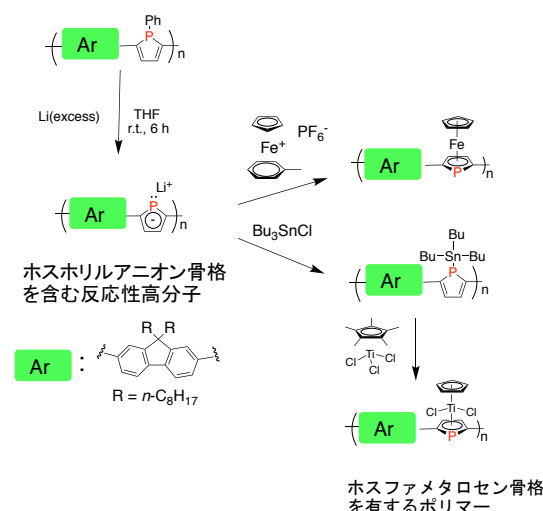


図5ホスファメタロセン骨格を含む有機金属ポリマーの合成

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 0件)

〔学会発表〕(計 5件)

- ① Synthesis of Polymers Possessing Phosphametallocene Units in the Main Chain Directed Towards Novel Hydrogen Storage Materials.、西山 寛樹・松本 満・長谷川 直樹・葛谷 孝史・石橋 一伸・川口 博之・稲木 信介・冨田 育義、日本化学会第 96 春季年会(京都, 3月 26日, 2016)。
- ② 主鎖にホスファメタロセン骨格を有するポリマーの合成と水素貯蔵材料としての応用、西山 寛樹・松本 満・長谷川 直樹・葛谷 孝史・石橋 一伸・川口 博之・石橋 一伸・冨田 育義、第 65 回高分子討論会(横浜, 9月 15日, 2016)。
- ③ ホスファメタロセン骨格を有するポリマーの合成と水素貯蔵材料としての応用、西山 寛樹・稲木 信介・冨田 育義、第 35 回無機高分子研究討論会(東京, 11月 17日, 2016)。
- ④ ホスファメタロセン骨格を有する元素ブロック高分子の合成、西山 寛樹・冨田 育義、元素ブロック高分子材料の創出第 4 回若手シンポジウム(滋賀, 12月 8日, 2016)。
- ⑤ ホスファメタロセン骨格を有する有機金属ポリマーの水素分子吸着に関する研究、西山 寛樹・石橋 一伸・須藤 裕之・松本 満・長谷川 直樹・川口 博之・田中 一義。

稲木 信介・富田 育義、日本化学会第 97
春季年会(横浜, 3 月 17 日, 2017).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

富田 育義 (Tomita, Ikuyoshi)
東京工業大学・物質理工学院応用化学系・
教授
研究者番号 : 70237113

(2) 研究分担者

()

研究者番号 :

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :

(4) 研究協力者

()