

平成 21 年 5 月 22 日現在

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2006～2008

課題番号：18350002

研究課題名 (和文) μ g 試料のマイクロコイル NMR による微小単結晶への水素吸蔵と新規物性の解明研究課題名 (英文) Studies of Hydrogen Storage in Small Single Crystal and New Functionality by Micro-coil NMR for μ g samples

研究代表者

武田 定 (TAKEDA SADAMU)

北海道大学・大学院理学研究院・教授

研究者番号：00155011

研究成果の概要：

二酸化炭素を排出しないクリーンな燃料であり、かつ場合によっては爆発する危険性を持った水素ガスを安全に貯蔵・運搬できる新規な物質について、水素貯蔵のメカニズムおよび吸蔵状態の基礎研究を行った。水素ガス一気圧下で銅イオンもしくはロジウムイオンと有機分子で構成され、1gあたり40～50mlの水素ガスを吸蔵する物質について、中性子を用いた分光法や安定同位体である重水素分子 ($^2\text{H}_2$ または D_2 で示す) の核磁気共鳴分光法により、水素ガスを吸蔵・貯蔵できる錯体物質の特異な性質の解明と取り込まれた水素分子の動きや量子論的挙動を詳しく調べ、さらに多くの水素ガスを安全に貯蔵できる物質開発への指針を得た。また、微量な試料でも検査できるマイクロコイル核磁気共鳴分光法の開発を行い、水素吸蔵以外でも新規な磁性 (磁場応答)、誘電性 (電場応答) の特異な挙動を示す物質の基礎研究を行った。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	6,200,000	1,860,000	8,060,000
2007年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
2008年度	3,100,000	930,000	4,030,000
年度			
年度			
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：水素貯蔵物質、有機・金属錯体結晶、微小試料核磁気共鳴分析法の開発、水素分子と貯蔵物質との引力、水素分子の量子性と熱運動

1. 研究開始当初の背景

- (1) 二酸化炭素を排出せず、水のみが排出される無公害燃料として水素ガスの利用が注目される中、水素分子を吸蔵する新規金属錯体物質が世界的に注目され続けている。

水素吸蔵メカニズムを基礎的・物理化学的な立場から解明し、その結果さらに

多くの水素分子を吸蔵することができる物質開発への指針を得ることが急務であり、大きな意義を持つ。

固体核磁気共鳴 (NMR) スペクトルの測定は、水素吸蔵の局所構造と分子間相互作用を解明する有力な手段となる。また、中性子線を利用した中性子非弾性散乱は固体 NMR では見えない水素分子の大き

なエネルギー変化や短い時間領域の運動を観測することができる。

- (2) 古くから知られている金属パラジウムは、金属 1g あたり約 100 ml の水素ガスを吸蔵するが、有機配位子を持つ金属錯体には、1g あたり約 50 ml の水素ガスを吸蔵するものがある。

- (3) このような金属錯体の単結晶試料の固体 NMR スペクトルの測定は、粉末試料より詳細な情報を与えることが知られている。

通常の固体 NMR 測定に必要な単結晶の大きさは数 mm 角であり、この大きさの単結晶を容易に得ることは多くの場合困難である。

このため、単結晶 X 線回折ができる程度の大きさで、固体 NMR 測定を可能にすることは、大きな意義がある。

2. 研究の目的

- (1) 1g あたり約 30~50 ml の水素ガスを吸蔵するロジウム (Rh) 錯体、 $[\text{Rh}(\text{II})_2(\text{bza})_4(\text{pyz})]_n$ (bza:安息香酸イオン、pyz:ピラジン) や銅 (Cu) 錯体 $[\text{Cu}(\text{II})_2(\text{bza})_4(\text{pyz})]_n$ の結晶中に取り込まれた軽水素分子 (H_2) や安定同位体である重水素分子 (D_2) がどれだけ強く囚われているか、またその原因はなにかを、実験的に解明し、さらに多くの水素ガスを貯蔵できる物質開発への指針を得る。

- (2) 水素分子は軽いため、量子効果が顕著に現れる。水素分子は二原子分子ではあるが、最もエネルギーの低い状態は球状であり錯体結晶中に囚われる力が弱い。一方少しエネルギーの高い状態では、ピーナッツの殻状の形をしており囚われる力が強い。これらの状態は錯体を作る金属イオンの電子スピン (小さな磁石のようなもの) による磁性もカギとなるため、様々な錯体物質の磁性の研究も広く解明する。

- (3) 新規な高機能物質では、数 mm 角の大きな単結晶を得ることは困難であっても、0.3 mm 程度の単結晶 X 線回折実験で結晶構造解析をできる程度の単結晶は得られることが多い。0.3 mm 程度の大きさで、単結晶の固体 NMR スペクトルを観測できるようにすし、新規な高機能物質 (磁性や誘電性) の基礎研究に役立つ。

3. 研究の方法

- (1) $[\text{Rh}(\text{II})_2(\text{bza})_4(\text{pyz})]_n$ や $[\text{Cu}(\text{II})_2(\text{bza})_4(\text{p}$

$\text{yz})]_n$ および類似錯体に取り込まれた水素分子の動きや囚われ方を解明するため、25~200K の間で固体重水素核 NMR および中性子非弾性散乱測定を行う。

- (2) 観測と実験結果の解析を容易にするため、必要に応じ重水素化物、および部分重水素化物を合成する。

- (3) マイクロコイル (コイル直径 400 μm) NMR システムを構築する。

4. 研究成果

- (1) マイクロコイル (コイル直径 400 μm) NMR システムを開発し、微小単結晶重水素核 NMR 測定に成功した。マイクロコイル NMR の原理は「コイル径を小さくすることにより、コイル内に発生する高周波磁場を極めて大きくすることができるため、測定感度を回復できる」ことによる。この模式図を図 1 に示す。

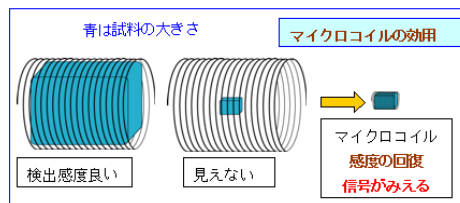
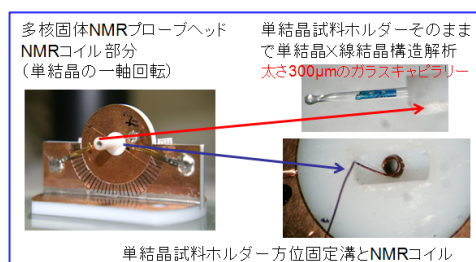
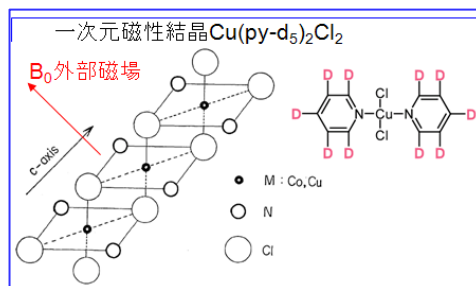


図 1 微小試料とマイクロコイル

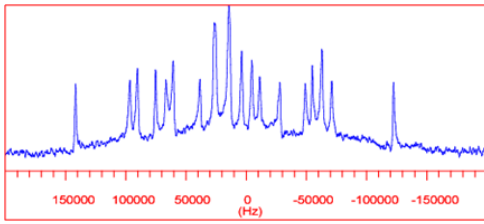
作成したマイクロコイル (図 2 (a))、測定に使用した単結晶 (一次元磁性結晶の重水素化物 $\text{Cu}(\text{py-d}_5)_2\text{Cl}_2$, 100 μg) (b)、および得られた重水素核 NMR スペクトル (c) と磁場方位依存性 (d) の例を示す。



(a) マイクロ NMR コイルと微小単結晶



(b) 重水素化した磁性物質と構造



(c) 結晶のすべての信号を感度良く観測

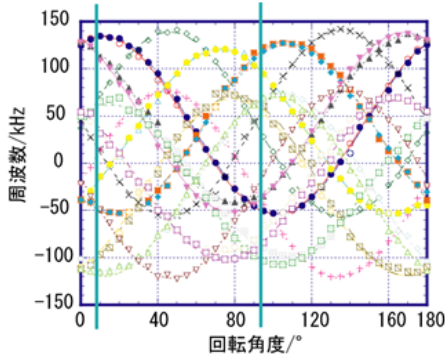
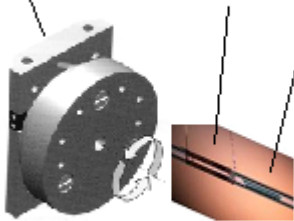


図 2 (d) 代表的ピークの回転パターン (c 軸周り、 $c \perp B_0$)、各 D 原子の異方的相互作用

図 3 試料回転の自動化、コイル移動と

測定時には結晶はコイルの中
ローテーター コイルと結晶



NMR プローブ中の単結晶の回転
縦方向が磁場の向き

光照射装置の一部

この測定方法を、さらに発展させて、微小単結晶で起こる光化学反応や、ガス・溶媒分子の吸蔵による結晶の電子状態変化を各原子ごとに観察していくことが可能となった。

今後、このような研究および光照射によって錯体の有機配位子の構造を変化させて水素ガスを吸蔵させ、ほかの色の光により脱着させる可逆的な水素ガス吸蔵・放出の制御へと研究を発展させる。

- (2) 25K と 80K における錯体 **1** : $[\text{Rh}(\text{II})_2(\text{bza-d5})_4(\text{pyz-d4})]_n(3\text{H}_2 \text{ または } 3\text{D}_2)$ の水素圧 1 気圧下での中性子非弾性散乱による H_2 および D_2 分子の錯体ホスト格子中における回転準位間の遷移エネルギーを測定した。

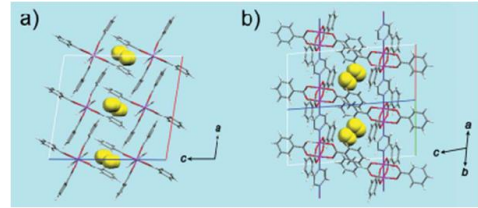


図 4 錯体 **1** の結晶構造と取り込まれた水素分子 (黄色で示す)

図 5 は水素分子 (H_2) の量子的な回転エネルギー準位と見かけの分子の形を示しており、左側が気体状態の水素分子で回転は束縛されていない状態、右側は錯体結晶中で水素分子が束縛された状態を模式的に示している。

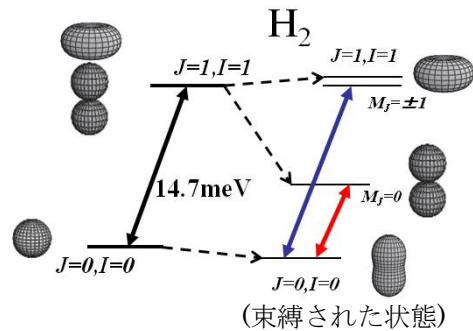


図 5 水素分子の回転エネルギー準位

図 6 には中性子非弾性散乱の測定結果を示す。

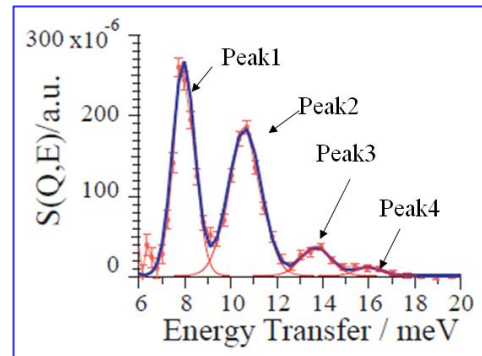


図 6 錯体 **1** (3H_2) 中の水素分子の回転励起エネルギー

この実験結果から、水素分子の回転を束縛するポテンシャルが異なる 2 種類の吸蔵サイトがあることを初めて明確にした。これは同時に最低エネルギー状態でも、水素分子はピーナッツの殻状の形に見えることを示す。

さらに、錯体 **1** の軽水素体に D_2 分子を吸蔵させた物質の固体重水素核 NMR スペクトルの測定 (25~200K) から 2 種類のサイト間の交換が 10MHz 以上の速さで起こっていること、2つのサイ

トにいる水素分子軸のなす角度が約 30 度であることを見出した。また、この交換速度の水素圧依存性（吸蔵量依存性）を見出した。

図 7 に 80K で重水素圧一気圧下で測定した重水素核 NMR スペクトルを示す。

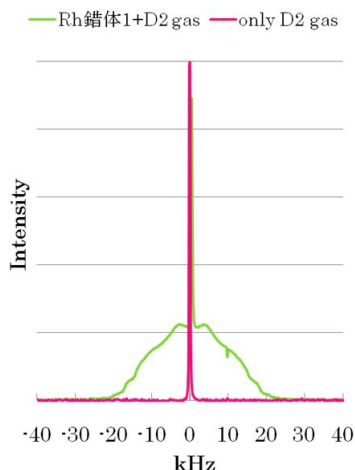


図 7 D₂分子の重水素核 NMR スペクトル: 赤は水素ガスだけのスペクトル

緑のスペクトルは錯体 1 の軽水素化物に取り込まれた D₂ 分子の重水素核 NMR スペクトルであるが、この形の解析の結果、図 8 に示すように、ピーナッツの殻のような形に見える D₂ 分子の赤で示した分子軸が、約 30 度変化する、二つのサイト(α と β)間で非常に速く交換していることがわかった。

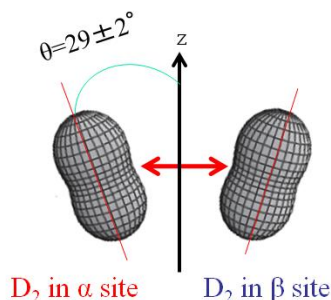


図 8 二つの分子配向が異なるサイト間の交換

- (3) 25Kと80Kにおける錯体 2 : [Cu(II)₂(bza-d5)₄(pyz-d5)]_n(3H₂)の水素圧1気圧下での中性子非弾性散乱測定の結果、錯体1とは各回転準位への分布が大きく異なることを見出した。これは錯体 1 と 2 とでは水素分子のオルソ・パラの割合が異なることを示唆しており、水素分子とホスト格子との引力の違いにつながると考えられる。事実、錯体 2 では80Kで水素圧

を下げて吸蔵量は錯体 1 ほどは減少しない。また 1 気圧下で温度を上げると、吸蔵量は減少するが、2つのサイト間の交換速度が遅くなることを見出した。

- (4) 錯体 1, 2 とともに安息香酸イオン(bza-d5)のフェニル基とピラジン(pyz-d4)は速い回転運動をしていることを固体重水素核 NMRにより見出した。これはホスト格子が柔らかく、水素分子を包み込むようにπ電子系のフェニル基が回転角を変えうることを示唆しており、水素分子の吸蔵にはπ電子系との相互作用が重要と考えられる。実際フェニル基の回転が極めて遅い類似錯体では水素吸蔵量が極めて少ない。
- (5) さらに80~160Kの錯体 1, 2 中の水素分子は、4Kの固体水素中よりもはるかに強く束縛されていることを見出した。以上のような深く基盤的な研究は世界的にもまだほとんどなく、インパクトのある成果と考えられる。

研究成果の詳細は、ホームページ：
<http://barato.sci.hokudai.ac.jp/~ekitai/index.html>
に掲載する予定である。

- (6) 今後の展望：超高分解能中性子回折により水素分子の位置を含む詳細な構造決定とこれをもとにした分子間ポテンシャルの計算とπ電子系の役割の研究、異なるπ電子系を持つ配位子の導入による水素吸蔵量の増加の研究、および光照射による可逆的なπ電子系の分断および連結を引き起こす配位子の導入により、光照射による可逆的な水素分子の吸脱着の研究へと展開する。

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 13 件)

- ① T. AKUTAGAWA, H. KOSHINAKA, D. SATO, S. TAKEDA, 他 5 名 (4 番目)
“Ferroelectricity and polarity control in solid state flipflop supramolecular rotators.”
Nature Materials, 8 (2009) p342-p347.
(査読有)
- ② T. Akutagawa, 他 4 名, S. Takeda, T. Nakamura (6 番目)

- “Solid-state molecular rotators of anilinium and adamantylammonium in [Ni(dmit)(2)](-) salts with diverse magnetic properties.”
Inorg. Chem., **47** (2008) p5951-p5962. (査読有)
- ③ R-Q. Zhong, 他 4 名, G. Maruta, S. Takeda and Q. Xu (6,7 番目)
“Metal-organic Coordination Architectures with 3-Pyridin-3-yl-benzoate: Crystal Structures, Fluorescent Emission and Magnetic Properties.”
Cryst. Eng. Comm., **10** (2008) p 605-p613. (査読有)
- ④ R-Q. Zhong, 他 3 名, G. Maruta, S. Takeda and Q. Xu (5,6 番目)
“Controllable preparation, network structures and properties of unusual metal-organic frameworks constructed from 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic acid and 4,4'-bipyridyl.”
Dalton Trans., **2008**, p2346-p2354. (査読有)
- ⑤ M. Du, 他 5 名, S. Takeda, Q. Xu.
“Preparation, crystal structure and properties of a novel microporous CuII coordination polymer with 6-quinolinecarboxylate.”
Inorg. Chim. Acta, **361** (2008) p 1827-p1831. (査読有)
- ⑥ B. Liu, 他 6 名, G. Maruta, S. Takada, Q. Xu (8,9 番目)
“Microporous coordination polymers of cobalt(II) and manganese(II) 2,6-naphthalenedicarboxylate: preparations, structures and gas sorptive and magnetic properties.”
Micropor. Mesopor. Mat., **111** (2008) p470-p477. (査読有)
- ⑦ T. Akutagawa, 他 3 名, S. Takeda, L. Cronin, T. Nakamura. (4 番目)
“A solid-state supramolecular rotator assembled from a Cs-crown ether polyoxometalate hybrid: (Cs+)(3)([18]crown-6)(3)(H+)(2)[PMo12O40].”
CRYSTAL GROWTH & DESIGN, **8** (2008) p812-p816. (査読有)
- ⑧ S. Nishihara, T. Akutagawa, D.Sato, S. Takeda, S. Noro, and T. Nakamura.
“Multi Rotations of (Anilinium+)([18]crown-6) Supramolecular Cation Structure in Magnetic [Ni(dmit)2]- Salt.”
Chemistry - an Asian Journal, **2** (2007) p1083-p1090. (査読有)
- ⑨ M. Tadokoro, 他 5 名, S. Takeda, 他 4 名 (7 番目)
“Mixed-Valence States Stabilized by Proton Transfer in a Hydrogen-Bonded Biimidazolate Rhenium Dimer.”
Angew. Chem. Int. Ed., **46** (2007) p5938-p5942. (査読有)
- ⑩ Y. Kadohashi, G. Maruta and S. Takeda
“Spin and charge fluctuation occurring in valence tautomerism and cooperative effects in the solid-state.”
Polyhedron **26** (2007) p2342-p2346. (査読有)
- [学会発表] (計 29 件)
- ① 武田定
「一次元金属錯体結晶に吸蔵された H₂、D₂ 分子の挙動: 固体 NMR および中性子非弾性散乱による研究」
日本化学会第 89 春季年会 (日本大学理工学部 船橋キャンパス 千葉 2009/3/27~30)
- ② 武田定
「配位高分子錯体に取り込まれた水素の動的挙動に関する研究」
分子化学討論会 (福岡国際会議場 福岡 2008/9/24~27)
- ③ 武田定
「固体 NMR による配位高分子錯体の重水素吸蔵状態の解明」
日本化学会第 88 春季年会 (立教大学 池袋キャンパス 東京 2008/3/26~30)
- ④ 丸田悟朗
「¹H, ²-NMR スペクトルで見る Mpy₂C₁₂ (M=Co, Cu) の電子スピン密度分布」
分子科学討論会 (東北大学 仙台 2007/9/17~20)
- ⑤ 丸田悟朗
「配位高分子錯体への重水素吸蔵状態の固体 NMR による研究」
分子科学討論会 (東北大学 仙台 2007/9/17~20)
- ⑥ 武田定
「固体 NMR による配位高分子錯体への重水素吸蔵状態の解明」
第 46 回 NMR 討論会 (札幌コンベンションセンター 札幌 2007/9/11~13)
6. 研究組織
(1) 研究代表者
武田 定 (TAKEDA SADAMU)
北海道大学・大学院理学研究院・教授
研究者番号: 00155011

(2)研究分担者

丸田 悟朗 (MARUTA GORO)

北海道大学・大学院理学研究院・助教

研究者番号：00333592

(3)連携研究者

なし