

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 29 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009 ～ 2011

課題番号：21350003

研究課題名（和文） 錯体物質への水素吸蔵状態と微結晶内水素拡散の解明および光照射による吸脱着制御

研究課題名（英文） Adsorption and Diffusion of Hydrogen Molecule in Crystals of Metal Coordination Complexes

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（和文）：水素ガスは二酸化炭素を発生しないエネルギー源として期待されているが、危険な水素ガスを安全かつ勘弁に貯蔵（吸蔵）する必要がある。金属イオンと有機分子からなる多孔質な物質に、最小のエネルギーで可逆的に出し入れさせ、高密度の固相として貯蔵することが注目されているが、その基盤となる分子論的メカニズムの基礎研究は進んでいない。本研究では、水素分子を包み込むように構造を変えて効率よく水素を吸蔵する物質、多くのトンネル構造を持つ物質などにおける水素分子の取り込まれ方と動きの量子効果、さらには結晶へ取り込まれる動的なメカニズムなどについて詳細な研究を行った。また、二酸化炭素の吸収についての研究などを行った。

研究成果の概要（英文）：For utilizing hydrogen gas as a clean energy, hydrogen gas must be stored as a condensed phase under moderate pressure and at temperatures not so far from room temperature. Adsorption of the hydrogen molecule in porous metal coordination compounds is a good candidate. However, basic molecular mechanism of the adsorption phenomena is not clear. In this research project, we have clarified hydrogen adsorbed structures, quantum effects on the hydrogen motion, mechanism of diffusion of hydrogen into deformable metal-coordination crystals and chiral-channel structured crystals, etc. Adsorbed state of CO₂ molecules near room temperatures was also investigated.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	5,700,000	1,710,000	7,410,000
2010年度	7,200,000	2,160,000	9,360,000
2011年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
総計	14,900,000	4,470,000	19,370,000

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：水素吸蔵、分子吸蔵・脱着、結晶界面・内部水素拡散、キラル結晶、ランタノイド錯体、分子吸蔵と発光、固体 NMR、中性子回折

1. 研究開始当初の背景

近年、気体分子を吸着・吸蔵する物質が注目されている。それは環境問題とも関連して、二酸化炭素を吸蔵固定化する研究や、燃料としてのメタンや水素を吸蔵・固定化する研究を含む。特に水素に注目すると、古くから大量の水素を原子状態で取り込む「金属水素化物」が知られているが、高価な金属が多いことおよび、水素を取り出すときに大きな熱エネルギーが必要なことが難点である。これに対して「配位高分子型金属錯体」は有機配位子と金属イオンの組み合わせが多種多様であり、分子状の水素を吸蔵する錯体物質も知られており、水素を取り出すために大きなエネルギーを必要としないメリットがある。

これまで、温度や水素ガス圧の上げ下げによる水素分子の吸脱着のみが研究されてきた。国内外のほとんどの研究が吸着等温線の測定にとどまっており、水素分子の吸着状態やホスト格子内のダイナミクスを解明する研究例は少ない。古くは堅い骨格を持つ（細孔の大きさが分子の吸脱着により変化しない）ゼオライトに吸蔵された水素分子の H-NMR (N.S. Sullivan ら、1995, *J. Low. Temp. Phys*) や中性子非弾性散乱 (J.A. MacKinnon ら、2001, *JCP*) の研究があり、最近では金属錯体粉末結晶について米国の Yagi らのグループが中性子非弾性散乱の測定を行っているが (J.L.C. Rowsell ら、2005, *JACS*)、中性子散乱スペクトルの帰属およびダイナミクスの詳細を知る決め手となる散乱ベクトル依存性 (Q 依存性) などの議論はなされていない。

このような背景の中、水素をはじめ二酸化炭素などの吸脱着により柔軟にホスト格子が広がったり変形したりして積極的に気体分子を抱き込むような一次元鎖の金属錯体に注目して研究を進めてきている。また、水素分子吸蔵という現象のダイナミクスも含めた基盤となる分子論的メカニズムの基礎研究は進んでいない。

2. 研究の目的

(1) 気体分子を抱き込むような一次元鎖の金属錯体 $[M^{II}_2(O_2CPh)_4pyz]_n$ ($M=Rh, Cu$; $pyz = pyrazine, methyl-pyrazine$ など) の重水素化物の粉末結晶に重水素分子を吸蔵させ、超高分解能中性子回折実験により、取り込まれた重水素分子の吸蔵構造を決定し、固体 NMR スペクトルと合わせて、水素分子の

運動性、量子効果および吸蔵現象との関連を明らかにする。

(2) 一次元鎖の金属錯体 $[M^{II}_2(O_2CPh)_4pyz]_n$ の水素吸蔵および脱着に伴う熱物性を観測し、ホスト・ゲスト相互作用エネルギーを解明する。二酸化炭素など他の気体分子についても同様の測定を行う。またキラルな一次元チャンネルを持つ一連のランタノイド錯体についても同様の測定を行い、気体分子の中での水素分子の特異性の有無、ホスト格子としての金属錯体結晶の特異性を明らかにする。

(3) 水素分子は量子効果が強く働き、二原子分子であるにもかかわらず、分子間相互作用を考えると実質的な分子形状は分子回転の波動関数の形である。これにより回転状態に応じて分子間引力が異なり、結晶中への吸蔵状態が異なることが期待される。回転状態は水素分子のプロトンの核スピンと強く結びついているため (パウリの排他原理)、ホスト格子である金属錯体結晶の金属イオンの電子スピンの示す磁性の強さにより、水素分子の吸蔵量や吸蔵状態が変化する可能性がある。これまでの国内外の研究ではこの視点からの研究は皆無であるため、本研究でこれを始めて解明する。このために、キラルな結晶 $M(BTC)(H_2O)(DMF)_n$ ($M = Y, Dy, Er, Tb$ 、など BTC はベンゼントリカルボン酸イオン、DMF はジメチルホルムアミド) について研究を行う。

(3) キラルな結晶 $M(BTC)(H_2O)(DMF)_n$ について、ランタノイドの中でも Eu や Tb は紫外線照射による発光が期待される。キラルなチャンネルにおける発光と気体分子吸蔵との関係を、酸素を含む様々な気体分子について調べる。これは、水素分子吸蔵というメリットのみならず、吸蔵と光機能など次の研究ステップへと繋ぐものである。

(4) ジアリールエテン誘導体を配位子とするフォトクロミック錯体 (Munakata ら、2006, *Polyhedron*, 2006, *Inorg. Chim. Acta*, 2003, *Inorg. Chem.*) への分子吸蔵と光照射による吸蔵状態変化の誘発を試みる。

3. 研究の方法

(1) JPARC に設置された超高分解能中性子

回折装置 Super-HRPD により、一次元鎖金属錯体 $[M^{II} (O_2CPh)_4pyz]_n$ ($M=Rh, Cu$; $pyz = pyrazine$) 中に吸蔵された水素分子の、吸蔵サイトと分子配向を決定し、水素分子とホストの相互作用を解明する。本研究で新たに構築する水素ガス圧下 in-situ 固体 NMR 装置により動的構造を探る。

(2) 本研究で購入した示唆熱解析装置を用いて、水素を中心とした様々な気体分子の吸着・脱着に伴う熱解析を行う。

(3) 希土類・ランタノイド金属イオン ($M = Y, Dy, Er, Tb$, など) は様々な大きさの電子スピンを持つことを利用して、これらを要素とするキラルな結晶 $M(BTC)(H_2O)(DMF)_n$ に水素分子を吸蔵させて、水素分子の核スピン異性現象 (オルソ・パラ変換と存在比) と吸蔵量の関係を求める。

4. 研究成果

(1) 超高分解能中性子回折装置 Super-HRPD を利用して決定した、30K における水素分子吸蔵構造を図 1 に示す。ここで、中性子による結晶構造解析には軽水素原子 (プロトン) は障害となるので、試料は重水素化し、吸蔵させたガスも重水素である。

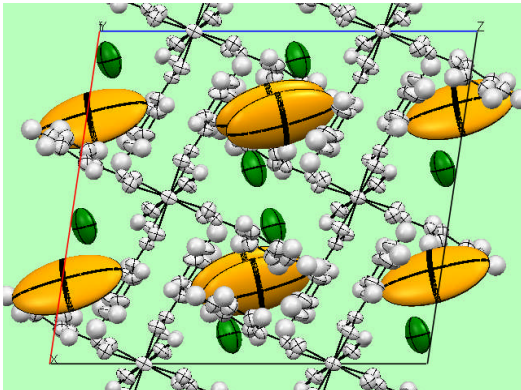
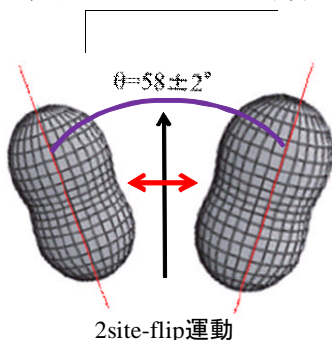


図 1 30K において、1 気圧下で $[Cu^{II} (O_2CPh)_4pyz]_n$ 結晶中に取り込まれた重水素分子の異方的な温度因子を示す ORTEP 図。緑と黄色が異なる運動性を持つ重水素分子。

水素分子は、錯体結晶 (ホスト格子) の配位子である安息香酸イオンのフェニル基の間に取り込まれており、水素分子と芳香族との引力が強いと考えられる。また、運動性が異なる水素分子が 2 種類あることが大きな特徴である。

一方、重水素ガス 1 気圧下の in-situ で観測した重水素核固体 NMR スペクトルの温度変化から、取り込まれた重水素分子は 2 種類



の異なる配向間を行き来している (拡散) ことを図 2 のように決定した。

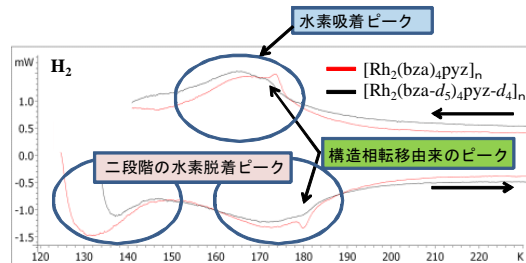
図 2 in-situ 重水素核固体 NMR により決定した 2 種類の配向間の角度

この結果は、図 1 に示した中性子回折の結果求めた 2 種類の分子軸の配向とよく一致している。また、固体 NMR 測定により 80K では 2 つの配向間の移動は速いが、温度を下げると遅くなることも見いだした。

(2) 水素ガス圧 1 気圧下における、 $[Rh^{II} (O_2CPh)_4pyz]_n$ の示唆熱測定の結果を図 3 に示す。

図 3 軽水素ガス圧 1 気圧下における、 $[Rh^{II} (O_2CPh)_4pyz]_n$ の示唆熱測定結果

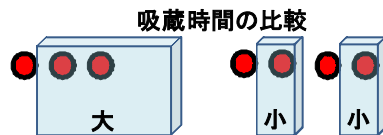
軽水素ガス 1 気圧下で温度を下げると、200K 近くから水素吸蔵による発熱が観測される。この錯体物質は比較的高温でも水素分



子を吸蔵する。また、水素を吸蔵しはじめる直ぐにホスト格子の構造相転移が起こることも特徴である。金属イオンを銅に変えた錯体結晶 $[Cu^{II} (O_2CPh)_4pyz]_n$ についてもほぼ同様であるが、水素吸蔵初期における錯体結晶格子の相変化は降温方向では不明瞭であるが昇温方向では 135K 近傍に観測される。

>600 μ m <40 μ m
図 4 吸着・脱着速度の律速段階の検証

この分子吸蔵過程での律速段階が、結晶界面を通過するときか、それとも界面を通過した後の結晶内の拡散過程であるかを決定する測定を銅錯体 $[Cu^{II} (O_2CPh)_4pyz]_n$ について行った。つまり、図 4 に示すように極端に大



きさの異なる結晶 (40 μ m 以下と 600 μ m 以上) をふるいで分け取り示唆熱解析 (DSC) を行った。一定の降温および昇温速度に加えて方形波のランダム熱パルス印可し、熱流の時間依存性をフーリエ変換することによって、DSC カーブの周波数依存性を観測できる。酸素ガスや窒素ガスの吸蔵では、20mHz~40mHz の間の時定数で吸蔵・脱着

が完了し、図4の結晶サイズ依存性はみられなかった。このことから、ガス吸蔵は結晶界面を通過する段階が律速と考えられる。

(3) 希土類・ランタノイド金属イオン (M = Y, Dy, Er, Tb, など) を含み、キラルな一次元チャンネル構造を持つ一連の結晶の構造を図5に示す。金属イオンMは図5に示すように、トリカルボン酸イオンの酸素原子で配位され一次元チャンネル空間を作る。この空間には水分子と合成溶媒であるDMF分子が取り込まれているが、高温まで昇温することにより取り除かれ、結晶構造は粉末XRDで確認する限りほぼ変化しない。

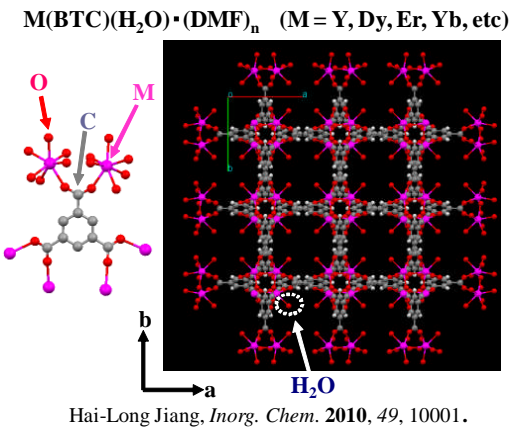


図5 一次元チャンネルを持つ希土類・ランタノイド金属錯体結晶の構造

高温処理により気体を吸蔵するようになる。図6に77Kにおける0.6MPaまでの水素吸蔵量を示す。

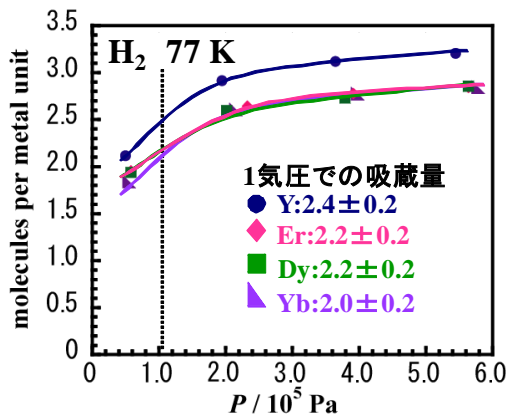


図6 M(BTC) (M = Y, Dy, Er, Yb)の水素吸蔵量の圧力変化

これら一連の結晶の単位格子の体積はほとんど同じであり、図6に示すように不対電子を持たないM=Yのみが不対電子を持つ他の錯体よりも明らかに吸蔵量が多い。これは、M=Yの場合は室温の水素ガスのオルソ・パラの割合が保たれたまま77Kで吸蔵してい

るのに対して、磁性を持つ物質では、77Kでのオルソ・パラの熱平衡分布にすぐさま変換されるためと考えられる。水素吸蔵に量子効果が寄与している証である。

図7に本研究で構築したガス圧下 in-situ 固体NMRプローブを示し、図8にこれを用いて測定した「重水素」@ Y(BTC)の重水素核NMRスペクトルを示す。先に述べた一次元鎖の金属錯体 $[M^{II}_2(\text{O}_2\text{CPh})_4\text{pyz}]_n$ (M=Rh, Cu)に取り込まれた重水素分子の場合とは異なり、Y(BTC)の一次元チャンネル内では重水素分子は、ほぼ等方的な回転をしている。この違いは、Y(BTC)の一次元チャンネルが決まった大きさを持っているのに対して、一

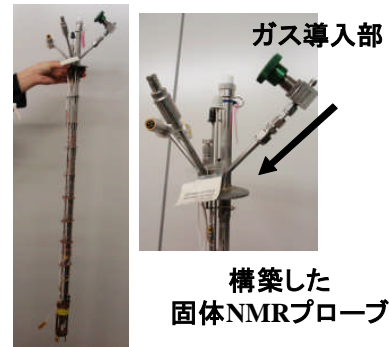


図7 構築したガス圧下 in-situ 固体NMRプローブ (T=4 ~ 320K, p < 1MPa)

次元鎖の金属錯体 $[M^{II}_2(\text{O}_2\text{CPh})_4\text{pyz}]_n$ (M = Rh, Cu)では、吸蔵する分子に合わせて吸蔵空間の構造が変わるためと考えられる。このため、吸蔵によりホスト格子の構造相転移も起こる。

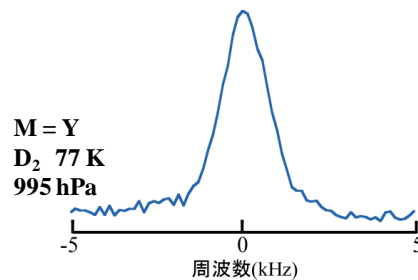


図8 「重水素」@ Y(BTC)の重水素核NMRスペクトル

(4) M(BTC)の一次元チャンネル内には、酸素や二酸化炭素など様々な気体分子が吸蔵される。二酸化炭素1気圧下で示唆熱解析を行ったところ、室温でも二酸化炭素を吸蔵することを見いだしたので図9に示す。

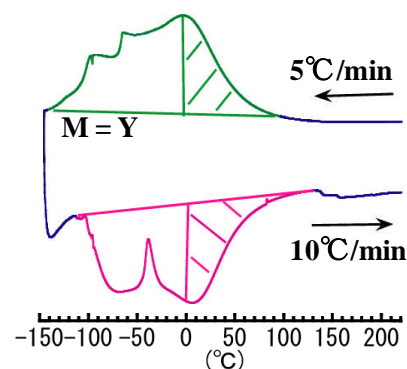


図9 1気圧の二酸化炭素雰囲気下におけるY(BTC)による二酸化炭素吸着・脱着のDSC測定

低温では一次元チャンネル内に高密度の二酸化炭素凝集状態が安定であり、 -50°C 以上では低密度状態が安定となるため、一次元チャンネル内で二酸化炭素の集合体が相転移を引き起こすことも見いだした。

さらに、Y(BTC)のYサイトをEuやTbで10%置換したキラルな結晶の発光特性と様々な気体分子吸蔵との関係およびその温度変化の研究も行った。

(5) ジアリールエテン誘導体を配位子とするフォトクロミック錯体の分子吸蔵や照射降下についても研究を行ったので、簡潔に報告する。

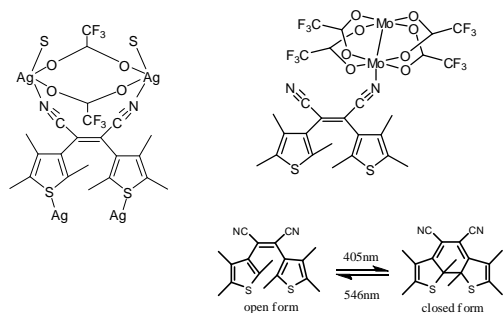


図10 光異性を示す cis-dbe とこれを配位子とする錯体

これらの錯体は残念ながら、77Kで1MPaまででは明確には水素を吸蔵しなかったが、粉末結晶で、図10のような光異性が起こることは確認できた。またこのMo錯体は結晶溶媒としてベンゼンを含むが、このベンゼンは 80°C で脱離し、室温で再び吸蔵させることができることを見いだした。分子間引力が小さな気体分子を温和な条件で吸蔵することは困難であるが、ベンゼンとその誘導体の可逆的な分子吸蔵は可能である。このMo錯体に重水素化ベンゼンを吸蔵させて、その運動状態をNMRで観測したところ、図11に示すように、150Kでも6回軸周りの回転が極めて速いことが解った。また、フルオロベンゼンとトルエンも吸蔵し、吸蔵した状態で光異性が進行することも確認した。

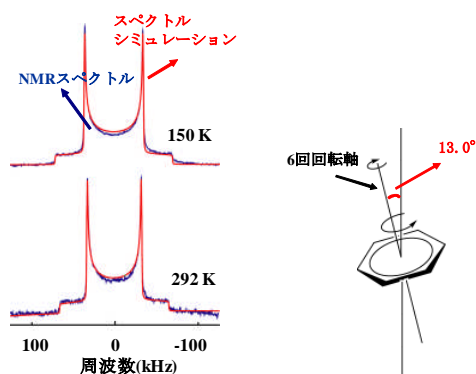


図11 cis-dbe Mo錯体に取り込まれた重水素化ベンゼン分子の運動状態

(6) 中心金属に空の配位サイトを発生させることができる錯体、 $(P/M)\cdot\{M(O_i, O_{i+1})\}_n$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$)について、空の配位サイトを作った状態で、様々な気体分子吸蔵を試みた結果、NO分子を吸蔵することを見いだした。NO分子は磁性を持つため、中心金属との磁氣的相互作用が期待される。図12にCo錯体にNO分子を吸蔵させた試料の磁化率測定の結果を示す。

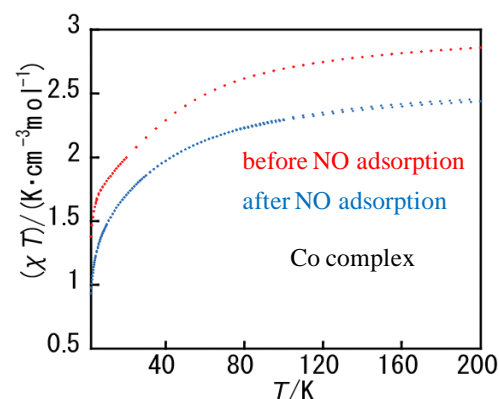


図12 Co錯体の磁化率

NO分子を吸蔵させることにより錯体の有効磁気モーメントが減少するように見えるが、磁氣的相互作用なのか、反応が起きているのかは、現在のところ明確ではない。

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6件)

- ①Pei-Zhou Li, Naoki Muramatsu, Goro Maruta, Sadamu Takeda, Qiang Xu, “Homo-chiral self-assemblies and magnetic studies of $M(\text{II})$ -2,2-bipyridine-4,4-dicarboxylate coordination polymers”, *Inorganic Chemistry Communications* 14 (2011) 411-414、査読有
- ②T. Yamada, G. Maruta, S. Takeda, “Reversible Solid State Structural Conversion between Three-dimensional Network and One-dimensional Chain of $\text{Cu}(\text{II})$ Triazole Coordination Polymers in Acidic/Basic-Suspensions or Vapors” *Chemical Communications*, (2011), 47, 653-655、査読有
- ③T. Akutagawa, D. Sato, Q. Ye, T. Endo, S.

Noro, S. Takeda and T. Nakamura
“[18]Crown-6 rotator in spin-ladder compound of m-aminoanilinium([18]crown-6)[Ni(dmit)₂]”
Dalton Trans., 2010, 39, 8219-8227、査読有

④ S. Takamizawa, E. Nataka, T. Akatsuka, R. Miyake, Y. Kakizaki, H. Takeuchi, G. Maruta, and S. Takeda

“Crystal Transformation and Host Molecular Motions in CO₂ Adsorption Process of a Metal Benzoate Pyrazine (MII) Rh, Cu”,
J. Am. Chem. Soc. (2010), 132(11), 3783-3792.、査読有

⑤ R-Q. Zhong, R-Q. Zou, M. Du, T. Yamada, G. Maruta, S. Takeda, and Q. Xu,

“Porous metal-organic framework of manganese(II) 4,4'-biphenyldicarboxylate with open nano channels and rare cem net topology”,
CrystEngComm, (2010), 12, 677-681、査読有

⑥ S. Noro, D. Tanaka, H. Sakamoto, S. Shimomura, S. Kitagawa, S. Takeda, K. Uemura, H. Kita, T. Akutagawa, and T. Nakamura,
“Selective Gas Adsorption in One-Dimensional, Flexible CuII Coordination Polymers with Polar Units”,
Chem. Mater., 21, (2009) 3346-3355.、査読有

[学会発表] (計 12 件)

① 村松 直樹, 丸田悟朗, 武田定
配位高分子型ランタノイド錯体の吸蔵特性及び発光性挙動

日本化学会、2011/3/26、慶應義塾大学日吉キャンパス (横浜)

② 村松 直樹, 丸田悟朗, 武田定
気体分子を吸蔵した配位高分子型遷移金属錯体およびランタノイド錯体の物性

分子科学討論会、2011/9/22、札幌コンベンションセンター (札幌)

③ 村松 直樹, 丸田悟朗, 武田定
Control of Molecular Adsorption and Desorption in Metal Coordination Polymers

Pacificchem 2010、010/12/15~20、ハワイ・ホノルル

④ 村松 直樹, 丸田悟朗, 武田定
配位高分子型金属錯体における「分子」の吸脱着制御の試み

分子科学討論会、2010/9/14、大阪大学豊中キャンパス

⑤ 柿崎 圭紀, 丸田悟朗, 武田定
中性子回折による配位高分子錯体の水素吸蔵状態について

分子科学討論会、2010/9/17、大阪大学豊中キャンパス

⑥ 村松直樹, 丸田悟朗, 武田定
光異性化による金属錯体への「分子」の吸脱着制御の試み

日本化学会第 90 春季年会、2010/3/26~29、

近畿大学 本部キャンパス

⑦ 柿崎圭紀, 丸田悟朗, 武田定
中性子散乱による配位高分子錯体の水素吸蔵状態の解明

日本化学会第 90 春季年会、2010/3/26~29、近畿大学 本部キャンパス

⑧ 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

日本物理学会 2009 年秋季大会、2009/9/27、熊本大学黒髪キャンパス

⑨ 柿崎圭紀, 丸田悟朗, 武田定

銅を中心に持つ配位高分子錯体の H₂、D₂ 吸蔵状態：固体 NMR および中性子非弾性散乱による研究

分子科学討論会、2009/9/21~24、名古屋大学東山キャンパス

[その他]

ホームページ等

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

高見澤 聡 (TAKAMIZAWA SATOSHI)

横浜市立大学・国際総合科学研究科・教授

研究者番号：90336587

(2009 年度のみ連携研究者、2010、2011 年度は海外派遣のため研究協力者)