

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

(北大院理¹ 横浜市大国際総合²) ○武内大隼¹ 丸田悟朗¹ 武田定¹ 高見澤聡²

【序】

新たなエネルギー源として、水素が注目を集めている。しかし、水素利用のためには解決しなければならない問題が多い。現在、水素を安全に貯蔵できる水素吸蔵物質の開発が盛んに行なわれている。本研究では、水素を分子のまま吸蔵する配位高分子錯体 $[M_2(\text{bza})_4\text{pyz}]_n$ ¹⁾ (M: Rh, Cu, bza: C₆H₅COO, pyz: C₄H₄N₂ 以下、Rh 錯体、Cu 錯体)の、結晶相における動的挙動と水素吸蔵状態を解明することを目的とする。

吸蔵される H₂ や D₂ は量子効果が顕著であり、核スピン量子数 I と回転量子数 J の値の組み合わせによって、核スピン異性体を生じる。水素分子の2つの核スピンの交換に対し、スピン波動関数が対称なものを ortho, 反対称になるものを para と呼んでいる。

D₂ では、重水素原子核は $I=1$ であるので、粒子の交換に対して全波動関数は対称である必要がある。つまり、回転量子数が $J=\text{even}$ である D₂ 分子の核スピンは $I=0,2$ となり、ortho-D₂ であり、 $J=\text{odd}$ の D₂ 分子の核スピンは $I=1$ で para-D₂ である。また、低温において、ortho-D₂ ($J=0$) は分子が球状であるのに対し、para-D₂ ($J=1$) では二原子分子状(直線分子状)である。その結果、ortho-D₂ では電気多極子モーメントのすべての次数が 0 になるのに対し、para-D₂ は電気四極子モーメントを持つことになる。そのため、para-D₂ の分子間力が大きくなり、より、吸蔵されやすいことが期待される。

【実験】

1. $[\text{Rh}_2(\text{bza})_4\text{pyz-d}_4]_n$ のピラジン配位子の運動状態

ピラジン基を重水素化した $[\text{Rh}_2(\text{bza})_4\text{pyz-d}_4]_n$ を Bruker DSX-300 を用いて、215~295K の範囲で固体重水素核 NMR 測定を行った。

2. $[\text{Cu}_2(\text{bza-d}_5)_4\text{pyz-d}_4]_n$ のフェニル基、ピラジン配位子の運動状態

フェニル基、ピラジン基を重水素化した $[\text{Cu}_2(\text{bza-d}_5)_4\text{pyz-d}_4]_n$ を Bruker DSX-300 を用いて、235~335K の範囲で固体重水素核 NMR 測定を行った。

3. 固体重水素核 NMR による、 $[\text{Rh}_2(\text{bza})_4\text{pyz}]_n$ の D₂ 吸蔵状態

D₂ 吸蔵状態を固体重水素核 NMR 測定を用いて調べるために、研究室既設のヘリウムクライオスタットへのガス導入システムを構築した。測定の共鳴周波数は 46.07MHz、81K で D₂ 圧 20~760mmHg、また D₂ 圧 760mmHg で 4.2~295K の範囲で測定を行った。

【結果・考察】

1. $[\text{Rh}_2(\text{bza})_4\text{pyz-d}_4]_n$ のピラジン配位子の運動状態

固体重水素核 NMR 測定によって得られたスペクトルと、ピラジンの 180° フリップフロップ回転運動のシミュレーションを対比させた結果、Figure.1 のようになった。さらに、シミュレーションから見積もられる回転速度のアレニウスプロットから、ピラジンの 180° フリップフロップ回転の活性化エネルギーは 49kJ/mol と見積もられた。当研究室で以前に測定した安息香酸イオンのフェニル基の 180° フリップフロップ回転の活性化エネルギーは

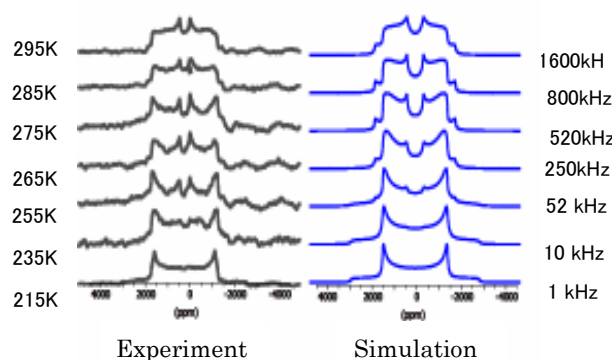


Figure 1 D-NMR spectrum of $[\text{Rh}_2(\text{bza})_4\text{pyz-d}_4]_n$ compared with simulation of 180° flip-flop motion between 215K and 295K

40kJ/mol である。このことから、この錯体ではフェニル基やピラジンの回転運動が起こっており、これが気体分子を吸蔵する際に格子サイズが若干大きくなるという Rh 錯体の柔らかさに対応していると考えられる。

2. $[\text{Cu}_2(\text{bza-d}_5)_4\text{pyz-d}_4]_n$ のフェニル基、ピラジン配位子の運動状態

固体重水素核 NMR によって得られたスペクトルは右図に示すとおりになった。今回の測定では上記 Rh 錯体とは異なり、フェニル基、ピラジン基ともに重水素化された物質を用いているため、フェニル基とピラジン基の両方の運動状態がスペクトルに寄与している。測定の結果から、235K ではピラジン基、フェニル基とも回転運動はほとんど起こっていない。しかし、Rh 錯体と異なり 335K においてもまだ回転運動が遅い成分が観測されている。また、高温領域でのスペクトルの歪みは Cu 錯体が Rh 錯体に比べ、磁性が高いことに起因していると考えられる。

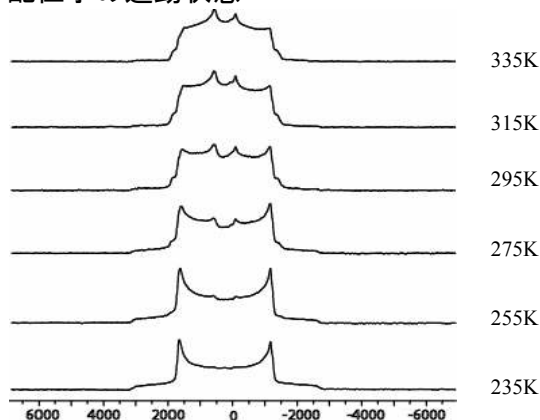


Figure 2 D-NMR spectrum of $[\text{Cu}_2(\text{bza-d}_5)_4\text{pyz-d}_4]_n$ between 235K and 335K

3. 固体重水素核 NMR による、 $[\text{Rh}_2(\text{bza})_4\text{pyz}]_n$ の D_2 吸蔵状態

温度 81K, D_2 圧 760mmHg で測定を行ったところ、幅の狭いピークと幅の広い独特な形をした 2 種類のシグナルを含むスペクトルが得られた。幅の狭いピークは粉末の Rh 錯体の間にある気体 D_2 であると帰属された。また、固体 D_2 の NMR スペクトルと比較した結果、幅の広いピークは吸蔵された para- D_2 であると推測された。

D_2 圧力を変化させて測定し、吸蔵された D_2 分子のスペクトルの積分強度のプロットを行った結果、以前高見澤らによって報告された H_2 の吸着等温線と酷似していることが分かった。また、260K 以上では吸蔵された D_2 の NMR 信号が見えなくなる。

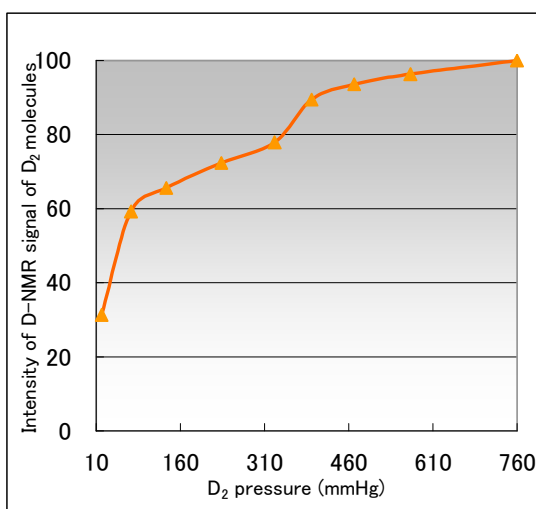


Figure 3 D_2 pressure dependence of D-NMR intensity of D_2 molecule adsorbed in Rh complex at 81K

¹⁾ S. Takamizawa, E. Nakata CrystEngComm, 2005, 7, 476-479