

# PR0410 配位高分子錯体に取り込まれた水素の動的挙動

(北大院理<sup>1</sup> 横市大国際総合<sup>2</sup>) ○武内大隼<sup>1</sup> 丸田悟朗<sup>1</sup> 高見澤聡<sup>2</sup> 武田定<sup>1</sup>

## 【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。われわれは、水素を分子のまま吸蔵する配位高分子錯体 $[M_2(\text{bza})_4\text{pyz}]_n$ <sup>1)</sup> (M: Rh, Cu, bza: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO, pyz: C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)の、結晶相における配位子の動的挙動と水素吸蔵状態について、固体重水素核 NMR 法を用いて研究を行った。温度 81K, D<sub>2</sub> 圧 1013hPa で  $[\text{Rh}_2(\text{bza})_4\text{pyz}]_n$  に吸蔵された D<sub>2</sub> について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  $[\text{Rh}_2(\text{bza})_4\text{pyz}]_n$  錯体の間にある気体 D<sub>2</sub> で、幅の広いピークは錯体に吸蔵された D<sub>2</sub> であると帰属された。また、 $[\text{Cu}_2(\text{bza})_4\text{pyz}]_n$  に吸蔵された D<sub>2</sub> について測定を行った結果、粉末の錯体の間にある気体 D<sub>2</sub> 以外にも、異なる 2 種類の D<sub>2</sub> 吸蔵状態が存在することが分かった。

本報告では、より詳細な D<sub>2</sub> 吸蔵状態について調べるため、上記  $[\text{Rh}_2(\text{bza})_4\text{pyz}]_n$  錯体に類似した物質である  $[\text{Rh}_2(\text{bza})_4\text{2-methyl-pyz}]_n$  に吸蔵された D<sub>2</sub> について固体重水素核 NMR 法を用いて調べた。また、 $[\text{Cu}_2(\text{bza})_4\text{pyz}]_n$  錯体の単結晶を用いて、吸蔵された重水素の配向状態について研究を行ったので報告する。

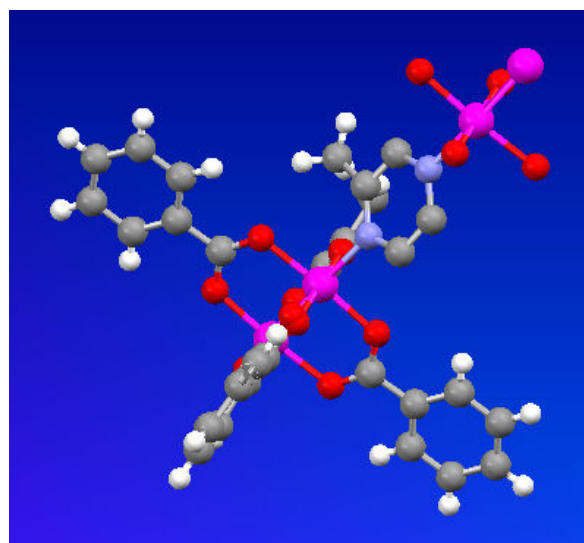


図 1.  $[\text{Rh}_2(\text{bza})_4\text{2-methyl-pyz}]_n$

## 【理論】

吸蔵される H<sub>2</sub> や D<sub>2</sub> 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。

D<sub>2</sub> 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 D<sub>2</sub> 分子の核スピンは  $I=0,2$  となり、ortho-D<sub>2</sub> であり、 $J=\text{odd}$  の D<sub>2</sub> 分子の核スピンは  $I=1$  で para-D<sub>2</sub> である。また、低温において、ortho-D<sub>2</sub> ( $J=0$ ) は分子が球状であるのに対し、para-D<sub>2</sub> ( $J=1$ ) では二原子分子状(直線分子状)である。その結果、ortho-D<sub>2</sub> 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-D<sub>2</sub> は電気四極子モーメントを持つことになる。そのため、para-D<sub>2</sub> 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. 固体重水素核 NMR による、 $[\text{Rh}_2(\text{bza})_4 2\text{-methyl-pyz}]_n$ の $\text{D}_2$ 吸蔵状態

$[\text{Rh}_2(\text{bza})_4 2\text{-methyl-pyz}]_n$  に  $\text{D}_2$  を吸蔵させ、固体重水素核 NMR 法を用いて測定を行った。用いた装置は研究室既設のヘリウムクライオスタットにガス導入システムを構築したものである。測定は 77K で  $\text{D}_2$  圧 50~1013hPa の間で圧力変化、また 1010hPa で 25~200K まで温度変化をさせた。得られたスペクトルは dmfit2008 プログラムを用いてフィッティング解析を行った。

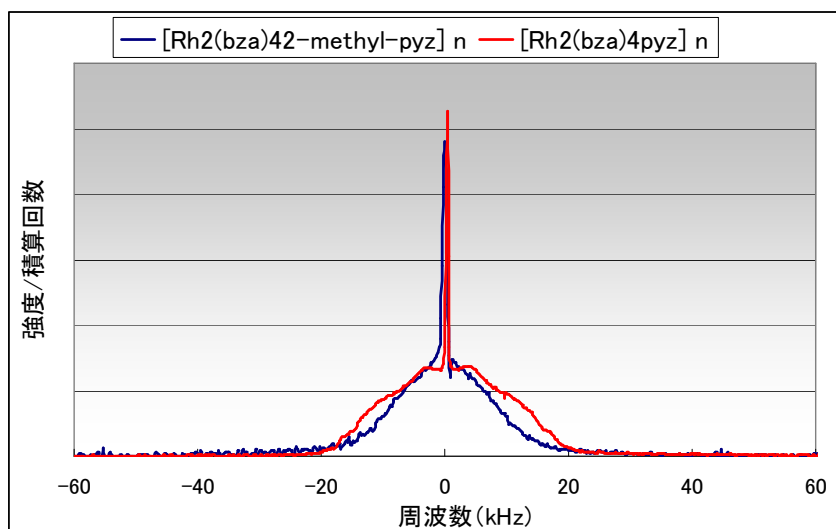
### 2. 固体重水素核 NMR による、 $[\text{Cu}_2(\text{bza})_4\text{pyz}]_n$ 単結晶への $\text{D}_2$ 吸蔵状態

$[\text{Cu}_2(\text{bza})_4\text{pyz}]_n$  単結晶に  $\text{D}_2$  を吸蔵させ、固体重水素核 NMR 法を用いて測定を行った。上記実験同様に吸蔵状態を温度変化・圧力変化させて測定し、重水素の配向状態について調べた。

## 【結果・考察】

### 1. 固体重水素核 NMR による、 $[\text{Rh}_2(\text{bza})_4 2\text{-methyl-pyz}]_n$ の $\text{D}_2$ 吸蔵状態

固体重水素核 NMR 法で 77K、1008hPa で  $[\text{Rh}_2(\text{bza})_4 2\text{-methyl-pyz}]_n$  (以下 Rh 錯体 2) に吸蔵された  $\text{D}_2$  を測定した結果を、 $[\text{Rh}_2(\text{bza})_4\text{pyz}]_n$  (以下 Rh 錯体 1) に吸蔵させた場合と比較した図を右に示す。Rh 錯体 1 に吸蔵された  $\text{D}_2$  は  $\nu Q=34.66\text{kHz}$  で、Rh 錯体 2 に吸蔵されたもの ( $\nu Q=20.64\text{kHz}$ ) よりスペクトルの幅が広



く、吸蔵された重水素がより強く束縛されていることがわかった。

図 2. Rh 錯体 1,2 に吸蔵された  $\text{D}_2$  の固体重水素核 NMR スペクトル測定

また、温度変化測定の結果から、Rh 錯体 1 では 260K 程度まで  $\text{D}_2$  は吸蔵されていたが、Rh 錯体 2 では 200K 程度で吸蔵スペクトルがほとんど見えなくなり、吸蔵されなくなったことがわかった。

### 2. 固体重水素核 NMR による、 $[\text{Cu}_2(\text{bza})_4\text{pyz}]_n$ 単結晶への $\text{D}_2$ 吸蔵状態

$[\text{Cu}_2(\text{bza})_4\text{pyz}]_n$  単結晶への  $\text{D}_2$  吸蔵の測定結果については当日報告する。

<sup>1)</sup> S. Takamizawa, E. Nakata CrystEngComm, 2005, 7, 476-479