

細孔空間を有するホフマン型類似配位高分子の水素吸蔵特性及び細孔構造の検討

(理化学研究所¹, 九州大院・理², 大阪府立大院・理³)

○小曾根崇¹, 堀彰宏¹, 加藤健一¹, 大場正昭², 久保田圭基³, 高田昌樹¹

【緒言】金属イオン同士を有機配位子が架橋することによって構築される有機・無機複合フレームワークである配位高分子錯体において、多彩な細孔構造とそのガス吸着特性が近年、活発に報告されている。本研究では、類似したフレームワーク構造を体系的に作れる化合物群である、ホフマン型類似配位高分子 $\{M(L)_x[M'(CN)_4]\}$ 及び $\{M(L)_x[M'(CN)_2]_2\}$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, \text{etc.}$, $M' = Cu, Au, Ag, Ni, Pd, Pt$, $L = \text{pyridine 系配位子}$) に着目し、新たな多孔性物質の開発と、水素ガス吸着特性の評価を進めている。環境負荷に対して非常に優れた化学エネルギーである水素を、効率良く貯蔵及び放出しうる細孔空間構造の構築及びその構造制御は非常に重要な課題である。

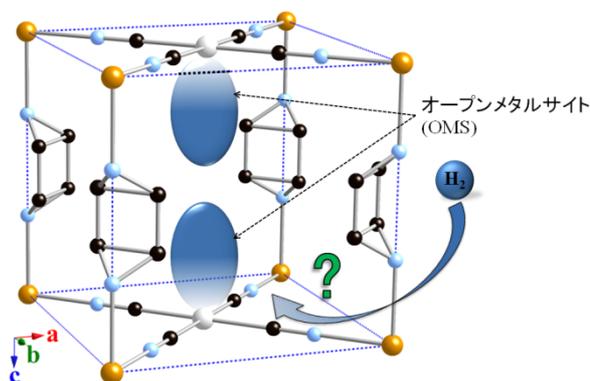


図1 $\{M(Pz)[M'(CN)_4]\}$ の結晶構造¹

$L = \text{ピラジン(Pz)}$ を用いることによって構築される3次元多孔構造 $\{Fe(Pz)[M'(CN)_4]\}$ (図1) はオープンメタルサイト(OMS)を有しており、様々な分子を吸蔵することが知られている。¹ この物質系において、 $M = Fe, Co, Ni$, $M' = Ni, Pd, Pt$ を合成し、それぞれの化合物の水素吸着特性及び水素吸着状態における放射光粉末X線回折測定を行い、結晶構造とゲスト分子(H_2)の吸着特性との相関について検討した。加えて、 $M' = Ni, Pd, Pt$ それぞれをドーブしたサンプル $\{Fe(Pz)[M'(CN)_4]\}$ ($M' = Ni_xPd_{1-x}, Ni_xPt_{1-x}, Pd_xPt_{1-x}$ ($x = 0 \sim 1$)) を合成し、吸着量の変化についても調べた。

また、 $\{Fe(L)_x[Au(CN)_2]_2\}$ の物質系において、ピリジン系配位子Lの芳香族環の置換基部分を高い配位子を用いることで、新規多孔性配位高分子錯体の開発を試みた。3配位構造も安定な、直線2配位構造の $[Au(CN)_2]^-$ ユニットはOMSとして機能する可能性があり新たな吸着物質系として期待できる。

【実験】 $\{M(Pz)[M'(CN)_4]\}$ 系合成: モール塩 $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (or $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ or $NiCl_2 \cdot 6H_2O$) を2等量のアスコルビン酸水溶液に溶解し、この水溶液にPz水溶液、続いて $K_2[M'(CN)_4] \cdot xH_2O$ 水溶液を加えて42°Cで静置することで $\{M(Pz)[M'(CN)_4]\}$ ($M = Fe, M' = Ni(1a), Pd(1b), Pt(1c)$, $M = Co, M' = Ni(2a), Pd(2b), Pt(2c)$, $M = Ni, M' = Ni(3a), Pd(3b), Pt(3c)$) の粉末結晶を合成した。同様の手法を用いて、 M' を混合することで、ドーブ体 ($M' = Ni: Pd, Ni: Pt, Pd: Pt$) を合成し、蛍光X線からドーブ比を決定した。これらの粉末結晶について、ガス吸着測定及び放射光粉末X線回折測定を行い、回折データからRietveld解析を行った。

また、**2a, 2b, 2c** については単結晶の合成も試みた。 $CoCl_2$, Pzを溶解した水溶液を直管に注ぎ、続いて、 H_2O , $H_2O-EtOH(1:1)$, $K_2[M'(CN)_4] \cdot xH_2O$ 水溶液を順番に注ぎ、静置することで、良質の単結晶を得られた。これらの単結晶について、単結晶X線回折により構造決定を試みた。

$\{Fe(L)_x[Au(CN)_2]_2\}$ 系合成: 上記と同様の合成法及び、モール塩、アスコルビン酸、 $K[Au^I(CN)_2]$

を溶解した水溶液に各種ピリジン系配位子を用いた拡散蒸気法から粉末結晶及び単結晶が得られた。

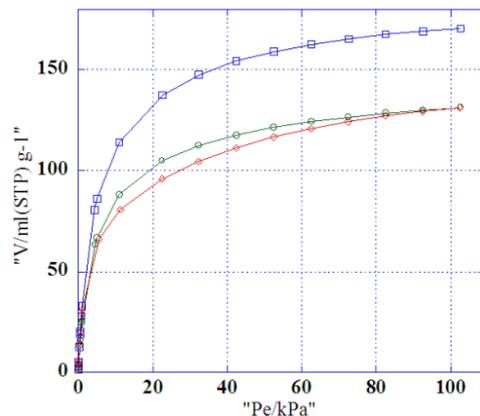
【結果・考察】得られたサンプルについて、水素分子の吸着測定を行った(図 2)ところ、低圧から急激な吸着量の増加が観測された。また、格子あたりの吸着量において、**1a** のみ低いことが分かった。この理由として、1) $M' = Ni$ を用いたサンプルは結晶性が悪いことが知られている。そのため、結晶全体の細孔内部への吸着が阻害され(詰まり)やすくなっている。2) Ni^{2+} は Pd^{2+} 、 Pt^{2+} に比べ、イオン半径($Ni^{II} = 83$ pm, $Pd^{II} = 100$ pm, $Pt^{II} = 94$ pm) やクーロン力の違いのため、水素分子との相互作用が弱く OMS への吸着量が少ない。などの可能性が考えられる。しかしながら、重量効率(wt%)を考えた場合、 Ni^{2+} は Pd^{2+} 、 Pt^{2+} より軽量であるため、**1b**、**1c** と同等の mol 吸着量を示せば、重量効率を上げられる。そこで、それぞれの金属イオンのドーパ体の合成を行い、 Ni^{2+} を添加しても、**1b**、**1c** と同等の mol 吸着量を持ったサンプルを得られるか試みた。それぞれのドーパ体の吸着量については、当日報告する。

粉末結晶 $\{M(Pz)[Pd(CN)_4]\}$ (**1b**, **2b**, **3b**) を 400 K で加熱真空引きしたサンプルの放射光粉末 X 線回折測定を行った。実験では、低温下(65 K, 7.4 K)での真空引き状態(ゲスト分子脱着状態)及び、水素ガス加圧下で測定した。水素ガス圧を連続的に変化させた X 線回折パターンを比較すると、吸着量が急激に変化している圧力範囲に対応して、特定の面指数において、ピーク強度の急激な変化が確認できた(図 3)。このことから、水素は細孔空間内で一定のサイトに存在している可能性が示唆された。加えて、7.4 K 及び 65 K での回折パターンの強度比が異なることが確認できた。このことから、水素吸着サイトは複数存在している可能性がある。

1b, **2b**, **3b** の回折パターンから、全て同形構造であることが確認できたが、金属イオンの違い($M = Fe, Co, Ni$)により、格子定数(格子体積)が異なっている。これらの格子の大きさの違いと吸着量の違いについて検討するため、現在、水素吸蔵状態での X 線回折データを用いて、Rietveld 解析による、格子定数の精密化及び水素分子位置について解析を行っており、結果は当日報告する。

参考文献

[1] a) M. Ohba, K. Yoneda, G. Agustí, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki, S. Kitagawa, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, **2009**, 48, 4767. b) G. Agust, R. Ohtani, K. Yoneda, A. B. Gaspar, M. Ohba, J. F. Sanchez-Royo, M. C. Muñoz, S. Kitagawa, J. A. Real, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, **2009**, 48, 8944.



77 K, 1atm	1a	2b	3c
H ₂ (mol) / ホスト分子 (mol)	1.75	2.63	2.55
重量%	1.17	1.53	1.18

図 2 錯体 **1a**, **1b**, **1c** の 77 K における水素分子の吸着等温線

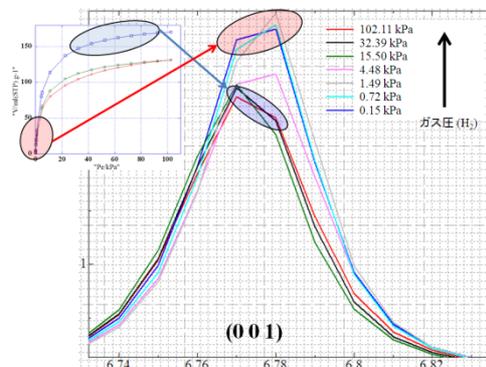


図 3 錯体 **1a** のガス圧依存による粉末 X 線回折パターン (77 K)

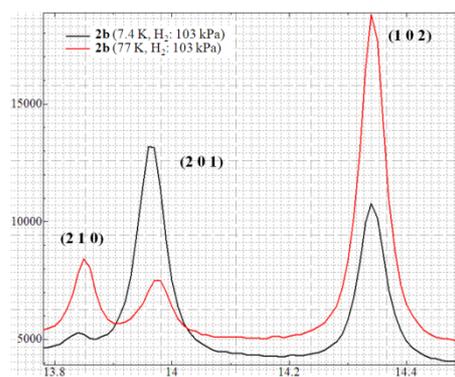


図 4 錯体 **2b** の H₂ 加圧状態(103 kPa)での粉末 X 線回折パターン (赤線: 77 K, 黒線: 7.4 K)