

4C12

# 水素吸蔵配位高分子における吸着水素の構造及び ホスト-ゲスト相互作用評価

(理化学研究所<sup>1</sup>, 九州大院・理<sup>2</sup>, 大阪府立大院・理<sup>3</sup>, 島根大院・総合理工<sup>4</sup>)

小曽根崇<sup>1</sup>, 堀彰宏<sup>1</sup>, 加藤健一<sup>1</sup>, 大場正昭<sup>2</sup>, 久保田佳基<sup>3</sup>, 田中宏志<sup>4</sup>, 高田昌樹<sup>1</sup>

## Investigation of the H<sub>2</sub> Adsorption Sites and the Host-Guest Interplay in H<sub>2</sub> Storage Coordination Polymer

(RIKEN<sup>1</sup>, kyusyu Univ<sup>2</sup>, Osaka Prefecture Univ<sup>3</sup>, Shimane Univ<sup>4</sup>)

Takashi Kosone<sup>1</sup>, Akihiro Hori<sup>1</sup>, Kenichi Kato<sup>1</sup>, Masaaki Ohba<sup>2</sup>, Yoshiki Kubota<sup>3</sup>, Hiroshi Tanaka<sup>4</sup>, Masaki Takata<sup>1</sup>

【緒言】本研究は、構造設計の容易な物質系であるホフマン型配位高分子を研究対象として、水素分子吸着による分子間相互作用の検討を行っている。物理吸着の機能を支配する要因である「ホスト-ゲスト相互作用」を詳細に調べることで、水素分子吸着に適した「ホスト-ゲスト相互作用」を持つホスト構造に関する知

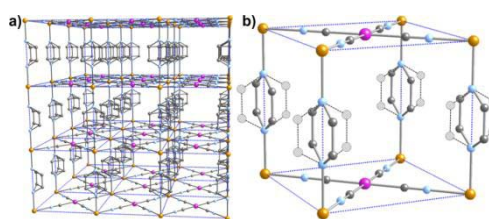


図1 {Fe(Pz)[Pd(CN)<sub>4</sub>]} (1)の結晶構造<sup>1</sup>

見を得ることを目的とする。微細な分子間相互作用である水素分子吸着には、微細な細孔構造のコントロールが必要である。優れた構造制御が可能なホフマン型配位高分子は細孔構造の精密な設計に適している。前年度は、ホフマン型配位高分子の中でも、対称性の高い細孔空間を有するFe(pz)[Pd(CN)<sub>4</sub>] (1) (pz = pyrazine) (図1)について、水素吸着に成功し、大型放射光施設 SPring-8 の高輝度 X 線を利用したマキシマムエントロピー法(MEM)による吸着水素の直接観測について報告した。本講演では、MEM 電子密度情報を基にした、静電ポテンシャル可視化法<sup>2</sup>による、原子・分子

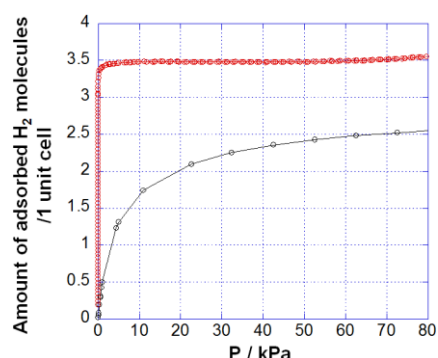


図2 錯体1における水素分子の吸着等温線 (red: 20 K, black: 77 K)

間の静電相互作用を直接観測及びガス吸着状態でのラマンスペクトル測定による、細孔内部の吸着水素の状態及びホスト-ゲスト相互作用についての検討を発表する。

【実験】錯体1について、水素ガス加圧状態及び、ゲスト分子脱着状態での*in-situ*放射光粉末X線回折測定を行った。実験から得られた回折データについて、プログラムENIGMA<sup>3</sup>を用いてリートベルト解析を行った。得られた結晶構造因子 $F_{obs}$ を用いて、MEM解析を行い、結晶格子内の電子密度分布図を得た。この電子密度情報を基にして、電子によるクーロンポテンシャルを導き、さらに原子パラメータとEwald法を用いることで原子核によるクーロンポテンシャルから求めることで空間内の静電ポテンシャルを算出した。

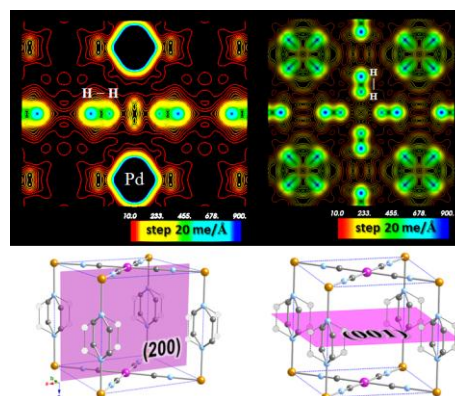


図3 錯体1の吸着状態におけるMEM電子密度分布図(左図:(200),右図:(001))

【結果・考察】

20 K及び65 Kにおける水素ガスの等温吸着測定の結果を示す(図2)。20 Kでは特に低圧下で急峻な吸着量の増加が見られた。

水素分子吸着状態におけるMEM電子密度分布図を示す(図3)。等電子密度面から、水素分子の存在が確認できた。電子密度の形から吸着水素分子は細孔内部において、動きが制限された状態で保持されていることが分かる。次に、この吸着水素に由来する電子密度分布の範囲内の総電子数を計算した。結果、Rietveld解析による占有率及び、等温吸着測定の結果と非常に良い一致を示した。

細孔空間内部の状態を、より詳しく知るために、MEM電子密度情報から、静電ポテンシャル解析を行った。脱着状態における静電ポテンシャルを図4に示す。細孔空間内部において、局所的にポテンシャルエネルギーの低い空間が存在していることが分かった。この空間は平面四配位のPd<sup>2+</sup>のアキシアル位のオープンメタルサイト(OMS)によるクーロン力によって生じたものと思われる。

細孔内の吸着水素の状態について、さらに情報を得るために、吸着前後におけるラマンスペクトル測定を行った。結果、吸着状態において、325 cm<sup>-1</sup>付近に明瞭なピークが新しく出現した(図5)。この領域には水素ガスの回転スペクトルが存在している。しかしながら、水素の気体状態においては4本の異なる回転スペクトルが存在するのに対して、錯体1では、1本しか観測されなかった。よって、吸着水素は細孔内部において、回転が制限されていることを示唆しているものと思われる、MEMで観測された。また、水素分子の振動モード(4150 cm<sup>-1</sup>付近)が確認できなかった。これは、フレームワークに吸着することによって、対称性が変化したために、ラマン不活性になったためと考えられる。新しく出現したピークが吸着水素のモードによるものかを確認するために、現在、重水素を吸着させてラマンスペクトル測定を行っている。当日、その結果も併せて報告する。

以上から、細孔内部の吸着水素の状態についての情報を得ることに成功した。さらに、脱着状態では、細孔内部に吸着に適した局所的な空間を実験的に可視化することに成功した。しかし、実際に水素を吸着させると、その空間から離れた位置に存在していることも分かった。このことは、OMSサイトの静電相互作用が弱いことを示唆している。

現在、水素吸着状態における静電ポテンシャル解析を行っており、なぜ、脱着状態で存在した安定なサイトに水素が吸着しないのかについて、検討を行っている。考えられる理由の一つとして、現在の吸着位置は立体反発が少なく、かつ吸着量が最大となる充填であるためと思われる。よって、OMSサイトの相互作用をさらに強くし、さらには、細孔内で水素分子同士が相互作用するような(クラスター化)細孔空間が高密度吸蔵に必要なと言える。

#### 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. Snchez-Royo, M. C. Muñoz, S. Kitagawa, J. A. Real, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, **2009**, 48, 8944.  
 [2] H. Tanaka, Y. Kuroiwa, and M. Takata, *Phys. Rev. B.*, **2006**, 74, 172105.  
 [3] H. Tanaka, M. Takata, E. Nishibori, K. Kato, T. Iishi, M. Sakata, *J. Appl. Crystallogr.* **2002**, 35, 282.

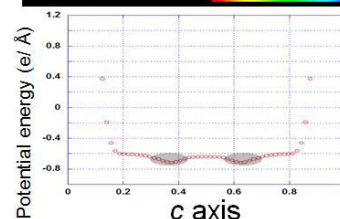
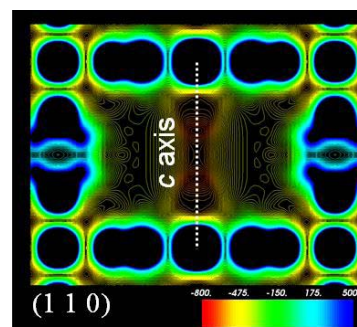


図4 錯体1における(110)面の二次元静電ポテンシャル及びPd-Pd間の一次元プロット

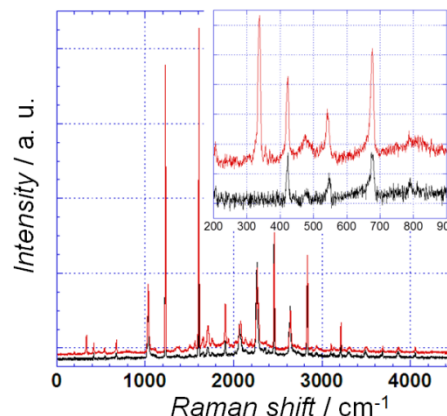


図5 錯体1のラマンスペクトル (red: ガス吸着状態, black: 脱着状態)