

多孔性配位高分子のナノ空間中での水素分子の 特異的凝集状態の直接観測

Direct Observation of Mechanism of Hydrogen Adsorption in Microporous Coordination Polymer

北川進^a、植村卓史^a、松田亮太郎^a、堀毛悟史^a、
坂本裕俊^a、木下芳徳^a、小林達生^b、久保田佳基^c、高田昌樹^d
Susumu Kitagawa^a, Takashi Uemura^a, Ryotaro Matsuda^a, Satoshi Horike^a, Hirotoshi Sakamoto^a,
Yoshinori Kinoshita^a, Tatsuo Kobayashi^b, Yoshiki Kubota^c and Masaki Takata^d

京都大学大学院工学研究科^a、岡山大学理学部^b、大阪女子大学理学部^c、JASRI & CREST(JST)^d
Kyoto University^a, Okayama University^b, Osaka Women's University^c and JASRI & CREST(JST)^d

金属イオンと有機配位子とを組み合わせることで得られる、ナノ細孔を持つ多孔性金属錯体集積体は、設計性の高い新しいガス吸着材として注目を集めている。本報告では特に水素吸着のメカニズムを解明するため、ミクロ孔を持つ銅(II)多孔性錯体を用いて、高輝度X線による水素吸着時の粉末回折パターンの変化を追跡した。そして MEM/Rietveld 解析により、細孔内部で水素がどのように吸着されているかの直接観察を行い、ホストとの相互作用について検討を行った。

Coordination polymers which are constructed from transition metal ions and organic bridging ligands have attracted a great deal of attention. In this report, to clarify the mechanism of hydrogen adsorption to microporous coordination polymers, we measured XRPD pattern by the synchrotron radiation on the BL02B2 beam line at the SPring-8. MEM/Rietveld analyses of microporous coordination polymer with hydrogen molecules at various temperature indicate that the characteristic host-guest interaction are successfully observed.

本文

水素吸着を行う多孔性錯体として、 $4 \times 6 \text{ \AA}^2$ の一次元ミクロ孔を持つ Cu(II) とピラジン-2,3-ジカルボン酸(pzdc)、ピラジン(pyz)からなる $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{pyz})]_n$ (**CPL-1**) を用いた¹⁾。この **CPL-1** は細孔内部に周期的な吸着ポテンシャルを持ち、また pzdc 由来の水素結合が可

能な酸素原子が細孔内部に突き出ているため、吸着ガスと何らかの化学的相互作用を持つ可能性がある。

そこでゲスト無しにおける **CPL-1** (**Fig. 1**(bottom)) に対して、水素の導入圧力を 102 kPa 下で共存させ温度を下げてゆくと、90 Kにおいて粉末回折パターンに変化が見られた

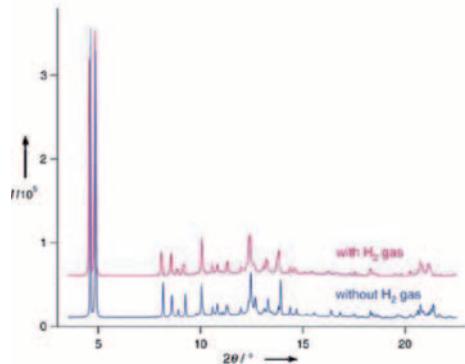


Fig. 1 XRPD patterns of **CPL-1** with (upper) and without H_2 (bottom) at 90 K.

(**Fig. 1(upper)**)。このパターンに対して指数付けを行い、**CPL-1**の格子定数を算出すると、ゲスト無しの場合と比較して c, b 軸、特に b 軸が 0.2 Å ほど大きくなっていることが明らかとなった。このことから、90 Kにおいて水素が吸着されたと考えられる。次にこの状態における粉末回折パターンを用いて MEM/Rietveld 解析を行ったところ、それぞれ $R_{\text{wp}} = 2.45\%$, $R_1 = 3.33\%$ と良く収束し、その結果銅イオン一個に対して 0.6e の電子密度を持った水素分子が観測された。別に行つた吸着測定から 90 Kにおける **CPL-1**に対する水素分子の吸着量は 0.3 個/ $\text{Cu}(\text{II})$ であることが確認されているため、この値は吸着測定の結果とよく一致する。

得られた水素原子を吸着した **CPL-1** の構造を詳細に観察すると、水素原子の電子密度分布は熱的運動により比較的ブロードであるものの、細孔中の特徴的な位置に吸着していることが分かった。すなわち水素分子は構造を作っている pzdc のカルボキシル酸素原子の近くに位置しており、細孔の持つ周期的な吸着ポテンシャルの深いポケットに取り込まれていた (**Fig. 2**; channels are parallel to a axis)。

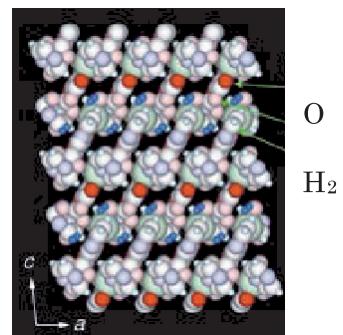


Fig. 2 Crystal structure of **CPL-1** with adsorbed H_2 molecules at 90 K obtained by MEM/Rietveld analysis.

そして、水素分子は CPL 骨格とは化学結合を作らず、弱い相互作用により、出し入れが容易な状態で吸着されていることがわかった。

水素の導入圧力と温度を調整することで定量的にナノ細孔に吸着させることにより、これまで分からなかった多孔性金属錯体と水素分子との吸着相互作用についての知見が得られた²⁾。多孔性錯体において、水素分子の吸着状態を直接観測することは高輝度 X 線を用いた解析によって初めて可能になるものであり、より水素吸着能の高い新たな多孔性材料の創出に大きな役割を果たすと考えられる³⁾。

References

- 1) Kondo *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, **38**, 140.
- 2) Kubota *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 920.
- 3) Kitagawa *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 2334.