

テレフタル酸を架橋配位子とする亜鉛錯体 IRMOF-1 に吸着したシクロヘキサンが示す相転移と動的挙動の ^1H 及び ^2H NMR による研究

(阪大院理¹, 阪大博物館²) ○上田貴洋^{1,2}, 黒川健二¹, 宮久保圭祐¹, 江口太郎^{1,2}

【序】 テレフタル酸を架橋配位子とする亜鉛錯体の一種である $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3]_n$ は、Isorecticular metal-organic framework-1 (IRMOF-1) と呼ばれる細孔性物質である。この結晶は空間群 $Fm\bar{3}m$ に属し、 Zn_4O の正四面体が架橋配位子であるテレフタル酸によって 3 次元的につながり、格子定数 $a = 2.5832 \text{ nm}$ の立方格子を形成する[1]。Fig. 1 のように IRMOF-1 が提供するナノ空間は直径 1.29 nm の球状空孔であり、直径 1.01 nm の窓によって 3 次元的につながっている。約 80% におよぶ空隙率は一般的なゼオライト (45 - 50%) のほぼ倍に相当する。したがって、多くの気体分子をはじめベンゼンやシクロヘキサンといった比較的大きな有機分子も大量かつ容易に吸着することができる。このようなナノ細孔に生成する凝縮相では、ゲスト分子どうしの相互作用に細孔壁との相互作用が加わるため、バルクとは異なる構造や物性の発現が期待される。最近、ベンゼン分子を吸着した IRMOF-1 で、吸着分子に由来する 1 次相転移の存在が報告された[2]。一般に、2 nm より小さいマイクロ細孔ではゲスト分子に由来する相転移現象は報告されておらず、この相転移は IRMOF-1 が従来のマイクロ細孔物質とは異なる特異なナノ空間を提供する可能性を示している。そこで本研究では、これまでにバルクやゼオライト細孔内での分子運動が詳しく調べられているシクロヘキサンをゲスト分子としてとりあげ、IRMOF-1 ナノ細孔内におけるシクロヘキサンの相転移現象の存在を示差熱分析法によって調べるとともに、 ^1H および ^2H NMR によって IRMOF-1 内におけるシクロヘキサンのダイナミクスや局所構造について微視的立場から調べた。

【実験】 IRMOF-1 の調製は文献[3]の方法に従った。得られた化合物は、元素分析、粉末 X 線回折および窒素吸着等温線の測定によって、目的物であることを同定した。IRMOF-1 へのシクロヘキサンの吸着は、乾燥質量が既知の IRMOF-1 に目的量のシクロヘキサンをマイクロシリンジで滴下し、その後、試料の入ったガラスアンプルを液体窒素で冷却しながら封じ切った。シクロヘキサンの吸着量は試料調製後の質量変化より見積もった。また、シクロヘキサンの添加量は、既に報告されているシクロヘキサンの飽和吸着量 (703 mg/g) に対する百分率で示した。

DTA の測定には研究室既設の自作装置を用いた。測定温度は約 90 - 360 K であり、昇温方向と降温方向の測定を行った。NMR の測定には Bruker 社製 DSX-200 分光計を用いた。4.7 T の外部磁場において、 ^1H および ^2H 核の共鳴周波数はそれぞれ 200.13 MHz と 30.70 MHz であった。スペクトルの測定には single pulse と solid echo 法を用いた。また、スピン-格子緩和時間 (T_1) の測定には反転回復法を用いた。

【結果と考察】 Fig. 2 に IRMOF-1、バルクのシクロヘキサンおよびシクロヘキサンを飽和吸着

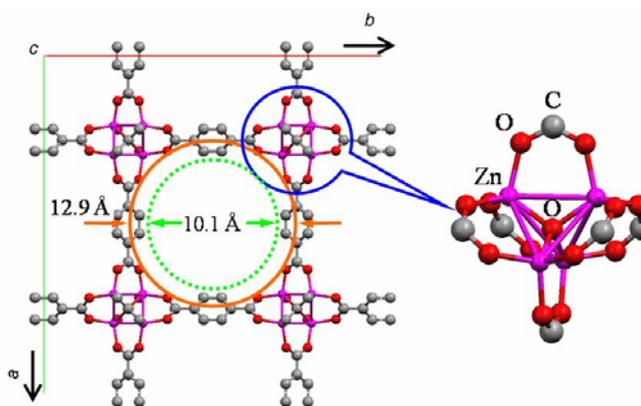


Fig. 1 Packing view of IRMOF-1 crystal showing the projection along the c -axis. Enlargement shows the environment of Zn_4O unit.

した IRMOF-1 の DTA 曲線を示す。ゲストフリーの IRMOF-1 では熱異常が観測されなかったのに対し、シクロヘキサンを含む IRMOF-1 では、121 K、213 K および 306 K に吸熱ピークが観測された。バルクのシクロヘキサンで観測される柔粘性結晶相への転移や融解の吸熱ピークが見られなかったことから、観測された3つの吸熱ピークが IRMOF-1 に吸着されたシクロヘキサンに由来することを強く示唆している。このように、シクロヘキサンでも、IRMOF-1 に吸着したベンゼンと同様に 200 K 付近で相転移を示すことが明らかとなった。

Fig. 3 にシクロヘキサンおよびシクロヘキサンを飽和吸着した IRMOF-1 の ^1H および ^2H NMR スペクトルの温度依存性を示す。 ^1H NMR では 140 K 以下の温度において 20 kHz 以上あった線幅が、200 K より高温では 1 kHz 以下にまで先鋭化された。また、 ^2H NMR においても、200 K 以下では有限の核四極子相互作用による粉末パターンが観測されたが、210 K より高温では非常にシャープな等方ピークとなった[4]。この結果はいずれも、IRMOF-1 に吸着されたシクロヘキサンにおいて、200 K 以下の異方的な分子運動が、200 K より高温では液体のような等方的な運動モードに変化したことを示唆している。また、観測された共鳴線の線幅とスピン格子緩和時間から、運動の速さも液体と同程度 ($\sim 10^9 \text{ s}^{-1}$) であることがわかった。以上の結果より、DTA で 213 K に観測された吸熱ピークは、IRMOF-1 ナノ細孔内におけるシクロヘキサンの融解に由来する可能性が高い。

これは、IRMOF-1 に吸着したゲスト分子間に協同現象をもたらす長距離秩序の存在を示している。

参考文献

- [1] J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, O. M. Yaghi, *Nature*, **402**, 276(1999).
- [2] 井上美香子 他, 2006 分子構造総合討論会, 4D15; 日本化学会第 87 春季年会, 4R3-11.
- [3] J. Gonzalez, R.N. Devi, D.P. Tunstall, P.A. Cox, P.A. Wright, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **84**, 97(2005).
- [4] T. Ueda, K. Kurokawa, H. Omichi, K. Miyakubo, T. Eguchi, *Chem. Phys. Lett.*, *in press*.

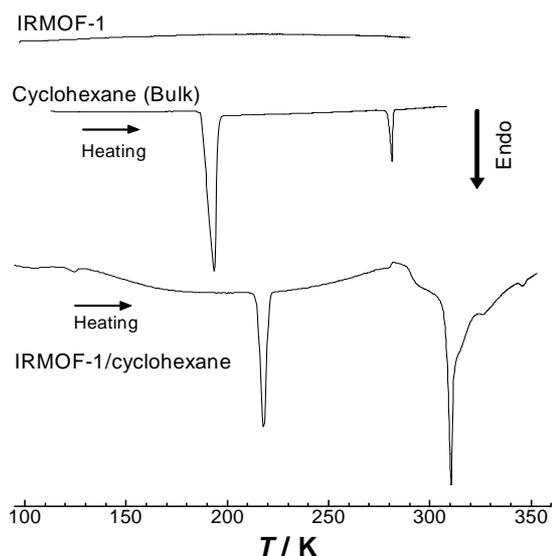


Fig. 2 DTA diagrams for guest-free IRMOF-1, bulk cyclohexane, and IRMOF-1 including saturated amount of cyclohexane.

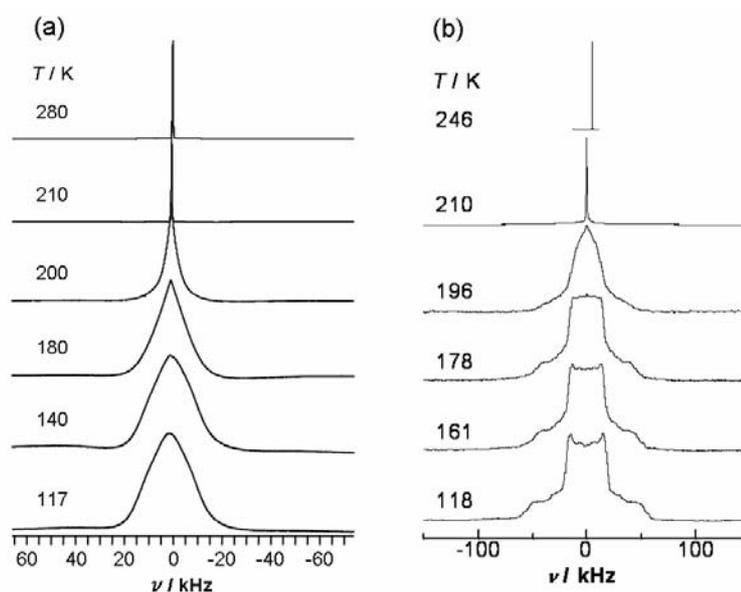


Fig. 3 Temperature dependence of ^1H (a) and ^2H (b) NMR spectrum in cyclohexane confined in the IRMOF-1 nanopore.