

テレフタル酸を架橋配位子とする亜鉛錯体(IRMOF-1)に吸着した種々のゲスト分子の相転移現象と分子間相互作用に関する DTA および NMR 研究

(阪大院理¹, 阪大博物館²) ○河村好紀¹, 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結晶は、Fig. 1 のように Zn_4O の四面体に 3 個のテレフタル酸イオンが配位した基本単位 $[Zn_4O(O_2CC_6H_4CO_2)_3]_n$ をもち、それらが 3 次元的に組み上がることによって均一なマイクロ細孔を形成する (Isorecticular Metal-Organic Framework-1, 以後これを IRMOF-1 と略す)。IRMOF シリーズは、柔軟な骨格構造もつにもかかわらず、均一で安定な細孔構造を保持し、高い比表面積を示す。また、比較的容易に化学修飾ができるなど、これまでの細孔性物質にはない特徴を兼ね備えている[1]。そのため多くのゲスト分子に対する吸着挙動に興味をもたれており、その巨視的な吸着特性に関する研究が盛んに行われている[2]。最近、ベンゼン分子を吸着した IRMOF-1 において 200 K 付近に 1 次相転移が存在することが報告された。ゲストフリーの IRMOF-1 ではこの相転移が観測されないことから、これはゲスト由来の相転移であると言える。これまで、2 nm より小さいマイクロ細孔をもつゼオライトでは、ゲスト分子に由来する相転移現象が観測されていないことから、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。本研究では、IRMOF-1 に種々の物質 (シクロヘキサン、クロロホルムなど) をゲスト分子として吸着させ、その相転移現象の有無を示差熱分析法により調べた。

【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。ゲストを吸着した試料は、乾燥した IRMOF-1 に、室温・窒素雰囲気下でマイクロシリンジを用いてゲストとなる有機溶媒を滴下することにより調製した。試料調製前後の重量変化によって見積もったゲストの添加量は、窒素吸着等温線から得られた IRMOF-1 の細孔体積 ($1.16 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) を用いて算出した理論飽和吸着量に対する百分率で示した。ゲスト物質として、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、*n*-ヘキサン、*n*-オクタン、*n*-デカン、クロロホルム、四塩化炭素を用いた。

DTA 測定には研究室既設の自作装置を用い、約 100 K 室温の温度範囲で昇温方向と降温方向の測定を行なった。また、IRMOF-1 との比較のため、モレキュラーシーブ 13X にシクロヘキサ

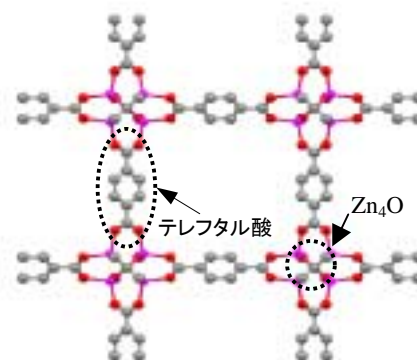


Fig. 1 Crystal structure of IRMOF-1 (cubic, $Fm\bar{3}m$, $a = 25.8849(3) \text{ \AA}$)

ンを吸着させた試料についても DTA 測定を行った。

【結果と考察】 Fig. 2 にゲストフリーの IRMOF-1、およびシクロヘキサンを吸着した IRMOF-1 とモレキュラーシーブ 13X の DTA 曲線を示す。ゲストフリーの IRMOF-1 とシクロヘキサンを吸着したモレキュラーシーブ 13X では熱異常が観測されなかったのに対し、シクロヘキサンを吸着した 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。このことから、この相転移現象は吸着されたシクロヘキサンに由来するものであり、また、IRMOF-1 が一般的なゼオライトとは異なる特異なナノ空間を提供することを示している。

この熱異常はシクロヘキサン以外のゲスト分子においても観測された。Table 1 に種々のゲスト分子を吸着した IRMOF-1 について観測された吸熱ピークの温度と、ゲストのバルク状態での融点を示す。もし、この熱異常がゲストの融解現象だと考えると、IRMOF-1 のナノ細孔においても、メソポーラスシリカに吸着した水のように凝固点降下が起こることを示している。これはゲスト分子が示す協同現象であり、IRMOF-1 のナノ細孔内ではゲストの種類によらず吸着分子間に長距離秩序が存在することを示唆している。

当日は、このゲスト由来の相転移現象と吸着量との関係、さらに、IRMOF-1 に吸着したゲスト分子の動的挙動に関する研究についても議論する予定である。

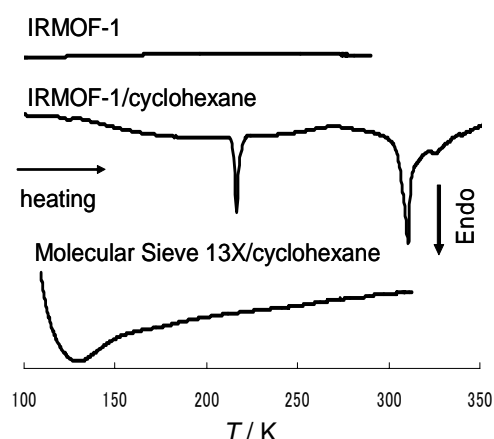


Fig. 2 DTA diagrams of guest-free IRMOF-1, IRMOF-1 including saturated amount of cyclohexane and molecular sieve 13X including cyclohexane with 80% saturation.

Table 1 Phase transition point determined from DTA measurements in several guests confined in the IRMOF-1 nano-cavity.

Guest	Filling(%)	$T_m(\text{bulk})/\text{K}$	$T_m(\text{confined})/\text{K}$
シクロヘキサン	100	280	121, 213, 306
クロロホルム	69	210	144
m-キシレン	100	225	158, 182
p-キシレン	63	286	178
n-ヘキサン	61	173	121, 127
n-オクタン	64	216	135
n-デカン	82	243	181
トルエン	79	178	149
ベンゼン	63	279	216
四塩化炭素	73	250	214, 221

参考文献

- [1] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, **295**, 469(2002).
- [2] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature*, **402**, 276(1999).
- [3] J. Gonzalez, R.N. Devi, D.P. Tunstall, P.A. Cox, P.A. Wright, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **84**, 97(2005).