

IRMOF-1( $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3]_n$ )に吸着した  $n$ -デカンが示す

## 相転移現象と分子運動

( 阪大院理<sup>1</sup>, 阪大博物館<sup>2</sup> ) 河村好紀<sup>1</sup>, 上田貴洋<sup>1,2</sup>, 黒川健二<sup>1</sup>, 宮久保圭祐<sup>1</sup>,  
江口太郎<sup>1,2</sup>

【序】 IRMOF (Isorecticular metal-organic framework)は均一なミクロ細孔を有する多孔性配位高分子錯体の総称であり、様々な気体に対して高い吸着特性を示す。近年、この細孔への気体の吸着特性や、吸着したゲスト分子が示す相転移現象が注目されている。我々はこれまで、IRMOF シリーズのプロトタイプである $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3]_n$ (IRMOF-1, Fig.1)に吸着した様々な有機分子が示す熱異常を示差熱分析法により追跡してきた。そして、IRMOF-1 に吸蔵されたシクロヘキサン、ベンゼンおよび  $p$ -キシレンについて、熱異常の前後で分子の運動性が飛躍的に高まることを NMR 法を用いて明らかにするとともに、これらの熱異常が細孔内におけるゲスト分子の融解に由来すること報告してきた[1,2]。本研究では、IRMOF-1 に吸着した  $n$ -デカンの分子運動と相転移現象を、示差熱分析法および固体 NMR を用いて追跡し、IRMOF-1 に吸着したゲスト分子の動的挙動やゲスト分子間の相互作用について検討した。

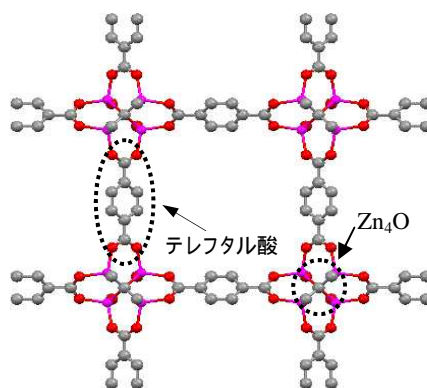


Fig. 1 IRMOF-1 の結晶構造  
(cubic,  $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 25.8849(3) \text{ \AA}$ )

【実験】 IRMOF-1 の調製は既報[3]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。 $n$ -デカンを吸着した試料は、減圧加熱乾燥した IRMOF-1 に、室温・窒素雰囲気下でマイクロシリンジを用いて  $n$ -デカンを滴下することにより調製した。 $n$ -デカンの添加量は熱重量測定によって求め、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。

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。NMR の測定には Bruker 社製 DSX-200 分光計を用い、130 K 室温の温度範囲で測定した。

【結果と考察】 Table 1 はこれまでに報告した、DTA 測定による IRMOF-1 に吸着したゲスト分子が示す熱異常の温度、ゲスト分子のバルクの融点および IRMOF-1 への充填率をまとめたものである[4]。 $n$ -デカンについては 178 K に熱異常が観測された。また、Fig.2 は IRMOF-1 に吸

着した *n*-デカン、ベンゼンおよび *p*-キシレンの <sup>1</sup>H NMR スペクトルから得られた共鳴線の二次モーメントの温度依存性である。今回測定した *n*-デカンでは、*T<sub>tr</sub>(confined)* のおよそ 20 K 低温で二次モーメントが急激に減少した。また、*T<sub>tr</sub>(confined)* より高温ではほぼゼロであることから、ゲスト分子が細孔内で並進拡散運動をしていると考えられる。すなわち、*T<sub>tr</sub>(confined)* より高温ではゲスト分子は細孔内で液体のように振舞っているといえる。これは、DTA で観測された熱異常が、IRMOF-1 細孔内のゲスト分子の融解によるものであることを支持している。

当日は IRMOF-1 に吸着した *n*-デカン-*d*<sub>22</sub> に対する <sup>2</sup>H NMR の結果も踏まえ、より詳細な運動モードについて検討するとともに、IRMOF-1 に吸着したゲスト分子間に働く相互作用についても議論する。

#### 参考文献

- [1] T. Ueda\*, K. Kurokawa, H. Omichi, K. Miyakubo, T. Eguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **443**, 293–297 (2007); *Chem. Phys. Lett.*, **446**, 403 (2007).
- [2] 河村好紀、上田貴洋、黒川健二、宮久保圭祐、江口太郎、日本化学会第 88 春季年会、4D1-03 .
- [3] J. Gonzalez, R.N. Devi, D.P. Tunstall, P.A. Cox, P.A. Wright, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **84**, 97(2005).
- [4] 河村好紀、上田貴洋、黒川健二、宮久保圭祐、江口太郎、2007 分子科学討論会、3P004 .

Table 1 DTA により観測された IRMOF-1 細孔内のゲスト分子が示す熱異常温度

Guest	Filling(%)	<i>T<sub>m</sub></i> (bulk) / K	<i>T<sub>tr</sub></i> (confined) / K
シクロヘキサン	100	280	121, 213, 306
クロロホルム	69	210	144
ベンゼン	47	279	216
トルエン	79	178	149
<i>n</i> -ヘキサン	61	173	121, 127
<i>n</i> -オクタン	64	216	135
<i>n</i> -デカン	82	243	178
<i>m</i> -キシレン	100	225	158, 182
<i>p</i> -キシレン	52	286	178
四塩化炭素	73	250	214, 221

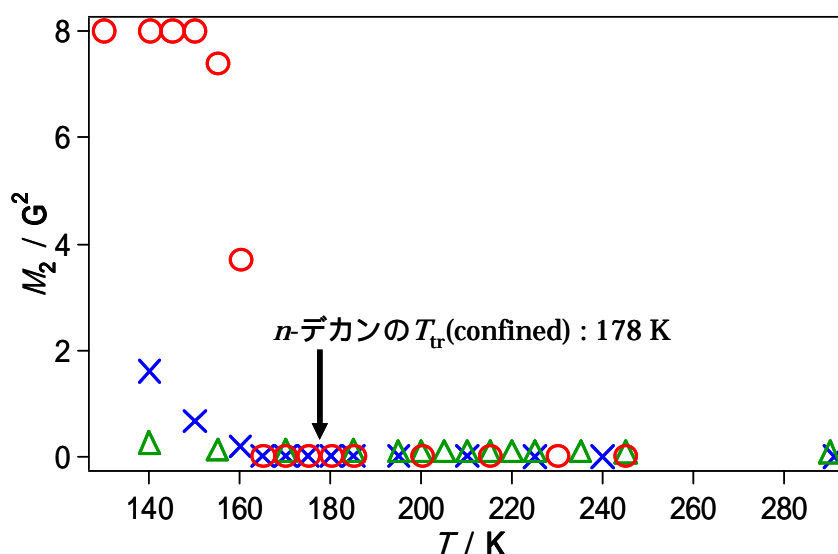


Fig.2 IRMOF-1 に吸着した *n*-デカン(○)、ベンゼン(△)、*p*-キシレン(×)の <sup>1</sup>H NMR スペクトルから得られた二次モーメントの温度依存性