

配位高分子亜鉛錯体 IRMOF-1 に吸着したゲスト分子が示す動的構造と相転移現象

(阪大院・理¹, 阪大博物館²)○上田 貴洋^{1,2}, 河村 好紀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、 Zn_4O の正四面体と架橋配位子であるテレフタル酸が 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]。基本骨格である $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3]$ は、テレフタル酸のベンゼン環の配向によって、大きさの異なる 2 種類のマイクロ孔 (cavity I: 細孔径 1.51 nm、cavity II: 細孔径 1.10 nm) を形成する。これらは互いに 0.80 nm の開口部によって連結し、均一なジャングルジム型のナノ空間を提供する (Fig.1)。このようなナノ細孔に吸着したゲスト分子集団では、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。

我々は、これまでに様々なゲスト分子集団が IRMOF-1 のマイクロ孔において相転移現象を示すことを見出し、その発現機構について主としてゲスト分子のダイナミクスに注目して検討を行ってきた[2,3]。その結果、IRMOF-1 の細孔内において、ゲスト分子集団の融解現象を示すことを明らかにした。さらに、いくつかのゲスト分子においては、融解より低温で固相-固相転移が存在することを見出している。マイクロ孔においてゲスト分子集団が示すこのような協同現象は、類似の細孔構造のアルミノケイ酸塩を骨格とするゼオライト化合物では観測されておらず、IRMOF-1 が提供する特異なマイクロ細孔場の存在を示唆している。しかしながら、IRMOF-1 のマイクロ孔におけるゲスト分子の協同現象の発現機構については、いまだ不明瞭な点が多く、吸着構造、分子形状、およびダイナミクスなど、多方面からの理解が必要である。そこで本研究では、ゲスト分子としてベンゼンと n -デカンを取り上げ、 ^1H スピン-格子緩和時間 (T_1) 測定により、分子形状による動的構造の違いが相転移現象に及ぼす影響を検討した。

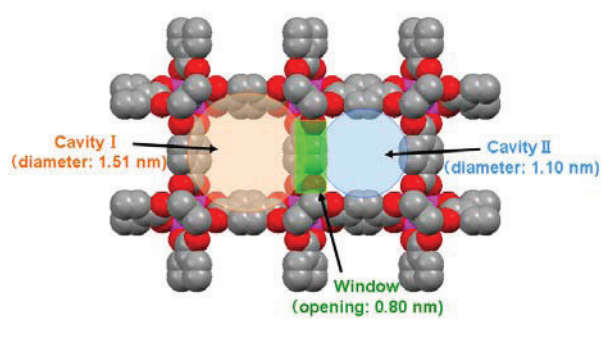


Fig. 1 Schematic representation of cavities in IRMOF-1

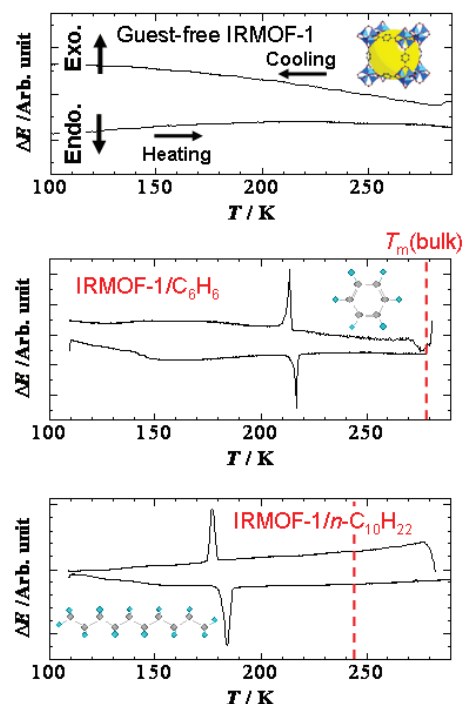


Fig. 2 DTA diagrams of guest-free IRMOF-1 (top), IRMOF-1/ C_6H_6 (89%) (middle), and IRMOF-1/ $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ (100%) (bottom). Red dashed-line presents melting point of bulk in each guest molecule.

【実験】真空減圧処理により脱溶媒化した IRMOF-1 に対し、ベンゼンは蒸気吸着法で、*n*-デカンは溶媒中に IRMOF-1 粉末試料を分散させることによってゲスト分子を吸着させた。吸着量は TG-DTA により決定し、飽和吸着量に対する百分率で表した。¹H スピン-格子緩和時間 (T_1) の測定には、研究室既設の電磁石を装備した広幅パルス NMR 分光計 (共鳴周波数: 30.4 MHz) を用いた。また、DTA 測定には研究室既設の自作装置を用いた。

【結果と考察】ゲストフリーの IRMOF-1 と、ゲスト分子としてベンゼンと *n*-デカンを吸着した試料の DTA 曲線を Fig. 2 に示す。ゲストフリーでは、昇温、冷却方向とも熱異常は見られないが、ベンゼンを吸着した試料では昇温方向において 216 K に、*n*-デカンを吸着した試料では 181 K にゲスト分子の融解に由来する鋭い吸熱ピークが観測された。さらに、ベンゼンを吸着した試料では 150 K にもベースラインのわずかな起伏が観測されており、固相-固相転移が存在することがわかる。

これらの試料について測定した ¹H スピン-格子緩和時間 (T_1) の温度依存性を Fig. 3 に示す。いずれの試料においても、融点より高温では単一の T_1 で緩和するが、低温では 2 つの成分が存在することがわかる。この結果は、大きさの異なる 2 つのマイクロ孔にゲスト分子が局在化していることを示唆している。磁化の大きさから見積もった各成分比から、 T_1 が短い成分が大きな細孔径を持つ cavity I に、長い成分が cavity II に対応すると考えられる。また、観測された T_1 の極小値から、cavity I では単一の運動モードが緩和を支配するのに対し、cavity II では異方的な運動モードが逐次励起されることがわかった。さらに興味深いことは、ベンゼン吸蔵試料では、固相-固相転移において、cavity II の T_1 (長い成分) において不連続なギャップが観測された。これは、2 種類マイクロ孔のうち cavity II のベンゼン分子だけが固相-固相転移に関与していることを強く支持する。講演では、*n*-デカン吸蔵試料の結果とも合わせ、ゲスト分子の形状が相転移挙動に及ぼす効果について議論する。

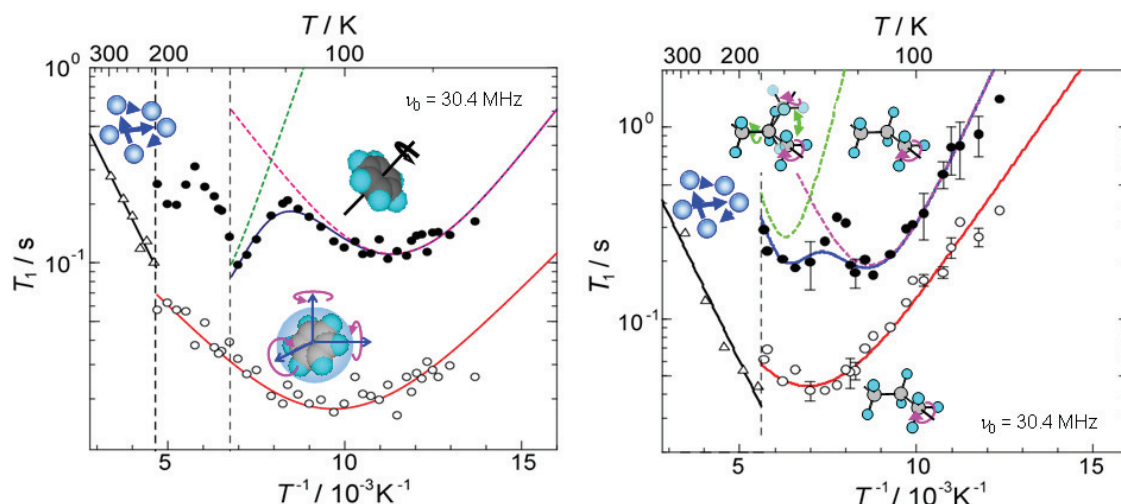


Fig. 3 Temperature dependence of ¹H spin-lattice relaxation time (T_1) in IRMOF-1/C₆H₆ (89%) (left), and IRMOF-1/*n*-C₁₀H₂₂ (100%) (right). Open and filled circles represent the short and long components of T_1 , respectively, in the two-component region. Triangles present T_1 values in the single component region.

参考文献

- [1] J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, O. M. Yaghi, *Nature*, **402**, 276(1999).
- [2] T. Ueda, K. Kurokawa, H. Omichi, K. Miyakubo, T. Eguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **443**, 293–297(2007).
- [3] T. Ueda, K. Kurokawa, Y. Kawamura, K. Miyakubo, T. Eguchi, *In Nanoporous Materials, Proceedings of the 5th International Symposium*; A. Sayari, M. Jaroniec, Eds; World Scientific, Singapore, (2008), pp. 445-455.