

キラルなナノチャンネル中に取り込まれた分子の動的挙動

(北大院・総合化学¹, 北大院・理²) ○岡本 純八¹, 村松 直樹¹, 景山 義之², 丸田 悟朗², 武田 定²

Molecular dynamics in nano channel of chiral metal-organic frameworks

(Hokkaido Univ.) ○Jyunya Okamoto, Naoki Muramatsu, Yoshiyuki Kageyama, Goro Maruta, Sadamu Takeda

本研究は分子吸蔵物資のナノチャンネル中に取り込まれた分子・イオンの挙動について明らかにすることを目的とした。研究対象とした分子吸蔵物質は、配位子にベンゼン-1,3,5-トリカルボン酸 (BTC) をもつ $Y(BTC)(H_2O) \cdot (DMF)_x(H_2O)_y$ ¹ と、配位子にビフェニル-3,4,5-トリカルボン酸 (BPT) をもつ $Yb(BPT)(H_2O) \cdot (DMF)_{1.5}(H_2O)_{1.25}$ ² である。これらは、分子吸蔵物質として報告されており、ともにキラルなナノチャンネルをもつ。この Y 錯体及び Yb 錯体に対して示差走査熱量測定 (DSC 測定)、複素インピーダンス測定を行い、取り込まれている分子・イオンの動的挙動を考察した。

まず、ナノチャンネル中での CO₂ の状態を考察するために、CO₂ 気流下で -150 °C まで温度を変化させ DSC 測定を行った。この測定を行うにあたって、Y 錯体では 350 °C、Yb 錯体では 250 °C まで加熱し、ナノチャンネル中の H₂O と DMF を脱離させた後測定を行った。溶媒分子の脱離温度は TG 測定で確認している。

Y 錯体の測定結果では降温過程で CO₂ の吸着に伴うブロードな発熱ピークが観測された。昇温過程では CO₂ の脱離に伴うブロードな吸熱ピークも観測され、そのピークの中にシャープな発熱ピークが 2 つ観測された (Fig.1)。このシャープな発熱ピークは、ナノチャンネル中で密度が高い配列をとっていた CO₂ 分子が、ナノチャンネル中から脱離する過程で、密度が低い配列に構造相転移を起こしていることによるものであると考えている。また、Yb 錯体の DSC 測定でも、脱離に伴う吸熱ピークの中に、シャープな発熱ピークが見られ、Yb 錯体でも同様に CO₂ の構造相転移が起こっていると考えている (Fig.2)。

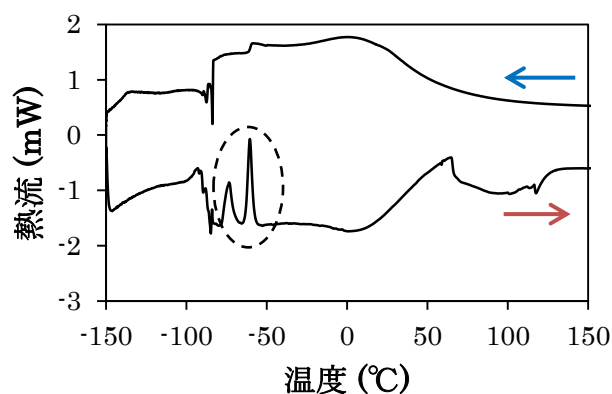


Fig.1 Y 錯体の DSC 測定結果

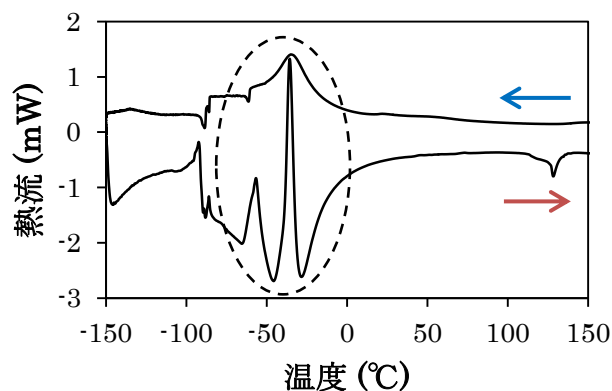


Fig.2 Yb 錯体の DSC 測定結果

次にプロトン伝導について考察するため、Y 錯体の単結晶に対して相対湿度を変化させて複素インピーダンス測定を行った。Yb 錯体は良質な単結晶が合成できなかったため測定を行っていない。単結晶のチャンネル方向とチャンネルに垂直方向についてそれぞれ測定を行った。温度は 40 °C に保ち、20 Hz ~ 2 MHz の周波数範囲で、相対湿度を変化させながら測定を行った。

チャンネル方向に電極を取り付けた測定結果を Fig.3 で示す。グラフ中の半円を描いているものがそれぞれの相対湿度での測定結果を表しており、相対湿度を大きくするほど、小さな半円を描くという測定結果になった。つまり相対湿度を大きくすると、直流抵抗値

は小さくなることを表している。これを比抵抗に換算し、チャンネルに垂直方向に電極を取り付けた測定結果と比較すると、垂直方向では 10^3 倍以上の比抵抗値となった (Table 1)。

これらの結果から、相対湿度を上げることで、ナノチャンネル中に取り込まれた H_2O 分子が増え、チャンネル方向にプロトン伝導が起こりやすい状態となり、直流抵抗値が小さな値となったことが考えられる。

また、Y 錯体の包接溶媒である N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) を脱離させた単結晶を用意し、それに対しても測定を行ったところ、DMF を含んでいるものよりも比抵抗値は大きな値を示した。加えて、DMF を脱離させたものは相対湿度を大きくしても、比抵抗値はあまり変化しなかった (Fig.4)。DMF がナノチャンネル中の H_2O をプロトンの受け渡しを行いやすい配列にさせるなどの働きをして、比抵抗値を小さくさせている可能性が考えられる。

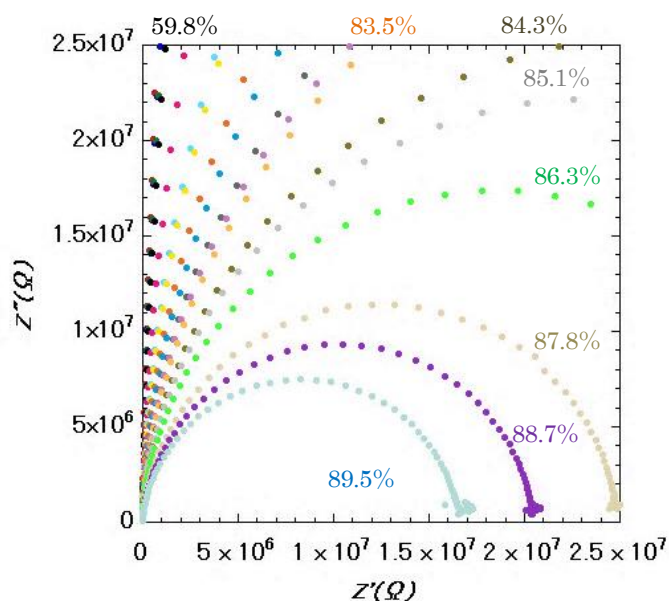


Fig.3 Y 錯体のチャンネル方向の複素インピーダンス測定結果

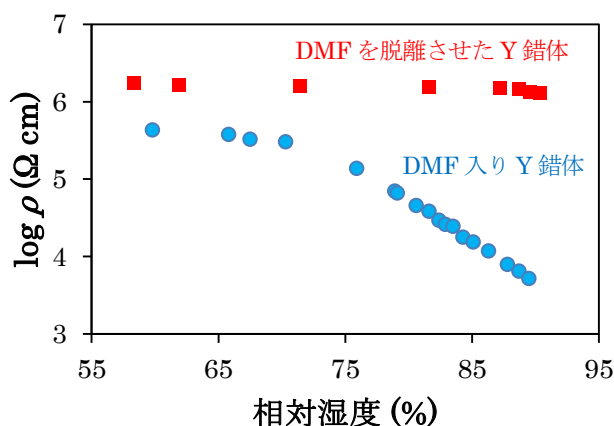


Fig.4 比抵抗値の相対湿度依存性

Table 1 Y 錯体の比抵抗値

	温度 (°C)	相対湿度 (%)	比抵抗 (Ω cm)
チャンネル方向	40.0	89.5	5.25×10^3
チャンネルに垂直方向	40.0	89.9	1.70×10^7
DMF を脱離させた Y 錯体	40.1	89.9	1.88×10^6