

### 3P066

$[\text{Cu}_2(\text{X-BA})_4(\text{pyz})]_n$  (X=H, 3-F, 2,3-F) の水素およびエチレン吸蔵と  
吸蔵された分子の運動状態

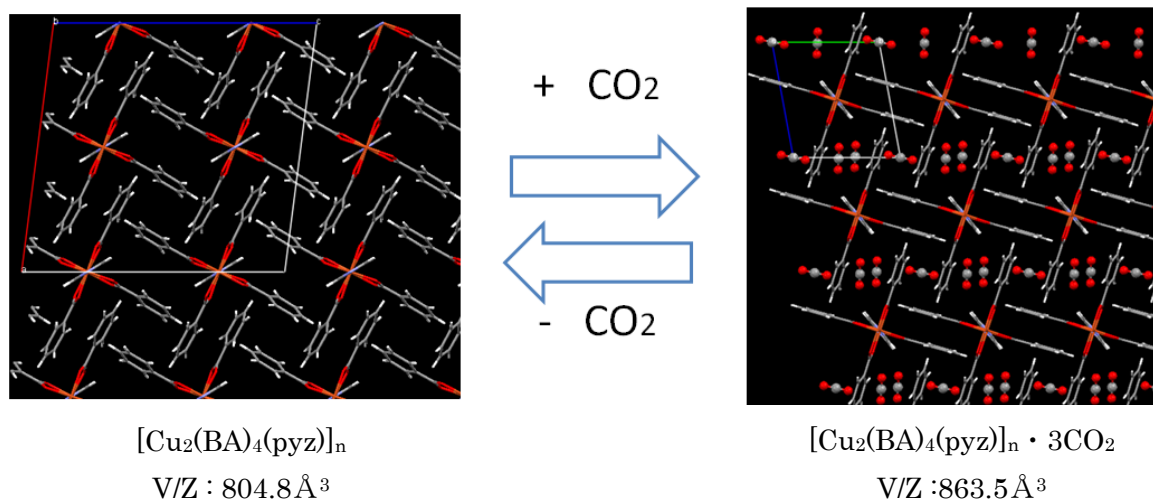
(北大・院総化\*, 北大・院理\*\*) ○眞田孝輔\*, 景山義之\*\*, 丸田悟朗\*\*, 武田定\*\*

$\text{H}_2$  and  $\text{C}_2\text{H}_4$  adsorption of  $[\text{Cu}_2(\text{X-BA})_4(\text{pyz})]_n$  (X=H, 3-F, 2,3-F) and their dynamics  
in the host crystal.

(Grad. Sch. Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ.\*, Faculty of Sci., Hokkaido Univ.\*\*)

○Kosuke Sanada\*, Yoshiyuki Kageyama\*\*, Goro Maruta\*\*, Sadamu Takeda\*\*

【序】多孔性配位高分子錯体 (MOF) は、その気体吸蔵性から、近年、研究が進められてきた。その中でも、当研究室では、 $[\text{Cu}_2(\text{BA})_4(\text{pyz})]_n$  (以下、BA 錯体) について研究を行ってきた。この BA 錯体の特徴として、気体吸蔵に伴う構造相転移がある。先行研究<sup>[1]</sup>では、 $\text{CO}_2$  吸蔵における BA 錯体の構造相転移が報告されており、吸蔵前後で BA 錯体は、7%もの体積変化を示すことが分かった。(Fig.1) そこで、本研究では  $\text{CO}_2$  と同様に分子間引力が大きい  $\text{C}_2\text{H}_4$  について、その吸蔵特性やホスト-ゲスト相互作用を調べた。また、BA 錯体と異なる配位子をもつ、 $[\text{Cu}_2(3\text{-FBA})_4(\text{pyz})]_n$  (3-FBA 錯体)、 $[\text{Cu}_2(2,3\text{-FBA})_4(\text{pyz})]_n$  (2,3-FBA 錯体)<sup>[2]</sup>についても、 $\text{C}_2\text{H}_4$  の吸蔵特性を調べ、BA 錯体と比較した。一方、分子間引力の小さい  $\text{H}_2$  についても、各錯体での吸蔵特性を調べた。



(Fig.1) BA 錯体の  $\text{CO}_2$  吸蔵における構造および体積変化

#### 【実験】

I) BA 錯体について、 $\text{C}_2\text{H}_4$  と He の混合ガス (全圧は、1013 hPa) 気流中で、DSC 測定を行った。このとき、 $\text{C}_2\text{H}_4$  の分圧のみを下げながら測定することで、相転移温度の  $\text{C}_2\text{H}_4$  分圧依存性を調べ、その結果から BA 錯体と  $\text{C}_2\text{H}_4$  のホスト-ゲスト相互作用を検討した。また、その結果を  $\text{CO}_2$  の場合と比較した。

II) 3-FBA 錯体、2,3-FBA 錯体の  $\text{C}_2\text{H}_4$  吸蔵挙動を DSC 測定で調べた。また、自作した装置により、BA 錯体を含めた各錯体の  $\text{C}_2\text{H}_4$  吸蔵量も調べた。

III) 各錯体の  $\text{H}_2$  吸蔵挙動を、DSC 測定で調べた。また、 $\text{C}_2\text{H}_4$  と同様に、各錯体の  $\text{H}_2$  吸蔵量を

調べた。

### 【結果と考察】

I) BA 錯体結晶と平衡にある  $C_2H_4$  の分圧を下げていくと構造相転移温度（ここでは便宜的に DSC カーブの peak top とした）が低温側にシフトした。(Fig.2) このとき、相転移温度の逆数に対して  $C_2H_4$  分圧をプロットしたところ、クラウジウスクラペイロンの式でよく説明ができた。この結果から、錯体のホスト格子に取り込まれた  $C_2H_4$  の気化熱を求めた。また、 $CO_2$  の結果と比べ、比較検討した。詳細は当日報告する。

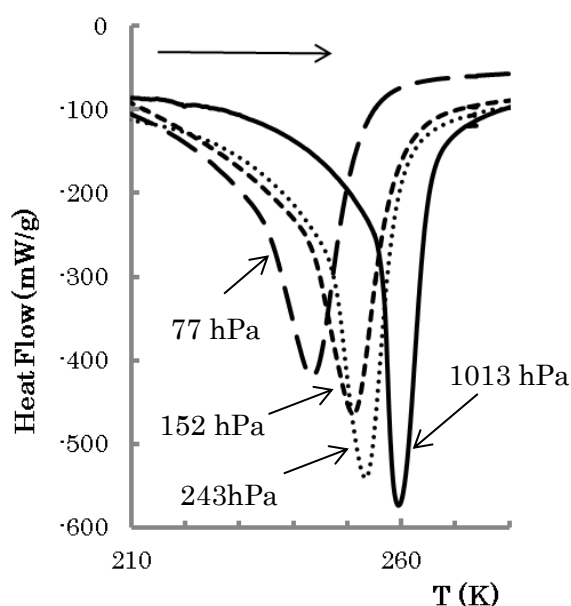
II) 2,3-FBA 錯体、3-FBA 錯体に対し、 $C_2H_4$  1 気圧下で、DSC 測定を行った。(Fig.3) 2,3-FBA 錯体に注目すると、昇温過程で2回にわたって気体放出と構造相転移が起こっている。さらに、吸蔵量実験から、1つの相転移に伴って、 $[Cu_2(2,3-FBA)_4(pyz)]$  1 mol あたり、約 1 mol の  $C_2H_4$  が放出されていることが分かった。今後は、固体 NMR を用いて、錯体に取り込まれた  $C_2H_4$  の運動状態について検討を行う予定である。

III) 各錯体の  $H_2$  1 気圧下での DSC 測定結果を Fig.4 に示した。これより、各錯体は低温で  $H_2$  を吸蔵することが分かった。また、当研究室では、BA 錯体中において、水素分子は、2つの site を flip-flop していることを見出している。<sup>[3]</sup> 今後は、BA 錯体以外についても、吸蔵された水素分子の運動状態を調べる予定である。

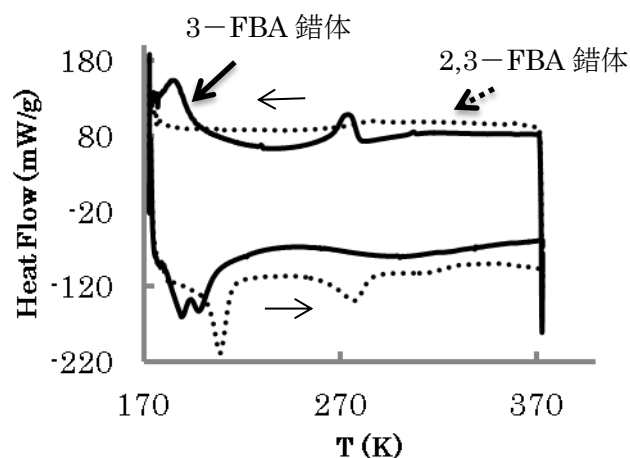
[1] : S. Takamizawa, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 3783-3792

[2] : K. Takahashi, *et al.*, *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 9081-9089

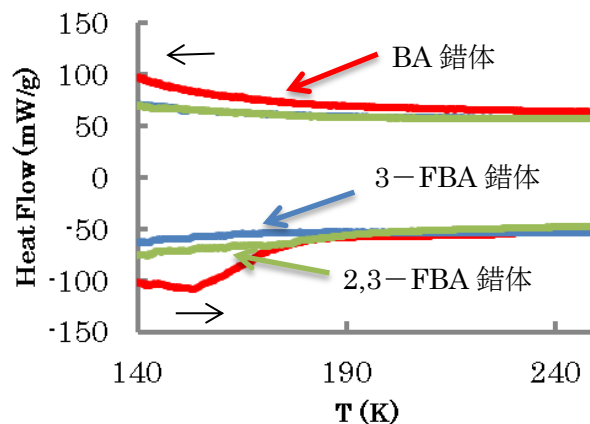
[3] : 柿崎圭紀, 修士論文, 2011



(Fig.2) さまざまな  $C_2H_4$  分圧下での DSC 測定



(Fig.3)  $C_2H_4$  雰囲気下 DSC 測定



(Fig.4)  $H_2$  雰囲気下 DSC 測定