

$[\text{Cu}_2(\text{bza})_4(\text{L})]_n (\text{L}=\text{pyz}, \text{dabco})$ のエチレン吸蔵特性とエチレン分子の運動状態

(北大院総化¹・北大院理²) ○眞田孝輔¹・丸田悟朗²・景山義之²・武田定²

Adsorption of ethylene gas into $[\text{Cu}_2(\text{bza})_4(\text{L})]_n (\text{L}=\text{pyz}, \text{dabco})$ and
molecular motion of ethylene

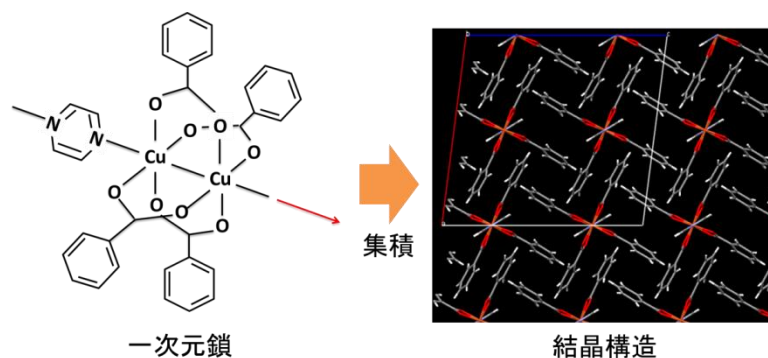
(Grad. Sch. Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ.¹・Fac. Sci., Hokkaido Univ.²)

○SANADA, Kosuke¹; MARUTA, Goro²; KAGEYAMA, Yoshiyuki²; TAKEDA, Sadamu².

(緒言)

当研究室では、金属イオンに銅、配位子に安息香酸とピラジンをもつ、 $[\text{Cu}_2(\text{bza})_4(\text{pyz})]_n$ (pyz 錯体) に関する研究を進めてきた。この錯体は、2核の安息香酸銅がピラジンで連なり、1次元鎖を形成し、この1次元鎖どうしの相互作用により、集積する(図1)。図1の結晶構造では、赤い矢印が紙面に垂直な方向を向いて集積した様子を示している。この鎖間の相互作用は比較的弱いので、気体吸蔵の際、錯体結晶は体積を変える。特に、二酸化炭素を吸蔵する場合、錯体結晶は大きく体積変化することが先行研究^[1]で明らかにされた。二酸化炭素吸蔵時、pyz 錯体の式量あたりの体積 (V/Z) は、 804.8 \AA^3 から 863.5 \AA^3 と 7% も体積変化する。

吸蔵状態においては、二酸化炭素分子どうしの電気四極子相互作用も錯体の安定性に寄与していると考えられる。よって、二酸化炭素の四重極 ($3.79 \text{ D \AA}^{[2]}$) よりも大きな四重極を持ったエチレン ($4.33 \text{ D \AA}^{[2]}$) を用いて、pyz 錯体の気体吸蔵実験を行った。また、錯体の配位子を pyz から dabco へと置換し、配位子の対称性や芳香族性の違いによる、エチレン吸蔵特性の変化を調べた。



(図1) pyz 錯体の一次元鎖と集積構造

(実験)

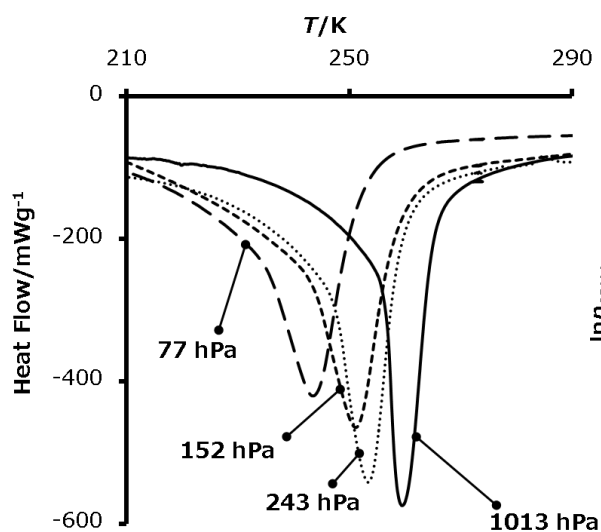
(1) pyz 錯体、dabco 錯体に対し、エチレンとヘリウムの混合気体を用いた DSC 測定を行った。エチレンの分圧を下げながら実験を行うことで、昇温過程における構造相転移ピークとオンセットが低温方向にシフトする。そのときのエチレン分圧の自然対

数とオンセット温度の逆数をプロットした傾きから、直線近似によりエチレン吸蔵錯体結晶からのエチレンの気化熱を求めた。

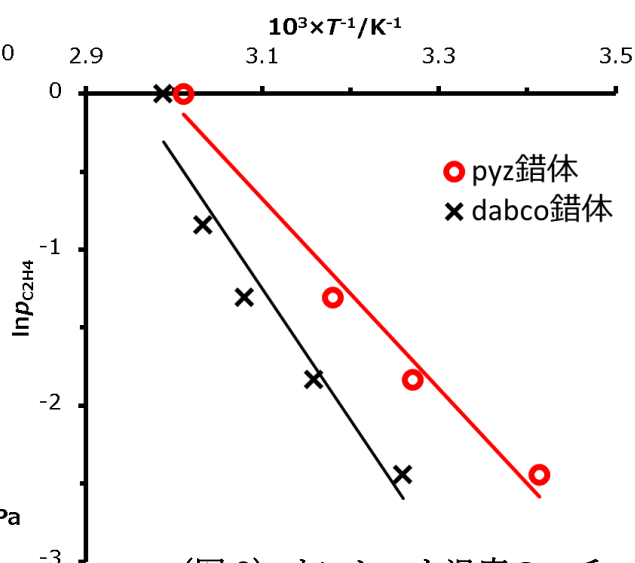
(2)dabco 錯体の粉末試料に対し、重水素化エチレンを用いて固体重水素核 NMR 測定を行う予定である。dabco 錯体は、室温付近でエチレンを吸蔵する。室温付近において、エチレン分子が錯体結晶中でどのような運動状態にあるのかを調べる。

(結果)

(1) pyz 錯体について、ヘリウムとエチレンの混合気体を用いて行った DSC 測定の結果を図 2 に示した。また、図 3 のプロットは、クラウジウスクラペイロンの式でよく説明できる。直線の傾きから、錯体結晶からエチレンの気化熱は、pyz 錯体で $51 \pm 5.5 \text{ kJmol}^{-1}$ 、dabco 錯体で $70 \pm 10 \text{ kJmol}^{-1}$ と求めた。いずれの値も、エチレン分子 1 mol あたりの値である。この値を ΔH_{Gas} とし、錯体結晶格子の構造変化のみの熱量変化を ΔH_{Host} 、錯体結晶 1 mol あたりのエチレン吸蔵量を $n \text{ mol}$ 、エチレン 1 気圧の時の DSC 測定から求まる熱量変化を ΔH_{DSC} とする。これらの物理量を用いると、近似的に等式 $\Delta H_{\text{DSC}} = n\Delta H_{\text{Gas}} + \Delta H_{\text{Host}}$ が成立する。この等式に、個別に測定した ΔH_{DSC} 、 n 、 ΔH_{Gas} をそれぞれ代入すると、pyz 錯体では $\Delta H_{\text{Host}} = -28 \text{ kJ/mol}$ 、dabco 錯体では $\Delta H_{\text{Host}} = -30 \text{ kJ/mol}$ と見積もられた (錯体 1 mol あたり)。これより、両錯体ともエチレン吸蔵後の錯体格子そのものは不安定化していることが分かる。



(図 2) 混合気体を使った pyz 錯体の DSC 測定



(図 3) オンセット温度のエチレン分圧依存性

(2) 重水素化エタノールの脱水反応により、重エチレンを合成した。得た重水素化エチレンを用いて、dabco 錯体の固体重水素核 NMR 測定を行い、エチレンの dabco 錯体中での運動状態を調べる。詳細は、当日報告する予定である。

(参考文献)

- [1] S. Takamizawa, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 3783-3792
- [2] Jarden Vrabec, *et al.*, *J. Phys. Chem. B.*, **2001**, 105(48), 12126-12133