

## 誘電性スイッチングを目指した

**[Cu<sub>2</sub>(4-X-Benzoate)<sub>4</sub>(L)]<sub>n</sub> (X=H,Me,F,Cl,Br,I L=Pyrazine,Diazabicyclooctane)  
の構造相転移を伴う極性及び無極性気体分子吸蔵**

<sup>1</sup>北大院総化, <sup>2</sup>北大院理, <sup>3</sup>北大電子研

○赤星周平<sup>1</sup>, 丸田悟朗<sup>2</sup>, 景山義之<sup>2</sup>, 高橋幸裕<sup>2</sup>, 野呂真一郎<sup>3</sup>, 武田定<sup>2</sup>

**Polar and nonpolar gas adsorption with structural change of  
[Cu<sub>2</sub>(4-X-benzoate)<sub>4</sub>(L)]<sub>n</sub> (X=H,Me,F,Cl,Br,I/L=pyrazine, diazabicyclooctane)**

○Shuhei Akahoshi<sup>1</sup>, Goro Maruta<sup>2</sup>, Yoshiyuki Kageyama<sup>2</sup>, Yukihiro Takahashi<sup>2</sup>,  
Shinichiro Noro<sup>3</sup>, Sadamu Takeda<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Graduate school of Chemical Science and Engineering, Hokkaido University, Japan

<sup>2</sup> Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

<sup>3</sup> Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University, Japan

## 【Abstract】

We synthesized new complexes. It is interesting to induce structural change of the host lattice as the gas molecules are adsorbed. In this study, we analyzed the structural change with adsorption and desorption of polar and nonpolar gas molecules by DSC measurement (Fig.2). We estimated the enthalpy ( $\Delta H_{\text{Host}}$ ) of the structural change of the host lattice for gas adsorption (Table). And, from the vaporization enthalpy( $\Delta H_{\text{Gas}}$ ), it was found that the interaction of polar molecules with the host lattice is stronger than non-polar molecules. Also, we discuss the dielectric properties of the complex with adsorbed polar molecules.

【序】 Metal-Organic Frameworks (MOFs)は、金属イオンと有機配位子の配位結合からなる多孔質結晶である。細孔中に分子を取り込むことで、物性の変化を引き起こすため、注目を集め、盛んに研究が行われている。

金属イオンに銅、配位子に安息香酸と pyrazine を用いた MOFs は、格子の中に気体分子を取り込む際、構造変化を起こして細孔を広げることが知られている(Fig.1)。このように自身の格子構造を歪めて Guest 分子を取り込むという柔軟な構造を持っている物質は興味深い。

そこで当研究室では、これまで、柔軟な構造をもった物質の Host-Guest 相互作用や格子内に取り込まれた分子の運動状態についての研究を進めてきた<sup>[2]</sup>。

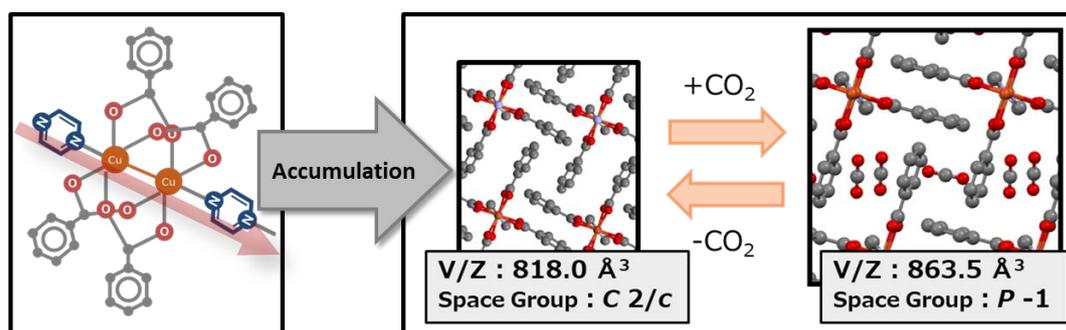


Fig.1 Flexible MOF made of 1-dimensional chain<sup>[1]</sup>

## 【方法】

我々は金属イオンに銅，配位子にパラ位を置換した安息香酸 (4-X-Benzoate) と pyrazine または 1,4-diazabicyclooctane (dabco)を用いた MOFs を調製した. これらの錯体について Fig.2 の概念図に従い熱的解析を行った.

Fig.3 に示すように，気体 1 気圧下における DSC 測定から，様々な錯体結晶について構造変化を伴う気体吸蔵が起きることを確認した. この DSC ピークの積分値は気体吸蔵前後の熱量差( $\Delta H_{DSC}$ )を表している.

DSC ピークの立ち上がりの温度を相転移温度とした. 気体の抜け始めの時点では構造変化はまだ起こっていないと仮定し，相転移温度の気体分圧依存性より，気体分子の結晶からの気化熱( $\Delta H_{Gas}$ )が求まる.

これらの結果より，結晶格子の構造変化に必要な熱量 ( $\Delta H_{Host}$ )を求める. この  $\Delta H_{Host}$  と  $\Delta H_{Gas}$  の値に注目して，極性・無極性分子の気体吸蔵における違いについて調べていく.

## 【結果・考察】

dabco 錯体に注目したとき，気体1気圧下における DSC測定から，気体吸蔵における熱量変化が最も大きいのは4-F-Bza錯体であり，最も高い温度まで吸蔵しているのはBza錯体である (Fig.3). これらの錯体結晶に注目し，結晶格子からの吸蔵された分子の気化熱( $\Delta H_{Gas}$ )と結晶格子の構造変化に必要な熱量( $\Delta H_{Host}$ )を求めた(Table).

$\Delta H_{Host}$ の絶対値が大きな値となることからF-Bza錯体は自身の構造を大きく歪めて気体分子を取り込むことが分かった. また， $\Delta H_{Gas}$ の値から，極性分子の方が無極性分子よりも格子から受けている引力が大きいことが分かった.

当日は，極性分子吸蔵状態における錯体の誘電的性質についても報告する.

Table Thermodynamic values (—:Unknown)

Complex	Gas	$\Delta H_{DSC}$ [kJ/mol <sub>Host</sub> ]	$\Delta H_{Gas}$ [kJ/mol <sub>Gas</sub> ]	uptake(1 atm) [mol <sub>Gas</sub> /mol <sub>Host</sub> ]	$\Delta H_{Host}$ [kJ/mol <sub>Host</sub> ]
Bza dabco	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	31.0	71	0.71	-19.4
	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	50.7	96	1.3	-74.4
F-Bza dabco	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	116	67	4.1	-159
	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	50.4	74	—	—

## 【参考文献】

- [1] S.Takamizawa, E.Nakata et al, "Crystal Transformation and Host Molecular Motions in CO<sub>2</sub> Adsorption Process of a Metal Benzoate Pyrazine(M<sup>II</sup>=Rh Cu)", (J.Am.Chem.Soc, 2010), pp. 3783-3792.  
 [2] 真田, 丸田, 景山, 武田, 第10回分子科学討論会, 3C05 (2016)

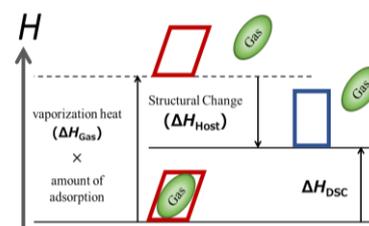


Fig.2 Conceptual diagram of thermal analysis for gas adsorption

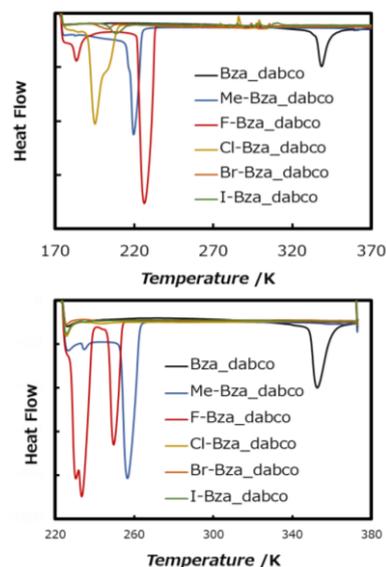


Fig.3 DSC measurement under 1atm of gas (a)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, (b)CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>