

[Cu₂(4-X-Benzoate)₄(L)]_n (X=H,Me,F,Cl,Br,I L=Pyrazine,Diazabicyclooctane)の構造相転移を伴う気体分子吸蔵と分子の運動

¹北大院総化, ²北大院理, ³北大電子研

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

Gas absorption induced phase transition of [Cu₂(4-X-benzoate)₄(L)]_n (X=H,Me,F,Cl,Br,I/L=pyrazine, diazabicyclooctane) and dynamical property of adsorbed molecules

○Shuhei Akahoshi¹, Goro Maruta², Yoshiyuki Kageyama², Yukihiro Takahashi², Shin-ichiro Noro³, Sadamu Takeda²

¹ Graduate school of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, Japan

² Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

³ Graduate school of Env. Science, Faculty of Env. Earth 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 gas molecules by DSC measurement (Fig.2). We estimated the enthalpy (ΔH_{Host}) of the structural change of the host lattice for gas adsorption (Table).

Also, we discuss the dynamical property of adsorbed molecules by Solid-State NMR measurement.

【諸言】 Metal-Organic Frameworks (MOFs)は、金属イオンと配位子の配位結合からなるナノサイズの細孔を持つ多孔質金属錯体である。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。

金属イオンの銅と安息香酸, pyrazine から成る 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を歪めて分子を取り込む柔軟な構造を持っている物質は興味深い。

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してきた^[2]。本研究では、より大きな構造変化を起こす錯体に注目し、熱的特性と分子の運動から錯体と気体分子の相互作用についての研究を進めた。

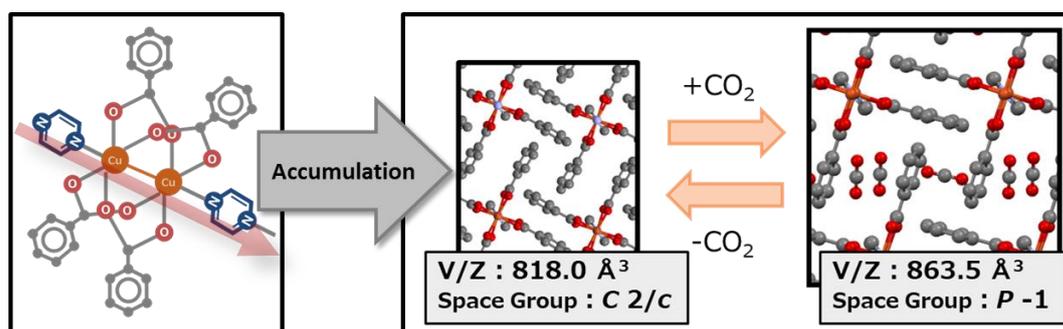


Fig.1 Flexible MOF made of 1-dimensional chain^[1]

【方法】 我々は金属イオンに銅，配位子に p-位を置換した安息香酸 (4-X-Benzoate)と pyrazine または 1,4-diazabicyclooctane (dabco)を用いた一連の MOFs を調製し，これらを Fig.2 の概念図に従い熱的に解析した。

Fig.3 に示すように，気体 1 気圧下における DSC 測定から，一連の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(ΔH_{DSC})を表している．

温度上昇による 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起こっていないという仮定のもと，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 (ΔH_{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 (ΔH_{Host})を求める．この ΔH_{Host} と ΔH_{Gas} の値に注目して，エチレン、エタンなどの違いによる気体吸蔵への影響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(ΔH_{Gas})と結晶格子の構造変化に必要な熱量(ΔH_{Host})を求めた(Table)．

ΔH_{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，同じホスト格子についてそれぞれの気体分子の ΔH_{Gas} の値を比べるとほとんど値が変わらないことから，エタンとエチレンの違いによる吸蔵への影響は小さく、エチレンの π 電子は吸蔵にほとんど寄与していないと考えられる．

当日は，固体NMRの結果から得られた分子の運動状態も併せて報告する．

Table Thermodynamic values

Gas	Complex	ΔH_{DSC} [kJ/mol _{Host}]	ΔH_{Gas} [kJ/mol _{Gas}]	uptake(1 atm) [mol _{Gas} /mol _{Host}]	ΔH_{Host} [kJ/mol _{Host}]
C ₂ H ₄	Bza dabco	34	71	1.9	-101
	F-Bza dabco	116	67	4.1	-159
C ₂ H ₆	Bza dabco	30	76	1.8	-107
	F-Bza dabco	122	68	4.1	-157

【参考文献】

[1] S.Takamizawa, E.Nakata et al, "Crystal Transformation and Host Molecular Motions in CO₂ Adsorption Process of a Metal Benzoate Pyrazine(M^{II}=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)

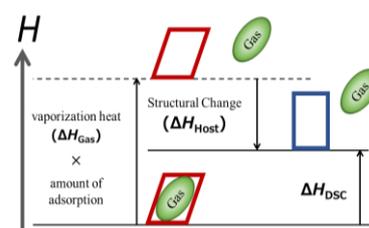


Fig.2 Conceptual diagram of thermal analysis for gas adsorption

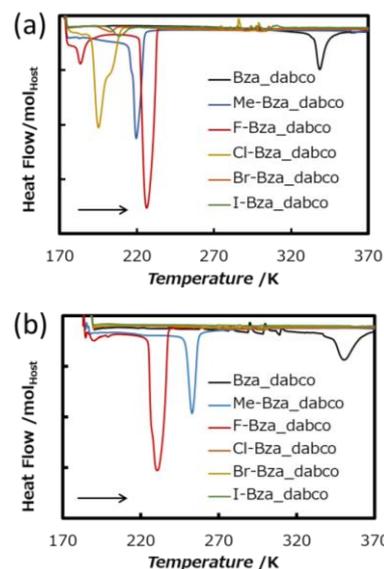


Fig.3 DSC measurement under 1 atm of gas (a)C₂H₄, (b) C₂H₆