

## 一次元チャンネルを持つ配位高分子錯体の 極性分子吸蔵と誘電応答

<sup>1</sup>北大院総化, <sup>2</sup>北大院理

○荻啓太朗<sup>1</sup>, 丸田悟朗<sup>2</sup>, 景山義之<sup>2</sup>, 武田定<sup>2</sup>

### Polar molecule absorption into one dimensional channels of coordination polymer and their dielectric response

○Keitaro Ogi<sup>1</sup>, Goro Maruta<sup>2</sup>, Yoshiyuki Kageyama<sup>2</sup>, Sadamu Takeda<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, Japan

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

#### 【Abstract】

In this research, we focused on MOF (metal-organic frameworks) with one-dimensional channels. It can be expected for molecules occluded into one dimensional channels to show collective behavior. In addition, when polar molecules are occluded into the MOF in which the channel itself has chirality, it may be expected that the molecules are arranged to exhibit a specific dielectric response.

The dielectric response was measured by incorporating CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, a polar molecule, into crystal of yttrium (Y) complex with benzene tricarboxylic ions (BTC) as ligand. This crystal has chiral space group and one-dimensional channel. As a result, we found anomaly in permittivity which is considered to be the phase transition of the incorporated CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> aggregate.

#### 【序】

近年, MOF (metal-organic frameworks) の研究が盛んに行われている. MOF は多孔性の物質であり, その孔を利用したガスの分離, 吸着・脱離といった機能が広く知られている.

本研究では, 一次元チャンネルのみをもつような MOF に着目した. 一次元のチャンネルに分子を取り込ませると分子の集合状態がある程度整列するという特異な挙動を示すことが期待できる. また, チャンネルがキラルな MOF に極性分子を取り込ませたとき, チャンネルの構造によって分子が配列し特異な誘電応答を示すことが期待できる.

一次元チャンネルをもつことが報告されているベンゼントリカルボン酸イオン (BTC) を配位子とするイットリウム (Y) 錯体を用意した. チャンネルを作る配位構造はらせん状になっている. この錯体結晶に極性分子を取り込ませて, その分子集合体の挙動を誘電率測定の結果から考察することを目的とした.

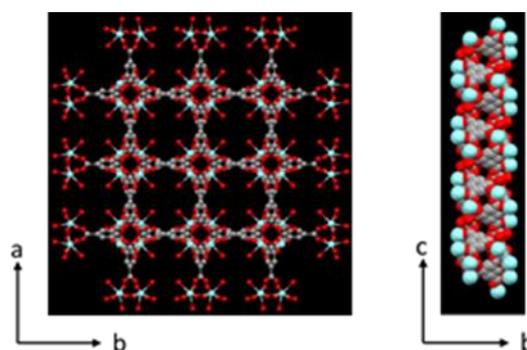


Fig. 1. Structure of Yttrium Complex.<sup>[1]</sup>

### 【方法 (実験・理論)】

硝酸イットリウム六水和物とトリカルボン酸からソルボサーマル合成より目的物 Y(BTC)を得て、XRDにて同定を行った。示差走査熱量分析(DSC)より、Y(BTC)が極性分子である  $\text{CH}_2\text{F}_2$  を吸蔵することを確認した。Y(BTC)の粉末状ペレットを作製して、 $170^\circ\text{C}$ で一時間熱処理して水を取り除いた後 Fig.2 のような装置を用いて誘電率測定を行った。また、Y(BTC)は空气中に置いておくと水を取り込むことが報告されていることから、室温の飽和水蒸気圧下で水分子(極性分子)を吸蔵させて同様に誘電率測定を行うことにより極性分子の違いによる誘電応答の違いを比較した。

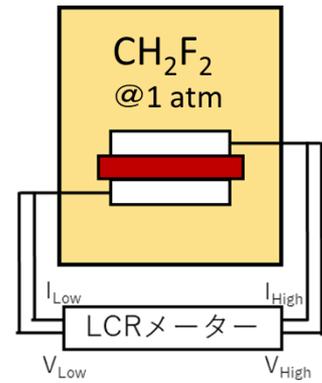


Fig. 2. Equipment for dielectric constant measurement

### 【結果・考察】

誘電率測定を行った結果、虚部  $\epsilon''$ において水(Fig.3)と  $\text{CH}_2\text{F}_2$ (Fig.4)の場合のそれぞれに周波数が高くなるごとに高温側にシフトしていくピークを見出した。これらのピークはチャンネル内での取り込まれた分子の回転運動に由来すると考え、横軸を温度の逆数、縦軸を緩和時間の逆数とするアレニウスプロットを作成した。これより、それぞれの活性化エネルギーは水の場合  $38 \text{ kJ/mol}$ 、 $\text{CH}_2\text{F}_2$ の場合  $53 \text{ kJ/mol}$  と見積もった。

さらに、 $\text{CH}_2\text{F}_2$ を吸蔵させた試料の虚部  $\epsilon''$ の低温側のピークに注目した(Fig.4)。これらのピークは周波数によらず一定の温度約  $75 \text{ K}$  に現れた。この約  $75 \text{ K}$  以下では温度が下がるにつれて、実部  $\epsilon'$ は急激に減少することを見出した。このことから、 $75 \text{ K}$  付近では取り込まれた  $\text{CH}_2\text{F}_2$ の集合体は強誘電的相転移を起こしたと思われる。

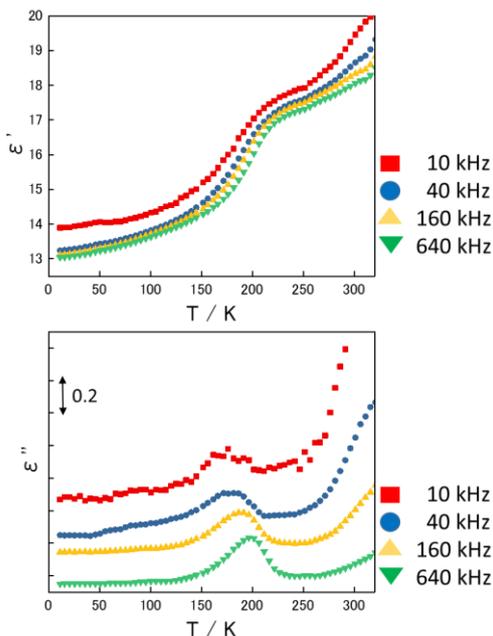


Fig. 3. Result of complex permittivity measurement for  $\text{H}_2\text{O}@Y(\text{BTC})$

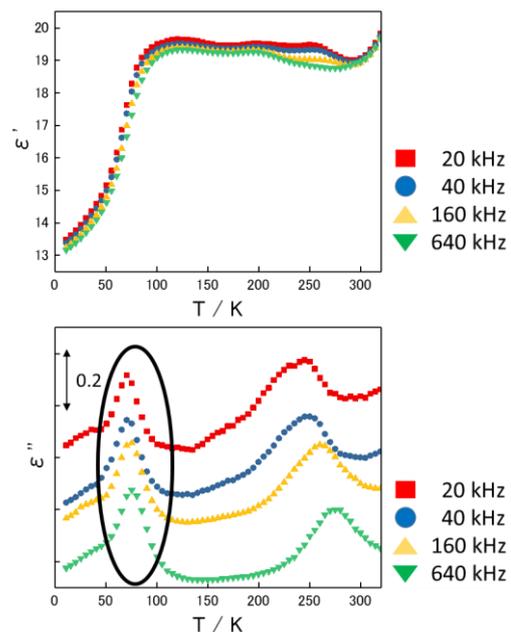


Fig. 4. Result of complex permittivity measurement for  $\text{CH}_2\text{F}_2@Y(\text{BTC})$

### 【参考文献】

[1] Hai-Long Jiang *et al*, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10001.