

## 一次元鎖型Cu錯体による混合ガスフローからの選択的CO<sub>2</sub>吸脱着と誘電応答

<sup>1</sup>北大電子研, <sup>2</sup>東北大多元研, <sup>3</sup>北大院地球環境  
○高橋仁徳<sup>1</sup>, 星野哲久<sup>2</sup>, 野呂真一郎<sup>3</sup>, 芥川智行<sup>2</sup>, 中村貴義<sup>1</sup>

### Selective CO<sub>2</sub> sorption and dielectric responses of one-dimensional copper coordination polymer

○Kiyonori Takahashi<sup>1</sup>, Norihisa Hoshino<sup>2</sup>, Shin-ichiro Noro<sup>3</sup>, Tomoyuki Akutagawa<sup>2</sup>, Takayoshi Nakamura<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University, Japan*

<sup>2</sup> *Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Japan*

<sup>3</sup> *Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University, Japan*

#### 【Abstract】

Gate-opening/closing gas sorption behavior has been attracting much attention in coordination polymers (CPs), where specific gas pressure triggers structural phase transition and changes the gas sorption amount drastically. Herein, the gate-opening/closing point was detected by dielectric change in copper coordination polymer of  $\{[\text{Cu}_2(2\text{-TPA})_4(\text{pz})] \cdot [\text{Cu}_2(2\text{-TPA})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}\}_n$  (**1**), where 2-TPA and pz are 2-thiophenecarboxylate and pyrazine, respectively. Crystal structure of **1** was constructed by the pyrazine-bridged paddle-wheel unit of  $[\text{Cu}_2(2\text{-TPA})_4]$ , forming one-dimensional chain. Between the chains, discrete  $[\text{Cu}_2(2\text{-TPA})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  complex and two  $\text{CH}_3\text{CN}$  molecules were observed. The gas sorption isotherms for  $\text{CO}_2$  and  $\text{N}_2$  showed the selective sorption behavior only for  $\text{CO}_2$  with gate-opening/closing behavior. Effective change in the dielectric constants upon  $\text{CO}_2$  sorption was observed under the mixed  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  flow. The enthalpy of  $\text{CO}_2$  gas sorption from dielectric measurements was consistent with that from DSC.

#### 【序】

配位高分子 (CPs) は、金属イオンが有機配位子によって連結された金属錯体であり、一次元鎖型、二次元シート型、三次元格子型など、多様な構造体を与える。CPs の空隙には気体が吸脱着可能であり、気体の貯蔵・分離や触媒への応用など、様々な観点から研究が進展している。また、活性炭やゼオライトなど、従来の多孔体と異なる CPs の顕著な特性として、気体吸脱着の過程で、特定の圧力下において構造が転移することで空孔が伸縮し、吸脱着量が劇的に変化するゲート型吸着挙動があげられる。筆者らは一次元鎖型 CPs である  $[\text{Cu}_2(\text{R-benzoate})_4(\text{pz})]_n$  (R = ハロゲン置換基、pz = pyrazine) が、 $\text{CO}_2$  に対しゲート型吸脱着を示し、構造変化に伴う誘電応答が観測されることを報告した。<sup>[1]</sup> Ru を金属イオンとする類似の一次元鎖型 CPs においても、各種気体吸脱着に伴う誘電応答が報告されている。<sup>[2]</sup> 本研究では、選択的なガス吸着に伴うゲート吸脱着を利用して、混合ガスフロー下での  $\text{CO}_2$  分圧を誘電率の変化により検出する系の構築を目指した。

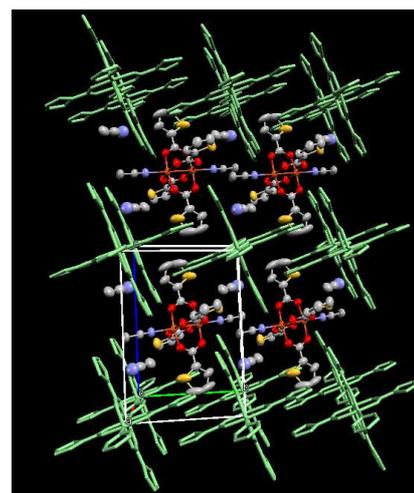
#### 【結果・考察】

$\{[\text{Cu}_2(2\text{-TPA})_4(\text{pz})] \cdot [\text{Cu}_2(2\text{-TPA})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}\}_n$  結晶 (**1**) (2-TPA = 2-thiophenecarboxylate) は、 $[\text{Cu}(\text{acetate})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  と 2-thiophenecarboxylic acid の  $\text{CH}_3\text{CN}$  溶液に pz を拡散する事で得た。X 線結晶構造解析より、結晶 **1** は paddle-wheel 型

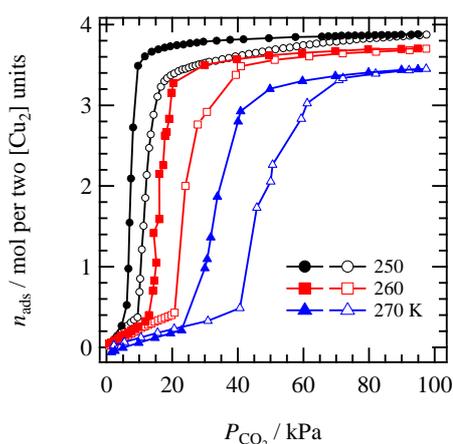
Cu二核ユニット[Cu<sub>2</sub>(2-TPA)<sub>4</sub>]がpzによって架橋された一次元鎖構造と、ディスクリートの銅二核構造[Cu<sub>2</sub>(2-TPA)<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]および組成あたり2分子のCH<sub>3</sub>CNによって構成されていた (Fig. 1)。

結晶 **1** を真空下、383 K で保持することでCH<sub>3</sub>CNを脱離させた結晶 **1'** を得て、そのN<sub>2</sub> (77 K) およびCO<sub>2</sub> (250, 260, 270 K) の吸脱着等温線の測定を行った (Fig. 2)。N<sub>2</sub> 吸着が観測されないのに対して、CO<sub>2</sub> 吸脱着はいずれの温度においても確認された。またCO<sub>2</sub> 吸脱着等温線において、特定のCO<sub>2</sub> 分圧において吸着量 ( $n_{\text{ads}}$ ) が急激に増大し、脱着過程でヒステリシスが見られるゲート吸着メカニズムの存在が示唆された。温度上昇に伴うゲート圧の上昇が見られた事から、ゲート吸脱着に伴う構造変化を熱測定によって評価した。N<sub>2</sub> およびCO<sub>2</sub> ガスフロー下での示差走査熱量測定 (DSC) を行ったところ、CO<sub>2</sub> フロー下でのみ、冷却および加熱過程に、それぞれ280、290 K にピークを有する熱異常が出現した。

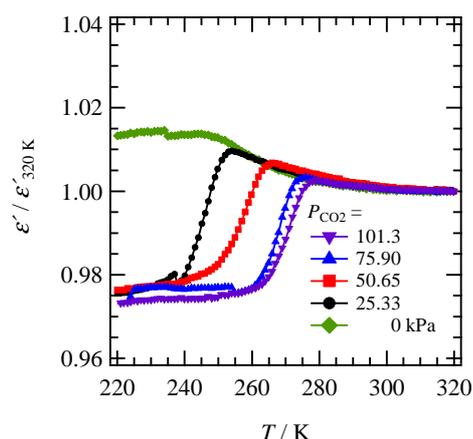
CO<sub>2</sub> 分圧を変えたCO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合ガスをフローさせながら誘電率 ( $\epsilon'$ ) の温度依存性を1 K min<sup>-1</sup> 冷却速度で320 K から測定した (Fig. 3)。N<sub>2</sub> フロー下では冷却に伴って、 $\epsilon'$  は単調に増加した。一方、CO<sub>2</sub> 存在下では、 $\epsilon'$  の急激な減少が見られ、そのon-set温度は、CO<sub>2</sub> 分圧が101.3、75.90、50.65、25.33 kPa のとき、それぞれ273、268、262、251 K であった。CO<sub>2</sub> 分圧 ( $P_{\text{CO}_2}$ ) の減少に伴って $\epsilon'$  が低下する温度も減少することから、誘電率変化はゲートオープンに伴う構造変化に由来すると考えられる。そこで、DSC から見積もられる吸着と構造相転移によるエンタルピー変化 ( $\Delta H$ ) と、誘電率変化から見積もられる  $\Delta H$  の比較を行った。DSC 測定における熱異常から、 $\Delta H$  は41.48 kJ mol<sup>-1</sup> と見積もられた。一方、CO<sub>2</sub> の吸脱着等温線および混合ガスフロー下における誘電率変化から、Clausius-Clapeyron の式を用いて $\Delta H$  を求めたところ、40.9 および35.8 kJ mol<sup>-1</sup> と算出され、熱測定の結果と一致した。以上より、混合ガスフロー下でのCO<sub>2</sub> のゲート吸脱着が、誘電応答として検出可能であることが明らかになった。



**Fig. 1.** Crystal structure of **1** viewed along the *a* axis. One-dimensional chains were represented by green colour.



**Fig. 2.** CO<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms at 250 (black), 260 (red), and 270 K (blue). Filled and open symbols correspond to adsorption and desorption process, respectively.



**Fig. 3.** Temperature-dependent  $\epsilon'$  under CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixed flow, normalized by the each value of  $\epsilon'$  at 320 K ( $\epsilon'_{320\text{K}}$ ).

- 【参考文献】 [1] K. Takahashi *et al.* *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 9081–9089.  
[2] W. Kosaka *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 12304–12313.