

## 1. 緒言

テレフタル酸亜鉛錯体 ( $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_3]$ , 以下 Znphd と略す) はベンゼン環を架橋配位子とする均一な細孔を持っており, 気体の吸蔵・脱離, 分子ふるい, 化学反応の場、触媒などの様々な分野での応用が期待されている [1]. 本研究では, Znphd に種々の量のベンゼン分子を吸蔵させた試料について, 断熱型熱量計により低温熱容量測定を行い, 粉末 X 線回折測定の結果と合わせて, Znphd の分子吸蔵特性について熱的性質および結晶構造から検討した.

## 2. 実験方法

Znphd 試料は, 硝酸亜鉛・六水和物とテレフタル酸の  $N,N'$ -ジメチルホルムアミド溶液を攪拌しながら, 少量のトリエチルアミンをゆっくり滴下することによって得られた白色の微結晶を, 180 °C で 24 時間真空加熱して得た [1]. 得られた試料は粉末 X 線回折および元素分析により同定した. 熱容量測定には, 真空蒸留したベンゼンを大気に触れさせることなく吸収させた試料を用いた. 熱容量測定は研究室既設の断熱型熱量計を使用して 13 K から 320 K の温度範囲で行った.

## 3. 結果と考察

ベンゼン分子を吸蔵していない Znphd および飽和吸蔵量の 11 %, 28 % および 40 % のベンゼンを吸蔵した試料の熱容量を Fig. 1 に示す. 分子を吸蔵していない Znphd では, 測定全温度領域で熱異常は観測されなかった. 一方, 40 % ベンゼン吸蔵試料では, 140 K および 210 K に熱異常が観測された. 210 K の熱異常は 140 K よりも大きい. これらの 2 つの熱異常は過冷却現象を示し, 1 次相転移であることが確認できた. 飽和吸蔵量の 11 %, 28 % および 40 % のベンゼンを吸蔵させた試料での相転移に伴う過剰熱容量を Fig. 2 に示す. これらは熱異常の高温側と低温側の熱容量をなめらかに結ぶベースラインを引き, その差として求めた.

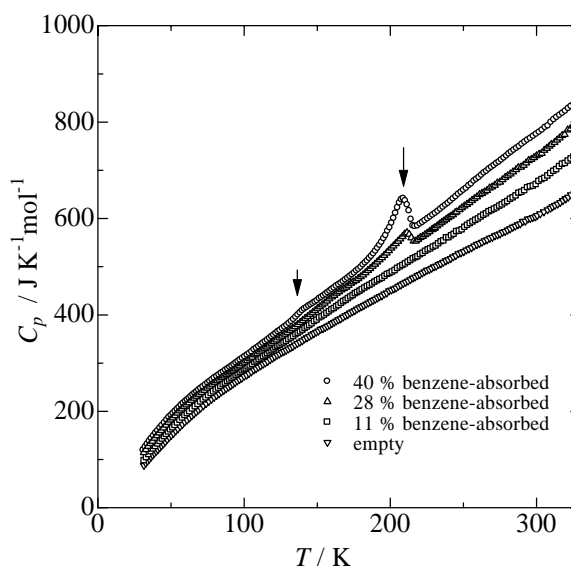


Fig. 1. Measured molar heat capacity of empty Znphd and that of benzene absorbed- samples. ; 40 % benzene-absorbed, ; 28 % benzene-absorbed, ; 11 % benzene-absorbed, ; empty.

約 210 K に観測される熱異常は、吸蔵量の増加にともなって、転移エントロピーが増加するが、転移温度は変化しないことがわかった。一方、低温側の熱異常は、吸蔵量の増加に伴って、低温側に移動しながら転移エントロピーが増加することがわかった。このためこれらの相転移は別の原因によるものではないかと考えられる。また、これらの試料を真空排気して吸蔵されたベンゼンを脱離させると、熱容量は吸蔵する前の試料と完全に一致したことから、吸蔵-脱離が可逆的であることがわかった。ホスト格子である吸蔵前の Znphd 骨格の熱容量と吸蔵したゲスト分子であるベンゼンの熱容量に加成性を仮定して計算した吸蔵ベンゼンのモル熱容量をバルクのベンゼンの熱容量とともに Fig. 3 に示す。細孔内のベンゼンとバルクのベンゼンの熱容量はほぼ同じであり、吸蔵されたベンゼンはバルクのベンゼンと同様な状態になっていると思われる。一方、室温での構造解析によりベンゼン吸蔵前の Znphd の格子は立方晶で、 $a = 25.644$  であることがわかった。また、ベンゼンを 100 % 吸蔵させた試料では  $a = 25.796$  となり、ベンゼン吸蔵によりわずかに格子が膨張することがわかった。

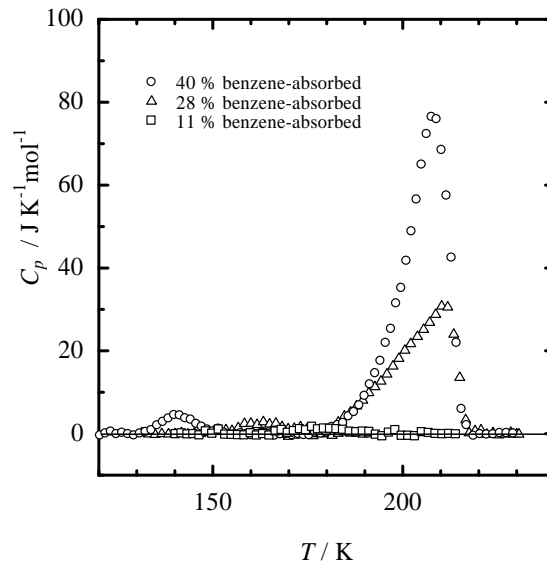


Fig. 2. Excess heat capacity due to the phase transition of Zuphd and that of benzene-absorbed samples.  
 ; 40 % benzene-absorbed, ; 28 % benzene-absorbed,  
 ; 11 % benzene-absorbed.

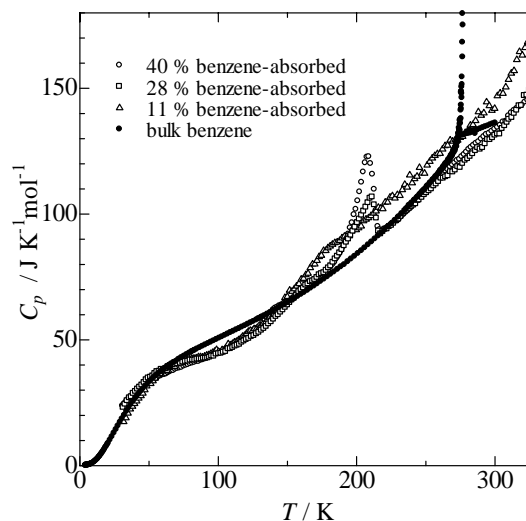


Fig. 3. Heat capacity of bulk benzene and absorbed benzene.  
 ; 40 % benzene-absorbed, ; 28 % benzene-absorbed,  
 ; 11 % benzene-absorbed, ; bulk benzene

- [1] H. Li, Eddaoudi, M. O'Keeffe, O.M.Yaghi, *Nature*, **402**, 276 (1999)  
 [2] H.K. Chae, J. Kim, T. Go, O.M.Yaghi, *Nature*, **427**, 523 (2004)