

## ガス吸着に伴う有機ナノスペースでのクラスレート形成 Clathrate formation of gases with organic nanospaces

野口浩志、近藤 篤、服部義之、志賀悠一、金 東栄、加納博文、金子克美  
Hiroshi Noguchi, Atsushi Kondo, Yoshiyuki Hattori, Yuichi Shiga, DongYoung Kim, Hirofumi Kanoh,  
and Katsumi Kaneko

千葉大学理学部化学科

Chiba University, Department of Chemistry, Faculty of Science

Microporous Metal Organic framework の一つである  $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipyridine})_2(\text{BF}_4)_2]_n$  (=LPC) に起こるゲート吸着前後の構造変化を大型放射光施設 SPring-8 の BL02B2 を用いて、粉末 X 線回折により検討を行った。LPC はその水和物から真空加熱処理により得られ、水和物よりも 2 次元シート間が変化しやすい構造になっていること、また二酸化炭素吸着によりシート間が広がっている構造をとることが示唆された。

$[\text{Cu}(4,4'\text{-bipyridine})_2(\text{BF}_4)_2]_n$  (=LPC) which shows a unique adsorption phenomenon “gate adsorption” is one of Microporous Metal Organic Frameworks. We examined the structures before and after the gate adsorption using X-ray powder diffraction analysis in SPring-8 (BL02B2). The structure of LPC was different from that of the LPC hydrate, which converts to LPC by the pretreatment. The inter-sheet structure of LPC becomes more changeable for the gas adsorption. On the other hand, the structure after the gate adsorption showed that the interlayer sheet distance is longer than that of the structure before gate adsorption.

### 緒言

Microporous Metal Organic Frameworks (MMOFs) は金属イオンに有機化合物が配位結合することで細孔構造を構築し、有機ナノスペースを構成する。MMOFs の中には有機化合物の柔軟性や水素結合などの弱い結合に起因する柔軟な細孔や構造を有するものが存在することが明らかになってきている<sup>1,2</sup>。細孔を持つ二次元シートが積層した構造をとる  $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipyridine})_2(\text{BF}_4)_2]_n$ (=LPC) もその一つでありゲート吸着という特殊な吸着機構を持ち、圧力制御型の気体貯蔵材料や気体分離材料と

なりうる可能性を持つ<sup>3</sup>。このゲート吸着は温度変化をさせたメタン吸着等温線から熱力学解析によりゲート圧が吸着ガスと吸着質のクラスレート化合物形成の平衡圧であることが報告している<sup>4</sup>。しかしながら、ゲート吸着に伴う結晶構造変化を解明できていない。そこで本研究では LPC のゲート吸着に伴う構造変化を粉末 X 線回折を用い捉えることが目的である。また、LPC は特定の処理を行うことでゲート圧を変えることができる。これは LPC の気体吸着前の構造が異なる処理によって変化するためと考えておりこれについても

検討を行う。

## 実験

LPC 水和物試料を 0.5mm のガラスキャピラリーに入れ真空加熱処理 (LPC)(383 K, 1mPa, 3h) 及び CO<sub>2</sub> を導入 (740 Torr)、吸着させ (CO<sub>2</sub>-LPC) 封管した。また、LPC 水和物をエタノールに浸漬後、真空乾燥 (1mPa, 4h) を行った試料 (E-LPC) 及び CO<sub>2</sub> 吸着 (740Torr) を行った試料 (CO<sub>2</sub>-E-LPC) を封管した。これらの試料を BL02B2 の粉末 X 線回折装置を用い測定を行った。

## 結果・考察

Fig. 1 に LPC、CO<sub>2</sub>-LPC、比較として LPC 水和物の単結晶構造解析の結果からシミュレーションにより得られた XRD の結果を示した。LPC 及び CO<sub>2</sub>-LPC とともにシミュレーションから得られた LPC 水和物のパターンとは異なることから真空加熱処理及び CO<sub>2</sub> 吸着により構造が変化していることが分かる。現段階ではまだ詳細な構造を得ることができていない

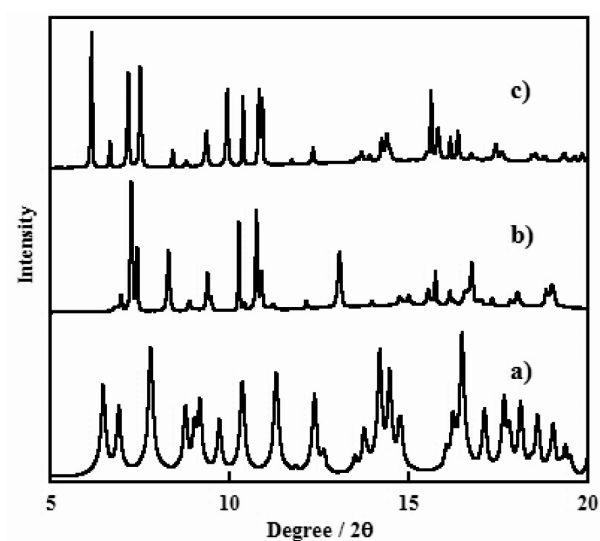


Fig. 1 XRPD patterns of LPC hydrate, LPC, and CO<sub>2</sub>-LPC: a) LPC hydrate (simulation), b) LPC, c) CO<sub>2</sub>-LPC.

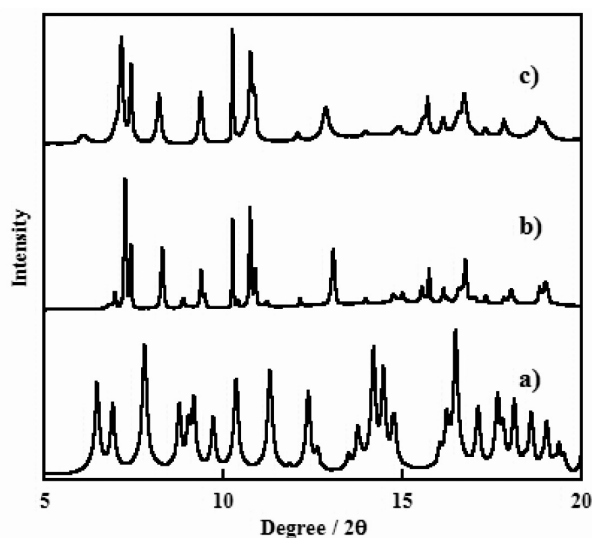


Fig. 2 XRPD patterns of LPC hydrate, LPC, and E-LPC: a) hydrate (simulation), b) LPC, c) E-LPC

が加熱処理後では LPC 水和物よりも二次元シート間がより動きやすい構造をとることが示唆され、二酸化炭素吸着ではその二次元シート間が広がった構造をとることが示唆されている。

Fig. 2 に E-LPC についての XRD の結果を示した。比較のために LPC 水和物、LPC についても示している。LPC と同様に E-LPC は LPC 水和物とは異なる構造を取っていることが分かった。E-LPC と LPC の XRD パターンが非常に似ていることからほぼ同一な構造をとっているが一部のピークにシフトが見られており、E-LPC は LPC に比べわずかにシート間が広がっている構造をとっていることが示唆されている。また、CO<sub>2</sub>-E-LPC は CO<sub>2</sub>-LPC と XRD パターンが一致していた。CO<sub>2</sub> 吸着後は同じ構造をとっていると考えられるがピーク強度が異なるため CO<sub>2</sub> の吸着状態が異なっているのではないかと考えている。

## 参考文献

- 1) K. Uemura, R. Matsuda, S. Kitagawa, *J. Solid. State. Chem.***178**, 2420 (2005).
- 2) A.J. Fletcher, K. M. Thomas, M. J. Rosseinsky, *J. Solid. State. Chem.***178**, 2491 (2005).
- 3) D. Li, and K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.*, **335**, 50 (2001).
- 4) H. Noguchi *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 13851 (2005).

## 論文発表状況・特許状況

- 1) A. Kondo *et al.*, *Nano. Lett.* submitted.
- 2) H. Noguchi *et al.*, *J. Phys. Chem. B* submitted.

## キーワード

・ゲート吸着

吸着においてある特定の圧力で急激な吸着量変化がみられる現象。特定圧において構造変化などにより起こる。