

ナノポーラス物質 MOF-5( $Zn_4O(O_2CC_6H_4CO_2)_3$ ) 中の  
吸蔵ベンゼンの構造と相転移

Phase transitions and structure of nonporous Zinc (II) terephthalate  
MOF-5 ( $Zn_4O(O_2CC_6H_4CO_2)_3$ ) absorbing organic molecules

井上美香子<sup>1</sup>、川路 均<sup>1</sup>、東條壮男<sup>1</sup>、阿竹 徹<sup>1</sup>、黒岩芳弘<sup>2</sup>

Mikako Inoue<sup>1</sup>, Hitoshi Kawaji<sup>1</sup>, Takeo Tojo<sup>1</sup>, Tooru Atake<sup>1</sup>, and Yoshihiro Kuroiwa<sup>2</sup>

<sup>1</sup>東京工業大学・応用セラミックス研究所、<sup>2</sup>広島大学・理学部

<sup>1</sup>Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology,

<sup>2</sup>Faculty of Science, Hiroshima University

ナノポーラス細孔構造を有する有機金属錯体であるテレフタル酸亜鉛錯体 (MOF-5、 $[Zn_4O(OOCC_6H_4COO)_3]$ ) を合成し、その粉末 X 線回折実験を BL02B2 にて 100 K から 300 K の温度範囲で行った。その結果、有機分子を吸蔵したテレフタル酸亜鉛錯体では粉末 X 線回折パターンの変化が約 150 K および 200 K 付近に観測された。この温度は熱容量測定で観測された熱異常に対応しており、両温度付近で何らかの構造相転移が起こっていると考えられる。

The nanoporous Zinc (II) terephthalate (MOF-5,  $[Zn_4O(OOCC_6H_4COO)_3]$ ) absorbing organic molecules was synthesized and X-ray powder diffraction patterns were collected at several temperatures from 100 K to 300 K by the large Debye-Scherrer camera at BL02B2. The change of the diffraction pattern was observed around 150 K and 200 K, at which the heat capacity anomalies were observed in the adiabatic calorimetry. This results indicate the presence of the structural phase transitions in MOF-5 absorbing organic molecules.

ナノポーラス細孔構造を有する有機金属錯体は結晶構造中に、種々の気体やベンゼン、シクロヘキサンなどの多くの有機分子を吸蔵することが知られている。吸蔵される分子の量は莫大で、気体吸蔵材料、分子ふるい、化学反応の場、触媒などとしての応用が期待されている。私たちは、ジカルボン酸間をシクロヘキサンで繋いだトランス -1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸銅 (以下 Cuchd と略す) に種々の有機分子を吸蔵させた試料につ

いて熱力学的立場および構造解析により研究を行ってきた。その結果、何も吸蔵させていない Cuchd では、150 K 付近に構造相転移が存在し、またこの相転移はトルエンの吸蔵量の増加とともに高温側にシフトしながら消失し、最終的には何も吸蔵していない Cuchd の低温の構造が室温で出現することが分かっている [1]。一方、テレフタル酸亜鉛錯体 (MOF-5,  $[Zn_4O(OOCC_6H_4COO)_3]$ ) 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

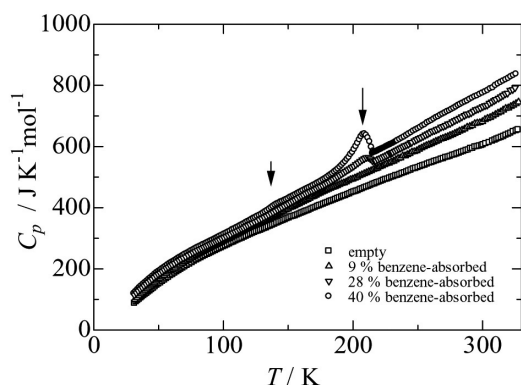


Fig. 1 Heat capacity of Zinc(II) terephthalate MOF-5 absorbing organic molecules.

り、カルボン酸銅と同様に気体の吸蔵・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 [2]。この MOF-5 における分子吸蔵現象の研究過程において、ベンゼンを吸蔵させた MOF-5 の熱容量測定の結果、興味深い現象が観測された。Fig. 1 に示すように、分子吸蔵が起っていない状態では熱異常が観測されないのに対して、比較的大量のベンゼン分子を吸蔵すると約 130 K および 210 K に新たな相転移に起因すると思われる熱異常が観測されたのである。しかし、この詳細についてはまだ明らかになっておらず、この機構を明らかにするためには錯体自身および吸蔵状態の構造を明らかにする必要がある。しかし、これら化合物の単結晶合成は困難であり、粉末回折法によらなければならない。そこで精密な構造解析を行うため、SPring-8 での平行性の高い放射光を用いた粉末 X 線回折実験を行った。

MOF-5 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 [3]。粉末試料を直径 0.3 mm のガラスキャ

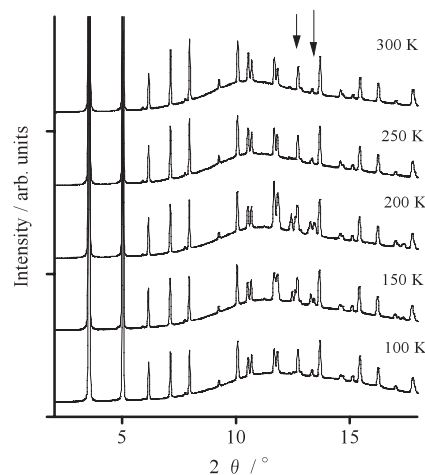


Fig. 2 X-ray powder diffraction pattern of Zinc(II) terephthalate MOF-5 absorbing organic molecules

ピラリールに封入して測定を行った。粉末 X 線回折測定は BL02B2 ビームラインに既設の Debye-Scherrer カメラを用い、100 K から 300 K の温度範囲で行った。使用した X 線の波長は 0.80 Å であった。

試料の粉末 X 線回折パターンを Fig. 2 に示す。図中に矢印で示すように 100 K と 150 K の間および 200 K と 250 K の間で回折パターンが顕著に変化している。同じ温度領域に熱容量異常が観測されており、この温度域に構造相転移が存在するものと考えられる。一方、格子定数は 100 K と 150 K を比較すると、150 K ではわずかに増加しているが、150 K から 300 K までは温度が上昇するに従って減少することが明らかとなった。今後 Rietveld 解析を進め、結晶構造変化について詳細に調べると共にこの相転移の機構解明を行っていく予定である。

## 参考文献

- [1] M. Inoue, M. Moriwaki, T. Atake, H. Kawaji, T. Tojo, W. Mori, Chem. Phys. Lett. **365**, 509 (2002).  
 [2] H. Li, Eddaoudi, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Nature

402, 276 (1999).

[3] H.K. Chae, J. Kim, T. Go, O.M. Yaghi, Nature **427**,  
523 (2004).

#### 論文発表状況

口頭発表：日本化学会第 87 春季年会 (2007).

#### キーワードとその説明

ナノポーラス細孔構造：ゼオライトなどを代  
表とする多孔性結晶において存在する数 nm  
程度の規則的な細孔構造