

## ナノポーラス物質 MOF-5 中への種々の有機分子の吸蔵とその相転移挙動

### Absorption of organic molecules in nanoporous MOF-5 and the phase transition behaviors

川路 均<sup>1</sup>, 多治見 滂<sup>1</sup>, 井上美香子<sup>1</sup>, 阿竹 徹<sup>1</sup>, 黒岩 芳弘<sup>2</sup>

Hitoshi Kawaji<sup>1</sup>, Akira Tajimi<sup>1</sup>, Mikako Inoue<sup>1</sup>, Tooru Atake<sup>1</sup>, 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 ( $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{OOC}_6\text{H}_4\text{COO})_3]$ ) 中に有機分子を吸蔵した化合物について構造解析を行い、粉末 X 線回折パターンの変化を 200 K と 250 K の間に観測した。これは熱容量測定で観測された熱異常に対応しており、この付近で構造相転移が起こっていることを示している。また、最大エントロピー法を用いた構造解析により、細孔構造に吸蔵されたベンゼンは室温では乱れた構造をとっていることが明らかになった。

The nanoporous Zinc (II) terephthalate MOF-5 ( $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{OOC}_6\text{H}_4\text{COO})_3]$ ) absorbing organic molecules was synthesized and X-ray powder diffraction patterns were collected at several temperatures by the large Debye-Scherrer camera at BL02B2. The change of the diffraction pattern was observed between 200 K and 250 K, relating to the heat capacity anomalies observed in the adiabatic calorimetry. These results indicate the presence of the structural phase transitions of the absorbing organic molecules in MOF-5. The crystal structure analysis indicated the position and/or the orientation of the absorbed benzene are disordered at room temperature.

Nanoporous materials, crystal structure, maximum entropy method

#### 1. 緒言

多孔性配位高分子などの結晶性ナノ細孔材料は、結晶構造中に莫大な量の種々の気体や有機分子を吸蔵することが知られている。これらの分子吸蔵体は、分子貯蔵、分離、触媒などの応用面のみならず、制限された空間への分子導入による特異的凝集構造の形成、およびそれに伴う新規物性の発現など基礎科学的にも興味深い。我々は、以前 1 次元細孔構造を持つジカルボン酸間をシクロヘキサ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 [1]。一方、テレフタル酸亜鉛錯体 ( $\text{Zn}_4\text{O}(\text{OOC}_6\text{H}_4\text{COO})_3$ 、以下 MOF-5 と略す) はベンゼン環を架橋配位子とするジャングルジム状の三

次的に繋がった細孔構造を持っており、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。そこで本研究では、三次元的に繋がった細孔構造を有する代表的な多孔性配位高分子である MOF-5 について、吸蔵前およびベンゼンなどの有機分子を吸蔵させた試料の低温での熱容量測定および粉末 X 線回折測定を行いた構造研究により分子吸蔵特性および相転移挙動を調べた。

#### 2. 実験

まず、硝酸亜鉛・六水和物とテレフタル酸のそれぞれのジエチルホルムアミド溶液を混合し、373 K で 24 時間保持することによって生成した白色の微結晶をジメチルホルムアミド、クロロホルムの順で洗浄してクロロホルムをゲストとして吸蔵した

MOF-5 試料を合成した。これを 120 °C で 24 時間真空乾燥することで分子吸蔵していない粉末 MOF-5 試料を得た。合成した試料 MOF-5 1 mol 当りのベンゼン飽和吸蔵量は 7.69 mol であった。蒸気圧を変化させることで分子吸着量を制御した試料を合成し、そのまま直径 0.5 mm のガラスキャピラリー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。

### 3. 結果と考察

空の MOF-5 および種々の量のベンゼンを吸蔵させた MOF-5 試料の 200 K での回折パターンを Fig. 1 に、飽和吸蔵量の 74 % のベンゼンを吸蔵した試料の回折パターンの温度変化を Fig. 2 に示す。回折パターンの温度変化の様子から、200 K と 250 K の間に構造相転移が存在することが観測された。また、飽和吸蔵量の 74 % および 100 % の試料は 200 K での構造がほぼ同じと思われるのに対し、空の MOF-5 の構造は吸蔵体の高温相と類似していることが分る。空および 74 % ベンゼンを吸蔵した試料の室温のデータから Rietveld/MEM 解析により得られた電子密度分布の様子を Fig. 3 に示す。分子吸蔵していない MOF-5 では明瞭な細孔構造が観測されるのに対して、ベンゼンを 74 % 吸蔵した試料では空孔中にも電子密度分布が観測された。空孔中の電子密度分布は非常に乱れており、空孔中のベンゼン分子が乱れた構造をとっていることを示している。熱容量測定の結果から、約 200 K の相転移の転移エントロピーがベンゼン分子当たり約  $3.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  と  $R \ln 2$  に近い値を示しており、両者の結果を合わせて考察すると、この相転移は吸蔵ベンゼンの秩序-無秩序相転移と考えられる。今後、低温相の結晶構造についても詳細な解析を行う予定である。

#### 引用文献

[1] M. Inoue, M. Moriwaki, T. Atake, H. Kawaji, T. Tojo, W. Mori, Chem. Phys. Lett. 365, 509 (2002).

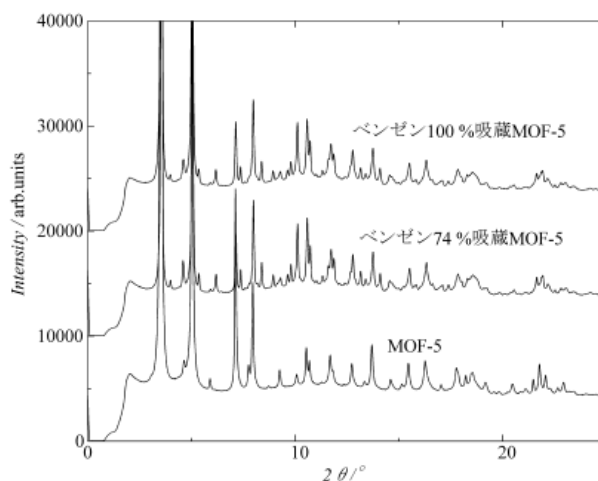


Fig. 1. 空の MOF-5 および種々の量のベンゼンを吸蔵させた MOF-5 試料の 200 K での回折パターン.

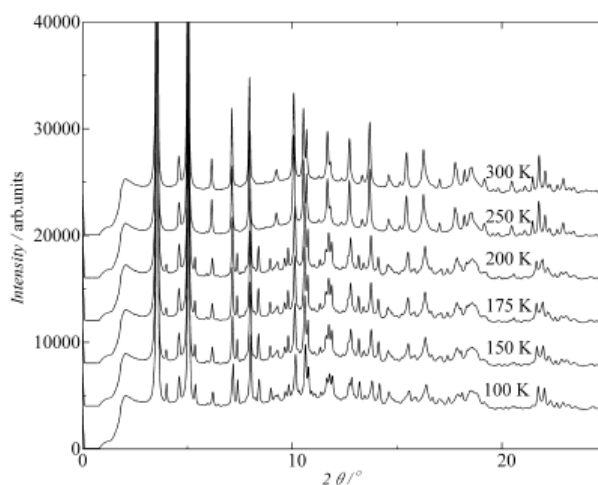


Fig. 2. 飽和吸蔵量の 74 % のベンゼンを吸蔵した試料の回折パターンの温度変化.

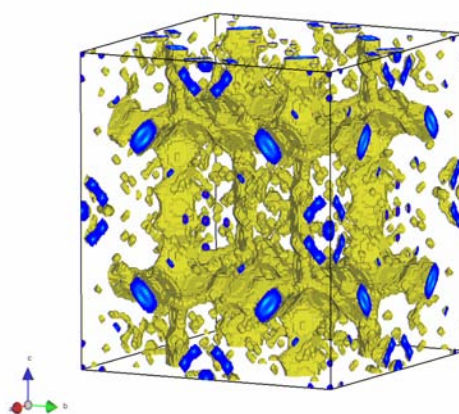


Fig. 3. 飽和吸蔵量の 74 % のベンゼンを吸蔵した試料の室温での MEM 解析の結果.