

L208

インターデジテート系配位錯体が示す
特異な吸着挙動と熱力学的解析(京大工) ○(学)杉山 隼人・(学)山本 愛・(正)田中 秀樹・(正)渡邊 哲・福島 知宏・
土方 優・堀毛 悟史・(阪府大理) 久保田 佳基・(京大工) 北川 進・(正)宮原 稔*

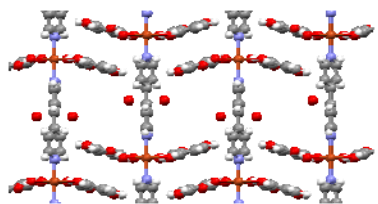
1. 緒言

金属イオンと有機配位子により構成される多孔性配位錯体(Porous Coordination Polymer, 以下PCP)は構造の多様性に富み, その中でも, ゲート効果と呼ばれる特異な吸着挙動を示すPCPが注目を集めている^[1]. ゲート効果は, 錯体の構造転移に由来すると考えられており, 低圧では細孔が閉じて吸着せず, 吸着ゲート圧に達すると細孔が開き吸着する. 脱着ゲート圧が吸着ゲート圧よりかなり低圧になる大きなヒステリシスが生じるため, 一度吸着させると安定に気体貯蔵ができることから, 新規な機能性吸着材料として期待されている.

我々は, これまで相互貫入ジャングルジム型のPCPをモデル化した系において, 分子シミュレーションに基づいた自由エネルギー解析によってゲート効果が平衡論的に生じうることを示し, そのゲート効果のメカニズムを明らかにしてきた^[2]. 本研究では, 他の典型的柔軟構造として知られるインターデジテート型配位錯体を対象系とし, 吸着測定および分子シミュレーションに基づいた熱力学的解析を用いて, 吸着挙動の検討を行った. 特にゲート吸着過程の構造に着目し, ゲート効果の特異な吸着現象の解明を試みた.

2. 実験

自動吸着測定装置 (BELSORP18, 日本ベル)を用いてインターデジテート型のPCPであるCPL-p1; $\{[\text{Cu}_2(\text{dhbc})_2(\text{bpy})]\text{H}_2\text{O}\}_n$ (dhbc = 2,5-dihydroxybenzoate, bpy = 4,4'-bipyridine)^[3] (Fig. 1)の吸着等温線を測定した. Gifford-McMahon (GM) 冷凍機を用いたクライオスタートで温度制御し, 120 K ~ 165 KでArの吸着測定を行った. 前処理は, 393Kで6時間のベーキングを行った. また, 吸着前後における錯体構造の変化を調べるため, SPring8 BL02B2, 波長 0.8 Åにおいて粉末X線回折測定(XRPD)を行った.

Fig. 1 CPL-p1^[2]の合成直後の構造

分子シミュレーションはGCMC (grand canonical Monte Carlo) 法を, 相互作用ポテンシャルにはUFF (Universal Force Field)を用いた. また, 各錯体構造に対する吸着シミュレーションによって得られた吸着量からグランドポテンシャルを求め, 各構造間の熱力学的安定性を検討した.

3. 結果と考察

150Kでの吸着測定によって得られたAr吸着等温線をFig. 2に示す. ゲート効果に特徴的な, 吸着ヒステリシスが広く, ステップを持った等温線であることから, 構造転移を伴う吸着が生じていることが示唆される. また, これまでに得られている室温での種々のガス吸着等温線^[2]は吸脱着

ともに単一のステップを有していたが, 150K付近でのAr吸着では, 吸着枝は一段ステップ, 脱着枝は二段ステップを伴う特異な等温線となっている. 測定温度に対してヒステリシス幅は拡大する傾向にあり, 柔軟な細孔構造をもつPCPではこれまでも同様の報告がなされている^[1].

なだらかな吸着過程(Fig. 2, a → c → d)における錯体構造と, 二段階脱着の現象を明らかにするため, 吸着途中(Fig. 2, c)で脱着に切り替え(Fig. 2, 破線), 吸着等温線を測定した.

その結果, 吸脱着ループは同じ圧力で同様の一段脱着が生じ, さらに脱着開始時の吸着量と一段脱着後吸着量の比が一定(d:e = c:f = 5:2)となることが分かった.

XRPDパターン(Fig. 3)によると, 吸着前後(a, d)および一段脱着直後(e)では, 錯体構造が全て異なることが分かった. また, 吸着途中の構造(b)は, degas構造(a)とAr吸着構造(d)が混在したものであり, その存在比は2:1となっている. この存在比でbにおける吸着量を概算すると $70 \times 1/3 \approx 23 \text{ mL(STP)/g}$ となり, 吸着実験結果に良く一致することがわかった.

これらのことから, 吸着過程はdegas構造とAr吸着構造の共存状態を経る過程であり, 脱着過程はAr吸着構造から一段脱着構造へ急激に構造転移する過程であると考えられる. すなわち, その異なるメカニズムによる吸脱着過程がヒステリシスを生じる要因であると言える.

degas構造と合成直後の構造(Fig. 1)から推測されるAr吸着構造について, 分子シミュレーションに基づく熱力学的解析から吸着現象の解明を試みた. 詳細については当日報告する.

参考文献

- [1] K. Seki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 1968, (2002).
- [2] S. Watanabe, H. Sugiyama, H. Adachi, H. Tanaka, and M. T. Miyahara, *J. Chem. Phys.*, **130**, 164707 (2009).
- [3] R. Kitaura, K. Seki, G. Akiyama, and S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 428, (2003).

*E-mail: miyahara@cheme.kyoto-u.ac.jp

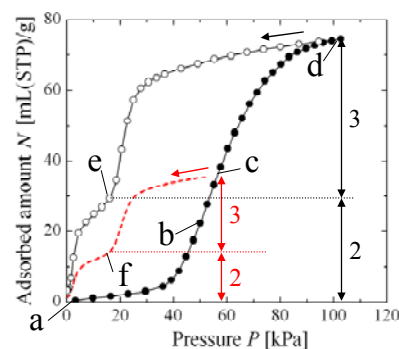


Fig. 2 吸着等温線(Ar @150K)

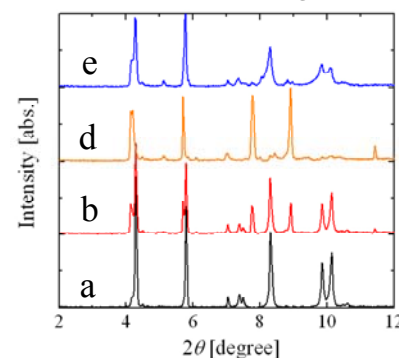


Fig. 3 XRPD パターン(Ar @150K)