

解 説

金属有機構造体のミクロ細孔中に吸蔵された 種々の分子性物質の相転移挙動

川路 均, 気谷 卓

東京工業大学 科学技術創成研究院 フロンティア材料研究所

(受取日: 2017 年 12 月 6 日, 受理日: 2017 年 12 月 21 日)

Phase Transition Properties of Molecules Absorbed in Micropores of MOF

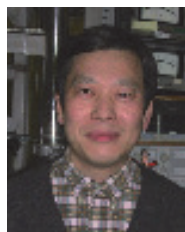
Hitoshi Kawaji and Suguru Kitani

Laboratory for Materials and Structures, Tokyo Institute of Technology

(Received Dec. 6, 2017; Accepted Dec. 21, 2017)

Metal-Organic Frameworks (MOF) are the materials that have a three-dimensionally connected and ordered pore structure constructed by the self-organization of the metal ions and cross-linked organic ligands, and a large amount of various gases and organic molecules can be adsorbed in the crystal structure. The studies of gas storage properties of MOF have been researched actively. However, the physical properties of the guest molecules adsorbed in the micropores are not yet resolved. In this paper, the phase transition properties of some organic substances absorbed in IRMOF-1 was reviewed. The heat capacity measurements and X-ray diffraction studies for benzene absorbed IRMOF-1 are described. The results of DSC measurements carried out on the various organic molecules absorbed in IRMOF-1 (dichloromethane, chloroform, carbon tetrachloride, benzene, cyclohexane, chlorobenzene, toluene, n-hexane) with changing the amount of absorbed molecules are also discussed. The melting was observed at a temperature different from the melting point of the bulk. In the case of most organic molecules (dichloromethane, chloroform, benzene, chlorobenzene, toluene, n-hexane), the phase transition was observed at the lower temperature of the bulk melting point. On the other hand, the melting temperature was observed at the higher temperature of the bulk melting point for carbon tetrachloride and cyclohexane. The phase transition mechanism of the substances absorbed in the micropores of HKUST-1 are discussed.

Keywords: MOF, phase transition, micropore, heat capacity, DSC.



川路 均
Hitoshi Kawaji
E-mail: kawaji@msl.titech.ac.jp



気谷 卓
Suguru Kitani
E-mail: kitani.s.aa@m.titech.ac.jp

1. はじめに

結晶の粒径が小さくなると、微視的構造や物性が劇的に変化することは、様々な物質系で研究されてきた。ファンデルワールス力によって凝集した分子結晶についても、もっとも典型的な分子結晶である氷について、数 nm 程度以上の細孔内に閉じ込められた場合には融点が著しく低下することが知られている。¹⁾ この場合にも、融点降下は界面エネルギーの差によって理解され、以下に示す Gibbs-Thomson の関係式を利用して細孔サイズを見積もることも行われている。

$$\Delta T = \frac{4\sigma_{sl}T_{fus}}{\Delta_{fus}H\rho_s d} \quad (1)$$

この式で、 ΔT は凝固点降下、 T_{fus} はバルク体の融点、 σ_{sl} は固液界面エネルギー、 $\Delta_{fus}H$ はバルク体の融解エンタルピー、 ρ_s は固相の密度、 d は細孔半径である。しかしこの場合にも、細孔壁に接する水は凍結しない不凍水層（界面層）として存在することが指摘されており、融解現象の微視的機構は明らかになっているとは必ずしも言えない。このため、微小サイズの結晶が示す相転移現象を明らかにすることは興味深いものと考えられる。

このような現象は分子性物質にとどまらない。共有結合性の強いセラミックス微粒子においても、チタン酸バリウム (BaTiO_3) の微粒子効果がよく知られており、私たちも研究を行ってきた。チタン酸バリウムは、高温では立方晶で常誘電性を示すが、398.5 K に強誘電相転移があり、これより低温側では正方晶の強誘電相となる。結晶粒径が小さくなると、相転移温度が低下していくが、ついには相転移を起こさなくなると、立方晶が低温まで存在することになる。この様な粒径の減少による相転移挙動の変化も Gibbs-Thomson の関係式を用いてされる。すなわち、微粒子では表面積が大きくなるため、2 つの相の自由エネルギー差に表面（界面）エネルギー差の寄与が効いてくると言うものである。これによって相転移温度の粒径依存性は現象論的に説明されるが、粒子内の相転移挙動についての微視的な機構は必ずしも明らかになってはいない。例えば、チタン酸バリウムにおける強誘電相転移の消失の微視的な構造モデルの一つとして、微結晶の表面構造が立方晶であり、たとえ相転移して正方晶になったとしても表面層は立方晶構造のままであるというモデルがある。種々の粒径の試料について放射光 X 線回折実験²⁾ を行い解析すると、表面立方晶層の厚さが約 8 nm となり、臨界粒径に近い値が得られることから、この場合には表面に相転移しない領域が存在することが明らかになっている。また、精密熱容量測定を行うと、微粒子から出発し、熱処理により粒成長する過程が相転移による比熱異常の増大として明瞭に観測され、また逆に大きな単結晶試料から出発し、粉碎することで、微粒子効果が現れてくることも実証できるのだが、結晶構造解析から得られる構造の異なる成分と比熱測定から得られる転移熱の大きさが比例しないなど、不明な点も残されている。³⁾

一方、金属結合からなる金属微粒子での凝固点降下もよく知られている現象である。古くは Pawlow⁴⁾ による純金属のナノ粒子系の融点降下の予想や高木ら⁵⁾ の電子線回折による実際の観測がある。金属微粒子の融解現象についても、結晶全体が固相-液相転移を起こすというモデルもあれば、表面がより低温で融解し、温度の上昇とともに粒子内部に広がっていくというモデルも提案されている。実験的にも数 nm 以下のインジウムナノ粒子ではマジックナンバーに応じた融点が観測され、⁶⁾ 全体が相転移を起こしていると考えられる。一方、10 nm 程度の Sn 粒子については表面液

相の存在が示唆されるなど、⁷⁾ この問題も解決には至っていない。

結晶サイズと物性、特に相転移挙動との関連を研究するためにもっとも重要なのは、粒子径を制御した試料を得ることにある。ナノテクノロジーにおいてナノ構造体を作製する方法にはトップダウンアプローチとボトムアップアプローチが知られている。トップダウンは大きな母体からの微細加工によりナノ構造体を作る方法であり、ボトムアップは自己組織化を利用して原子・分子・ナノ粒子からナノ構造体をビルドアップで作る方法である。粒子径を制御した微粒子も同様に 2 つの手法のどちらかを用いて作成することとなる。サブマイクロメートル程度までの比較的大きな結晶サイズについては、粉碎により微細化する方法が可能であるが、それ以下の粒径ではスパッタリング法や液相中での反応によるナノ粒子の析出などといったビルドアップ法で作製する必要がある。しかし、現時点でもナノ微粒子の作製法そのものが研究対象であり、手軽に粒径を制御された試料を得ることはそれほど簡単ではない。

そのため、著者らは、水の融解挙動の研究にも使われている活性炭やゼオライトなどの細孔物質に着目した。細孔物質には様々なものが知られており、一般に細孔径により区分される。細孔は小さい方から直径 2 nm 以下のマイクロ孔、直径 2-50 nm のメソ孔、それ以上のマクロ孔に分類されている。これまでの研究では、主にメソ孔あるいはマクロ孔内に吸蔵された物質について研究されており、特に水の場合には細孔径 2.1 nm の MCM-41 に吸蔵させた水で 215 K に相転移が報告されている。⁸⁾ しかし、これ以下のマイクロ孔に吸蔵された物質の相転移挙動の研究はカーボンナノチューブ中の水の挙動についての研究があるものの、⁹⁾ あまり多くない。マイクロ孔を有する典型的な物質としてはゼオライトがあり、石油化学工業において触媒あるいは触媒担体として広く用いられている。応用上の重要性もあり、数多くのゼオライトが開発されているが、一般に細孔径は 0.2 から 1.0 nm 程度と小さいためあってもか、吸蔵された物質の相転移といえる現象は著者の知る限り存在しない。

これに対して近年、金属有機構造体 (metal-organic framework, MOF) と呼ばれる物質群が注目されている。¹⁰⁾ これらの化合物の細孔は均一であり、細孔径が分子の直径に近いこともあって、ゲスト分子は側壁から強い相互作用を受ける。このため、たとえファンデルワールス力のような弱い引力しか作用しない系でも強い物理吸着を示し、大量の分子を吸蔵できるという特徴を持つ。このようなマイクロ細孔を有する有機金属錯体は、細孔の繋がり方によって Fig.1 に示すような種類に分類される。¹¹⁾ 0 次元タイプは

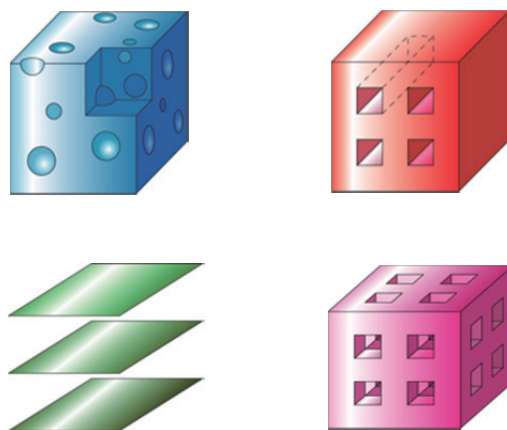


Fig.1 Classes of porous structure based on the spatial dimensions. (a) Dots (0D cavity), (b) Channels (1D), (c) Layers (2D), (d) Intersecting channels (3D).

構造体の合成時に種々の分子を細孔内に閉じ込めることが可能であるが、分子を可逆的に出し入れすることができるのは固体表面の底の浅い孔のみとなる。それに対し、1 次元トンネル型の細孔、2 次元層状空間あるいは3 次元のジャングルジム型の細孔を持つものは多くの分子を可逆的に出し入れすることが可能である。著者らは1 次元のトンネル型の孔を有する多孔性配位高分子であるジトランス 1,4-シクロヘキサジカルボン酸銅 (II) 錯体に種々の有機分子を吸蔵させた際の相転移挙動の変化について、本誌に解説記事を執筆している。¹²⁾ 詳細は当該解説記事を参照いただきたいが、約 0.5 nm の 1 次元細孔中に吸蔵されたトルエンや四塩化炭素などの有機物質は相転移を起こさなかった。今回は 3 次元のジャングルジム型の細孔を有する亜鉛錯体 IRMOF-1 ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{COO})_3$) に吸蔵された有機物質の相転移現象について紹介したい。

2. テレフタル酸亜鉛錯体 IRMOF-1

IRMOF-1 は 1999 年に O. Yaghi ら¹³⁾ によって報告されたものであるが、現在では MOF の中でも代表的な化合物となっている。その結晶構造を Fig.2 に示す。骨格中心部の Zn_4O にテレフタル酸が配位し、架橋して 3 次元構造を作っており、その隙間に均一な細孔が存在している。架橋配位子であるジカルボン酸の種類を変えることで細孔の大きさを変化させることができる。これは IRMOF シリーズとして知られ、さまざまな応用が期待されている。結晶の骨格構造は、A 型ゼオライトと似ており、ジャングルジムによく似た網目状の結晶構造を形成している。この図からも分かるように、IRMOF-1 には二種類の孔が存在し、一方は

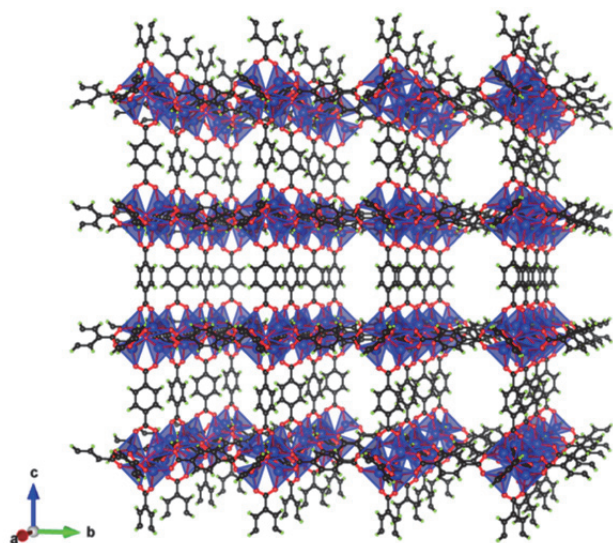


Fig.2 Crystal structures of IRMOF-1.

骨格に使われるベンゼン環と Zn_4O クラスターの面が細孔の中心を向いた孔であり、もう一方はそれらの端が細孔の中心を向いた孔である。前者の孔の細孔径は 15.1 Å、後者は 11.0 Å であり、これらは隣り合い交互に並んでいる。¹⁴⁾ また、細孔同士を繋ぐ窓の大きさも 8.0 Å とモレキュラーシーブ 5 Å の 2 倍近くであり、また空隙率も大きいことから、ベンゼンやシクロヘキサンといった比較的大きな分子を大量に吸着することができる。また熱安定性が高く、熱重量分析では約 720 K まで熱分解しない。¹⁵⁾ 残念なことに水に対して不安定であり、特に物質を吸蔵していない空の IRMOF-1 は空気中の水分を吸収して容易に分解してしまうので取り扱いには注意を要する。

3. ベンゼンを吸蔵した IRMOF-1 の低温熱容量および粉末 X 線回折

IRMOF-1 は多くの種類の気体、液体を吸蔵することが可能であるが、まず、細孔中での融解挙動がどのように変化するか調べることを目的として典型的な有機溶媒であるベンゼンについてその熱力学的挙動を調べた。低温熱容量は、研究室既設の断熱型熱量計を使用して 30~330 K の温度範囲で測定した。温度測定には ITS-90 に基づいて較正された鉄-ロジウム抵抗温度計を使用している。^{16,17)} 種々の量のベンゼンを吸蔵した IRMOF-1 の熱容量測定の結果を Fig.3 に示す。本実験では、試料とともに試料容器の中に

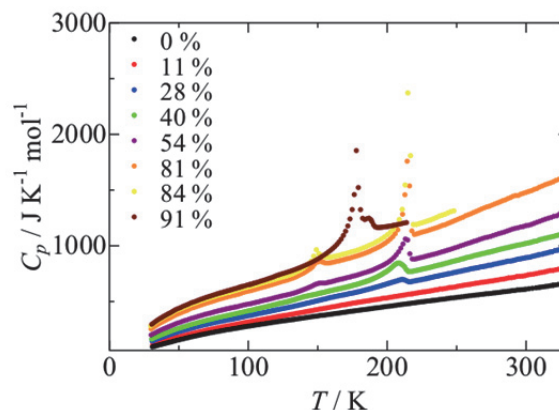


Fig.3 Heat capacity of IRMOF-1 absorbing various amounts of benzene.

封入している熱伝導用ヘリウムガスが試料に吸蔵されるため、低温では容器内の熱伝導が極めて悪くなり、30 K 以下の温度領域での測定は不可能であった。使用した試料は $\text{Zn}_4\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{COO})_3$ の組成式あたり最大で 7.67 個のベンゼンを吸蔵した。すなわち、1 個の細孔に最大約 8 個のベンゼン分子が存在することになっている。後で示すように IRMOF-1 の合成条件によって吸蔵量が大きく変化することが分かっている。これは結晶性によって吸蔵に利用できない細孔が生じることを意味している。最大吸蔵量が異なる試料でも、吸蔵料をその試料の最大吸蔵料で割った相対吸蔵量で比較すると同様の挙動が観測されるため、相対吸蔵量で取り扱えば意味のある結果を得られるものと考えている。空の IRMOF-1 は熱異常を示さないが、ベンゼンを吸蔵すると 215 K 付近に熱異常が現れる。この熱異常は吸蔵量が増加すると大きくなっていく。さらに、この熱異常に加えて 150 K 付近にも熱異常が現れる。これらの熱異常は吸蔵量の増加とともに増加しており、吸蔵されたベンゼンに起因する相転移と考えられる。また、これらの相転移は過冷却現象を示し、一次相転移であることが確認されている。熱異常を分離して転移エンタルピーを算出すると Fig.4 に示すようになり、150 K と 215 K の相転移を合わせた全体の転移エンタルピーは吸蔵量の増加とともにほぼ直線的に増加していることが分かる。このことから、吸蔵ベンゼン 1 mol 当たりの転移エンタルピーは 740 J mol⁻¹ となり、転移エントロピーは 4.0 J K⁻¹ mol⁻¹ であった。これらは IRMOF-1 中でのベンゼンの融解に対応すると考えられるが、バルクベンゼンの融解エントロピーは 35.3 J K⁻¹ mol⁻¹ であり、その約 11%に過ぎない。これは IRMOF-1 細孔中でのベンゼンの固相-液相間のエントロピー差が非常に小さいことを示している。このことは、細孔中での固相での分子配列が不完全であること、および(あるいは?)液相での分子運動・配置の自由度が高くないことを示している。

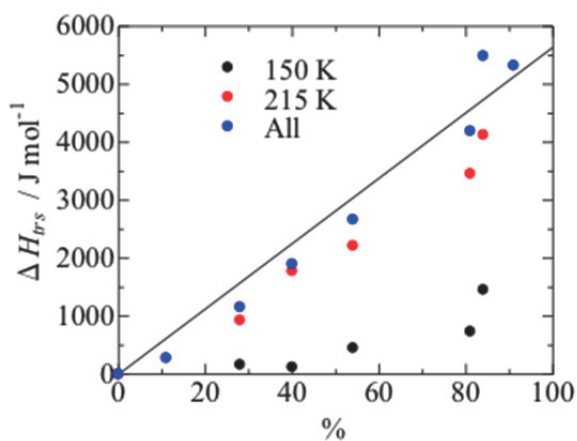


Fig.4 Transition enthalpy of IRMOF-1 absorbing various amounts of benzene.

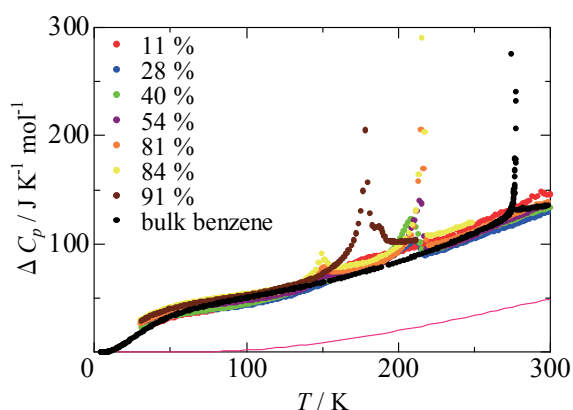


Fig.5 Heat capacity of benzene absorbed in IRMOF-1.

と解釈できる。試料中の IRMOF-1 の熱容量寄与を差し引くことで吸蔵ベンゼンに起因した熱容量を算出することが可能であり、さらにそれを吸蔵量で割ることで吸蔵ベンゼン 1 mol あたりの熱容量が計算できる。その結果、**Fig.5** に示すように全ての試料で熱容量値がほぼ一致していることが分かった。注目すべきポイントの一つは 210 K 以上の温度域での熱容量である。この温度で細孔中のベンゼンは液相になっていると考えられるが、熱容量はバルクの固体ベンゼンとほぼ同じ値になっている。このことは、液相でもベンゼン分子はかなり束縛された運動状態にあることを示唆している。小さな融解エントロピーとも一致しており、細孔中の液体ベンゼンは細孔壁によって強く束縛されていることを示している。その一方で、吸蔵ベンゼンは結晶から融解して液体になるまでに、2 段階の相転移を示している。また吸蔵量が 91 % の試料では相転移温度がそれまでのものから変化し、180 K 付近に 2 つの熱異常が観測される。2 段階相転移については、NMR や MD 計算により、低温側の相転移で 11.0 Å の細孔中のベンゼンが非局在化し、高温側の相転移で 15.1 Å の細孔中のベンゼンが非局在化するとの報告もあるが、¹⁸⁾ これら 2 つの相転移の機構および 91 % での相転移温度の変化についての詳細は未だ明確にはなっていないと考えている。

これら相転移の存在は粉末 X 線回折によっても検出される。0.5 mm のキャピラリーに詰められた吸蔵量 74 % の試料について、Spring-8 の BL02B2 ビームラインを用いて入射 X 線には波長 0.080246 nm の単色光で測定した結果を

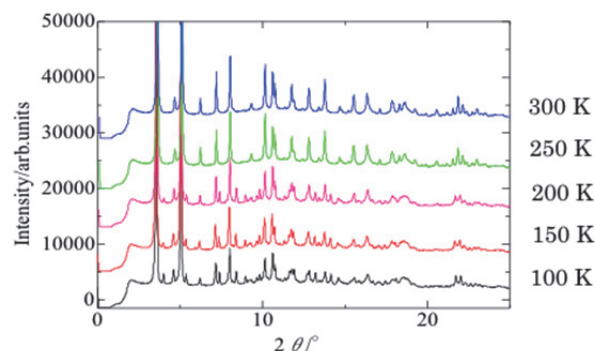


Fig.6 X-ray diffraction patterns of 74% benzene absorbed IRMOF-1.

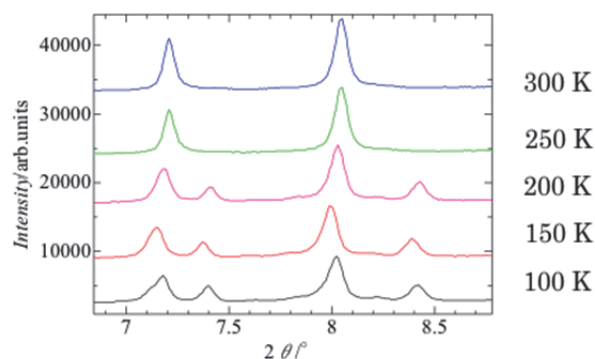


Fig.7 X-ray diffraction patterns of 74% benzene absorbed IRMOF-1.

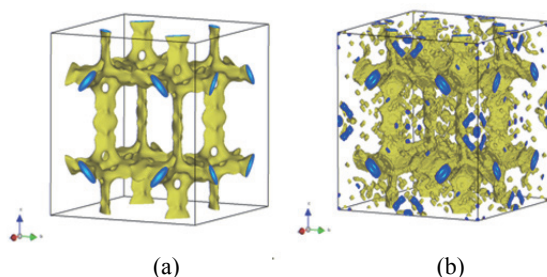


Fig.8 Electron density map of benzene absorbed IRMOF-1. (a) without benzene, (b) 74 % benzene absorbed.

Fig.6 に示す。全体としては大きな変化はないが、 $2\theta = 8^\circ$ 付近を拡大した **Fig.7** では 200 K と 250 K の間で明らかな変化が観測されている。低温側では、 7.4° と 8.4° に新たなピークが出現しており、熱容量測定で観測された 215 K の熱異常と対応している。一方、熱容量測定で観測された 150 K の相転移に対応する構造変化は検出されているのであろうか。この温度の上下で新たな回折線の出現/消失は観測されなかったが、回折角の温度変化のようすに変化が見られた。150 K から 300 K の温度範囲では温度の上昇とともに回折角は高角度側に移動しており、格子定数が小さくなっていることを示している。これは負の熱膨張率を示していることになる。一方、100 K から 150 K の変化はこれとは逆で、正の熱膨張を示している。この熱膨張挙動の変化がどのような機構によるものか非常に興味深いが、相転移の存在を反映していると考えられる。次に室温でのベン

ゼン分子の存在位置を確認する目的で行った MEM 法による電子密度分布解析結果を Fig.8 に示す。吸蔵していない試料では骨格構造が明瞭に現れているのに対して、吸蔵量 74 % の試料では細孔内に不均一な電子密度分布が観測される。一方、ベンゼン環が確認できないことから、分子の位置や配向はある程度乱れた状態にあることを示している。室温で細孔中のベンゼンは液相状態であると考えられるが、不均一な電子密度分布の存在は、小さい転移エントロピーや細孔中のベンゼンの熱容量がバルク固体の熱容量値に近いことと同様に、細孔中のベンゼン分子が液体状態でも非常に束縛された状態にあることを示しているものと考えている。

4. 種々の有機物質を吸蔵した IRMOF-1 の相転移挙動

ベンゼン吸蔵試料についての熱容量測定研究により、細孔中に吸蔵された分子性物質が特異な融解挙動を示すことが明らかになったが、複数の相転移の出現機構や吸蔵量変化に伴う融解挙動の変化など、機構については不明な点が多く残されている。ベンゼン吸蔵試料についての徹底的な研究が必要であるが、物質群を広げることにより得られる情報も多いと考えられる。この実験では吸蔵量を系統的に変化させて相転移挙動を調べることが重要である。断熱型熱量計を用いた精密熱容量測定では 1 物質 1 吸蔵量あたり数ヶ月の実験期間を要するため、多くの種類の吸蔵物質について研究を行うことは現実的でない。そこで、吸蔵量を連続的に変化させながら相転移挙動を調べる手法として DSC を用いた実験を行った。¹⁹⁾ 吸蔵量を変化させながらの DSC 測定の手順は以下のとおりである。まず、IRMOF-1 を真空ライン中で真空脱気した後、あらかじめ freeze & thaw 法により脱気した各々の有機液体の蒸気に曝すことでゲスト分子を IRMOF-1 に吸蔵させる。このとき IRMOF-1 側の温度を室温よりも少し低温にすることで、過剰の有機溶媒で湿らせた状態にする。この試料をピンホール（直径 50 μm または 75 μm ）が開いたアルミニウム製試料容器に封入して測定を行った。測定は流速 25 ml min^{-1} のヘリウムガス気流中で行い、低温側での相転移挙動の観察が終了すると、一旦試料温度範囲を有機物質の沸点近くまで上昇させ、試料内の有機物質の一部を蒸発させて取り除いたのち、室温に戻す。そこで試料の重量を測定した後、再び低温で DSC 測定を行う。この操作を繰り返すことで、徐々に吸蔵量を減少させながら相転移挙動を調べることができる。測定のはじめの段階では、IRMOF-1 に吸蔵されなかった余剰の有機物質の融解ピークが観測されるが、吸蔵量を減らしていくとそのピークは徐々に減少する。試料の重量と融解熱をプロットし、バルク試料の融解熱をゼロに外挿した重量が飽和吸蔵点を示す。その後、徐々に吸蔵量を減少させた点での相転移挙動が観測される。最終的に重量減少が無くなった時に、空の IRMOF-1 試料の質量が分かり、飽和吸蔵点との差からその有機物質に対する飽和吸蔵量、さらにそれぞれの時点での重量から相対吸蔵量が算出できる。この方法によって求めた種々の有機物質の飽和吸蔵量を Table 1 に示す。ベンゼンの飽和吸蔵量が断熱型熱容量測定の時と異なっているのは、IRMOF-1 試料の合成条件の違いによるものと考えられる。なお、Table 1 で示した値は同一バッチの IRMOF-1 試料についての結果であり、相対的な比較は可能である。容易に予想されるように吸蔵量は分子の嵩高さにはほぼ反比例している。

Fig.9 にジクロロメタンを吸蔵させた試料について昇温方向で測定した典型的な DSC 曲線を示す。飽和吸蔵量を超えた 104% 吸蔵試料では、バルクのジクロロメタンの融解に伴う吸熱ピークが 178 K に観測されている。同時に新た

Table 1 Maximum amount of adsorbed molecules in IRMOF-1.

Substance	Maximum amount / IRMOF-1
Dichloromethane (CH_2Cl_2)	18
Chloroform (CHCl_3)	13
Carbon tetrachloride (CCl_4)	11
Benzene (C_6H_6)	11
Cyclohexane (C_6H_{12})	9.8
Toluene ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)	9.7
Chlorobenzene ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$)	10
<i>n</i> -hexane (C_6H_{14})	8.3

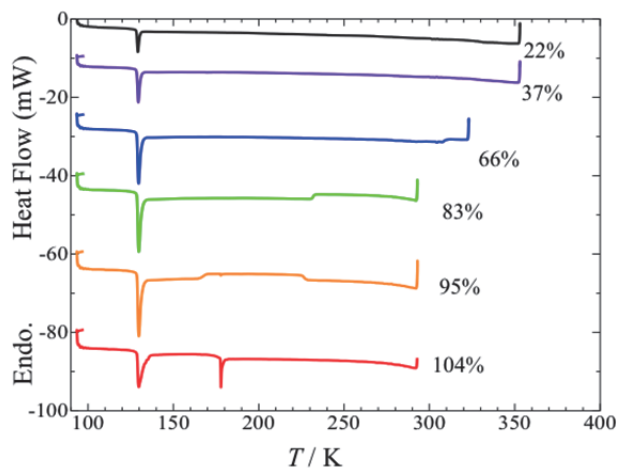


Fig.9 DSC heating curves of dichloromethane absorbed IRMOF-1.

な吸熱ピークが 128 K にも観測される。吸蔵量が 95 % になると 178 K のバルク融解ピークは消失し、IRMOF-1 に吸蔵されたジクロロメタンに起因すると思われる熱異常のみが観測される。この吸熱ピークは吸蔵量の減少とともに、ピーク温度を一定に保ったまま、その面積は直線的に減少する。このため、ベンゼン吸蔵の場合と同様に、IRMOF-1 に吸蔵されたジクロロメタンの融解によるものと考えられる。細孔内のジクロロメタン当たりの融解エントロピーは 7.5 $\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ となり、報告されているバルクの融解エントロピーの 22 % であり、ベンゼンの場合と似ている。一方、ジクロロメタンの DSC 曲線には、これらの吸熱ピークに加えて階段状の変化が観測されている。95 % 試料では 165 K 付近で発熱側に变化し、225 K 付近で吸熱側に变化している。この階段状の変化は吸蔵量の減少とともに高温側に移動している。これらの変化の起こる温度を吸蔵量に対してプロットすることで Fig.10 に示す状態図が得られる。この状態図については、次のような解釈が可能である。まず、IRMOF-1 に吸蔵されたジクロロメタンの融解は 128 K で起こっている。全ての吸蔵量で同じ温度で融解していること、および融解熱が吸蔵量に比例していることから、129 K 以下の固相では、ジクロロメタンは局在化して結晶を作っていると考えられる。このため、IRMOF-1 の細孔については、ジクロロメタンにより完全に占められた細孔と完全に空の細孔に相分離していると考えられる。128 K 直上の液相でもこの相分離状態は継続するが、これは温度上昇とともに徐々に解消され、発熱側の階段が観測される温度で相分離が解消され、それ以上では一様な液相に変化すると考えられる。さらに吸熱側の階段が観測される温度以上では IRMOF-1 からの浸み出しによる吸熱現象が起こっている

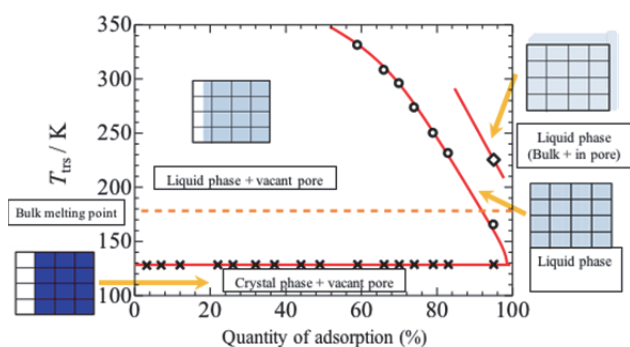


Fig.10 Phase Diagram of dichloromethane absorbed IRMOF-1.

ものと思われる。類似の相転移挙動が、クロロホルム、トルエン、クロロベンゼンなどでも観測されている。クロロホルムの場合にはIRMOF-1の細孔中での融点は148 Kであり、融解エントロピーはバルクの14 %であった。トルエンではそれぞれ151 K, 23 %であり、クロロベンゼンでは183 K, 29 %であった。

ベンゼンの場合には、熱容量測定の結果を再現し、ほとんどの吸蔵量で150 Kと215 Kに相転移が観測された。また、吸蔵量が90 %を超えると2つの転移温度が近づく傾向も確認された。一方、100 %を超えてバルクのベンゼンと共存している場合には215 Kに相転移が観測されており、90 %から100 %の組成範囲では複雑な変化が起きていることが明らかになった。おそらく相分離挙動が関係しているものと思われる。バルクでは固相-固相転移が観測されないにも関わらず、細孔中で2つの転移温度が観測される例もベンゼンに限らず、*n*-ヘキサンでも観測されている。*n*-ヘキサンは、細孔中では101 Kと129 Kで相転移が観測され、転移エントロピーは全体でバルク *n*-ヘキサンの融解エントロピーの23 %であった。一方で、ジクロロメタン、クロロホルム、トルエン、クロロベンゼンなどでは、1つの転移温度しか観測されていない。この2段階相転移の詳細は明らかではないが、特異な状態が出現している可能性もあると思われる。

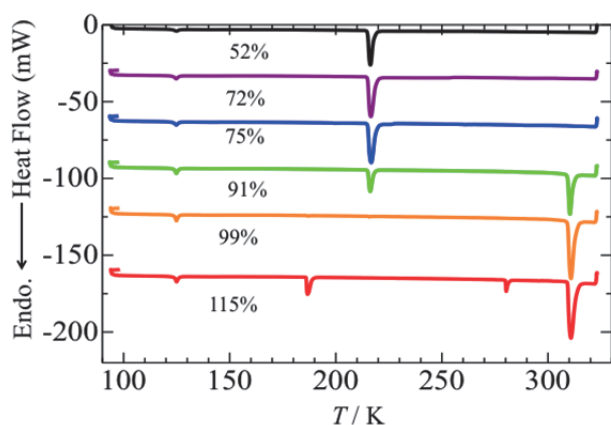


Fig.11 DSC heating curves of cyclohexane absorbed IRMOF-1.

以上の例は、IRMOF-1の細孔中に吸蔵された有機物質の融点がバルクと比較して低温側に出現した例である。金属微粒子や水の例を見ても粒子系の低下とともに融点は低下しており、この意味では通常の振る舞いの様に思われる。ところが、四塩化炭素やシクロヘキサンでは融点が上昇する傾向が観測される。シクロヘキサンの場合についての昇温方向で測定したDSC曲線をFig.11に示す。飽和吸蔵量を超える115 %吸蔵試料では、280 Kのバルクのシクロヘキサ

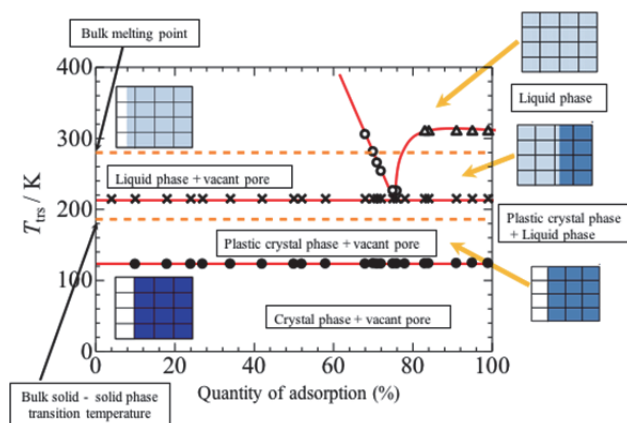


Fig.12 Phase Diagram of cyclohexane absorbed IRMOF-1.

ンの融点および186 Kの固相-固相転移に加えて、124 Kと309 Kに吸熱ピークが観測される。低温側の124 Kの吸熱ピークは吸蔵量の減少とともに、その面積が直線的に減少している。高温側の309 Kに吸熱ピークは、吸蔵量が約80 %程度までは観測されるが、それ以下では消失する。一方、100 %吸蔵試料を除くほぼ全ての吸蔵量で、215 Kに吸熱ピークが観測される。この215 Kの吸熱ピークは約75 %で最大になり、その後、吸蔵量の減少とともに面積が直線的に減少する。一方、約75 %以下では階段状の変化も観測され、その温度は吸蔵量の減少とともに高温側に移動する。これらの変化の起こる温度を吸蔵量に対してプロットするとFig.12に示す状態図が得られる。この状態図を見ると、75 %付近に共晶組成をもつ物質の状態図に類似していることが分かる。そうすると、吸蔵量100 %の試料では、平衡状態で高温側から温度を下げていくと、309 Kで液相から固相に相転移し、さらに124 Kで相転移を起こしていることになる。75 %以上の吸蔵領域では、309 K付近で均一液相から固相と低密度の液相の2相共存領域になり、215 Kで固相と空の細孔領域に相分離していると考えられる。一方、低い吸蔵量領域では、比較的高温側から空細孔の部分と液相部分に相分離が起きていると考えられ、215 Kでは約75 %吸蔵の液相部分が固化し、固相と空の細孔領域になると解釈できる。また、細孔内の固相は、バルクのシクロヘキサンと同様に固相-固相転移を起こしていることから、液相-固相転移で出現した相でも分子配向の自由度が融解したいわゆる柔軟性結晶相で、固相-固相転移で分子配向も規則化した結晶相になっているものと考えられる。バルクのシクロヘキサンの融解エントロピーは固相-固相転移エントロピーより小さいが、細孔内のシクロヘキサンの場合は逆転しており、融解エントロピーの方が固相-固相転移エントロピーよりはるかに大きく、バルクのシクロヘキサンの融解エントロピーよりも大きくなっている。これは、細孔内の柔軟性結晶相では、シクロヘキサンの分子配列が秩序化していることを示唆している。一方、固相-固相転移と融解とを合わせた全体のエントロピーはバルクの約4割となっている。吸蔵量の高い試料でバルクよりも高い融点が観測されたことから、融点直下の相（柔軟性結晶相？）が、細孔内で特に安定化されていると考えられる。バルクで柔軟性結晶相が出現する四塩化炭素でも同様な現象が観測され、吸蔵量100 %の試料では290 Kに融解が観測されている。このことは、細孔中での柔軟性結晶相の安定化の考えを支持するものと思われる。翻ってベンゼン吸蔵体について考えると、バルクでは出現しない固相-固相転移は、柔軟性結晶相様な相の出現によるものかも知れない。

ここにも示したように、細孔物質であるIRMOF-1に吸蔵された分子性物質は様々な相転移挙動を示し、特異な相が

出現することが明らかになった。熱測定だけでは、その微視的な挙動や凝集機構の詳細については明らかにすることは困難であり、多くの不明な点が残されているが、このような物質系が興味深い性質を示すことは提示できたと思う。分子運動や相互作用が制限された分子性物質の相転移挙動について、多くの研究分野の皆さんが興味を示していただければ幸いです。

謝 辞

この研究に際し、さまざまな助言をいただいた大阪大学総合学術博物館上田貴洋教授に感謝いたします。また、この研究の一部は文科省学際・国際的高度人材育成ライフイノベーションマテリアル創創製共同研究プロジェクトのもとで行われています。

文 献

- 1) 名越篤史, 熱測定 **44**, 2-8 (2017) など.
- 2) S. Aoyagi, Y. Kuroiwa, A. Sawada, I. Yamashita, and T. Atake, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 1218-1221 (2002).
- 3) Y. Fukui, S. Izumisawa, T. Atake, A. Hamano, T. Shirakami, and H. Ikawa, *Ferroelectrics* **203**, 227-239 (1997).
- 4) P. Pawlow, Z., *Phys. Chem.* **65** (1909) 1-35.
- 5) M. Takagi, *J. Phys. Chem. Soc. Jpn.* **9**, 359-363 (1954).
- 6) M. Y. Efremov, F. Schiettekatte, M. Zhang, E. A. Olson, A. T. Kwan, R. S. Berry, and L. H. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3560-3563 (2000).
- 7) S. L. Lai, J. Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath, and L. H. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 99-102 (1996).
- 8) A. Nagoe, Y. Kanke, M. Oguni, and S. Namba, *J. Phys. Chem. B* **114**, 13940-13943 (2010).
- 9) Y. Maniwa, H. Kataura, M. Abe, A. Udaka, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Kira, K. Matsuda, H. Kadowaki, and Y. Okabe, *Chem. Phys. Lett.* **401**, 534-538 (2005).
- 10) W. Mori, F. Inoue, K. Yoshida, H. Nakayama, S. Takamizawa, and M. Kishita, *Chem. Lett.* **26**, 1219 (1997), M. Kondo, T. Yoshimoto, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **36**, 1725 (1997) など.
- 11) S. Kitagawa, R. Kitaura, and S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2334 (2004).
- 12) 井上美香子, 川路均, 東條壮男, 阿竹徹, 熱測定 **34**, 128-135 (2007).
- 13) H. Li, M. Eddaoudi, M. O' Keffe, and O. M. Yaghi, *Nature* **402**, 276-279 (1999).
- 14) T. Ueda, K. Kurokawa, Y. Kawamura, K. Miyakubo and T. Eguchi, *J. Phys. Chem. C* **116**, 1012-1019 (2012).
- 15) U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, and J. Paster, *J. Mater. Chem.* **16**, 626-636 (2006).
- 16) T. Atake, H. Kawaji, A. Hamano, and Y. Saito, *Rep. Res. Lab. Eng. Mater., Tokyo Inst. Technol.* **15**, 13-23 (1990).
- 17) T. Tanaka, T. Atake, H. Nakayama, T. Eguchi, K. Saito, and I. Ikemoto, *J. Chem. Thermodyn.* **26**, 1231-1239 (1994).
- 18) K. Takakura, T. Ueda, K. Miyakubo, and T. Eguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 279-290 (2013).
- 19) T. Komiyama, R. Matsumoto, S. Kitani, and H. Kawaji (unpublished).