

金属有機複合体 IRMOF-1 が提供するミクロ空間に おける有機分子の動的挙動と相転移現象

上田 貴洋 a,b

^a大阪大学総合学術博物館 ^b大阪大学大学院理学研究科化学専攻

(受取日:2019年9月2日,受理日:2019年10月21日)

Dynamic Behavior of Organic Molecules Confined in Micropores of Metal-Organic Framework, IRMOF-1

Takahiro Ueda^{a,b}

^a The Museum of Osaka University, Osaka University ^b Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University

(Received Sept. 2, 2019; Accepted Oct. 21, 2019)

The nanometer-sized space formed in the porous material gives rise to a significant effect on the physicochemical properties of the condensed matter confined therein. It is well-known as the "confinement effect", and it has been extensively interested in the relation between the size of the space and the structure and physical properties of the confined molecular assembly. We found that the adsorbed benzene molecules show two phase transitions in an isoreticular metal-organic framework-1 (IRMOF-1). Solid-state NMR and molecular dynamics simulation revealed that the molecular reorientation and intra-cavity migration of benzene take place in the two kinds of cavity in IRMOF-1 in the low and intermediate temperature phases. In the intermediate temperature phase, dynamic disorder of benzene occurs in the smaller cavities, accompanying partial melting of benzene in the smaller cavities. In contrast, in the high temperature phase the translational diffusion of benzene takes place over all the cavities. This fact suggests the phase transition is closely concerned with melting of the confined benzene. In this review, we describe the unique structure and physical properties of molecular assembly adsorbed into IRMOF-1 through the molecular motion and phase transition of benzene.

Keywords: MOF, Solid-state NMR, Molecular Motion, Phase transition, Confinement effect

1. はじめに

多孔性材料が提供するナノメートルサイズの空間は、そ こに閉じ込められた凝縮相の物理化学的特性に顕著な影響 を及ぼす。例えば、蒸気の毛管凝縮や液体の凝固点降下が ナノメートルサイズの制限空間で観察される。これらは物 質の「閉じ込め効果」として知られ、空間の大きさと構造・ 物性との関係が様々な系において研究されている。¹⁻³⁾し かし、凝固(結晶化)のような協同現象の発現には、分子 集団が長距離秩序を形成し、結晶成長できる十分な空間の 広がりが必要である。微小空間に閉じ込められた分子集合 体の結晶化は、概ね 2 nm よりも大きな空間において観測 されているが、それよりも小さな空間(IUPACの分類によ る「ミクロ孔」)で観測されるケースは極めて少ない。これ は制限空間により結晶化に必要な核生成が阻害されるため である。

しかし、ミクロ孔内での吸着分子の規則的な分子間構造

形成が困難な場合でも、分子を吸着したミクロ孔を、結晶 の周期性を利用して規則的に配列することで、吸着分子の 間接的な長距離秩序化が可能である。この場合、結晶成長 に不利なミクロ細孔材料でも、吸着分子に由来する協同現 象が発現すると期待できる。このアイデアを検証するため には、明確に定義された細孔構造を有し、極めて高い結晶 性を備えた多孔性材料が必要である。

この目的に適した多孔性材料の候補の一つとして,近年, 著しい発展を遂げている金属有機構造体(MOF)あるいは 多孔性配位高分子(PCP)が挙げられる。これらは,金属イ オンと有機配位子からなる多孔性金属錯体結晶で,均一且 つ規則的な細孔構造を有する。また,金属イオンと有機配 位子の組み合わせを変えることで,多種多様な構造を作り 出すことが可能であり,次世代の多孔性材料として期待さ れている。^{4,5)}中でも,亜鉛イオンとテレフタルから成る等 網目状 MOF(Isoreticular Metal-Organic Framework; IRMOF) のプロトタイプは IRMOF-1 ([Zn4O(C8H4O4)3]ⁿ)と呼ばれ, ミクロ孔が3次元的に規則配列したジャングルジム構造を 有する。我々はIRMOF-1に吸着された様々な分子集団が熱 異常を示すことを初めて見出すとともに、のそれが吸着分 子の動的な乱れに起因した一種の融解現象であることを、 NMR^{7.8)}や分子動力学シミュレーションのにより明らかに した。本解説では、著者が近年取り組んできたIRMOF-1に 吸着されたベンゼンが示す熱異常と分子運動を紹介しなが ら、高度に規則化されたミクロ孔により発現する吸着分子 の特異な構造と物性について解説する。

2. 多孔性配位高分子 IRMOF-1

IRMOF は、均一で規則的な細孔と高い比表面積をもち、 熱的安定性も高い。さらに、ジカルボン酸類を架橋配位子 にもつため、細孔サイズや骨格の修飾が比較的容易である。 そのため、使用目的や需要に応じ、オンデマンドで機能 を付加した細孔材料の開発が可能である。例えば、産業分 野では水素貯蔵や触媒、¹⁰ 医療分野ではドラッグデリバリ ー¹¹など、多様な分野で新しい応用が期待されている。 IRMOF については、すでに多くの類似化合物が合成され、 それぞれに固有の番号が IRMOF-x という形でつけられ、系 続的な分類が行なわれている。^{12,13} IRMOF-1 は一連の物 質群のプロトタイプであり、組成式[Zn4O(C₈H4O4)₃]ⁿ で表さ れる。

IRMOF-1 は、Zn4O と架橋配位子であるテレフタル酸イ オンとが 3 次元的に結合したジャングルジム型の格子を有 する(Fig.1(a))。単位格子は、空間群Fm3mの立方晶系(Z = 8)に属し、258 K において格子定数 *a* = 2.58320(5) nm を もつ。¹³⁾室温において、架橋配位子のテレフタル酸イオン



のフェニレン基の軸性回転は凍結している。14-16) そのため, フェニレン基の配向により、細孔径の異なる2種類のミク ロ孔が存在する (Fig.1(b))。これらは、それぞれ 1.51 nm と 1.10 nm の細孔径をもつ。これ以降, 大きい細孔を"cavity I", 小さい細孔を"cavity II"と呼ぶ。それぞれの細孔は3次元的 に交互に配列し、開口径 0.80 nm の窓によって結ばれてい る。空隙率は単位格子の55%にも及び、室温におけるベン ゼンの飽和吸着量は802 mg g-1 に達する。これはミクロ孔 1 個当たり平均 7.9 個の分子を吸着していることに相当す る。17) これらの構造的特徴は, 吸着分子に対して規則的で 周期的なポテンシャル場を提供し、吸着された分子に長距 離秩序をもたらすと予想される。実は, IRMOF-1 に吸着さ れたフェロセン¹⁸⁾ やメタン¹⁹⁾ に対して,秩序構造が報告 されている。これは、IRMOF-1のミクロ孔が吸着分子に対 して周期的な吸着ポテンシャル場を提供することを示唆し ている。つまり,吸着分子の長距離秩序化とそれに伴う協 同現象の発現が期待できる。我々は、種々の有機分子を IRMOF-1 に吸着させ、その熱的性質を示差熱分析(DTA) 測定により調べた。その結果,昇温方向において,ベンゼ ンやシクロヘキサンをはじめとする多くの有機分子で明確 な吸熱ピークを観測した。7)本稿ではベンゼンを吸着させ

3. IRMOF-1 に吸着されたベンゼンが示す熱異常

た系に焦点を絞って,熱異常と分子運動の関係を議論する。

Fig.2 に IRMOF-1 とベンゼンを吸着した IRMOF-1 およ びモレキュラーシーブ 13X (Na₈₆ [(AlO₂)₈₆(SiO₂)₁₀₆]・ 276H₂O;平均細孔径 1.37 nm)の昇温方向での DTA 曲線を 示す。IRMOF-1 とベンゼンを吸着したモレキュラーシーブ 13X (飽和)では熱異常が観測されなかったのに対し、ベン ゼンを吸着した IRMOF-1 (飽和吸着量の 97%)では、150 K に小さな吸熱ピークが、216 K に非常に大きくシャープ な吸熱ピークが観測された (バルクベンゼンの融点は 279 K)。この大きな吸熱ピークは IRMOF-1 のミクロ孔内に吸 着されたベンゼン分子集団の融解であると考えられる(こ の点については、後述の分子運動で議論する)。

これらの熱異常に関する低温熱容量測定は、川路らに よって行われており、一次相転移であることが確かめられ ている。また、転移点の吸着量依存性についても調べられ ており、150 K と 215 K の二つの熱異常が飽和吸着量の 28 % から 84 %の吸着量において観測されている。さらに、吸着 ベンゼンの 1 mol 当たりの転移エンタルピーと転移エント ロピーはそれぞれ 740 J mol⁻¹ と 4.0 J K⁻¹ mol⁻¹ と報告され



Fig.1 2×2 crystal lattice of IRMOF-1 unit cell (a), and large and small cavities (b). Red, grey, and white balls represent oxygen, carbon, and hydrogen atoms, respectively, and purple tetrahedrons represent ZnO₄ unit. Yellow and orange spheres represent large and small cavities.

Fig.2 Differential thermal analysis (DTA) heating diagrams for IRMOF-1 (a), molecular sieve 13X being adsorbed with benzene (b), and IRMOF-1 being adsorbed with benzene (c).

ている。特に、転移エントロピーの値は、ベンゼンのバル ク結晶の値のおよそ 11 %で、IRMOF-1 中のベンゼンは低 温相において既にかなりの乱れを有していることが示唆さ れている。この系の熱測定の結果はすでに本誌の解説に掲 載されているので、詳しくはそちらを参照されたい。²⁰⁾

後述するように、同様の熱異常はベンゼン以外の吸着分子に対しても観測されたことから、IRMOF-1に由来する特性といえる。これは、IRMOF-1が規則正しく周期的な吸着 ポテンシャル場を提供し、吸着分子集団に長距離秩序を付 与することを示唆している。以上より、IRMOF-1に吸着さ れた分子集団が融解や相転移を示すことが明らかとなった。

ミクロ孔を有する代表的な多孔性結晶として、アルミノ ケイ酸塩を骨格にもつゼオライト類が知られている。しか し、吸着分子の相転移といった協同現象は、シリカライト や ZSM-5 といったごく一部のゼオライトにおいて観測さ れているにすぎない。²¹⁻²⁵⁾ NaX 型ゼオライトに吸着され たベンゼンについては、モンテカルロシミュレーションに より気-液相転移の可能性が示唆されている。20 しかし、 我々の知る限り、そのような相転移はこれまで実測されて いない。Fig.2 において、ベンゼンを飽和吸着させたモレキ ュラーシーブ 13X には、100 K から室温の温度範囲におい て IRMOF-1 のような明確な熱異常は見られない。この要因 として、イオン交換された Na⁺が作る大きな電場が吸着分 子を局在化させていることが考えられる。これは、吸着分 子の細孔内での不均一な分布を招く。また、モレキュラー シーブ 13X の骨格にランダムに存在する Na⁺イオンは,周 期的な吸着ポテンシャルに不規則な変調をもたらす。その ため、吸着分子の長距離秩序化が阻害され、細孔内での協 同現象の発現が妨げられる。

IRMOF-1 に吸着されたベンゼンの分子運動

IRMOF-1 に吸着されたベンゼンの分子集団が示す相転 移を分子レベルで解明するには、ベンゼンの分子運動に関 する詳細な知見が必要である。我々は、IRMOF-1 に吸着さ れたベンゼンの分子運動を、¹H-NMR のスピン-格子緩和速 度(1/*T*₁)と分子動力学シミュレーションによって明らかに した。ここでは、それらの結果を紹介するとともに、分子 運動と相転移現象との関係について議論する。

4.1 ¹Hスピン-格子緩和速度(1/ /)

先にも述べたように、IRMOF-1 には cavity I と cavity II の大きさの異なる 2 種類のミクロ孔が存在する。もし、これらの cavity 間でベンゼン分子の交換が、NMR のタイムスケールよりずっと遅いならば、二つの cavity を占めるベンゼン分子の $1/T_1$ が別々に観測されるはずである。また、それらを解析することにより、cavity I と cavity II を占めるベンゼンの分子運動が議論できる。

Fig.3に、IRMOF-1に吸着されたベンゼンの¹H スピン-格子緩和速度(1/*T*₁)の温度依存性を示す。¹H の共鳴周波 数(ω_0)は30.4 MHz である。この試料のベンゼン吸着量は 飽和吸着量の89%であり、これは1 cavity 当たり平均7分 子が占めていることに相当する。相転移と分子運動との関 係を整理するために、温度を領域I(*T*<150 K)、領域II(150 K ≤ *T*<216 K)、領域III(*T*≥216 K)に分けて議論する。

領域 I と II においては、 $1/T_1$ に 2 成分が観測され、各成 分の比は 3:17 で温度によらずほぼ一定であった。これは、 これらの温度領域において、ベンゼン分子の cavity 間での 交換が NMR のタイムスケールよりずっと遅いことを示し ている。したがって、 $1/T_1$ の各成分を用いて、それぞれの cavity を占めるベンゼンの運動を別々に議論することがで きる。各成分の比は各 cavity を占めるベンゼンの分子数を 反映している。この比から cavity I と cavity II のベンゼン分子の占有数はそれぞれ 12 分子と 2 分子であることがわかる。また、各成分は cavity I と cavity II を占めているベンゼン分子の ¹H の磁気緩和に対応している。そこで、 ¹H-¹H 磁気双極子相互作用が主に磁気緩和を担っていると仮定し、各成分の $1/T_1$ をつぎの BPP の式を用いて解析することで、各 cavity 内におけるベンゼン分子の分子運動を明らかにした。⁸

$$\frac{1}{T_1} = C \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right] \tag{1}$$

このとき,分子運動の相関時間(τ_c)の温度依存性はアレニ ウス型の活性化過程($\tau_c = \tau_0 \exp(E_a/RT)$)に従うものとし た。観測された各成分の $1/T_1$ は,それぞれベンゼン分子の 可能な運動モードに対応する(1)式の重ね合わせとして記 述できる。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{N} \sum_i \frac{n_i}{T_{1,i}}$$
(2)

ここで,Nは全プロトン数,niは各 cavity におけるプロト ン数である。解析過程の詳細は割愛するが、実測値に対す る(1)および(2)式の最適化の結果, 1/T₁が大きい成分は cavity I のベンゼンに、小さい成分は cavity II のベンゼンに 帰属できた。得られた活性化パラメータと運動モードを Table 1 に示す。1/T₁ 値の差は,各 cavity のベンゼンの占有 数(つまり、プロトン密度)と分子運動モードの違いに由 来する。細孔径が大きい cavity I を占めるベンゼン分子は, 77Kの低温から等方的な再配向運動を行っている。しかし, cavity 間でのベンゼン分子の交換は凍結したままである。 一方,細孔径の小さい cavity II では,領域 I の低温側でベ ンゼンの C₆軸周りの in-plane 再配向モードが励起される。 その後,120 K より高温の1/T1 が増加し始めるところで, 等方的再配向が支配的となる。領域 II では 1/T1 の温度依存 性が反転していることから、等方的再配向が加速されたこ とがわかる。さらに、200K付近で1/T1の極大が見られた ことから, cavity II 内での migration も励起されていること



Fig.3 Temperature dependence of ¹H spin-lattice relaxation rate $(1/T_1)$ for benzene adsorbed by IRMOF-1. The phase transition points are represented by vertical dotted lines at 150 K and 216 K. The solid lines are results of the data optimization using eq. (1). $1/T_1$ shows two components below 216 K; fast (\circ) and slow (\bullet), whereas above 216 K it shows a unique value (Δ). T_{tr1} and T_{tr2} correspond to transition temperatures observed in DTA measurements.

がわかる。このように、領域 I と II においては、IRMOF-1 中のベンゼン分子はそれぞれ cavity I と cavity II を占有し、 各 cavity 内で特徴的な分子運動を行っていることが明らか となった。

ー方,領域 III では単一の $1/T_1$ が得られ,温度上昇に対し て指数関数的に減少した。これは,磁気緩和を担う分子運 動が極度先鋭化の領域($\omega_{07c} \ll 1$)にあることを示してお り, cavity I と cavity II との間でベンゼンが非常に速く交換 していることを示唆している。アレニウスプロットの傾き から求めた活性化エネルギー(E_a)は7.0 kJ mol⁻¹であった。 これは, IRMOF-1 に吸着されたメタンとエタンの拡散係数 から得られた活性化エネルギー(8.5 kJ mol⁻¹および9.5 kJ mol⁻¹)と同程度の大きさである。²⁷⁾以上より,この温度領 域では、ベンゼン分子は IRMOF-1 のすべてのミクロ孔にわ たって速い拡散運動を行っていると考えられる。

Table 1 Motional mode and activation parameters determined from temperature dependence of $1/T_1$.

| comp. | region | mode | $E_{\rm a}$ / kJ mol ⁻¹ | $\tau_0 \; / \; s$ |
|--|--------|--|------------------------------------|-----------------------|
| Fast 1/ <i>T</i> ₁ (cavity I) | I, II | Reorient. (isotropic) | 3.5 | 5.5×10 ⁻¹¹ |
| Slow 1/T ₁ (cavity II) | Ι | Reorient. (C ₆ axis) | 4.5 | 7.0×10 ⁻¹² |
| | Ι | Reorient. (isotropic) | 10 | |
| | II | Reorient. (isotropic) | 6.5 | |
| | II | Trans. (intra-cavity) | 20 | 2.0×10 ⁻¹⁴ |
| (cavity I, II) | III | Reorient. (isotropic) Trans. (inter-cavity) | 7.0 | |

4.2 分子動力学シミュレーション

MD シミュレーションは, IRMOF-1 の単位格子中に閉じ 込められたベンゼンの NVT カノニカルアンサンブルに対 して行った。単位格子に含まれるベンゼン分子の数は 56 分 子で,これは¹H 1/*T*₁の実験と同じ飽和吸着量の 89 %に相 当する。ベンゼン分子の配置は,0.1 ps の時間間隔で 1 ns まで追跡した。Fig.4 にベンゼンの自己拡散係数の温度依存 性を示す。ベンゼンの自己拡散係数は,分子の重心位置の 平均二乗変位 ($|r(\Delta t) - r(0)|^2$)の時間変化から,つぎの Einstein の式を用いて求めた。

$$D_{\text{self}} = \frac{1}{6} \lim_{t \to \infty} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \langle |r(\Delta t) - r(0)|^2 \rangle \tag{3}$$

80~300 K の温度範囲で, 拡散係数は 1.1×10^{-11} m² s⁻¹ から 4.2×10⁻⁹ m² s⁻¹ まで変化する。140 K 付近においてアレニウ スプロットに変曲点が見られた。これは, IRMOF-1 中の ベンゼンに異なる 2 つの拡散モードが存在することを示し ており, この温度付近でそれらがクロスオーバーすると考 えられる。アレニウスプロットの傾きから求めた活性化エ ネルギーは,低温側 (T < 140 K) および高温側 (T > 140 K) でそれぞれ 3.9 kJ mol⁻¹ と 8 kJ mol⁻¹であった。これらは, $1/T_1$ において,領域 II で cavity I を占めるベンゼンと領域 III に対して得られた値とよく一致している。



Fig.4 Temperature dependence of diffusion coefficient of benzene in IRMOF-1. Reproduced from Ref.9 with permission from the PCCP Owner Societies.

これら二つの拡散モードは, IRMOF-1 中でベンゼンがア クセスできる空間の大きさに関係していると考えられる。 そこで, つぎの Einstein-Smoluchowski の式を用いて, シ ミュレーション時間 (r=1 ns) でのベンゼンの根平均二乗 距離 λ を求めた。

$$D_{\text{self}} = \frac{\lambda^2}{6\tau} \tag{4}$$

Fig.5 に λ の温度依存性を示す。80~300 K の温度範囲で、 λ は 0.26 nm から 5.0 nm まで増加する。150 K 付近で、 λ は 細孔径と同程度の長さにまで達する。これから、低温側の モードはベンゼン分子の cavity 内拡散運動によるものと結 論できる。一方、200 K 付近で、 λ は IRMOF-1 の格子定数 と同じ長さになる。これは、200 K より高温でベンゼン分 子が結晶格子全体にわたって拡散し始めることを示唆して いる。



Fig.5 Temperature dependence of root mean square distance, λ , of benzene in IRMOF-1. The dotted lines represent a pore diameter of cavity II and cavity I, and the dashed line represents a lattice constant of IRMOF-1.

ベンゼン分子の拡散の様子をより視覚的に理解するため に、IRMOF-1の単位格子におけるベンゼン分子の拡散の軌 跡を Fig.6 に示す。120 K と 160 K では、cavity I と cavity II に存在するベンゼン1分子の軌跡を、色を変えて示した。 280 K では、ベンゼン1分子の軌跡を示している。120 K で は、ベンゼン分子が各 cavity 内の特定のサイトを占めてい ることがわかる。細孔径の小さい cavity II では、ベンゼン 分子が特定のサイトに局在化しているのに対し、細孔径の 大きい cavity I では、わずかながらサイト間で移動してい る様子が伺える。160 K になると、ベンゼンは各 cavity 内 で占有サイト間を飛び回るようになる。つまり、cavity 内で の分子拡散が励起される。さらに高温の 280 K になると、 cavity 間でのベンゼン分子の移動が起こり、ベンゼンは単 位格子全体にわたって液体のように拡散する。これら MD シミュレーションで得られたベンゼン分子の挙動は、1/T₁ から得られた結果を良く再現している。



Fig.6 Trajectory of the centers of mass for benzene in IRMOF-1. Diffusion pathway of a benzene molecule over 1 ns. Below 160 K, the pathways in cavity I (pink) and II (blue) are shown separately. Reproduced from Ref.9 with permission from the PCCP Owner Societies.

さらに MD シミュレーションは, IRMOF-1 中でのベン ゼンの吸着構造についても知見を与えてくれる。これは NMR では得られなかった情報であり,ベンゼン分子集団が 示す相転移挙動を理解するうえで重要な手がかりとなる。 120 K において,ベンゼン分子が各 cavity の特定のサイト に局在化している点に注目しよう。この結果は,各 cavity でベンゼンが決まったサイトを占有することを示唆してい る。そこで,単位格子に過剰量(96分子/UC)のベンゼン を導入した場合についてシミュレーションを行ってみたと ころ,100 K において Fig.7 に示すような吸着構造を得た。



Fig.7 Snapshot of the local structure of adsorbed benzene in cavity I (a) and cavity II (b) at 100 K. For cavity I, cyan-colored molecule is located at a center of the cavity, orange ones occupies 4 corner sites in the cavity, and purple ones are located at center of windows. For cavity II, blue-colored molecules occupy 8 corner sites on the cavity.

Cavity I と cavity II をそれぞれ 17 分子と 8 分子のベン ゼンが占め,異なる分子間構造を形成した。ベンゼン分子 の配向には若干の乱れがあるものの,各 cavity で規則的な 構造をとることが明らかになった。実は,ジャングルジム 型細孔に閉じ込められたレナードジョーンズ (LJ) 流体の 凝固においても,Fig.7 と同様の分子間構造が得られてい る²⁸⁾ LJ 分子は球形であり,凝固過程において分子間相互 作用の異方性は反映されない。つまり,Fig.7 の構造は,結 晶である IRMOF-1 が提供する極めて規則的で周期性の高 い吸着ポテンシャルに由来していることを示唆している。 IRMOF-1 に吸着されたベンゼン分子は,温度の低下につれ て並進運動のエネルギーを失い,IRMOF-1 が作るポテン シャル場に束縛されることで,規則的な吸着構造を形成す ると理解できる。IRMOF-1 に吸着されたベンゼン分子につ いて,このような規則的な吸着構造はまだ実験的に確認さ れていない。しかし,IRMOF-1 に吸着されたフェロセン やメタンについて,秩序化した吸着構造が確認されてい る。^{18,19)}

4.3 分子運動から見たベンゼン分子集団の相転移現象

DTA 測定で観測された相転移をベンゼンの分子運動に 照らして考察することで,相転移の本質が見えてくる。 Fig.8 に¹H 1/*T*₁ および MD シミュレーションで得られた IRMOF-1 中のベンゼンの分子運動と相転移温度との関係 をまとめる。



Fig.8 Summary of relation between phase transition points and molecular motion of benzene adsorbed in the micropores of IRMOF-1.

¹H 1/*T*₁の温度変化に注目すると,150 K の転移点前後で 1/*T*₁の大きい成分は連続的に変化しているのに対し,小さ い成分では 1/*T*₁値に不連続な飛びが見られた。これから, 150 K に見られた相転移は,1/*T*₁の小さい成分,つまり, cavity II のベンゼン分子の運動状態と深く関係していると 考えられる。この温度領域では,cavity I のベンゼンはすで に等方的な再配向運動を行いながら,cavity 内で migration をしている。

一方, cavity II では 1/*T*₁ が不連続に変化する前後でベン ゼン分子の等方的再配向運動の加速が見られたことと, cavity 内の migration に由来する 1/*T*₁極大が観測されたこと から, 150 K の相転移は, cavity II 内におけるベンゼン分子 集団の部分融解によるものと考えている。これに対し, 216 K の相転移点の前後では,各 cavity に局在化していたベン ゼン分子が cavity 全体にわたって拡散運動を始めることか ら,この相転移は IRMOF-1 内におけるベンゼン分子集団の 融解に対応するものと考えられる。また, MD シミュレー ションにおいて, ベンゼンの根平均二乗距離(*λ*) が, 細孔 径および格子定数と同程度になる温度が相転移温度(150 K および 216 K) と一致していることからも,この描像が支 持される。

ここで注目すべき点は、IRMOF-1のミクロ孔内で見られ たベンゼンの分子運動と相挙動が、ベンゼンのバルク結晶 では見られない点である。ベンゼンのバルク結晶には柔粘 性結晶相は現れない。²⁹⁾ ところが、IRMOF-1に吸着された ベンゼン分子は cavity 内に留まったまま、77Kの低温から すでに等方的な回転運動を行っている。これは柔粘性結晶 相における分子運動とよく似た状況である。つまり、 IRMOF-1の細孔内では、細孔内ベンゼンの融解が起こる 216 K まで、等方的に回転しているベンゼン分子の状態が 安定に保たれているのである。これは、ベンゼンのバルク 結晶では発現しない物性が, IRMOF-1 が提供する規則的な 吸着ポテンシャル場のもとで発現したことを示しており, 極めて顕著なナノ空間への閉じ込め効果といえる。同様に, シクロヘキサンや四塩化炭素, テトラメチルシランなどで も, 顕著な閉じ込め効果が起こり, バルクよりも広い温度 範囲で等方回転している吸着分子の安定化が見られた。⁷⁾ 特に, IRMOF-1 に吸着されたテトラメチルシランの融点は, バルク結晶の融点よりも上昇することを見出している。³⁰⁾

5. おわりに

本解説では、多孔性配位高分子 IRMOF-1 に吸着された ベンゼンが示す相転移現象について、分子運動の観点から 解説した。多孔性材料、とりわけ細孔径が 2 nm より小さな ミクロ孔において、吸着分子が協同現象を示す例はこれま でほとんど報告例がない。³¹⁾ IRMOF-1 の規則的なミクロ 孔に吸着されたベンゼン分子に、ある種の秩序構造性が付 与されることで協同的な分子運動が可能になり、明確な相 転移が発現したものと現時点では理解している。今後、吸 着分子が示す相転移について、詳細な構造解析による構造 面での解明が待たれる。

今回,本稿で紹介した IRMOF-1 をはじめとする MOF や PCP と呼ばれる多孔性結晶は、吸着分子が明確な相転移を 示す極めて珍しいミクロ細孔性物質であるといえる。しか しながら,それらに吸着された分子集団の相転移研究は, まだそれほど多くの報告はない。また,多孔性結晶のミク ロ細孔構造を利用して吸着分子を配列させ、バルクとは異 なる新しい物性や構造、あるいは反応性を引き出す、いわ ゆるクリスタルエンジニアリングの立場に立脚した研究も, まだほとんど行われていない。今回紹介した系は、このよ うなアイデアに基づき, IRMOF-1 を利用して吸着分子を配 列させることで、間接的な長距離秩序化を実現するととも に、等方回転運動しているベンゼンが安定化される中間相 の発現に成功した例といえる。このような、吸着現象を利 用したクリスタルエンジニアリングは, MOF や PCP の吸 着材料としての新しい可能性を示すものである。近年の MOF や PCP の研究は目覚ましいものがあり、日々、新規 物質が報告されている。今後,多彩な MOF 系において,吸 着分子が示す特異な構造・物性の研究が進むことを期待し たい。

謝 辞

本稿で紹介した研究の一部は科学研究費補助金・基盤研究(B)(課題番号21350012)により実施された。また、本稿で紹介した研究成果は、江口太郎教授(大阪大)、川路均教授(東工大)、石丸臣一教授(東京電機大)、飯山拓教授(信州大)をはじめ、多くの方々に支えられて明らかになったものである。この場を借りて深く御礼を申し上げる。

文 献

- M. Alcoutlabi and G. B. McKenna J. Phys.: Condens. Matter.17, R461–R524 (2005) and references are therein.
- 2) Y. Morioka, J. Kobayashi, and I. Higuchi, J. Colloid and Interface Sci. 42, 156–164 (1973).
- C. Faivre, D. Belleta, and G. Dolino, *Eur. Phys. J.* B7, 19– 36 (1999).
- O. K. Farha and J. T. Hupp, Acc. Chem. Res. 43, 1166–1175 (2010).
- 5) D. Zhao, D. J. Timmons, D. Yuan, and H.-C. Zhou, Acc. Chem. Res. 44, 123–133 (2010).
- T. Ueda, K. Kurokawa, H. Omichi, K. Miyakubo, and T. Eguchi, *Chem. Phys. Lett.* 443, 293–297 (2007).

- T. Ueda, K. Kurokawa, Y. Kawamura, K. Miyakubo, and T. Eguchi, *Nanoporous Materials, Proceedings of the 5th International Symposium,* A. Sayari and M. Jaroniec, Eds, World Scientific, Singapore, 445-455 (2008).
- T. Ueda, K. Kurokawa, Y. Kawamura, K. Miyakubo, and T. Eguchi, J. Phys. Chem. C 116, 1012–1019 (2012).
- 9) K. Takakura, T. Ueda, K. Miyakubo, and T. Eguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 279–290 (2013).
- U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, and J. Pastré, J. Mater. Chem. 16, 626–636 (2006).
- 11) L. Zhang, Y. Chen, R. Shi, T. Kang, G. Pang, B. Wang, Y. Zhao, X. Zeng, C. Zou, P. Wu, and J. Li, *Inorg. Chem. Commun.* 96, 20–23 (2018).
- H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* 402, 276–279 (1999).
- 13) M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, *Science* **295**, 469–472 (2002).
- 14) J. Gonzalez, R. N. Devi, D. P. Tunstall, P. A. Cox, and P. A. Wright, *Micropor: Mesopor: Mater.* **84**, 97–104 (2005).
- 15) S. L. Gould, D. Tranchemontagne, O. M. Yaghi, and M. A. Garcia-Garibay, J. Am. Chem. Soc. 130, 3246–3247 (2008).
- 16) S. Frunza, A. Schönhals, L. Frunza, P. Ganea, H. Kosslick, J. Harloff, and A. Schulz, *J. Phys. Chem. B* **114**, 12840–12846 (2010).
- 17) M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* 34, 319–330 (2001).
- 18) H. Kim, H. Chun, G.-H. Kim, H.-S. Lee, and K. Kim, *Chem. Commun.* 2759–2761 (2006).
- 19) H. Wu, W. Zhou, and T. Yildirim, J. Phys. Chem. C 113, 3029–3035 (2009).
- 20) H. Kawaji and S. Kitani, Netsu Sokutei 45, 28-34 (2018).
- 21) C.-J. Guo, O. Talu, and D. T. Hayhurst, AIChE J. 35, 573– 578 (1989).
- 22) B. Smit and T. L. M. Maesen, Nature 374, 42-44 (1995).
- 23) Y. Huang and P. Qiu, Langmuir 15, 1591-1593 (1999).
- 24) D. Dutta, A. Sachdeva, and P. K. Pujari, *Chem. Phys. Lett.* 432, 116–121 (2006).
- 25) P. Maheshwari, D. Dutta, S. K. Sharma, K. Sudarshan, P. K. Pujari, M. Majumder, B. Pahari, B. Bandyopadhyay, K. Ghoshray, and A. Ghoshray, *J. Phys. Chem. C* 114, 4966–4972 (2010).
- 26) I. Dukovski, J. Machta, C. Saravanan, and S. M. Auerbach, J. Chem. Phys. 113, 3697–3703 (2000).
- 27) F. Stallmach, S. Gröger, V. Künzel, J. Kärger, O. M. Yaghi, M. Hesse, and U. Müller, *Angew. Chem., Int. Ed.* **45**, 2123– 2126 (2006).
- 28) S. Watanabe, H. Sugiyama, and M. Miyahara, *Langmuir* 24, 802–809 (2008).
- 29) E. G. Cox, Rev. Mod. Phys. 30, 159-162 (1958).
- T. Ushimi, K. Miyakubo, T. Eguchi, and T. Ueda, *Chem. Lett.* 43, 423–425 (2014).
- 31) T. Uemura, N. Yanai, S. Watanabe, H. Tanaka, R. Numaguchi, M. Miyahara, Y. Ohta, M. Nagaoka, and S. Kitagawa, *Nat. Commun.* 83, 1–8 (2010).



上田 貴洋 Takahiro Ueda E-mail: ueda@museum.osaka-u.ac.jp