

テトラフルオロフェニレン基をもつカドミウム錯体結晶の熱安定性とゲスト包接

(芝浦工業大学) ○古渡雅人・小池翔太・安藤孝史・堀 顕子

Guest encapsulation and thermal stability of cadmium complexes with tetrafluorophenyl substituted ligand (Shibaura Institute of Technology) ○Masato Furuwatari, Syota Koike, Takashi Ando, Akiko Hori

Flexible coordination polymers with the void spaces are widely investigated as host materials for the adsorption, purification, and separation of guest molecules. Perfluorinated metal complexes also can recognize non-polar aromatic compounds and gas molecules in their crystals by the electrostatic interactions.¹⁾ Kasai *et al.* reported the several crystals of $[\text{Cd}(\mathbf{1})_2(\text{NO}_3)_2]$ $\mathbf{2}$ ($\mathbf{1}$ = 1,4-bis(4-pyridylmethyl)tetrafluoro-benzene) with solvated molecules.²⁾ In this research, we prepared the three crystals of $\{\mathbf{2} \cdot (\text{xylenes})_m\}_n$ with *o*-, *m*-, *p*-xylene and investigated the thermal stabilities and adsorption properties. After thermogravimetric (TG) studies, the three crystals show isomorphs by phase transition, which reversibly encapsulate benzene molecules. The crystals of $\{\mathbf{2}\}_n$, which *m*-xylene was removed from $\{\mathbf{2} \cdot (\text{m-xylene})_2\}_n$ by vacuum condition at r.t., adsorbed N_2 and CO_2 .

Key words : Cd complex ; Crystal structure ; Fluorine ; Isomorph ; MOF

柔軟な多孔質材料は、形状を変化させながらゲスト分子を吸着、精製、分離するホスト材料として期待されている。フッ素置換した金属錯体の分子性結晶も、静電的相互作用に基づいて無極性の芳香族化合物や小分子ガスを結晶内に取り込むことが見出されている¹⁾。笠井らは、硝酸カドミウム四水和物と 1,4-ビス(4-ピリジルメチル)テトラフルオロベンゼン (**1**) を用いた $[\text{Cd}(\mathbf{1})_2(\text{NO}_3)_2]$ **2** (図 1a) が、種々のゲスト分子を取り込んだ結晶 $\{\mathbf{2} \cdot (\text{G})_m\}_n$ を形成することを報告している²⁾。本研究では、三種類のキシレンを包接した $\{\mathbf{2} \cdot (\text{xylenes})_m\}_n$ を調製し、結晶の熱安定性とゲスト分子の吸着特性を調べた。TG (r.t.~150 °C) によりキシレンの脱離を行なったところ、結晶は相転移を起こし、同形結晶となった。この熱処理した結晶はベンゼン蒸気を可逆的に取り込むことを TG から明らかにした。また温度の影響を調べるため、減圧下でキシレンを取り除いた結晶は、それぞれ異なる包接挙動を示し、三次元構造をとる $\{\mathbf{2} \cdot (\text{m-xylenes})_2\}_n$ は III 型の吸着等温線を示し、金属あたり 1.5 分子の窒素及び 3.5 分子の二酸化炭素の吸着を示した (図 1b)。

1) R. Gonda, *et. al.*, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 9062-9066; 2) K. Kasai and M. Fujita, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 3089-3105.

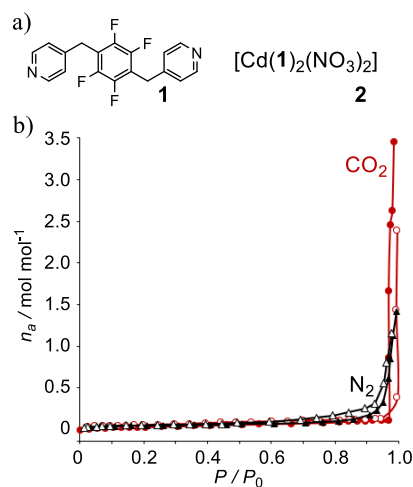


図 1. a) 分子構造 b) ガス吸着