

二次元層状配位高分子 ELM-12/3 の合成とゲート型吸着特性

(日本製鉄¹・大分大院理工²・千葉大院理³) ○三浦 大樹¹・近藤 篤²・加納 博文³・上代 洋¹

Synthesis and gate adsorption properties of two-dimensional layer-structured coordination polymer, ELM-12/3 (¹*Nippon Steel Corporation*, ²*Graduate School of Science and Technology, Oita University*, ³*Graduate School of Science, Chiba University*) ○Hiroki Miura,¹ Atsushi Kondo,² Hirofumi Kanoh,³ Hiroshi Kajiro¹

ELM-type PCP (ELM = Elastic Layer-structured Metal-organic framework, PCP = Porous Coordination Polymer) has a two-dimensional layered network structure consisting of M^{2+} ions, 4,4'-bipyridine ligands, and anions coordinating to M^{2+} at axial positions. ELM-type PCP shows crystal structural change at a certain threshold pressure in gas adsorption. The structure-change induced sudden gas adsorption behavior. The unique gas adsorption behavior is called "gate adsorption".

Gas adsorption properties can be controlled by using a solid solution technique with multiple types of metal ions and counter ions. In this study, we synthesized ELM-12/3 ($[Cu(bpy)_2(CF_3SO_3)(CF_3BF_3)]$), and its gas adsorption properties were investigated. As a results, nitrogen adsorption isotherm at 77 K shows two-step adsorption, where the first and second step were considered to be micropore adsorption and following gate adsorption with structural changes, respectively. The N_2 adsorption isotherm on ELM-12 containing only $CF_3SO_3^-$ ions is two-step as well as that on ELM-12/3. On the other hand, in the case of ELM-13 containing only $CF_3BF_3^-$, the adsorption isotherm is one-step. Structure, adsorption properties, and other physical properties on ELM-12/3 are reported in comparison to ELM-12 and ELM-13.

Keywords: Porous Coordination Polymer; Metal-organic framework; Gate adsorption; Solid solution

ELM 型 PCP (ELM = Elastic Layer-structured Metal-organic framework, PCP = Porous Coordination Polymer)は、 M^{2+} イオンと bpy 配位子からなる二次元層状のネットワーク構造を有し、 M^{2+} の軸位にアニオンが配位している。また、そのガス吸着において、ある閾値圧になると結晶構造変化に伴った急激なガス吸着挙動を示す構造変化型 PCP であり、その特異なガス吸着挙動はゲート吸着と呼ばれている。

複数種の金属イオンや複数種の対イオン等を利用し、固溶体化する手法でガス吸着特性を制御出来る事が知られており、今回我々は $CF_3SO_3^-$ と $CF_3BF_3^-$ を有する ELM-12/3 ($[Cu(bpy)_2(CF_3SO_3)(CF_3BF_3)]$)を合成し、ガス吸着特性を調べた¹⁾。77 K における N_2 吸着等温線では、1 段目がミクロ細孔への吸着、2 段目が構造変化によるゲート吸着と考えられる 2 段階吸着を示した (図 1)。 $CF_3SO_3^-$ イオンのみを含有し、 N_2 吸着で 2 段の吸着を示す ELM-12、および $CF_3BF_3^-$ のみを含有し、1 段階吸着を示す ELM-13 との構造、吸着特性等の物性の違いを報告する。

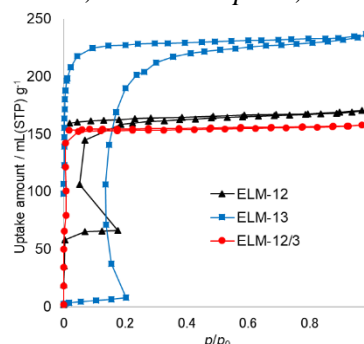


Fig 1. ELM-12 (黒▲)、ELM-13 (青■) および ELM-12/3 (赤●) の N_2 吸着等温線 (77 K)

1) H. Kajiro, A. Kondo, K. Kaneko, H. Kanoh, *Int. J. Mol. Sci.* **2010**, *11*, 3803.