

柔軟な一次元配位高分子結晶による CO₂ のゲート吸着とその吸着熱解析

(東農工大院工) ○小谷亮介・近藤篤・前田和之

【緒言】

配位高分子錯体(CP)は、金属と有機架橋配位子から構成される無機-有機ハイブリッド材料であり、その化学的な特性、高い比細孔容量、比表面積のためガス貯蔵やガス分離などへの応用が期待されている。^[1]

CPの中にはゲスト分子の取り込みに応じて構造が柔軟に変化するものがあり、この特性に起因した選択的な吸着特性が報告されている。例えば、柔軟性 CP である [Cu(4,4'-bipyridine)₂(BF₄)₂] は N₂ や CO₂ などの様々なガスに対してゲート吸着と呼ばれる特殊な吸着挙動を示す。^[2] ゲート吸着は柔軟な CP に見られる現象で、二次元ホスト骨格とゲスト分子とのクラスレート形成反応により生じることが知られており、効率的なガス分離プロセスへの応用が期待されている。

【実験】

本研究ではゲート吸着を示す柔軟性一次元 CP [Cu(BPP)₂(BF₄)₂] (BPP = 1,3-di(4-pyridyl)propane) のキャラクタリゼーションを行った。

【結果と考察】

我々はこれまでに BPP が銅イオンを架橋することで一次元鎖構造を形成すること、さらに一次元鎖同士が π - π スタッキングなどの相互作用により擬二次元シート構造を形成し、その擬二次元シートがずれて積層することで三次元構造（擬二次元シートの積層構造）を形成することを報告した。^[3]

CO₂ 吸着測定を 268 K から 303 K の温度で行ったところ全ての温度でゲート吸着が観察された。また、273 ~ 293 K の測定データを用いて吸着エンタルピーを求めたところ極低圧では約 30 kJ/mol でありその後吸着量増加に伴い 10-15 kJ/mol に急激に減少した。さらに吸着量が多くなると CO₂ の昇華エンタルピーである 25.2 kJ/mol に近づくことがわかった。この傾向は非構造変化型の細孔性材料では見られない現象であり、構造変化に由来していると考えられる。

[1] S. Kitagawa, R. Kitaura and S. Noro, *Angew. Chem.*, **2004**, 116, 2388-2430.

[2] H. Kajiro, A. Kondo, K. Kaneko and H. Kanoh, *Int. J. Mol. Sci.*, **2010**, 11, 3803-3845.

[3] R. Kotani, A. Kondo and K. Maeda, *Chem Commun.*, **2012**, 48, 11316-11318.

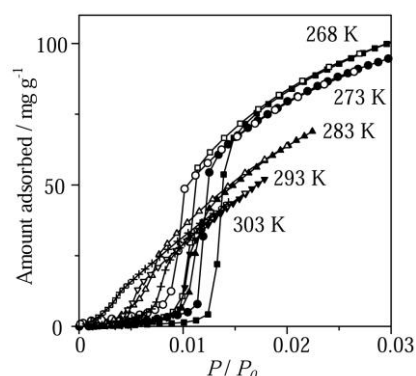


Fig.1 Adsorption isotherms of CO₂ at several temperatures. (Open and closed symbols represent adsorption and desorption, respectively)

CO₂ gate adsorption and its thermal analysis on a flexible one-dimensional coordination polymer crystal

R. KOTANI, A. KONDO, K. MAEDA (Tokyo Univ. of Agri. & Tech., k-maeda@cc.tuat.ac.jp)

Flexible coordination polymers (CPs) have possibility to be novel functional materials for gas storage, separation materials, and catalysts, because they have high specific pore volumes and surface areas with peculiar sorption behaviors resulting from their structural flexibilities. In this presentation, we prepared a flexible one-dimensional CP [Cu(BPP)₂(BF₄)₂] (BPP = 1,3-di(4-pyridyl)propane) and evaluated heat of CO₂ adsorption. This CP is composed of one-dimensional chains, forming stacked pseudo-2D sheets. It shows a single step gate adsorption uptake of CO₂ under moderate conditions (268 K ≤ T ≤ 303 K, P < 1 atm) irrespective of no N₂ uptake at 77 K and 273 K.