

第二異種配位子を用いた柔軟性二次元配位高分子の吸着特性制御

(東農工大院工) 藤井拓郎・〇近藤篤・前田和之

【緒言】無機金属イオンと有機配位子から構成される配位高分子は、高い設計性と多様性から生み出される物性において様々な応用が期待されている材料群である。配位高分子の中でも構造柔軟性をもつ材料は分子貯蔵・分離に特徴を示す。例えば、ある圧力でガスを急激に吸脱着する現象にゲート吸着^[1]と呼ばれる吸着現象があるが、物質の構造柔軟性に起因した非常に高い分子選択性を示すことが近年示された。^[2]本発表では、さらにターゲット分子の選択的吸着を指向し、吸着モジュレータとして第二配位子を添加することにより、ゲート吸着特性制御を試みた。

【実験】 $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、4,4'-bipyridine (bpy)、第二配位子としてpicoline (PI) もしくは4-tert-butylpyridine (TBP)を用いて柔軟性配位高分子Cu-X (X=第二配位子PI or TBP)を合成した。得られた配位高分子はXRD、TG-DTA、FT-IR、NMR、ガス吸着測定によりキャラクターゼーションを行った。

【結果・考察】XRD、TG-DTA、元素分析の結果より、Cu-Xは熱的安定性・分解挙動や有機組成において第二配位子を添加しない銅配位高分子(Cu—Pristine)と類似していることがわかっていった。また、FT-IRの結果より、第二配位子に帰属できる吸収がごくわずかであるが観察され、結晶中に存在することが示唆されていた。^[3]結晶内に存在する第二配位子を評価するために、結晶を分解し、有機分子を抽出することで ^1H -NMR測定を行った。その結果、bpyの1%以下とごく微量ながら、Cu-X中には第二配位子が存在していることが明らかとなった。第二配位子は単座の配位子であり、結晶末端に多く存在していると考えている。TBPはメチル基の張り出したTert-butyl基を有するが、類似構造をもつ2,2-dimethylbutaneを吸着分子として吸着させたところ、ゲート吸着を示した。Cu-Pristineは同条件において2,2-dimethylbutaneを全く吸着しないことから、第二配位子が吸着モジュレータとして作用したことを示唆している。

References

- [1] A. Kondo, H. Noguchi, S. Ohnishi, H. Kajiro, A. Tohdoh, Y. Hattori, W.-C. Xu, H. Tanaka, H. Kanoh, K. Kaneko, *Nano. Lett.*, **2006**, 6, 2581-2584.
- [2] H. Kanoh, A. Kondo, H. Noguchi, H. Kajiro, A. Tohdoh, Y. Hattori, W.-C. Xu, M. Inoue, T. Sugiura, K. Morita, H. Tanaka, T. Ohba, K. Kaneko, *J. Colloid Interface Sci.*, **2009**, 334, 1-7.
- [3] 藤井拓郎、近藤篤、前田和之、第25回日本吸着学会研究発表会、2011.

Control of adsorption properties on a flexible two-dimensional coordination polymer by secondary organic ligands

T. Fujii, A. Kondo, K. Maeda (Tokyo Univ. Agri. & Tech., kondoa@cc.tuat.ac.jp)

Flexible coordination polymers have attracted attention because of their potentially high performance for selective molecular storage/separation. Aimed at selective adsorption of targeted molecules, a flexible coordination polymer showing Gate adsorption phenomenon was modulated by monodentate secondary organic ligands. From the characterization based on XRD, TG-DTA, and CO_2 adsorption isotherm measurement, obtained materials denoted as Cu-X (X = picoline or 4-tert-butylpyridine) showed similar properties to a pristine copper coordination polymer. However, Cu-X actually contained secondary organic ligands confirmed by FT-IR and NMR experiment. Adsorption experiments of 2,2-dimethylbutane of Cu-X strongly suggest that secondary organic ligands work as an 'adsorption modulator'.