

構造柔軟性を有する多孔性イオン結晶の分子吸着特性

(東大院総合文化¹) ○笠桐 知愛¹・望月 舜介¹・翁 哲偉¹・内田 さやか¹

Molecular Adsorption Properties of Porous Ionic Crystals with Structural Flexibility (¹*Sch. Arts and Sci., The Univ. of Tokyo*) ○Tomochika Kasagiri¹, Shunsuke Mochizuki¹, Zhewei Weng¹, Sayaka Uchida¹

Porous ionic crystals (PICs) comprising polyoxometalate (POM) anions and molecular metal complex cations have been reported for various applications. This study investigates the sorption kinetics of two PICs (**PIC(CH₃)**, **PIC(NH₂)**) with MeOH and CO₂ gas adsorption. **PIC(CH₃)** possesses structural flexibility, while **PIC(NH₂)** forms a stable layered structure (**Fig. 1**). The time course of gas adsorption showed that **PIC(CH₃)** continues to adsorb gas over time, while **PIC(NH₂)** quickly reaches adsorption equilibrium. Kinetic analysis using the linear driving force model revealed that **PIC(CH₃)** exhibits continuous adsorption with lattice expansion, while **PIC(NH₂)** does not (**Fig. 2**), which agrees with the structural characteristics. **Keywords**: Ionic Crystal; Porous Material; Adsorption; Polyoxometalate; Hydrogen Bond

ポリオキソメタレート(POM)と分子性多核カチオンにより構築される多孔性イオン結晶(PICs)は、その細孔構造を活用した様々な応用が報告されている¹⁾。最近、Tris-有機配位子で修飾されたPOMを構成ユニットとするPICsについて、配位子末端に応じて細孔特性やガスや蒸気の吸着特性が系統的に変化することを見出している。本研究では、PICs (**PIC(CH₃)**, **PIC(NH₂)**) (**Fig. 1**)へのガス吸着メカニズムを明らかにすることを目的として、MeOHとCO₂を例に、吸着量の経時変化を重量法により測定し、適切な速度式によって解析した。これまでに、吸着等温線と粉末X線回折の結果から、**PIC(CH₃)**は構造柔軟性を有するのに対し、**PIC(NH₂)**は安定な層状構造を形成することがわかっている。吸着量の経時変化を測定した結果、吸着質によらず**PIC(CH₃)**はその構造柔軟性から吸着量が増加し続け、**PIC(NH₂)**は速やかに吸着平衡状態に達した(**Fig. 2**)。解析の結果、**PIC(NH₂)**は単純な線形駆動力モデルの式で表せるものの、**PIC(CH₃)**は2つの線形駆動力モデルの式の和で表す必要があった。このモデル化から、いずれの吸着質も細孔内拡散により吸着速度が支配されていることが示唆される。

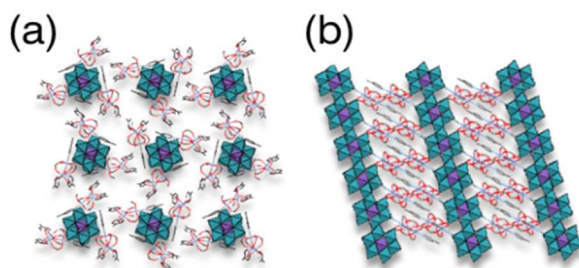


Fig. 1 Structures of PICs of (a) **PIC(CH₃)** and (b) **PIC(NH₂)**

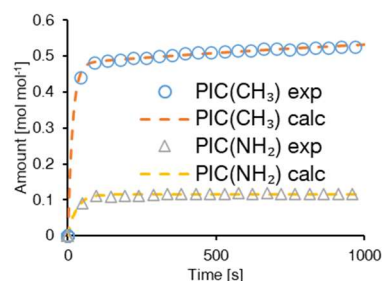


Fig. 2 Time course of CO₂ adsorption amount and the calculation.

1) Y. Shimoyama, S. Uchida, *Chem. Lett.*, 2021, **50**, 21–30.