

《 解 説 》

吸着誘起ナノ構造変化を示す配位高分子錯体

近藤 篤, 金子克美

千葉大学理学研究科基盤理学専攻化学コース

無機化合物と有機化合物との中間に位置する多孔性配位高分子錯体は、有機ゼオライトとも呼ばれるように、金属イオンが留め金の役割をして配位子と連結構造をとっている。これらの錯体の中には構成ユニットが水素結合や π - π 相互作用などにより集積しているため柔軟性を示すものがあり、その柔軟性に起因するユニークな気体吸着挙動を示す。その典型例として、低圧力側ではほとんど吸着しないが、ある圧力で吸着が開始され、吸着等温線に急激な立ち上がりを示す $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{BF}_4)_2]_n$ (bpy = 4,4'-ビピリジン) 結晶について、 CO_2 や CH_4 吸着に伴う構造変化と熱力学的解析を紹介する。この結晶は正方形ユニットからなる二次元シート型錯体で開孔が無い。放射光を用いた粉末X線回折パターンのリートベルト解析によると、 CO_2 吸着時には二次元シート間距離が約26%も拡張する。また、急激な立ち上がり圧力に温度依存性が見られ、Clausius-Clapeyron式が成立することから、このガス吸着は結晶と分子との包接化合物生成反応と考えることができる。また、*In situ* IRに等吸収点を確認され、 CO_2 吸着が二つの状態間の転移であることが示されており、前述のクラスレート生成に符合する。

1. はじめに

近年、エネルギー問題や地球温暖化問題の要請を受け、ナノ細孔性物質への関心が高まっている。代表的なナノ細孔性物質として、古くから利用されている活性炭やゼオライトが挙げられる。活性炭は構造的に無定形で多量の細孔を持ち、吸着量も非常に大きく、我々の日常生活の中で広く利用されている。一方、ゼオライトは天然鉱物と人工合成物を併せて200種類を超え、結晶構造に由来した細孔を持つ。骨格構造が強固であり、イオン交換等によって0.1 nmオーダーで細孔径が制御できることが知られている。ただし、ゼオライトは均一な細孔を持っているが密度が高く、重いという欠点がある。一方、活性炭は軽いという利点を持つが細孔径に分布がありナノレベルでの細孔径制御が難しい。1990年代初期から、有機化合物と無機化合物の中間に位置する多

孔性配位高分子錯体が急速に注目されるようになった¹⁻¹³⁾。多孔性配位高分子錯体は細孔性有機-無機ハイブリッド錯体、有機ゼオライトやmetal-organic framework (MOF)とも呼ばれている。ここでは以下MOFと呼ぶことにする。これらの新しいナノ細孔体であるMOFは均一な細孔を持ち、空隙率も高く炭素材料とゼオライトの利点を併せ持つ物質群と考えられる。また、配位子の有機化合物には有機化学の設計的合成手法を用いることができるうえに、無機化合物の多様性を有しているため、新しいナノ細孔構造と特性を持つMOFを構築できる。これらの構造形成には、共有結合やイオン結合などの強い結合から、配位結合や水素結合、 π - π 相互作用、ファンデルワールス力のような弱い結合が用いられているために、ゼオライトのような強固な骨格構造を持つもの¹⁴⁻²⁵⁾から、生体内で様々な働きをしているたんぱく質のような柔軟な構造体²⁶⁻³¹⁾まで創製できる可能性を秘めている。また、有機化合物と無機化合物の相乗効果により導き出される多様な構造と物性が期待されている。このように魅力あるMOFには、骨格構造形成過程が自己集積的であり、合成が比較的容易であるという利点もある。

受理日：2007年6月30日

〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町1-33

千葉大学理学研究科基盤理学専攻化学コース

e-mail: kaneko@pchem2.s.chiba-u.ac.jp

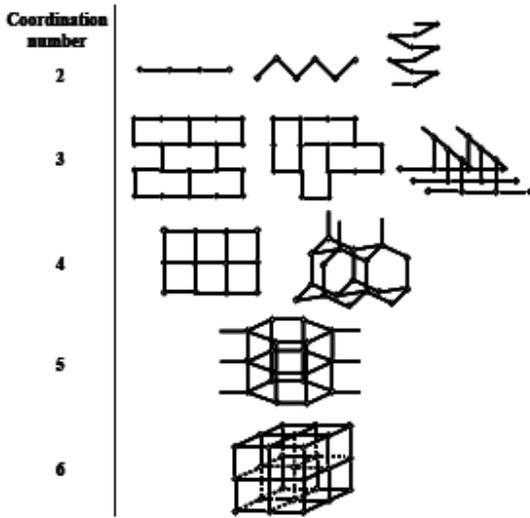


図1 Various structures of MOFs classified by coordination number¹²⁾.

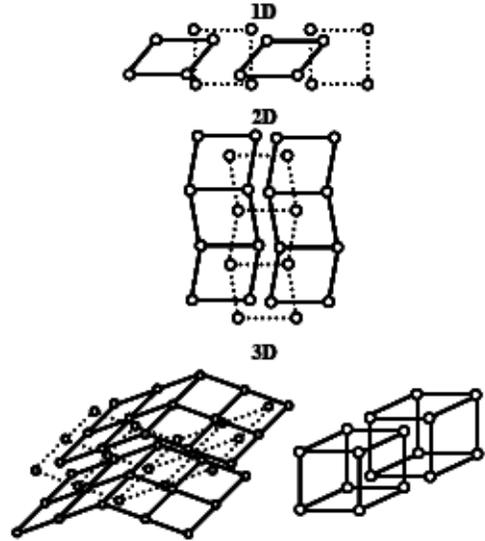


図2 Various combination structures based on square framework units¹¹⁾.

2. MOFの構造多様性

MOFは金属イオンに配位子と呼ばれる無機イオンまたは有機分子が配位結合して骨格構造を形成する。金属イオンは配位子を結合する留め金の役割を果たしているため、d電子を有する金属イオンの配位子場はMOFのジオメトリーに大きな影響を与える。遷移金属イオンの種類は少ないが、その配位子場は直線型や三角形型、四面体型や八面体型、さらに四配位平面型などがあるため、多様な骨格構造をとることができる。図1に配位子場の異なる金属を持つMOFの構造モデル図を示す。配位数が違くと骨格構造も異なり、構造の多様性も違ってくる。さらに、配位数が三の場合を見てみると、同じ配位数であるがbrick wall型やherringbone型、bilayer型など多様な構造を取ることがわかる。また、配位子には単座から多座配位子があるうえに、結合部位の数、対称性の異なる配位子を用いるとMOFの骨格構造を多様に変えることができる。図1は結合部位が直線上にある二座配位子の例である。これらのユニットの組み合わせで構造に多様性が生ずる。図2に正方形を基本モチーフとした多様な骨格構造例を示す。正方形骨格を単分子錯体と見ると、方向性のないゼロ次元と考えられるが、それが相互間入して繋がると一次元鎖を形成する。正方形骨格が一次元方向につながったシートが相互間入すると二次元シート構造と

なる。また、折れ曲がった二次元シートが図のように相互間入すると三次元構造体を形成する。さらに、三次元構造体であるジャングルジム型錯体も相互間入して複雑な三次元構造体を取ることができる。

3. MOFの吸着性

3.1 MOFの分類

MOFは吸着性の観点から、安定細孔型錯体とソフト細孔型錯体の二つに大きく分類できる。安定細孔型錯体は、古典的なゼオライトのように骨格構造が強固かつ安定であり、従来から吸着剤として広く用いられているゼオライトや細孔性炭素材料等と同様な吸着性を示す¹⁴⁻²⁵⁾。一方、ソフト細孔型錯体は構造柔軟性がありゲスト分子の交換や吸脱着に伴い構造変化する。ソフト細孔型錯体はさらに細孔変形型と細孔形成型の二つに分類できる。細孔変形型はゲスト分子を交換すると、新たなゲスト分子の形状や化学的特性に対応して骨格構造を変化させる。しかし、脱ゲストした状態では構造安定性が乏しく崩壊してしまうものが多い。したがって、細孔変形型MOFをガス吸着剤として利用することは難しい。細孔変形型の特殊な例として、脱ゲストにより骨格構造が崩壊するが、再びゲスト分子を取り込むことによりランダムになったMOFユニットが集積し、結晶構造を再構築するものがある³²⁻³⁴⁾。一方、細孔形

成型はゲスト分子が脱離する過程で安定な骨格構造に変化し、ゲスト分子が無くても安定である。また、実効細孔が存在するため溶液やガス吸着性能を示す²⁶⁻³¹⁾。本文で説明する吸着誘起MOFはこの細孔形成型の特殊な例であり、外的刺激により実効細孔を形成するものである。

3.2 MOFの細孔

細孔の大きさはその細孔径によりマクロ孔（細孔径 >50 nm）、メソ孔（ $50 >$ 細孔径 >2 nm）、マイクロ孔（細孔径 <2 nm）に分類できる。MOFの細孔径は一般的に用いられる配位子の大きさに依存し、その大きさはマイクロ孔領域であることが多い。しかし、近年大きな配位子を用いたり、多核構成ユニットを利用してメソ孔領域の細孔を有するMOFも報告されている^{35,36)}。細孔径が大きくなるにつれて、空隙率（原子の占める体積を除いた残りの空間体積）は大きくなり、現在では空隙率90%を誇るものが創製されている³⁷⁾。物理吸着の場合、細孔とガス分子との相互作用は分散力が支配的であり、引力は分子-表面間の垂直距離の三乗に反比例するため、マイクロ孔への吸着がメソ孔への吸着より先行する。

細孔空間の性質は、空間を取り囲んでいる有機配位子の影響を大きく受ける。その典型例としては、親水性配位子により囲まれた空間は親水性を示し、疎水性配位子に囲まれた空間は疎水性となる³⁸⁾。また、MOFには金属イオンとイオン性配位子、またはアニオンが含まれているために、電荷の偏りによる極性分子場を成していることもあり、特異的なガス吸着を促進する可能性もある。

4. 吸着誘起MOF

$[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{BF}_4)_2]_n$ (bpy = 4,4'-ビピリジン) という化学式を持つ錯体が、ほぼ完全な階段状の CO_2 吸着等温線を示すことが2001年に見出された³⁹⁾。この結晶は開孔がないにもかかわらずガス吸着特性を示すことから潜在細孔（開孔となる可能性を持つ閉孔）を有すると考えられ、Latent Porous Complexを略してLPCと名付けられた。LPCは CO_2 、 N_2 、 O_2 などの蒸気や超臨界気体である CH_4 に対して特異的な吸着挙動を示す³⁹⁻⁴¹⁾。例えば、図3の吸着等温線が示すように、 CO_2 は低圧力側でほとんどLPCに吸着されないが、ある圧力で突然急激な立ち上がりを

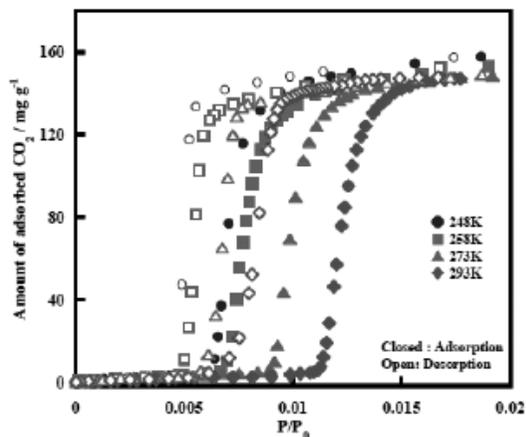


図3 Adsorption isotherms of CO_2 on LPC at different temperatures.

示す。この挙動はあたかも閉じていたゲートが開状態へと移ることで引き起こされると考えられ、ゲート効果（ゲート吸着）と名付けられた。脱着は吸着側より低圧側で急激に生ずるので、吸着等温線はヒステリシスループを描く。この吸着等温線は国際純正・応用化学連合（IUPAC）が定める六つの吸着等温線の形状のどれにも当てはまらない。*In-situ* IR測定から、 CO_2 吸着に伴いLPCが二状態転移しており、ビピリジン分子や BF_4^- のコンフォメーション変化とも密接に関係していることがわかっている。このため、LPCへの気体分子の吸着は、LPCが結晶構造を変えて CO_2 分子と新たにクラスレート化合物を生成する化学平衡として考えた方が適切である。この挙動は、所定分子に合わせて開閉するバルブのようであり、ナノ分子バルブ現象と表現してもよいであろう。このゲート吸着機構を解明するために、 CO_2 クラスレート生成に伴うLPC結晶構造の変化とその反応の熱力学的解析を目的として、元素分析、気体吸着、粉末X線回折（XRPD）、拡張X線吸収微細構造（EXAFS）および熱分析の各測定を行った³¹⁾。LPCの構造は、二次元の層構造が半周期ずれて積層しており、銅イオン(II)に配位した BF_4^- が上下の層のビピリジンと相互作用することによってピラーの役割を果たしていると考えられる（図4）。上下方向からはストレートな細孔構造はなく、また層間距離も短いため、横方向からも分子が入ることのできるチャンネルはない。銅イオン(II)周りの、ビピリジンの窒素四個と BF_4^- のF原子二個で配位した構造は、

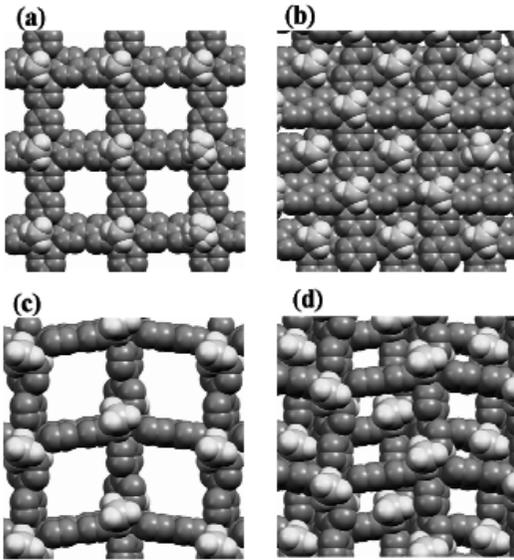


図4 Representation of LPC before (a, b) and after CO₂ adsorption (c, d). Hydrogen atoms are omitted for clarification.

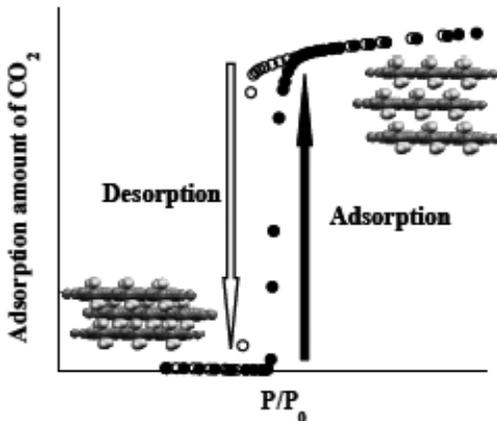


図5 Structural change model for gate adsorption and desorption.

EXAFSの測定により確かめられた。また、CO₂とのクラスレート生成後のXRPDパターンをRietveld解析して得たモデル構造を見ると、層間隔がCO₂吸着前より0.12 nm拡張した構造に変化する。また、ピリジン分子のピリジン環も回転して、上下方向にも分子の通ることができるチャンネルが形成されている。このように、CO₂圧力が吸着ゲート圧より高くなると層間距離が拡張し、潜在細孔が外部と通じ

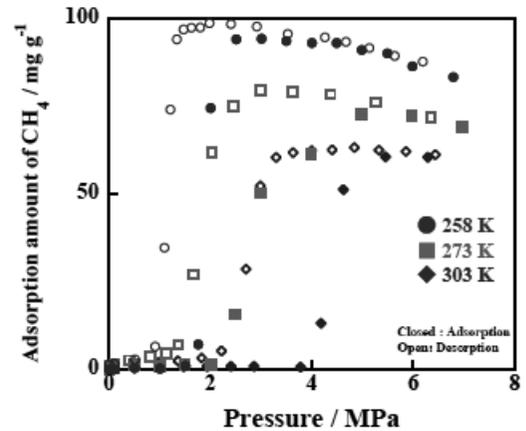


図6 Methane adsorption isotherms on LPC at different temperatures.

るようになって、一挙にCO₂分子が入り込みクラスレートを生成する。クラスレートは、脱着ゲート圧以下になると結晶内のCO₂分子が一挙に脱離して層間隔が減少し、元の構造に可逆的に戻る(図5)。この反応は二状態間の可逆平衡モデルで記述できる。異なる温度におけるCO₂吸着等温線(図3)からわかるように、飽和吸着量は温度が変化してもほとんど変化せず、LPC中の銅原子一個当たり約二分子のCO₂が吸着する。温度が高くなるにつれてゲート吸着圧およびゲート脱着圧はともに高压側に移行する。さらに図3の結果から、クラスレート生成のエンタルピー変化として、吸着側から-23.9 kJ/mol、脱着側から-23.2 kJ/molが得られる。これは195 KにおけるCO₂の昇華エンタルピー変化25.2 kJ/molに匹敵する値である。さらに吸着等温線の吸着ゲート圧での立ち上がりや脱着ゲート圧での急激な落ち込みは、クラスレート生成が平衡的に生じていることを示す。ミクロに見ればCO₂と結晶格子との協同効果によるものであるが、マイクロメートルサイズの結晶が可逆的にこの構造変化を起こすことは興味深い。このように、LPCのCO₂吸着に関するナノ分子バルブ現象は、結晶の構造変化とクラスレート生成反応に基づくものである。

5. メタン貯蔵メカニズムとメタン貯蔵材としての可能性

クリーンエネルギーとしてのCH₄ガスを貯蔵するための方法として、冷却による液化、高压による圧

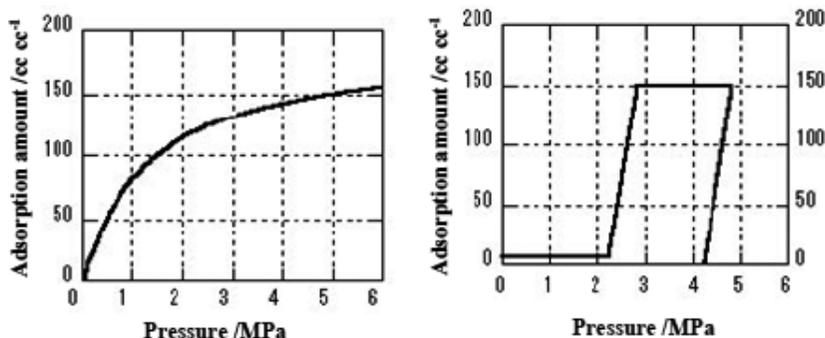


図7 Schematic representations of methane adsorption isotherms on (left) activated carbon and (right) LPC.

縮，そして細孔性物質への吸着の三つが上げられる。その中でも吸着は最も安全で省エネルギーな方法として注目されている。しかし， CH_4 は室温で超臨界気体であり一般的に吸着貯蔵が困難な気体の一つとされている。超臨界気体は凝縮できず，吸着相は気相と明瞭な境界が無く，ナノ細孔中でも高密度に濃縮されないためである。図6にLPCへの CH_4 の高圧吸着等温線を示す。 CH_4 においても低圧ではほとんど吸着せず，ある圧力で急激に気体を吸着し，脱着過程においてもある圧力で急激にガスを放出する。このように，一般的に貯蔵が困難な超臨界 CH_4 を吸着するのは， CH_4 分子とLPCとの強い相互作用を示しており， CH_4 分子とのクラスレート生成の可能性を示している。 CH_4 の吸脱着ゲート圧力を見てみると，温度が低いほど低圧へと移動している。ゲート吸着がクラスレート生成反応だとすると，次の化学平衡式が成り立つ。



ここで， $[\text{LPC} : \text{CH}_4](\text{s})$ はLPCと CH_4 のクラスレート化合物である。van der WaalsとPlatteeuwは2成分系においてもClausius-Clapeyron式を適用することができる⁴²⁾。そこで，上式をClausius-Clapeyron式に当てはめ，温度の逆数に対する圧力の対数をプロットすると吸脱着両方でそれぞれ直線となる。また，直線の傾きからクラスレート生成エンタルピーが得られ，吸着では (13.0 ± 1.2) kJ/mol，脱着では (12.5 ± 1.5) kJ/molであった。 CH_4 の蒸発エンタルピーは8.2 kJ/molであり，クラスレート生成反応によりさらに安定化していると考えられる。このため厳密に言うと，ゲート吸着とい

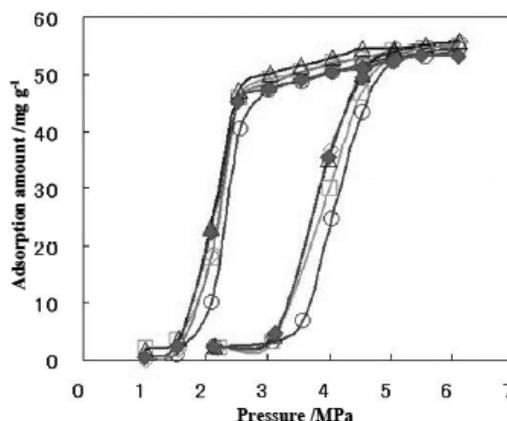


図8 Reproducibility of methane adsorption on LPC at 303 K. ○: 10th, □: 20th, ◇: 30th, △: 40th, ◆: 50th.

うよりはゲート吸収と呼ぶべきであるが，本稿ではより一般的な意味をも持つ「吸着」を用いている。

CH_4 吸着は CO_2 吸着と同様にゲート吸着圧力とゲート脱着圧力が異なるため，顕著なヒステリシスが見られる。そして，このヒステリシスは CH_4 貯蔵上有利である。図7に高表面積を持ち，平均細孔径1.1 nmを持つ活性炭素繊維（ACF）とLPCの273 Kでの CH_4 の吸着等温線の概略図を示す⁴³⁾。細孔性物質をガス吸着剤として使用するには，当然吸着したガスを取り出す必要がある。LPCでは3 MPaから2 MPaに減圧するとほぼ全量を有効に取り出すことができるが，ACFでは5 MPaから1 MPaに減圧しても吸着量の半分も取り出せない。このためLPCの実効的な貯蔵量はACFのそれを大きく上回っている。図8に303 Kでの CH_4 の繰り返し吸着の結果を示す⁴³⁾。等温線の形状，最大吸着量共に50回の繰り返し吸着

を経てもほぼ変化無く、よい繰り返し性が得られる。上述のように、結晶格子がゲート現象に伴って著しく膨張あるいは収縮するにもかかわらず、繰り返し性が良いことは注目に値する。また、このことからLPCはガス吸着剤として期待できる物質であることがわかる。

MOFはその多様性と設計性、さらには骨格構造の柔軟性により有望なガス吸着剤となる可能性を秘めている。そして、ゲート吸着性を示す構造変化型錯体は圧力変化時に分子篩性を発現するために、分子サイズに依存する従来の分子篩効果や量子分子篩効果とも異なる、新しい分離機能を有している。このゲート吸・脱着現象を配位子やアニオンによって制御できる可能性もあり、今後の展開に期待が持てる。

文 献

- 1) B. F. Hoskins and R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1546 (1990).
- 2) C. L. Bowes and G. A. Ozin, *Adv. Mater.*, **8**, 13 (1996).
- 3) C. Janiak, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 1431 (1997).
- 4) S. R. Batten and R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 1460 (1998).
- 5) A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W. S. Li, M. A. Withersby, and M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.*, **183**, 117 (1999).
- 6) P. J. Hagrman, D. Hagrman, and J. Zubietta, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 2638 (1999).
- 7) M. Fujita, *Acc. Chem. Res.*, **32**, 53 (1999).
- 8) S. Leininger, B. Olenyuk, and P. J. Stang, *Chem. Rev.*, **100**, 853 (2000).
- 9) M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, **34**, 319 (2001).
- 10) B. Moulton and M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.*, **101**, 1629 (2001).
- 11) L. Carlucci, G. Ciani, and D. M. Proserpio, *Coord. Chem. Rev.*, **246**, 247 (2003).
- 12) S. Kitagawa, R. Kitaura, and S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2334 (2004).
- 13) N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 1504 (2005).
- 14) O. M. Yaghi, G. Li, and H. Li, *Nature*, **378**, 703 (1995).
- 15) H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, *Nature*, **402**, 276 (1999).
- 16) C. J. Kepert and M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.*, 375 (1999).
- 17) M. Kondo, M. Shimamura, S. Noro, S. Minakoshi, A. Asami, K. Seki, and S. Kitagawa, *Chem. Mater.*, **12**, 1288 (2000).
- 18) B. Chen, M. Eddaoudi, S. T. Hyde, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, *Science*, **291**, 1021 (2001).
- 19) K. Seki, *Chem. Commun.*, 1496 (2001).
- 20) L. C. Tabares, J. A. R. Navarro, and J. M. Salas, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 383 (2001).
- 21) Y.-Q. Tian, C.-X. Cai, Y. Ji, X.-Z. You, S.-M. Peng, and G.-H. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 1384 (2002).
- 22) S. Noro, R. Kitaura, M. Kondo, S. Kitagawa, T. Ishii, H. Matsuzaka, and M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 2568 (2002).
- 23) R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, T. C. Kobayashi, K. Kindo, Y. Mita, A. Matsuo, M. Kobayashi, H.-C. Chang, T. C. Ozawa, M. Suzuki, M. Sakata, and M. Takata, *Science*, **298**, 2358 (2002).
- 24) L. Pan, K. M. Adams, H. E. Hernandez, X. Wang, C. Zheng, Y. Hattori, and K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3062 (2003).
- 25) E. Y. Lee, S. Y. Jang, and M. P. Suh, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 6374 (2005).
- 26) K. Biradha, and M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 3392 (2002).
- 27) R. Kitaura, K. Seki, G. Akiyama, and S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 428 (2003).
- 28) X. Zhao, B. Xiao, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, D. Bradshaw, and M. J. Rosseinsky, *Science*, **306**, 1012 (2004).
- 29) S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13519 (2005).
- 30) T. K. Maji, G. Mostafa, R. Matsuda, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 17152 (2005).
- 31) A. Kondo, H. Noguchi, S. Ohnishi, H. Kajiro, A. Tohdoh, Y. Hattori, W.-C. Xu, H. Tanaka, H. Kanoh, and K. Kaneko, *Nano Lett.*, **6**, 2581 (2006).
- 32) C. J. Kepert, T. J. Prior, and M. J. Rosseinsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5158 (2000).
- 33) K. Uemura, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Fukui, R. Kitaura, H.-C. Chang, and T. Mizutani, *Chem. Eur. J.*, **8**, 3586 (2002).
- 34) A. Kondo, H. Noguchi, H. Kajiro, L. Carlucci, P. Mercandelli, D. M. Proserpio, H. Tanaka, K. Kaneko, and H. Kanoh, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 25565 (2006).
- 35) O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, and J. Kim, *Nature*, **423**, 705 (2003).
- 36) X.-S. Wang, S. Ma, D. Sun, S. Parkin, and H.-C. Zhou,

- J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 16474 (2006).
- 37) M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, *Science*, **295**, 469 (2002).
- 38) L. Carlucci, N. Cozzi, G. Ciani, M. Moret, D. M. Proserpio, and S. Rizzato, *Chem. Commun.*, 1354 (2002).
- 39) D. Li and K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.*, **335**, 50 (2001).
- 40) H. Noguchi, A. Kondoh, Y. Hattori, H. Kanoh, H. Kajiro, and K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 13851 (2005).
- 41) H. Noguchi, A. Kondo, Y. Hattori, H. Kajiro, H. Kanoh, and K. Kaneko, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 248 (2007).
- 42) J. H. Waals and J. C. Platteeuw, *Adv. Chem. Phys.* **1**, 2, 1(1952).
- 43) 平成15年度地域新生コンソーシアム研究開発事業「新規吸着材を利用した自動車搭載用メタン貯蔵システムの開発」成果報告書.

Molecular Adsorption-Induced Structural Change in a Metal Organic Framework

Atsushi Kondo and Katsumi Kaneko

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Chiba University.

Metal-organic frameworks (MOFs) in which metal ions play a role for linking ligands, have merits of both of organic and inorganic compounds. MOF has fundamental framework units assembled in a different way to give a unique three dimensional (3D) framework structure. Some MOFs that have weak bondings such as hydrogen bonding and π - π interaction exhibit unique adsorption behavior stemming from the structural flexibility. Unusually soft nature of the lattice frame structure of $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{BF}_4)_2]_n$ (bpy = 4,4'-bipyridine) crystals is shown. The Cu-complex crystals have no open nanoporosity and thereby this compound is named latent porous crystal (LPC). The CO_2 adsorption isotherm of LPC has a rectangular shape hysteresis loop. The adsorption starts at $P/P_0=0.01$ at 273 K, giving almost a vertical adsorption branch, which is named gate adsorption. In a similar way, CO_2 is evolved suddenly, leading to the vertical desorption branch (gate desorption) at $P/P_0=0.007$. The gate adsorption and desorption is accompanied with a remarkable lattice expansion and shrinkage in the direction of c-axis by 26 %. The temperature dependence of the gate pressure is expressed by the Clausius-Clapeyron equation, indicating the clathrate formation. The gate behavior for supercritical CH_4 is also observed. The adsorption and desorption isotherm does not vary after 50 cycles, indicating the unusual flexibility of the lattice.

Keywords; Gas adsorption, Metal organic framework, Dynamic structural change, Clathrate formation