

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-228667

(P2012-228667A)

(43) 公開日 平成24年11月22日(2012.11.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO1J 20/22 (2006.01)	BO1J 20/22 A	4D012
CO7C 63/24 (2006.01)	CO7C 63/24 CSP	4G066
BO1D 53/02 (2006.01)	BO1D 53/02 Z	4H006
CO7C 65/21 (2006.01)	CO7C 65/21 D	4H048
CO7C 247/18 (2006.01)	CO7C 247/18	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-99043 (P2011-99043)
 (22) 出願日 平成23年4月27日 (2011. 4. 27)

(71) 出願人 503360115
 独立行政法人科学技術振興機構
 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
 (74) 代理人 110000796
 特許業務法人三枝国際特許事務所
 (72) 発明者 北川 進
 京都府京都市西京区京都大学桂 物質-細胞統合システム拠点内
 (72) 発明者 松田 亮太郎
 京都府京都市下京区中堂寺粟田町93 京都リサーチパーク3号館4階 独立行政法人科学技術振興機構 ERATO北川統合細孔プロジェクト内

最終頁に続く

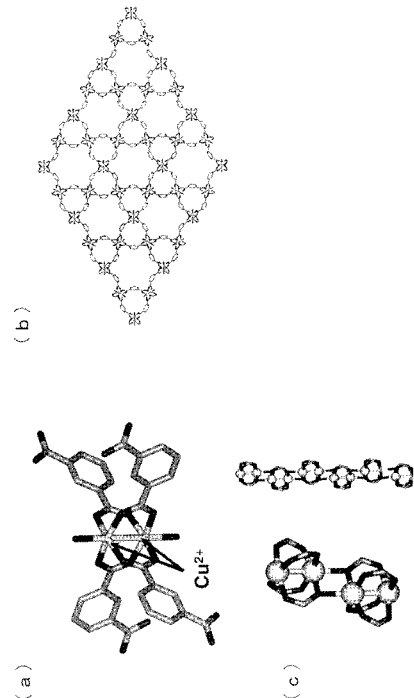
(54) 【発明の名称】 金属錯体及びそれからなる分離材

(57) 【要約】

【課題】 ガス等の物質を選択的に吸着できる吸着材や、分離性能の高い分離材を提供する

【解決手段】 金属イオンと該金属イオンに配位可能な有機配位子とが繰り返し単位を構成する金属錯体であって、吸着されるガスの種類、吸着圧力または吸着温度により、吸着されるガスを高選択的に吸着することを特徴とする金属錯体。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

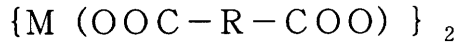
【請求項 1】

金属イオンと該金属イオンに配位可能な有機配位子とが繰り返し単位を構成する金属錯体であって、吸着されるガスの種類、吸着圧力または吸着温度により、吸着されるガスを高選択的に吸着することを特徴とする金属錯体。

【請求項 2】

前記金属錯体が、一般式

【化 1】



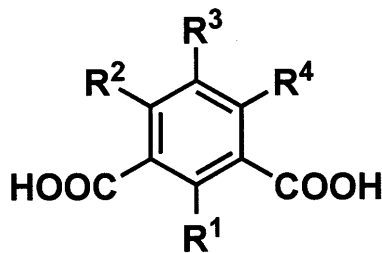
〔式中、MはCu²⁺、Zn²⁺、Ru²⁺、Rh²⁺、Mo²⁺、Cr²⁺から選択される2価の金属イオンであり、Rは2個のCOOH基がメタ位の位置関係にある2価の芳香族基を示す。〕

で表される2核金属クラスター構造を有することを特徴とする金属錯体。

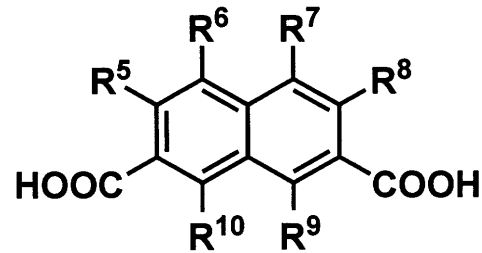
【請求項 3】

前記有機配位子が、以下の式1～式4のいずれかで表される化合物であることを特徴とする請求項1又は2に記載の金属錯体：

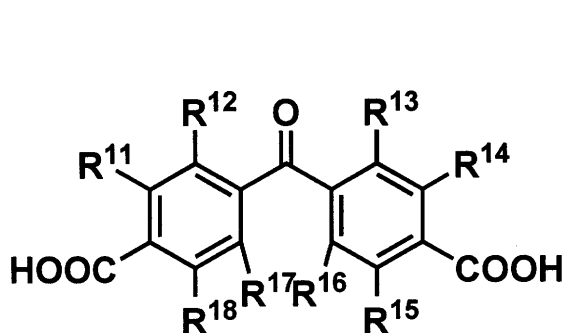
【化 2】



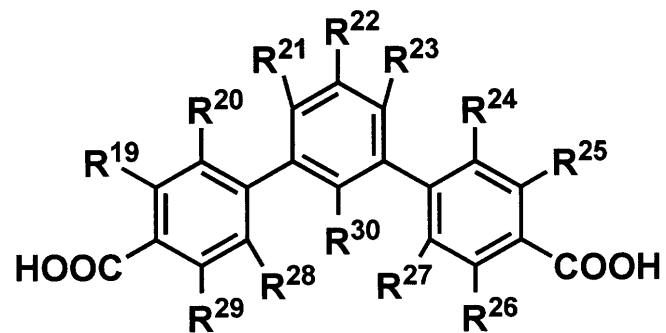
式1



式2



式3



式4

〔式中、R¹～R³⁰はそれぞれ同一または異なって水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基(NH₂)、アミド基(CONH₂)、アジド基(N₃)、アセチルアミノ基、ニトロ基もしくはハロゲン原子を示す。〕

【請求項 4】

前記有機配位子が、イソフタル酸、5-アジドイソフタル酸、5-メチルイソフタル酸または5-メトキシイソフタル酸であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の金属錯体。

10

20

30

40

50

【請求項 5】

前記金属イオンが、 Cu^{2+} からなることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の金属錯体。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の金属錯体を含む分離材。

【請求項 7】

一酸化炭素若しくは一酸化窒素を分離することを特徴とする請求項 6 に記載のガス分離材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、金属イオンと有機配位子からなる金属錯体、並びに、該金属錯体を用いた分離材に関する。具体的には、製鉄所や石油化学での副生ガス及び石油天然ガス等の改質ガス、部分酸化ガス、石炭タールサンド等の改質ガス、メタノール分解ガス等の主として水素、メタン、窒素、一酸化炭素ガスを含んだ混合ガスから一酸化炭素ガスを、圧力スイング吸着法を用いて分離する技術に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、原料ガスから目的とするガス（製品ガスという）を分離して得る方法の 1 つとして圧力スイング吸着法（「PSA 法」）が一般に知られている。この方法は、吸着材を充填した吸着塔内に加圧した原料ガスを供給して目的のガス（製品ガス）を吸着材に吸着させ、これにより不純物を分離回収した後（吸着工程）、吸着塔内を減圧して吸着材から製品ガスを脱着させることにより吸着材を再生（脱着工程）させ、この吸着工程と脱着工程とを交互に繰り返すことにより連続的に製品ガスを取り出し得るようにしたものである。一般に、分離吸着材として分子ふるい炭やゼオライト、シリカ、アルミナなどが使用されており、その平衡吸着量または吸着速度の差により分離を行っている。

20

【0003】

CO ガスも、 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 N_2 などの混合ガス（例えば製鉄所の転炉から発生する割合 $CO:70\%$ 、 $CO_2:15\%$ 、 $N_2:15\%$ の混合ガス）から、高純度の CO が、PSA 法によって分離回収されている。 CO は他の共存成分と、分子径、分子量においてあまり差がないため、分子間の物理吸着力の差ではなく、化学吸着力の差を利用して分離回収される。 CO を効率的に、かつ高純度で回収するためには、 CO 吸着に関与する $Cu(I)$ 量を増やし、 CO をより多量に、かつ選択的に吸着させることが必要であるとされてきた。この観点から、高比表面積の担体に $Cu(I)$ 化合物を担持させ、または $Cu(II)$ 化合物を担持させたのちこれを $Cu(I)$ に還元し、加熱による活性化処理を行なうことによって CO 吸着量を増大させた吸着材がすでに提案されており、たとえば銅担持シリカ、銅担持アルミナまたは銅担持シリカ - アルミナ系（特許文献 1）、銅担持活性炭系（特許文献 2）、銅担持ゼオライト系（特許文献 3）がある。

30

【0004】

しかし、このように多孔体に銅化合物を担持した吸着材では、 CO が吸着材に強く吸着されるために CO が脱着しにくく、塔内を加熱処理し吸着材から CO を脱着させる必要があった。加熱処理に伴い $Cu(I)$ は容易に酸化されるため、吸着材の劣化が問題となっている。

40

【0005】

一方、より優れた吸着性能を与える吸着材として、外部刺激により動的構造変化を生じる金属錯体が開発されている。この新規な動的構造変化を有する金属錯体をガス吸着材として使用した場合、ある一定の圧力まではガスを吸着しないが、ある一定圧を越えるとガス吸着が始まるという特異な現象が観測されている。また、ガスの種類によって吸着開始圧が異なる現象が観測されている。この様にガスを吸着することで動的構造変化を有する金属錯体は新しい分離材として開発されている（特許文献 4、特許文献 5 参照）。

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特許第1623870号

【特許文献2】特許第1696677号

【特許文献3】特許第1531878号

【特許文献4】特許第4258608号

【特許文献5】特開2010-265245公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0007】

本発明の課題は、ガス等の物質を選択的に吸着できる吸着材や、分離性能の高い分離材を提供することにある。並びに、該金属錯体を圧力スイング吸着法に適用し、種々の成分を含む混合ガスから一酸化炭素ガスのみ分離する分離材を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは上記の点に鑑みて種々の検討を行った結果、金属錯体を構成する有機架橋配位子の種類を選択して、具体的には、吸着される物質の種類、吸着圧力または吸着温度等により細孔の大きさ（構造）が変化する新規な外場応答型金属錯体を用いることにより、圧力スイング法や温度スイング法のいずれにおいても、物質を選択的に吸着することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

【0009】

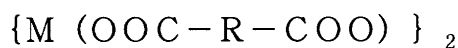
即ち、本発明は、下記に示す金属錯体及び分離材を提供するものである。

(1) 金属イオンと該金属イオンに配位可能な有機配位子とが繰り返し単位を構成する金属錯体であって、吸着されるガスの種類、吸着圧力または吸着温度により、吸着されるガスを高選択的に吸着することを特徴とする金属錯体。

(2) 前記金属錯体が、一般式

【0010】

【化1】



30

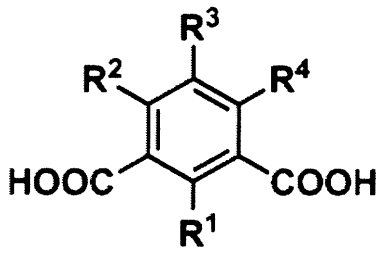
【0011】

〔式中、MはCu²⁺、Zn²⁺、Ru²⁺、Rh²⁺、Mo²⁺、Cr²⁺から選択される2価の金属イオンであり、Rは2個のCOOH基がメタ位の位置関係にある2価の芳香族基を示す。〕で表される2核金属クラスター構造を有することを特徴とする金属錯体。

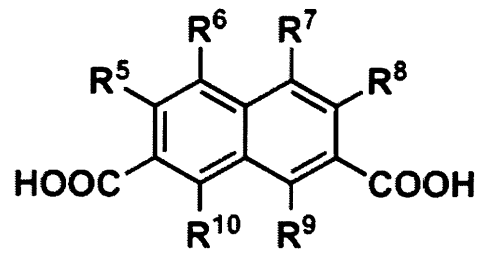
(3) 前記有機配位子が、以下の式1～式4のいずれかで表される化合物であることを特徴とする(1)又は(2)に記載の金属錯体：

【0012】

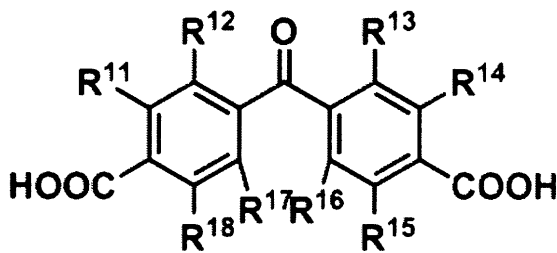
【化 2】



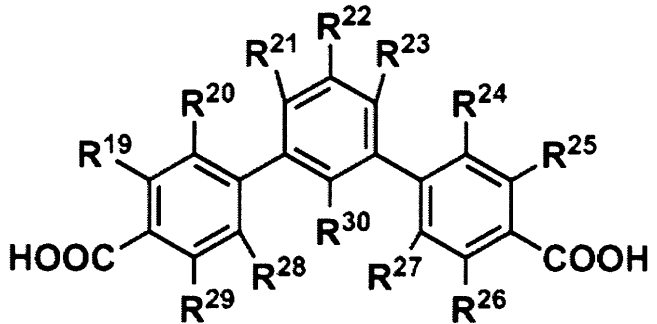
式1



式2



式3



式4

【0013】

(式中、 $R^1 \sim R^{30}$ はそれぞれ同一または異なって水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基(NH_2)、アミド基($CONH_2$)、アジド基(N_3)、アセチルアミノ基、ニトロ基もしくはハロゲン原子を示す。)

(4) 前記有機配位子が、イソフタル酸、5-アジドイソフタル酸、5-メチルイソフタル酸または5-メトキシイソフタル酸であることを特徴とする(1)~(3)のいずれかに記載の金属錯体。

(5) 前記金属イオンが、 Cu^{2+} からなることを特徴とする(1)~(4)のいずれかに記載の金属錯体。

(6) (1)~(5)のいずれかに記載の金属錯体を含む分離材。

(7) 一酸化炭素若しくは一酸化窒素を分離することを特徴とする(6)に記載のガス分離材。

【発明の効果】

【0014】

本発明の金属錯体は、さまざまな混合ガス中から特定の吸着成分を選択的に吸着分離することができる分離材として好適に使用することができる、具体的には、製鉄所や石油化学での副生ガス及び石油天然ガス等の改質ガス、部分酸化ガス、石炭タールサンド等の改質ガス、メタノール分解ガス等の主として水素、メタン、窒素、一酸化炭素ガスを含んだ混合ガスから一酸化炭素ガスを圧カスイング吸着法を用いて選択的に分離できる分離材を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】実施例1で得られた金属錯体 $[Cu(aip)]_n$ の結晶構造図。(a)単位構造、(b)集積構造、(c)銅イオンの一次元チェーン構造。

10

20

30

40

50

【図2】実施例1の金属錯体の各種ガスの吸着等温線。

【図3】実施例1～4の金属錯体の100Kにおける一酸化炭素ガス吸着等温線。 実施例1の金属錯体(5-アジドイソフタル酸) 実施例2の金属錯体(5-メチルイソフタル酸) 実施例3の金属錯体(5-メトキシイソフタル酸) × 実施例4の金属錯体(イソフタル酸)

【図4】比較例1の活性炭の一酸化炭素及び窒素の吸着等温線。

【図5】比較例2の金属錯体(Basolite C300(HKUST-1))の一酸化炭素及び窒素の吸着等温線。

【図6】一酸化炭素ガス吸着下での実施例1の結晶構造図。(a)単位構造、(b)集積構造、(c)単位細孔構造。

【図7】実施例1の一酸化炭素吸着および粉末X線回折同時測定結果。吸着、粉末X線同時測定装置であり、吸着等温線のA～J点は、それぞれの圧力下でのX線回折に対応する。

【図8】実施例1の一酸化炭素吸着前後の銅イオン周りの結晶構造変化図

【図9】実施例1の金属錯体を用いた混合ガス(窒素・一酸化炭素)吸着前、吸着後のガスクロマトグラフィー。

【発明を実施するための形態】

【0016】

(金属錯体)

本発明の金属錯体は、金属イオンと有機配位子の反応により得られる錯体であり、その主鎖の繰り返し単位が配位結合によって結合しているものである。特に多孔性の金属錯体は多孔性金属錯体と呼ばれている。

【0017】

(金属元素)

錯体を構成する金属イオン(金属原子)としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、長周期型周期表における6族元素から12族元素の中から選択される元素のイオン(原子)が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、前記金属イオン二量体ユニットを形成可能とする観点から、 $\{M(OOC-R-COO)\}_2$ で示される2核金属クラスター構造をとるカルボン酸型クラスターが安定性の面より好ましい。

【0018】

ここで、Rは2個のCOOH基がメタ位の位置関係にある2価の芳香族基を示す。「COOH基がメタ位の位置関係にある2価の芳香族基」とは、イソフタル酸と同様な方向に2つのCOOH基が結合している芳香族基を示し、ベンゼン環では1,3位、ナフタレン環では1,4位、ベンゾフェノンでは4,4'位、1,3-ジフェニルベンゼンでは、フェニル置換基の4,4'位にCOOH基を有する芳香族基を意味する。本発明で使用する有機配位子において2つのCOOH基は芳香環に結合している配位子が好ましい。

【0019】

2核カルボン酸型クラスターを構成する金属種としては、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ru^{2+} 、 Rh^{2+} 、 Mo^{2+} 、 Cr^{2+} から選択される2価の金属イオンが好ましく例示され、 Cu^{2+} を含有するクラスターが選択的な吸着現象を発現しやすい金属種である為、より好ましい。なお、前記金属イオンは、前記有機金属錯体構造体の製造の際の原料としては、該金属イオンを含む塩等の化合物を使用してもよい。

【0020】

(有機配位子)

前記有機配位子としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記金属イオンに架橋可能な架橋配位子が好適に挙げられる。本発明の有機配位子は、2つのカルボン酸基(COOH)を有し、この2つのカルボン酸基が異なる金属イオンに配位することで架橋配位子として機能する。該有機配位子が前記架橋配位子である場合には、前記金属イオンと前記有機配位子とで前記金属錯体を形成することができる

10

20

30

40

50

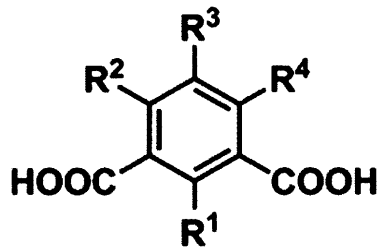
。前記有機配位子の具体例としては、比較的安定で高強度な前記金属錯体を形成する観点からは、環状構造を有する化合物が好適に挙げられる。前記環状構造を有する化合物としては、例えば、脂環式化合物及びその誘導体、芳香族化合物及びその誘導体、ヘテロ芳香族化合物及びその誘導体、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、芳香族化合物及びその誘導体から選択されるものが好ましい。この場合、前記金属錯体においては、該有機配位子における架橋性部が他の金属イオンに対して架橋可能である。

【0021】

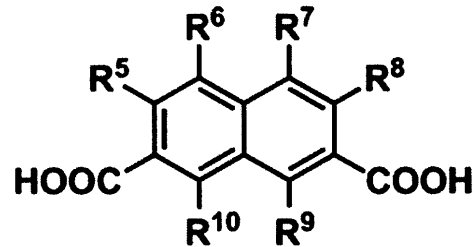
具体的な有機配位子としては、以下の式1～式4からなる配位子がより好ましい。

【0022】

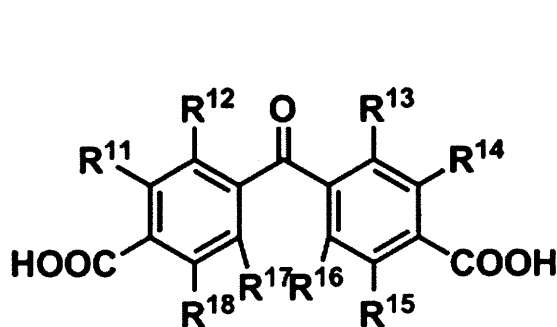
【化3】



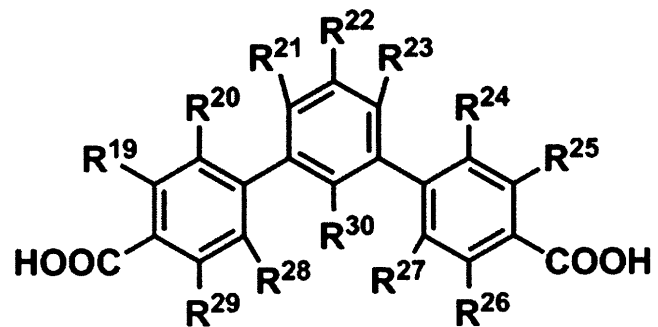
式1



式2



式3



式4

【0023】

(式中、 $R^1 \sim R^{30}$ はそれぞれ同一または異なって水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アミド基、アジド基、アセチルアミノ基、ニトロ基もしくはハロゲン原子を示す。)

【0024】

アルキル基としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチルなどの直鎖または分枝を有する炭素数1～4のアルキル基が挙げられる。

【0025】

アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

【0026】

アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*sec*-ブトキシ、*tert*-ブトキシなどの直鎖または分枝を有する炭素数1～4のアルコキシ基が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0027】

ハロゲン原子としては、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【0028】

式1~4において、置換基の数は、1~4個、好ましくは1~3個、より好ましくは1個または2個、特に1個である。

【0029】

容易に入手可能な式1の有機配位子である、イソフタル酸、5-アジドイソフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-メトキシイソフタル酸が最も好ましい。

【0030】

(多孔性材料)

本発明の金属錯体は、多孔性材料である。多孔性材料は、多数の細孔を有する固体物質であり、細孔の大きさ分布、および細孔形状により特徴づけられる。本発明の金属錯体の細孔の大きさは、金属、有機配位子によって異なり、2nm以下のものをミクロ孔(micropore)、2~50nmのものをメソ(mesopore)、50nm以上のものをマクロ孔(macropore)と分類される。本発明の金属錯体は、ミクロ孔を有し均一な細孔構造を持つ、多孔性材料である。

10

【0031】

(金属錯体の製造方法)

本発明の金属錯体は、上述の金属元素の金属イオン、有機配位子、溶媒を混合して攪拌させるだけで得られることもあるが、ゼオライト合成と同様オートクレーブなどの耐圧容器に入れ高温・加圧下で反応させてもよい。

20

【0032】

金属イオンは、溶媒に溶解可能な金属化合物を反応溶媒に加えることで反応液中に供給できる。このような金属化合物としては金属の硫酸塩、酢酸塩、硝酸塩、塩化物、臭化物、ヨウ化物、過塩素酸塩、水酸化物、具体的には硝酸銅、酢酸銅、過塩素酸銅などが挙げられる。

【0033】

また反応する有機配位子のカルボキシル基は、酸のまま(COOH)でもアルカリ金属塩化(COONa、COOK、COOLiなど)しても良い。混合比は配位子の配位結合基に対し金属カチオンがモル比として1:1程度が好ましく、その比率をどちらかを過剰ないし大過剰に用いてもよい。

30

【0034】

反応温度は、通常、常温~300の間である。反応温度が余りに高いときには生成物が分解するおそれがあるので、好ましくは、250以下である。

【0035】

金属イオンの濃度としては、1~1000mmol/L程度、有機配位子の濃度としては、1~2000mmol/L程度である。

【0036】

反応時間、反応温度は合成のスケールによって一概には決められないが、低温であるほど長時間を要し、一般に30分~3週間である。反応を均一溶媒で実施する際は数時間程度で問題ないが、耐圧容器下、不均一条件で反応を実施する場合は長時間、具体的には1週間程度必要とする場合もある。反応圧力は常圧から4MPa程度である。

40

【0037】

(助触媒)

金属錯体の合成反応をより促進させるため沸酸、塩酸、蟻酸、酢酸、硝酸など少量の酸や水酸化ナトリウムなどのアルカリを反応溶媒に加えてもよい。酸やアルカリは多量に用いると金属錯体の合成を妨げる為、配位子に対して0.1~10倍モル、好ましくは1~5倍モル程度が良い。

【0038】

(溶媒)

50

溶媒に関しては水、アセトン、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、トルエン、ヘキサン等の有機溶剤のいずれを使用しても良く混合させても良い。溶媒の使用量に関しては特に限定はないものの、重量基準で10～2000倍程度が反応制御の容易さの点で好ましい。

【0039】

(金属錯体の洗浄、単離操作)

反応終了後、沈殿物をろ過、遠心分離することによって、生成物を簡単に単離することができる。生成物単離後は、必要に応じ水や有機溶媒による洗浄を行う。単離された生成物を吸着材として使用するためには、これを速やかに減圧下で加熱することによって、脱溶媒することが特に好ましい。脱溶媒することにより金属錯体が安定化して多孔質構造が維持される傾向にある。その加熱温度は、50～200程度が好適である。なお脱溶媒せずに長時間、例えば数日間放置すると、金属錯体の結晶構造が変わり、比表面積が減少し吸着材、触媒としての性能を損ねる場合があり得る。

10

【0040】

(金属錯体の形状)

このような本発明の金属錯体の形状は、特に制限されないが、粒子状或いは膜状であることが好ましい。形状が粒子状の場合、粒子の平均粒径は0.01～100μmであることが好ましく、膜状の場合、膜厚は0.01～50μmであることがより好ましく、0.1～50μmであることが特に好ましい。

20

【0041】

(用途)

本発明の金属錯体は、二酸化炭素、水素、一酸化炭素、酸素、窒素、炭素数1～4の炭化水素(メタン、エタン、エチレン、アセチレンなど)、希ガス(ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノンなど)、硫化水素、アンモニア、硫酸化物(SO₂など)、窒素酸化物(NO, NO₂, N₂O₄, N₂Oなど)、シロキサン(ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサンなど)、水蒸気または有機蒸気など、特にCOを効率よく分離することができる。本発明の分離材は、特に、製鉄所や石油化学での副生ガス及び石油天然ガス等の改質ガス、部分酸化ガス、石炭タールサンド等の改質ガス、メタノール分解ガス等の主として水素、メタン、窒素、一酸化炭素ガスを含んだ混合ガスから一酸化炭素ガスを圧カスイング吸着法により分離するのに適している。

30

【実施例】

【0042】

以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0043】

尚、金属錯体の吸着特性は、以下の装置及び条件にて評価した。

<吸着測定装置>

吸着等温線測定装置 : ベルソープ18(日本ベル(株)製)

40

空気恒温槽温度 : 50

吸着温度 : -196 (窒素)、-192 (一酸化炭素)、-78 (二酸化炭素、アセチレン)

初期導入圧力 : 0.01 kPa

飽和蒸気圧 : 101 kPa

平衡時間 : 500秒

【0044】

また、ガスクロマトグラフィーに関しては、以下の装置及び条件に示す方法にて実施した。

<ガスクロマトグラフ>

50

高性能汎用ガスクロマトグラフ : GC-2014 (株式会社 島津製作所 製)
 キャピラリカラム : RT-M sieve 5A (RESTEK社 製)
 カラム温度 : 35
 キャリアガス : He
 圧力 : 76.0 kPa
 全流量 : 37.9 mL/min
 カラム流量 : 1.13 mL/min
 検出器温度 : 50
 気化室温度 : 50

【0045】

< X線単結晶構造解析 >

尚、金属錯体の単結晶 X線回折の測定は、単結晶 X線回折装置を用い、ターゲットに Mo を有する X線管球から発生した X線を試料に照射し、試料により回折された回折 X線を検出することにより行なった。

【0046】

X線回折装置 : 極微小結晶用単結晶構造解析装置 VariMax (株式会社リガク製)

使用 X線 : MoKa線 ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$)

測定温度 : -180

結晶サイズ : $0.05 \times 0.05 \times 0.05$ ミリメートル

【0047】

< 粉末 X線回折測定 >

尚、金属錯体の粉末 X線回折の測定は、Spring-8において行い、シンクロトロンから発生した高輝度 X線を試料に照射し、試料により回折された回折 X線を検出することにより行なった。

使用 X線 : シンクロトロン ($\lambda = 1.09910 \text{ \AA}$)

測定温度 : -173

キャピラリサイズ : 内径 0.4 ミリメートル

【0048】

< 吸着、粉末 X線同時測定装置 >

尚、金属錯体の吸着および粉末 X線同時測定は、以下の装置および条件に示す方法にて実施した。

吸着測定装置

吸着等温線測定装置 : ベルソープ 18 (日本ベル(株)製)

空気恒温槽温度 : 50

吸着温度 : -153

初期導入圧力 : 0.01 kPa

平衡時間 : 500 秒

【0049】

粉末 X線測定装置

粉末 X線測定装置 : 試料水平型多目的 X線回折装置 Ultima IV (株式会社リガク製)

検出器 : 高速1次元 X線検出器 D/tex Ultra (株式会社リガク製)

測定温度 : -153

2 掃引速度 : $5^\circ / \text{min}$

測定範囲 : $5.2^\circ < 2\theta < 40^\circ$

【0050】

実施例 1

[5-アジドイソフタル酸の合成]

5-アミノイソフタル酸 (東京化成(株)製 : 試薬) 5 g の 2 mol / リットル塩酸溶液 500 ml を 0 に冷却し、亜硝酸ナトリウム (和光純薬社製 : 試薬) 2 g の水溶液 5

10

20

30

40

50

0 ml を 15 分間かけて加え、得られた溶液を 0 で 15 分間攪拌した。得られた黄色溶液にアジ化ナトリウム（和光純薬社製：試薬）1.9 g の水溶液 50 ml を 20 分間で加え、0 で 30 分攪拌し、室温に戻した後、さらに 12 時間攪拌を続けた。析出した固体をろ別、水にて洗浄したのち、乾燥させることで、5-アジドイソフタル酸を収率 94 % で得た。

【0051】

[金属錯体の合成 1]

硝酸銅 3 水和物 24 mg (0.1 mmol) およびピリジン 0.01 mL をメタノール 2.5 mL に溶解させて B 液とし、直管に仕込んだ。次いで、C 液としてメタノール 0.5 mL を、上記の直管の B 液の上に静かに加えた。そして、aip (5-アジドイソフタル酸) 21 mg (0.1 mmol) をメタノール 2 mL に溶解させて A 液とし、これを上記直管の C 液の上に静かに加えた。その後、直管を静置したところ、各液は徐々に混合していき、室温にて 2 週間放置し、生じた水色結晶を吸引濾過した後、室温にて真空乾燥したところ、目的物である錯体が 20 mg 得られた。

この結晶について単結晶 X 線回折を行い、構造を解析した結果を図 1 の (a) 、 (b) に示す。まず、銅イオンと aip がパドルホイール型二核錯体を形成し、aip がそれら二核錯体を連結することで、2次元シート構造を形成していることが分かった。さらにその 2次元シート同士が積層し、1次元細孔を形成しており、得られた金属錯体の組成式が、 $[\text{Cu}(\text{aip})(\text{H}_2\text{O})]_n$ で表されることが判明した。この構造体の乾燥状態の粉末 X 線回折を解析することにより得られた構造を、図 1 (c) に示す。乾燥状態においては、カルボキシレートの酸素原子が銅イオンに配位し、1次元チェーン構造を形成していることがわかる。

【0052】

[吸着測定]

実施例 1 で得られた金属錯体について、各種ガス（一酸化炭素、窒素、アセチレン、炭酸ガス（二酸化炭素））の沸点付近温度（一酸化炭素 81 K、窒素 77 K、アセチレン 195 K、二酸化炭素 195 K）における吸脱着等温線を、定容量法により測定した。その結果を図 2 に示す。図から明らかのように、一酸化炭素ガスのみを他のガスよりも多量に吸着した。

【0053】

実施例 2 .

[金属錯体の合成 2]

硝酸銅 3 水和物 24 mg (0.1 mmol) およびピリジン 0.01 mL をメタノール 2.5 mL に溶解させて B 液とし、直管に仕込んだ。次いで、C 液としてメタノール 0.5 mL を、上記の直管の B 液の上に静かに加えた。そして、mip (5-メチルイソフタル酸) 18 mg (0.1 mmol) をメタノール 2 mL に溶解させて A 液とし、これを上記直管の C 液の上に静かに加えた。その後、直管を静置したところ、各液は徐々に混合していき、室温にて 2 週間放置し、生じた水色結晶を吸引濾過した後、室温にて真空乾燥したところ、目的物である錯体、組成式が、 $[\text{Cu}(\text{mip})(\text{H}_2\text{O})]_n$ で表されるものが 22 mg 得られた。

【0054】

実施例 3 .

[金属錯体の合成 3]

硝酸銅 3 水和物 24 mg (0.1 mmol) およびピリジン 0.01 mL をメタノール 2.5 mL に溶解させて B 液とし、直管に仕込んだ。次いで、C 液としてメタノール 0.5 mL を、上記の直管の B 液の上に静かに加えた。そして、moip (5-メトキシイソフタル酸) 20 mg (0.1 mmol) をメタノール 2 mL に溶解させて A 液とし、これを上記直管の C 液の上に静かに加えた。その後、直管を静置したところ、各液は徐々に混合していき、室温にて 2 週間放置し、生じた水色結晶を吸引濾過した後、室温にて真空乾燥したところ、目的物である錯体、組成式が、 $[\text{Cu}(\text{moip})(\text{H}_2\text{O})]_n$ で表

されるものが 24 mg 得られた。

【0055】

実施例 4 .

[金属錯体の合成 4]

硝酸銅 3 水和物 24 mg (0 . 1 mmol) およびピリジン 0 . 01 mL をメタノール 2 . 5 mL に溶解させて B 液とし、直管に仕込んだ。次いで、C 液としてメタノール 0 . 5 mL を、上記の直管の B 液の上に静かに加えた。そして、ipa (イソフタル酸) 17 mg (0 . 1 mmol) をメタノール 2 mL に溶解させて A 液とし、これを上記直管の C 液の上に静かに加えた。その後、直管を静置したところ、各液は徐々に混合していき、室温にて 2 週間放置し、生じた水色結晶を吸引濾過した後、室温にて真空乾燥したところ、目的物である錯体、組成式が、 $[Cu(ipa)(H_2O)]_n$ で表されるものが 11 mg 得られた。

10

【0056】

実施例 2 ~ 4 の金属錯体も実施例 1 の金属錯体と同様、一酸化炭素ガスのみを他のガスよりも多量に吸着した。また置換基を変えることで、一酸化炭素ガスの吸着の開始圧力に変化が見られた。その結果を図 3 に示す。これにより吸着の開始点は置換基により制御可能であることも判明した。

【0057】

比較例 1 .

多孔性材料としてよく知られる活性炭を 120 、真空下で減圧乾燥することにより、結晶水及び付着水を除去した後、実施例 1 . と同様に一酸化炭素及び窒素の沸点における吸脱着等温線を、定容量法により測定した。その結果を図 4 に示す。細孔を有するだけではガス吸着量に差は生じないことがわかる。

20

【0058】

比較例 2 .

トリメシン酸及び銅金属からなる金属錯体 (Basolite C300 (HKUST-1)) は配位不飽和金属部位を有する金属錯体として知られている。120 、真空下で減圧乾燥することにより、結晶水及び付着水を除去した後、実施例 1 . と同様に一酸化炭素及び窒素の沸点における吸脱着等温線を、定容量法により測定した。その結果を図 5 に示す。細孔及び配位不飽和金属部位を有してもガス吸着量に差は生じないことがわかる。

30

【0059】

一酸化炭素ガスのみを多量に吸着する原因の解明の為、強力な放射光実験が可能である Spring - 8 にて、一酸化炭素ガス吸着下での実施例 1 の粉末回折を行った。解析により得られた一酸化炭素ガス吸着下での金属錯体の構造を、図 6 に示す。図 6 中の (a) 、 (b) 、 (c) は、金属錯体の単位構造、集積構造及び単位細孔構造を示す。これにより銅イオンに一酸化炭素が配位した構造であることがわかる。

【0060】

吸着、粉末 X 線同時測定装置により一酸化炭素吸着下での粉末 X 線構造をモニターした結果を図 7 に示す。これによると C 点から一酸化炭素の吸着により構造変化が誘起され、G 点では図 6 の結晶構造へと変化したことがわかった。また、その吸脱着は可逆的であり、脱着により図 1 の乾燥状態の結晶構造へと戻る (J 点) こともわかった。

40

【0061】

本発明の金属錯体が一酸化炭素ガスのみを選択的に多量に吸着する理由をまとめると、乾燥状態ではカルボキシレートの酸素原子により連結された銅イオン 1 次元チェーン構造が、一酸化炭素の吸着により構造変化を誘起され、一酸化炭素が配位した構造へと変化し、細孔構造が変化することが原因であることがわかった。 (図 8)

【0062】

最後に本発明の金属錯体を用いた、一酸化炭素及び窒素の混合ガス中から一酸化炭素ガスのみを選択的に分離した結果を示す。実施例 1 の金属錯体を入れたサンプルを一酸化炭素 / 窒素混合ガス (50 % / 50 %) 気流下で室温から 81 K まで冷却した。吸着されて

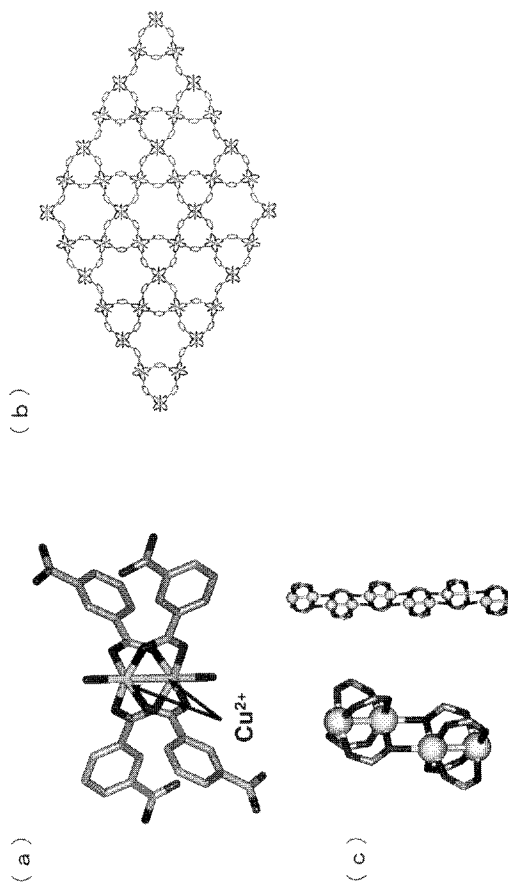
50

いないガスを排気した後、室温まで温度を上げ、サンプルに吸着したガスを放出させ、そのガスをガスクロマトグラフィーにより分析した。その結果を図9に示す。吸着ガスの一酸化炭素/窒素の混合比は、85%/15%であり、混合ガス中の一酸化炭素ガスを簡易に濃縮できることも判明した。

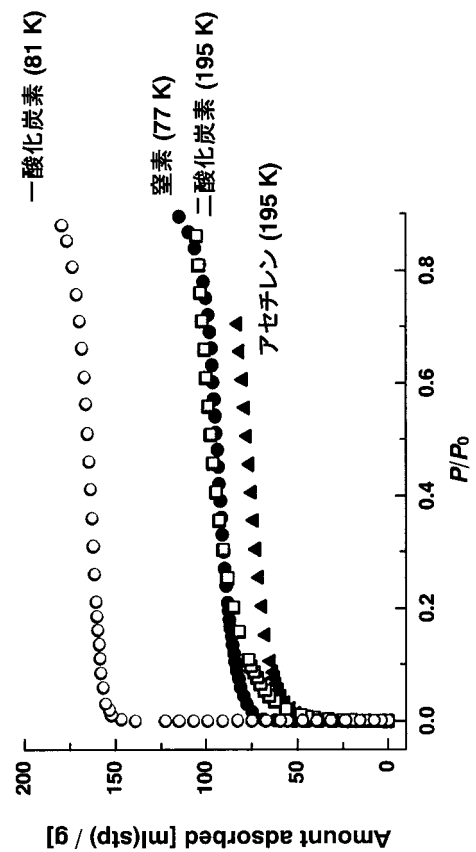
【0063】

この特徴を利用することにより、従来の分離材を用いる場合に比べて、分離性能の高いガス分離が可能である。特に、種々の成分を含む混合ガスから一酸化炭素ガスのみを圧力スイング吸着法を用いて選択的に分離できる分離材を提供することができる。

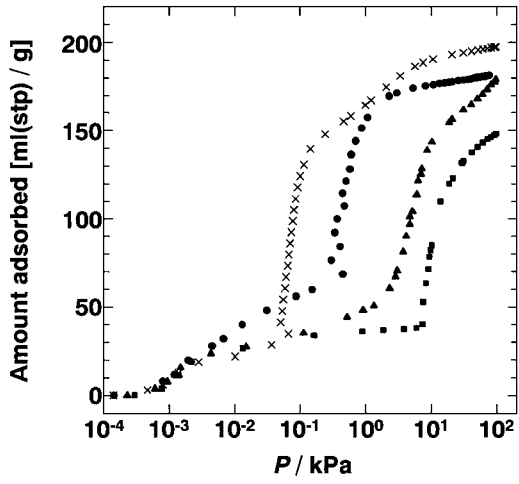
【図1】



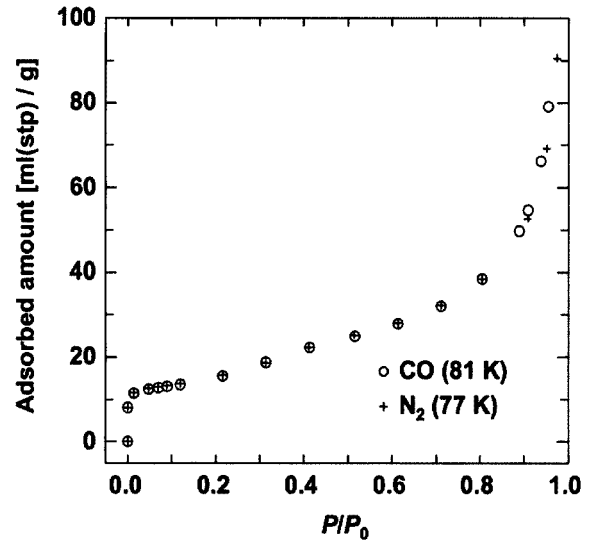
【図2】



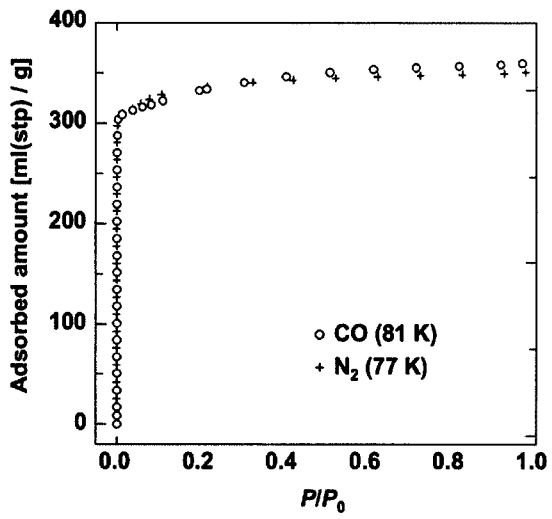
【 図 3 】



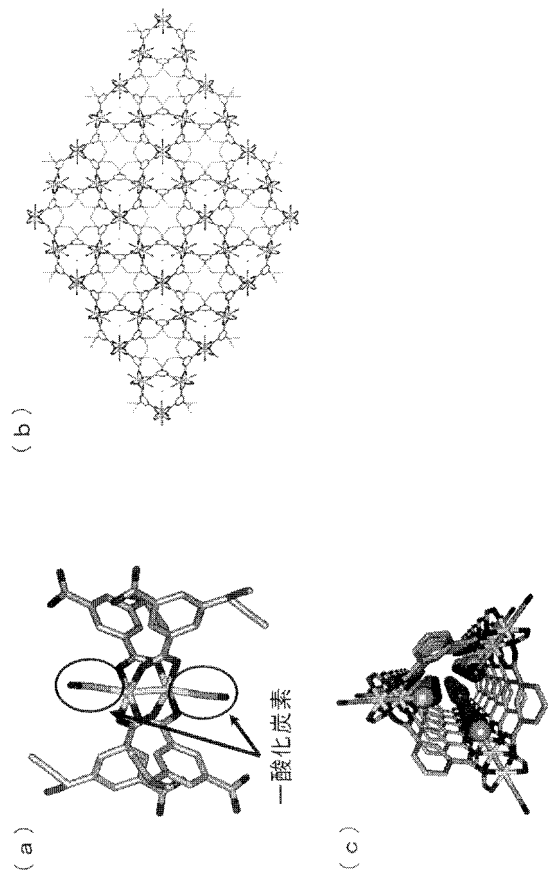
【 図 4 】



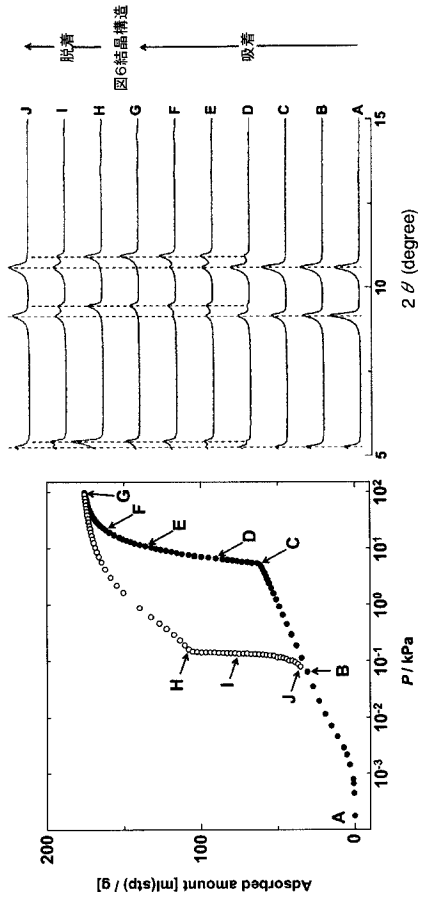
【 図 5 】



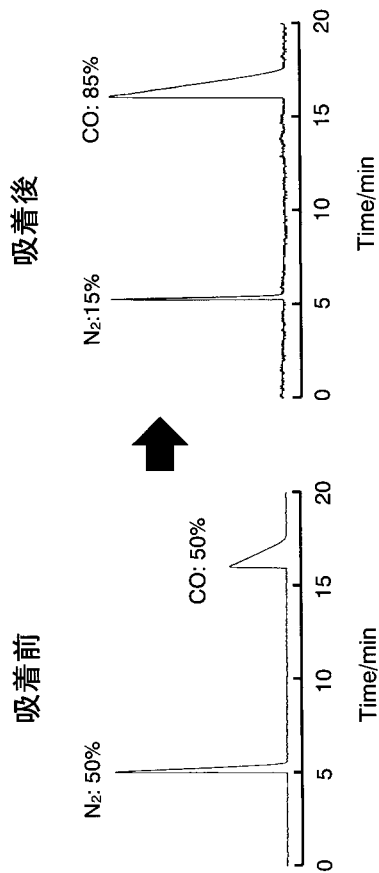
【 図 6 】



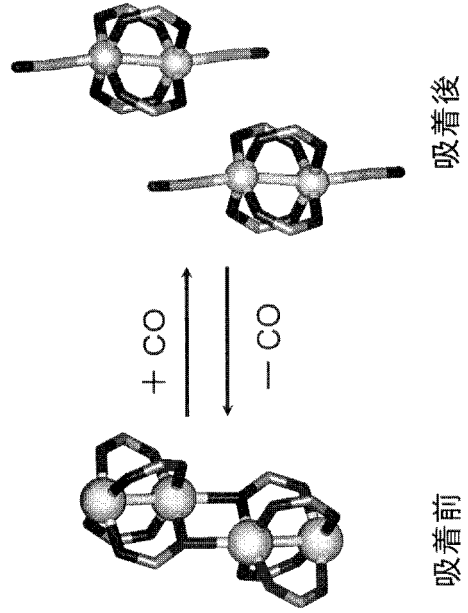
【 図 7 】



【 図 9 】



【 図 8 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 7 F 1/08 (2006.01) C 0 7 F 1/08 B

(72)発明者 佐藤 弘志

京都府京都市下京区中堂寺粟田町9-3 京都リサーチパーク3号館4階 独立行政法人科学技術振興機構 ERATO北川統合細孔プロジェクト内

(72)発明者 秋山 穰慈

京都府京都市下京区中堂寺粟田町9-3 京都リサーチパーク3号館4階 独立行政法人科学技術振興機構 ERATO北川統合細孔プロジェクト内

Fターム(参考) 4D012 BA01 CA07 CA15 CA20 CB16 CD07 CG01
4G066 AB05B AB07B AB09B AB10B AB13B AB21B AB24B CA28 CA35 DA04
4H006 AA01 AA03 AB80 BJ50 BP30 BS30
4H048 AA01 AA03 AB80 VA20 VA56 VB10 VB90