

多孔性2次元Cu金属錯体の飽和・不飽和炭化水素吸着特性

(北大院環境科学¹, 北大電子研², JSTさきがけ³)長谷川啓¹、野呂真一郎^{1,2,3}、久保和也^{1,2}、中村貴義^{1,2}

Saturated and Unsaturated Hydrocarbons Adsorption Measurement of a Porous Two-Dimensional Cu Metal Complex

(Graduate School of Environmental Science, Hokkaido Univ.¹; Research Institute for Electronic Science, Hokkaido Univ.²; PRESTO, JST³)Kei Hasegawa¹, Shin-ichiro Noro^{1,2,3}, Kazuya Kubo^{1,2}, Takayoshi Nakamura^{1,2}

【緒言】均一な細孔をもった多孔性金属錯体は、中心金属と有機配位子を自在に組み合わせて細孔の大きさや形状・表面極性などを多様かつ精密にコントロールできることから、混合物から目的分子のみを高選択的に取り除くことができる分離材料への応用が検討されている。我々は現在、形状・沸点の非常によく似た炭素数の等しい飽和炭化水素と不飽和炭化水素の高選択的分離材料の開発を目指して研究を行っている。今回、*trans*-1,4-cyclohexanedicarboxylate (*trans*-1,4-chdc²⁻)あるいは1,4-benzenedicarboxylate (1,4-bdc²⁻)の有機配位子を有する多孔性2次元Cu金属錯体 [Cu₂(L)₂]_n (L = *trans*-1,4-chdc²⁻ (**1**) and 1,4-bdc²⁻ (**2**))に着目した (Fig.1)^[1,2]。

1及び**2**はどちらもpaddle-wheel型2核Cuユニットが有機配位子によって架橋された2次元構造を有し、それらが積層することによりマイクロ孔を形成している。**1**では非芳香族有機配位子、**2**では芳香族有機配位子が細孔壁面を形成しているため、飽和炭化水素・不飽和炭化水素に対して異なる吸着特性が発現する可能性がある。そこで本研究では、異なる細孔壁面を有する**1**と**2**のC₆炭化水素 (*n*-ヘキサン (沸点: 69°C、kinetic diameter: 4.3 Å)、1-ヘキセン (沸点: 63°C、kinetic diameter: 4.3 Å)) 吸着特性の検討を行った。

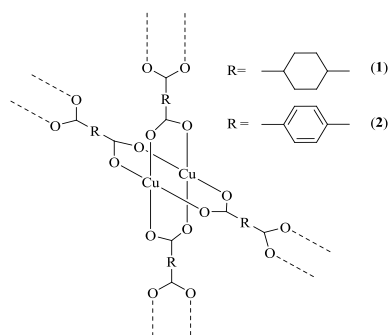


Fig. 1 [Cu₂(1,4-chdc)₂] (**1**)と [Cu₂(1,4-bdc)₂] (**2**)の構造

【実験】CuSO₄·5H₂O (1.00 g, 4.00 mmol) のMeOH溶液 (30 ml) に*trans*-1,4-cyclohexanedicarboxylic acid (690 mg, 4.00 mmol) のDMF溶液 (200 ml) を加え、60°C24時間攪拌した。析出した固体をろ過・洗浄・100°C2時間真空乾燥し、緑青色粉末**1**を得た。**2**は過去の文献に従って合成した^[3]。CuSO₄·5H₂O (1.50 g, 6.00 mmol) のMeOH溶液 (50 ml) に1,4-benzenedicarboxylic acid (1.00 g, 6.00 mmol) のDMF溶液 (300 ml)を加え、60°C25時間攪拌した。析出した固体をろ過・洗浄・230°C6時間真空乾燥し、青色粉末**2**を得た。構造は粉末X線回折測定・熱重量分析・元素分析で確認した。*n*-ヘキサン、1-ヘキセン吸着測定は283 Kで行った。

【結果と考察】Fig. 2に**1**と**2**のXRDパターンを示す。**1**のXRDパターンは過去に報告された単結晶構造解析データから得られたシミュレーションパターンとよく一致することから^[4]、目的の2次元Cu金属錯体の形成を確認した。**2**も**1**と類似のXRDパターンを示したことから、同様の2次元骨格を有していると考えられる。

Fig. 3に283 Kにおける*n*-ヘキサンと1-ヘキセンの吸着等温線を示す。**1**と**2**においてマイクロ孔に由来した低圧領域における吸着量の急激な増加が観測された。また*n*-ヘキサンは1-ヘキセンよりも低圧側から吸着する傾向が見られた。一般に、炭素数の短いC2、C3炭化水素において、不飽和炭化水素の方が2重結合の寄与により壁面との親和性が高くなる傾向がある。一方、本研究で用いた不飽和炭化水素1-ヘキセンは骨格中に2重結合を有するが、その2重結合占有率は

C2、C3不飽和炭化水素と比較して小さい。従って、2重結合の寄与は小さくなり、沸点の差を反映した吸着挙動が観測されたものと考えられる。さらに、**1**は**2**と比較して*n*-ヘキサンと1-ヘキセンの吸着等温線のずれが大きい。これは、非芳香族有機配位子からなる**1**において2重結合の寄与がさらに小さくなったことを示唆しており、沸点の非常によく似た炭素数の等しい飽和炭化水素と不飽和炭化水素の高選択的分離を実現する上で重要な知見となった。発表当日は他C6炭化水素の吸着特性についても報告する予定である。

【参考文献】

- [1] K. Seki, S. Takamizawa, W. Mori, *Chem. Lett.* **2001**, 122-123.
- [2] W. Mori, F. Inoue, K. Yoshida, H. Nakayama, S. Takamizawa, M. Kishita, *Chem. Lett.* **1997**, 1219-1220.
- [3] C. G. Carson, K. Hardcastle, J. Schwartz, X. Liu, C. Hoffmann, R. A. Gerhardt, R. Tannenbaum, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2338-2343.
- [4] H. Kumagai, M. Akita-Tanaka, K. Inoue, K. Takahashi, H. Kobayashi, S. Vilminot, M. Kurmoo, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 5949-5969.

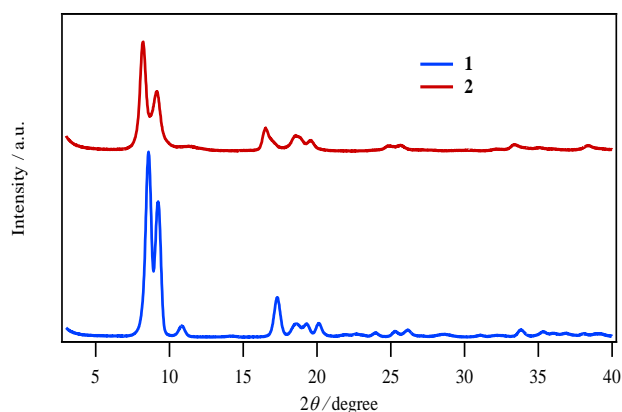


Fig. 2 **1**と**2**のXRDパターン

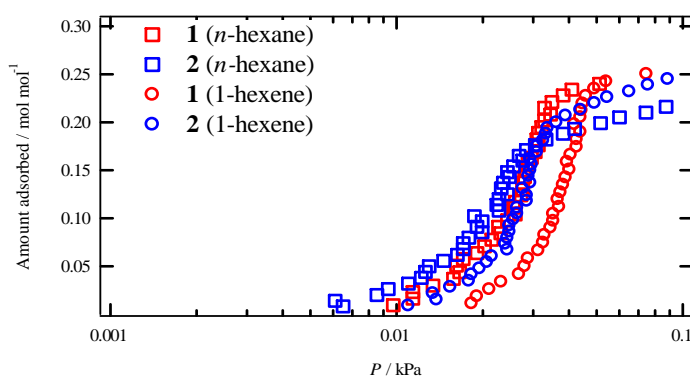


Fig. 3 **1**と**2**の283Kにおける*n*-ヘキサン及び1-ヘキセン吸着等温線