

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年12月8日(08.12.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/255235 A1

(51) 国際特許分類:

C07D 333/76 (2006.01) B01J 20/22 (2006.01)
C07D 307/91 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/021681

(22) 国際出願日: 2022年5月27日(27.05.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2021-091175 2021年5月31日(31.05.2021) JP

(71) 出願人: 学校法人立教学院(RIKKYO EDUCATIONAL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1718501 東京都豊島区西池袋3丁目34番1号 Tokyo (JP). 日本曹達株式会社(NIPPON SODA CO., LTD.) [JP/JP];

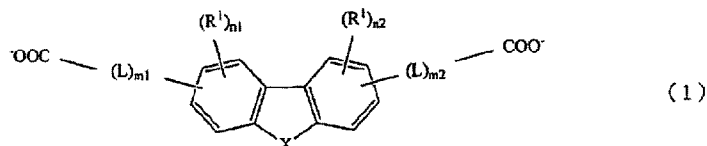
〒1008165 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 箕浦 真生(MINOURA, Mao); 〒1718501 東京都豊島区西池袋3丁目34番1号 学校法人立教学院内 Tokyo (JP). 小林 翔(KOBAYASHI, Sho); 〒1718501 東京都豊島区西池袋3丁目34番1号 学校法人立教学院内 Tokyo (JP). 菅又 功(SUGAMATA, Koh); 〒1718501 東京都豊島区西池袋3丁目34番1号 学校法人立教学院内 Tokyo (JP). 飯濱 照幸(IIHAMA, Teruyuki); 〒1008165 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 日本曹達株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 廣田 雅紀(HIROTA, Masanori); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目2番19号 アドレスビル6階 Tokyo (JP).

(54) Title: METAL ORGANIC STRUCTURE, GAS-STORING AGENT COMPRISING SAME, AND GAS STORAGE METHOD USING SAME

(54) 発明の名称: 金属有機構造体並びにこれを含むガス貯蔵剤及びこれを使用するガス貯蔵方法



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing: a novel metal organic structure having gas storage capability; and a gas-storing agent and a gas storage method, in each of which the metal organic structure is used. Provided is a metal organic structure in which a carboxylic acid ion represented by formula (1) is bound to a polyvalent metal ion (provided that a metal organic structure in which a carboxylic acid ion represented by formula (1) is bound to a bivalent copper ion in which X in formula (1) represents a sulfur atom, each of m1, m2, n1 and n2 represents 0, and both COO⁻'s are respectively bound to position-2 and position-8 is excluded). (In formula (1), X represents a sulfur atom or an oxygen atom; R¹ represents a hydroxy group, a C1-6 alkyl group, a C1-6 alkoxy group, or a halogeno group; n1 and n2 independently represent any one integer of 0 to 3; when there are two or more R¹'s, the R¹'s may be the same as or different from each other; m1 and m2 independently represent 0 or 1; and when there are two or more L's, the L's may be the same as or different from each other.)

(57) 要約: 本発明の課題は、ガス貯蔵機能を有する新規な金属有機構造体並びにそれを用いたガス貯蔵剤及びガス貯蔵方法を提供することにある。式(1)で表されるカルボン酸イオンと多価金属イオンが結合してなる金属有機構造体(但し、式(1)で表されるカルボン酸イオンと2価の銅イオンが結合してなる金属有機構造体であって、式(1)におけるXが硫黄原子であり、m1、m2、n1及びn2がすべて0であり、COO⁻が双方とも2位及び8位に結合しているものを除く)。(式(1)中、Xは硫黄原子又は酸素原子である。R¹は、ヒドロキシ基、C1~6アルキル基、C1~6アルコキシ基又はハロゲノ基である。n1及びn2は0~3のいずれかの整数である。R¹が2以上のとき各R¹は互いに同一でも異なってもよい。m1及びm2は0又は1である。Lが2以上のとき各Lは互いに同一でも異なってもよい。)

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

金属有機構造体並びにこれを含むガス貯蔵剤及びこれを使用するガス貯蔵方法

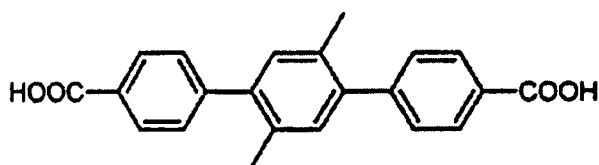
技術分野

[0001] 本発明は、カルボン酸イオンと多価金属イオンが結合してなる金属有機構造体、前記金属有機構造体を含むガス貯蔵剤、及び前記金属有機構造体にガスを接触させる工程を含むガスの貯蔵方法に関する。本願は、2021年5月31日に出願された日本国特許出願第2021-091175号に対し優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

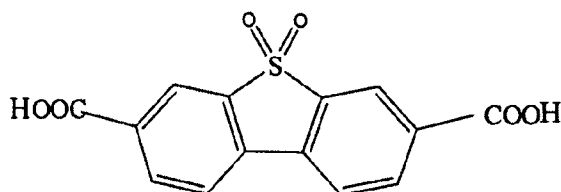
[0002] 金属有機構造体（以下「MOF」ということがある。）は、金属イオンとそれらを連結する架橋性の有機配位子を組み合わせることで内部に空間（つまり細孔）を持つ高分子構造を有する固体状の物質であり、ガスの貯蔵や分離などの機能をもつ多孔性材料として、この十数年高い興味が持たれてきた。例えば、塩化ジルコニウムとターフェニルジカルボン酸をジメチルホルムアミド中で加熱することにより得られる表面積が $4000\text{ m}^2/\text{g}$ のMOFが、水素、メタン、アセチレン等のガスを貯蔵できることが知られている（特許文献1参照）。また、下記式で表されるジカルボン酸と $\text{Fe}_2\text{COO}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ 又は $\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ を酢酸存在下、N-メチルピロリドン中、 150°C で24時間加熱することにより、暗褐色の結晶としてMOFが得られ、このMOFは、水素、メタン、二酸化炭素、窒素等のガスを貯蔵できることが知られている（特許文献2参照）。

[0003] [化1]



[0004] また、特許文献2には下記式で表されるジカルボン酸から得られるジカルボン酸イオンとFeが結合した金属有機構造体が開示されている。

[0005] [化2]



[0006] このような開発が行われるなか、金属有機構造体は、用いる金属種、配位子、反応条件により大きく構造が変化することが知られており、ガス貯蔵機能を有する新規な金属有機構造体の開発が更に求められている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開第2009-133366号公報

特許文献2：国際公開第2015-079229号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、ガス貯蔵機能を有する新規な金属有機構造体並びにそれを用いたガス貯蔵剤及びガス貯蔵方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

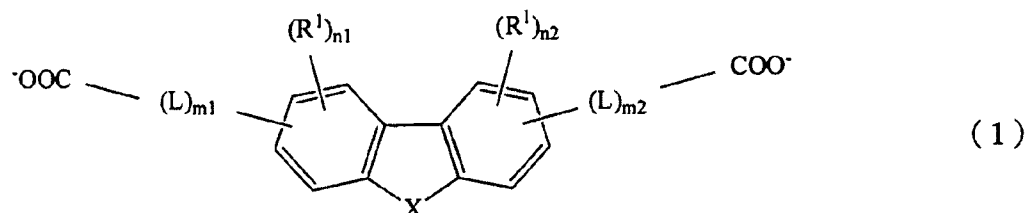
[0009] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、ジベンゾチオフエン骨格又はジベンゾフラン骨格を有する特定のジカルボン酸を有機配位子として得られる新規な金属有機構造体を見いだした。また、それらの新規な金属有機構造体には、高い水素貯蔵能力があることを見だし、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち、本発明は以下に示す事項により特定されるものである。

(1) 式(1)で表されるカルボン酸イオンと多価金属イオンが結合してなる金属有機構造体(但し、式(1)で表されるカルボン酸イオンと2価の銅

イオンが結合してなる金属有機構造体であって、式（１）におけるXが硫黄原子であり、 m_1 、 m_2 、 n_1 及び n_2 がすべて0であり、 COO^- が双方とも2位及び8位に結合しているものを除く）。

[化3]



（式（１）中、

Xは硫黄原子又は酸素原子である。

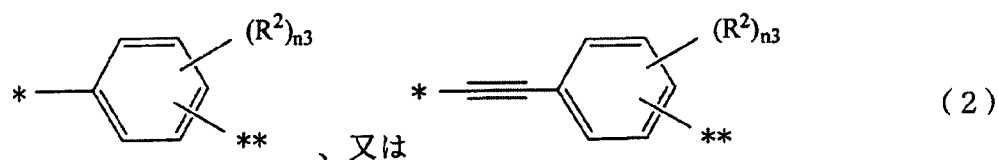
R^1 は、ヒドロキシ基、 $C_1 \sim 6$ アルキル基、 $C_1 \sim 6$ アルコキシ基又はハロゲノ基である。

n_1 及び n_2 は0～3のいずれかの整数である。 R^1 が2以上のとき各 R^1 は互いに同一でも異なってもよい。

Lは、以下の式（２）で表される2価の基である。

m_1 及び m_2 は0又は1である。Lが2以上のとき各Lは互いに同一でも異なってもよい。

[化4]



式（２）中、

R^2 は、ヒドロキシ基、 $C_1 \sim 6$ アルキル基、 $C_1 \sim 6$ アルコキシ基又はハロゲノ基である。

n_3 は0～4のいずれかの整数である。 R^2 が2以上のとき各 R^2 は互いに同一でも異なってもよい。

*及び**は結合位置を表し、**はカルボン酸イオンとの結合位置を表

す。)

(2) 多価金属イオンが、元素の周期表の第2族～第13族の金属からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属イオンである上記(1)記載の金属有機構造体。

(3) 補助配位子を構成成分として更に含む上記(1)又は(2)記載の金属有機構造体。

(4) 上記(1)～(3)のいずれかに記載の金属有機構造体を含むガス貯蔵剤。

(5) 上記(1)～(3)のいずれかに記載の金属有機構造体にガスを接触させる工程を含むガスの貯蔵方法。

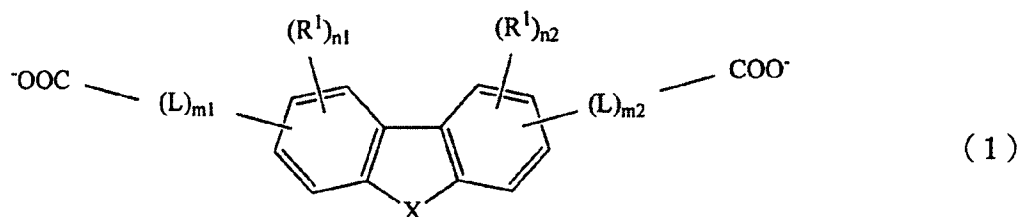
発明の効果

[0011] 本発明の金属有機構造体は新規であり、水素、二酸化炭素、窒素等のガスを貯蔵することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の金属有機構造体は、式(1)で表されるカルボン酸イオンと多価金属イオンが結合してなる金属有機構造体である(但し、式(1)で表されるカルボン酸イオンと2価の銅イオンが結合してなる金属有機構造体であって、式(1)におけるXが硫黄原子であり、 m_1 、 m_2 、 n_1 及び n_2 がすべて0であり、 COO^- が双方とも2位及び8位に結合しているものを除く)。

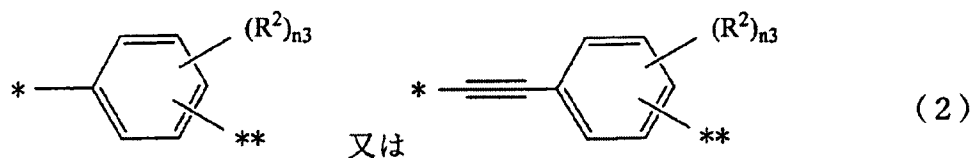
[0013] [化5]



[0014] 式(1)中、Xは硫黄原子又は酸素原子である。R¹は、ヒドロキシ基、C₁～6アルキル基、C₁～6アルコキシ基又はハロゲノ基である。n₁及びn₂は、R¹の数を示し、0～3のいずれかの整数である。R¹が2以上のと

き各 R^1 は互いに同一でも異なってもよい。L は、以下の式 (2) で表される 2 価の基である。m 1 及び m 2 は、L の数を示し、0 又は 1 である。L が 2 以上のとき各 L は互いに同一でも異なってもよい。

[0015] [化6]



[0016] R^1 の C 1 ～ 6 アルキル基としては、直鎖でも、分岐鎖であってもよく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*i*-プロピル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*i*-ペンチル基、ネオペンチル基、2-メチル-*n*-ブチル基、*i*-ヘキシル基等を挙げることができる。 R^1 の C 1 ～ 6 アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基等を挙げることができる。 R^1 のハロゲノ基としては、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、イオド基等を挙げることができる。

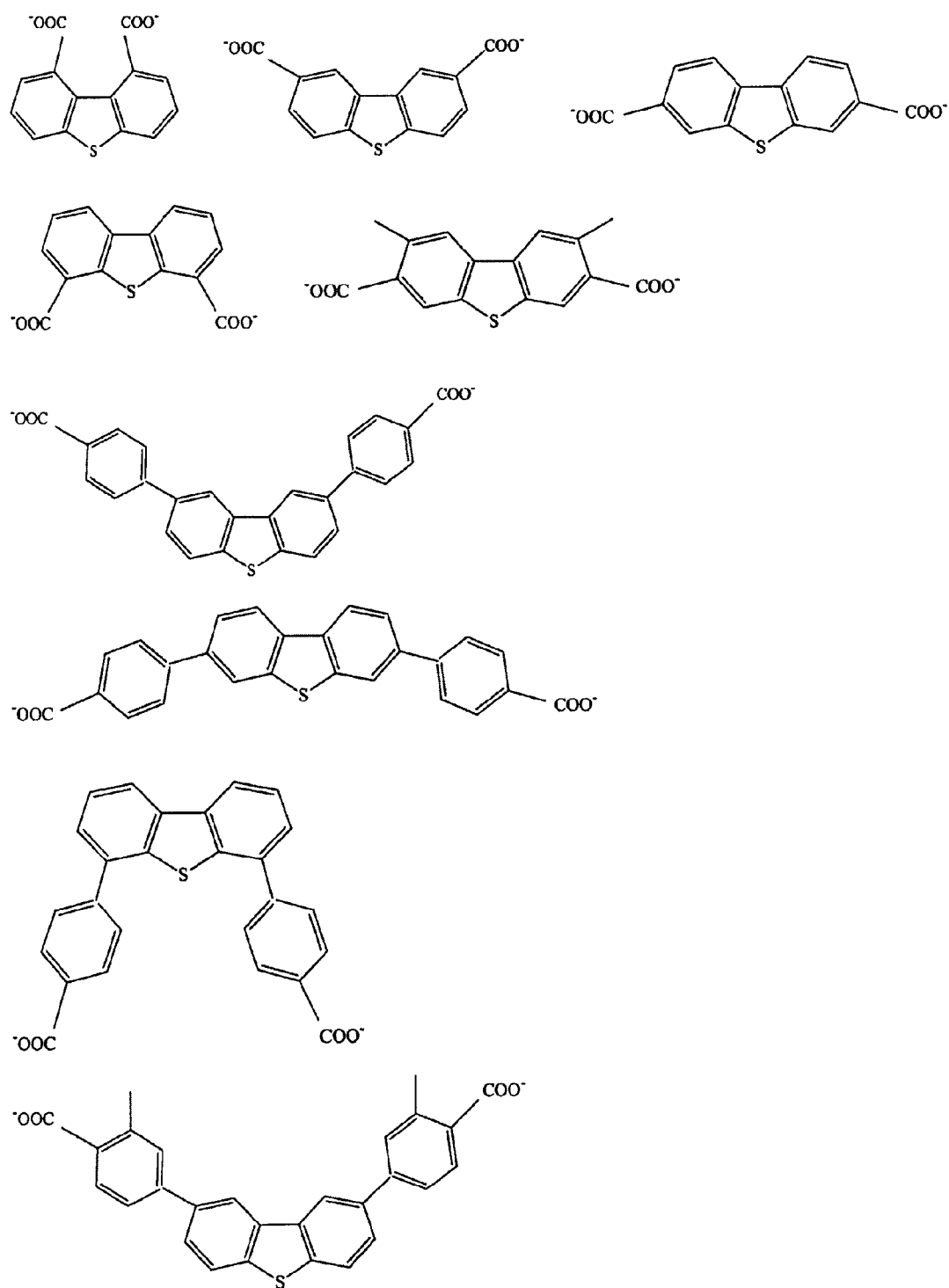
[0017] 式 (2) 中、 R^2 は、ヒドロキシ基、C 1 ～ 6 アルキル基、C 1 ～ 6 アルコキシ基又はハロゲノ基である。 n_3 は R^2 の数を示し、0 ～ 4 のいずれかの整数である。 R^2 が 2 以上のとき各 R^2 は互いに同一でも異なってもよい。 R^2 の C 1 ～ 6 アルキル基としては、直鎖でも、分岐鎖であってもよく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*i*-プロピル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*i*-ペンチル基、ネオペンチル基、2-メチル-*n*-ブチル基、*i*-ヘキシル基等を挙げることができる。 R^2 の C 1 ～ 6 アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基等を挙げることができる。 R^2 のハロゲノ基としては、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、イオド基等を挙げることができる。* 及び ** は結合位置を表し、** はカルボン酸

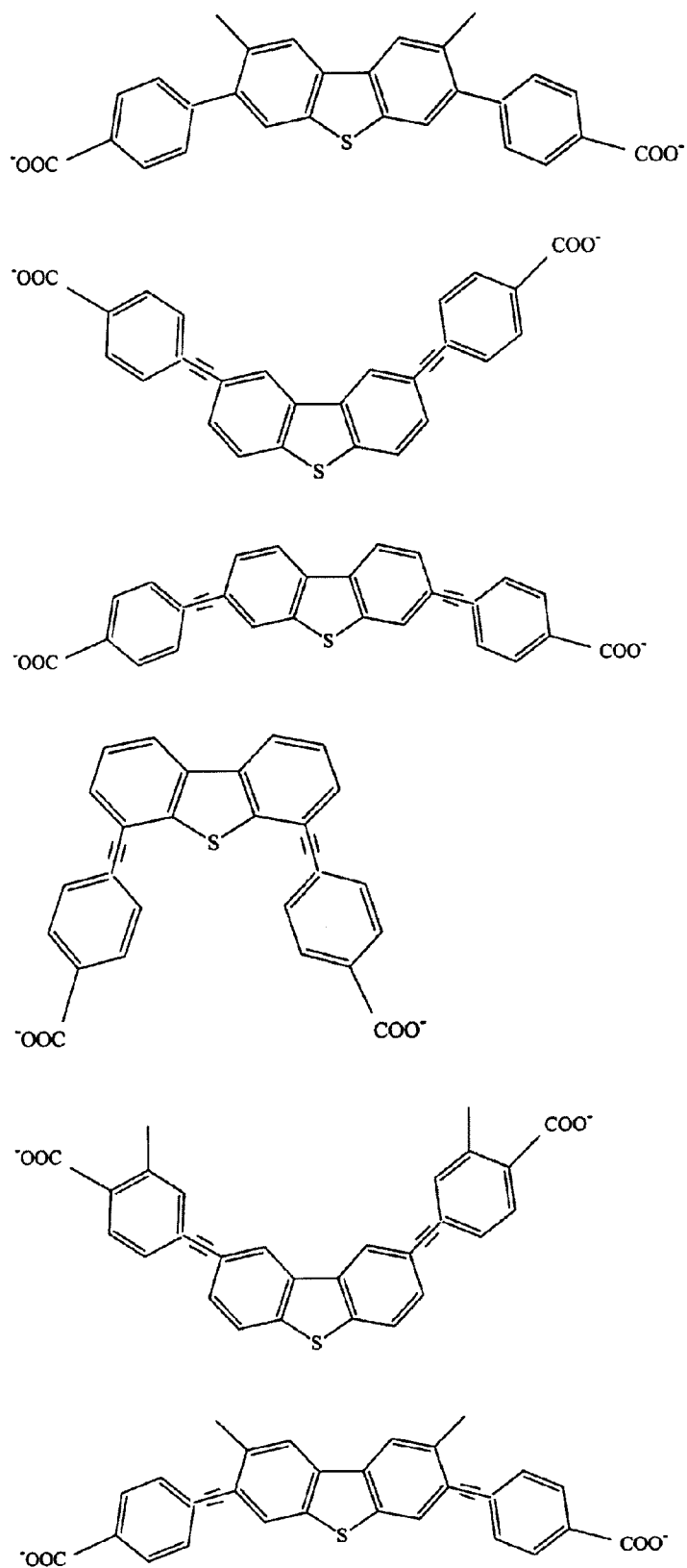
イオンとの結合位置を表す。「C 1 ～ 6」などの用語は、母核となる基の炭素原子数が 1 ～ 6 個などであることを表している。

式（１）で表されるカルボン酸イオンとして具体的には、以下の式に表す化合物等を例示することができる。以下の式では X が S の場合を例示したが、X が O の場合も同様の構造を例示することができる。

[0018]

[化7]





[0019] 本発明の金属有機構造体における多価金属イオンとしては、2価以上の金

属のイオンであれば、特に制限されないが、元素周期表の第2族～第13族の金属からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属のイオンが好ましく、Zn、Al、Cu、Zr、Ni、Co、Cr、Fe、Sc、Mo、Mn、Ti及びMgから選ばれる少なくとも1種の金属のイオンがより好ましい。本発明の金属有機構造体において、式(1)で表されるカルボン酸イオンと結合する多価金属イオンは、1種でもよく2種以上でもよい。

[0020] これらの多価金属イオンは、種々の塩の形で供給される。金属塩として具体的には、硝酸亜鉛 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、硝酸チタン ($\text{Ti}(\text{NO}_3)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、硝酸コバルト ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、硝酸鉄(III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、硝酸鉄(II) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、硝酸ニッケル(II) ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、硝酸銅(II) ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、硝酸アルミニウム(III) ($\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、硝酸マグネシウム(II) ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)；塩化亜鉛 ($\text{ZnCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、塩化チタン ($\text{TiCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、塩化ジルコニウム ($\text{ZrCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、塩化コバルト ($\text{CoCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、塩化鉄(III) ($\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、塩化鉄(II) ($\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、塩化クロム(III) ($\text{CrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、塩化スカンジウム(III) ($\text{ScCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、塩化マンガン(II) ($\text{MnCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)；酢酸亜鉛 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、酢酸チタン ($\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、酢酸ジルコニウム ($\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、酢酸コバルト ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、酢酸鉄(III) ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、酢酸鉄(II) ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)；硫酸亜鉛 ($\text{ZnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、硫酸チタン ($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、硫酸ジルコニウム ($\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、硫酸コバルト ($\text{CoSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、硫酸鉄(III) ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、硫酸鉄(II) ($\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、硫酸マグネシウム(II) ($\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)；水酸化亜鉛 ($\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、水酸化チタン ($\text{Ti}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、水酸化ジルコニウム ($\text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、水酸

化コバルト ($\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、水酸化鉄 (III) ($\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、水酸化鉄 (II) ($\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)；臭化亜鉛 ($\text{ZnBr}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、臭化チタン ($\text{TiBr}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、臭化ジルコニウム ($\text{ZrBr}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、臭化コバルト ($\text{CoBr}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、臭化鉄 (I) ($\text{FeBr}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、臭化鉄 (II) ($\text{FeBr}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)；炭酸亜鉛 ($\text{ZnCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、炭酸コバルト ($\text{CoCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、炭酸鉄 (III) ($\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)；塩化酸化ジルコニウム ($\text{ZrOCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、酢酸モリブデン (II) 二量体 ($(\text{Mo}(\text{CH}_3\text{COO})_2)_2$) 等が挙げられる。なお、 x は、0～12の数である。これらは1種単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。

[0021] 本発明の金属有機構造体は、式(1)で表わされるカルボン酸イオン以外の有機配位子を補助配位子として含むことができる。金属有機構造体に補助配位子を含有させることで、金属有機構造体に高次構造を導入することができる。そのような補助配位子としては、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、5-シアノイソフタル酸、1,3,5-トリメシン酸、1,3,5-トリス(4-カルボキシフェニル)ベンゼン、4,4'-ジカルボキシビフェニル、3,5-ジカルボキシピリジン、2,3-ジカルボキシピラジン、1,3,5-トリス(4-カルボキシフェニル)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(4-カルボキシフェニル)ベンゼン、9,10-アントラセンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、[1,1':4',1'']ターフェニル-3,3'',5,5''-テトラカルボン酸、ビフェニル-3,3'',5,5''-テトラカルボン酸、3,3',5,5'-テトラカルボキシジフェニルメタン、1,3,5-トリス(4'-カルボキシ[1,1'-ビフェニル]-4-イル)ベンゼン、1,3,5-トリス(4-カルボキシフェニル)トリアジン、1,2-ビス(4-カルボキシ-3-ニトロフェニル)エテン、1,2-ビス(4-カルボキシ-3-アミノフェニル)エテン、trans,trans-ムコン酸、フマール酸、ベンゾイミダゾール、イミダゾール、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、ピ

ラジン、4, 4'-ジピリジル、1, 2-ジ(4-ピリジル)エチレン、1, 2-ジ(4-ピリジル)エタン、2, 7-ジアザピレン、4, 4'-アゾビスピリジン、1, 5-ナフチリジン、フェナジン、2ビス(3-(4-ピリジル)-2, 4-ペンタンジオナト)銅等が挙げられる。式(1)で表されるカルボン酸イオンと補助配位子を用いる場合の混合モル比は特に制限されない。

[0022] 本発明の金属有機構造体の製造方法として、特に制限されず、溶媒拡散法、溶媒攪拌法、水熱法等の溶液法、反応溶液にマイクロ波を照射して系全体を短時間に均一に加熱するマイクロ波法、反応容器に超音波を照射することにより、反応容器中で圧力の変化が繰り返し起こり、この圧力の変化により、溶媒が気泡を形成し崩壊するキャビテーションと呼ばれる現象がおき、その際に約5000K、10000barもの高エネルギー場が局所的に形成される結晶の各生成の反応場となる超音波法、溶媒を用いずに、金属イオン発生源と有機配位子を混合する固相合成法、結晶水程度の水を添加して金属イオン発生源と有機配位子を混合するLAG (liquid assisted grinding) 法等のいずれの方法も用いることができる。

[0023] 例えば、金属イオンの発生源となる金属化合物と溶媒とを含有する第一溶液、式(1)で表されるカルボン酸イオン又はその前駆体であるカルボン酸と溶媒とを含有する第二溶液、及び、必要に応じて、補助配位子と溶媒とを含有する第三溶液をそれぞれ調製する工程と、第一溶液と、第二溶液及び第三溶液を混合して反応液を調製し、この反応液を加熱することで、金属有機構造体を得る工程と、を備える。第一～第三溶液は別々に調製する必要はなく、例えば、上記金属化合物、式(1)で表されるカルボン酸イオン又はその前駆体であるカルボン酸、補助配位子となる化合物、溶媒とを1度に混合して1つの溶液を調製してもよい。

[0024] 上記金属化合物と式(1)で表されるカルボン酸イオン又はその前駆体であるカルボン酸との混合モル比は、得られてくる金属有機構造体の細孔サイズ、表面特性に応じて任意に選択することができるが、式(1)で表される

カルボン酸イオン又はその前駆体であるカルボン酸 1 モルに対して金属化合物を 1 モル以上用いるのが好ましく、さらに 1.1 モル以上、さらに 1.2 モル以上、さらに 1.5 モル以上、さらに 2 モル以上、さらに 3 モル以上用いるのが好ましい。

[0025] 反応液中の上記金属イオンの濃度は、25～200ミリモル/Lの範囲が好ましい。

式(1)で表されるカルボン酸イオン又はその前駆体であるカルボン酸の反応液中の濃度は、10～100ミリモル/Lの範囲が好ましい。

補助配位子の反応液中の濃度は、10～100ミリモル/Lであるのが好ましい。

[0026] 用いる溶媒としては、特に限定されないが、N,N-ジメチルホルムアミド(以下「DMF」と記載することがある。)、N,N-ジエチルホルムアミド(以下「DEF」と記載することがある。)、N,N-ジメチルアセトアミド(以下「DMA」と記載することがある。)、N-メチル-2-ピロリドン(以下「NMP」と記載することがある。)、ジメチルスルホキシド(以下「DMSO」と記載することがある。)及び水からなる群より選ばれる1種又は2種以上を混合して用いることができる。また、これらの溶媒にメチルアルコール、エチルアルコール等のアルコールを混合して用いてもよい。

[0027] 反応液の加熱温度は、特に制限されないが、例えば、室温～140℃の範囲、70～140℃の範囲、80～120℃等の範囲を挙げることができる。

[0028] 本発明のガス貯蔵剤は、本発明の金属有機構造体を含む。本発明のガス貯蔵剤は、本発明の金属有機構造体のみからなってもよく、ガス貯蔵剤としての使用に支障をきたさない範囲で他の成分を含んでもよい。本発明のガス貯蔵剤の形状は特に制限されず、例えば、粉状、顆粒状、ペレット状等を挙げることができる。本発明の金属有機構造体は、水素、メタン、アセチレン、二酸化炭素、窒素等のガスを吸着または吸蔵することで、前記ガスを貯

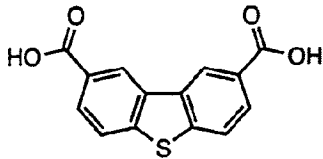
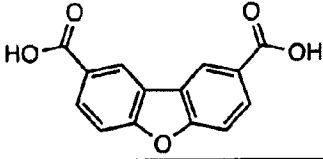
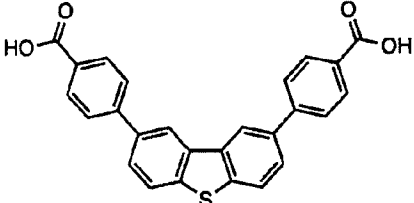
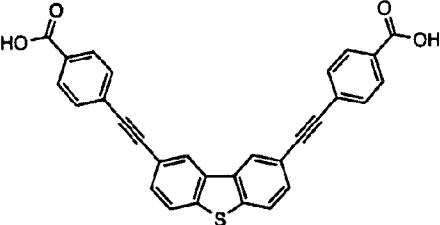
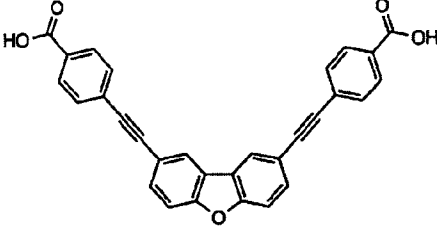
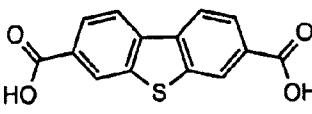
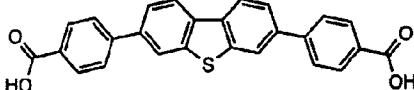
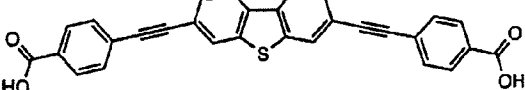
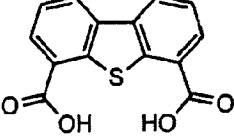
蔵することができる。本発明の金属有機構造体を用いたガスの貯蔵方法は、特に制限されないが、本発明の金属有機構造体とガスを接触させる方法が好ましく、接触させる方法は、特に制限されない。例えば、タンク中に、本発明の金属有機構造体を充填してガス貯蔵タンクとし、該タンク内にガスを流入する方法、タンクの内壁を構成する表面に本発明の金属有機構造体を担持させてガス貯蔵タンクとし、該タンク内にガスを流入する方法、タンクを本発明の金属有機構造体を含む材料で成形してガス貯蔵タンクとし、該タンク内にガスを流入する方法等を挙げることができる。

実施例

[0029] 以下、本発明の実施例を挙げて、本発明を具体的に説明するが、本発明の技術的範囲はこれらの例示に限定されるものではない。本発明の金属有機構造体を構成する式（１）で表されるカルボン酸イオンの前駆体となるカルボン酸として、以下の表１に示す有機配位子１～９を用いた。

[0030]

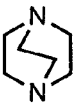
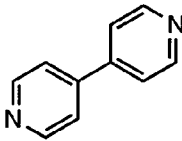
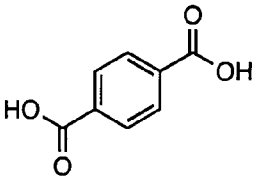
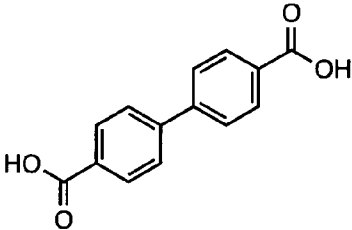
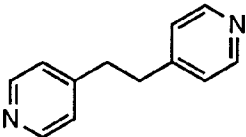
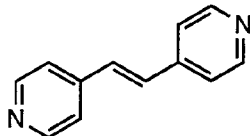
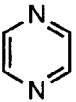
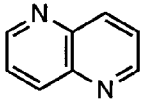
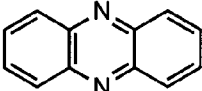
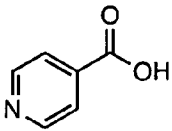
[表1]

1 	2 
3 	4 
5 	6 
7 	8 
9 	

[0031] 補助配位子を含む場合、その補助配位子としては、表2に示す補助配位子1～10を用いた。

[0032]

[表2]

1		2	
3		4	
5		6	
7		8	
9		10	

[0033] [製造例1] 有機配位子1の合成

ジベンゾチオフェン (5.43 mmol) を酢酸 20 mL に溶解させ、臭素 (11.0 mmol) の酢酸 (5 mL) 溶液を 30 分以上かけて滴下した。反応溶液を室温で 2 時間攪拌し、さらに 130℃ で 5 時間攪拌した。反応溶液を室温に戻し、析出した固体をろ過した。得られた固体を水で洗浄し、無水酢酸で再結晶を行うことで無色の固体を得た。得られた固体を水で洗浄することで無色の固体として 2.00 mmol の 2,8-ジブロモジベンゾチオフェンを得た。得られた 2,8-ジブロモジベンゾチオフェン (10.0 mmol) をテトラヒドロフラン 100 mL に溶解させ、−78℃ に冷却した。低温にした反応溶液にノルマルブチルリチウムのヘキサン溶液 (1.57 M) 19.1 mmol を 30 分かけて滴下し、低温のまま 2 時間攪拌した。攪拌後、細かく砕いたドライアイスを加え 1 時間攪拌した。さらに室温で 1 時間攪拌

後、テトラヒドロフランを留去したのちに濃塩酸を加えた。析出した固体をろ過し、水及びメタノールで洗浄した後に100℃で乾燥させることで、8.12 mmolの2,8-ジカルボキシジベンゾチオフен（有機配位子1）を無色固体として得た。

[0034] [製造例2] 有機配位子2の合成

製造例1におけるジベンゾチオフенの代わりにジベンゾフランを用いた以外は製造例1と同様の操作を行い、有機配位子2を無色固体として得た。

[0035] [製造例3] 有機配位子3の合成

2,8-ジブロモジベンゾチオフен（3.31 mmol）、炭酸カリウム（16.5 mmol）、4-メトキシカルボニルフェニルボロン酸（8.26 mmol）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0.165 mmol）、1,2-ジエトキシエタン20 mL、水6 mLを2日間100℃で撹拌した。室温に戻し水を加え、クロロホルムで抽出した有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させろ過し、ろ液を減圧蒸留した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離精製することで、0.877 mmolの2,8-ビス（4-メトキシカルボニルフェニル）ジベンゾチオフенを白色固体として得た。得られた2,8-ビス（4-メトキシカルボニルフェニル）ジベンゾチオフен（0.877 mmol）に水酸化カリウム（4.39 mmol）、メタノール20 mL、水20 mL、テトラヒドロフラン20 mLを加え90℃で終夜撹拌した。室温に戻し、希塩酸を加え析出した固体をろ過し、水でよく洗い乾燥させることで、0.877 mmolの2,8-ビス（4-カルボキシフェニル）ジベンゾチオフен（有機配位子3）を無色固体として得た。

[0036] [製造例4] 有機配位子4の合成

2,8-ジブロモジベンゾチオフен（3.31 mmol）、ヨウ化銅（I）（0.331 mmol）、トリフェニルホスフィン（0.661 mmol）、ビス（トリフェニルホスフィン）パラジウムジクロリド（0.661 mmol）、4-メトキシカルボニルフェニルアセチレン（9.92 mmol）、トリ

エチルアミン30 mLを2日間120℃で攪拌した。室温に戻し水を加え、ジクロロメタンで抽出した有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させる過し、ろ液を減圧蒸留した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離精製することで、2.30 mmolの2, 8-ビス(4-メトキシカルボニルフェニルエチニル)ジベンゾチオフェンを白色固体として得た。得られた2.00 mmolの2, 8-ビス(4-メトキシカルボニルフェニルエチニル)ジベンゾチオフェンに水酸化カリウム(10.0 mmol)、メタノール30 mL、水30 mL、テトラヒドロフラン30 mLを加え90℃で終夜攪拌した。室温に戻し、希塩酸を加え析出した固体をろ過し、水でよく洗い乾燥させることで、1.50 mmolの2, 8-ビス(4-カルボキシフェニルエチニル)ジベンゾチオフェン(有機配位子4)を無色固体として得た。

[0037] [製造例5] 有機配位子5の合成

製造例4の2, 8-ジブロモジベンゾチオフェンの代わりに2, 8-ジブロモジベンゾフランを用いた以外は製造例4と同様の操作を行い、有機配位子5を無色固体として得た。

[0038] [製造例6] 有機配位子6の合成

ジベンゾチオフェン(5.43 mmol)を酢酸(14 mL)に溶解させ、過酸化水素水(2.44 mL)を滴下した。反応溶液を4時間130℃で攪拌した。室温に戻し水に反応溶液をあげ、無色固体を析出させた。得られた懸濁液をろ過し、無色固体を水、メタノールでよく洗い乾燥させることで、5.09 mmolのジベンゾチオフェンジオキシドを無色固体として得た。得られた4.62 mmolのジベンゾチオフェンジオキシドとN-ブロモスクシンイミド(9.24 mmol)を硫酸(150 mL)に溶解させ、室温で24時間攪拌した。得られた懸濁液を氷水にゆっくりとあげ、得られた懸濁液をろ過し、無色固体を水、メタノールでよく洗い乾燥させることで、3.45 mmolの3, 7-ジブロモジベンゾチオフェンジオキシドを無色固体として得た。得られた2.63 mmolの3, 7-ジブロモジベンゾチオフェンジオキシドのジエチルエーテル(40 mL)懸濁液にリチウムアルミニウムヒドリド

(10.4 mmol)を加え、50℃で1時間加熱攪拌した。得られた懸濁液を氷水にあげ、塩酸を加えて酸性にした。反応溶液をクロロホルムで抽出し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させる過し、ろ液を減圧蒸留した。得られた粗生成物をアセトンで再結晶することで1.11 mmolの3,7-ジブロモジベンゾチオフェンを白色固体として得た。得られた5.17 mmolの3,7-ジブロモジベンゾチオフェンをテトラヒドロフラン100 mLに溶解させ、-78℃に冷却した。低温にした反応溶液にノルマルブチルリチウムのヘキサン溶液(1.57 M) 15.5 mmolを30分かけて滴下し、低温のまま2時間攪拌した。攪拌後、細かく砕いたドライアイスを加え1時間攪拌した。さらに室温で1時間攪拌後、テトラヒドロフランを留去したのちに濃塩酸を加えた。析出した固体をろ過し、水及びメタノールで洗浄した後に100℃で乾燥させることで、4.22 mmolの3,7-ジカルボキシジベンゾチオフェン(有機配位子6)を無色固体として得た。

[0039] [製造例7] 有機配位子7の合成

製造例3の2,8-ジブロモジベンゾチオフェンの代わりに3,7-ジブロモジベンゾチオフェンを用いた以外は製造例3と同様の操作を行い、有機配位子7を無色固体として得た。

[0040] [製造例8] 有機配位子8の合成

製造例4の2,8-ジブロモジベンゾチオフェンの代わりに3,7-ジブロモジベンゾチオフェンを用いた以外は製造例4と同様の操作で行い、有機配位子8を無色固体として得た。

[0041] [製造例9] 有機配位子9の合成

ジベンゾチオフェン(10.0 mmol)をヘキサン(10 mL)に溶解させ、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン(30.0 mmol)を加え、-78℃に冷却した。低温にした反応溶液にノルマルブチルリチウムのヘキサン溶液(1.57 M) 30.0 mmolを30分かけて滴下し、低温のまま2時間攪拌した。攪拌後、細かく砕いたドライアイスを加え1時間攪拌した。さらに室温で1時間攪拌後、ヘキサンを留去したのちに濃塩酸を

加えた。析出した固体をろ過し、水及びメタノールで洗浄した後に 100℃で乾燥させることで、4.44 mmol の 4,6-ジカルボキシジベンゾチオフエン（有機配位子 9）を無色固体として得た。

[0042] 得られた有機配位子の¹H-NMRデータを以下に示す。

有機配位子 1

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ : 8.09 (2H, dd), 8.19 (2H, d), 8.95 (2H, d).

有機配位子 2

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ : 7.84 (2H, d), 8.16 (2H, dd), 8.89 (2H, d).

有機配位子 3

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ : 7.95 (2H, dd), 8.03–8.09 (8H, m), 8.17 (2H, d), 9.02 (2H, d).

有機配位子 4

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ : 7.70–7.75 (6H, m), 8.00 (4H, d), 8.16 (2H, d), 8.78 (2H, s).

有機配位子 5

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ : 7.75 (4H, d), 7.78 (2H, d), 7.83 (2H, d), 7.99 (4H, d), 8.52 (2H, s).

有機配位子 6

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ : 8.07 (2H, d), 8.55 (2H, dd), 8.68 (2H, s).

有機配位子 7

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ : 7.91 (2H, d), 7.95 (4H, d), 8.06 (4H, d), 8.47 (2H, s), 8.51 (2H, d).

有機配位子 8

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ : 7.69 (4H, d), 7.72 (2H, d), 7.98 (4H, d), 8.36 (2H, s), 8.47 (2H, d).

有機配位子 9

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.67 (2H, t), 8.20 (2H, dd), 8.70 (2H, dd).

[0043] [実施例 1-1]

有機配位子 1 (0.5 mmol)、硝酸亜鉛六水和物 (1.0 mmol) に DMF 10 mL を加え、オープン (反応条件: 90°C、48 時間) にて加熱した。室温に戻し、上澄みを除去した。DMF 10 mL を用い洗浄後、溶媒を除去し、クロロホルムへと溶媒を交換した。クロロホルムを 10 mL 加え、終夜浸漬させた。クロロホルムを除去後、150°C で真空乾燥を 5 時間行い、無色固体として金属有機構造体 1-1 を得た。

[0044] [実施例 1-2] ~ [実施例 1-5]

下記表 3 に示す有機配位子、溶媒、温度、加熱時間、及び有機配位子の濃度で反応を行う以外は、実施例 1-1 と同様の操作を行い、金属有機構造体 1-2 ~ 1-5 を得た。その結果を表 3 に示す。表 3 における「濃度 (M)」は、溶媒中の有機配位子の割合として算出した。実施例 1-34 で使用した溶媒の「DMF + MeOH」は、DMF 9 mL と MeOH 1 mL の混合溶媒である。

以下の表中においては、「濃度 (M)」は、溶媒中の有機配位子の割合として算出した、有機配位子の濃度を意味する。

[0045]

[表3]

実施例	有機配位子	溶媒	温度(℃)	加熱時間(h r)	濃度(M)	性状
1-2	1	DMF	120	48	0.05	淡褐色固体
1-3	1	DEF	90	48	0.05	無色固体
1-4	1	DEF	120	48	0.05	淡褐色固体
1-5	1	NMP	120	48	0.05	無色固体
1-6	1	DMF	120	168	0.0217	無色固体
1-7	1	DEF	120	48	0.0217	ベージュ固体
1-8	1	DMF	120	48	0.025	無色固体
1-9	2	DMF	90	48	0.05	無色固体
1-10	2	DMF	120	48	0.05	無色固体+ 淡褐色固体
1-11	2	DEF	90	48	0.05	無色固体+ 淡褐色固体
1-12	2	DEF	120	48	0.05	無色固体+ 褐色固体
1-13	3	DMF	90	48	0.05	淡褐色固体
1-14	3	DMF	120	48	0.05	褐色固体
1-15	3	DEF	90	48	0.05	黄色固体
1-16	3	DEF	120	48	0.05	黄色固体
1-17	4	DMF	90	48	0.05	無色固体
1-18	4	DMF	120	48	0.05	淡黄色固体
1-19	4	DEF	90	48	0.05	無色固体
1-20	4	DEF	120	48	0.05	淡褐色固体
1-21	5	DMF	90	48	0.05	黒茶色固体
1-22	5	DMF	120	48	0.05	黒緑色固体
1-23	5	DEF	90	48	0.05	肌色固体
1-24	5	DEF	120	48	0.05	茶褐色固体
1-25	5	NMP	120	168	0.05	黒褐色固体
1-26	6	DMF	90	48	0.05	黄色固体
1-27	6	DMF	120	48	0.05	淡黄色固体
1-28	6	DEF	90	48	0.05	淡茶色固体
1-29	6	DEF	120	48	0.05	淡褐色固体
1-30	6	NMP	120	168	0.05	淡橙色固体

1-31	6	DMF	120	48	0.0217	ベージュ固体
1-32	6	DEF	120	48	0.0217	褐色固体
1-33	6	DMF	90	336	0.0217	無色固体
1-34	6	DMF + MeOH	120	168	0.0121	無色固体
1-35	7	DMF	90	48	0.05	無色固体
1-36	7	DMF	120	48	0.05	淡黄色固体
1-37	7	DEF	90	48	0.05	無色固体
1-38	7	DEF	120	48	0.05	淡黄色固体
1-39	7	NMP	120	168	0.05	淡橙色固体
1-40	7	DMSO	120	168	0.05	無色固体
1-41	8	DMF	90	48	0.05	深緑色固体
1-42	8	DMF	120	48	0.05	深緑色固体
1-43	8	DEF	90	48	0.05	深緑色固体
1-44	8	DEF	120	48	0.05	黄土色固体
1-45	9	DMF	90	48	0.05	淡黄色固体
1-46	9	DMF	120	48	0.05	無色固体
1-47	9	DEF	90	48	0.05	淡黄色固体
1-48	9	DEF	120	48	0.05	淡褐色固体
1-49	9	DMF	120	48	0.0217	無色固体
1-50	9	DEF	120	48	0.0217	ベージュ固体
1-51	9	NMP	120	168	0.05	淡橙色固体

[0046] [実施例2-1]

有機配位子1 (0.5 mmol) をDMF 7.5 mL に溶解させ、そこに補助配位子1 (0.2 mmol) 及び硝酸亜鉛六水和物 (0.5 mmol) を加え、オーブン (反応条件: 90°C、48時間) にて加熱した。室温に戻し、上澄みを除去した。DMF 10 mL を用い洗浄後、溶媒を除去し、クロロホルムへと溶媒を交換した。クロロホルムを10 mL 加え、終夜浸漬させた。クロロホルムを除去後、150°Cで真空乾燥を5時間行い、無色固体として金属有機構造体2-1を得た。

[0047] [実施例2-2] ~ [実施例2-33]

下記表4に示す有機配位子、補助配位子、溶媒、温度、加熱時間、及び有機配位子の濃度で反応を行う以外は、実施例2-1と同様の操作を行い、金属有機構造体2-2~2-33を得た。その結果を表4に示す。実施例2-5及び2-7では、DMF 5 mL とNMP 5 mL の混合溶媒を使用し、実施例2-6及び2-8では、DMF 30 mL とNMP 30 mL の混合溶媒を使用

した。また、実施例 2-23 及び 2-24 では、DMF 5 mL と水 1 mL と EtOH 2 mL の混合溶媒を使用した。

[0048] [表4]

実施例	有機配位子	補助配位子	溶媒	温度 (°C)	加熱時間 (h r)	濃度 (M)	性状
2-2	1	1	DEF	120	48	0.05	淡黄色固体
2-3	1	1	NMP	120	168	0.05	橙色固体+無色固体
2-4	1	2	DMF	120	48	0.025	淡黄色固体
2-5	1	3	DMF+NMP	120	48	0.01	淡黄色固体
2-6	1	3	DMF+NMP	120	48	0.00167	淡褐色固体
2-7	1	4	DMF+NMP	120	48	0.01	淡褐色固体
2-8	1	4	DMF+NMP	120	48	0.00167	淡褐色固体
2-9	2	1	DMF	120	48	0.05	無色固体
2-10	2	1	DEF	120	48	0.05	褐色固体
2-11	3	1	DMF	120	48	0.05	無色固体+桃色固体
2-12	3	1	DEF	120	48	0.05	無色固体+桃色固体
2-13	4	1	DMF	120	48	0.05	淡黄色固体
2-14	4	1	DEF	120	48	0.05	淡茶色固体
2-15	5	1	DMF	120	48	0.05	灰色固体
2-16	5	1	DEF	120	48	0.05	淡茶色固体
2-17	5	1	DMSO	120	168	0.05	黒色固体
2-18	6	1	DMF	120	48	0.05	淡黄色固体
2-19	6	1	DEF	120	48	0.05	淡黄色固体
2-20	6	2	DMA	120	48	0.01	無色固体
2-21	6	2	DMF	120	48	0.01	ページュ固体
2-22	6	1	DMF	120	48	0.0667	淡橙色固体
2-23	6	5	DMF+H ₂ O+EtOH	80	48	0.0125	無色固体
2-24	6	6	DMF+H ₂ O+EtOH	80	48	0.0125	無色固体
2-25	6	2	DMF	80	48	0.02	淡黄色固体
2-26	7	1	DMF	120	48	0.05	無色固体
2-27	7	1	DEF	120	48	0.05	無色固体
2-28	7	1	DMSO	120	168	0.05	無色固体
2-29	8	1	DMF	120	48	0.05	黄土色固体
2-30	8	1	DEF	120	48	0.05	黄土色固体
2-31	9	1	DMF	120	48	0.05	無色固体
2-32	9	1	DEF	120	48	0.05	淡褐色固体
2-33	9	1	NMP	120	168	0.05	淡橙色固体

[0049] [実施例 3-1]

有機配位子 1 (0.294 mmol)、硝酸アルミニウム九水和物 (0.382 mmol) に DEF 9.2 mL を加え、オーブン (反応条件: 120°C、168 時間) にて加熱した。室温に戻し、上澄みを除去した。DEF 10 mL を用い洗浄後、溶媒を除去し、クロロホルムへと溶媒を交換した。クロロホルムを 10 mL 加え、終夜浸漬させた。クロロホルムを除去後、150°C で真空乾燥を 5 時間行い、茶色固体として金属有機構造体 3-1 を得た。

[0050] [実施例 3-2] ~ [実施例 3-8]

下記表 5 に示す有機配位子、溶媒、温度、加熱時間、及び有機配位子の濃度で反応を行う以外は、実施例 3-1 と同様の操作を行い、金属有機構造体 3-2 ~ 3-8 を得た。その結果を表 5 に示す。

[0051] [表 5]

実施例	有機配位子	溶媒	温度 (°C)	加熱時間 (hr)	濃度 (M)	性状
3-2	6	DMF	120	48	0.032	無色固体
3-3	6	DEF	120	48	0.032	無色固体
3-4	6	DMF	90	336	0.0217	無色固体
3-5	6	DEF	90	48	0.0217	ベージュ固体
3-6	9	DMF	120	48	0.032	黄色固体
3-7	9	DEF	120	48	0.032	褐色固体
3-8	9	DMF	90	48	0.0217	淡橙色固体

[0052] [実施例 4-1]

有機配位子 6 (0.2 mmol)、硝酸銅三水和物 (0.2 mmol) に DEF 9.2 mL を加え、オーブン (反応条件: 120°C、168 時間) にて加熱した。室温に戻し、上澄みを除去した。DEF 10 mL を用い洗浄後、溶媒を除去し、クロロホルムへと溶媒を交換した。クロロホルムを 10 mL 加え、終夜浸漬させた。クロロホルムを除去後、150°C で真空乾燥を 5 時間行い、淡青緑色固体として金属有機構造体 4-1 を得た。

[0053] [実施例 4-2] ~ [実施例 4-8]

下記表 6 に示す有機配位子、溶媒、温度、及び加熱時間で反応を行う以外は、実施例 4-1 と同様の操作を行い、金属有機構造体 4-2 ~ 4-8 を得た。

。その結果を表 6 に示す。

[0054] [表6]

実施例	有機配位子	溶媒	温度 (℃)	加熱時間 (h r)	性状
4-2	6	DMF	90	48	水色固体
4-3	6	DEF	90	48	水色固体
4-4	6	DMA	90	48	淡青緑色固体
4-5	9	DMF	120	48	淡青緑色固体
4-6	9	DEF	120	48	淡青緑色固体
4-7	9	DMA	90	48	淡青緑色固体
4-8	9	DMA	120	48	淡青緑色固体

[0055] [実施例 5-1]

有機配位子 1 (0.2 mmol) を DEF 9.2 mL に溶解させ、そこに補助配位子 2 (0.2 mmol) 及び硝酸銅三水和物 (0.2 mmol) を加え、オーブン (反応条件: 120℃、48 時間) にて加熱した。室温に戻し、上澄みを除去した。DMF 10 mL を用い洗浄後、溶媒を除去し、クロロホルムへと溶媒を交換した。クロロホルムを 10 mL 加え、終夜浸漬させた。クロロホルムを除去後、150℃で真空乾燥を 5 時間行い、淡青緑色固体として金属有機構造体 5-1 を得た。

[0056] [実施例 5-2] ~ [実施例 5-27]

下記表 7 に示す有機配位子、補助配位子、溶媒、及び温度で反応を行う以外は、実施例 5-1 と同様の操作を行い、金属有機構造体 5-2 ~ 5-27 を得た。その結果を表 7 に示す。

[0057]

[表7]

実施例	有機配位子	補助配位子	溶媒	温度 (°C)	性状
5-2	1	5	DMF	120	暗青緑色固体
5-3	1	7	DMF	120	淡青緑色固体
5-4	1	8	DMF	120	淡青緑色固体
5-5	1	9	DMF	120	淡青緑色固体
5-6	1	2	DMA	120	暗青色固体
5-7	1	7	DMA	120	青緑色固体
5-8	1	8	DMA	120	青緑色固体
5-9	1	9	DMA	120	暗青緑色固体
5-10	1	5	DMF	90	深青色固体
5-11	1	6	DMF	90	深青色固体
5-12	1	6	DMF	120	深青色固体
5-13	1	6	DMF	120	淡黒黄色固体
5-14	1	6	DEF	120	白青色固体
5-15	1	6	DMA	120	白紫色固体
5-16	1	6	NMP	120	白紫色固体
5-17	6	2	DMA	120	淡青緑色固体
5-18	6	5	DMA	120	淡青緑色固体
5-19	6	7	DMA	120	淡青緑色固体
5-20	6	8	DMA	120	淡青緑色固体
5-21	6	9	DMA	120	淡青緑色固体
5-22	9	1	DMA	120	暗青色固体
5-23	9	2	DMA	120	緑色固体
5-24	9	5	DMA	120	緑色固体
5-25	9	7	DMA	120	緑色固体
5-26	9	8	DMA	120	緑色固体
5-27	9	9	DMA	120	緑色固体

[0058] [実施例6-1]

有機配位子1 (0.2 mmol)、塩化ジルコニウム (0.2 mmol) に DMF 9.2 mL を加え、オープン (反応条件: 120°C、168時間) にて加熱した。室温に戻し、上澄みを除去した。DMF 10 mL を用い洗浄後、溶媒を除去し、クロロホルムへと溶媒を交換した。クロロホルムを10 mL 加え、終夜浸漬させた。クロロホルムを除去後、150°Cで真空乾燥を5時間行い、茶色固体として金属有機構造体6-1を得た。

[0059] [実施例6-2] ~ [実施例6-8]

下記表8に示す有機配位子、溶媒、及び温度で反応を行う以外は、実施例6

－ 1 と同様の操作を行い、金属有機構造体 6－2～6－8 を得た。その結果を表 8 に示す。

[0060] [表8]

実施例	有機配位子	溶媒	温度 (℃)	性状
6－2	1	DEF	120	無色固体＋淡黄色固体
6－3	6	DMF	120	無色固体
6－4	6	DEF	120	ベージュ固体
6－5	6	DMF	90	無色固体
6－6	6	DEF	90	無色固体
6－7	9	DMF	120	無色固体
6－8	9	DEF	120	無色固体

[0061] [実施例 7－1]

有機配位子 6 (0.2 mmol) を DMF 18 mL に溶解させ、そこに添加物としてトリフルオロ酢酸 (1.7 mL) 及び塩化ジルコニウム (0.2 mmol) を加え、オープン (反応条件: 120℃、48 時間) にて加熱した。室温に戻し、上澄みを除去した。DMF 10 mL を用い洗浄後、溶媒を除去し、クロロホルムへと溶媒を交換した。クロロホルムを 10 mL 加え、終夜浸漬させた。クロロホルムを除去後、150℃で真空乾燥を 5 時間行い、淡青緑色固体として金属有機構造体 7－1 を得た。

[0062] [実施例 7－2] ～ [実施例 7－11]

下記表 9 に示す添加物、加熱温度、及び有機配位子の濃度で反応を行う以外は、実施例 7－1 と同様の操作を行い、金属有機構造体 7－2～7－11 を得た。その結果を表 9 に示す。

[0063]

[表9]

実施例	添加物	加熱時間 (h r)	濃度 (M)	性状
7-2	酢酸	4 8	0. 0 1 1	無色固体
7-3	塩酸	4 8	0. 0 1 1 6	無色固体
7-4	酢酸	1 6 8	0. 0 1 0 2	無色固体
7-5	ギ酸	1 6 8	0. 0 1 0 2	無色固体
7-6	トリフルオロ酢酸	4 8	0. 0 1 1 6	無色固体
7-7	ギ酸	4 8	0. 0 1 1 6	無色固体
7-8	塩酸	1 6 8	0. 0 1 1 1	無色固体
7-9	硝酸	1 6 8	0. 0 1 1 1	無色固体
7-10	無水酢酸	1 6 8	0. 0 1 1 1	無色固体
7-11	安息香酸	1 6 8	0. 0 1 1 1	無色固体

[0064] [実施例8-1]

有機配位子1 (0. 2 mmol)、硝酸ニッケル六水和物 (0. 2 mmol) にDMF 9. 2 mLを加え、オーブン (反応条件: 120℃、48時間) にて加熱した。室温に戻し、上澄みを除去した。DMF 10 mLを用い洗浄後、溶媒を除去し、クロロホルムへと溶媒を交換した。クロロホルムを10 mL加え、終夜浸漬させた。クロロホルムを除去後、150℃で真空乾燥を5時間行い、茶色固体として金属有機構造体8-1を得た。

[0065] [実施例8-2] ~ [実施例8-6]

下記表10に示す有機配位子、溶媒、加熱温度、及び有機配位子の濃度で反応を行う以外は、実施例8-1と同様の操作を行い、金属有機構造体8-2 ~ 8-6を得た。その結果を表10に示す。

[0066] [表10]

実施例	有機配位子	溶媒	加熱時間 (h r)	濃度 (M)	性状
8-2	1	DMF	4 8	0. 0 3 2	無色固体
8-3	6	DEF	4 8	0. 0 3 2	無色固体
8-4	6	DMF	3 3 6	0. 0 2 1 7	無色固体
8-5	9	DEF	4 8	0. 0 2 1 7	ベージュ固体
8-6	9	DMF	4 8	0. 0 3 2	黄色固体

[0067] [実施例 9-1]

有機配位子 1 (0.2 mmol)、硝酸コバルト六水和物 (0.2 mmol) に DMF 9.2 mL を加え、オーブン (反応条件: 120°C、168 時間) にて加熱した。室温に戻し、上澄みを除去した。DMF 10 mL を用い洗浄後、溶媒を除去し、クロロホルムへと溶媒を交換した。クロロホルムを 10 mL 加え、終夜浸漬させた。クロロホルムを除去後、150°C で真空乾燥を 5 時間行い、淡紫色固体として金属有機構造体 9-1 を得た。

[0068] [実施例 9-2] ~ [実施例 9-6]

下記表 11 に示す有機配位子、溶媒、加熱時間、及び有機配位子の濃度で反応を行う以外は、実施例 9-1 と同様の操作を行い、金属有機構造体 9-2 ~ 9-6 を得た。その結果を表 11 に示す。

[0069] [表11]

実施例	有機配位子	溶媒	加熱時間 (h r)	濃度 (M)	性状
9-2	1	DMF	48	0.0217	焦げ茶色固体
9-3	6	DEF	48	0.0217	淡紫色固体
9-4	6	DMF	48	0.0217	淡茶褐色固体
9-5	9	DEF	48	0.0217	紫色固体
9-6	9	DMF	48	0.0217	淡紫色固体

[0070] [実施例 10-1]

有機配位子 1 (0.2 mmol)、塩化クロム六水和物 (0.2 mmol) に DMF 9.2 mL を加え、オーブン (反応条件: 120°C、168 時間) にて加熱した。室温に戻し、上澄みを除去した。DMF 10 mL を用い洗浄後、溶媒を除去し、クロロホルムへと溶媒を交換した。クロロホルムを 10 mL 加え、終夜浸漬させた。クロロホルムを除去後、150°C で真空乾燥を 5 時間行い、深緑色固体として金属有機構造体 10-1 を得た。

[0071] [実施例 10-2] ~ [実施例 10-10]

下記表 12 に示す有機配位子、溶媒、温度、及び加熱時間で反応を行う以外は、実施例 10-1 と同様の操作を行い、金属有機構造体 10-2 ~ 10-10 を得た。その結果を表 12 に示す。

[0072] [表12]

実施例	有機配位子	溶媒	温度 (°C)	加熱時間 (h r)	性状
10-2	1	DEF	120	48	深緑色固体
10-3	6	DMF	120	48	淡緑色固体
10-4	6	DEF	120	48	淡緑色固体
10-5	6	DMF	90	48	淡緑色固体
10-6	6	DEF	90	48	水色固体
10-7	9	DMF	120	48	淡緑色固体
10-8	9	DEF	120	48	淡黄緑色固体
10-9	9	DMF	90	48	淡緑色固体
10-10	9	DEF	90	48	淡緑色固体

[0073] [実施例11-1]

有機配位子1 (0.2 mmol)、塩化鉄六水和物 (0.2 mmol) にDMF 9.2 mLを加え、オープン (反応条件: 120°C、48時間) にて加熱した。室温に戻し、上澄みを除去した。DMF 10 mLを用い洗浄後、溶媒を除去し、クロロホルムへと溶媒を交換した。クロロホルムを10 mL加え、終夜浸漬させた。クロロホルムを除去後、150°Cで真空乾燥を5時間行い、橙色固体として金属有機構造体11-1を得た。

[0074] [実施例11-2] ~ [実施例11-6]

下記表13に示す有機配位子、溶媒、及び温度で反応を行う以外は、実施例11-1と同様の操作を行い、金属有機構造体11-2~11-6を得た。その結果を表13に示す。

[0075] [表13]

実施例	有機配位子	溶媒	温度 (°C)	性状
11-2	1	DEF	120	橙色固体
11-3	1	DEF	90	暗赤色固体
11-4	6	DEF	120	橙色固体
11-5	9	DMF	120	橙色固体
11-6	9	DEF	120	橙色固体

[0076] [実施例12-1]

有機配位子1 (0.2 mmol)、塩化スカンジウム六水和物 (0.2 mmol)

o l) に DMF 9.2 mL を加え、オーブン（反応条件：120℃、48時間）にて加熱した。室温に戻し、上澄みを除去した。DMF 10 mL を用い洗浄後、溶媒を除去し、クロロホルムへと溶媒を交換した。クロロホルムを10 mL 加え、終夜浸漬させた。クロロホルムを除去後、150℃で真空乾燥を5時間行い、無色固体として金属有機構造体 12-1 を得た。

[0077] [実施例 12-2] ～ [実施例 12-6]

下記表 14 に示す有機配位子、溶媒、温度、及び加熱時間で反応を行う以外は、実施例 12-1 と同様の操作を行い、金属有機構造体 12-2 ～ 12-6 を得た。その結果を表 14 に示す。

[0078] [表14]

実施例	有機配位子	溶媒	温度 (℃)	加熱時間 (h r)	性状
12-2	1	DEF	90	336	無色固体
12-3	6	DMF	120	48	無色固体
12-4	6	DEF	120	48	無色固体
12-5	9	DMF	120	48	無色固体
12-6	9	DEF	120	48	無色固体

[0079] [実施例 13-1]

有機配位子 1 (0.2 mmol)、酢酸モリブデン二量体 (0.1 mmol) に DEF 9.2 mL を加え、オーブン（反応条件：120℃、168時間）にて加熱した。室温に戻し、上澄みを除去した。DEF 10 mL を用い洗浄後、溶媒を除去し、クロロホルムへと溶媒を交換した。クロロホルムを10 mL 加え、終夜浸漬させた。クロロホルムを除去後、150℃で真空乾燥を5時間行い、褐色固体として金属有機構造体 13-1 を得た。

[0080] [実施例 13-2] ～ [実施例 13-3]

下記表 15 に示す有機配位子、溶媒、温度、及び加熱時間で反応を行う以外は、実施例 13-1 と同様の操作を行い、金属有機構造体 13-2 ～ 13-3 を得た。その結果を表 15 に示す。

[0081]

[表15]

実施例	有機配位子	溶媒	温度 (°C)	加熱時間 (h r)	性状
1 3 - 2	1	DMF	9 0	3 3 6	褐色固体
1 3 - 3	9	DMF	1 2 0	1 6 8	無色固体

[0082] [実施例 1 4 - 1]

有機配位子 1 (0. 2 mmol)、塩化マンガン四水和物 (0. 2 mmol) に DMF 9. 2 mL を加え、オープン (反応条件: 1 2 0 °C、1 6 8 時間) にて加熱した。室温に戻し、上澄みを除去した。DMF 1 0 mL を用い洗浄後、溶媒を除去し、クロロホルムへと溶媒を交換した。クロロホルムを 1 0 mL 加え、終夜浸漬させた。クロロホルムを除去後、1 5 0 °C で真空乾燥を 5 時間行い、無色固体として金属有機構造体 1 4 - 1 を得た。

[0083] [実施例 1 4 - 2] ~ [実施例 1 4 - 7]

下記表 1 6 に示す有機配位子、溶媒、温度、及び加熱時間で反応を行う以外は、実施例 1 4 - 1 と同様の操作を行い、金属有機構造体 1 4 - 2 ~ 1 4 - 7 を得た。その結果を表 1 6 に示す。

[0084] [表16]

実施例	有機配位子	溶媒	温度 (°C)	加熱時間 (h r)	性状
1 4 - 2	1	DMF	9 0	3 3 6	無色固体
1 4 - 3	6	DMF	1 2 0	1 6 8	淡黄色固体
1 4 - 4	6	DEF	1 2 0	1 6 8	淡黄色固体
1 4 - 5	9	DMF	1 2 0	1 6 8	ベージュ固体
1 4 - 6	9	DEF	1 2 0	1 6 8	ベージュ固体
1 4 - 7	9	DMF	9 0	3 3 6	淡橙色固体

[0085] [実施例 1 5 - 1]

有機配位子 6 (0. 0 1 mmol) を、MeOH 1 0 mL、EtOH 2 mL、水 2 mL と混ぜ、そこに補助配位子 5 (0. 0 2 mmol)、炭酸カリウム (0. 0 2 mmol) 及び塩化マンガン四水和物 (0. 0 2 mmol) を加え、オープン (反応条件: 8 0 °C、1 6 8 時間) にて加熱した。室温に戻し、上澄みを除去した。DMF 1 0 mL を用い洗浄後、溶媒を除去し、クロ

クロロホルムへと溶媒を交換した。クロロホルムを10 mL加え、終夜浸漬させた。クロロホルムを除去後、150℃で真空乾燥を5時間行い、無色固体として金属有機構造体15-1を得た。

[0086] [実施例16-1]

有機配位子6 (0.2 mmol)、硝酸マグネシウム六水和物 (0.2 mmol) にDMF 9.2 mLを加え、オープン (反応条件: 120℃、168時間) にて加熱した。室温に戻し、上澄みを除去した。DMF 10 mLを用い洗浄後、溶媒を除去し、クロロホルムへと溶媒を交換した。クロロホルムを10 mL加え、終夜浸漬させた。クロロホルムを除去後、150℃で真空乾燥を5時間行い、無色固体として金属有機構造体16-1を得た。

[0087] [実施例16-2] ~ [実施例16-5]

下記表17に示す有機配位子、溶媒、温度、及び加熱時間で反応を行う以外は、実施例16-1と同様の操作を行い、金属有機構造体16-2~16-5を得た。その結果を表17に示す。

[0088] [表17]

実施例	有機配位子	溶媒	温度 (℃)	加熱時間 (hr)	性状
16-2	6	DEF	120	168	淡黄色固体
16-3	9	DMF	120	168	無色固体
16-4	9	DEF	120	168	淡茶色固体
16-5	9	DEF	90	336	淡橙色固体

[0089] [実施例17-1]

有機配位子6 (0.1 mmol)、オキシ塩化ジルコニウム (0.1 mmol) にDMF 2 mLを加え、オープン (反応条件: 120℃、48時間) にて加熱した。室温に戻し、上澄みを除去した。DMF 5 mLを用い洗浄後、溶媒を除去し、クロロホルムへと溶媒を交換した。クロロホルムを5 mL加え、終夜浸漬させた。クロロホルムを除去後、150℃で真空乾燥を5時間行い、淡黄色固体として金属有機構造体17-1を得た。

[0090] [実施例18-1]

有機配位子 6 (0.1 mmol)、塩化チタン (0.1 mmol) に DMF 2 mL を加え、オーブン (反応条件: 120°C、48 時間) にて加熱した。室温に戻し、上澄みを除去した。DMF 5 mL を用い洗浄後、溶媒を除去し、クロロホルムへと溶媒を交換した。クロロホルムを 5 mL 加え、終夜浸漬させた。クロロホルムを除去後、150°C で真空乾燥を 5 時間行い、淡黄色固体として金属有機構造体 18-1 を得た。

[0091] [実施例 19-1]

有機配位子 6 (0.1 mmol)、マツモトファインケミカル株式会社製オルガチックス TC-400 ($\text{Ti}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N})_2$) (0.1 mmol) に DMF 2 mL を加え、オーブン (反応条件: 120°C、48 時間) にて加熱した。室温に戻し、上澄みを除去した。DMF 5 mL を用い洗浄後、溶媒を除去し、クロロホルムへと溶媒を交換した。クロロホルムを 5 mL 加え、終夜浸漬させた。クロロホルムを除去後、150°C で真空乾燥を 5 時間行い、無色固体として金属有機構造体 19-1 を得た。

[0092] [実施例 20-1]

有機配位子 6 (0.1 mmol) を DMF 2 mL に溶解させ、そこに補助配位子 10 (0.1 mmol) 及び金属試薬として硝酸亜鉛六水和物 (0.1 mmol) を加え、オーブン (反応条件: 120°C、48 時間) にて加熱した。室温に戻し、上澄みを除去した。DMF 5 mL を用い洗浄後、溶媒を除去し、クロロホルムへと溶媒を交換した。クロロホルムを 5 mL 加え、終夜浸漬させた。クロロホルムを除去後、150°C で真空乾燥を 5 時間行い、無色固体として金属有機構造体 20-1 を得た。

[0093] [実施例 20-2] ~ [実施例 20-13]

下記表 18 に示す金属塩又は金属化合物の試薬を用いて反応を行う以外は、実施例 20-1 と同様の操作を行い、金属有機構造体 20-2 ~ 20-13 を得た。その結果を表 18 に示す。

[0094]

[表18]

実施例	金属塩又は金属化合物の試薬	性状
20-2	硝酸コバルト六水和物	紫色固体
20-3	硝酸銅三水和物	水色固体
20-4	硝酸鉄九水和物	茶色固体
20-5	硝酸アルミニウム九水和物	無色固体
20-6	硝酸クロム九水和物	深緑色固体
20-7	硝酸マグネシウム六水和物	淡黄色固体
20-8	硝酸ニッケル六水和物	緑白色固体
20-9	塩化マンガン二水和物	淡黄色固体
20-10	塩化ジルコニウム	無色固体
20-11	オキシ塩化ジルコニウム	無色固体
20-12	塩化チタン	黄色固体
20-13	オルガチックスTC-400 ($\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N})_2$)	無色固体

[0095] (BET比表面積測定及び水素貯蔵量測定)

得られた金属有機構造体の一部について、BET比表面積及び77K一大気圧における水素貯蔵量を測定した。

BET比表面積及び77K一大気圧における水素貯蔵量の測定は、ガス吸着量測定装置Tristar-11 (Micromeritics社製)を用いて行った。

BET比表面積は次の方法で算出した。金属有機構造体の50mg程度を、ガラスセルの内部に入れた。ガラスセルの内部は135℃の温度で真空まで減圧し、6時間乾燥させた。ガラスセルをガス吸着量測定装置に装着し、液体窒素入りの恒温槽に浸漬した。ガラスセルに含有される窒素の圧力を徐々に増加させた。ガラスセルの内部に導入された窒素の圧力が 1.0×10^5 Paとなるまで測定を行った。

77K常圧での水素貯蔵量は次の方法で算出した。窒素の測定後、水素へとガス種を変更し測定を行った。ガラスセルに含有される水素の圧力を徐々に増加させた。ガラスセルの内部に導入された水素の圧力が 1.0×10^5 Paとなるまで測定を行った。

測定したBET比表面積の結果を表19に示した。測定した77K一大気

圧における水素貯蔵量を表 19 に示した。

[0096] [表19]

金属有機構造体番号	B E T 比表面積 (m^2/g)	水素貯蔵量 ($\text{wt}\%$)
1-27	371	0.533
1-31	727	0.831
1-34	1034	0.920
1-40	25.1	0.676
2-5	1879	0.754
2-6	1218	0.558
3-2	889	1.064
3-3	1070	1.216
3-4	633	0.880
3-5	479	0.649
3-6	311	0.634
4-2	226	0.564
5-1	146	0.646
5-2	680	1.699
5-4	211	0.563
5-6	183	0.842
5-8	195	0.842
5-9	30.4	0.504
5-10	501	1.116
5-11	352	0.793
5-12	316	0.663
5-15	34.89	0.513
5-17	183	0.842
5-18	113	0.695
5-22	795	1.043
6-3	360	0.581
6-4	345	0.656
6-5	339	0.525
7-1	1968	1.767
7-2	1788	1.722
7-3	646	0.779
7-4	1742	1.660
7-5	1535	1.486
7-6	1404	1.386
7-7	1251	1.288
7-8	1353	1.337
7-9	1873	1.562
7-10	1596	1.536
7-11	1990	1.758
10-3	618	0.913
10-4	514	0.778
10-5	334	0.693

1 0 - 6	4 8 4	0.7 3 1
1 0 - 7	1 1 7	0.7 7 4
1 0 - 8	4 9	0.5 9 2
1 0 - 1 0	7.3 4	0.5 0 7
1 1 - 1	3 6 4	0.8 4 4
1 1 - 2	3 6 0	0.8 0 5
1 2 - 1	3 4 4	0.6 6 1
1 2 - 2	3 9.1	0.7 1 6
1 4 - 1	4 4.3	0.8 4 3
1 4 - 6	3 7.8	0.6 7 4
1 6 - 4	6 7.2	0.7 3 7
1 7 - 1	7 4 6.6	0.9 1 4
1 8 - 1	5 3 5.9	0.7 2 1
1 9 - 1	2 2 0.2	0.6 7 3
2 0 - 1	2 1 3.5	0.7 1 7
2 0 - 2	3 9 3.1	0.9 3 2
2 0 - 3	1 4 8.3	0.4 8 4
2 0 - 4	3 2 1.1	0.6 0 6
2 0 - 5	6 8 8.3	0.8 7 4
2 0 - 6	1.2 7 5	0.7 3 4
2 0 - 7	5 5.9 5	0.2 9 2
2 0 - 8	6 8 2.6	1.4 9 2
2 0 - 9	7 0.5 6	0.1 8 5
2 0 - 1 0	5 0 1.8	0.7 4 9
2 0 - 1 1	1 0 8 0	1.1 9 0
2 0 - 1 2	4 8 2.3	0.7 8 4
2 0 - 1 3	1 2 9.7	0.4 7 9

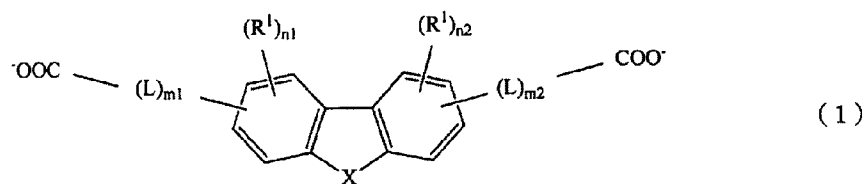
産業上の利用可能性

[0097] 本発明の金属有機構造体は、水素等のガスを実用的な水準で貯蔵できる。
 そのため、燃料電池等の水素を利用したエネルギー分野に好適に使用できる。
 。

請求の範囲

[請求項1] 式(1)で表されるカルボン酸イオンと多価金属イオンが結合してなる金属有機構造体(但し、式(1)で表されるカルボン酸イオンと2価の銅イオンが結合してなる金属有機構造体であって、式(1)におけるXが硫黄原子であり、 m_1 、 m_2 、 n_1 及び n_2 がすべて0であり、 COO^- が双方とも2位及び8位に結合しているものを除く)。

[化1]



(式(1)中、

Xは硫黄原子又は酸素原子である。

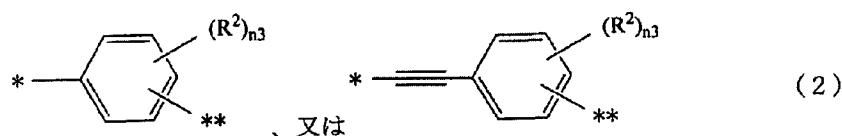
R^1 は、ヒドロキシ基、C1～6アルキル基、C1～6アルコキシ基又はハロゲノ基である。

n_1 及び n_2 は0～3のいずれかの整数である。 R^1 が2以上のとき各 R^1 は互いに同一でも異なってもよい。

Lは、以下の式(2)で表される2価の基である。

m_1 及び m_2 は0又は1である。Lが2以上のとき各Lは互いに同一でも異なってもよい。

[化2]



式(2)中、

R^2 は、ヒドロキシ基、C1～6アルキル基、C1～6アルコキシ基又はハロゲノ基である。

n 3 は 0 ～ 4 のいずれかの整数である。 R^2 が 2 以上のとき各 R^2 は互いに同一でも異なってもよい。

* 及び ** は結合位置を表し、** はカルボン酸イオンとの結合位置を表す。)

[請求項2] 多価金属イオンが、元素の周期表の第 2 族～第 13 族の金属からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属イオンである請求項 1 記載の金属有機構造体。

[請求項3] 補助配位子を構成成分として更に含む請求項 1 又は 2 記載の金属有機構造体。

[請求項4] 請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の金属有機構造体を含むガス貯蔵剤。

[請求項5] 請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の金属有機構造体にガスを接触させる工程を含むガスの貯蔵方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/021681

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C07D 333/76**(2006.01)i; **C07D 307/91**(2006.01)i; **B01J 20/22**(2006.01)i

FI: C07D307/91; C07D333/76 CSP; B01J20/22 A

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D333/76; C07D307/91; B01J20/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	MA, S. et al. A metal-organic polyhedron based on dibenzothiophene ligand: Gas adsorption and reductive properties. Inorganic Chemistry Communications. 2016, vol. 70, pp. 10-13, DOI 10.1016/j.inoche.2016.05.009 abstract, fig. 1-2	1-5
Y	NEOFOTISTOU, E. et al. Unprecedented Sulfone-Functionalized Metal-Organic Frameworks and Gas-Sorption Properties. Chemistry - A European Journal. 2009, vol. 15, no. 18, pp. 4523-4527, DOI 10.1002/chem.200900341 scheme 1, fig. 1-4	1-5
Y	LI, B. et al. Lanthanide-organic framework based on a 4,4-(9,9-dimethyl-9H-fluorene-2,7-diyl)dibenzonic acid: Synthesis, structure and fluorescent sensing for a variety of cations and anions simultaneously. Dyes and Pigments. 2020, vol. 172, 107861, DOI 10.1016/j.dyepig.2019.107862 abstract, scheme 1	1-5
Y	CN 105289749 A (SHANDONG NORMAL UNIVERSITY) 03 February 2016 (2016-02-03) claims, examples	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 July 2022

Date of mailing of the international search report

26 July 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/021681**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Li, J. et al. Ligand Bridging-Angle-Driven Assembly of Molecular Architectures Based on Quadruply Bonded Mo-Mo Dimers. Journal of the American Chemical Society. 2010, vol. 132, no. 49, pp. 17599-17610, DOI 10.1021/ja1080794 abstract, fig. 1	1-5
A	WO 2020/230756 A1 (RIKKYO EDUCATIONAL CORPORATION) 19 November 2020 (2020-11-19) entire text	1-5
A	WO 2020/262451 A1 (RIKKYO EDUCATIONAL CORPORATION) 30 December 2020 (2020-12-30) entire text	1-5
P, A	WO 2021/172433 A1 (RIKKYO EDUCATIONAL CORPORATION) 02 September 2021 (2021-09-02) entire text	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/021681

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	105289749	A	03 February 2016	(Family: none)	
WO	2020/230756	A1	19 November 2020	CN 113811525 A	
WO	2020/262451	A1	30 December 2020	(Family: none)	
WO	2021/172433	A1	02 September 2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07D 333/76(2006.01)i; C07D 307/91(2006.01)i; B01J 20/22(2006.01)i FI: C07D307/91; C07D333/76 CSP; B01J20/22 A										
B. 調査を行った分野										
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C07D333/76; C07D307/91; B01J20/22										
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年									
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
Y	MA,S. et al., A metal-organic polyhedron based on dibenzothiophene ligand: Gas adsorption and reductive properties, Inorganic Chemistry Communications, 2016, Vol.70, pp.10-13, DOI 10.1016/j.inoche.2016.05.009 アブストラクト, 図1~2	1-5								
Y	NEOFOTISTOU,E. et al., Unprecedented Sulfone-Functionalized Metal-Organic Frameworks and Gas-Sorption Properties, Chemistry - A European Journal, 2009, Vol.15, No.18, pp.4523-4527, DOI 10.1002/chem.200900341 スキーム1, 図1~4	1-5								
Y	LI,B. et al., Lanthanide-organic framework based on a 4,4-(9,9-dimethyl-9H-fluorene-2,7-diyl)dibenzoic acid: Synthesis, structure and fluorescent sensing for a variety of cations and anions simultaneously, Dyes and Pigments, 2020, Vol.172, 107861, DOI 10.1016/j.dyepig.2019.107862 アブストラクト, スキーム1	1-5								
Y	CN 105289749 A (SHANDONG NORMAL UNIVERSITY) 03.02.2016 (2016 - 02 - 03) 特許請求の範囲, 実施例	1-5								
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 </td> <td> “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 15.07.2022	国際調査報告の発送日 26.07.2022									
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 神谷 昌克 4P 8379 電話番号 03-3581-1101 内線 3492									

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	LI, J. et al., Ligand Bridging-Angle-Driven Assembly of Molecular Architectures Based on Quadrupty Bonded Mo-Mo Dimers, Journal of the American Chemical Society, 2010, Vol.132, No.49, pp.17599-17610, DOI 10.1021/ja1080794 アブストラクト, 図1	1-5
A	WO 2020/230756 A1 (学校法人立教学院) 19.11.2020 (2020 - 11 - 19) 全文	1-5
A	WO 2020/262451 A1 (学校法人立教学院) 30.12.2020 (2020 - 12 - 30) 全文	1-5
P, A	WO 2021/172433 A1 (学校法人立教学院) 02.09.2021 (2021 - 09 - 02) 全文	1-5

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/021681

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN	105289749	A	03.02.2016	(ファミリーなし)	
WO	2020/230756	A1	19.11.2020	CN	113811525 A
WO	2020/262451	A1	30.12.2020	(ファミリーなし)	
WO	2021/172433	A1	02.09.2021	(ファミリーなし)	