

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6586366号
(P6586366)

(45) 発行日 令和1年10月2日(2019.10.2)

(24) 登録日 令和1年9月13日(2019.9.13)

(51) Int. Cl.	F I
C O 7 F 3/06 (2006.01)	C O 7 F 3/06 Z A B
B O 1 J 20/28 (2006.01)	B O 1 J 20/28 Z
B O 1 J 20/30 (2006.01)	B O 1 J 20/30
B O 1 D 53/04 (2006.01)	B O 1 D 53/04
B O 1 D 53/62 (2006.01)	B O 1 D 53/62

請求項の数 12 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-561841 (P2015-561841)	(73) 特許権者 507132329 ユーティーアイ リミテッド パートナー シップ カナダ国 ティー2エル 1ワイ8 アル バータ州 カルガリー 36 ストリート ノースウェスト 3655
(86) (22) 出願日 平成26年3月11日(2014.3.11)	(74) 代理人 100078282 弁理士 山本 秀策
(65) 公表番号 特表2016-516677 (P2016-516677A)	(74) 代理人 100113413 弁理士 森下 夏樹
(43) 公表日 平成28年6月9日(2016.6.9)	(72) 発明者 シミズ, ジョージ カナダ国 ティー2エヌ 1エヌ4 アル バータ, カルガリー, ユニバーシティ ドライブ エヌダブリュー 2500, ユニバーシティ オブ カルガリー 最終頁に続く
(86) 国際出願番号 PCT/CA2014/000204	
(87) 国際公開番号 W02014/138878	
(87) 国際公開日 平成26年9月18日(2014.9.18)	
審査請求日 平成29年3月9日(2017.3.9)	
(31) 優先権主張番号 61/776, 223	
(32) 優先日 平成25年3月11日(2013.3.11)	
(33) 優先権主張国・地域又は機関 米国 (US)	

(54) 【発明の名称】 金属有機フレームワーク、その製造および使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

複数のコアを含む金属有機フレームワーク(MOF)であって、各コアは少なくとも1つの非置換1, 2, 4-トリアゾレートおよび少なくとも1つのオキサレートに配位結合した亜鉛イオンを含み、該少なくとも1つの非置換1, 2, 4-トリアゾレートおよび該少なくとも1つのオキサレートは隣接するコアの亜鉛イオンに配位結合しており、該複数の連結したコアが該フレームワーク内で孔を規定し、該MOFはCu K放射線で $10^\circ < 2\theta < 15^\circ$ の範囲で最高強度の回折ピークを有する粉末X線回折パターンを有する、金属有機フレームワーク(MOF)。

【請求項2】

前記MOFが式 $Zn_2(Tz)_2(Ox)$ (式中、Tzは非置換1, 2, 4-トリアゾレートであり、Oxはオキサレートである)を有する、請求項1に記載のMOF。

【請求項3】

(a) 各々の前記コアの前記亜鉛イオンに配位結合した2つの非置換1, 2, 4-トリアゾレートがある；

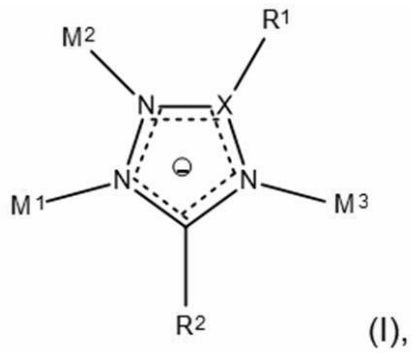
(b) 各コアの前記亜鉛イオンに配位結合した前記オキサレートの2つのカルボキシレート酸素がある；かつ

(c) 前記2つのカルボキシレート酸素が、前記オキサレートのピシナル炭素原子と共有結合している；

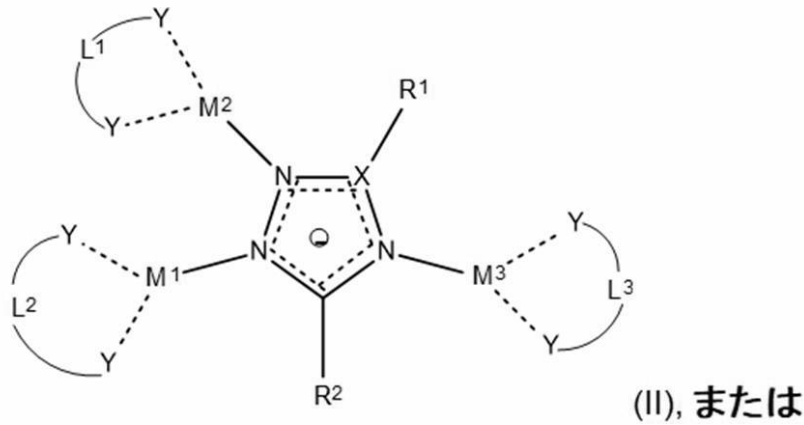
請求項1に記載のMOF。

【請求項4】

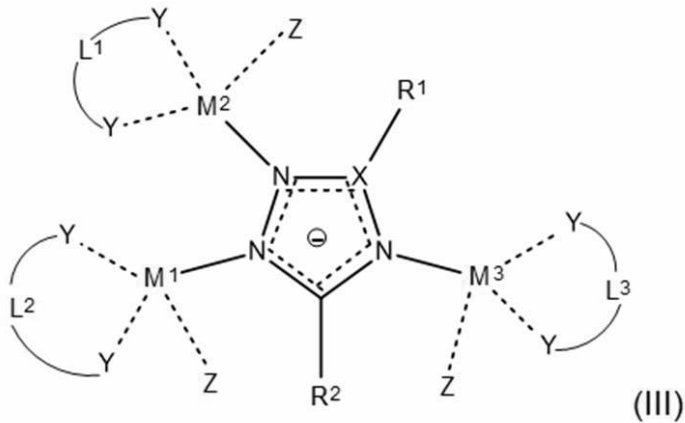
前記複数のコアのコアが、



10



20



30

(式中、各 M^1 、 M^2 および M^3 は Zn^{2+} であり、

XR^1 は CR^3 であり、

R^2 および R^3 は H であり、

Y は酸素原子であり、各 L^1 、 L^2 および L^3 は、 $-C(O)C(O)-$ であり、

40

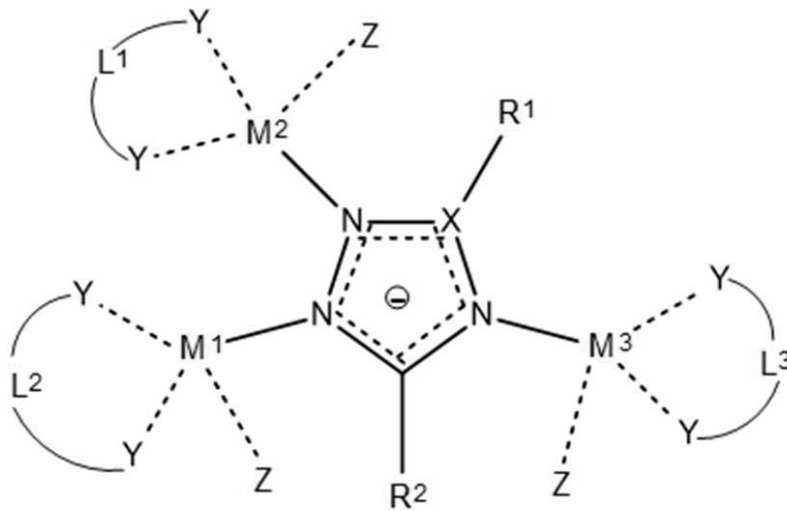
各 Z は $Y-L^1-Y$ と定義され、その第 1 の Y により表される原子はそれぞれ M^1 、 M^2 および M^3 に配位し、そして第 2 の Y により表される原子は、前記 MOF の隣接するコアの金属原子に配位している)

から選択されるコアである、

請求項 1 に記載の金属有機フレームワーク (MOF)。

【請求項5】

前記コアが、式：



10

のコアである、請求項 4 に記載の M O F。

【請求項 6】

吸着種をさらに含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の M O F。

【請求項 7】

吸着二酸化炭素をさらに含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の M O F。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の金属有機フレームワーク (M O F) の少なくとも 1 つを含む材料。

【請求項 9】

少なくともオキサレートと少なくとも 1 つの亜鉛イオンに配位した非置換 1, 2, 4 - トリアゾレートとを含む多孔性金属有機フレームワーク (M O F) を調製する方法であって、シュウ酸亜鉛化合物と非置換 1, 2, 4 - トリアゾレートとを組み合わせる反応混合物を形成するステップ；および該反応混合物中の該化合物を選択された温度で反応させるステップを含み、該反応させるステップが、C 1 ~ C 4 アルコール中または C 1 ~ C 4 アルコールと水との混合物中で実行され、該 M O F は、Cu K 放射線で $10^\circ < 2\theta < 15^\circ$ の範囲で最高強度の回折ピークを有する粉末 X 線回折パターンを有し、前記選択された温度が 130 ~ 230 の範囲である、方法。

30

【請求項 10】

前記反応させるステップが、C 1 ~ C 4 アルコールと水との混合物中で実行される、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

二酸化炭素を含むガス混合物からの二酸化炭素を分離する方法であって、該ガス混合物と、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項により定義される多孔性 M O F を含む少なくとも 1 つの収着剤とを接触させるステップを含む、方法。

40

【請求項 12】

二酸化炭素を吸収する方法、該二酸化炭素を貯蔵する方法、または該二酸化炭素を吸収し貯蔵する方法であって、請求項 11 に記載の分離する方法を含む、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2013年3月11日に出願された米国仮出願 61/776,223 に対して利益を主張する。この出願はその全体が参考として本明細書に援用される。

【背景技術】

50

【 0 0 0 2 】

発明の背景

本発明は、多孔性金属有機フレームワーク、ならびにそれらの製造法および使用法に関する。

【 0 0 0 3 】

有害な温室効果ガス、特にCO₂を工業廃棄物から捕捉することは、地球規模のCO₂量の最小化に貢献できる。CO₂を表面上に吸着（物理吸着）することができる多孔性固体は、工業的CO₂捕捉のために使用される既存のアミンスクラビング法の可能な代替法として認識されている。アミンスクラビングでは、CO₂はアミンと化学的に結合（化学吸着）して、カルバミン酸塩を形成する；収着剤（sorbent）の再生は、この結合の切断を必要とする。煙道ガスからの捕捉について、2つの大きな課題は、非常に低い（0.1 bar）分圧でCO₂を捕捉すること、そしてN₂およびH₂Oなどの他の主要成分を排除することである。重要なことには、化学的に結合したもの（entity）と比べてより弱い物理吸着したCO₂の相互作用は、将来の使用または貯蔵のためにガスを放出させるために必要とするエネルギーが少ない。CO₂結合相互作用のさらに高い強度を越えて、アミンスクラビング法はアミン水溶液を使用し、したがってCO₂を放出させ、収着剤を再生するための総エネルギーコストは、全溶液を加熱することを含み、水は非常に高い比熱容量を有する。石炭火力発電所でアミンスクラビングを実施するために、発電所はエネルギー生産を30～40%増加させて、CO₂捕捉を補う必要があると典型的には推定される。CO₂物理吸着固体の主な利点は、ガスのより弱い相互作用および支持水溶液（supporting aqueous solution）がないという2つの理由のために、CO₂遊離エネルギーが減少することである。

【 0 0 0 4 】

金属有機フレームワーク（MOF）/多孔性配位ポリマー（PCP）は、有機スパーサー連結金属イオンまたは金属イオンクラスターから構成されるネットワーク固体の一種である。それらは、ガス分子を吸着できる孔が貫通する（permeated）規則正しい（結晶性）構造を有する。これらの材料の規則性のために、それらはX線回折技術による構造特徴評価（characterization）がしやすい。孔サイズ、形状および表面化学の詳細な知識は、吸着等温線の解釈に対してより大きな洞察力を提供できる。原則として、研究者らは、構造活性相関およびより良好なデザインの次世代材料を確立できる。

【 0 0 0 5 】

少量の大気中水分でさえも秩序および多孔度を損なう可能性があるため、水安定性は多くのMOFにとって弱点であることが示されている。一部の非常に安定なカルボン酸Zr MOFが最近報告されているが（MIL-140シリーズ、UiO-66シリーズ）、大容量と高安定性とを組み合わせることは、依然として課題である。また、捕捉材料の実施に関して、収着剤の一組の理想特性（孔サイズ、CO₂の吸着熱、等温線形状）を一般化することは困難である。これは、理想的な収着剤の特性は、それが実行される捕捉系、概して圧力スイング、温度スイング、または真空スイング技術に特異的であるためである。さらに、再生のための条件は、特定の捕捉部位での低コストエネルギーの利用可能性によって最もよく示され、この因子は収着剤の選択に影響を及ぼすであろう。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

本明細書中で開示されるのは、金属有機フレームワーク（MOF）である。MOFは孔を有し、フレームワークは、亜鉛イオンとオキサレートとシクロアゾカルビル化合物とを含む。

【 0 0 0 7 】

実施例は、ガス、特に二酸化炭素を吸着することができ、そして窒素を吸着するよりも多く二酸化炭素を吸着することが示された特定の化合物を記載する。この化合物は、熱的

10

20

30

40

50

に安定であり、炭素捕捉剤としてのその使用可能性が確立されていることも示されている。

【0008】

実施形態では、MOFのシクロアゾカルビル化合物は、典型的には5員環の一部として2、3または4個の窒素原子を有する、少なくとも二座配位である。そのようなものの例は、イミダゾレート、トリアゾレートおよびテトラゾレートである。特定の実施形態は、1,2,4-トリアゾレートを含む。他のものは、1H-1,2,4-トリアゾレート-1-カルボキサミジン、3-アミノ-1,2,4-トリアゾレート、イミダゾレート、4-フルオロイミダゾレート、2-メチル-イミダゾレートおよび1,2,3,4-テトラゾレートである。具体的な実施形態では、シクロアゾカルビル基は、3-アミノ-1,2,4-トリアゾレート以外の基である。好ましい実施形態では、シクロアゾカルビル基は1,2,4-トリアゾレートである。

10

【0009】

本明細書中で記載されるMOFの好ましい亜鉛イオンは Zn^{2+} である。

【0010】

多孔性金属有機フレームワーク(MOF)を調製する方法、ガス混合物から二酸化炭素を分離する方法、ならびに二酸化炭素の吸収法、二酸化炭素の貯蔵法、または二酸化炭素の吸収および貯蔵法も記載されている。

一実施形態において、例えば、以下の項目が提供される。

(項目1)

少なくとも1つの金属有機フレームワーク(MOF)を含む材料であって、該MOFが孔を有し、亜鉛イオンとオキサレートと3-アミノ-1,2,4-トリアゾレート以外のシクロアゾカルビル化合物とを含む、材料。

20

(項目2)

前記シクロアゾカルビル化合物の環が2、3または4個の窒素原子を有する5員環である、項目1に記載の材料。

(項目3)

前記シクロアゾカルビル化合物が、イミダゾレート、トリアゾレートまたはテトラゾレートである、項目1に記載の材料。

(項目4)

シクロアゾカルビル化合物が、1H-1,2,4-トリアゾレート-1-カルボキサミジン、イミダゾレート、4-フルオロイミダゾレート、2-メチル-イミダゾレートおよび1,2,3,4-テトラゾレートからなる群から選択される、項目1に記載の材料。

30

(項目5)

前記シクロアゾカルビル化合物が、1H-1,2,4-トリアゾレート-1-カルボキサミジン、または1,2,4-トリアゾレートである、項目4に記載の材料。

(項目6)

前記亜鉛イオンが Zn^{2+} である、前記項目のいずれかに記載の材料。

(項目7)

前記MOFが、0.3nmから2nm、または0.4nmから1.9nm、または0.5nmから1.8nm、または0.6nmから1.7nm、または0.7nmから1.6nm、約0.3nm、約、約0.4nm、約0.5nm、約0.6nm、約0.7nm、約0.8nm、約0.9nm、約1.0nm、約1.1nm、約1.2nm、約1.3nm、約1.4nm、約1.5nm、約1.6nm、約1.7nm、約1.8nm、約1.9nmまたは約2.0nmの孔サイズを有する、前記項目のいずれかに記載の材料。

40

(項目8)

前記シクロアゾカルビル化合物が1,2,4-トリアゾレートであり、前記MOFがCu K α 放射線で $10^\circ < 2\theta < 15^\circ$ の範囲で最高強度の回折ピークを有する粉末X線回折パターンを有する、項目1に記載の材料。

(項目9)

50

前記MOFが実質的に図1で示されているとおりのPXRDパターンを有する、項目10に記載の材料。

(項目10)

前記MOFが、ラングミュアモデルに適合させた77Kの窒素ガス等温線にしたがって決定して少なくとも $450\text{ m}^2/\text{g}$ のラングミュア表面を有する粉末の形態である、項目8または9に記載の材料。

(項目11)

吸着ガスをさらに含む、前記項目のいずれかに記載の材料。

(項目12)

前記ガスが二酸化炭素である、項目11に記載の材料。

10

(項目13)

複数のコアを含む金属有機フレームワーク(MOF)であって、各コアは少なくとも1つの少なくとも二座配位のシクロアゾカルビル化合物および少なくとも1つのオキサレートに配位結合した亜鉛イオンを含み、該少なくとも1つの少なくとも二座配位のシクロアゾカルビル化合物および該少なくとも1つのオキサレートは隣接するコアの亜鉛イオンに配位結合しており、該複数の連結したコアがフレームワーク内で孔を規定し、該シクロアゾカルビル化合物が3-アミノ-1,2,4-トリアゾレート以外である、金属有機フレームワーク(MOF)。

(項目14)

各々の前記コアの前記亜鉛イオンに配位結合した2つの前記少なくとも二座配位のシクロアゾカルビル化合物がある、項目13に記載のMOF。

20

(項目15)

各コアの前記亜鉛イオンに配位結合した前記オキサレートの2つのカルボキシレート酸素がある、項目14に記載のMOF。

(項目16)

前記2つのカルボキシレート酸素が、前記オキサレートのビシナル炭素原子と共有結合している、項目15に記載のMOF。

(項目17)

前記2つのカルボキシレート酸素の他方が隣接するコアの亜鉛イオンに配位結合している、項目16に記載のMOF。

30

(項目18)

前記シクロアゾカルビル化合物が三座配位であり、各シクロアゾカルビル化合物が3つの隣接するコアの亜鉛イオンに配位結合している、項目13~17のいずれか1項に記載のMOF。

(項目19)

前記シクロアゾカルビル化合物が1,2,4-トリアゾレートである、項目20に記載のMOF。

(項目20)

吸着種をさらに含む、項目13~19のいずれか1項に記載のMOF。

(項目21)

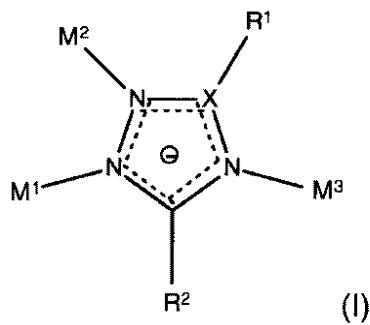
前記吸着種が二酸化炭素である、項目20に記載のMOF。

40

(項目22)

式I:

【化5】



10

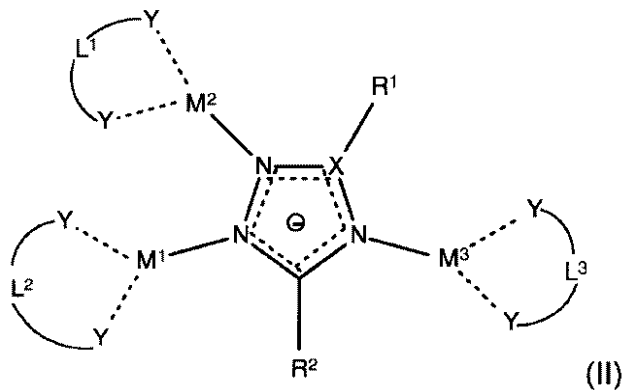
(式中、各 M^1 、 M^2 および M^3 は Zn^{2+} からなる群から独立して選択され、
 X 、 R^1 は、 N および C 、 R^3 からなる群から選択され；
 そして R^2 および R^3 の少なくとも一方は H であり、そして R^2 および R^3 の他方は、 H 、 $-NH_2$ 、場合によって置換されていてもよい($C_1 \sim C_{10}$)アルキル、場合によって置換されていてもよい($C_1 \sim C_{10}$)アルケニル、場合によって置換されていてもよい($C_1 \sim C_{10}$)アルキニル、場合によって置換されていてもよい($C_1 \sim C_{10}$)ヘテロアルキル、場合によって置換されていてもよい($C_1 \sim C_{10}$)ヘテロアルケニル、場合によって置換されていてもよい($C_1 \sim C_{10}$)ヘテロアルキニル、場合によって置換されていてもよいシクロアルキル、場合によって置換されていてもよいシクロアルケニル、場合によって置換されていてもよいアリール、場合によって置換されていてもよい複素環からなる群から選択され、 X が $C-NH_2$ である場合、 R_2 は水素以外の基である)のコアを含む、金属有機フレームワーク(MOF)。

20

(項目23)

前記コアが、式II:

【化6】

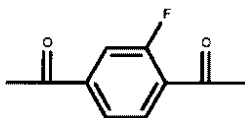


30

(式中、各 $Y-L^1-Y$ 、 $Y-L^2-Y$ および $Y-L^3-Y$ について、
 (i) Y は酸素原子であり、各 L^1 、 L^2 および L^3 は独立して、 $-C(O)C(O)-$ 、 $-C(S)C(S)-$ 、 $-C(O)CH_2CH_2C(O)-$ 、 $-C(O)(CH_2)_3C(O)-$ 、 $-C(O)(CH_2)_4C(O)-$ 、 $-C(O)CF_2CF_2C(O)-$ 、 $-C(O)(CF_2)_3C(O)-$ 、 $-C(O)(CF_2)_4C(O)-$ 、および

40

【化7】



50

からなる群から選択される；または

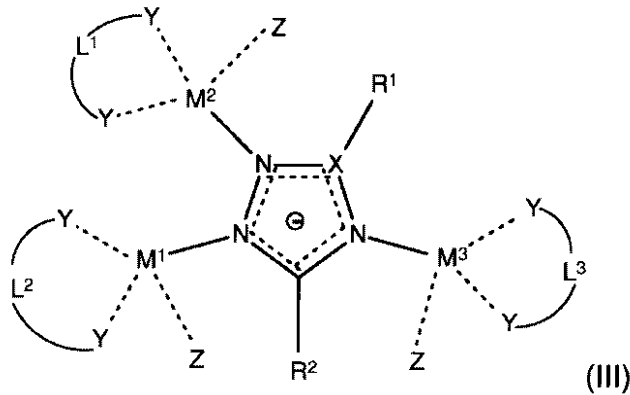
(i i) $Y - L^1 - Y$ 、 $Y - L^2 - Y$ および $Y - L^3 - Y$ のうちの1つ、2つまたは3つは、 $-SC(O)C(O)S - Y$ であり、 $Y - L^1 - Y$ 、 $Y - L^2 - Y$ および $Y - L^3 - Y$ のうちの他のものは段落 (i) で定義するとおりである)

を有するものである、項目 2 2 に記載の M O F。

(項目 2 4)

前記コアが、式 I I I :

【化 8】



10

(式中、各 Z は他の Z の各々から独立して、段落 (i) もしくは (i i) 中で $Y - L^1 - Y$ について定義するとおりであり、ここで、その第 1 の Y によって表される原子は M^1 、 M^2 および M^3 にそれぞれ配位し、第 2 の Y によって表される原子は前記 M O F の隣接するコアの金属原子に配位している)

を有するものである、項目 2 3 に記載の M O F。

(項目 2 5)

M^1 、 M^2 および M^3 の各々が、第 1 隣接ポリアゾレート基および第 2 隣接ポリアゾレート基の環中の第 1 窒素原子および第 2 窒素原子にさらに配位し、ポリアゾレートはその環中に 3 個または 4 個の窒素原子を含むシクロアゾカルビル分子であって、M O F の構成要素としてトリアゾレートまたはテトラゾレートの形態をとるシクロアゾカルビル分子である、項目 2 4 に記載の M O F。

20

30

(項目 2 6)

亜鉛イオンとオキサレートとシクロアゾカルビル化合物とを含む多孔性金属有機フレームワーク (M O F) 材料であって、該シクロアゾカルビル化合物が 3 - アミノ - 1, 2, 4 - トリアゾレート以外である、多孔性金属有機フレームワーク (M O F) 材料。

(項目 2 7)

少なくとも 1 つの金属有機フレームワーク (M O F) 材料を含む材料であって、該 M O F 材料が孔を有し、亜鉛イオンとオキサレートと 3 - アミノ - 1, 2, 4 - トリアゾレート以外のシクロアゾカルビル化合物とを含む、材料。

(項目 2 8)

少なくともオキサレートと少なくとも 1 つの亜鉛イオンに配位したシクロアゾカルビル化合物とを含む多孔性金属有機フレームワーク (M O F) を調製する方法であって、シュウ酸亜鉛化合物と該シクロアゾカルビル化合物とを組み合わせる反応混合物を形成するステップ；および該反応混合物中の該化合物を選択された温度で反応させるステップを含むが、ただしシクロアゾカルビル化合物が 3 - アミノ - 1, 2, 4 - トリアゾレートでない、方法。

40

(項目 2 9)

前記反応させるステップを有機溶媒中で実施する、項目 2 8 に記載の方法。

(項目 3 0)

前記有機溶媒がエタノールまたはイソプロパノールである、項目 2 9 に記載の方法。

50

(項目31)

前記反応させるステップをアルコールと水との混合物中で実施する、項目29に記載の方法。

(項目32)

前記反応させるステップを水とメタノールとの混合物中で実施し、水：メタノール（ v/v ）の比が、約1：10から10：1の間、もしくは1：10から5：1の間、もしくは1：5から4：1の間、もしくは1：4から3：1の間、もしくは1：4から2：1の間、もしくは1：3から2：1の間もしくは1：3から1：1の間であるか、または水：メタノール（ v/v ）の比が約5：6、もしくは約3：6、もしくは約2：3である、項目30に記載の方法。

10

(項目33)

水：メタノールの比が1：1から1：10の範囲である、項目31に記載の方法。

(項目34)

前記選択された温度が、130 から230 の範囲、または140 から220 、もしくは150 から230 、もしくは150 から220 、もしくは150 から210 、もしくは160 から210 、もしくは160 から200 、もしくは170 から190 の範囲であるか、または約130 、もしくは約140 、もしくは約150 、もしくは約160 、もしくは約170 、もしくは約180 、もしくは約190 、もしくは約200 、もしくは約210 、もしくは約220 、もしくは約230 である、項目28～33のいずれか1項に記載の方法。

20

(項目35)

前記シクロアゾカルビル化合物が、イミダゾール、トリアゾールまたはテトラゾールから選択される、項目28～33のいずれか1項に記載の方法。

(項目36)

前記シクロアゾカルビル化合物が1, 2, 4-トリアゾールである、項目28～33のいずれか1項に記載の方法。

(項目37)

前記シクロアゾカルビル化合物が1, 2, 4-トリアゾールである、項目28～33のいずれか1項に記載の方法。

(項目38)

シュウ酸亜鉛が発物質である、項目28～37のいずれか1項に記載の方法。

30

(項目39)

前記反応後、形成されるMOF材料を有機溶媒で処理する、項目28～38のいずれか1項に記載の方法。

(項目40)

前記反応後、形成されるMOF材料を、減圧下で100から150 の間の温度に加熱する、項目28～39のいずれか1項に記載の方法。

(項目41)

二酸化炭素を含むガス混合物からの二酸化炭素を分離する方法であって、(a) 該ガス混合物と、項目1～27のいずれか1項により定義される多孔性MOF材料を含むか、または項目28～40のいずれか1項に記載の方法によって調製される少なくとも1つの収着剤とを接触させるステップを含む、方法。

40

(項目42)

前記ガス混合物が、窒素、酸素、メタン、水素、水蒸気、一酸化炭素、硫化水素、二酸化イオウ、二酸化窒素、およびそれらの任意の混合物からなる群から選択される少なくとも1つのガスを二酸化炭素に加えて含む、項目41に記載の方法。

(項目43)

前記ガス混合物が少なくとも2つのさらなるガスを含む、項目42に記載の方法。

(項目44)

前記ガス混合物が、天然ガス、空気、シェールガス、および煙道ガスからなる群から選

50

択される、項目 4 1 に記載の方法。

(項目 4 5)

前記ガス混合物が水蒸気を含む、項目 4 1 ~ 4 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

(項目 4 6)

ステップ (a) を、50 から 200、もしくは 60 から 190、もしくは 70 から 180、もしくは 80 から 180、もしくは 90 から 180、もしくは 100 から 170、または約 50、約 60、約 70、約 80、約 90、約 100、約 110、約 120、約 130、約 140、約 150、約 160、約 170、約 180、約 190 もしくは 200 の温度で実施する、項目 4 1 ~ 4 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

(項目 4 7)

二酸化炭素分圧が、0.001 気圧から 200 気圧、0.01 から 200 気圧、0.1 から 150 気圧、0.1 から 100 気圧、1 から 50 気圧または約 0.001 気圧、約 0.01 気圧、約 0.1 気圧、約 1 気圧、約 10 気圧、約 20 気圧、約 30 気圧、約 40 気圧、約 50 気圧、約 60 気圧、約 70 気圧、約 80 気圧、約 90 気圧、約 100 気圧、約 110 気圧、約 120 気圧、約 130 気圧、約 140 気圧、約 150 気圧、約 160 気圧、約 170 気圧、約 180 気圧、約 190 気圧、約 200 気圧、またはそれらのいずれかの間の中間範囲である、項目 4 1 ~ 4 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

(項目 4 8)

二酸化炭素を吸収する方法、二酸化炭素を貯蔵する方法、または二酸化炭素を吸収し貯蔵する方法であって、項目 4 1 ~ 4 7 のいずれか 1 項に記載の方法を含む、方法。

20

(項目 4 9)

少なくとも 1 つの金属有機フレームワーク (MOF) を含む材料であって、該 MOF が孔を有し、亜鉛イオンと； $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ 、 $[B_{12}F_{12}]^{2-}$ 、 $[SiF_6]^{2-}$ 、 $[PF_6]^{-}$ 、1, 2 - ジチオシュウ酸およびそのアニオン、1, 1 - ジチオシュウ酸およびそのアニオン、コハク酸およびそのアニオン、グルタル酸およびそのアニオン、アジピン酸およびそのアニオン、2 - フルオロテレフタル酸およびそのアニオン、テトラフルオロコハク酸およびそのアニオン、ヘキサフルオログルタル酸およびそのアニオン、ならびにオクタフルオロアジピン酸およびそのアニオンから選択されるアニオン性化合物と；シクロアゾカルビル化合物とを含む、材料。

30

(項目 5 0)

亜鉛イオンと； $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ 、 $[B_{12}F_{12}]^{2-}$ 、 $[SiF_6]^{2-}$ 、 $[PF_6]^{-}$ 、1, 2 - ジチオシュウ酸およびそのアニオン、1, 1 - ジチオシュウ酸およびそのアニオン、コハク酸およびそのアニオン、グルタル酸およびそのアニオン、アジピン酸およびそのアニオン、2 - フルオロテレフタル酸およびそのアニオン、テトラフルオロコハク酸およびそのアニオン、ヘキサフルオログルタル酸およびそのアニオン、オクタフルオロアジピン酸およびそのアニオンから選択されるアニオン性化合物と；シクロアゾカルビル化合物とを含む、多孔性金属有機フレームワーク (MOF) 材料。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図 1】図 1 は、2 バッチの、実施例で記載するようにして得られる MOF 材料の X 線回折パターンを示す。強度 ($\ln(\text{カウント})$) を 2 スケールの関数として示す。

40

【0012】

【図 2】図 2 は、実施例で記載したようにして得られた MOF 材料の低温 CO_2 収着等温線 (sorption isotherm) を示す。

【0013】

【図 3】図 3 は、実施例で記載したようにして得られた MOF 材料の高温 CO_2 収着等温線を示す。

【0014】

【図 4】図 4 は、実施例で記載したようにして得られた MOF 材料の 0 の等温線での C

50

O₂ 対 N₂ 吸収の比較である。

【0015】

【図5】図5は、実施例で記載したようにして得られたMOF材料中のCO₂の等比体積吸着熱(isosteric heat of sorption)を示す。

【0016】

【図6】図6は、150 で1、3および7日間蒸気処理した後のMOF材料の-196でのN₂ 吸着等温線であって、蒸気処理前の同材料と比較したものを示す。

【0017】

【図7】図7は、150 で1、3および7日間蒸気処理した後のMOF材料のX線回折パターンであって、暴露前かつ吸着後の同材料と比較したものを示す。

10

【発明を実施するための形態】

【0018】

発明の詳細な説明

本発明は、CO₂の吸着に特に有用な金属有機フレームワーク(MOF)材料に関する。さらに詳細には、MOFは孔を有し、亜鉛イオンとオキサレートとシクロアゾカルビル化合物とを含む。ある実施形態では、シクロアゾカルビル化合物は少なくとも二座配位である。ある実施形態では、シクロアゾカルビル化合物の環は2、3または4個の窒素原子を有する5員環である。ある実施形態では、シクロアゾカルビル化合物は、イミダゾレート、トリアゾレートまたはテトラゾレートである。ある実施形態では、シクロアゾカルビル化合物は1, 2, 4-トリアゾレートである。ある実施形態では、シクロアゾカルビル化合物は、1H-1, 2, 4-トリアゾレート-1-カルボキサミジン、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾレート、イミダゾレート、4-フルオロイミダゾレート、2-メチル-イミダゾレートおよび1, 2, 3, 4-テトラゾレートからなる群から選択される。ある実施形態では、シクロアゾカルビル化合物は3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾレート以外の化合物である。具体的な実施形態では、シクロカルビル化合物は1, 2, 4-トリアゾレートである。具体的な実施形態では、亜鉛イオンはZn²⁺である。

20

【0019】

本発明の好ましいMOFは孔を有する。ある実施形態では、孔サイズは0.3から2nmの範囲である。本発明のMOFは0.4から1.9nm、0.5から1.8nm、0.6から1.7nm、または0.7から1nmの範囲の孔サイズを有し得る。具体的な実施形態では、本発明のMOFは約0.3nm、約0.4nm、約0.5nm、約0.6nm、約0.7nm、約0.8nm、約0.9nm、約1.0nm、約1.1nm、約1.2nm、約1.3nm、約1.4nm、約1.5nm、約1.6nm、約1.7nm、約1.8nm、約1.9nmまたは約2.0nmの孔サイズを有し得る。

30

【0020】

シクロアゾカルビル化合物が1, 2, 4-トリアゾレートである場合、そして特にZn²⁺で作製される場合、ある実施形態では、MOFは、Cu K放射線で10° < 2 < 15°の範囲内に最高強度の回折ピークを有する粉末X線回折パターンを有する。

【0021】

具体的な実施形態では、好ましいMOFは、実質的に図1中に示されるようなPXRDパターンを有する。

40

【0022】

具体的な実施形態では、MOFは、ラングミュアモデルに適合させた77Kの窒素ガス等温線にしたがって決定して少なくとも450m²/gのラングミュア表面を有する粉末の形態である。

【0023】

具体的な実施形態では、本発明は、吸着ガスを含む本発明のMOFを含む。好ましい実施形態では、吸着ガスは二酸化炭素である。具体的な実施形態では、MOFは、孔を有し、亜鉛イオンとオキサレートと1, 2, 4-トリアゾレート化合物とを含み、そして吸着ガス、特にCO₂をさらに含む。

50

【 0 0 2 4 】

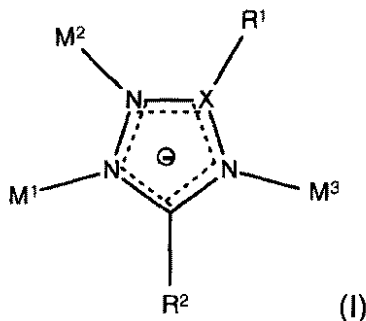
ある実施形態では、本発明は、複数のコアを含む金属有機フレームワーク（MOF）に関し、各コアは、少なくとも1つの少なくとも二座配位のシクロアゾカルビル化合物および少なくとも1つのオキサレートに配位結合した亜鉛イオンを含み、少なくとも1つの少なくとも二座配位のシクロアゾカルビル化合物および少なくとも1つのオキサレートは、隣接するコアの亜鉛イオンに配位結合し、ここで、複数の連結されたコアがフレームワーク内の孔を規定する。具体的な実施形態では、好ましいシクロアゾカルビル化合物は1, 2, 4-トリアゾレートである。具体的な実施形態では、2つの前記少なくとも二座配位のシクロアゾカルビル化合物は前記コアの各々の亜鉛イオンに配位結合している。具体的な実施形態では、前記オキサレートの2つのカルボキシレート酸素が各コアの亜鉛イオンに配位結合している。具体的な実施形態では、2つのカルボキシレート酸素がオキサレートのビシナル炭素原子と共有結合している。ある実施形態では、MOF中、2つのカルボキシレート酸素の他方は、隣接するコアの亜鉛イオンに配位結合している。具体的な実施形態では、シクロアゾカルビル化合物は三座配位であり、各シクロアゾカルビル化合物は3つの隣接するコアの亜鉛イオンに配位結合している。具体的な実施形態では、シクロアゾカルビル化合物は1, 2, 4-トリアゾレートである。具体的な実施形態では、MOFの複数のコアは均一である。本発明は、吸着種をさらに含む前記MOFにさらに関し、この場合、特に吸着種はガスであり、さらに詳細にはガスはCO₂である。

10

ある実施形態では、本発明は、式 I :

【 化 1 】

20



(式中、各M¹、M²およびM³はZn²⁺であり、XR¹は、NおよびCR³からなる群から選択され；そしてR²およびR³の少なくとも一方はHであり、R²およびR³の他方は、H、-NH₂、場合によって置換されていてもよい(C₁~C₁₀)アルキル、場合によって置換されていてもよい(C₁~C₁₀)アルケニル、場合によって置換されていてもよい(C₁~C₁₀)アルキニル、場合によって置換されていてもよい(C₁~C₁₀)ヘテロアルキル、場合によって置換されていてもよい(C₁~C₁₀)ヘテロアルケニル、場合によって置換されていてもよい(C₁~C₁₀)ヘテロアルキニル、場合によって置換されていてもよいシクロアルキル、場合によって置換されていてもよいシクロアルケニル、場合によって置換されていてもよいアリール、場合によって置換されていてもよい複素環からなる群から選択される)

30

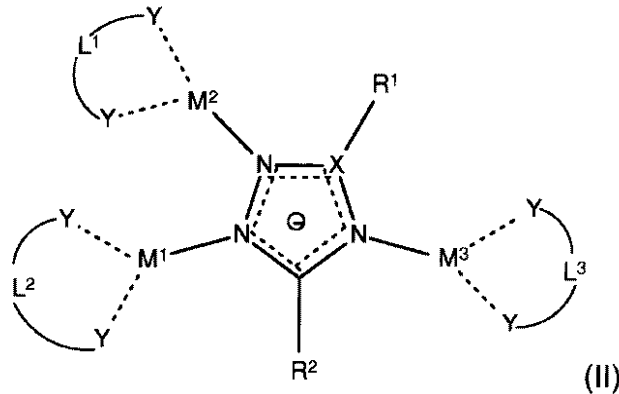
のコアを含む金属有機フレームワーク（MOF）に関する。具体的な実施形態では、XがC-NH₂（R₃は-NH₂）である場合、R₂は水素以外の基である。具体的な実施形態では、XがC-H（R₃は-H）である場合、R₂はHである。

40

【 0 0 2 5 】

ある実施形態では、本発明は、コアが式 II :

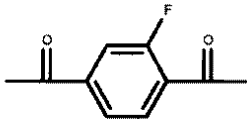
【化2】



10

(式中、 $Y-L^1-Y$ 、 $Y-L^2-Y$ および $Y-L^3-Y$ の各々について、
 (i) Y は酸素原子であり、 L^1 、 L^2 および L^3 の各々は独立して、 $-C(O)C(O)-$ 、 $-C(S)C(S)-$ 、 $-C(O)CH_2CH_2C(O)-$ 、 $-C(O)(CH_2)_3C(O)-$ 、 $-C(O)(CH_2)_4C(O)-$ 、 $-C(O)CF_2CF_2C(O)-$ 、 $-C(O)(CF_2)_3C(O)-$ 、 $-C(O)(CF_2)_4C(O)-$ 、および

【化3】



20

からなる群から選択され；または

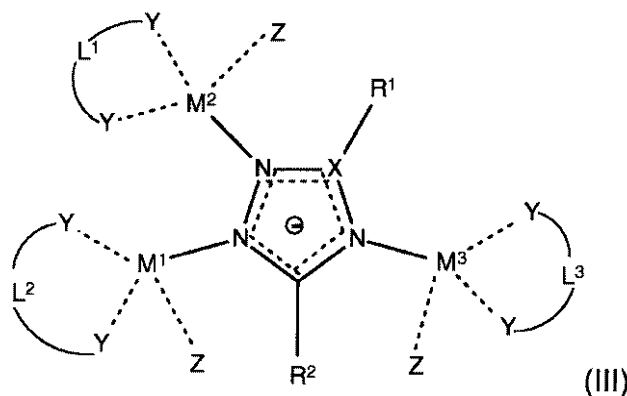
(ii) $Y-L^1-Y$ 、 $Y-L^2-Y$ および $Y-L^3-Y$ のうち1つ、2つまたは3つは、 $-SC(O)C(O)S-Y$ であり、他の $Y-L^1-Y$ 、 $Y-L^2-Y$ および $Y-L^3-Y$ は段落(i)で定義されるとおりであり、 X 、 R^1 、 R^3 および R^2 は式Iで定義されるとおりである)

を有するものであるMOFを提供する。

【0026】

ある実施形態では、本発明は、コアが式III:

【化4】



40

(式中、 Y 、 $L^1 \sim 3$ 、 $M^1 \sim 3$ 、 X 、 $R^1 \sim 3$ は式IおよびIIで定義されるとおりであり、各 Z は、互いに独立して、段落(i)または(ii)(式II)で $Y-L^1-Y$ について定義される Z であり、式中、その第1の Y により表される原子はそれぞれ M^1 、 M^2 および M^3 に配位し、そして第2の Y により表される原子は、MOFの隣接するコアの金属原子に配位している)

を有するものであるMOFを提供する。具体的な実施形態では、 M^1 、 M^2 および M^3 の各々は、第1の隣接ポリアゾレート基および第2の隣接ポリアゾレート基の環中の第1室

50

素原子および第2窒素原子にさらに配位し、ポリアゾレートは、3個または4個の窒素原子をその環中に含み、MOFの構成要素としてトリアゾレートまたはテトラゾレートの形態をとるシクロアゾカルビル分子である。

【0027】

ある実施形態では、本発明は、亜鉛イオンとオキサレートとシクロアゾカルビル化合物とを含む多孔性金属有機フレームワーク(MOF)材料を提供する。具体的な実施形態では、シクロアゾカルビル化合物は1, 2, 4-トリアゾレートである。

【0028】

ある実施形態では、本発明は、複数のコアを含む金属有機フレームワーク(MOF)を提供し、各コアは、少なくとも1つの少なくとも二座配位のシクロアゾカルビル化合物および少なくとも1つのオキサレートに配位結合した亜鉛イオンを含み、ここで、少なくとも1つの少なくとも二座配位のシクロアゾカルビル化合物および少なくとも1つのオキサレートは隣接するコアの亜鉛イオンに配位結合し、複数の連結したコアがフレームワーク内の孔を規定する。

【0029】

ある実施形態では、本発明は、少なくとも1つの金属有機フレームワーク(MOF)材料を含む材料を提供し、MOF材料は孔を有し、亜鉛イオンとオキサレートとシクロアゾカルビル化合物とを含む。

【0030】

本発明はまた、少なくともオキサレートと、少なくとも1つの亜鉛イオンに配位したシクロアゾカルビル化合物とを含む多孔性金属有機フレームワーク(MOF)を調製する方法であって、シュウ酸亜鉛化合物とシクロアゾカルビル化合物とを組み合わせる反応混合物を形成するステップ；そして反応混合物中の化合物を選択された温度で反応させるステップを含む方法にも関する。反応ステップは、水、有機溶媒またはそれらの混合物の存在下で実施できる。具体的な実施形態では、反応で用いられる溶媒は、水と有機溶媒との混合物である。ある実施形態では、水と有機溶媒との混合物は混和性である。ある実施形態では、有機溶媒はアルコールであるか、またはアルコールを含む。ある実施形態で、反応ステップは、水および少なくとも1つの低級(C1~C4)アルコールの存在下で実施される。ある実施形態では、反応ステップは、水およびアルコールの存在下で実施される。ある実施形態では、水：アルコール(v/v)の比は、約1：10から10：1である。さらに具体的には、水：アルコールの比は1：10から5：1(isor)、もしくは1：5から4：1、もしくは1：4から3：1、もしくは1：4から2：1、もしくは(of)1：3から2：1もしくは1：3から1：1、または水：アルコール(v/v)の比は、約5：6、もしくは約3：6、もしくは約2：3である。ある実施形態では、アルコールはエタノール、プロパノール(イソプロパノールを含む様々な異性体)またはブタノールである。ある実施形態では、アルコールはメタノールであり、水：メタノールの比は、1：1から1：10、またはより具体的には2：3から1：10である。具体的な実施形態では、用いられる溶媒はメタノール以外である。具体的な実施形態では、溶媒は水以外である。

【0031】

具体的な実施形態では、本発明の有用なMOHは、メタノール中、 Zn^{2+} 、オキサレート、およびシクロアゾカルビルをまず混合し、蒸発によってメタノールを除去し、続いて水で処理し、続いて材料を乾燥および加熱、特に減圧下で100~150に加熱することによって調製できる。具体的な実施形態(embedment)では、シクロアゾカルビル化合物は1, 2, 4-トリアゾレートである。

【0032】

具体的な実施形態では、シュウ酸亜鉛をMOFの調製で出発物質として使用する。 $Zn(NO_2)_2$ 、 $ZnCl_2$ または $ZnSO_4$ の使用は好ましくない。これらの出発物質の使用は、多孔性でない生成物をもたらす可能性がある。シュウ酸亜鉛の使用の代替策は、シュウ酸を添加して、炭素亜鉛、例えば塩基性炭酸亜鉛を使用することであり、この場合

10

20

30

40

50

、成分をシクロアゾカルビル化合物の添加前に反応させる。

【0033】

具体的な実施形態では、反応は、メタノール、エタノール、プロパノールまたはブタノール（イソプロパノールを含む）中、水の非存在下で実施される。

【0034】

特定の実施形態では、反応は、130 ~ 230 の範囲の選択された温度で実施される。さらに具体的には、反応は以下の範囲の温度で実施できる：140 から220、または150 から230、または150 から220、または150 から210、または160 から210、または160 から200、または170 から190。さらに具体的には、反応は、以下の温度で実施できる：約130、または約140、または約150、または約160、または約170、または約180、または約190、または約200、または約210、または約220、または約230。

10

【0035】

方法の具体的な実施形態では、反応混合物は、選択された温度未満の混合温度で形成される。ある実施形態では、方法は、温度を混合温度から選択された温度に上昇させるステップをさらに含む。具体的な実施形態では、反応時間と上昇時間との比が、少なくとも2、または少なくとも3、または少なくとも4、または少なくとも5または少なくとも6である。

【0036】

20

本発明の調製法では、シクロアゾカルビル化合物は、イミダゾール、トリアゾールまたはテトラゾールから選択できる。好ましい実施形態では、シクロアゾカルビル化合物はトリアゾールであり、さらに具体的には非置換トリアゾールであり、なお一層具体的には非置換1, 2, 4トリアゾールである。さらに具体的には、トリアゾールは1H-1, 2, 4-トリアゾールまたは4H-1, 2, 4-トリアゾールである。

【0037】

具体的な実施形態では、MOF中の Zn^{2+} ：オキサレート：カルボアゾカルビル化合物のモル比は1：1：1である。好ましい実施形態では、オキサレートリガンドと比べモル過剰のカルボアゾカルビル化合物をMOFの合成中に添加する。さらに具体的には、カルボアゾカルビル化合物をオキサレートに対して少なくとも2倍モル過剰で添加する。ある実施形態では、 Zn^{2+} をオキサレートに等モル量で添加する。さらに具体的には、カルボアゾカルビル化合物をオキサレートに対して2：1から5：1のモル比で添加する。具体的な実施形態において、調製法では、 Zn^{2+} ：オキサレート：カルボアゾカルビル化合物のモル比は調製反応混合物中で1：1：2から1：1：5である。

30

【0038】

ある実施形態では、多孔性MOF材料の製造法は、シュウ酸亜鉛と、配位によって金属と結合できる少なくとも1つの少なくとも二座配位の有機化合物との反応を含む。

【0039】

具体的な実施形態では、調製法は大気圧で進行する。しかしながら、反応は大気圧よりも高い圧力を使用するために、例えば、温度を変更して適用できると理解される。具体的な実施形態では、反応は加熱しながら進行する。具体的な実施形態では、反応は少なくとも80、または少なくとも90、または少なくとも100、または少なくとも110、または少なくとも120、または少なくとも130、または少なくとも140、または少なくとも150、または少なくとも160、または少なくとも170、または少なくとも180の温度で進行する。

40

【0040】

具体的な実施形態では、反応は、少なくとも2時間進行する。さらに具体的には、反応は、少なくとも (for or at least) 3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、3

50

7、38、39、40、41、42、43、44、45、46、47または48時間進行し得る。反応後、形成されるMOF材料は、その後、有機溶媒、例えばアルコールで処理することができる。

【0041】

ある実施形態では、本発明は、二酸化炭素を含むガス混合物から二酸化炭素を分離する方法であって、(a) ガス混合物を、本発明の多孔性MOFを含む少なくとも1つの収着剤と接触させるステップを含む方法を提供する。具体的な実施形態では、MOFは1, 2, 4, トリアゾール化合物を含む。

【0042】

具体的な実施形態では、方法は、窒素、酸素、メタン、水素、水蒸気、一酸化炭素、硫化水素、二酸化イオウ、二酸化窒素、および前記の任意の混合物からなる群から選択される少なくとも1つのガスを二酸化炭素に加えて含むガス混合物に適用される。さらに具体的には、ガス混合物は、CO₂に加えて、少なくとも2つのガスを含む。ある実施形態では、ガス混合物は水蒸気を含む。具体的な実施形態では、ガス混合物は、天然ガス、空気、シェールガス、および煙道ガスからなる群から選択される。具体的な実施形態では、天然ガス、空気、シェールガス、または煙道ガスは水蒸気を含む。

【0043】

具体的な実施形態では、方法で使用される多孔性金属有機フレームワーク材料は粉末の形態である。ある実施形態では、粉末は、77Kで窒素収着等温線に適用されるラングミュア収着モデルにしたがって決定して少なくとも450 m²/gのラングミュア表面を有する。

【0044】

具体的な実施形態では、接触ステップは50 から200 の範囲の温度で実施される。さらに具体的な実施形態では、接触ステップは、60 から190、または70 から180、または80 から180、または90 から180、または100 から170 の範囲の温度で実施される。具体的な実施形態では、接触ステップは、約50、約60、約70、約80、約90、約100、約110、約120、約130、約140、約150、約160、約170、約180、約190 または200 の温度で実施される。

【0045】

方法の具体的な実施形態では、ガス中のCO₂の分圧は、0.001気圧から200気圧の範囲である。さらに具体的な実施形態では、ガス中のCO₂の分圧は、0.01から200気圧、0.1から150気圧、0.1から100気圧、1から50気圧の範囲である。さらに具体的な実施形態では、ガス中のCO₂の分圧は、0.05気圧から1気圧または0.05から0.5気圧までの範囲である。さらに具体的な実施形態では、ガス中のCO₂の分圧は、約0.001気圧、約0.01気圧、約0.1気圧、約1気圧、約10気圧、約20気圧、約30気圧、約40気圧、約50気圧、約60気圧、約70気圧、約80気圧、約90気圧、約100気圧、約110気圧、約120気圧、約130気圧、約140気圧、約150気圧、約160気圧、約170気圧、約180気圧、約190気圧、約200気圧、または前記のいずれかの間の中間範囲である。

【0046】

本発明はまた、二酸化炭素の吸収、二酸化炭素の貯蔵、または二酸化炭素の吸収および貯蔵の方法であって、CO₂を含むガスを本発明のMOFと二酸化炭素の吸収に適した条件下で接触させることを含む方法も提供する。この方法の具体的な実施形態では、ガス中のCO₂の分圧は、0.001気圧から200気圧の範囲である。さらに具体的な実施形態では、ガス中のCO₂の分圧は、0.01から200気圧、0.1から150気圧、0.1から100気圧、1から50気圧の範囲である。さらに具体的な実施形態では、ガス中のCO₂の分圧は、0.05気圧から1気圧または0.05から0.5気圧の範囲である。さらに具体的な実施形態では、ガス中のCO₂分圧は、約0.001気圧、約0.01気圧、約0.1気圧、約1気圧、約10気圧、約20気圧、約30気圧、約40気圧、

10

20

30

40

50

約50気圧、約60気圧、約70気圧、約80気圧、約90気圧、約100気圧、約110気圧、約120気圧、約130気圧、約140気圧、約150気圧、約160気圧、約170気圧、約180気圧、約190気圧、約200気圧、または前記のいずれかの間の中間範囲である。

【0047】

本発明は、さらに少なくとも1つの金属有機フレームワーク(MOF)を含む材料に関し、この場合、MOFは孔を有し、亜鉛イオンと； $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ 、 $[B_{12}F_{12}]^{2-}$ 、 $[SiF_6]^{2-}$ 、 $[PF_6]^{-}$ 、1,2-ジチオシュウ酸およびそのアニオン、1,1-ジチオシュウ酸およびそのアニオン、コハク酸およびそのアニオン、グルタル酸およびそのアニオン、アジピン酸およびそのアニオン、2-フルオロテレフタル酸およびそのアニオン、テトラフルオロコハク酸およびそのアニオン、ヘキサフルオログルタル酸およびそのアニオン、ならびにオクタフルオロアジピン酸およびそのアニオンから選択されるアニオン性化合物と；シクロアゾカルビル化合物とを含む。ある実施形態では、シクロアゾカルビル化合物は2、3または4個の窒素原子を有する5員環である。ある実施形態では、シクロアゾカルビル化合物は、イミダゾレート、トリアゾレートまたはテトラゾレートである。ある実施形態では、シクロアゾカルビル化合物は1,2,4-トリアゾレートである。他の実施形態では、シクロアゾカルビル化合物は、1H-1,2,4-トリアゾレート-1-カルボキサミジン、3-アミノ-1,2,4-トリアゾレート、イミダゾレート、4-フルオロイミダゾレート、2-メチル-イミダゾレートおよび1,2,3,4-テトラゾレートからなる群から選択される。ある実施形態では、シクロアゾカルビル化合物は、3-アミノ-1,2,4-トリアゾレート以外の化合物である。さらに具体的には、亜鉛イオンは Zn^{2+} である。具体的な実施形態では、MOFは、0.3から2nm、もしくは0.4から1.9nm、もしくは0.5から1.8nm、もしくは0.6から1.7nm、もしくは0.7から1.6nm、または約0.3nm、約0.4nm、約0.5nm、約0.6nm、約0.7nm、約0.8nm、約0.9nm、約1.0nm、約1.1nm、約1.2nm、約1.3nm、約1.4nm、約1.5nm、約1.6nm、約1.7nm、約1.8nm、約1.9nmもしくは約2.0nmの孔サイズを有する。具体的な実施形態では、MOFは、ラングミュアモデルに適合させた77Kの窒素ガス等温線にしたがって決定して少なくとも $450m^2/g$ のラングミュア表面を有する粉末の形態である。この材料の具体的な実施形態では、材料は吸着ガスをさらに含み、特に二酸化炭素をさらに含む。

【0048】

ある実施形態では、本発明は、亜鉛イオン； $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ 、 $[B_{12}F_{12}]^{2-}$ 、 $[SiF_6]^{2-}$ 、 $[PF_6]^{-}$ 、1,2-ジチオシュウ酸およびそのアニオン、1,1-ジチオシュウ酸およびそのアニオン、コハク酸およびそのアニオン、グルタル酸およびそのアニオン、アジピン酸およびそのアニオン、2-フルオロテレフタル酸およびそのアニオン、テトラフルオロコハク酸およびそのアニオン、ヘキサフルオログルタル酸およびそのアニオン、オクタフルオロアジピン酸およびそのアニオンから選択されるアニオン性化合物；ならびにシクロアゾカルビル化合物を含む多孔性金属有機フレームワーク(MOF)材料を提供する。ある実施形態では、シクロアゾカルビル化合物は2、3または4個の窒素原子を有する5員環である。ある実施形態では、シクロアゾカルビル化合物は、イミダゾレート、トリアゾレートまたはテトラゾレートである。ある実施形態では、シクロアゾカルビル化合物は1,2,4-トリアゾレートである。他の実施形態では、シクロアゾカルビル化合物は、1H-1,2,4-トリアゾレート-1-カルボキサミジン、3-アミノ-1,2,4-トリアゾレート、イミダゾレート、4-フルオロイミダゾレート、2-メチル-イミダゾレートおよび1,2,3,4-テトラゾレートからなる群から選択される。ある実施形態では、シクロアゾカルビル化合物は3-アミノ-1,2,4-トリアゾレート以外の化合物である。さらに具体的には、亜鉛イオンは Zn^{2+} である。

【0049】

10

20

30

40

50

ある実施形態では、本発明は、複数のコアを含む金属有機フレームワーク(MOF)を提供し、各コアは、少なくとも1つの少なくとも二座配位のシクロアゾカルビル化合物および $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ 、 $[B_{12}F_{12}]^{2-}$ 、 $[SiF_6]^{2-}$ 、 $[PF_6]^{-}$ 、1,2-ジチオシュウ酸およびそのアニオン、1,1-ジチオシュウ酸およびそのアニオン、コハク酸およびそのアニオン、グルタル酸およびそのアニオン、アジピン酸およびそのアニオン、2-フルオロテレフタル酸およびそのアニオン、テトラフルオロコハク酸およびそのアニオン、ヘキサフルオログルタル酸およびそのアニオン、オクタフルオロアジピン酸およびそのアニオンから選択される少なくとも1つのアニオン性化合物に配位結合した亜鉛イオンを含み、ここで、少なくとも1つの少なくとも二座配位のシクロアゾカルビル化合物および少なくとも1つの前記アニオン性化合物は隣接するコアの亜鉛イオンに配位結合し、この複数の連結したコアはフレームワーク内で孔を規定する。ある実施形態では、シクロアゾカルビル化合物は2、3または4個の窒素原子を有する5員環である。ある実施形態では、シクロアゾカルビル化合物はイミダゾレート、トリアゾレートまたはテトラゾレートである。ある実施形態では、シクロアゾカルビル化合物は1,2,4-トリアゾレートである。他の実施形態では、シクロアゾカルビル化合物は、1H-1,2,4-トリアゾレート-1-カルボキサミジン、3-アミノ-1,2,4-トリアゾレート、イミダゾレート、4-フルオロイミダゾレート、2-メチル-イミダゾレートおよび1,2,3,4-テトラゾレートからなる群から選択される。ある実施形態では、シクロアゾカルビル化合物は3-アミノ-1,2,4-トリアゾレート以外の化合物である。さらに具体的には、亜鉛イオンは Zn^{2+} である。

10

20

【0050】

ある実施形態では、本発明は、少なくとも1つの金属有機フレームワーク(MOF)材料を含む材料を提供し、ここで、MOF材料は孔を有し、亜鉛イオンと; $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ 、 $[B_{12}F_{12}]^{2-}$ 、 $[SiF_6]^{2-}$ 、 $[PF_6]^{-}$ 、1,2-ジチオシュウ酸およびそのアニオン、1,1-ジチオシュウ酸およびそのアニオン、コハク酸およびそのアニオン、グルタル酸およびそのアニオン、アジピン酸およびそのアニオン、2-フルオロテレフタル酸およびそのアニオン、テトラフルオロコハク酸およびそのアニオン、ヘキサフルオログルタル酸およびそのアニオン、オクタフルオロアジピン酸およびそのアニオンから選択されるアニオン性化合物と;シクロアゾカルビル化合物とを含む。ある実施形態では、シクロアゾカルビル化合物は2、3または4個の窒素原子を有する5員環である。ある実施形態では、シクロアゾカルビル化合物は、イミダゾレート、トリアゾレートまたはテトラゾレートである。ある実施形態では、シクロアゾカルビル化合物は1,2,4-トリアゾレートである。他の実施形態では、シクロアゾカルビル化合物は、1H-1,2,4-トリアゾレート-1-カルボキサミジン、3-アミノ-1,2,4-トリアゾレート、イミダゾレート、4-フルオロイミダゾレート、2-メチル-イミダゾレートおよび1,2,3,4-テトラゾレートからなる群から選択される。ある実施形態では、シクロアゾカルビル化合物は3-アミノ-1,2,4-トリアゾレート以外の化合物である。さらに具体的には、亜鉛イオンは Zn^{2+} である。

30

【0051】

ある実施形態では、本発明は、 $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ 、 $[B_{12}F_{12}]^{2-}$ 、 $[SiF_6]^{2-}$ 、 $[PF_6]^{-}$ 、1,2-ジチオシュウ酸およびそのアニオン、1,1-ジチオシュウ酸およびそのアニオン、コハク酸およびそのアニオン、グルタル酸およびそのアニオン、アジピン酸およびそのアニオン、2-フルオロテレフタル酸およびそのアニオン、テトラフルオロコハク酸およびそのアニオン、ヘキサフルオログルタル酸およびそのアニオン、ならびにオクタフルオロアジピン酸およびそのアニオンから選択される少なくとも1つのアニオン性化合物;ならびに少なくとも1つの亜鉛イオンに配位したシクロアゾカルビル化合物を含む多孔性金属有機フレームワーク(MOF)を調製する方法であって、亜鉛および前記アニオン性化合物を含む化合物と、シクロアゾカルビル化合物とを組み合わせる反応混合物を形成するステップ;そして反応混合物中の化合物を選択された温度で反応させるステップを含む方法を提供する。ある実施形態では、シクロアゾカルビル化

40

50

合物は2、3または4個の窒素原子を有する5員環である。ある実施形態では、シクロアゾカルビル化合物はイミダゾレート、トリアゾレートまたはテトラゾレートである。ある実施形態では、シクロアゾカルビル化合物は1,2,4-トリアゾレートである。他の実施形態では、シクロアゾカルビル化合物は、1H-1,2,4-トリアゾレート-1-カルボキサミジン、3-アミノ-1,2,4-トリアゾレート、イミダゾレート、4-フルオロイミダゾレート、2-メチル-イミダゾレートおよび1,2,3,4-テトラゾレートからなる群から選択される。ある実施形態では、シクロアゾカルビル化合物は、3-アミノ-1,2,4-トリアゾレート以外の化合物である。さらに具体的には、亜鉛イオンは Zn^{2+} である。

【0052】

反応ステップは、水、有機溶媒またはそれらの混合物の存在下で実施できる。具体的な実施形態では、反応で用いられる溶媒は水と有機溶媒との混合物である。ある実施形態では、水と有機溶媒との混合物は混和性である。ある実施形態では、有機溶媒はアルコールであるか、またはアルコールを含む。ある実施形態で、反応ステップは、水および少なくとも1つの低級(C1~C4)アルコールの存在下で実施される。ある実施形態では、反応ステップは水およびアルコールの存在下で実施される。ある実施形態では、水：アルコール(v/v)の比は、約1：10から10：1である。さらに具体的には、水：アルコールの比は1：10から5：1、もしくは1：5から4：1、もしくは1：4から3：1、もしくは1：4から2：1、もしくは(of)1：3から2：1もしくは1：3から1：1、または水：アルコールの比(v/v)は約5：6、もしくは約3：6、もしくは約2：3である。ある実施形態では、アルコールは、エタノール、プロパノール(イソプロパノールを含む様々な異性体)またはブタノールである。ある実施形態では、アルコールはメタノールであり、水：メタノールの比は1：1から1：10、またはさらに具体的には、2：3から1：10である。具体的な実施形態では、反応は、メタノール、エタノール、プロパノールまたはブタノール(イソプロパノールを含む)中、水の非存在下で実施される。

【0053】

具体的な実施形態では、方法は130 から230 の範囲の温度で実施される。具体的な実施形態では、方法で使用される温度は、140 から220、または150 から230、または150 から220、または150 から210、または160 から210、または160 から200、または170 から190 の範囲であり得る。他の実施形態では、用いられる温度は、約130、または約140、または約150、または約160、または約170、または約180、または約190、または約200、または約210、または約220、または約230 である。ある実施形態では、反応混合物は、選択された温度より低い混合温度で形成される。ある実施形態では、方法は、混合温度から選択された温度に温度を上昇させるステップをさらに含む。ある実施形態では、反応時間対上昇時間の比は、少なくとも2、または少なくとも3、または少なくとも4、または少なくとも5または少なくとも6である。

【0054】

具体的な実施形態では、方法は、シュウ酸亜鉛と、配位によって金属と結合できるアニオン性化合物との反応を含む。ある実施形態では、反応は大気圧で進行する。ある実施形態では、反応は加熱しながら進行する。ある実施形態では、反応は、少なくとも80、または少なくとも90、または少なくとも100、または少なくとも110、または少なくとも120、または少なくとも130、または少なくとも140、または少なくとも150、または少なくとも160、または少なくとも170、または少なくとも180 の温度で進行する。ある実施形態では、反応は、2時間、または少なくとも3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44、45、46、47または48時間進行する。ある実施形態では、形成されるMOF材料

10

20

30

40

50

を続いて有機溶媒で処理する。

【0055】

この多孔性MOF材料は、二酸化炭素を含むガス混合物から二酸化炭素を分離する方法であって、(a)ガス混合物と、この多孔性MOF材料を含む少なくとも1つの収着剤とを接触させるステップを含む方法で用いることができる。具体的な実施形態では、ガス混合物は、二酸化炭素に加えて、窒素、酸素、メタン、水素、水蒸気、一酸化炭素、硫化水素、二酸化イオウ、二酸化窒素、および前記の任意の混合物からなる群から選択される少なくとも1つガスを含む。具体的な実施形態では、ガス混合物は、CO₂に加えて少なくとも2つのガスを含む。ある実施形態では、ガス混合物は水蒸気を含む。ある実施形態で、ガス混合物は、天然ガス、空気、シェールガス、および煙道ガスからなる群から選択される。ある実施形態では、天然ガス、空気、シェールガス、または煙道ガスは水蒸気を含む。ある実施形態では、多孔性金属有機フレームワーク材料は粉末の形態である。ある実施形態では、粉末は、77Kで窒素収着等温線に適用してラングミュア収着モデルにしたがって決定して少なくとも450m²/gのラングミュア表面を有する。

10

【0056】

この方法のある実施形態では、接触ステップを、50 から200、もしくは60 から190、もしくは70 から180、もしくは80 から180、もしくは90 から180、もしくは100 から170、または約50、約60、約70、約80、約90、約100、約110、約120、約130、約140、約150、約160、約170、約180、約190 もしくは200の温度で実施する。

20

【0057】

この方法の具体的な実施形態では、ガス中のCO₂の分圧は0.001気圧から200気圧の範囲である。さらに具体的な実施形態では、ガス中のCO₂の分圧は、0.01から200気圧、0.1から150気圧、0.1から100気圧、1から50気圧の範囲である。さらに具体的な実施形態では、ガス中のCO₂の分圧は0.05気圧から1気圧または0.05から0.5気圧の範囲である。さらに具体的な実施形態では、ガス中のCO₂の分圧は、約0.001気圧、約0.01気圧、約0.1気圧、約1気圧、約10気圧、約20気圧、約30気圧、約40気圧、約50気圧、約60気圧、約70気圧、約80気圧、約90気圧、約100気圧、約110気圧、約120気圧、約130気圧、約140気圧、約150気圧、約160気圧、約170気圧、約180気圧、約190気圧、約200気圧、または前記のいずれかの間の中間範囲である。

30

【0058】

この多孔性MOF材料は、二酸化炭素の吸収、二酸化炭素の貯蔵、または二酸化炭素の吸収および貯蔵法で用いることができ、この方法は、この多孔性材料を二酸化炭素の吸収に好適な条件下で接触させることを含む。

【0059】

本発明のMOF材料は、50から3000nm、そしてさらに具体的には、100~3000nmの範囲の粒径を有する顆粒に形成できる。さらに具体的には、顆粒の粒径は、100~1000nmの範囲であり得る。方法は、粉末を顆粒に形成する(顆粒化(*granularization*))ために当該技術分野で公知である。ある実施形態では、そのような方法は、粉末を顆粒化液体、例えばポリマーと好適な有機溶媒中、所望の粒径を有する顆粒の形成のために好適な条件下で接触させることを含む。顆粒化液体は、1つ以上の界面活性剤をさらに含んでもよい。本発明のMOF材料の顆粒を形成するのに適用される有用な方法としては、ポリスルホンを用いる方法[L. Li, J. Yao, P. Xiao, J. Shang, Y. Feng, P. A. Webley, H. Wang, *Colloid Polym. Sci.* 2013, 291, 2711-2717]; ポリ乳酸を用いる方法Q. Qian, X. Huang, X. Zhang, Z. Xie, Y. Wang, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2013, 52, 10625-10629]; ポリエチレングリコール(例えば、PEG6000)および/またはポリビニルピロリ

40

50

ドン (PVP) を使用する方法 [T. Thirugnanam, Journal of Nanomaterials 2013, 10, 1155 / 2013 / 362175] が挙げられる。これらの参考文献の各々は、顆粒化の例示的方法について全体が参照により本明細書中に組み込まれる。

【0060】

粉末または顆粒形態の本発明のMOF材料は、好ましくはCO₂を吸着するための使用の前に活性化される。そのような材料を活性化する方法は、当該技術分野で公知である。具体的な実施形態では、減圧下で加熱することによって、本発明のMOF材料を活性化する。さらに具体的には、減圧、例えば、10⁻³ mbarまたはそれ未満、好ましくは10⁻⁶ mbarで約100 から約150 の温度に加熱することによって、本発明のMOF材料を活性化する。ある実施形態では、2ステップ加熱過程において、減圧下（好ましくは10⁻⁶ mbar）、60 に2時間加熱する第1ステップとそれに続いて100 に12時間加熱して、MOF材料を活性化できる。活性化は、制御された速度（例えば、1 /分）で、1つ以上の（tone or more）選択された温度で選択された時間加熱することによって行ってもよい。例えば、MOFは、60 に1 /分で2時間加熱し、続いて100 に1 /分で12時間加熱することによって活性化できる。別の実施形態において、MOF材料を、減圧下で加熱する前に、アセトンなどの有機溶媒で処理または洗浄する。

10

【0061】

具体的な実施形態では、本発明のMOFは、N₂の吸着に対してCO₂の吸着を選択的に示す。吸着の選択性（Selectively）は、Vaidhyathan R. ら（2009）Chem. Comm. 5230 - 5232で示されるようにして評価できる。具体的な実施形態では、CALF - 20と命名される本発明のMOF（実施例を参照のこと）は、N₂の10倍またはそれよりも高いCO₂の吸着についての選択性を示す。

20

【0062】

Vaidhyathan R. ら（2009）Chem. Comm. 5230 - 5232およびwww.rsc.org/suppdata/cc/b9/b911481e/b911481e.pdfで入手可能な補足情報は、CO₂を吸着するために使用できる、Zn²⁺とオキサレートと3 - アミノ - 1, 2, 4 - トリアゾレートとを含む多孔性MOFの合成を報告している。MOFは、式Zn₂(C₂O₄)(C₂N₄H₃)₂ · (H₂O)_{0.5}を有すると記載される。この材料は、本明細書中ではCALF - 15と命名される。これらの参考文献の各々は、その文献中のMOF材料の記載について、ならびにそのようなMOF材料の特徴評価の方法の詳細について、そして本発明のMOF材料との特性の比較について、特にCALF - 20の特性との比較について、本明細書中で参照により援用される。例えば、CALF - 15と比較したCALF - 20のCO₂結合能は3.2 mmol / g対2.5 mmol / g（0 で、100 mbar CO₂（約0.1 気圧CO₂、約10% CO₂）である。これは、CALF - 15と比較してCALF - 20のCO₂結合能の約30%改善を示す。

30

【0063】

以下の参考文献は、3 - アミノ - 1, 2, 4 - トリアゾレートを使用して形成される金属有機ネットワークを報告している - Y. Y. Lin, Y. B. Zhang, J. P. ZhangおよびX. M. Chen, Cryst. Growth Des., 2008, 8, 3673; H. Park, G. Kringsfeld, S. J. TeatおよびJ. B. Parise, Cryst. Growth Des., 2007, 7, 1343; W. Li, H. P. Jia, Z. F. JuおよびJ. Zhang, Cryst. Growth Des., 2006, 6, 2136; C. Y. Su, A. M. Goforth, M. D. Smith, P. J. PellechiaおよびH. C. zur Loye, J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 3576; ならびにZ. Q. Zheng, C. W. LiuおよびB. Lin, Acta Crystallogr., Sect. E, 20

40

50

07、63、m1252 - m1253。報告されている材料のほとんどは、高密度フレームワークであるか、またはカウンターアニオンによって占有されたケージを有するかのいずれかである。Suらは、アミンで覆われた(amine-lined)1D孔を有する微小孔性ZnFAtz化合物を報告した。6連(6-connected)a-Portポロジーを有する亜鉛-トリアゾレート-オキサレートが報告されており[Q.-G.Zhai、C.-Z.Lu、X.-Y.WuおよびS.R.Batten、Cryst.Growth Des.、2007、7、2332]、これは本発明のMOF材料と比較して異なる特性および構造を有する。これらの参考文献の各々は、文献中の材料の構造および特性を本発明の材料と比較するための、文献中の材料の記載についてその全体が参照により本明細書中で援用される。

10

【0064】

具体的な実施形態では、本発明のMOF、特にCALF-20は、図6で示すような水に対する良好な安定性を示す。

【0065】

本発明のMOFは、完全な可逆性で複数の吸着および脱着サイクルに供することができる。

【0066】

マーカッシュ群または他のグループ分けが本明細書中で用いられる場合、そのグループのすべての個々のメンバーならびにそのグループのすべての可能な組み合わせおよび副次的な組み合わせ(subcombination)は本開示中に個別に含まれることが意図される。記載または例示された成分のすべての処方または組み合わせは、特に記載しない限り、本発明を実施するために使用できる。化合物の具体的な名称は、当業者が同じ化合物を異なって命名できることが知られているので、例示的であることが意図される。化合物の特定の異性体またはエナンチオマーが、例えば、式または化学名で特定されないように化合物が本明細書中で記載されている場合、その記載は、記載されている化合物の各異性体およびエナンチオマーを個別または任意の組み合わせで包含することが意図される。

20

【0067】

当業者は、具体的に例示されるもの以外の方法、装置要素、出発物質、および合成法が、不必要な実験に頼ることなく本発明の実施で用いることができることを理解する。そのような方法、装置要素、出発物質、および合成法の技術分野で公知のすべての機能的等価物は、本発明に含まれることが意図される。本明細書中で、例えば温度範囲、時間範囲、または組成範囲などの範囲が提示されている場合はいつでも、全ての間隔範囲および部分範囲、ならびに提示される範囲に含まれるすべての個々の値は、本開示中に含まれることが意図される。

30

【0068】

本明細書中で用いられる場合、「含む(comprising)」は、「包含する(including)」、「含有する(containing)」、または「~によって特徴づけられる(characterized by)」と同義であり、包括的または非限定的であり、追加の言及されていない要素または方法ステップを排除しない。本明細書中で用いられる場合、「~からなる(consisting of)」は、クレームの構成要素で特定されていない任意の要素、ステップ、または構成成分を排除する。本明細書中で用いられる場合、「~本質的になる(consisting essentially of)」は、クレームの基本的かつ新規な特徴に実質的に影響を及ぼさない材料またはステップを排除しない。本明細書中、特に組成物の成分または装置の要素の記載における「含む」という語のいずれの言及も、言及された成分または要素から本質的になる組成物および方法ならびにこれらからなる組成物および方法を包含すると理解される。本明細書中で例示的に記載する本発明は、好適には、本明細書中で具体的に開示されていない要素(単数か複数)、制限(単数か複数)の非存在下で実施してもよい。

40

【0069】

任意の特定の理論によって拘束されることを望まないが、本明細書中には本発明に関す

50

る基本的原則の考えまたは理解の議論が存在し得る。機械論的な説明または仮説の最終的な正しさに関係なく、本発明のある実施形態はそれでも機能的かつ有用であり得ることが認められる。

【0070】

用いてきた用語および表現は、用語の限定ではなく説明のために用いられ、そのような用語および表現の使用においては、示され記載された特徴の等価物またはその部分を排除することは意図されないが、特許請求される本発明の範囲内で様々な変更が可能であると認識される。したがって、本発明を好ましい実施形態および任意の特徴によって具体的に開示してきたが、本明細書に開示された概念の変更および変形を当業者は依存する (re sorted to) ことができ、またそのような変更および変形は本発明の範囲内であると考えられると理解されるべきである。

10

【0071】

本願全体にわたってすべての参考文献、例えば交付もしくは認可された特許または同等物；特許出願公報を含む特許文書；および非特許文献文書または他の資料は、参照により個別に組み込まれているかのように、その全体が参照により本明細書中で援用される。

【0072】

本明細書中で記載するすべての特許および刊行物は、本発明が属する分野の通常の技術を有する者の技量レベルを示すものである。本明細書中で言及する参考文献は、いくつかの場合はそれらの出願日時点での最新技術を示すためにその全体で本明細書中に参照により組み込まれ、そしてこの情報は必要ならば先行技術に含まれる特定の実施形態を排除する (例えば特許請求しない) ために本明細書中で用いることができることが意図される。例えば、化合物が特許請求される場合、本明細書中で開示される参考文献 (特に参照される特許文書) で開示されているある特定の化合物を含む先行技術で公知の化合物は、特許請求の範囲に含まれることを意図しないと理解されるべきである。

20

【実施例】

【0073】

式 $Zn_2Tz_2O_x$ ($Tz = 1, 2, 4$ - トリアゾレート、 $O_x =$ オキサレート) を有する MOF を粉末形態で調製した。シュウ酸亜鉛 (185 mg、1.2 mmol) および 1, 2, 4 - トリアゾール (337 mg、4.88 mmol) を 23 mL のオートクレーブ用 Teflon (商標) ライナー中で水 (4 mL) に添加した。約 5 分後、メタノール (6 mL) を添加し、混合物を約 1 時間攪拌した。混合物をオープン中に入れ、温度を 2 時間にわたって約 180 °C に上昇させた。温度を約 180 °C で約 48 時間保持し、次いで約 12 時間にわたって周囲温度に降下させた。全ての固体物質が乾燥しないように気を付けながら、Teflon ライナーの内容物を濾過し、水 (150 ~ 200 mL の水) で洗浄した。物質を約 50 ~ 75 mL のメタノールで洗浄し、次いで約 20 ~ 30 分間真空ろ過乾固させて、粉末を得た。この方法によって調製された物質を CALF - 20 と命名する。図 1 は、この方法を使用して得られる物質の 2 つのサンプルの代表的な X 線回折パターンを示す。

30

【0074】

二酸化炭素の吸着等温線は、CALF - 20 を使用して様々な温度で決定した。図 2 および 3 は、二酸化炭素の等温線を示し、ガスの吸着量を材料 1 g あたりの mmol で提示する。

40

【0075】

CALF - 20 を使用して様々な温度で二酸化炭素および窒素の吸着等温線を決定し、得られた結果を図 4 に示す。

【0076】

図からわかるように、得られた結果は、ガスの混合物を本発明の MOF 材料と接触させることによって、少なくとも窒素を含むガス混合物からの二酸化炭素の分離の実現可能性を示している。

【0077】

50

MOF材料についての特定のガスの親和性は、ゼロカバレッジ (zero coverage) で等比体積吸着熱を測定することによって決定できる。図5によって例示される結果は、本発明の多孔性材料で作られたカラムが二酸化炭素を吸着できることを示す。MOFは、ガス混合物の他のガスに対して、混合物の特定の成分、特に二酸化炭素について不釣り合いに高い選択性または親和性を有するように特に設計してもよい。

【0078】

MOF材料の加水分解安定性を試験した。ガラスバイアル中の100mgの材料をTeflonで覆われた(Teflon-lined)リアクター中に入れ、リアクター中、5mLの純水をバイアルの外側に添加した。リアクターを150で24、72時間および1週間加熱した。結果を図6に示す。窒素吸着はCO₂吸着よりも微細構造に対して感受性であり、この蒸気処理後に得られる等温線は容量を示し、そしてMOFの内部表面積は保持される。水分が煙道ガス中に存在し、蒸気が吸着剤を再生するための潜在的な経路であるならば、この安定性は重要であり、MOFに典型的なものではない。様々な熱暴露時間の後に撮影された材料のPXRDである図7からも、MOFが試験された条件下でその構造を保持する、すなわち熱的および加水分解的に安定であることがわかる。

10

【0079】

ラングミュアモデルを使用して算出される天然および蒸気処理済サンプルの比表面積を表1に示す。

【表1】

表1

20

	合成	蒸気 24 時間	蒸気 72 時間	蒸気 1 週間
飽和吸着 (cm ³ /g)	121	118	117	117
ラングミュア表面積 (m ² /g)	528	512	507	522

【 図 1 】

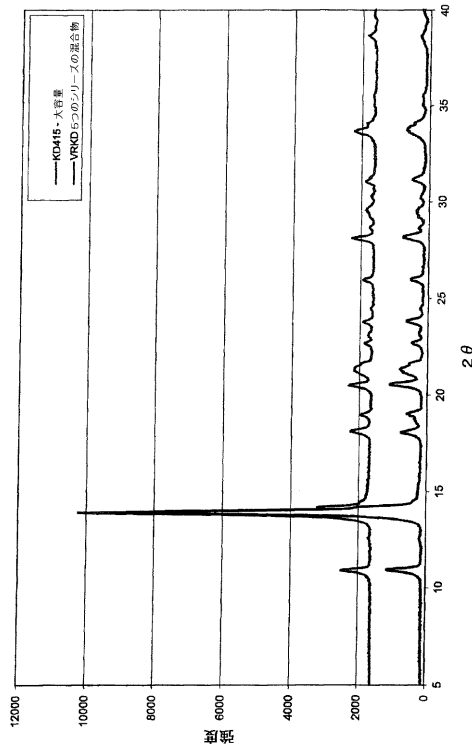


Figure 1

【 図 2 】

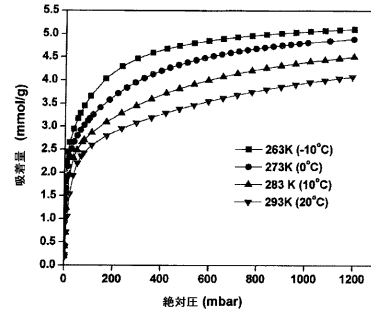


Figure 2

【 図 3 】

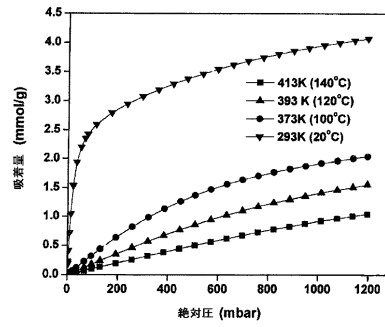


Figure 3

【 図 4 】

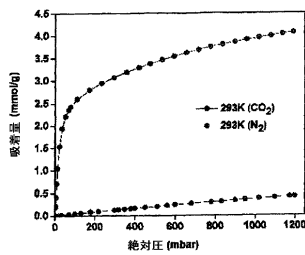


Figure 4

【 図 6 】

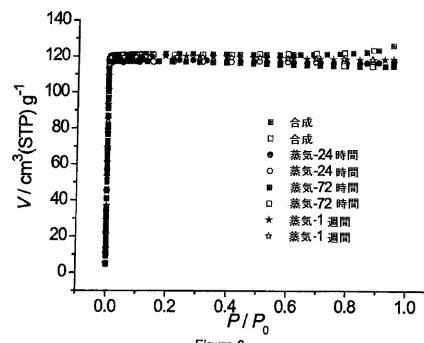


Figure 6

【 図 5 】

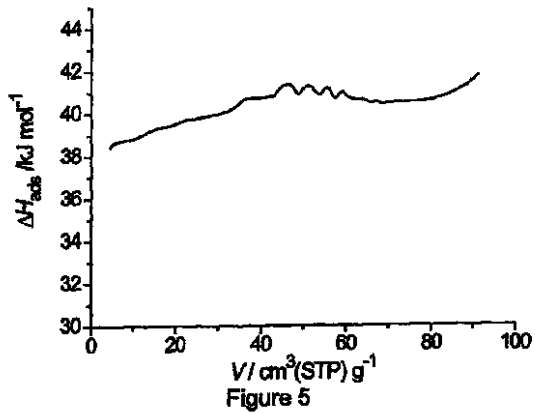


Figure 5

【 図 7 】

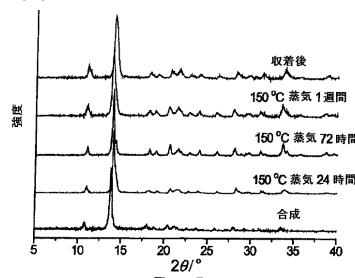


Figure 7

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 1 D 53/81 (2006.01) B 0 1 D 53/81
B 0 1 J 20/22 (2006.01) B 0 1 J 20/22 A
 C 0 7 D 249/08 (2006.01) C 0 7 D 249/08

- (72)発明者 バイディアナサン, ラーマナータン
 カナダ国 ティー2エヌ 1エヌ4 アルバータ, カルガリー, ユニバーシティ ドライブ
 エヌダブリュ 2500, ユニバーシティ オブ カルガリー
- (72)発明者 アイルモンガー, サイモン
 カナダ国 ティー2エヌ 1エヌ4 アルバータ, カルガリー, ユニバーシティ ドライブ
 エヌダブリュ 2500, ユニバーシティ オブ カルガリー
- (72)発明者 ディーキン, カイル
 カナダ国 ティー2エヌ 1エヌ4 アルバータ, カルガリー, ユニバーシティ ドライブ
 エヌダブリュ 2500, ユニバーシティ オブ カルガリー
- (72)発明者 リン, ジャン-ビン
 カナダ国 ティー2エヌ 1エヌ4 アルバータ, カルガリー, ユニバーシティ ドライブ
 エヌダブリュ 2500, ユニバーシティ オブ カルガリー
- (72)発明者 ドーソン, カール ダブリュ.
 カナダ国 ティー2エヌ 1エヌ4 アルバータ, カルガリー, ユニバーシティ ドライブ
 エヌダブリュ 2500, ユニバーシティ オブ カルガリー

審査官 東 裕子

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2013/0012717 (U.S., A1)
 国際公開第2012/100224 (WO, A1)
 ZHAI, Quan-Guo, et al., Crystal Growth & Design, 2007年, 7(11), pp. 2332-2342
 津江広人, 日本結晶学会誌, 2013年, Vol.55, pp.37-41
 RODRIGUEZ-DIEGUEZ, A. et al., Chemical Communications, 2006年, 39, pp. 4140-4142
 VAIDHYANATHAN, Ramanathan, et al., Chemical Communication, 2009年, 35, pp. 5230-5232
 ERUCAR, Ilknur, et al., Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013年 2月
 7日, 52(9), pp. 3462-3472
 VAIDHYANATHAN, Ramanathan, et al., Angewandte Chemie International Edition, 2012年
 , 51(8), pp. 1826-1829
 LI, Yun-Wu, et al., Crystal Growth & Design, 2012年, 12(1), pp. 189-196
 YUAN, Fei, et al., CrystEngComm, 2013年, 15, pp. 1460-1467
 GARCIA-COUCERO, Urko, et al., Crystal Growth & Design, 2006年, 6(8), pp. 1839-1847
 LU, Jing, et al., Crystal Growth & Design, 2005年, 5(3), pp. 1091-1098
 KRALINGEN, Cornelis G. van, et al., Transition Metal Chemistry, 1978年, 3(2), pp. 90-98
 REN, Hong, et al., Inorganica Chimica Acta, 2011年, 373(1), pp. 79-84
 HABIB, Hesham A., et al., Inorganic Chemistry, 2009年, 48(5), pp. 2166-2180
 NI, Tianjun, et al., Crystal Growth & Design, 2011年, 11(7), pp. 2999-3012
 LIN, Yan-Yong, et al., Crystal Growth & Design, 2008年, 8(10), pp. 3673-3679

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 F

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)