



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202428357 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：112141053 (22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 10 月 26 日

(51)Int. Cl. : **B01J20/22 (2006.01)** **B01J20/28 (2006.01)**
B01D53/04 (2006.01)

(30)優先權：2022/10/31 日本 2022-174075
2022/10/31 日本 2022-174076

(71)申請人：國立大學法人京都大學 (日本) KYOTO UNIVERSITY (JP)
日本
日商住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：北川進 KITAGAWA, SUSUMU (JP)；樋口雅一 HIGUCHI, MASAKAZU (JP)；大
竹研一 OTAKE, KENICHI (JP)；菊地悠太 KIKUCHI, YUTA (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：2 項 圖式數：4 共 24 頁

(54)名稱
金屬有機構造體

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種脫離性能優異之 MOF。本發明之金屬有機構造體係包含規定之有機配位基及規定之金屬離子者，且該金屬有機構造體之空隙率為 20 ~ 75%，以下述(a1)~(a3)之程序所決定之最大孔徑 L 與最小孔徑 S 之比率(最大孔徑 L/最小孔徑 S)為 1.06 以上。

(a1)以空間填充模型顯示藉由 X 射線結晶結構解析所決定之結晶結構，並於規定之條件下觀察有無貫通孔，特定出內接圓之直徑最大之貫通孔 P_{max} 。

(a2)於上述貫通孔 P_{max} 之規定剖面內找出貫通孔 P_{max} 之內徑中之最大長度，並特定出貫通孔 P_{max} 之最大孔徑 L。

(a3)於決定出上述最大孔徑 L 之剖面內，特定出最小孔徑 S。



【發明摘要】

【中文發明名稱】

金屬有機構造體

【中文】

本發明之目的在於提供一種脫離性能優異之MOF。本發明之金屬有機構造體係包含規定之有機配位基及規定之金屬離子者，且該金屬有機構造體之空隙率為20～75%，以下述(a1)～(a3)之程序所決定之最大孔徑L與最小孔徑S之比率(最大孔徑L/最小孔徑S)為1.06以上。

(a1)以空間填充模型顯示藉由X射線結晶結構解析所決定之結晶結構，並於規定之條件下觀察有無貫通孔，特定出內接圓之直徑最大之貫通孔 $P_{\max}$ 。

(a2)於上述貫通孔 $P_{\max}$ 之規定剖面內找出貫通孔 $P_{\max}$ 之內徑中之最大長度，並特定出貫通孔 $P_{\max}$ 之最大孔徑L。

(a3)於決定出上述最大孔徑L之剖面內，特定出最小孔徑S。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

金屬有機構造體

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種金屬有機構造體。

【先前技術】

【0002】 金屬有機構造體(Metal Organic Frameworks)亦被稱為多孔性配位高分子(Porous Coordination Polymer)，其係藉由金屬離子與有機配位基之配位鍵結而形成多孔性構造之材料之一，且係吸附脫附氣體，或有望應用於觸媒等之材料。

【0003】 例如，專利文獻1中揭示了一種金屬有機構造體，其係包含金屬離子、第1配位基、第2配位基、及任意之第3配位基者，且金屬離子為鋁離子，第1配位基及第2配位基為包含具有2個羧基之雜環之有機化合物離子，雜原子與羧基所成之角度滿足規定之條件，第3配位基為具有2個羧基之有機化合物離子，第1～第3配位基之存在比率處於規定範圍內。

先前技術文獻

專利文獻

【0004】 專利文獻1：日本專利特開2020-176101號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0005】 金屬有機構造體(以下，有時稱為MOF)吸附水、二氧化碳、氫等物質後，可加熱至規定溫度，使所吸附之物質自MOF脫離並進行再生而使用，此時較理想為可使吸附物質高效率地脫離。

【0006】 因此，本發明之目的在於提供一種脫離性能優異之MOF。

[解決問題之技術手段]

【0007】 達成上述課題之本發明係如下所述。

[1]一種金屬有機構造體，其係包含有機配位基及金屬離子者，且

該金屬有機構造體之空隙率為20～75%，以下述(a1)～(a3)之程序所決定之最大孔徑L與最小孔徑S之比率(最大孔徑L/最小孔徑S)為1.06以上，

上述有機配位基包含由 $R(COO^-)_n$ 所表示之有機配位基之至少1種，其中R為芳香族烴基或吡咯，且為可具有-OH、-NH₂或-S-S-之官能基X，n為2以上3以下，

上述金屬離子係選自由Al、Ga、In、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zr及Hf所組成之群中之至少1種金屬之離子。

(a1)以空間填充模型顯示藉由X射線結晶結構解析所決定之結晶結構，以貫通孔之外周無缺損之方式進行顯示，自所有方向觀察有無貫通孔，特定出內接圓之直徑最大之貫通孔 P_{max} 。

(a2)於上述貫通孔 P_{max} 之剖面ab、剖面bc、及剖面ca各剖面內，找出以與貫通孔 P_{max} 之中心軸正交之線切取之貫通孔 P_{max} 之內徑中之最大長度，將剖面ab、剖面bc、剖面ca各自之最大長度中之最大值作為貫通孔 P_{max} 之最大孔徑L。

其中，剖面ab意指與單位晶格之a-b面平行之面內之貫通孔 P_{max} 之切斷面，且係以貫通孔 P_{max} 貫通之狀態所切取之面，於存在複數個能夠以貫通之狀態切取貫通孔 P_{max} 之剖面之情形時，將與貫通孔 P_{max} 之重合最大之剖面稱為剖面ab。又，上述剖面ab之特定中，將剖面ab改換措詞為剖面bc

且將a-b面改換措詞為b-c面所得之剖面係剖面bc，將剖面ab改換措詞為剖面ca且將a-b面改換措詞為c-a面所得之剖面係剖面ca。

(a3)於決定出上述最大孔徑L之剖面內，將以與貫通孔 $P_{\max}$ 之中心軸正交之線切取之貫通孔 $P_{\max}$ 之內徑中之最小長度作為最小孔徑S。

[2]如[1]所記載之金屬有機構造體，其最大孔徑L與最小孔徑S之比率(最大孔徑L/最小孔徑S)為4.0以下。

[發明之效果]

【0008】 根據本發明，可提昇MOF之脫離性能。

【圖式簡單說明】

【0009】 圖1係自一個方向觀察以空間填充模型顯示之實施例3之MOF之結晶結構之例。

圖2係自另一個方向觀察以空間填充模型顯示之實施例3之MOF之結晶結構之例。

圖3係自又一個方向觀察以空間填充模型顯示之實施例3之MOF之結晶結構之例。

圖4係表示貫通孔 $P_{\max}$ 之最大孔徑L及最小孔徑S之圖。

【實施方式】

【0010】 本發明之MOF包含有機配位基及金屬離子，空隙率為20～75%，且以規定之程序所決定之最大孔徑L與最小孔徑S之比率(最大孔徑L/最小孔徑S)為1.06以上。若空隙率為規定值以上，則所吸附之物質容易脫離，又，若最大孔徑L/最小孔徑S為規定值以上，則有MOF內部之表面積變大之傾向，容易吸附水、二氧化碳、氫等物質。

【0011】 1.空隙率

本發明之MOF之空隙率為20~75%，較佳為25%以上，更佳為30%以上，進而較佳為40%以上，又，較佳為70%以下，更佳為65%以下，進而較佳為60%以下。又，基於增加脫離量之觀點而言，空隙率亦可為30%以上45%以下。

【0012】 如後述實施例所示，空隙率可藉由如下方式獲得：對本發明之MOF進行XRD(X-ray diffraction，X射線繞射)測定，獲取cif(Crystallographic Information File，結晶學資訊檔案)，利用名為Mercury之軟體(劍橋結晶資料中心(The Cambridge Crystallographic Data Centre))進行讀取，以所獲得之資訊為基礎，輸入為空隙接觸面(Void contact surface)之探針半徑(probe Radius)1.5 Å，大致柵格間距(Approx. Grid Spacing)：0.7 Å。

【0013】 2.最大孔徑L與最小孔徑S之比率(最大孔徑L/最小孔徑S)
最大孔徑L/最小孔徑S為1.06以上，較佳為1.09以上，更佳為1.11以上，進而較佳為1.17以上，最佳為2.0以上，又，較佳為4.0以下，更佳為3.5以下，進而較佳為3.0以下。

【0014】 最大孔徑L/最小孔徑S係以如下程序(a1)~(a3)所決定。

【0015】 (a1)以空間填充模型顯示藉由X射線結晶結構解析所決定之結晶結構，以貫通孔之外周無缺損之方式進行顯示，自所有方向觀察有無貫通孔，特定出內接圓之直徑最大之貫通孔 P_{max} 。

【0016】 與上述空隙率之測定同樣地，當藉由XRD測定來進行X射線結晶結構解析，獲取cif檔案，並利用上述Mercury讀取該cif檔案時，獲得單個空間填充模型(結晶結構)。

【0017】 於獲取結晶結構之空間填充模型後，以貫通孔之外周無缺

損之方式進行顯示，並使結晶結構旋轉，自所有方向觀察有無貫通孔。圖1～圖3表示使所獲得之結晶結構旋轉並自規定之方向觀察貫通孔時之情況。圖3中示出自圖3所示之方向觀察貫通孔時之內接圓11，於自各方向觀察到之所有貫通孔中特定出此種內接圓，並特定出所觀察到之所有貫通孔中內接圓之直徑最大之貫通孔 $P_{\max}$ 。

(a1)為了對所觀察之所有貫通孔以外周無缺損之方式進行觀察，只要首先以1個單位晶格進行觀察，於存在外周缺損之貫通孔之情形時，顯示單位晶格之 $2 \times 2 \times 2$ 倍之區域來進行觀察即可。

【0018】 (a2)繼而，於後述之特定剖面ab、剖面bc、及剖面ca內觀察貫通孔 $P_{\max}$ 。

上述剖面ab意指與單位晶格之a-b面平行之面內之貫通孔 $P_{\max}$ 之切斷面，且係以貫通孔 $P_{\max}$ 貫通之狀態所切取之面。與單位晶格之a-b面平行之面且能夠以貫通之狀態切取貫通孔 $P_{\max}$ 之剖面有時亦存在複數個，於存在複數個剖面之情形時，將與貫通孔 $P_{\max}$ 之重合最大之剖面稱為剖面ab。

剖面bc意指於上述剖面ab之特定中，將剖面ab改換措詞為剖面bc且將a-b面改換措詞為b-c面所得之剖面。

又，剖面ca意指將剖面ab改換措詞為剖面ca且將a-b面改換措詞為c-a面所得之剖面。

再者，該等剖面ab、bc、ca內之觀察區域係依照程序(a1)中之觀察區域。

【0019】 於剖面ab、剖面bc、及剖面ca內觀察貫通孔 $P_{\max}$ 後，找出以與貫通孔 $P_{\max}$ 之中心軸正交之線切取之貫通孔 $P_{\max}$ 之內徑中之最大長度，將剖面ab、剖面bc、剖面ca各自之最大長度中之最大值作為貫通孔

$P_{\max}$ 之最大孔徑 L 。

【0020】 (a3)進而，於決定出上述最大孔徑 L 之剖面內，將以與貫通孔 $P_{\max}$ 之中心軸正交之線切取之貫通孔 $P_{\max}$ 之內徑中之最小長度作為最小孔徑 S 。

【0021】 圖4係決定出貫通孔 $P_{\max}$ 22之最大孔徑 L 25之剖面21(剖面ab、剖面bc、及剖面ca之任一者)。23a、23b係貫通孔 $P_{\max}$ 22之外周，24係貫通孔 $P_{\max}$ 22之中心軸。於決定出最大孔徑 L 25之剖面21內，以與貫通孔 $P_{\max}$ 22之中心軸24正交之線切取之貫通孔 $P_{\max}$ 22之內徑中之最小長度即符號26係最小孔徑 S 。

【0022】 以此方式決定出之最大孔徑 L /最小孔徑 S 之值為1.06以上即意味著貫通孔之形狀處於彎折之狀態，貫通孔內部之表面積變大，因此認為容易吸附水、二氧化碳、氫等物質。

【0023】 最大孔徑 L 及最小孔徑 S 各自之值並無限定，只要最大孔徑 L /最小孔徑 S 為1.06以上即可，最大孔徑 L 例如為2.5～20 Å，最小孔徑 S 例如為1.5～15 Å。

【0024】 構成MOF之金屬離子係選自由Al、Ga、In、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zr及Hf所組成之群中之至少1種金屬之離子，較佳為選自由Al、Ga、In、Ti、V、Co、Zr及Hf所組成之群中之至少1種金屬之離子，更佳為選自由Al、Ga、In、Ti、V、Zr及Hf所組成之群中之至少1種金屬之離子，進而較佳為選自由Al、In、及Ti所組成之群中之至少1種金屬之離子，特佳為Al離子、或者In離子及/或Ti離子。

【0025】 構成MOF之有機配位基包括作為由 $R(\text{COO}^-)_n$ 所表示之基(羧酸根)之有機配位基之至少1種，其中 R 為芳香族烴基或吡咯，且為可具

有-OH、-NH₂或-S-S-之官能基X之基，n為2以上3以下。

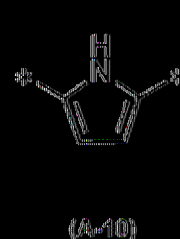
【0026】 芳香族烴基之碳數之較佳之範圍依序為6以上30以下、6以上24以下、6以上18以下、6以上12以下、6以上10以下，具體可例舉：自苯或聯苯去掉n個(較佳為2個或3個)氫原子所得之可具有官能基X(尤其是-OH、-NH₂或-S-S-)之基。

【0027】 R(COO⁻)_n係n個質子自R(COOH)_n脫離所得之基。

【0028】 作為上述R(COOH)_n中之n為2者即二羧酸，可例舉：1,2-苯二羧酸(鄰苯二甲酸)、1,3-苯二羧酸(間苯二甲酸)、1,4-苯二羧酸(對苯二甲酸)、2-胺基對苯二甲酸、2,5-二羥基對苯二甲酸、2,2'-二硫代二苯甲酸、茱-3,9-二羧酸、4,4'-二羥基聯苯-3,3'-二羧酸、4,4'-二胺基-1,1'-聯苯-3,3'-二羧酸、4,4'-二胺基聯苯-3,3'-二羧酸、1,1'-聯萘二羧酸、苯基茛滿二羧酸、萘-1,8-二羧酸、1,4-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸、12,3-萘二羧酸、蒽-2,3-二羧酸、2',3'-二苯基-對聯三苯-4,4''-二羧酸、5-第三丁基-1,3-苯二羧酸、5-羥基-1,3-苯二羧酸、2,5-二羥基-1,4-苯二羧酸、4,4'-二羥基-二苯甲烷-3,3'-二羧酸、1H-吡咯-2,5-二羧酸、1-甲基吡咯-3,4-二羧酸、或1-苄基-1H-吡咯-3,4-二羧酸等。二羧酸較佳為選自由間苯二甲酸、1H-吡咯-2,5-二羧酸、對苯二甲酸、2-胺基對苯二甲酸、2,2'-二硫代二苯甲酸及4,4'-二羥基聯苯-3,3'-二羧酸所組成之群中之至少1種。

【0029】 作為上述R(COOH)_n中之n為3者即三羧酸，可例舉：偏苯三甲酸、均苯三甲酸(三羧酸苯)、聯苯-3,4',5-三羧酸、1,3,5-三(4-羧基苯基)苯等，較佳為偏苯三甲酸、三羧酸苯或1,3,5-三(4-羧基苯基)苯，特佳為三羧酸苯。

【0030】 上述R較佳為下述(A-1)～(A-10)中之任一者。



成為構成MOF之有機配位基之1種以上之有機化合物於溶劑中進行反應。
又，視需要，亦較佳為使成為無機配位基之無機化合物與上述金屬化合物或有機化合物一起混合於溶劑中。

【0036】 具體而言，較佳為，準備使含有金屬離子之金屬化合物或成為有機配位基之有機化合物中之任一者首先完全溶解於溶劑中所得之溶液A後，滴加上述金屬化合物或有機化合物中之另一者(此時，亦較佳為滴加亦使另一者溶解於溶劑中所得之溶液B)。又，亦較佳為，準備使含有金屬離子之金屬化合物與成為有機配位基之有機化合物兩者完全溶解於溶劑中所得之溶液X後，滴加與溶液X中之金屬化合物及有機化合物為不同種類之金屬化合物或有機化合物，或者滴加使與溶液X中之金屬化合物及有機化合物為不同種類之金屬化合物或有機化合物完全溶解於溶劑中所得之溶液Y。滴加溫度較佳為常溫(具體而言為20～30℃左右)。又，滴加之金屬化合物或有機化合物之量較佳為以1.0 mmol/分鐘以下進行滴加。滴加速度較佳為0.8 mmol/分鐘以下，又，可為0.01 mmol/分鐘以上，較佳為0.1 mmol/分鐘以上，更佳為0.3 mmol/分鐘以上。尤其是，較佳為於有機化合物溶解於溶劑中所得之溶液中滴加金屬化合物或金屬化合物溶解於溶劑中所得之溶液，此時，進而較佳為以上述滴加速度進行滴加。

【0037】 含有構成MOF之金屬離子之金屬化合物較佳為金屬之硫酸鹽、硝酸鹽、乙酸鹽、氯化物、溴化物或烷氧化物。

【0038】 成為構成MOF之有機配位基之有機化合物較佳為包含選自由 $R(COOH)_n$ 所表示之多元羧酸所組成之群中之1種以上。 R 及 n 與上述由 $R(COO^-)_n$ 所表示之羧酸根中之 R 及 n 之含義相同，包括較佳之形態在內，可參照上述 R 、 n 之全部說明。

【0039】 成為有機配位基之有機化合物較佳為包含二羧酸或三羧酸，關於其具體例，包括較佳之範圍在內，均可參照由 $R(COO^-)_n$ 所表示之羧酸根中進行了說明之二羧酸或三羧酸。

【0040】 關於成為有機配位基之有機化合物，較佳為除了使用選自由 $R(COOH)_n$ 所表示之多元羧酸所組成之群中之1種以上以外，進而使用選自由脲、吡咩、嘔唑、異嘔唑、噻唑、咪唑、吡唑、1,2,3-噻二唑、嗒咩、嘍啶、嘌呤、喋啶、2,2'-聯吡啶、及4,4'-聯吡啶所組成之群中之至少1種。又，上述成為無機配位基之無機化合物較佳為使用鹼金屬氫氧化物、鹼金屬疊氮化物。又，於MOF中，有時會包含來源於使金屬化合物或有機化合物溶解之溶劑或空氣中之水分等之無機配位基 OH^- 、 O^{2-} 、或 OH_2 。

【0041】 使含有金屬離子之金屬化合物或成為有機配位基之有機化合物溶解之溶劑較佳為：水；甲醇、乙醇等醇系溶劑；二甲基甲醯胺等醯胺系溶劑等；可僅使用一種，亦可混合兩種以上來使用。

【0042】 於準備使含有金屬離子之金屬化合物完全溶解所得之溶液A、溶液B或溶液X之情形時，該等溶液中之金屬化合物相對於溶劑之比率(金屬化合物/溶劑)均較佳為0.01 mol/L以上，更佳為0.1 mol/L以上，進而較佳為0.18 mol/L以上，又，較佳為1 mol/L以下，更佳為0.7 mol/L以下，進而較佳為0.5 mol/L以下，特佳為0.370 mol/L以下。該比率特佳為0.18 mol/L以上0.5 mol/L以下，最佳為0.18 mol/L以上0.370 mol/L以下。

【0043】 於準備使成為有機配位基之有機化合物完全溶解所得之溶液A、溶液B或溶液X之情形時，該等溶液中之有機化合物相對於溶劑之比率(有機化合物/溶劑)均較佳為0.01 mol/L以上，更佳為0.1 mol/L以上，

進而較佳為0.2 mol/L以上，又，較佳為1.5 mol/L以下，更佳為1 mol/L以下，進而較佳為0.7 mol/L以下。

【0044】 又，於溶液A、溶液B或溶液X中包含成為無機配位基之無機化合物之情形時，該等溶液中之無機化合物相對於溶劑之比率(無機化合物/溶劑)均較佳為0.05 mol/L以上，又，較佳為1 mol/L以下。

【0045】 關於含有金屬離子之金屬化合物與成為有機配位基之有機化合物之莫耳比，只要以金屬化合物中之金屬原子之莫耳量相對於有機化合物之莫耳量之比率與上述金屬離子相對於有機配位基之莫耳比相等之方式進行調整即可。

【0046】 上述滴加結束後，於室溫(例如25℃)～200℃之溫度下進行回流、攪拌及靜置中之至少任一操作5分鐘～100小時左右較為重要，更具體而言，於室溫至未達100℃之情形時，使金屬化合物與有機化合物反應72小時以上較為重要，於100℃以上且未達130℃之情形時，使金屬化合物與有機化合物反應20小時以上較為重要，於130℃以上200℃以下之情形時，使金屬化合物與有機化合物反應15小時以上較為重要。藉由離心分離或過濾等使所獲得之反應產物自溶劑分離後，進行清洗、乾燥，藉此可獲得目標之MOF。

【0047】 本申請案主張基於2022年10月31日提出申請之日本專利申請第2022-174075號及2022年10月31日提出申請之日本專利申請第2022-174076號之優先權之利益。將2022年10月31日提出申請之日本專利申請第2022-174075號及2022年10月31日提出申請之日本專利申請第2022-174076號之說明書之全部內容援引至本申請案中以供參考。

實施例

【0048】 以下，例舉實施例，對本發明更具體地進行說明。本發明並不受以下實施例所限制，當然亦可在能夠符合上述及後述主旨之範圍內適當地施加變更來實施，該等均包括於本發明之技術範圍內。

【0049】 實施例1

於20 mL之茄形燒瓶中，於25℃下將3.233 mmol之間苯二甲酸與2.5 mL之二甲基甲醯胺(DMF)加以混合，並使其等完全溶解，而獲得溶液A。另外，製備將3.693 mmol之 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 14 \sim 18$)與10 mL之離子交換水加以混合並使其等完全溶解所得之溶液B，於25℃下花費5分鐘將該溶液B滴加添加至溶液A中。溶液A中，間苯二甲酸相對於溶劑之比率為1.29 mol/L，溶液B中， $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 相對於溶劑之比率為0.369 mol/L， $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 之滴加速度為0.739 mmol/分鐘。其後，於125℃下進行24小時回流，獲得懸濁液。對該懸濁液進行傾析，並利用10 ml水對沉澱固形物實施3次離心分離清洗，獲得濾餅，於真空乾燥爐中對該濾餅進行80℃×24小時、100℃×24小時+120℃×48小時之乾燥，獲得0.66 g之產物(產率99%)。

【0050】 實施例2

於100 mL之茄形燒瓶中，於25℃下將5.169 mmol之1H-吡咯-2,5-二羧酸、13.5 mL之離子交換水、及10.42 mmol之氫氧化鈉加以混合，並使其等完全溶解，而獲得溶液A。另外，製備將2.555 mmol之 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 14 \sim 18$)與13.35 mL之離子交換水加以混合並使其等完全溶解所得之溶液B，於25℃下花費5分鐘將該溶液B滴加添加至溶液A中。溶液A中，1H-吡咯-2,5-二羧酸相對於溶劑之比率為0.383 mol/L，溶液B中， $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 相對於溶劑之比率為0.191 mol/L， $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 之

滴加速度為0.511 mmol/分鐘。其後，於100℃下進行24小時回流，獲得懸濁液。對該懸濁液進行傾析，並對沉澱固形物，利用20 ml水實施3次過濾清洗，利用20 ml乙醇實施3次過濾清洗，獲得濾餅，於真空乾燥爐中對該濾餅進行60℃×24小時之乾燥，獲得0.88 g之產物(產率87%)。

【0051】 實施例3

於50 mL之SUS-304製耐壓容器(包括鐵氟龍(註冊商標)內筒管)中，使3.000 mmol之2-胺基對苯二甲酸完全溶解於將二甲基甲醯胺(DMF)與MeOH以1/1(體積比)加以混合所得之25 mL中，而獲得溶液A。於該溶液A中，於25℃下花費20分鐘滴加添加1.518 mmol之 $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ ，並放入攪拌子攪拌5分鐘。溶液A中，2-胺基對苯二甲酸相對於溶劑之比率為0.12 mol/L， $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ 之滴加速度為0.0759 mmol/分鐘。其後，於150℃下靜置16小時。利用10 mL之DMF對所獲得之沉澱固形物實施3次清洗過濾，獲得濾餅，於真空乾燥爐中對該濾餅進行120℃×24小時、150℃×24小時之減壓乾燥，獲得0.62 g之產物(產率89.4%)。

【0052】 實施例4

於50 mL之小玻璃瓶中，向對苯二甲酸2.496 mmol中加入5 ml之DMF，並放入攪拌子進行攪拌，使其等完全溶解，而獲得溶液A。另外，向2.654 mmol之硝酸銦(III)水合物中加入5 ml之二甲基甲醯胺(DMF)，其後加入2 ml之乙醇，並放入攪拌子使其等完全溶解，而製得溶液B，花費20分鐘將溶液B滴加添加至溶液A中，並攪拌20分鐘。溶液A中，對苯二甲酸相對於溶劑之比率為0.499 mol/L，溶液B中，硝酸銦(III)水合物相對於溶劑之比率為0.379 mol/L，硝酸銦(III)水合物之滴加速度為0.133 mmol/分鐘。其後，於120℃下靜置48小時。利用30 mL之DMF對所獲得

之沉澱固形物實施3次清洗過濾，獲得濾餅，於真空乾燥爐中對該濾餅進行120°C×24小時之減壓乾燥，獲得0.49 g之產物(產率89.1%)。

【0053】 實施例5

於1 L之茄形燒瓶中，於25°C下將3.05 mmol之氯化鈷(II)六水合物、10.42 mmol之2,2'-二硫代二苯甲酸、10.40 mmol之疊氮化鈉及150 mL之DMF加以混合，並使其等完全溶解，而獲得溶液A。另外，製備將3.08 mmol之三羧酸苯、3.10 mmol之4,4'-聯吡啶、及150 ml之乙醇加以混合並使其等完全溶解所得之溶液B，於25°C下花費3小時將溶液B滴加添加至溶液A中。溶液A中，氯化鈷(II)六水合物相對於溶劑之比率為0.0203 mol/L，2,2'-二硫代二苯甲酸相對於溶劑之比率為0.0695 mol/L，溶液B中，三羧酸苯與4,4'-聯吡啶之合計相對於溶劑之比率為0.0412 mol/L。又，三羧酸苯及4,4'-聯吡啶之合計量之滴加速度為0.0343 mmol/分鐘。其後，於25°C下攪拌4天，獲得懸濁液。利用30 mL之DMF對所獲得之沉澱固形物實施3次清洗過濾，獲得濾餅，於真空乾燥爐中對該濾餅進行120°C×24小時之減壓乾燥，獲得1.16 g之產物(產率90.0%)。

【0054】 實施例6

於100 mL之SUS-304製耐壓容器(包括鐵氟龍(註冊商標)內筒管)中，使7.483 mmol之對苯二甲酸完全溶解於將二甲基甲醯胺(DMF)與MeOH以9/1(體積比)加以混合所得之25 mL中，而獲得溶液A。於25°C下花費30分鐘將該溶液A滴加至4.523 mmol之Ti[OCH(CH₃)₂]₄中並加以混合，放入攪拌子攪拌5分鐘。溶液A中，對苯二甲酸相對於溶劑之比率為0.299 mol/L，對苯二甲酸之滴加速度為0.249 mmol/分鐘。其後，於150°C下靜置16小時。利用10 mL之DMF對所獲得之沉澱固形物實施3次清洗過濾，

獲得濾餅，於真空乾燥爐中對該濾餅進行 $120^{\circ}\text{C} \times 24$ 小時、 $150^{\circ}\text{C} \times 24$ 小時之減壓乾燥，獲得0.35 g之產物(產率24.6%)。

【0055】 比較例1

於500 mL茄形燒瓶中加入甲酸(2.69 mol)、乙酸酐(1.08 mol)、及 $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ (0.067 mol)，於 25°C 下攪拌30分鐘後，升溫至 120°C ，進行12小時回流。將所獲得之白濁反應液一面加熱至 50°C 一面利用丙酮進行清洗(100 ml $\times$ 3次)，獲得12.03 g之白色固體A(產率：74.8%)。

於500 mL之SUS-304製耐壓容器(包括鐵氟龍(註冊商標)內筒管)中，使0.23 mmol白色固體A溶解於將乙酸酐(10 mL)與乙酸(10 mL)加以混合所得之液體中。於其中一次加入55.2 mmol之5-胺基間苯二甲酸後，於 25°C 下混合1 mL之甲醇，並放入攪拌子攪拌5分鐘。其後，於 180°C 下靜置48小時。利用30 mL之丙酮對所獲得之沉澱固形物實施3次清洗過濾，獲得濾餅，藉由風乾使該濾餅乾燥24小時，獲得0.20 g之產物(產率47.9%)。

【0056】 比較例2

於50 mL之茄形燒瓶中，於 25°C 下將2.54 mmol之2,5-噻吩二羧酸與4 mL之DMF加以混合，並使其等完全溶解，而獲得溶液A。另外，製備將5.64 mmol之 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 14 \sim 18$)與16 ml之離子交換水加以混合並使其等完全溶解所得之溶液B，於 25°C 下將溶液B一次添加至溶液A中。其後，於 135°C 下一面攪拌一面回流24小時，獲得懸濁液。對所獲得之沉澱固形物，利用30 mL之DMF實施3次清洗過濾，並利用30 mL之甲醇實施3次清洗過濾，獲得濾餅，於真空乾燥爐中對該進行 $80^{\circ}\text{C} \times 24$ 小時之減壓乾燥，獲得0.65 g之產物(產率48.2%)。

【0057】 比較例3

於100 mL之SUS-304製耐壓容器(包括鐵氟龍(註冊商標)內筒管)中，將5.1 mmol之 AlCl_3 、2.089 mmol之對苯二甲酸、及60 ml之DMF全部一次加以混合，並於室溫下施加超音波5分鐘使其等溶解。其後，於110℃下靜置20小時。利用30 mL之DMF對所獲得之沉澱固形物實施3次清洗過濾，獲得濾餅，於真空乾燥爐中對該濾餅進行60℃×30分鐘、150℃×12小時之減壓乾燥，獲得0.38 g之產物(產率90%)。

【0058】 比較例4

於50 mL之茄形燒瓶中，將5.04 mmol之2,5-呋喃二羧酸、10.59 mmol之NaOH、及15 mL之離子交換水加以混合，並使其等完全溶解，而獲得溶液A。於25℃下花費30分鐘將溶液B滴加添加至溶液A中，該溶液B係將5.04 mmol之 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、及10 mL之離子交換水加以混合並使其等完全溶解所得。溶液A中，2,5-呋喃二羧酸相對於溶劑之比率為0.336 mol/L，溶液B中， $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 相對於溶劑之比率為0.504 mol/L， $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 之滴加速度為0.168 mmol/分鐘。其後，於25℃下進行18小時回流，獲得懸濁液。利用50 mL之水對所獲得之沉澱固形物實施3次離心分離清洗，獲得濾餅，於真空乾燥爐中對該濾餅進行80℃×24小時之乾燥，獲得產物。

【0059】 利用下述方法，對實施例及比較例中所獲得之物質進行評價。

【0060】 (1)空隙率之測定

於下述條件下，對實施例及比較例中所產生之物質進行XRD測定，獲取cif檔案，利用名為Mercury之軟體讀取cif檔案，所獲得之資料中，輸

入為空隙接觸面之探針半徑1.5 Å，大致柵格間距：0.7 Å，求出空隙率。

裝置：Rigaku公司製造之SmartLab

放射源：Cu

測定範圍： $2\theta = 3 \sim 40^\circ$

步長(step size)：0.01°

掃描速度：3°/min

測定溫度：室溫(25°C)

【0061】 (2)最大孔徑L及最小孔徑S之測定

根據進行上述空隙率之測定時所獲得之Mercury之繪圖，獲得包含細孔尺寸及細孔形狀之結晶結構，依照上述程序(a1)～(a3)來決定最大孔徑L及最小孔徑S。

【0062】 (3)脫離量之測定

使用Rigaku公司製造之熱重量-示差熱同步測定(TG-DTA，Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis)裝置，測定於下述條件下進行了預處理之MOF之水分之脫離量。

預處理條件：於調濕為25°C、相對壓力0.5之空氣氛圍中保持12小時

脫離量：上述預處理之後，於氮氣氣流下以5°C/分鐘之升溫速度升溫後，於50°C下保持30分鐘，測定該區間(25～50°C)內之重量減少量 W_{25-50} ，將該 W_{25-50} 除以上述預處理後之樣品重量，獲得脫離量(質量%)。

【0063】 將結果示於表1中。再者，比較例1中，由於程序(a2)中之剖面觀察中觀察到之孔並未成為貫通孔，因此最大孔徑L/最小孔徑S之欄中記載為「封閉」。

【0064】 [表1]

	金屬離子	有機配位基	金屬離子/ 有機配位 基 (莫耳比)	空隙 率 (%)	最大孔 徑L (Å)	最小孔 徑S (Å)	最大孔徑L/ 最小孔徑S	脫離量 (質量%)
實施例 1	Al	間苯二甲酸	2.28	30.9	9.33	3.30	2.83	21.9
實施例 2	Al	1H-吡咯-2,5-二羧酸	0.99	41.1	8.91	2.76	3.23	26.76
實施例 3	Ti	2-胺基對苯二甲酸	0.51	55.3	4.54	4.09	1.11	14
實施例 4	In	對苯二甲酸	1.06	56.2	4.63	3.73	1.24	19.8
實施例 5	Co	三羧酸苯 2,2'-二硫代二苯甲 酸 4,4'-聯吡啶	0.18	57.8	3.70	3.16	1.17	12.42
實施例 6	Ti	對苯二甲酸	0.60	63.2	4.37	4.02	1.09	12.6
比較例 1	Ti	5-胺基間苯二甲酸 乙酸酐	0.06	10.1	6.51	6.20	封閉	0.98
比較例 2	Al	2,5-噁吩二羧酸	4.44	14.6	7.05	4.64	1.51	5.86
比較例 3	Al	對苯二甲酸	2.44	78.6	29.82	9.55	3.12	4.74
比較例 4	Al	2,5-呋喃二羧酸	1.00	未確認出結晶				

【0065】 實施例1～6中，獲得空隙率為20～75%且最大孔徑L/最小孔徑S為1.06以上之結晶性之MOF，與此相對，比較例1～3之MOF不滿足最大孔徑L/最小孔徑及空隙率中之至少任一者之要求，又，比較例4中，將溶液B滴加添加至溶液A中之後之回流條件並不合適，因此藉由XRD測定所進行之測定中未能確認出結晶性物質。

[產業上之可利用性]

【0066】 本發明之MOF例如適宜地用於氣體或有機分子之吸附及去除。作為氣體，例如可例舉：水(水蒸氣)、二氧化碳、氫氣、一氧化碳、氧氣、氮氣、碳數1～4之烴、稀有氣體、硫化氫、氨氣、硫氧化物、氮氧

化物、矽氧烷等。作為有機分子，例如可例舉：碳數5～8之烴、碳數1～8之醇、碳數1～8之醛、碳數1～8之羧酸、碳數1～8之酮、碳數1～8之胺、碳數1～8之酯、碳數1～8之醯胺等。再者，上述有機分子亦可包含芳香環。

【符號說明】

【0067】

- 11:內接圓
- 21:剖面
- 22:貫通孔 P_{max}
- 23a:貫通孔 P_{max} 之外周
- 23b:貫通孔 P_{max} 之外周
- 24:貫通孔 P_{max} 之中心軸
- 25:最大孔徑L
- 26:最小孔徑S

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種金屬有機構造體，其係包含有機配位基及金屬離子者，且

該金屬有機構造體之空隙率為20~75%，以下述(a1)~(a3)之程序所決定之最大孔徑L與最小孔徑S之比率(最大孔徑L/最小孔徑S)為1.06以上，

上述有機配位基包含由 $R(COO^-)_n$ 所表示之有機配位基之至少1種，其中R為芳香族烴基或吡咯，且為可具有-OH、-NH₂或-S-S-之官能基X之基，n為2以上3以下，

上述金屬離子係選自由Al、Ga、In、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zr及Hf所組成之群中之至少1種金屬之離子，

(a1)以空間填充模型顯示藉由X射線結晶結構解析所決定之結晶結構，以貫通孔之外周無缺損之方式進行顯示，自所有方向觀察有無貫通孔，特定出內接圓之直徑最大之貫通孔 P_{max} ；

(a2)於上述貫通孔 P_{max} 之剖面ab、剖面bc、及剖面ca各剖面內，找出以與貫通孔 P_{max} 之中心軸正交之線切取之貫通孔 P_{max} 之內徑中之最大長度，將剖面ab、剖面bc、剖面ca各自之最大長度中之最大值作為貫通孔 P_{max} 之最大孔徑L；

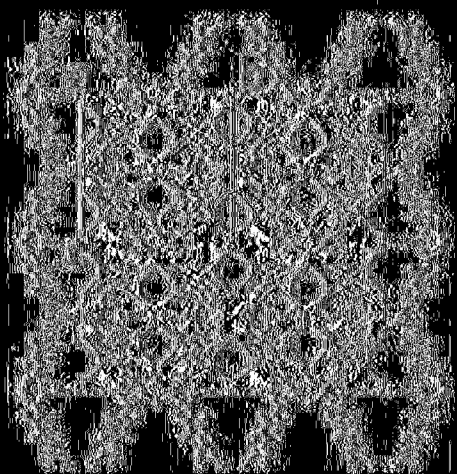
其中，剖面ab意指與單位晶格之a-b面平行之面內之貫通孔 P_{max} 之切斷面，且係以貫通孔 P_{max} 貫通之狀態所切取之面，於存在複數個能夠以貫通之狀態切取貫通孔 P_{max} 之剖面之情形時，將與貫通孔 P_{max} 之重合最大之剖面稱為剖面ab；又，上述剖面ab之特定中，將剖面ab改換措詞為剖面bc且將a-b面改換措詞為b-c面所得之剖面係剖面bc，將剖面ab改換措詞為剖

面ca且將a-b面改換措詞為c-a面所得之剖面係剖面ca；

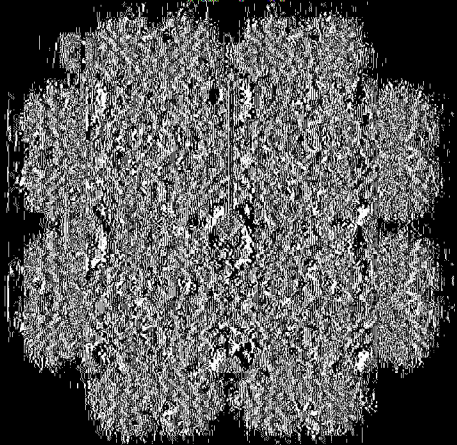
(a3)於決定出上述最大孔徑L之剖面內，將以與貫通孔 $P_{\max}$ 之中心軸正交之線切取之貫通孔 $P_{\max}$ 之內徑中之最小長度作為最小孔徑S。

【請求項2】

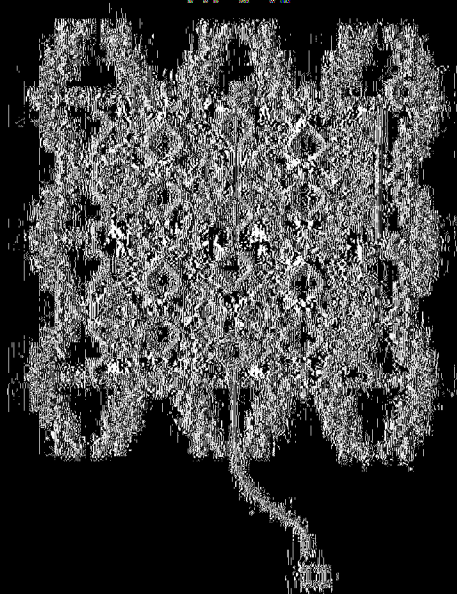
如請求項1之金屬有機構造體，其最大孔徑L與最小孔徑S之比率(最大孔徑L/最小孔徑S)為4.0以下。



|(圖1)|



|(圖2)|



|(圖3)|

