

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4937749号
(P4937749)

(45) 発行日 平成24年5月23日(2012.5.23)

(24) 登録日 平成24年3月2日(2012.3.2)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 63/331	(2006.01)	C O 7 C 63/331	C S P
B O 1 J 20/22	(2006.01)	B O 1 J 20/22	A
C O 7 F 3/06	(2006.01)	B O 1 J 20/22	C
C O 7 C 65/24	(2006.01)	C O 7 F 3/06	
C O 7 D 487/22	(2006.01)	C O 7 C 65/24	

請求項の数 27 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-532890 (P2006-532890)
 (86) (22) 出願日 平成16年5月7日(2004.5.7)
 (65) 公表番号 特表2007-516221 (P2007-516221A)
 (43) 公表日 平成19年6月21日(2007.6.21)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2004/014465
 (87) 国際公開番号 W02004/101575
 (87) 国際公開日 平成16年11月25日(2004.11.25)
 審査請求日 平成19年4月16日(2007.4.16)
 (31) 優先権主張番号 60/469,483
 (32) 優先日 平成15年5月9日(2003.5.9)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 60/527,511
 (32) 優先日 平成15年12月5日(2003.12.5)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 510041142
 ザ リージェンツ オブ ザ ユニバーシ
 ティ オブ ミシガン
 アメリカ合衆国 ミシガン州 アナーバー
 ヒューロン パークウェイ 1600
 2階
 (74) 代理人 100096024
 弁理士 柏原 三枝子
 (72) 発明者 ヤギ, オマル, エム.
 アメリカ合衆国 ミシガン州 48103
 , アンアバー, クレイグロード 2725
 (72) 発明者 マツガー, アダム, ジェイ.
 アメリカ合衆国 ミシガン州 48104
 , アンアバー, シャドフォード 1706

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶中に特別なレベルの表面積および気孔率を達成するための方法の実施

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

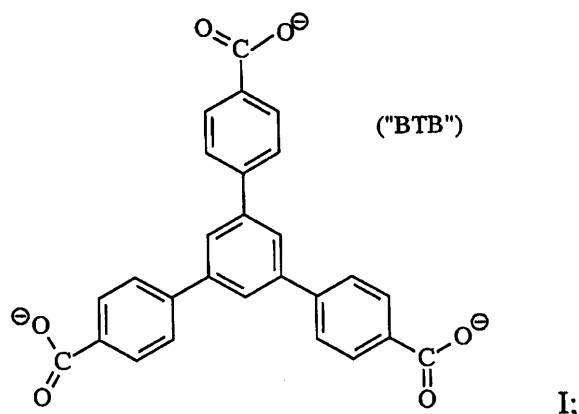
金属 - 有機物構成体 (M O F) であって、

ゲスト種と;

各々が一つまたはそれ以上の金属イオンを含む複数の金属クラスターと;

隣接する金属クラスターを結合する複数の帯電した多座リンク配位子と;

を含み、当該複数の帯電した多座リンク配位子が、式 I :



10

の構造、又はその置換変形構造を有する、少なくとも一つの配位子を含むことを特徴とする金属 - 有機物構成体。

【請求項 2】

少なくとも一つの非リンク配位子をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の金属 - 有機物構成体。

20

【請求項 3】

各金属クラスターが 3 またはそれ以上の金属イオンを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の金属 - 有機物構成体。

【請求項 4】

前記複数の多座配位子の各配位子が 2 またはそれ以上のカルボキシレートを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の金属 - 有機物構成体。

【請求項 5】

前記金属イオンが、アクチニドおよびランタニドを含む元素の IUPAC 周期律表の 1 ないし 16 族の金属、ならびにそれらの組み合わせからなる群より選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の金属 - 有機物構成体。

30

【請求項 6】

前記金属イオンが、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Be^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Hf^{4+} 、 V^{4+} 、 V^{3+} 、 V^{2+} 、 Nb^{3+} 、 Ta^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mo^{3+} 、 W^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Re^{3+} 、 Re^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Ru^{3+} 、 Ru^{2+} 、 Os^{3+} 、 Os^{2+} 、 Co^{3+} 、 Co^{2+} 、 Rh^{2+} 、 Rh^+ 、 Ir^{2+} 、 Ir^+ 、 Ni^{2+} 、 Ni^+ 、 Pd^{2+} 、 Pd^+ 、 Pt^{2+} 、 Pt^+ 、 Cu^{2+} 、 Cu^+ 、 Ag^+ 、 Au^+ 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Tl^{3+} 、 Si^{4+} 、 Si^{2+} 、 Ge^{4+} 、 Ge^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{4+} 、 Pb^{2+} 、 As^{5+} 、 As^{3+} 、 As^+ 、 Sb^{5+} 、 Sb^{3+} 、 Sb^+ 、 Bi^{5+} 、 Bi^{3+} 、 Bi^+ 、および、それらの組み合わせからなる群より選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の金属 - 有機物構成体。

40

【請求項 7】

前記金属クラスターが $\text{M}_m \text{X}_n$ 式を有し、M は金属イオンであり、X は 14 族ないし 17 族のアニオンからなる群より選択され、m は 1 ないし 10 の整数であり、n は前記金属クラスターが所定の電荷を有するように前記金属クラスターの電荷バランスをとるために選択される数であることを特徴とする請求項 1 に記載の金属 - 有機物構成体。

【請求項 8】

X が O、N および S からなる群より選択されることを特徴とする請求項 7 に記載の金属 - 有機物構成体。

【請求項 9】

50

XがOであり、mが4であることを特徴とする請求項7に記載の金属 - 有機物構成体。

【請求項10】

Mが、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 V^{2+} 、 V^{3+} 、 V^{4+} 、 V^{5+} 、 Mn^{2+} 、 Re^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ru^{3+} 、 Ru^{2+} 、 Os^{2+} 、 Co^{2+} 、 Rh^{2+} 、 Ir^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Pt^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Si^{2+} 、 Ge^{2+} 、 Sn^{2+} 、および、 Pb^{2+} からなる群より選択されることを特徴とする請求項7に記載の金属 - 有機物構成体。

【請求項11】

前記金属クラスターが式 Zn_4O を有することを特徴とする請求項7に記載の金属 - 有機物構成体。

10

【請求項12】

前記非リンク配位子が、 O^{2-} 、サルフェート、ナイトレート、ナイトライト、サルファイト、ビスルファイト、フォスフェート、ハイドロゲンフォスフェート、ジハイドロゲンフォスフェート、ジフォスフェート、トリフォスフェート、フォスファイト、クロライド、クロレート、ブロマイド、プロメート、イオダイド、イオデート、カーボネート、ピカーボネート、サルファイド、ハイドロゲンサルフェート、セレナイド、セレネート、ハイドロゲンセレネート、テルライド、テルレート、ハイドロゲンテルレート、ナイトライド、フォスファイド、アルセナイド、アルセネート、ハイドロゲンアルセネート、ジハイドロゲンアルセネート、アンチモナイド、アンチモネート、ハイドロゲンアンチモネート、ジハイドロゲンアンチモネート、フルオリド、ボライド、ボレート、ハイドロゲンボレート、パークロレート、クロライト、ハイポクロライト、パープロメート、プロマイト、ハイポプロマイト、パーイオデート、イオダイト、ハイポイオダイト、および、これらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする請求項2に記載の金属 - 有機物構成体。

20

【請求項13】

前記ゲスト種が前記金属 - 有機物構成体の表面積を増加させることを特徴とする請求項1に記載の金属 - 有機物構成体。

【請求項14】

前記ゲスト種が、 100 g/mol 未満の分子量を有する有機分子； 300 g/mol 未満の分子量を有する有機分子； 600 g/mol 未満の分子量を有する有機分子； 600 g/mol より大きい分子量を有する有機分子；少なくとも一つの芳香環を含む有機分子；多環の芳香族炭化水素；および、式 M_mX_n で表され、Mは金属イオンであり、Xは14族ないし17族のアニオンからなる群より選択され、mは1から10の整数であり、nは前記金属クラスターが所定の電荷を有するように前記金属クラスターの電荷バランスをとるために選択される数である、金属複合体；ならびに、それらの組み合わせからなる群より選択されることを特徴とする請求項1に記載の金属 - 有機物構成体。

30

【請求項15】

前記金属 - 有機物構成体の表面積を増加させる浸透性の金属 - 有機物構成体をさらに含むことを特徴とする請求項1に記載の金属 - 有機物構成体。

【請求項16】

前記多座リンク配位子の各々が、芳香環または非芳香環に組み込まれた17以上の原子を有することを特徴とする請求項1に記載の金属 - 有機物構成体。

40

【請求項17】

前記多座リンク配位子の各々が、芳香環または非芳香環に組み込まれた21以上の原子を有することを特徴とする請求項1に記載の金属 - 有機物構成体。

【請求項18】

吸着した化学種をさらに含むことを特徴とする請求項1に記載の金属 - 有機物構成体。

【請求項19】

前記吸着された化学種が、アンモニア、二酸化炭素、一酸化炭素、水素、アミン、メタン、酸素、アルゴン、窒素、アルゴン、有機染料、多環有機分子、および、それらの組み

50

合わせからなる群より選択されることを特徴とする請求項 18 に記載の金属 - 有機物構成体。

【請求項 20】

金属 - 有機物構成体 (MOF) を形成するための方法であって、当該方法が：

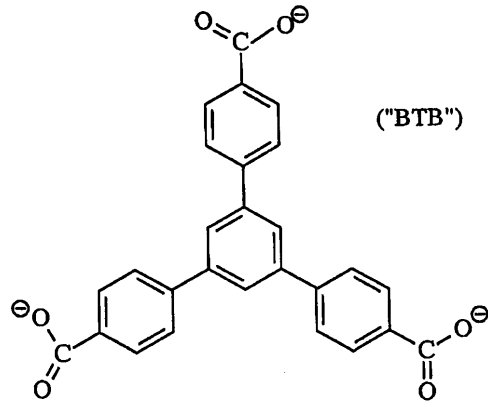
前記金属 - 有機物構成体を前記ゲスト種と接触させるステップと；

溶媒と、アクチニドおよびランタニドを含む 1 族ないし 16 族の金属、ならびにそれらの組み合わせからなる群より選択される金属イオンとを含む溶液を、複数の多座リンク配位子と結合させるステップと；

を具え、

前記多座リンク配位子は、式 I：

10



20

で表わされる少なくとも 1 つの配位子を含むことを特徴とする方法。

【請求項 21】

前記複数の多座リンク配位子の各配位子が 2 またはそれ以上のカルボキシレートを含むことを特徴とする請求項 20 に記載の方法。

【請求項 22】

30

前記多座リンク配位子の各々が、芳香環または非芳香環に組み込まれた 17 以上の原子を有することを特徴とする請求項 20 に記載の方法。

【請求項 23】

前記溶媒が、アンモニア、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、ナフタレン、チオフェン、ピリジン、アセトン、1, 2 - ジクロロエタン、メチレンクロライド、テトラヒドロフラン、エタノールアミン、トリエチルアミン、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジエチルホルムアミド、メタノール、エタノール、プロパノール、アルコール、ジメチルスルフォキシド、クロロホルム、プロモホルム、ジプロモメタン、ヨードホルム、ジヨードメタン、ハロゲン化された有機溶媒、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジエチルアセトアミド、1 - メチル - 2 - ピロリジノン、アミド溶媒、メチルピリジン、ジメチルピリジン、ジエチルエーテル、および、それらの混合物から選択される成分を含むことを特徴とする請求項 22 に記載の方法。

40

【請求項 24】

前記溶液が空間充填物質をさらに含むことを特徴とする請求項 20 に記載の方法。

【請求項 25】

前記空間充填物質が、

a. 1 ないし 20 の炭素原子を有し、直線状、分岐状、または、環状脂肪族化合物を含む、アルキルアミンおよび対応するアルキルアンモニウム塩；

b. 1 ないし 5 のフェニル環を有する、アリールアミンおよび対応するアリールアンモニウム塩；

50

c . 1 ないし 2 0 の炭素原子を有する、直線状、分岐状、または、環状脂肪族化合物を含むアルキルホスホニウム塩；

d . 1 ないし 5 のフェニル環を有するアリールホスホニウム塩；

e . 1 ないし 2 0 の炭素原子を有し、直線状、分岐状、または、環状脂肪族化合物を含む、アルキル有機酸および対応するその塩；

f . 1 ないし 5 のフェニル環を有する、アリール有機酸および対応するその塩；

g . 1 ないし 2 0 の炭素原子を有し、直線状、分岐状、または、環状脂肪族化合物を含む脂肪族アルコール；

h . 1 ないし 5 のフェニル環を有するアリールアルコール；

i . サルフェート、ナイトレート、ナイトライト、サルファイト、ビスルファイト、フォスフェート、ハイドロゲンフォスフェート、ジハイドロゲンフォスフェート、ジフォスフェート、トリフォスフェート、フォスファイト、クロライド、クロレート、プロマイド、プロメート、イオダイド、イオデート、カーボネート、ピカーボネート、 O^{2-} 、ジフォスフェート、サルファイド、ハイドロゲンサルフェート、セレナイド、セレネート、ハイドロゲンセレネート、テルライド、テルレート、ハイドロゲンテルレート、ナイトライド、フォスファイド、アルセナイド、アルセネート、ハイドロゲンアルセネート、ジハイドロゲンアルセネート、アンチモナイド、アンチモネート、ハイドロゲンアンチモネート、ジハイドロゲンアンチモネート、フルオライド、ボライド、ボレート、ハイドロゲンボレート、パークロレート、クロライト、ハイボクロライト、パープロメート、プロマイト、ハイボプロマイト、パーイオデート、イオダイト、ハイポイオダイト、からなる群の無機アニオン、および、対応する前記無機アニオンの酸および塩；

j . アンモニア、二酸化炭素、メタン、酸素、アルゴン、窒素、エチレン、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、ナフタレン、チオフェン、ピリジン、アセトン、1, 2 - ジクロロエタン、メチレンクロライド、テトラハイドロフラン、エタノールアミン、トリエチルアミン、トリフルオロメチルサルフォニック酸、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジエチルホルムアミド、ジメチルサルフォキサイド、クロロホルム、プロモホルム、ジプロモメタン、ヨードホルム、ジヨードメタン、ハロゲン化された有機溶媒、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジエチルアセトアミド、1 - メチル - 2 - ピロリジノン、アミド溶媒、メチルピリジン、ジメチルピリジン、ジエチルエーテル、および、これらの混合物；

からなる群より選択されることを特徴とする請求項 2 4 に記載の方法。

【請求項 2 6】

前記金属 - 有機物構成体を前記ゲスト種と接触させるステップを具えることによって、前記ゲスト種が前記金属 - 有機物構成体内に少なくとも部分的に組み込まれることを特徴とする請求項 2 0 に記載の方法。

【請求項 2 7】

ゲスト種を金属 - 有機物構成体に吸着させる方法であって、当該方法が：

前記金属 - 有機物構成体を前記ゲスト種と接触させるステップを具え、

前記金属 - 有機物構成体が、1 または 2 の置換されている又は置換されていない芳香環基を含む多座配位子と結合した無機 $[OZn_4]^{6+}$ 基を有し、

前記金属 - 有機物構成体が、

複数の金属クラスターであって、各々の金属クラスターが一つあるいはそれ以上の金属イオンを含む金属クラスターと；

隣接する金属クラスターを結合する複数の帯電した多座リンク配位子と；

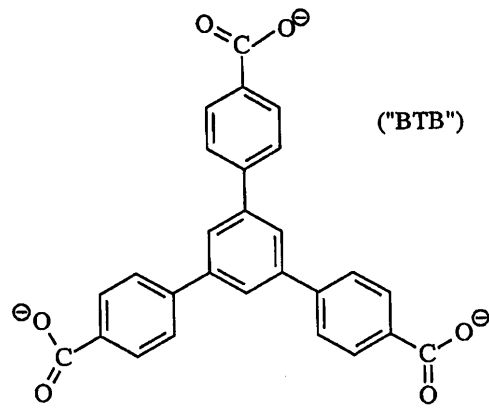
を有し、当該複数の多座リンク配位子が、式 I：

10

20

30

40



10

又はその置換変形構造を有する少なくとも一つの配位子を含むことを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

関連する出願のクロスリファレンス

20

この出願は、2003年12月5日付け提出の米国特許出願番号60/527,511及び2003年5月9日付け提出の米国特許出願番号60/469,483の利益をクレームする。これらの出願の各々の全体の開示は、参考文献によって具現化される。

【0002】

連邦政府のスポンサーによる研究または開発に関する開示

本発明は、国際科学基金によって与えられた、契約番号9980469に基づく政府サポートにより成された。政府はこの発明に特定の権利を有する。

【0003】

発明の背景

1. 発明の技術分野

30

少なくとも一つの実施例において、本発明は高いレベルの表面積及び気孔率を有する金属-有機物構成体に関する。

【0004】

2. 背景技術

多孔性の材料が、例えば、気体/液体の分離、触媒、発光に基づくセンサ、気体貯蔵などを含む、化学的及び物理的な多数のプロセスにおいて重要になってきた。典型的な例として、特定した出願の各々は、望ましい結果を達成するために、気孔のサイズと原子及び分子吸着特性を最適にすることを要求する。多孔性材料の分野における未解決の問題の一つが、非常に高い表面積を有する化学構造の設計及び合成である。近年まで、無秩序な構造における最も高い表面積がカーボンの表面積(2,030 m²/g)であり、秩序のある構造における最も高い表面積がゼオライトの表面積(904 m²/g)であった。最近、同様あるいはいくらか高い表面積を有する金属-有機物構成体(「MOFs」)の結晶が報告された。結晶、分離および気体貯蔵を含む多くの応用に対する、このような進歩や高い表面積の重要性にもかかわらず、材料における表面積の上限はどの程度なのか、及び、それはどのようにして達成できるのか、についての質問に対する回答として、まだ、何の対策とその輪郭は描かれていなかった。

40

【0005】

気孔のサイズ及び吸着を最適にするための方法は、化学組成、機能性、及び、基礎となるトポロジーを変えることのない分子の大きさ、を変えることを含む(A. Stein, S. W. Keller and T. E. Mallouk, Science 259, 1558(1993); and P. J. Fagan and M. D. War

50

d, Sci Am. 267, 48(1992)を参照のこと)。分子の組み立てを制御出来ないこと、特に、結晶中において原子のグループの方向性を制御出来ないために、好適な例として、システム・アプローチが存在する。これらの困難性は、よく特徴付けられ制御可能なステップによって形成することが出来る有機分子の合成と対比されるべきである。通常、広がった固体の不溶性は、これらの材料の組み立てが単一のステップで完了することを必要とする (O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, and M. Kanatzidis, J. Solid State Chem. 152, 1 (2000)を参照のこと)。

【0006】

安定で多孔性の金属 - 有機物構成体はすでに開示されている。通常、MOFは、クラスター間の距離を増加させてネット状の構造を与える配位子をリンクすることによって、周期的にお互いをリンクした金属クラスターを含む。同じネット状のトポロジー (すなわち、対称性および接続性を内在する) に基づくMOFは、「等細網状 (isoreticular)」と表現される。Li et al.は、トリエチルアミンを、N, N - ジメチル - ホルムアミド / クロロベンゼン中において、硝酸亜鉛(II)およびベンゼン - 1, 4 - ジカルボン酸 (H_2BDC) の溶液中に拡散することによって形成され、 H_2BDC の脱プロトン化および Zn^{2+} イオンとの反応となる、金属 - 有機物構成体 (MOF - 5として引用される) を開示した (Li, Hailian, Mohamed Eddaoudi, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, "Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework," Nature, Vol. 402, pp.276-279 (Nov. 18 1999))。MOF - 5構成体は、隣接するクラスターの中心間の距離が12.9 Åである、3次元で交差するチャンネルシステムを有する、幅のある多孔性の網状組織を備えた状態で発見された。MOF - 5の結晶構造は多数の望ましい特徴を有しているが、MOF - 5の構成体は、相対的に低い生産高で形成される。また、MOF - 5の構成は、隣接する $Zn_4(O)_6C_6$ クラスター間のリンケージのように単一のベンゼン環に限定されて現れる。US特許出願20030004364 ('364出願)は、多数の等細網状の金属 - 有機物構成体に対する準備をすることによって、Li et al.で開示された研究を添加して向上させている。'364出願は、結合配位子が官能基が結びついたフェニルを含むことにより改良されることを認識している。また、Li et al.および'364出願の両者において、結合配位子が多座電荷配位子であることが好ましい。'364出願は、金属 - 有機物構成体の設計に識見を与えるが、最も効果的に表面積を増加させる分子成分を特定するためには、さらなる改良が未だ必要である。

【0007】

研究者によって、また、複数のNドナー配位子を使用することによって、隣接するクラスター間の長いリンクを有する構成体を定式化する試みが行われた。4, 4' - ビピリジンのような2種、3種および複数種のNドナー有機リンカーの組み立てによるオープン構成体の合成は、多くの陽イオンの構成体構造を作り出す。そのような合成は気孔率の異なる構成体を作り出すことができるが、気孔内においてゲストが排出 / 交換されるため、しばしば、そのように限定された構成体の実際の効用を作り出す主となる構成体の崩壊の結果となる。

【0008】

従って、先行技術において、吸着性の向上した多孔性構造の必要、特に、合成によりそのような構成を作り出す方法の必要性がある。

【0009】

発明の要約

本発明は、データとして報告された最も高い表面積を有する構造の実現をもたらす一般的な方法を提供する。本発明の一実施例において、複数の金属クラスターおよび複数の多座配位のリンク用配位子を備える金属 - 有機物構成体 (MOF) が提供される。本発明の方法は、US特許出願20030004364の改良を示し、その開示をここでは参考として組み込んでいる。複数の金属クラスターの各金属は、一つあるいはそれ以上のイオンを備えている。複数の多座配位のリンク用配位子の各配位子は、隣接する金属クラスター

と接続する。複数の多座配位のリンク用配位子は、 $2,900\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の表面積の原子または分子を吸着するための、十分な数のアクセラ可能なサイトを有している。

【0010】

本発明の他の実施例において、新規なMOF構造および関連するリンク用配位子の設計、合成および特性が提供される。この実施例の結晶 $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BTB})_2$ ($\text{BTB} = 1,3,5$ -ベンゼントリベンゾエート)では、 $4,500\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有する新規な金属-有機物構成体(MOF-177と呼ばれる)が典型的である。MOF-177は、この表面積の例外的なレベルを、一つの材料ではこれまで実現できなかった多環式有機ゲストの分子属性を拘束できる巨大な気孔を有する規則的な構成と結合している。

【0011】

本発明のさらに多の実施例において、ゲストの種を吸着する方法が提供される。この実施例では、MOFは、ゲストの種の少なくとも一部が吸着されるよう、ゲストの種と接触する。

【0012】

好適な実施例の詳細な説明

発明者が現在知っている発明を実施するために最良の形態を構成する、本発明の好適な組成または実施例および方法を、以下詳細に説明する。

【0013】

ここで使用される「リンク用配位子」は、2つあるいはそれ以上の金属を配位させ、その結果、分離部分を増加させ、作製される構成体中に空孔領域やチャンネルの欠陥部分を得ることができる、化学的な種(中性の分子およびイオンを含む)を意味する。実施例は、 $4,4'$ -ピピリジン(中性で多数のNドナー分子)およびベンゼン-1,4-ジカルボキシレート(ポリカルボキシレートの陰イオン)を含む。

【0014】

ここで使用される「非リンク用配位子」は、金属と配位するがリンカーとして働かない化学的な種を意味する。非リンク用配位子は、金属をなおブリッジすることができるが、これは通常単一の配位機能性を介しており、そのため、大きな分離とはならない。実施例は、水、水酸化物、ハロゲン化合物、および、アルコール、ホルムアミド、エーテル、ニトリル、ジメチルスルホキシド、アミンの様な配位溶媒を含む。

【0015】

ここで使用される「ゲスト」は、構成体と一体とは考えられない開放構成体の固体の空孔領域内に存在するどのような化学的な種をも意味する。実施例は、合成プロセスにおける空孔領域を満たす溶媒の分子、吸着試験中のガスのように、浸漬(拡散による)中または溶媒分子の排出の後に溶媒と交換する他の粒子を含む。

【0016】

ここで使用される「電荷バランス用の種」とは、構成体の電荷のバランスをとる帯電したゲスト種を意味する。かなり頻繁に、この種は、構成体に強力に結合し、すなわち、水素結合を介している。それは排出により分離し、小さな帯電した種を残し(以下を参照)、あるいは、同等の帯電した種と交換されるが、通常、崩壊することなく金属-有機物構成体の気孔から除去されることはない。

【0017】

ここで使用される「空間充填用の物質」とは、合成中に開放構成体の空孔領域を充填するゲスト種を意味する。不変の気孔率を示す物質は、加熱および/または排出により空間充填用の物質を除去した後でも活動しないで残る。実施例は、溶剤分子または分子電荷バランス用の種を含む。後者は、熱で分解し、そのガス状の生産物は簡単に排出され、小さな電荷バランス用の種が気孔中に残る(すなわちプロトン)。ときどき、空間充填用の物質はテンプレート物質として参照する。

【0018】

本発明の概念の基礎はグラフェンシートを考慮することによってわかる(図1a)。このシートからの段々小さくなる断片の切り取りおよびそれらのコロニー表面積の計算(実

10

20

30

40

50

施例を参照のこと)は、6員環の隠れている端部を露出することが比表面積の増大につながることを示している。そのため、単一の無限シートの表面積が $2,965\text{ m}^2/\text{g}$ である(両端部を計算、実施例を参照のこと)。ポリ-p-リンクした6員環の無限チェーンを構成するユニット(図1b)に対し、表面積はほぼ2倍となる($5,683\text{ m}^2/\text{g}$)。あるいは、グラフェンシートが中央環に1,3,5位でリンクした3つの6員環のユニットを分割すると(図1c)、表面積は同様に高くなる($6,200\text{ m}^2/\text{g}$)。最後に、全ての隠れた端部を露出して6員環を分離すると(図1d)、 $7,745\text{ m}^2/\text{g}$ の上限値となる。この解析は、断片化を続ければより高い表面積を得ることができるであろうが、MOFの断片化を終わらせるであろう水素原子を考慮していない。以下に述べるように、隠された端部を露出することは、例外的な表面積を持つ構造を設計するためのガイドとして作用し、なぜゼオライトがこの目的のために不適切であるのかの理由を確認するための助けとなる。ファウジャサイトのように典型的なゼオライト構造の中では、ゲスト分子は方ソーダ石の骨組み内の空間を残した状態で気孔の壁の吸着サイトにのみアクセスでき、M-O-M 6員環(Mは金属原子)の端部には完全にアクセスできず、相対的に低い表面積となる。従って、凝縮した環を有する構造は、環の表面および端部の露出を最大限にするためには、避けるべきである。

【0019】

一実施例において、本発明は、複数の金属クラスターおよび複数の多座リンク構成の配位子を備える金属-有機物構成体を提供する。複数の金属クラスターの各々は、一つあるいはそれ以上の金属イオンを備えている。また、金属クラスターはさらに一つあるいはそれ以上の非リンク配位子を含んでいる。複数の多座リンク構成の配位子の各々の配位子は、隣接する金属クラスターを接続する。通常、複数の多座リンク構成の配位子は十分な数の原子または分子吸着のためのアクセス可能なサイトを有しており、物質のグラムあたりの表面積は $2,900\text{ m}^2/\text{g}$ より大きい。ここで使用する「端部」は、ゲスト種の吸着が起きる化学接合(単一、2重、3重、芳香性、配位の各接合)近辺での気孔内の領域を意味する。例えば、そのような端部は、芳香族または非芳香族における露出された原子-原子接合の近傍の領域を含む。露出したの意味は、環が互いに連結している場所で起きるそのような接合ではない。いくつかの方法が表面積を決定するために存在しているが、特に有用な方法はラングミュアの表面積測定方法である。本発明の変形例において、複数の多座リンク構成の配位子は十分な数の原子または分子吸着のためのアクセス可能なサイト(すなわち端部)を有しており、物質のグラムあたりの表面積は $3,000\text{ m}^2/\text{g}$ より大きい。他の変形例において、複数の多座リンク構成の配位子は十分な数の原子または分子吸着のためのアクセス可能なサイト(すなわち端部)を有しており、物質のグラムあたりの表面積は約 $3,500\text{ m}^2/\text{g}$ より大きい。さらに他の変形例において、複数の多座リンク構成の配位子は十分な数の原子または分子吸着のためのアクセス可能なサイト(すなわち端部)を有しており、物質のグラムあたりの表面積は約 $4,000\text{ m}^2/\text{g}$ より大きい。表面積の上限は、通常、約 $10,000\text{ m}^2/\text{g}$ である。より一般的には、表面積の上限は約 $8,000\text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0020】

本発明のMOFで使用される金属イオンは、元素のIUPAC周期律表(アクチニドおよびランタニドを含む)のグループ1から16の金属のイオンから構成されるグループから選択される一つあるいはそれ以上のイオンを備えている。本発明のMOFで使用される金属イオンの実際の例としては、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Be^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Hf^{4+} 、 V^{4+} 、 V^{3+} 、 V^{2+} 、 Nb^{3+} 、 Ta^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mo^{3+} 、 W^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Re^{3+} 、 Re^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Ru^{3+} 、 Ru^{2+} 、 Os^{3+} 、 Os^{2+} 、 Co^{3+} 、 Co^{2+} 、 Rh^{2+} 、 Rh^+ 、 Ir^{2+} 、 Ir^+ 、 Ni^{2+} 、 Ni^+ 、 Pd^{2+} 、 Pd^+ 、 Pt^{2+} 、 Pt^+ 、 Cu^{2+} 、 Cu^+ 、 Ag^+ 、 Au^+ 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Tl^{3+} 、 Si^{4+} 、 Si^{2+} 、 Ge^{4+} 、 Ge^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{4+} 、 Pb^{2+} 、 As^{5+} 、 As^{3+}

$+$ 、 As^+ 、 Sb^{5+} 、 Sb^{3+} 、 Sb^+ 、 Bi^{5+} 、 Bi^{3+} 、 Bi^+ 、および、それらの組み合わせからなるグループから選択された一つあるいはそれ以上のイオンを備えている。合成混合において所定のクラスターを形成する能力のため、これらの内でも、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} および Zn^{2+} を用いることが好ましい。

【0021】

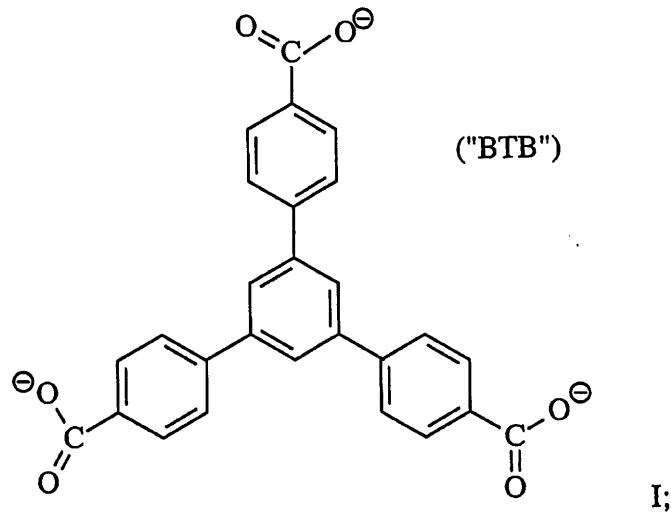
特に有用な金属クラスターは $M_m X_n$ 式で表され、ここで、 M は金属イオンであり、 X はグループ14からグループ17の非金属原子のアニオンからなるグループから選択され、 m は1から10の整数であり、 n は金属クラスターの電荷バランスをとるために選択される数であり、それにより、金属クラスターは所定の電荷を有する。金属イオン M の実施例は、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 V^{2+} 、 V^{3+} 、 V^{4+} 、 V^{5+} 、 Mn^{2+} 、 Re^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ru^{3+} 、 Ru^{2+} 、 Os^{2+} 、 Co^{2+} 、 Rh^{2+} 、 Ir^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Pt^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Si^{2+} 、 Ge^{2+} 、 Sn^{2+} 、および、 Pb^{2+} を含む。 X のより特定された実施例は、 O 、 N および S のアニオンである。従って、代表的な金属クラスターは、 n が4と同じで O からなる X を有する（例えば、 Zn_4O ）。

【0022】

本発明のMOFは、さらに、一つあるいはそれ以上の非リンク用位子を含む金属クラスターを含むことができる。例えば、有用な非リンク配位子は、 O^{2-} 、サルフェート、ナイトレート、ナイトライト、サルファイト、ビスルファイト、フォスフェート、ハイドロゲンフォスフェート、ジハイドロゲンフォスフェート、ジフォスフェート、トリフォスフェート、フォスファイト、クロライド、クロレート、プロマイド、プロメート、イオダイド、イオデート、カーボネート、ピカーボネート、サルファイド、ハイドロゲンサルフェート、セレナイド、セレネート、ハイドロゲンセレネート、テルライド、テルレート、ハイドロゲンテルレート、ナイトライド、フォスファイド、アルセナイド、アルセネート、ハイドロゲンアルセネート、ジハイドロゲンアルセネート、アンチモナイド、アンチモネート、ハイドロゲンアンチモネート、ジハイドロゲンアンチモネート、フルオライド、ボライド、ボレート、ハイドロゲンボレート、パークロレート、クロライト、ハイポクロライト、パープロメート、プロマイト、ハイポプロマイト、パーイオデート、イオダイト、ハイポイオダイト、および、それらの混合物からなるグループから選択された配位子を含む。

【0023】

また、本発明のMOFは多座リンク配位子を含む。通常、多座リンク配位子は、帯電したリンク配位子である。そのような帯電したリンク配位子は、カルボキシレート (CO_2^-) やサルフェート (SO_3^-) のような陰イオンの官能基を含む。通常、多座リンク配位子の各々は、二つあるいはそれ以上のそのような帯電した官能基を含む。多座配位子は、ビデンテート配位子またはトリデンテート配位子である（3以上の高次の官能基も、また、本発明の範囲内である）。従って、有用な多座配位子の実施例は、2、3またはそれ以上のカルボキシレート基を含むことができる。多座リンク配位子は、通常、芳香環または非芳香環中に組み込まれた16以上の原子を含む。その他の変形例として、多座リンク配位子は、芳香環または非芳香環中に組み込まれた20以上の原子を含む。これらの変形例の各々において、芳香環または非芳香環中に組み込まれる原子の数の上限は、通常、約60原子である。あるいは、多座配位子は、芳香環または非芳香環中に含まれる端部の数によって記載することができる。例えば、多座配位子は、通常、芳香環または非芳香環中に少なくとも16の端部を有する。その他の変形例では、多座配位子は、通常、芳香環または非芳香環中に少なくとも18の端部を有する。さらに他の変形例では、多座配位子は、通常、芳香環または非芳香環中に少なくとも24の端部を有する。これらの変形例の各々において、芳香環または非芳香環中に組み込まれる端部の数の上限は、通常、約60である。好ましい多座リンク配位子は、以下の式I:



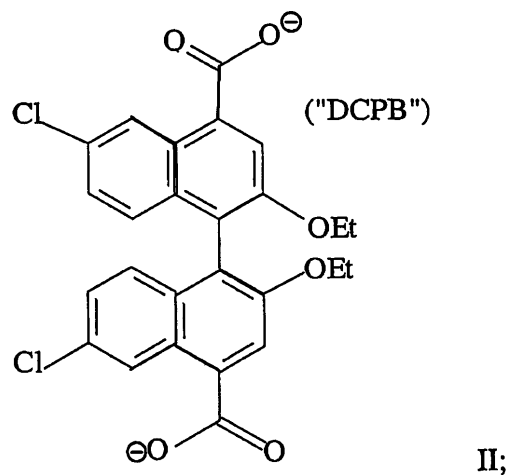
10

および式Iの置き換えられた変形例として記載される。置き換えられた変形例は、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、ニトロ、シアノ、アリル、アラルキルのような基によって置き換えられた環上の水素原子を有する構成を含む。この実施例における金属 - 有機物構成体の例は、式 $ZnO_4(BTB)_3 * (DEF)_x$ を有し、ここで、 x は配位させた N 、 N - ジエチルホルムアミド (DEF) 分子の数を表す。この数は通常 0 から約 25 である。

20

【0024】

他の好適な多座リンク配位子は、以下の式II:



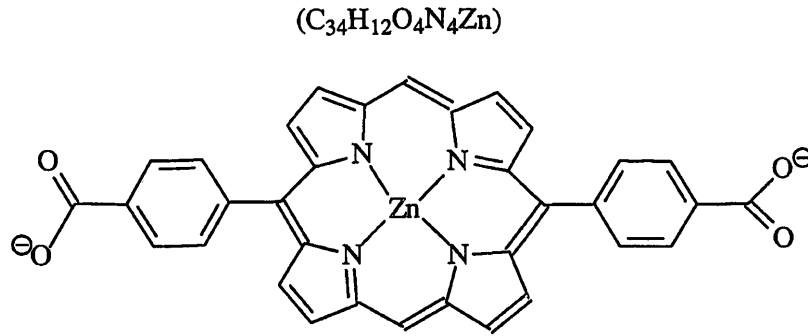
30

および式IIの置き換えられた変形例として記載される。置き換えられた変形例は、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、ニトロ、シアノ、アリル、アラルキルのような基によって置き換えられた環上の水素原子を有する構成を含む。この実施例における金属 - 有機物構成体の例は、式 $ZnO_4(DCPB)_3 * (DEF)_x$ を有し、ここで、 x は配位させたジエチルホルムアミドの分子の数を表す整数である。ここでも、この数は通常 0 から約 25 である。

40

【0025】

本発明の他の実施例において、金属 - 有機物構成体が提供される。この実施例の金属 - 有機物構成体は、複数の金属クラスターと、以下の式III:



10

および式IIIの置き換えられた変形例を有する、一つあるいはそれ以上の多座リンク配位子とを備えている。置き換えられた変形例は、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、ニトロ、シアノ、アリル、アラルキルのような基によって置き換えられた環上の水素原子を有する構成を含む。この実施例における金属-有機物構成体の例は、式 $ZnO_4(C_{34}H_{12}O_4N_4Zn)_3 * (DEF)_x$ (または、 $Zn_4O[Zn(BCPP)]_3 * (DEF)_x$ と表される) を有し、ここで、 x は配位させたN, N-ジエチルホルムアミド分子の数を表す。

20

【0026】

本発明の他の実施例において、上述した金属-有機物構成体は、さらに、ゲスト種を含む。そのようなゲスト種の存在は、金属-有機物構成体の表面積を効果的に増加させることができる。好ましいゲスト種は、例えば、100g/モル未満の分子重量を有する有機物分子、300g/モル未満の分子重量を有する有機物分子、600g/モル未満の分子重量を有する有機物分子、600g/モルより大きい分子重量を有する有機物分子、少なくとも一つの芳香族の環を含む有機物分子、多環の芳香族炭化水素、および、式 M_mX_n で表される金属複合体、ここで、 M は金属イオンであり、 X はグループ14からグループ17のアニオンからなるグループから選択され、 m は1から10の整数であり、 n は金属クラスターの電荷バランスをとるために選択される数であり、それにより、金属クラスターは所定の電荷を有する；および、それらの組み合わせ、を含む。ゲスト種は、構成体をゲスト種と接触させることにより、金属-有機物構成体中へと導かれる。

30

【0027】

この実施例の変形例において、ゲスト種は吸着した化学種である。そのような種の例は、アンモニア、二酸化炭素、一酸化炭素、ハイドロゲン、アミン、メタン、酸素、アルゴン、ニトロゲン、アルゴン、オーガニックダイ、ポリサイクリックオーガニックダイ、および、それらの組み合わせ、を含む。また、これらの化学種は、構成体をゲスト種と接触させることにより、金属-有機物構成体中へと導かれる。

【0028】

本発明の他の実施例において、ゲスト種を、MOF-5 ($[O_2C-C_6H_4-CO_2]^{2-}$ (1,4-ベンゼンジカルボキシレート、BDC) 基の8面体のアレイに接続した無機 $[OZn_4]^{6+}$ 基を有する構成体) または関連する構成体に吸着させる方法を提供する。この方法では、これらの構成体は、上述したようにゲスト種(または化学種)と接触する。関連する構成体は、1または2位で置き換えられた、または、置き換えられていない芳香環基(例えば、フェニル、フェニレン、メシチレンなど)を含む多座配位子と接続した無機 $[OZn_4]^{6+}$ 基を有する構成体を含む。

40

【0029】

本発明の変形例において、上述した金属-有機物構成体は、金属-有機物構成体の表面積を増加させた浸透性の金属-有機物構成体を含むことができる。本発明の構成体はそのような浸透性を除外することができるが、浸透性の構成体への浸入が表面積を増加させる

50

ために用いられる場合がある。

【0030】

本発明の他の実施例において、金属-有機物構成体を形成する方法が提供される。この実施例の方法は、溶媒および（アクチニドおよびランタニドを含む）IUPAC元素の周期律表のグループ1から16の金属のイオンから構成されるグループから選択された一つあるいはそれ以上のイオンとからなる溶液と、多座リンク配位子とを、コンバインする工程を備えている。多座配位子は、金属-有機物構成体の表面積が上述した表面積および吸着特性を有するように、選択される。使用できる金属イオンの例は、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Be^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Hf^{4+} 、 V^{4+} 、 V^{3+} 、 V^{2+} 、 Nb^{3+} 、 Ta^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mo^{3+} 、 W^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Re^{3+} 、 Re^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Ru^{3+} 、 Ru^{2+} 、 Os^{3+} 、 Os^{2+} 、 Co^{3+} 、 Co^{2+} 、 Rh^{2+} 、 Rh^+ 、 Ir^{2+} 、 Ir^+ 、 Ni^{2+} 、 Ni^+ 、 Pd^{2+} 、 Pd^+ 、 Pt^{2+} 、 Pt^+ 、 Cu^{2+} 、 Cu^+ 、 Ag^+ 、 Au^+ 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Tl^{3+} 、 Si^{4+} 、 Si^{2+} 、 Ge^{4+} 、 Ge^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{4+} 、 Pb^{2+} 、 As^{5+} 、 As^{3+} 、 As^+ 、 Sb^{5+} 、 Sb^{3+} 、 Sb^+ 、 Bi^{5+} 、 Bi^{3+} 、 Bi^+ 、および、それらの組み合わせからなるグループから選択される。好適な多座リンク配位子は、上述した例と同じである。好ましい溶媒は、例えば、アンモニア、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、ナフタレン、チオフェン、ピリジン、アセトン、1,2-ジクロロエタン、メチレンクロライド、テトラヒドロフラン、エタノールアミン、トリエチルアミン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、および、それらの混合物を含む。この実施例の変形例（構成体の吸着特性は考慮しない）において、金属-有機物構成体は、溶媒および元素のIUPAC周期律表（アクチニドおよびランタニドを含む）のグループ1から16の金属のイオンから構成されるグループから選択される一つあるいはそれ以上のイオンを、上述した式I、II、IIIで表される配位子から選択された配位子とコンバインすることによって形成される。

【0031】

本発明の方法で用いられる溶液は、また、空間充填用の物質を含むことができる。好適な空間充填用の物質は、例えば：

a. アルキルアミン、および、1から20の炭素原子を有する、直線状、分岐状、または、環状脂肪族化合物を含む対応するアルキルアンモニウム塩；

b. アリールアミン、および、1から5のフェニル環を有する対応するアリールアンモニウム塩；

c. 1から20の炭素原子を有する、直線状、分岐状、または、環状脂肪族化合物を含むアルキルホスホニウム塩；

d. 1から5のフェニル環を有するアリールホスホニウム塩；

e. アルキル有機酸、および、1から20の炭素原子を有する、直線状、分岐状、または、環状脂肪族化合物を含む対応する塩；

f. アリール有機酸、および、1から5のフェニル環を有する対応する塩；

g. 1から20の炭素原子を有する、直線状、分岐状、または、環状脂肪族化合物を含む脂肪族アルコール；

h. 1から5のフェニル環を有するアリールアルコール；

i. サルフェート、ナイトレート、ナイトライト、サルファイト、ビスルファイト、フォスフェート、ヒドロゲンフォスフェート、ジヒドロゲンフォスフェート、ジフォスフェート、トリフォスフェート、フォスファイト、クロライド、クロレート、プロマイド、プロメート、イオダイド、イオデート、カーボネート、ピカーボネート、 O^{2-} 、ジフォスフェート、サルファイド、ヒドロゲンサルフェート、セレナイド、セレネート、ヒドロゲンセレネート、テルライド、テルレート、ヒドロゲンテルレート、ナイトライド、フォスファイド、アルセナイド、アルセネート、ヒドロゲンアルセネート、ジハイ

10

20

30

40

50

ドロゲンアルセネート、アンチモナイド、アンチモネート、ハイドロゲンアンチモネート、ジハイドロゲンアンチモネート、フルオライド、ボライド、ボレート、ハイドロゲンボレート、パークロレート、クロライト、ハイポクロライト、パーブロメート、ブロマイト、ハイポブロマイト、パーイオデート、イオダイト、ハイポイオダイト、からなるグループからの無機アニオン、および、これらの無機アニオンの対応する酸および塩；

j. アンモニア、二酸化炭素、メタン、酸素、アルゴン、窒素、エチレン、ヘキサ、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、ナフタレン、チオフェン、ピリジン、アセトン、1,2-ジクロロエタン、メチレンクロライド、テトラハイドロフラン、エタノールアミン、トリエチルアミン、トリフルオロメチルサルフォニック酸、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、ジメチルサルフォキシド、クロロホルム、プロモホルム、ジプロモメタン、ヨードホルム、ジヨードメタン、ハロゲン化された有機溶媒、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリジノン、アミド溶媒、メチルピリジン、ジメチルピリジン、ジエチレン、および、それらの混合物。これらの空間充填用の物質は、除去されるまで金属-有機物構成体内に残ることを認識すべきである。

【0032】

以下の例は、本発明の種々の実施例を記載している。当業者であれば、本発明の精神内およびクレームの範囲内の多くの変形例を認識できる。

【0033】

これらのアイデアは、基礎となる亜鉛(II)カルボキシレートクラスター($Zn_4O(CO_2)_6$ 、八角形状のユニット)(図2a)を有する、図1cに示されたタイプのカルボキシレート誘導体(BTB、三角形のユニット)を、MOF-177にリンクさせる確立された細網化学反応を利用することにより、実践することができる。MOF-177のブロック形状の結晶は、 H_3BTB および $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ の混合物をN,N-ジエチルホルムアミド(DEF)中100に加熱することによって、作製される(方法を参照のこと)。結晶は、基礎的な研究により、 $Zn_4O(BTB)_2 \cdot (DEF)_{15}(H_2O)_3$ として定式化されている(Anal. Calcd. C, 56.96; H, 7.46; N, 7.73. Found: C, 56.90; H, 7.54; N, 7.67)。反応混合物から分離した結晶のX線回折により研究(方法およびサポート情報を参照のこと)が、この定式化を確認した。それは、また、酢酸亜鉛のクラスターの各々が6個のBTBユニット(図2b)にリンクしている、 $Zn_4O(BTB)_2$ 化合物の大きく開いた3-D構造を示している。この構成において、定式化されたユニット(図2c)毎に、72の露出した端部(48C-C、12C-Oおよび12Zn-O)およびたった4つの溶解した端部(Zn-O)がある。驚くべき事に、MOF-177の構成は、完全に6員の C_6H_4 、 C_6H_3 および OZn_2CO_2 環から構成されている。

【0034】

いかなる構成体原子からも最も遠い構造中の2つの場所がある。 $0, 0, 0$ および $0, 0, 1/2$ の位置は、7.6の最も近い炭素原子を有し、 $1/2, 0, 0$ などの6つの位置は、7.1の最も近い炭素原子を有している。炭素原子のファンデルワールス半径が1.7とすると、いかなる構成体原子にも接触することなく、これらの位置はそれぞれ半径12.8および10.8の球体を収納する。後者は接続されて、 $1/2, 0, z$ 、 $0, 1/2, z$ および $1/2, 1/2, z$ に沿った連続する曲がりくねったチャンネルを作製する。このようにして準備された物質において、空孔は、定式ユニット毎に少なくとも15DEFおよび3 H_2O のゲストで占領される。ゲスト単独で占領された空間は、セル体積の81%である。実際に、ガス吸着の研究は、この空間は導入されるゲスト種にアクセス可能であること、および、構成体はゲストがなくともその一体性を維持すること、を示している。

【0035】

ゲストの移動性および構成体の安定性の証拠は、まず最初に、熱的な重量分析の研究からわかってきた。結晶サンプル(2.9460mg)は、空気中25~600の間を5

10

20

30

40

50

1分と一定の速度で加熱された。二つの重量減ステップが観測された：ここで第1のステップはゲスト分子のロス (calcd. 48.17%) に由来する、50 と 100 との間で起きる 47.95% に対応するものであり、一方、350 以上で 22.01% の第2の重量ロスは構成体の分解によるものである。100 から 350 の間でいかなる重量ロスもなければ、構成体はこれらの温度において空气中で熱的に安定であることを示した。完全に空の状態の気孔を有する物質に対する合成されたままの MOF-177 の X 線粉回折パターンの比較は、構成体の周期性および構造がなお保持され、さらに、ゲストの存在しない状態下における構成体の建築上の安定性を確認できることを示している。

【0036】

ガスに対するこの物質の能力を判断するために、気孔が完全に空の状態の MOF-177 のサンプルについて、 N_2 (g) 吸着等温線が測定された。等温線は、気孔からのガスの脱離に関し、可逆タイプ I の行動を示し、ヒステリシスは示さなかった (図 4)。アクセス可能な空孔は、定式ユニットあたり 52.7 でユニットセルあたり 422 の N_2 分子の推定全数で校正した完全に空の状態の構造体のグラム毎に、1,288 mg の N_2 の全重量の摂取をした相対的に低い圧力 ($P/P_0 \sim 0.2$) の N_2 分子で飽和している。

【0037】

ダビニン-ラダスキピッチの方程式を使用することで、 $1.59 \text{ cm}^3/\text{g}$ ($0.69 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$) の気孔の体積を得た。 N_2 の単層の範囲に対し、ラングミュアの表面積は $4,500 \text{ m}^2/\text{g}$ となった。この表面積が、より確立された材料に対し達成されるのと同程度の確かさのレベルで決定されることは意味のないことであり、MOF-177 の気孔はまたなお微細気孔の範囲 (< 20 の気孔径) である。それにもかかわらず、MOF-177 の気孔の体積および表面積は、最も多孔性の結晶ゼオライトや多孔性のカーボンで観察された値を十分超えており、結晶 MOF 材料の前回の記録 (MOF-5 に対し $2,900 \text{ m}^2/\text{g}$ および $0.59 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$) をも超えている。

【0038】

MOF-177 の潜在的な位相は、6 配位のサイトとして 8 面体 OZn_4 (CO_2) クラスタの中心、および、3 配位のサイトとして BTB ユニットの中心、を有する (6, 3) 配位のネットである。このネットの構成は、以下に述べる浸透性の構成体の形成を防ぐことによって気孔径を決定する際に重要な役目を果たす。最も一般的な (「デフォルト」とする) (6, 3) 配位のネットは、ピライト (pyr) 構造の後に指定される。しかし、二つのそのようなネットは、ある構成の全ての環が他のリンク (完全に連鎖している) によって浸透されるような方法で浸透し、逆もまた同様であり、実際、この位相に基づく MF-150 は、ネットの浸透性のペアとして生じる (図 3)。与えられたネットを完全に連鎖する第 2 のネットは、そのネットの二重性として呼ばれ、もしネットおよびその二重性が同じ構成を有していれば (pyr の例と同様に)、それらは自己二重性と呼ばれる。自己二重性はネットのまれな性質であるが、3 -、4 - および 6 - 配位を有するネットのデフォルト構成において発生し、そのため、同一のネットの二つ (あるいはそれ以上) のコピーの浸透は、大きな気孔材料の合成にとって一般的な障害となる。

【0039】

本発明は、二重の構成が大きく異なるネットを用いるために (望むならば) 浸透性を除去するために効果的な方法を提供する。qom として呼ばれる MOF-177 を潜在的に有するネット (図 2b) は、pyr ネットに関連する：後者において、6 配位サイトは立方最密充填の球の中心として設けられ (例えば、面心立方格子)、qom において、対応する配列は稠密立方充填である。しかしながら、二重性ネットは、(6, 3) - 配位と同様であるが、大変異なっており、同じ配位の端部リンクサイトのいくつかとして (図 3b)、MOF に対し実行可能な連鎖ではない。同様に、qom はその二重性から大変異なっており、二つのそのような qom ネットは効率的に相互浸透できない。もちろん、pyr ネットを防ぐための方法が、まず第 1 に特定されなければならない。8 面体の OZn_4 (CO_2)₆ をリンクするとき、pyr ネットの形成を (MOF-150 と同様に) 防ぐために、MOF 中で共面のカルボキシレート有するとして知られている BTB のような芳香

10

20

30

40

50

族トリカルボキシレートを用いるべきであるということ、単純な幾何学的な議論から示すことができる。

【0040】

MOF-177の例外的な安定性、気孔率および大きな気孔が与えられたことで、大きな有機分子の吸着性能がテストされた。伝統的に、多孔性の材料中の浸入は、ゲストの場合成、ゲストを捕捉するための構成体の合成、あるいは、吸着による直接的な組み込み、のいずれかによって達成される。前者の二つの方法は、分離のために新しい材料を作るのに十分適当ではない。さらにまた、これらの全ての方法において、多結晶材料の使用は、浸入が気孔に直接よりも結晶間の領域に起こりやすくする。このことは、すべての研究において、MOF-177の単結晶サンプルを使用することによって避けられる。最初の研究は、溶液からプロモベンゼン、1-プロモナフタレン、2-プロモナフタレン、および、9-プロモナフタレンの簡単な摂取を示した(方法を参照のこと)。しかし、結晶中におけるこれらのゲストの分散の均一性は、直接に決定することは難しい。従って、ゲストの組み込みが直接視覚的に検証できるようMOF-177単結晶中に色のついた有機分子を浸入させることが、評価された。

10

【0041】

MOF-177結晶はC₆₀-トルエン溶液中に置かれた。数日経った後、結晶の形状および損なわれないで残った完全性、および、深い赤への色の変化が、構成体中へのC₆₀の浸入の光学的証拠を与えた(図5a)。C₆₀の存在を厳密に検査するために、MOF-177-C₆₀複合体がラマン分光学によって解析された。この振動スペクトルは、バルク状のC₆₀のスペクトル、および、空にされたMOF-177のスペクトル、と比較された。カプセルに包まれたフラーレン複合体は、溶媒と混合されたMOF-177と同じ位置にバンドを示した。しかし、フラーレンのバンドはより広がっており、構成体との相互作用のシグナルとなるバルク状のC₆₀から若干シフトした位置に観測された(図5a)。浸入の均一性は、単結晶を3つのパートにスライスし、それにより内部コアを露出させることによって確認され、中央部分が均一に全体を通して色づけされていたか、および、ラマンスペクトルが構成体およびゲストの両者に対してバンドを示したか、を検証した(図5a)。

20

【0042】

大きな多環の有機分子を収容するMOF-177の能力を定量化するために、3種類の染料、すなわち、アストラゾンオレンジR、ナイルレッド、および、ライチャードダイが選択された。これらの成分の飽和した溶液が、結晶を染めるために用いられた。結晶の中心からの断面の検査は、染料の分布の均一性を測定するために使用された(図5b)。アストラゾンオレンジRおよびナイルレッドの場合は、切断面は均一に着色されており、結晶中への染料の自由な移動を示した。ライチャードダイの場合は、この大変大きな分子のみが結晶の外側の部分に浸入した。

30

【0043】

MOF-177中へのこれら3種類の染料の最大の取得量は、方法のセクションに記載されているようにして判断された。アストラゾンオレンジRは、各ユニットセル中16の染料分子に対応した結晶中で40重量%を超えた。平均して、2つのナイルレッド分子が各ユニットセルに入った。研究した3種類の染料中最も大きい、ライチャードダイは、平均して各ユニットセルにたった1つの分子しか浸入せず、最も効果がなかった。拡散の研究で得られたこれらの結果は、従来の多孔性材料では現在アクセス不可能なレジメにおいてサイズを選択できる能力を明らかに示している。

40

【0044】

要約すると、本発明は、ある実施例において、ガスの貯蔵に最も高い能力を有する超多孔性の結晶を達成するために露出した端部に基づく一般的な方法を提供する。非浸入型の構成そしてそのために完全にアクセス可能な大きな気孔を達成するために非自己二重ネットを用いることの重要性が、再び示された。MOF-177は、高い表面積を特別に大きい直径の規則化された気孔構成にコンバインして、染料の浸入として記載したように、石

50

油の部分のように大きな有機分子と薬の分子とを結合できるため、ユニークである。

【0045】

MOF-5およびそれに関連する構成体の吸着特性

ロバスト性と高い多孔性とを有する立方体の構成体を形成するために、無機 $[OZn_4]$ ⁶⁺基が $[O_2C-C_6H_4-CO_2]$ ²⁻(1,4-ベンゼンジカルボキシレート、BDC)基の8面体のアレイに接続した、MOF-5(図6A)の吸着特性が評価された。MOF-5構造のモチーフおよび関連する化合物は、リンカーが互いに分離しており、分子を吸着するために全ての側面からアクセス可能であるため、ガスを吸着するための理想的な基本骨格を提供する。MOF-5およびその派生物の足場を設けるような性質が、これらの構成の非常に高い表面積(2500から3000m²g)の結果となる。実際上、MOFの準備は簡単で、費用がかからず、高い生産性を有している。例えば、MOF-5の形成反応は、 $4Zn^{2+} + 3H_2BDC + 8OH^- + 3Zn_4O(BDC)_3 \cdot 7H_2O$ である。MOFファミリーは、また、高い熱安定性を有する(300から400)。MOF-5および等細網状の金属-有機物構成体-6(IRMOF-6)(図6B)は、室温でのメタン吸着性において他の材料より効率が良い。従って、水素貯蔵性能が判断された。

10

【0046】

水素ガスの取得性は、少量のH₂を材料のゲストフリー形態を含む容器中に導入し、H₂の分量の増加の関数として重量変化をモニターすることにより、78KでMOF-5で測定された。測定された吸着性の等温線は、低い圧力で飽和状態となり、MOF-5のグラムあたりH₂が13.2mgの最大取得量を有するH₂の高い圧力での擬似水平状態となる。観測された低い圧力でのH₂のシャープなピークは、MOF-5構成体とH₂分子との間の好ましい吸着相互作用を示している。MOF-5中におけるガスおよび有機物の蒸気(N₂、Ar、CO₂、CHCl₃、CCl₄、C₆H₆、および、C₆H₁₂)の逆方向の吸着と同様に、吸着されたH₂分子は圧力を減少させることにより気孔から可逆的に排出される。

20

【0047】

H₂の吸着性は、通常の適用環境、特に、室温および自動車の燃料にとって安全と考えられる圧力をまねた状態において評価された。ゲストフリーのMOF-5の試料10gが20barまでのH₂とともに充填された、異なる吸着装置が構成され、重量変化がH₂の取得および解放の関数としてモニターされた。MOF-5は、20barで1.0重量%の、圧力とともに直線的に増加する実質的なH₂の取得を示した(図7)。これらの知見は、H₂貯蔵の応用に対するMOFの能力を示している。室温における等温線は、材料は調査した圧力範囲においてH₂に対して著しく不飽和状態であり、原則として、高い圧力では少なくとも78Kで観測された量までより多くのH₂が取得されるため、観測されたようにほぼ直線であると予想される。

30

【0048】

MOF-5のH₂吸着特性を理解するために、そして、そのためにH₂結合の特性を効果的にコントロールするために、吸着された水素分子の回転遷移のINS分光が実施された。中性子は、H₂分子の振動基底状態の回転トンネルスプリittingsの観測を促進する他のいかなる元素によってよりも水素によって、より強く非弾力的に遠くまで分散される。このスプリittingsはフリーなH₂に対するオルト-パラ遷移のようなもので、このモードは光学的な分光では禁じられている。このスプリittingsは、回転ポテンシャル-エネルギー表面の極端に敏感な測定であり、ゼオライト、ナノポーラスのニッケルフォスフェートVSB-5、および、カーボンナノチューブを含む広い種類の材料中におけるINSによって水素吸着の細かい詳細を決定することができる特徴である。

40

【0049】

MOF-5のINSスペクトルは、定式ユニット毎に4、8および24H₂に対応するH₂負荷の3つのレベルに対し図8のように示される。第1に、観測されたピークは、ゼオライト、VSB-5およびカーボン材料におけるH₂に対し見つかった例よりもよりシ

50

ャーブである。そのため、MOF-5中の H_2 に対する吸着サイトは、分子がエネルギーとして閉じている種々の結合可能なサイトを有するゼオライトと比較して、よりよく定義される。第2に、スペクトルの豊富さから、すぐに、0-1以外の回転遷移が観測されるが、1種類の結合サイト以上のサイトがMOF-5中に存在することが想像される。ピークを割り当てる際のいくつかの進行が、回転ポテンシャルに対するモデルの使用で成される。簡単にするために、二重の最小ポテンシャルにおいて2つの角度上の自由度を有する H_2 の回転のためのエネルギーの固有値が、使用される。そのため、 10.3 meV および 12.1 meV のピークは、二つのサイトに対し0-1遷移として割り当てることができる。これらは、0-2および1-2遷移として割り当てられた残りのピークとともに、IおよびIIとして実質的に参照される。これらの割り当ては、定式ユニット毎に4つのD₂分子のINSスペクトルと比較することによって検証され、 H_2 とD₂の各々の回転定数によって回転エネルギーレベルの図として作図される。サイトIおよびIIに付随する回転バリアは、それぞれ、 0.40 および $0.24\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ として見つかる。

【0050】

結合サイトの性質に関する推論は、 H_2 負荷の際のINSスペクトルの従属性から行うことができる。平均負荷は定式ユニット毎に4から8 H_2 の増加となるため、 12.1 meV のバンド(サイトII)の強度は約2倍となり、一方、 10.3 meV のバンド(サイトI)の強度はそのまま一定である。サイトIはZnを付随することもでき、サイトIIはBDCリンカーを付随することもできる。さらに、負荷の増加(定式ユニット毎に24 H_2 の場合)(図8の底のパネル)は、 12.1 meV のラインは4つのラインにスプリットされ、4つのラインはBDCリンカーを有する4つの若干異なるサイトに付随することを示す。この結果は、これらの種類の材料に対し吸着能力をさらに高めることが、より大きなリンカーを用いることによって達成することができることを示唆している。実際に、 14.5 meV 付近の小さなピークが、少量の固定 H_2 (それに対し0-1遷移が 14.7 meV のフリー回転値で基本的に起こる)に対応するこの高い負荷で観測され、MOF-5における飽和範囲を示している。

【0051】

Zn近辺の結合サイトの回転に対するバリアは、予想するよりも、BDC上のバリアよりも幾分大きい、回転遷移が 8 meV で観測された、ZnNaAゼオライト中の特別構成体 Zn^{2+} カチオンに対するバリアより若干小さい。Znのアクセスしやすさの異なる程度やゼオライトの超性能を有する骨格における強力な電界などの、種々のファクターが、この相違に寄与する。MOF-5で見つかったバリアは、単一の壁からなるナノチューブを含み、 $0.025\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ である、カーボンで見つかったバリアよりも著しく高い(0.40 および $0.24\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ である)。また、その場合の回転バンドは、我々のケースにおける 0.5 meV と比較して約 2.5 meV の幅を有する。この値は、カーボン中よりもMOF-5中における H_2 のより低い移動性(すなわちより強い相互作用)を確認する。

【0052】

MOF-5中の水素に対するINSの結果は、 H_2 の取得レベルを決定する際の有機物リンカーの重要性を示している。従って、MOF-5上での、同じ実験のセットアップや室温での測定に対する上述した詳細な事項を使用することで、IRMOF-6およびIRMOF-8における H_2 吸着性が決定される(図6、BおよびC)。ここで、特定の H_2 の取得は、同じ温度(室温)および圧力(10 bar)でのMOF-5で見つかった取得量に対しIRMOF-6および-8では、それぞれ、約2倍および約4倍で見つかる。特に、IRMOF-8では、これら状態下での H_2 取得量はグラムあたり H_2 の 20 mg (2.0 重量%)であり、「アクティブ」カーボン(0.1 重量%) (CECA、フランス)や「グラフィティック」カーボン(0.3 重量%)で見つかった取得量より十分に高い能力である。室温で 10 bar の条件下でのMOF-5、IRMOF-6、および、IRMOF-8で見つかった取得パーセントは、それぞれ、定式ユニットあたり 1.9 、 4.2 および 9.1 と同等である。室温における水素に対するこれらの構成の能力は、これら

10

20

30

40

50

の材料の能力は準備条件に大変敏感であり、低圧力で飽和するように見えるが、低温でのカーボンナノチューブで達成された最も高い能力に匹敵する。

【0053】

方法

1. 合成

Zn₄O(BTB)₂・DEF3H₂O(MOF-177)の合成:

4, 4', 4''-ベンゼン-1, 3, 5-トリル-トリベンゾイックアシッド(H₃BTB; 0.005 g、1.14 × 10⁻⁵ mol) およびジンクナイトレート・ヘキサハイドレート Zn(NO₃)₂・6H₂O (0.020 g、6.72 × 10⁻⁵ mol) を含む N, N-ジエチレンホルムアミド(DEF) 溶液が、パイレックス(登録商標) チューブ(10 mm × 8 mm o.d. × i.d., 150 mm 長) 中に置かれた。シールされたチューブは 2.0 / 分の速度で 100 °C まで加熱され、100 °C で 23 時間保持され、そして、0.2 / 分の速度で室温まで冷却された。MOF-177 のブロック形状の黄色の結晶が形成され、DEF (4 × 2 ml) で洗浄して大気中 (ca. 1 分) で短時間乾燥することによって分離された (配位子に基づいた 0.005 g、32%)。Anal. Calcd. for C₁₂₉H₂₀₁N₁₅O₃₁Zn₄ = Zn₄O(BTB)₂・(15DEF)(3H₂O): C、56.96; H、7.46; N、7.73。Found: C、56.90; H、7.54; N、7.67; FT-IR (KBr, 4000~400 cm⁻¹): 1643 (s), 1607 (s), 1591 (s), 1546 (m), 1406 (vs), 1300 (w), 1263 (w), 1213 (w), 1180 (w), 1105 (w), 1017 (w), 857 (w), 809 (w), 980 (s), 708 (w), 669 (w)。

10

20

【0054】

Zn₄O(BTB)₂(MOF-178)の合成:

4, 4', 4''-ベンゼン-1, 3, 5-トリル-トリベンゾイックアシッド(H₃BTB) (3.0 g、6.8 mmol) およびジンクナイトレート・ヘキサハイドレート (18.0 g、60.5 mmol) の N, N-ジエチレンホルムアミド溶液 750 mL が準備され、キャップを有する 60 mL のガラスジャーに 30 の等容量の部分に分配された。容器は 100 °C のオーブンで 16 時間加熱され、その後、淡い黄色の MOF-178 の針状部がフィルトレーションを行うことによって得られ、N, N-ジメチルホルムアミドでリンスし、さらに、クロロホルムによってリンスした。3 日以上の間クロロホルム (60 mL) 中へ製品を浸漬し、さらに、12 時間 (25 °C、< 1 m Torr) の間排出することで、活性化された材料である Zn₄O(BTB)₂ が得られた (FW 1154 g/mol、生産量 3.2 g、81%)。同様の結果が、他のガラス容器を使用した場合にも、観測された。アンハイドロス・アセトニトリルを交換ゲストとして使用することができ、その場合は、最終製品の表面積に若干の影響がある。

30

【0055】

Zn₄O[ZnX(BCPP)]₃(MOF-180)の合成:

ジンクナイトレート・ヘキサハイドレート Zn(NO₃)₂・6H₂O (3 mg、0.01001 mmol) が、DMF の 1.2 mL 中に溶解された。5, 15-ビス(4-カルボキシフェニル)ジンク(II)ポルフィリン(H₂BCPP) (1 mg、0.00164 mmol) が、0.2 mL の DMF 中に溶解された。両者の溶液は、チューブ中に置かれ、続いて、排出/シールされ、5 / 分の速度で 105 °C まで加熱され、24 時間保持された。反応チューブは、その後、0.2 / 分の速度で冷却された。MOF-180 の暗い紫色の結晶が作製された。

40

【0056】

Zn₄O(BBC)₃(guest)_x(MOF-190)の合成

ジンクナイトレート・テトラハイドレート [Zn(NO₃)₂・4H₂O] の 0.100 g と 1, 3, 5-(4'-カルボキシ-4, 4'-ビフェニル)ベンゼン (0.033 mmol) の 0.022 g とが、20 のシンチレーション用ガラス瓶中で N, N-ジメチ

50

ルホルムアミド (DMF) の 10 ml 中に溶解され、24 時間の間 85 ° に加熱された。色のないブロック状の結晶がガラス瓶の壁に形成され、機械的に捕集される。MOF-190 の位相は MOF-177 のそれと同じである。

【0057】

$Zn_4O(C_{26}H_{18}O_4)_3 \cdot (DEF)_{14}(H_2O)_{13.5}$ (IRMOF-17) の合成

S-6, 6'-ジクロロ-2, 2'-ジエトキシ-1, 1'-ピナフタレン-4, 4'-ジカルボキシレート (DCBP) (21 mg; 0.044 mmol) および $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (46 mg; 0.176 mmol) が、20 mL のシンチレーション用ガラス瓶中で DEF (4 mL) 中に溶解された。色のない立方体の結晶 (10 mg; 0.003 mmol; 20%) が、24 時間の間 100 ° で混合物を加熱した後に形成された。Anal. Calcd. for $Zn_4O(DCBP)_3 \cdot (DEF)_{14}(H_2O)_{13.5}$: C、51.84; H、6.91; N、5.72. Found: C、51.56; H、6.07; N、5.73; FT-IR (KBr, 4000-500 cm^{-1}): 3446(br), 3102(w), 3071(w), 2980(m), 2937(w), 2881(w), 1667(s), 1646(s), 1572(s), 1495(w), 1447(m), 1400(m), 1321(m), 1263(m), 1222(m), 1118(m), 1087(m), 909(w), 826(w), 801(w), 766(w), 511(a). Anal. Calcd. (%) for $Zn_4O(C_{26}H_{18}O_4)_3 \cdot (DEF)_{0.75}(H_2O)_{10}$ (クロロベンゼン交換生成物): C、48.48; H、4.09; N、0.52. Found: C、48.35; H、3.01; N、0.62.

【0058】

2. 表面積の計算

グラファイト、ファウジャサイト、および、これらの構成の断片の表面積が、Ceriusプログラムを実行することで、コノリー面積法を介して得られた。

【0059】

3. MOF-177 についての結晶学の研究

$Zn_4O(BTB)_2 \cdot (DEF)_{15} \cdot (H_2O)_3$ の結晶 (0.30 × 0.30 × 0.28 mm³) が、ガラスの毛細管中にシールされ、2000 W 電源 (50 kV、40 mA) で駆動される通常のフォーカスでモータターゲットの X 線チューブ (λ = 0.71073 Å) を備えた、ブルーカー社の SMART APEX CCD 回折計上に搭載された。X 線強度は、273 (2) K で測定された。1800 フレームの合計が、30 s / フレームの露出時間で 0.3 ° のスキャン幅で集められた。フレームは、狭いフレームアルゴリズムの SAINT ソフトウェアパッケージで統合された。三方晶の単位セルを使用したデータの統合は、41.68 ° の最大 2 θ 値に対し 173, 392 の反射の合計をもたらし、そのうち 12, 530 は独立であり、5233 は 2 θ (I) より大きかった。最終的なセルの定数は、4.395 < 2 θ < 41.661 で 5049 の反射となった。データの解析はデータの収集中の取るに足りない減少を示した。吸着の補正は SADABS を使用することによって行われた。構成は、直接法およびそれに続く差分フーリエ合成によって解かれ、三方晶の空間グループ

$P\bar{3}1c$ (No. 163)

、 $a = 37.072$ (2) Å、基本的な解析に基づく公式で $z = 8$ で $c = 30.033$ (2) Å を使用して、SHELXL (バージョン 6.10) のソフトウェアパッケージでさらに計算した。ワイコフポジション (Wyckoff position) 2d および 6h が中心の 2 つの独立した Zn_4O があり; それらの内の一つは二つの取り得る方向を超えて不規則であった。F² における最終的な完全なマトリクスでの最小 2 乗法による計算は、GOF = 1.397 で $R_1 = 0.1538$ ($F > 4 \sigma(F)$) および $wR_2 = 0.4639$ (全てのデータ) に収束した。その他の詳細な事項はサポート情報として述べる。

【0060】

4. プロモアレーンの拡散

結晶は最初の液体 (DMF) からヘプタンに移された。30 分後、ヘプタンは除去され

、新しいヘプタンがもう一度加えられた。このプロセスは、多孔性の構成体からDMF分子の完全な置換を確実にするために、3回繰り返された。過剰のヘプタンはその後除去され、4つのプロモアレーンの各々の0.007Mを含むヘプタン溶液の1mLが加えられた。結晶はこの溶液中に90分間浸漬した状態とされた。上澄み中の各プロモアレーンの濃度は、ガスクロマトグラフィーによりモニターされた。材料の消失はMOF-177結晶によるプロモアレーンの吸着を示している。

【0061】

5. 染料取得の定量化

MOF-177結晶(3-5mg)が、 CH_2Cl_2 中で染料が飽和した溶液の0.15mL中に置かれた。6日間の時間間隔中に、30回、上澄みは除去され新しい染料の溶液と置き換えられた。6日間の封入後、結晶は溶液から取り出され、 CH_2Cl_2 でリンスされた。個々の結晶はマイクログラム平衡はかりで正確に重量を測定され、0.1NのNaOHを含むメタノールの40から60 μL 中で消化された。この溶液は定量的に2mLの容量フラスコに移され、メタノールを加えて正確な希釈液を得た。得られた溶液のUV吸光度解析は、染料の濃度の決定を行うことができ、そのため、MOF-177構成体に含まれる染料の量を決定できる。

【0062】

本発明の実施例が図示され記載されたが、これらの実施例が本発明の全て可能性のある形態を図示して記載しているとは考えない。また、明細書中で使用された単語は、限定のためより記述のための単語であって、本発明の精神および範囲から離れない限り種々の変更がなされることが理解できる。

【図面の簡単な説明】

【0063】

【図1】図1はグラファイト断片の表面積を示す図である。(a)グラファイト構造から抽出されたグラフェンシート(6員環ネットワークシート)が、セリウス(Cerius)モデル化ソフトウェア(Nijkamp, M. G., Raaymakers, J. E., van Dillen, A. J. & de Jong, K. P. Hydrogen storage using physisorption-materials demands. Appl. Phys. A72, 619-623 (2001))で計算された2,965 m^2/g のコノリー(Connolly)表面積を有する；(b)ポリ-p-がリンクした6員環の連続はそのシートから抽出することができ、そのため、表面積を5,683 m^2/g まで増加させる；(c)中央環に対し1,3,5位で連結した6員環の切除は、表面積を6,200 m^2/g まで引き上げる；(d)表面積は、グラフェンシートが完全に独立した6員環に分解されたとき、最大値7,745 m^2/g に達する；

【図2】図2はMOF-177の構造を提供する。(a)3つの OZn_4 ユニット(H原子は除外する)に連結したBTB。 ZnO_4 の四面体は灰色で示され、O、C原子はそれぞれ明るい灰色および黒色の球体で示される。(b)[001]面で投影された構造が同様に示される。明瞭にするために、c軸の繰り返しの約半分のみ示されている。(c)中央の OZn_4 から照射される構造の断片；6員環が灰色の六角形として示されている；

【図3】図3はその2重構造で相互に成長したネット中の環のカテナションを示す。ネットは、3座標ベクトルでは三角形を有するとともに、6座標ベクトルでは八角形を有する補強された状態で示される。(a)MOF-150の自己2重pyrネットにおける一对の同一環；(b)2重ネットの環と連鎖したMOF-177のqomネットの6員環。以下の記載において、一对の3座標ベクトルが一对の6座標ベクトルのように直接連結していることに注意のこと；

【図4】図4は、MOF-177(充填された球、吸着；開放された球の脱離)に対する78Kでの窒素ガス吸着等温線のプロットである； P/P_0 は、 $P_0 = 746\text{ torr}$ における、ガス圧(P)と飽和圧力(P_0)との比である；

【図5】図5は多環有機ゲストの封入状態を示す図である。無色の結晶が深い赤色になることの観察は、MOF-177単結晶中への C_{60} の吸着に対する光学的証拠を提供する。(a)分析的証拠は、バルク状の C_{60} (A)および除かれたMOF(B)に対する、

10

20

30

40

50

スライスした結晶(D)のラマンスペクトルおよび全体の結晶(C)の比較により提供される；(b)多くのゲストを吸着するMOF-177結晶の能力は、染料アストラゾンオレンジ、ナイルレッド、ライハルトダイに対し定量化される。これらは、それぞれ、単位セルに対し16、2および1モル組み込まれる。内部コアを露出するための結晶のスライスは、アストラゾンオレンジとナイルレッドでは、吸着は結晶全体に均一に達成されるのに対し、ライハルトダイでは、吸着は結晶端部に限定されることを証明した。ボールとスポークに分子の図は、MOF-177の気孔にぴったりはまる直径11のボール上に重ね合わされる；

【図6】図6は、それぞれが立方体で3次元的に延びた構造の単一の立方体の断片を示した、MOF-5(A)、IRMOF-6(B)およびIRMOF-8(C)の単結晶X線構造を提供する。それぞれの隅部には、有機物リンカー(ZnO_4 、灰色の四面体；O灰色の球体；C、黒色の球体)の6つのカルボン酸塩によってブリッジされた酸素が中心の Zn_4 クラスター $[OZn_4(CO_2)_6]$ がある。大きな球体は、構成体原子のファンデルワールス表面を交差することなく空洞にぴったりはまる最も大きな球体の塊である。水素原子は、除かれている；

【図7】図7は298KでのMOF-5に対する水素ガス吸収等温線を提供する；そして、

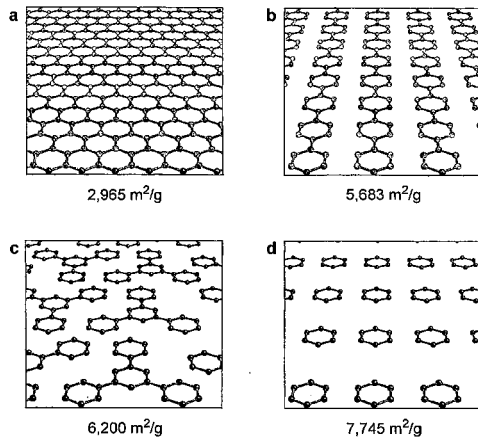
【図8】図8は、IPNS、アルゴン国立研究所でのQENSスペクトル計測器で得られる決められた単位 $[Zn_4O(BDC)_3]$ 毎に $4H_2$ (頂上)、 $8H$ (中間)および $24H_2$ (底)を負荷させて、MOF-5中に吸着した水素に対するINSスペクトル($T=10K$)を提供する。ゲストフリー(ブランク)のMOF-5試料のスペクトルは、それぞれの場合、除かれる。 $4meV$ 近辺のほんの少し過剰な除去は、真空中での加熱によって除去できない、ブランク試料の領域のピークに起因する。ピーク値はモデル化された可能性がある観測された、MOF-5中のD2のスペクトルからのアイソトープシフトに基づくものである。 10.3 および $12.1meV$ のピークは、2つの典型的な拘束サイト(スペクトルに表示されたIおよびII)に対し0-1の遷移を示す。他の一時的なピーク値は、 $4.4meV$ (1-2、サイトII)、 $15.5meV$ (0-2、サイトII)、 $7.5meV$ (1-2、サイトI)、 $17.5meV$ (0-2、サイトI)および $14.5meV$ (固体 H_2)である。サイトIおよびIIに対応するMOF-5の領域は、上方右側の隅に模式的に示されている。

10

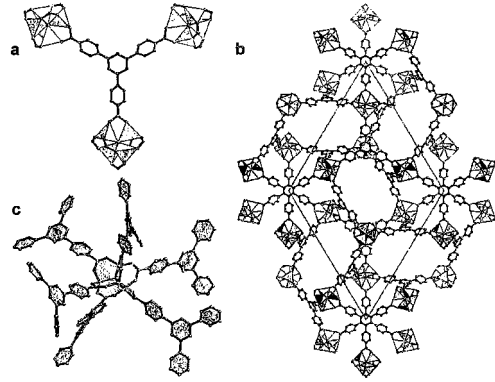
20

30

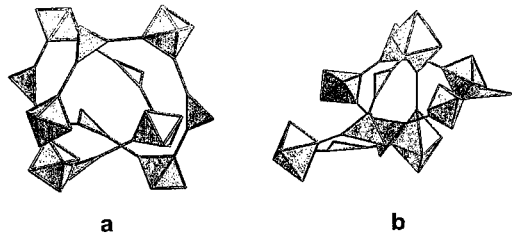
【 図 1 】



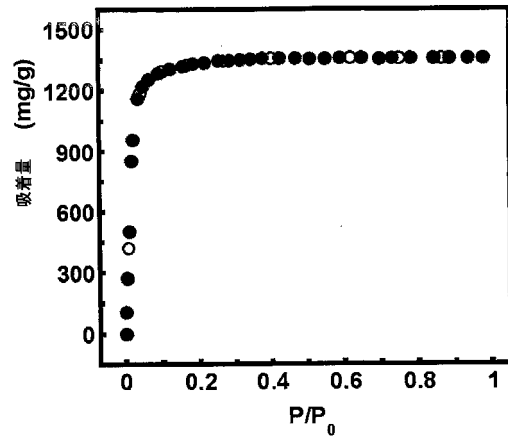
【 図 2 】



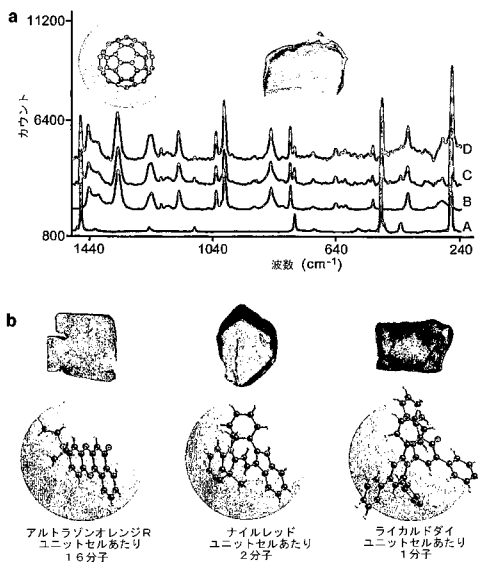
【 図 3 】



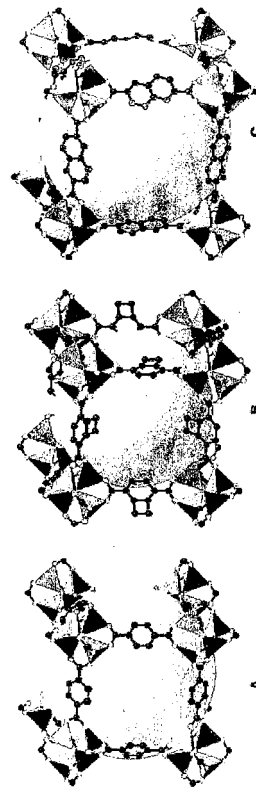
【 図 4 】



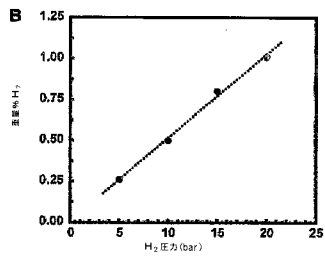
【 図 5 】



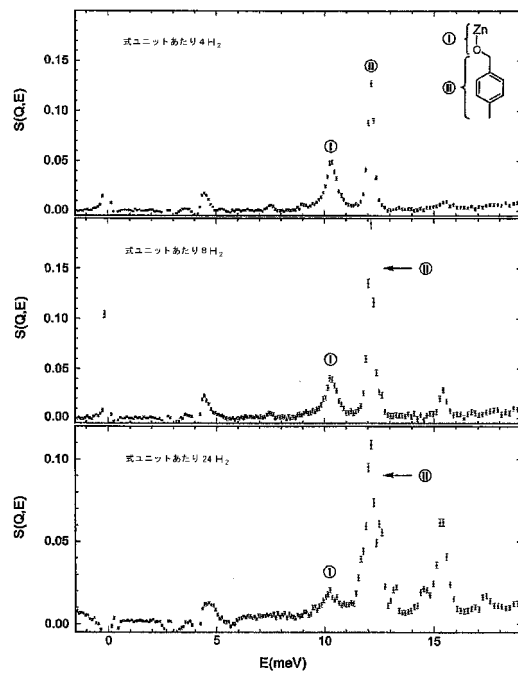
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 D 487/22

(72)発明者 ローセル, ジェシー
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 1 0 9 , アンアバー, サウスステートストリート 3 0 0 3

審査官 小久保 敦規

(56)参考文献 特開2 0 0 1 - 3 4 8 3 6 1 (J P , A)
Chemical Communications , No.16 , p.1666-1667 (2002).
New Journal of Chemistry , Vol.25, No.7 , p.899-904 (2001).
Accounts of Chemical Research , Vol.34, No.4 , p.319-330 (2001).
Chen, Banglin; Eddaoudi, M.; Hyde, S. T.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. , Interwoven metal
-organic framework on a periodic minimal surface with extra-large pores , Science (
Washington, DC, United States) , 2 0 0 1年 , 291(5506) , 1021-1023
Kim, Jaheon; Chen, Banglin; Reineke, Theresa M.; Li, Hailian; Eddaoudi, Mohamed; M
oler, David B.; O'Keeffe, Michael; Yaghi, Omar M. , Assembly of Metal-Organic Framework
s from Large Organic and Inorganic Secondary Building Units: New Examples and Simp
lifying Principles for Complex Structures , Journal of the American Chemical Societ
y , 2 0 0 1年 , 123(34) , 8239-8247

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C07C 63/331
C07C 65/24
C07F 1/00-19/00
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)