

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-500143

(P2014-500143A)

(43) 公表日 平成26年1月9日 (2014. 1. 9)

(51) Int. Cl.		F I			テーマコード (参考)	
<b>B 0 5 D</b>	<b>7/24</b>	<b>(2006. 01)</b>	<b>B 0 5 D</b>	<b>7/24</b>	<b>3 0 1 Z</b>	<b>4 D 0 7 5</b>
<b>C 0 7 C</b>	<b>57/15</b>	<b>(2006. 01)</b>	<b>C 0 7 C</b>	<b>57/15</b>		<b>4 H 0 0 6</b>
<b>C 0 7 F</b>	<b>5/06</b>	<b>(2006. 01)</b>	<b>C 0 7 F</b>	<b>5/06</b>	<b>Z</b>	<b>4 H 0 4 8</b>

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2013-542647 (P2013-542647)	(71) 出願人	508020155
(86) (22) 出願日	平成23年12月5日 (2011. 12. 5)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(85) 翻訳文提出日	平成25年8月2日 (2013. 8. 2)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/IB2011/055446		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02012/077030		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成24年6月14日 (2012. 6. 14)	(74) 代理人	100100354
(31) 優先権主張番号	10193902.3		弁理士 江藤 聡明
(32) 優先日	平成22年12月7日 (2010. 12. 7)	(72) 発明者	ガーブ, マヌエラ
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		ドイツ, 68723 シュヴェツィンゲン アントニスシュトラーセ 5

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 支持体表面を多孔性金属有機構造体で塗装する方法

## (57) 【要約】

本発明は、支持体の表面の少なくとも一部を、少なくとも一種の金属イオンに配位した少なくとも二座の有機化合物の少なくとも一種を含む多孔性金属有機構造体で塗装する方法であって、(a) 該支持体表面の少なくとも一部の上に、上記少なくとも一種の金属イオンを含む第一の溶液を吹き付ける工程と、(b) 該支持体表面の少なくとも一部の上に、上記の少なくとも二座の有機化合物の少なくとも一種を含む第二の溶液を吹き付ける工程とを含み、工程(b)が、工程(a)の前で、後で、あるいは同時に行われて、多孔性金属有機構造体の層を形成する方法に関する。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

支持体の表面の少なくとも一部を、少なくとも一種の金属イオンに配位した少なくとも二座の有機化合物の少なくとも一種を含む多孔性金属有機構造体で塗装する方法であって、

(a) 該支持体表面の少なくとも一部の上に、上記少なくとも一種の金属イオンを含む第一の溶液を吹き付ける工程と、

(b) 該支持体表面の少なくとも一部の上に、上記の少なくとも二座の有機化合物の少なくとも一種を含む第二の溶液を吹き付ける工程とを含み、

工程(b)が、工程(a)の前で、後で、あるいは同時に行われて、多孔性金属有機構造体の層を形成することを特徴とする方法。

**【請求項 2】**

上記層が乾燥されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 3】**

上記層が少なくとも 150 で乾燥されることを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

**【請求項 4】**

第一の溶液、第二の溶液または両方の溶液の拭き付けが、吹付ドラム中で行われることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 5】**

第一の溶液、第二の溶液または両方の溶液が室温であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 6】**

第一の溶液、第二の溶液または両方の溶液が水溶液であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 7】**

上記の支持体表面が、繊維状表面または発泡状表面であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 8】**

上記少なくとも一種の金属イオンが、Mg と Ca、Al、Zn からなる金属の群から選ばれることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 9】**

上記の少なくとも二座の有機化合物の少なくとも一種が、ジカルボン酸、トリカルボン酸またはテトラカルボン酸に由来することを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 10】**

上記多孔性金属有機構造体の質量が  $0.1 \text{ g/m}^2 \sim 100 \text{ g/m}^2$  の範囲にあることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、支持体表面の少なくとも一部を多孔性金属有機構造体(「MOF」)で塗装する方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

金属有機構造体で塗装する方法は先行技術に記載されている。

**【0003】**

例えば WO2009/056184A1 には、不織布などの材料への吹き付けが記載されている。

**【0004】**

DE102006031311A1 には、支持体材料に金属有機構造体などの吸着材

10

20

30

40

50

料を、接着剤結合であるいは他の固定方法で取り付けを提案している。

【0005】

金表面に自己集合単一層としてMOF層を形成することが、S. Hermes et al., J. Am. Chem. Soc. 127 (2005), 13744 - 13745 (S. Hermes et al. Chem. Mater. 19 (2007), 2168 - 2173; D. Zacher et al., J. Mater. Chem. 17 (2007), 2785 - 2792; O. Shekhah et al., J. Am. Chem. Soc. 129 (2007), 15118 - 15119; A. Schroedel et al., Angew. Chem. Int. Ed. 49 (2010), 7225 - 7228も参照)に記載されている。 10

【0006】

シリコン支持体上に形成されたMOF層が、G. Lu, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010), 7832 - 7833に記載されている。

【0007】

ポリアクリロニトリル支持体上に形成されたMOF層が、A. Centrone et al., J. Am. Chem. Soc. 132 (2010), 15687 - 15691に記載されている。

【0008】

銅薄膜上の銅 - ベンゼントリカルボン酸MOFが、H. Guoら著、J. Am. Chem. Soc. 131 (2009), 1646 - 1647に記載されている。 20

【0009】

浸漬と結晶成長によるアルミニウム支持体上でのMOF層の製造が、Y. - S. Liら著、Angew. Chem. Int. Ed. 49 (2010), 548 - 551に記載されている。同様の研究が、J. Gascon et al., Microporous and Mesoporous Materials 113 (2008), 132 - 138、A. Demessence et al., Chem. Commun. 2009, 7149 - 7151、また、Kusgen et al., Advanced Engineering Materials 11 (2009), 93 - 95に記載されている。 30

【0010】

MOFフィルムの電着が、A. Domenech et al., Electrochemistry Communications 8 (2006), 1830 - 1834に記載されている。

【0011】

同様に、毛細管の塗装にMOF層が使用されている(N. Chang et al., J. Am. Chem. Soc. 132 (2010), 13645 - 13647)。

【0012】

支持体表面を多孔性金属有機構造体で塗装する方法は先行技術から公知であるが、より改善された方法に対する需要がある。 40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】WO2009/056184A1

【特許文献2】DE102006031311A1

【非特許文献】

【0014】

【非特許文献1】S. Hermes et al., J. Am. Chem. Soc. 127 (2005), 13744 - 13745 50

- 【非特許文献2】S. Hermes et al. Chem. Mater. 19 (2007), 2168 - 2173; D. Zacher et al., J. Mater. Chem. 17 (2007), 2785 - 2792
- 【非特許文献3】O. Shekhah et al., J. Am. Chem. Soc. 129 (2007), 15118 - 15119
- 【非特許文献4】A. Schroedel et al., Angew. Chem. Int. Ed. 49 (2010), 7225 - 7228
- 【非特許文献5】G. Lu, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010), 7832 - 7833
- 【非特許文献6】A. Centrone et al., J. Am. Chem. Soc. 132 (2010), 15687 - 15691 10
- 【非特許文献7】H. Guoら著、J. Am. Chem. Soc. 131 (2009)、1646 - 1647
- 【非特許文献8】Y. - S. Liら著、Angew. Chem. Int. Ed. 49 (2010)、548 - 551
- 【非特許文献9】J. Gascon et al., Microporous and Mesoporous Materials 113 (2008), 132 - 138
- 【非特許文献10】A. Demessence et al., Chem. Commun. 2009, 7149 - 7151 20
- 【非特許文献11】Kusgen et al., Advanced Engineering Materials 11 (2009), 93 - 95
- 【非特許文献12】A. Domenech et al., Electrochemistry Communications 8 (2006), 1830 - 1834
- 【非特許文献13】N. Chang et al., J. Am. Chem. Soc. 132 (2010), 13645 - 13647
- 【発明の概要】
- 【発明が解決しようとする課題】
- 【0015】
- 本発明の目的は、改善された方法を提供することである。 30
- 【課題を解決するための手段】
- 【0016】
- 本目的は、支持体の表面の少なくとも一部を、少なくとも一種の金属イオンに配位した少なくとも二座の有機化合物の少なくとも一種を含む多孔性金属有機構造体で塗装する方法であって、
- (a) 該支持体表面の少なくとも一部の上に、上記少なくとも一種の金属イオンを含む第一の溶液を吹き付ける工程と、
- (b) 該支持体表面の少なくとも一部の上に、上記の少なくとも二座の有機化合物の少なくとも一種を含む第二の溶液を吹き付ける工程とを含み、
- 工程(b)が、工程(a)の前で、後で、あるいは同時に行われて、多孔性金属有機構造体の層を形成する方法により達成される。 40
- 【0017】
- 第1および第2の溶液の吹き付けの結果、持体表面上に層の形で金属有機構造体が発生的に形成されることが明らかとなった。なお、均一な層が得られることが特に好ましい。吹き付けにより、浸せき法より速やかな製造工程とすることが可能となる。接着のため、接着剤の使用を省くことができる。
- 【0018】
- 工程(a)を工程(b)の前で行ってもよい。あるいは、工程(a)を工程(b)の後で行ってもよい。あるいは、工程(a)と工程(b)を同時に行うこともできる。
- 【0019】 50

得られる多孔性金属有機構造体の層を乾燥させることが好ましい。工程 ( a ) と ( b ) を同時に実施しない場合、これら二つの工程の間で乾燥工程を行ってもよい。

#### 【 0 0 2 0 】

特に、得られる多孔性金属有機構造体の層の乾燥を加熱及び / 又は減圧により行ってもよい。加熱は、例えば 1 2 0 ~ 3 0 0 の範囲の温度で行うことができる。この層を少なくとも 1 5 0 で乾燥させることが好ましい。

吹き付けは、既知の吹き付け方法で行うことができる。第一の溶液、第二の溶液または第一と第二の溶液の両方の吹き付けは、吹き付けドラム内で行うことが好ましい。

#### 【 0 0 2 1 】

これらの溶液の温度は、異なっても同じであってもよい。吹き付け温度は、室温より上であっても下であってもよい。支持体表面も同様である。第一の溶液、第二の溶液または第一と第二の溶液の両方が、室温 ( 2 2 ) であることが好ましい。

10

#### 【 0 0 2 2 】

第 1 および第 2 の溶液は、同じ溶媒を含んでいても異なる溶媒を含んでいてもよい。同一の溶媒を使用することが好ましい。可能な溶媒は、先行技術から既知の溶媒である。第一の溶液、第二の溶液または第一および第二の溶液の両方が、水溶液であることが好ましい。

#### 【 0 0 2 3 】

支持体表面は、金属性であっても、非金属性、必要なら変性表面であってもよい。

#### 【 0 0 2 4 】

20

繊維状表面または発泡状表面が好ましい。天然繊維及び / 又は合成繊維 ( 化学繊維 ) を含むあるいはこれらからなるシート状織物構造物が特に好ましく、特に羊毛繊維と綿繊維 ( C O )、特にセルロースからなる群から選ばれる天然繊維、及び / 又は、特にポリエステル ( P E S ) ; ポリオレフィン、特にポリエチレン ( P E ) 及び / 又はポリプロピレン ( P P ) ; ポリ塩化ビニル ( C L F ) ; ポリ塩化ビニリデン ( C L F ) ; アセテート ( C A ) ; トリアセテート ( C T A ) ; ポリアクリル ( P A N ) ; ポリアミド ( P A )、特に芳香族、好ましくは難燃ポリアミド ; ポリビニルアルコール ( P V A L ) ; ポリウレタン ; ポリビニルエステル ; ( メタ ) アクリレート ; ポリ乳酸 ( P L A ) ; 活性炭からなる群から選ばれる合成繊維、これらの混合物からなるシート状織物構造物が好ましい。

#### 【 0 0 2 5 】

30

ポリウレタンやポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、PVC、ビスコース、気泡ゴム、これらの混合物からなる密閉用発泡体や絶縁用発泡体、音響用発泡体、包装用硬質発泡体、難燃発泡体が特に好ましい。メラミン樹脂 ( バステクト ) 製の発泡体が極めて好ましい。

#### 【 0 0 2 6 】

特に好適な支持体材料は、フィルター材料 ( 例えば、包帯材料、綿布、タバコフィルター、ろ紙 ( 例えば、試験室用に市販のもの ) ) である。

#### 【 0 0 2 7 】

第一の溶液は、少なくとも一種の金属イオンを含む。これは、金属塩であってもよい。第二の溶液は、少なくとも二座の有機化合物の少なくとも一種を含む。これは、好ましくはその塩の溶液の形であってもよい。

40

#### 【 0 0 2 8 】

支持体表面上でこれら二つの溶液を直接接触させると、この少なくとも一種の金属イオンと少なくとも二座の有機化合物の少なくとも一種が多孔性金属有機構造体を作り、層を形成する。このようにして形成される金属有機構造体は、先行技術から既知である。

#### 【 0 0 2 9 】

このような金属有機構造体 ( M O F ) は、例えば、US 5, 6 4 8, 5 0 8, E P - A - 0 7 9 0 2 5 3, M. O' K e e f f e e t a l., J. S o l. S t a t e C h e m., 1 5 2 ( 2 0 0 0 ), p a g e s 3 t o 2 0, H. L i e t a l., N a t u r e 4 0 2, ( 1 9 9 9 ), p a g e 2

50

76, M. Eddaoudi et al., Topics in Catalysis 9, (1999), pages 105 to 111, B. Chen et al., Science 291, (2001), pages 1021 to 1023, DE-A-10111230, DE-A 102005053430, WO-A 2007/054581, WO-A 2005/049892, WO-A 2007/023134 に記載されている。

#### 【0030】

これらの金属有機構造体の具体例として、「制限」構造物（特定の有機化合物を選択した結果、その構造体が無限に伸びたものでなく、多角体を形成している）が、最近の文献に記載されている。A. C. Sudik, et al., J. Am. Chem. Soc. 127 (2005), 7110-7118 に、このような特異な構造物が記載されている。なお、上記構造体と区別するため、これらを金属有機多角体（MOP）とよぶ。

10

#### 【0031】

多孔性金属有機構造体の他の具体例には、配位子としての有機化合物が、ピロールと - ピリドンと - ピリドンからなる群から選ばれる一種以上の複素環に少なくとも由来する単環系、二環系または多環系を持ち、少なくとも二個の環窒素をもつものが含まれる。このような構造体の電気化学的製造が、WO-A 2007/131955 に記載されている。

20

#### 【0032】

金属有機構造体がガスや液体の吸着に一般的に適していることが、例えば、WO-A 2005/003622 と EP-A 1702925 に記載されている。

#### 【0033】

これらの具体例が、特に本発明の目的に好適である。

本発明の金属有機構造体は、気孔、特にマイクロポア及び / 又はメソポアを含んでいる。マイクロポアは直径が 2 nm 以下の気孔と定義され、メソポアは直径が 2 ~ 50 nm の範囲の気孔と定義される。いずれも、Pure & Applied Chem. 57 (1983)、603-619、特に 606 頁に与えられる定義に相当する。マイクロポア及び / 又はメソポアの存在は、DIN 66131 及び / 又は DIN 66134 により 77 ° K で MOF の窒素吸着量を測定する吸着の測定によりチェックすることができる。

30

#### 【0034】

ラングミュアモデルにより計算された MOF の比表面積（DIN 66131、66134）は、好ましくは  $10 \text{ m}^2 / \text{g}$  より大きく、より好ましくは  $20 \text{ m}^2 / \text{g}$  より大きく、さらに好ましくは  $50 \text{ m}^2 / \text{g}$  より大きい。MOF によっては、比表面積を  $100 \text{ m}^2 / \text{g}$  より大きくすることができ、より好ましくは  $150 \text{ m}^2 / \text{g}$  より大きく、特に好ましくは  $200 \text{ m}^2 / \text{g}$  より大きくすることができる。

#### 【0035】

本発明の構造物中の金属成分は、Ia 族と IIa 族、IIIa 族、IVa ~ VIIa 族、Ib ~ VIb 族の群から選ばれることが好ましい。Mg と Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Ln、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb、Bi（なお、Ln はランタニドである）が特に好ましい。

40

#### 【0036】

ランタニドは、La と Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb である。

#### 【0037】

これらの元素のイオンとしては、特に、 $\text{Mg}^{2+}$  と  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sc}^{3+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$ 、 $\text{Ln}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{Hf}^{4+}$ 、 $\text{V}^{4+}$ 、 $\text{V}^{3+}$ 、 $\text{V}^{2+}$ 、 $\text{Nb}^{3+}$ 、 $\text{Ta}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Mo}^{3+}$ 、 $\text{W}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Re}^{3+}$ 、R

50

$e^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Ru^{3+}$ 、 $Ru^{2+}$ 、 $Os^{3+}$ 、 $Os^{2+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Rh^{2+}$ 、 $Rh^{+}$ 、 $Ir^{2+}$ 、 $Ir^{+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Ni^{+}$ 、 $Pd^{2+}$ 、 $Pd^{+}$ 、 $Pt^{2+}$ 、 $Pt^{+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Cu^{+}$ 、 $Ag^{+}$ 、 $Au^{+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Hg^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Ga^{3+}$ 、 $In^{3+}$ 、 $Tl^{3+}$ 、 $Si^{4+}$ 、 $Si^{2+}$ 、 $Ge^{4+}$ 、 $Ge^{2+}$ 、 $Sn^{4+}$ 、 $Sn^{2+}$ 、 $Pb^{4+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $As^{5+}$ 、 $As^{3+}$ 、 $As^{+}$ 、 $Sb^{5+}$ 、 $Sb^{3+}$ 、 $Sb^{+}$ 、 $Bi^{5+}$ 、 $Bi^{3+}$ 、 $Bi^{+}$ があげられる。

#### 【0038】

MgとCa、Al、Y、Sc、Zr、Ti、V、Cr、Mo、Fe、Co、Cu、Ni、Zn、Lnが極めて好ましい。MgとCa、Al、Mo、Y、Sc、Mg、Fe、Cu、Znがより好ましい。特に、MgとCa、Sc、Al、Cu、Znが好ましい。特に、MgとCa、Al、Znが好ましく、さらにAlが好ましい。

10

#### 【0039】

「少なくとも二座の有機化合物」は、ある一つの金属イオンに少なくとも二種の配位結合を形成することのできる及び／又は2個以上の、好ましくは2個の金属原子のそれぞれに1個の配位結合を形成することのできる少なくとも一種の官能基をもつ有機化合物をいう。

#### 【0040】

上の配位結合を形成する官能基としては、例えば、以下の官能基があげられる： $-CO_2H$ 、 $-CS_2H$ 、 $-NO_2$ 、 $-B(OH)_2$ 、 $-SO_3H$ 、 $-Si(OH)_3$ 、 $-Ge(OH)_3$ 、 $-Sn(OH)_3$ 、 $-Si(SH)_4$ 、 $-Ge(SH)_4$ 、 $-Sn(SH)_3$ 、 $-PO_3H$ 、 $-AsO_3H$ 、 $-AsO_4H$ 、 $-P(SH)_3$ 、 $-As(SH)_3$ 、 $-CH(RSH)_2$ 、 $-C(RSH)_3$ 、 $-CH(RNH_2)_2$ 、 $-C(RNH_2)_3$ 、 $-CH(ROH)_2$ 、 $-C(ROH)_3$ 、 $-CH(RCN)_3$ 、 $-C(RCN)_3$ 。なお、上記式中、Rは、例えば、好ましくは1、2、3、4または5個の炭素原子をもつアルキレン基（例えば、メチレン、エチレン、n-プロピレン、i-プロピレン、n-ブチレン、i-ブチレン、tert-ブチレンまたはn-ペンチレン基）であるか、1個または2個の芳香族環、例えば2個のC<sub>6</sub>環をもつアリール基であって、必要なら縮環していても、それぞれ相互に独立して少なくとも一種の置換基で適当に置換されていてもよく、及び／又は、それぞれ相互に独立して少なくとも一個のヘテロ原子（例えば、N、O及び／又はS）を含んでいてもよいものである。同様に好ましい実施形態では、上述の基Rが存在しない官能基があげられる。この点で、特に、 $-CH(SH)$ 、 $-C(SH)_3$ 、 $-CH(NH_2)_2$ 、 $-C(NH_2)_3$ 、 $-CH(OH)_2$ 、 $-C(OH)_3$ 、 $-CH(CN)_2$ 、 $-C(CN)_3$ があげられる。

20

30

#### 【0041】

しかしながら、これらの官能基は複素環のヘテロ原子であってもよい。特に窒素原子をあげることができる。

#### 【0042】

これらの少なくとも二種の官能基は、原理的にはもしこの官能基を有する有機化合物が配位結合を形成でき上記構造物を製造できる限り、適当ないずれの有機化合物に結合していてもよい。

40

#### 【0043】

この少なくとも二種の官能基をもつ有機化合物は、飽和又は不飽和の脂肪族化合物、芳香族化合物または脂肪族芳香族化合物に由来することが好ましい。

#### 【0044】

脂肪族化合物または脂肪族芳香族化合物の脂肪族部分は、線状及び／又は分岐状及び／又は環状であってよく、化合物あたり複数の環をもっていてよい。この脂肪族化合物または脂肪族芳香族化合物の脂肪族部は、より好ましくは1～15個の炭素原子を含み、より好ましくは1～14個、より好ましくは1～13個、より好ましくは1～12個、より好ましくは1～11個、特に好ましくは1～10個の炭素原子、例えば1、2、3、4、5、6、7、8、9または10炭素原子を含む。特に、メタン、アダマンタン、アセチ

50

レン、エチレンまたはブタジエンが好ましい。

【0045】

この芳香族化合物または芳香族脂肪族化合物の芳香族部分は、一個以上の環を持つことが、例えば2個、3個、4個または5個の環を持つことができ、これらの環はそれぞれ別個に存在していても、及び/又は少なくとも二種の環が縮合した形で存在していてもよい。この芳香族化合物または脂肪族芳香族化合物の芳香族部分が1個、2個、または3個の環をもつことが特に好ましく、一個または二個の環がさらに好ましい。また、上記化合物の各環は、独立して少なくとも一種のヘテロ原子、例えばN、O、S、B、P、Si、Al、好ましくはN、O及び/又はSを含む。この芳香族化合物あるいは芳香族脂肪族化合物の芳香族部分は、一個または二個のC<sub>6</sub>環を含むことが好ましく、その2個の環は相互別々に存在していても、縮合した形で存在していてもよい。この芳香族化合物としては、特に、ベンゼン、ナフタレン及び/又はビフェニル及び/又はビピリジル及び/又はピリジルがあげられる。

10

【0046】

この少なくとも二座の有機化合物は、1～18個の炭素原子、好ましくは1～10個、特に6個の炭素原子をもち、さらに2個、3個または4個のカルボキシル基を官能基としてもつ脂肪族または芳香族の、非環状または環状炭化水素であることがより好ましい。

【0047】

この少なくとも一種の少なくとも二座の有機化合物は、ジカルボン酸、トリカルボン酸またはテトラカルボン酸に由来することが好ましい。

20

【0048】

例えば、この少なくとも二座の有機化合物は、以下のジカルボン酸に由来する：シュウ酸、コハク酸、酒石酸、1,4-ブタンジカルボン酸、1,4-ブテンジカルボン酸、4-オキソピラン-2,6-ジカルボン酸、1,6-ヘキサンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、1,8-ヘプタデカンジカルボン酸、1,9-ヘプタデカンジカルボン酸、ヘプタデカンジカルボン酸、アセチレンジカルボン酸、1,2-ベンゼンジカルボン酸、1,3-ベンゼンジカルボン酸、2,3-ピリジンジカルボン酸、ピリジン-2,3-ジカルボン酸、1,3-ブタジエン-1,4-ジカルボン酸、1,4-ベンゼンジカルボン酸、p-ベンゼンジカルボン酸、イミダゾール-2,4-ジカルボン酸、2-メチルキノリン-3,4-ジカルボン酸、キノリン-2,4-ジカルボン酸、キノキサリン-2,3-ジカルボン酸、6-クロロキノキサリン-2,3-ジカルボン酸、4,4'-ジアミノフェニルメタン-3,3'-ジカルボン酸、キノリン-3,4-ジカルボン酸、7-クロロ-4-ヒドロキシキノリン-2,8-ジカルボン酸、ジイミドジカルボン酸、ピリジン-2,6-ジカルボン酸、2-メチルイミダゾール-4,5-ジカルボン酸、チオフェン-3,4-ジカルボン酸、2-イソプロピルイミダゾール-4,5-ジカルボン酸、テトラヒドロピラン-4,4-ジカルボン酸、ペリレン-3,9-ジカルボン酸、ペリレンジカルボン酸、プルリオールE200-ジカルボン酸、3,6-ジオキサオクタンジカルボン酸、3,5-シクロヘキサジエン-1,2-ジカルボン酸、オクタンジカルボン酸、ペンタン-3,3-ジカルボン酸、4,4'-ジアミノ-1,1'-ビフェニル-3,3'-ジカルボン酸、4,4'-ジアミノビフェニル-3,3'-ジカルボン酸、ベンジジン-3,3'-ジカルボン酸、1,4-ビス(フェニルアミノ)ベンゼン-2,5-ジカルボン酸、1,1'-ピナフチルジカルボン酸、7-クロロ-8-メチルキノリン-2,3-ジカルボン酸、1-アニリノ-アントラキノ-2,4'-ジカルボン酸、ポリテトラヒドロフラン250-ジカルボン酸、1,4-ビス(カルボキシメチル)ピペラジン-2,3-ジカルボン酸、7-クロロキノリン-3,8-ジカルボン酸、1-(4-カルボキシ)フェニル-3-(4-クロロ)フェニルピラゾリン-4,5-ジカルボン酸、1,4,5,6,7,7-ヘキサクロロ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸、フェニルインダンジカルボン酸、1,3-ジベンジル-2-オキソイミダゾリジン-4,5-ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、ナフタレン-1,8-ジカルボン酸、2-ベンゾイルベンゼン-1,3-ジカルボン酸、1,3-ジベンジル-2-オキソイミダ

30

40

50



ゾリデン - 4 , 5 - c i s - ジカルボン酸、2 , 2 ' - ビキノリン - 4 , 4 ' - ジカルボン酸、ピリジン - 3 , 4 - ジカルボン酸、3 , 6 , 9 - トリオキサウンデカンジカルボン酸、ヒドロキシベンゾフェノンジカルボン酸、ブルリオール E 3 0 0 - ジカルボン酸、ブルリオール E 4 0 0 - ジカルボン酸、ブルリオール E 6 0 0 - ジカルボン酸、ピラゾール - 3 , 4 - ジカルボン酸、2 , 3 - ピラジンジカルボン酸、5 , 6 - ジメチル - 2 , 3 - ピラジンジカルボン酸、4 , 4 ' - ジアミノ ( ジフェニルエーテル ) ジイミドジカルボン酸、4 , 4 ' - ジアミノ ( ジフェニルスルホン ) ジイミドジカルボン酸、1 , 4 - ナフタレンジカルボン酸、2 , 6 - ナフタレンジカルボン酸、1 , 3 - アダマンタンジカルボン酸、1 , 8 - ナフタレンジカルボン酸、2 , 3 - ナフタレンジカルボン酸、8 - メトキシ - 2 , 3 - ナフタレンジカルボン酸、8 - ニトロ - 2 , 3 - ナフタレンジカルボン酸、8 - スルホ - 2 , 3 - ナフタレンジカルボン酸、アントラセン - 2 , 3 - ジカルボン酸、2 ' , 3 ' - ジフェニル - p - ターフェニル - 4 , 4 " - ジカルボン酸、( ジフェニルエーテル ) - 4 , 4 ' - ジカルボン酸、イミダゾール - 4 , 5 - ジカルボン酸、4 ( 1 H ) - オキオチオクロメン - 2 , 8 - ジカルボン酸、5 - t e r t - ブチル - 1 , 3 - ベンゼンジカルボン酸、7 , 8 - キノリンジカルボン酸、4 , 5 - イミダゾールジカルボン酸、4 - シクロヘキセン - 1 , 2 - ジカルボン酸、ヘキサトリアコンタンジカルボン酸、テトラデドカンジカルボン酸、1 , 7 - ヘプタンジカルボン酸、5 - ヒドロキシ - 1 , 3 - ベンゼンジカルボン酸、2 , 5 - ジヒドロキシ - 1 , 4 - ジカルボン酸、ピラジン - 2 , 3 - ジカルボン酸、フラン - 2 , 5 - ジカルボン酸、1 - ノネン - 6 , 9 - ジカルボン酸、エイコセンジカルボン酸、4 , 4 ' - ジヒドロキシジフェニルメタン - 3 , 3 ' - ジカルボン酸、1 - アミノ - 4 - メチル - 9 , 1 0 - ジオキソ - 9 , 1 0 - ジヒドロアントラセン - 2 , 3 - ジカルボン酸、2 , 5 - ピリジンジカルボン酸、シクロヘキセン - 2 , 3 - ジカルボン酸、2 , 9 - ジクロロフルオルビン - 4 , 1 1 - ジカルボン酸、7 - クロロ - 3 - メチルキノリン - 6 , 8 - ジカルボン酸、2 , 4 - ジクロロベンゾフェノン - 2 ' , 5 ' - ジカルボン酸、1 , 3 - ベンゼンジカルボン酸、2 , 6 - ピリジンジカルボン酸、1 - メチルピロール - 3 , 4 - ジカルボン酸、1 - ベンジル - 1 H - ピロール - 3 , 4 - ジカルボン酸、アントラキノン - 1 , 5 - ジカルボン酸、3 , 5 - ピラゾールジカルボン酸、2 - ニトロベンゼン - 1 , 4 - ジカルボン酸、ヘプタン - 1 , 7 - ジカルボン酸、シクロブタン - 1 , 1 - ジカルボン酸、1 , 1 4 - テトラデドカンジカルボン酸、5 , 6 - デヒドロノルボルナン - 2 , 3 - ジカルボン酸、5 - エチル - 2 , 3 - ピリジンジカルボン酸、またはカンファージカルボン酸。

10

20

30

#### 【 0 0 4 9 】

また、この少なくとも二座の有機化合物は、上に例示したジカルボン酸の一つであることがより好ましい。

#### 【 0 0 5 0 】

この少なくとも二座の有機化合物は、例えば次のトリカルボン酸に由来することもある：2 - ヒドロキシ - 1 , 2 , 3 - プロバントリカルボン酸、7 - クロロ - 2 , 3 , 8 - キノリントリカルボン酸、1 , 2 , 3 - 、1 , 2 , 4 - ベンゼントリカルボン酸、1 , 2 , 4 - ブタントリカルボン酸、2 - ホスフォノ - 1 , 2 , 4 - ブタントリカルボン酸、1 , 3 , 5 - ベンゼントリカルボン酸、1 - ヒドロキシ - 1 , 2 , 3 - プロバントリカルボン酸、4 , 5 - ジヒドロ - 4 , 5 - ジオキソ - 1 H - ピロロ [ 2 , 3 - F ] キノリン - 2 , 7 , 9 - トリカルボン酸、5 - アセチル - 3 - アミノ - 6 - メチルベンゼン - 1 , 2 , 4 - トリカルボン酸、3 - アミノ - 5 - ベンゾイル - 6 - メチルベンゼン - 1 , 2 , 4 - トリカルボン酸、1 , 2 , 3 - プロバントリカルボン酸またはオーリントリカルボン酸。

40

#### 【 0 0 5 1 】

また、この少なくとも二座の有機化合物は、上に例示したトリカルボン酸の一つであることがより好ましい。

#### 【 0 0 5 2 】

テトラカルボン酸に由来する少なくとも二座の有機化合物の例は、1 , 1 - ジオキシド

50

ペリロ[1,12-BCD]チオフェン-3,4,9,10-テトラカルボン酸、ペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸または(ペリレン-1,12-スルホン)-3,4,9,10-テトラカルボン酸などのペリレンテトラカルボン酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸またはメソ-1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸などのブタンテトラカルボン酸、デカン-2,4,6,8-テトラカルボン酸、1,4,7,10,13,16-ヘキサオキサシクロオクタデカン-2,3,11,13-テトラカルボン酸、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸、1,2,11,12-ドデカンテトラカルボン酸、1,2,5,6-ヘキサンテトラカルボン酸、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸、1,2,9,10-デカンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、テトラヒドロフランテトラカルボン酸またはシクロペンタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸などのシクロペンタンテトラカルボン酸である。

10

## 【0053】

また、この少なくとも二座の有機化合物は、上に例示のテトラカルボン酸の一つであることがより好ましい。

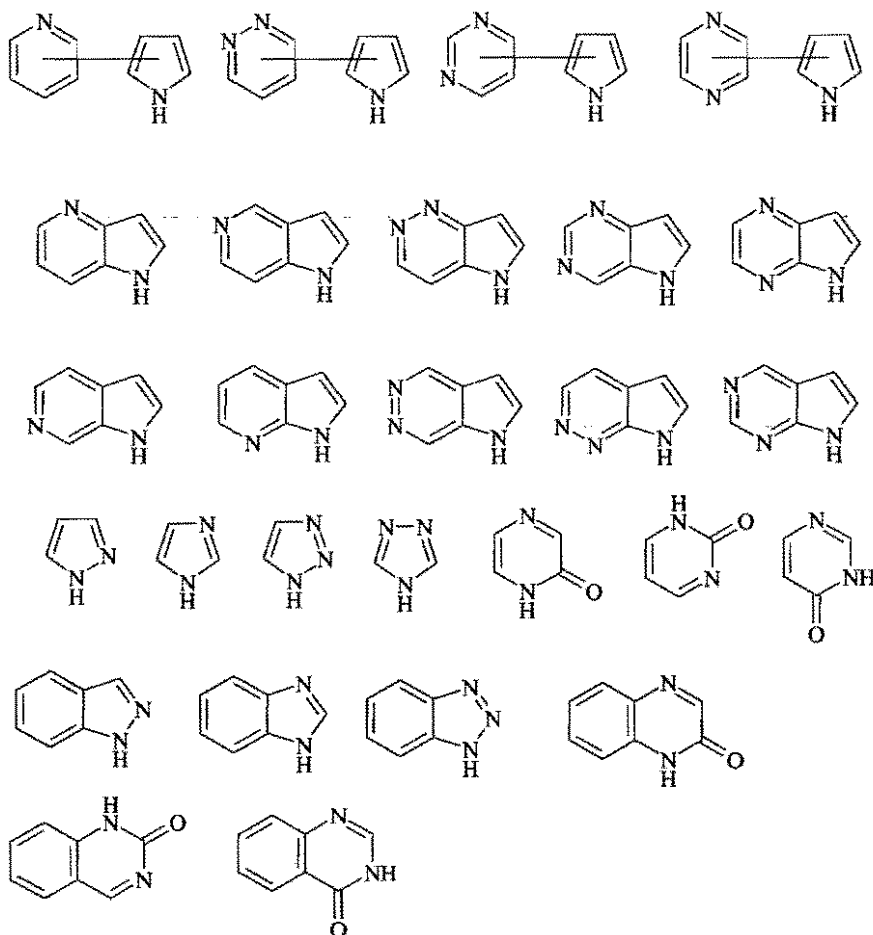
## 【0054】

少なくとも二座の有機化合物として好ましい複素環であって、環ヘテロ原子により配位結合が形成されるものは、以下の置換又は非置換の環系である：

## 【0055】

## 【化1】

20



30

40

## 【0056】

必要なら、1個、2個、3個、4個以上の環をもつ少なくとも一置換の芳香族ジカルボン酸、トリカルボン酸またはテトラカルボン酸で、各環が少なくとも一個のヘテロ原子を

50

もち、2個以上の環が、同一または異なるヘテロ原子を含むことができるものを使用することが極めて好ましい。例えば、単環ジカルボン酸、単環トリカルボン酸、単環テトラカルボン酸、二環ジカルボン酸、二環トリカルボン酸、二環テトラカルボン酸、三環ジカルボン酸、三環トリカルボン酸、三環テトラカルボン酸、四環ジカルボン酸、四環トリカルボン酸及び／又は四環テトラカルボン酸が好ましい。適当なヘテロ原子は、例えばNとO、S、B、Pであり、好ましいヘテロ原子は、N、S及び／又はOである。この適当な置換基は、特に、OH基、ニトロ基、アミノ基、またはアルキル又はアルコキシ基である。

【0057】

特に好ましい少なくとも二座の有機化合物は、2-メチルイミダゾレートなどのイミダゾレートや、アセチレンジカルボン酸(ADC)、カンファージカルボン酸、フマル酸、コハク酸、フタル酸やイソフタル酸、テレフタル酸(BDC)などのベンゼンジカルボン酸、アミノテレフタル酸、トリエチレンジアミン(TEDA)、メチルグリシン二酢酸(MGDA)、ナフタレンジカルボン酸(NDC)、4,4'-ビフェニルジカルボン酸(BPDC)などのビフェニルジカルボン酸、2,5-ピラジンジカルボン酸などのピラジンジカルボン酸、2,2'-ビピリジンジカルボン酸(2,2'-ビピリジン-5,5'-ジカルボン酸など)などのビピリジンジカルボン酸、1,2,3-, 1,2,4-ベンゼントリカルボン酸または1,3,5-ベンゼントリカルボン酸(BTC)などのベンゼントリカルボン酸、ベンゼンテトラカルボン酸、アダマンタンテトラカルボン酸(ATC)、アダマンタンジエベンゾエート(ADB)、ベンゼントリベンゾエート(BTB)、メタンテトラベンゾエート(MTB)、アダマンタンテトラベンゾエート、2,5-ジヒドロキシテレフタル酸(DHBDC)などのジヒドロキシテレフタル酸、テトラヒドロピレン-2,7-ジカルボン酸(HPDC)、ビフェニルテトラカルボン酸(BPTC)、1,3-ビス(4-ピリジル)プロパン(BPP)である。

【0058】

特に、2-メチルイミダゾールと2-エチルイミダゾール、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、1,2,3-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸、アミノBDC、TEDA、フマル酸、ビフェニルジカルボキシレート、1,5-および2,6-ナフタレンジカルボン酸、tert-ブチルイソフタル酸、ジヒドロキシ安息香酸、BTB、HPDC、BPTC、BPPの使用が極めて好ましい。

【0059】

これらの少なくとも二座の有機化合物に加えて、この金属有機構造体は、一種以上の単座配位子及び／又はジカルボン酸、トリカルボン酸またはテトラカルボン酸に由来しない少なくとも二座の配位子を一種以上含むことができる。

【0060】

これらの少なくとも二座の有機化合物に加えて、この金属有機構造体は、一種以上の単座配位子を含むことができる。

【0061】

好ましい少なくとも二座の有機化合物は、ギ酸、酢酸、あるいは脂肪族ジカルボン酸またはポリカルボン酸(例えば、マロン酸、フマル酸など、特にフマル酸)であり、あるいはこれらに由来するものである。

【0062】

本発明の目的では、「由来する」は、少なくとも二座の有機化合物の少なくとも一種が、部分的にまたは完全に脱プロトン化した形で存在することを意味する。「由来する」はまた、この少なくとも二座の有機化合物の少なくとも一種が他の置換基を持っていることを意味する。従って、ジカルボン酸またはポリカルボン酸は、カルボン酸官能基だけでなく、独立して一種以上のアミノ基、ヒドロキシル基、メトキシ基、ハロゲン基またはメチル基などの置換基を持つことができる。他の置換基が存在しないことが好ましい。本発明の目的では、「由来する」はまた、このカルボン酸官能基が硫黄類縁体で存在できるこ

10

20

30

40

50

とを意味する。硫黄類縁体は、 $-C(=O)SH$ とその互変異性体である $-C(S)SH$ である。

# 【 0 0 6 3 】

この金属有機構造体の製造に適当な溶媒は、特に、エタノールやジメチルホルムアミド、トルエン、メタノール、クロロベンゼン、ジエチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、水、過酸化水素、メチルアミン、水酸化ナトリウム溶液、N-メチルピロリドンエーテル、アセトニトリル、塩化ベンジル、トリエチルアミン、エチレングリコール、これらの混合物である。MOFの製造に用いられる他の金属イオンや、少なくとも二座の有機化合物、溶媒が、特にUS-5,648,508またはDE-A10111230に記載されている。

10

# 【 0 0 6 4 】

この金属有機構造体の孔径は、適当な配位子及び/又は少なくとも二座の有機化合物を選択することでコントロールできる。一般に、この有機化合物が大きいほど、孔径が大きくなる。この孔径は、結晶性材料として、好ましくは0.2 nm ~ 30 nmの範囲であり、特に好ましくは0.3 nm ~ 3 nmの範囲である。

# 【 0 0 6 5 】

この金属有機構造体の例を以下に示す。構造物の名称に加えて、金属と少なくとも二座の配位子、溶媒、単位格子のパラメーター（角度、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ と長さA、B、C（単位：Å））も示す。後者は、X線回折で求めた。

20

# 【 0 0 6 6 】

## 【表 1】

MOF-n	成分モル比 M+L	溶媒 s	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	空間群
MOF-0	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ $H_3(BTC)$	エタノール	90	90	120	16.711	16.711	14.189	P6(3)/Mcm
MOF-2	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.246 mmol) $H_2(BDC)$ 0.241 mmol)	DMF トルエン	90	102.8	90	6.718	15.49	12.43	P2(1)/n
MOF-3	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (1.89 mmol) $H_2(BDC)$ (1.93 mmol)	DMF MeOH	99.72	111.11	108.4	9.726	9.911	10.45	P-1
MOF-4	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (1.00 mmol) $H_3(BTC)$ (0.5 mmol)	エタノール	90	90	90	14.728	14.728	14.728	P2(1)3
MOF-5	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (2.22 mmol) $H_2(BDC)$ (2.17 mmol)	DMF クロロベンゼン	90	90	90	25.669	25.669	25.669	Fm-3m

30

40

# 【 0 0 6 7 】

【表 2】

MOF-38	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (0.27 mmol) H <sub>3</sub> (BTC) (0.15 mmol)	DMF クロロベンゼン	90	90	90	20.657	20.657	17.84	I4cm
MOF-31 Zn(ADC) <sub>2</sub>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.4 mmol H <sub>2</sub> (ADC) 0.8 mmol	エタノール	90	90	90	10.821	10.821	10.821	Pn(-3)m
MOF-12 Zn <sub>2</sub> (ATC)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.3 mmol H <sub>4</sub> (ATC) 0.15 mmol	エタノール	90	90	90	15.745	16.907	18.167	Pbca
MOF-20 ZnNDC	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.37 mmol H <sub>2</sub> NDC 0.36 mmol	DMF クロロベンゼン	90	92.13	90	8.13	16.444	12.807	P2(1)/c
MOF-37	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.2 mmol H <sub>2</sub> NDC 0.2 mmol	DEF クロロベンゼン	72.38	83.16	84.33	9.952	11.576	15.556	P-1
MOF-8 Tb <sub>2</sub> (ADC)	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O 0.10 mmol H <sub>2</sub> ADC 0.20 mmol	DMSO MeOH	90	115.7	90	19.83	9.822	19.183	C2/c
MOF-9 Tb <sub>2</sub> (ADC)	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O 0.08 mmol H <sub>2</sub> ADB 0.12 mmol	DMSO	90	102.09	90	27.056	16.795	28.139	C2/c
MOF-6	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O 0.30 mmol H <sub>2</sub> (BDC) 0.30 mmol	DMF MeOH	90	91.28	90	17.599	19.996	10.545	P21/c
MOF-7	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O 0.15 mmol H <sub>2</sub> (BDC) 0.15 mmol	H <sub>2</sub> O	102.3	91.12	101.5	6.142	10.069	10.096	P-1
MOF-69A	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.083 mmol 4,4'-BPDC 0.041 mmol	DEF H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> MeNH <sub>2</sub>	90	111.6	90	23.12	20.92	12	C2/c
MOF-69B	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.083 mmol 2,6-NCD 0.041 mmol	DEF H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> MeNH <sub>2</sub>	90	95.3	90	20.17	18.55	12.16	C2/c
MOF-11 Cu <sub>2</sub> (ATC)	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.47 mmol H <sub>2</sub> ATC 0.22 mmol	H <sub>2</sub> O	90	93.86	90	12.987	11.22	11.336	C2/c
MOF-11			90	90	90	8.4671	8.4671	14.44	P42/

【表 3】

Cu <sub>2</sub> (ATC) 無水									mmc
MOF-14 Cu <sub>3</sub> (BTB)	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.28 mmol H <sub>3</sub> BTB 0.052 mmol	H <sub>2</sub> O DMF EtOH	90	90	90	26.946	26.946	26.946	Im-3
MOF-32 Cd(ATC)	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.24 mmol H <sub>4</sub> ATC 0.10 mmol	H <sub>2</sub> O NaOH	90	90	90	13.468	13.468	13.468	P(-4)3m
MOF-33 Zn <sub>2</sub> (ATB)	ZnCl <sub>2</sub> 0.15 mmol H <sub>4</sub> ATB 0.02 mmol	H <sub>2</sub> O DMF EtOH	90	90	90	19.561	15.255	23.404	Imma
MOF-34 Ni(ATC)	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.24 mmol H <sub>4</sub> ATC 0.10 mmol	H <sub>2</sub> O NaOH	90	90	90	10.066	11.163	19.201	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
MOF-36 Zn <sub>2</sub> (MTB)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.20 mmol H <sub>4</sub> MTB 0.04 mmol	H <sub>2</sub> O DMF	90	90	90	15.745	16.907	18.167	Pbca
MOF-39 Zn <sub>3</sub> O(HBTB)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.27 mmol H <sub>3</sub> BTB 0.07 mmol	H <sub>2</sub> O DMF EtOH	90	90	90	17.158	21.591	25.308	Pnma
NO305	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 5.03 mmol 辛酸 86.90 mmol	DMF	90	90	120	8.2692	8.2692	63.566	R-3c

NO306A	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 5.03 mmol 辛酸 86.90 mmol	DEF	90	90	90	9.9364	18.374	18.374	Pbcn
--------	---	-----	----	----	----	--------	--------	--------	------

NO29 MOF-0 類似	Mn(Ac) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.46 mmol H <sub>3</sub> BTC 0.69 mmol	DMF	120	90	90	14.16	33.521	33.521	P-1
BPR48 A2	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.012 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.012 mmol	DMSO NMP	90	90	90	14.5	17.04	18.02	Pbca
BPR69 B1	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.0212 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.0428 mmol	DMSO	90	98.76	90	14.16	15.72	17.66	Cc
BPR92 A2	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.018 mmol	NMP	106.3	107.63	107.2	7.5308	10.942	11.025	P1

【表 4】

	H <sub>2</sub> BDC 0.018 mmol								
BPR95 C5	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O 0.012 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.36 mmol	NMP	90	112.8	90	14.460	11.085	15.829	P2(1)/n
Cu C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2.5H <sub>2</sub> O 0.370 mmol H <sub>2</sub> BDC(OH) <sub>2</sub> 0.37 mmol	DMF クロロベンゼン	90	105.29	90	15.259	14.816	14.13	P2(1)/c
M(BTC) MOF-0 類似	Co(SO <sub>4</sub> ) H <sub>2</sub> O 0.055 mmol H <sub>3</sub> BTC 0.037 mmol	DMF	like MOF-0						
Tb(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> )	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 5H <sub>2</sub> O 0.370 mmol H <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ) 0.56 mmol	DMF クロロベンゼン	104.6	107.9	97.147	10.491	10.981	12.541	P-1
Zn (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	ZnCl <sub>2</sub> 0.370 mmol シュウ酸 0.37 mmol	DMF クロロベンゼン	90	120	90	9.4168	9.4168	8.464	P(-3)1m
Co(CHO)	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 5H <sub>2</sub> O 0.043 mmol ギ酸 1.60 mmol	DMF	90	91.32	90	11.328	10.049	14.854	P2(1)/n
Cd(CHO)	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O 0.185 mmol ギ酸 0.185 mmol	DMF	90	120	90	8.5168	8.5168	22.674	R-3c
Cu(C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2.5H <sub>2</sub> O 0.043 mmol マロン酸 0.192 mmol	DMF	90	90	90	8.366	8.366	11.919	P43
Zn <sub>6</sub> (NDC) <sub>5</sub> MOF-48	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O 0.097 mmol 14 NDC 0.069 mmol	DMF クロロベンゼン H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	90	95.902	90	19.504	16.482	14.64	C2/m
MOF-47	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O 0.185 mmol H <sub>2</sub> (BDC[CH <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> ) 0.185 mmol	DMF クロロベンゼン H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	90	92.55	90	11.303	16.029	17.535	P2(1)/c
MO25	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2.5H <sub>2</sub> O 0.084 mmol BPhDC 0.085 mmol	DMF	90	112.0	90	23.880	16.834	18.389	P2(1)/c
Cu- チオ	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2.5H <sub>2</sub> O 0.084 mmol	DEF	90	113.6	90	15.474 7	14.514	14.032	P2(1)/c

【表 5】

	チオフェンジカルボン酸 0.085 mmol								
CIBDC1	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 0.084 mmol $\text{H}_2(\text{BDCCl}_2)$ 0.085 mmol	DMF	90	105.6	90	14.911	15.622	18.413	C2/c
MOF-101	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 0.084 mmol BrBDC 0.085 mmol	DMF	90	90	90	21.607	20.607	20.073	Fm3m
$\text{Zn}_3(\text{BTC})_2$	$\text{ZnCl}_2$ 0.033 mmol $\text{H}_3\text{BTC}$ 0.033 mmol	DMF EtOH Base added	90	90	90	26.572	26.572	26.572	Fm-3m
MOF-j	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1.65 mmol) $\text{H}_3(\text{BZC})$ (0.95 mmol)	$\text{H}_2\text{O}$	90	112.0	90	17.482	12.963	6.559	C2
MOF-n	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3(\text{BTC})$	エタノール	90	90	120	16.711	16.711	14.189	P6(3)/mcm
PbBDC	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (0.181 mmol) $\text{H}_2(\text{BDC})$ (0.181 mmol)	DMF エタノール	90	102.7	90	8.3639	17.991	9.9617	P2(1)/n
Znhex	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.171 mmol) $\text{H}_3\text{BTB}$ (0.114 mmol)	DMF p-キシレン エタノール	90	90	120	37.116 5	37.117	30.019	P3(1)c
AS16	$\text{FeBr}_2$ 0.927 mmol $\text{H}_2(\text{BDC})$ 0.927 mmol	無水 DMF	90	90.13	90	7.2595	8.7894	19.484	P2(1)c
AS27-2	$\text{FeBr}_2$ 0.927 mmol $\text{H}_3(\text{BDC})$ 0.464 mmol	無水 DMF	90	90	90	26.735	26.735	26.735	Fm3m
AS32	$\text{FeCl}_3$ 1.23 mmol $\text{H}_2(\text{BDC})$ 1.23 mmol	無水 DMF エタノール	90	90	120	12.535	12.535	18.479	P6(2)c
AS54-3	$\text{FeBr}_2$ 0.927 BPDC 0.927 mmol	無水 DMF N-プロパノール	90	109.98	90	12.019	15.286	14.399	C2
AS61-4	$\text{FeBr}_2$ 0.927 mmol m-BDC 0.927 mmol	無水 ピリジン	90	90	120	13.017	13.017	14.896	P6(2)c
AS68-7	$\text{FeBr}_2$ 0.927 mmol m-BDC	無水 DMF ピリジン	90	90	90	18.340 7	10.036	18.039	Pca2 <sub>1</sub>

10

20

30

40



【表 6】

	1.204 mmol								
Zn(ADC)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.37 mmol H <sub>2</sub> (ADC) 0.36 mmol	DMF クロロベンゼン	90	99.85	90	16.764	9.349	9.635	C2/c
MOF-12 Zn <sub>2</sub> (ATC)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.30 mmol H <sub>4</sub> (ATC) 0.15 mmol	エタノール	90	90	90	15.745	16.907	18.167	Pbca
MOF-20 ZnNDC	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.37 mmol H <sub>2</sub> NDC 0.36 mmol	DMF クロロベンゼン	90	92.13	90	8.13	16.444	12.807	P2(1)c
MOF-37	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.20 mmol H <sub>2</sub> NDC 0.20 mmol	DEF クロロベンゼン	72.38	83.16	84.33	9.952	11.576	15.556	P-1
Zn(NDC) (DMSO)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> NDC	DMSO	68.08	75.33	88.31	8.631	10.207	13.114	P-1
Zn(NDC)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> NDC		90	99.2	90	19.289	17.628	15.052	C2/c
Zn(HPDC)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.23 mmol H <sub>2</sub> (HPDC) 0.05 mmol	DMF H <sub>2</sub> O	107.9	105.06	94.4	8.326	12.085	13.767	P-1
Co(HPDC)	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.21 mmol H <sub>2</sub> (HPDC) 0.06 mmol	DMF H <sub>2</sub> O/ エタノール	90	97.69	90	29.677	9.63	7.981	C2/c
Zn <sub>3</sub> (PDC)2.5	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.17 mmol H <sub>2</sub> (HPDC) 0.05 mmol	DMF/ ClBz H <sub>2</sub> O/ TEA	79.34	80.8	85.83	8.564	14.046	26.428	P-1
Cd <sub>2</sub> (TPDC)2	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.06 mmol H <sub>2</sub> (HPDC) 0.06 mmol	メタノール/ CHP H <sub>2</sub> O	70.59	72.75	87.14	10.102	14.412	14.964	P-1
Tb(PDC)1.5	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O 0.21 mmol H <sub>2</sub> (PDC) 0.034 mmol	DMF H <sub>2</sub> O/ エタノール	109.8	103.61	100.14	9.829	12.11	14.628	P-1
ZnDBP	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.05 mmol ジベンジルホスフェート 0.10 mmol	MeOH	90	93.67	90	9.254	10.762	27.93	P2/n
Zn <sub>3</sub> (BPDC)	ZnBr <sub>2</sub> 0.021 mmol 4,4'-BPDC	DMF	90	102.76	90	11.49	14.79	19.18	P21/n

【表 7】

	0.005 mmol								
CdBDC	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.100 mmol H <sub>2</sub> (BDC) 0.401 mmol	DMF Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (aq)	90	95.85	90	11.2	11.11	16.71	P21/n
Cd-mBDC	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.009 mmol H <sub>2</sub> (mBDC) 0.018 mmol	DMF MeNH <sub>2</sub>	90	101.1	90	13.69	18.25	14.91	C2/c
Zn <sub>4</sub> OBND C	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.041 mmol BNDC	DEF MeNH <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	90	90	90	22.35	26.05	59.56	Fmmm
Eu(TCA)	Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.14 mmol TCA 0.026 mmol	DMF クロロベンゼン	90	90	90	23.325	23.325	23.325	Pm-3n
Tb(TCA)	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.069 mmol TCA 0.026 mmol	DMF クロロベンゼン	90	90	90	23.272	23.272	23.372	Pm-3n
Formate	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.138 mmol ギ酸 0.43 mmol	H <sub>2</sub> O エタノール	90	90	120	10.668	10.667	4.107	R-3m
	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 5.03 mmol ギ酸 86.90 mmol	DMF	90	90	120	8.2692	8.2692	63.566	R-3c
	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 5.03 mmol ギ酸 86.90 mmol	DEF	90	90	90	9.9364	18.374	18.374	Pbcn
	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 5.03 mmol ギ酸 86.90 mmol	DEF	90	90	90	8.335	8.335	13.34	P-31c
NO330	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.50 mmol ギ酸 8.69 mmol	ホルムアミド	90	90	90	8.7749	11.655	8.3297	Pnna
NO332	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.50 mmol ギ酸 8.69 mmol	DIP	90	90	90	10.031 3	18.808	18.355	Pbcn

10

20

30

40

【表 8】

NO333	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.50 mmol ギ酸 8.69 mmol	DBF	90	90	90	45.275 4	23.861	12.441	Cmcm
NO335	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.50 mmol ギ酸 8.69 mmol	CHF	90	91.372	90	11.596 4	10.187	14.945	P21/n
NO336	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.50 mmol ギ酸 8.69 mmol	MFA	90	90	90	11.794 5	48.843	8.4136	Pbcm
NO13	Mn(Ac) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.46 mmol 安息香酸 0.92 mmol ピピリジン 0.46 mmol	エタノール	90	90	90	18.66	11.762	9.418	Pbcn
NO29 MOF-0 類似	Mn(Ac) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.46 mmol H <sub>3</sub> BTC 0.69 mmol	DMF	120	90	90	14.16	33.521	33.521	P-1
Mn(hfac) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	Mn(Ac) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.46 mmol Hfac 0.92 mmol ピピリジン 0.46 mmol	エーテル	90	95.32	90	9.572	17.162	14.041	C2/c
BPR43G2	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.0288 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.0072 mmol	DMF CH <sub>3</sub> CN	90	91.37	90	17.96	6.38	7.19	C2/c
BPR48A2	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.012 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.012 mmol	DMSO トルエン	90	90	90	14.5	17.04	18.02	Pbca
BPR49B1	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.024 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.048 mmol	DMSO メタノール	90	91.172	90	33.181	9.824	17.884	C2/c
BPR56E1	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.012 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.024 mmol	DMSO n-プロパノール	90	90.096	90	14.587 3	14.153	17.183	P2(1)/n
BPR68D10	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.0016 mmol H <sub>3</sub> BTC 0.0064 mmol	DMSO ベンゼン	90	95.316	90	10.062 7	10.17	16.413	P2(1)/c
BPR69B1	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.0212 mmol H <sub>2</sub> BDC	DMSO	90	98.76	90	14.16	15.72	17.66	Cc

10

20

30

40

【表 9】

	0.0428 mmol								
BPR73E4	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.006 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.003 mmol	DMSO トルエン	90	92.324	90	8.7231	7.0568	18.438	P2(1)/n
BPR76D5	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.0009 mmol H <sub>2</sub> BzPDC 0.0036 mmol	DMSO	90	104.17	90	14.4191	6.2599	7.0611	Pc
BPR80B5	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.018 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.036 mmol	DMF	90	115.11	90	28.049	9.184	17.837	C2/c
BPR80H5	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.027 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.027 mmol	DMF	90	119.06	90	11.4746	6.2151	17.268	P2/c
BPR82C6	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.0068 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.202 mmol	DMF	90	90	90	9.7721	21.142	27.77	Fdd2
BPR86C3	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.0025 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.075 mmol	DMF	90	90	90	18.3449	10.031	17.983	Pca2(1)
BPR86H6	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.010 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.010 mmol	DMF	80.98	89.69	83.41 2	9.8752	10.263	15.362	P-1
	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	NMP	106.3	107.63	107.2	7.5308	10.942	11.025	P1
BPR95A2	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.012 mmol H <sub>2</sub> BDC 0.012 mmol	NMP	90	102.9	90	7.4502	13.767	12.713	P2(1)/c
Cu <sub>6</sub> F <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.370 mmol H <sub>2</sub> BDC(OH) <sub>2</sub> 0.37 mmol	DMF クロロベンゼン	90	98.834	90	10.9675	24.43	22.553	P2(1)/n
Fe Formic	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.370 mmol ギ酸 0.37 mmol	DMF	90	91.543	90	11.495	9.963	14.48	P2(1)/n
Mg Formic	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.370 mmol ギ酸 0.37 mmol	DMF	90	91.359	90	11.383	9.932	14.656	P2(1)/n
MgC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	DMF	90	96.624	90	17.245	9.943	9.273	C2/c

10

20

30

40

【表 10】

	0.370 mmol H <sub>2</sub> BDC(OH) <sub>2</sub> 0.37 mmol								
Zn C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> BDC MOF-38	ZnCl <sub>2</sub> 0.44 mmol CBBDC 0.261 mmol	DMF	90	94.714	90	7.3386	16.834	12.52	P2(1)/n
MOF-49	ZnCl <sub>2</sub> 0.44 mmol m-BDC 0.261 mmol	DMF CH <sub>3</sub> CN	90	93.459	90	13.509	11.984	27.039	P2/c
MOF-26	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O 0.084 mmol DCPE 0.085 mmol	DMF	90	95.607	90	20.8797	16.017	26.176	P2(1)/n

MOF-112	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.084 mmol o-Br-m-BDC 0.085 mmol	DMF エタノール	90	107.49	90	29.3241	21.297	18.069	C2/c
MOF-109	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.084 mmol KDB 0.085 mmol	DMF	90	111.98	90	23.8801	16.834	18.389	P2(1)/c
MOF-111	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.084 mmol o-BrBDC 0.085 mmol	DMF エタノール	90	102.16	90	10.6767	18.781	21.052	C2/c
MOF-110	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.084 mmol thiophene dicarboxylic acid 0.085 mmol	DMF	90	90	120	20.0652	20.065	20.747	R-3/m
MOF-107	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.084 mmol チオフェンジカルボン酸 0.085 mmol	DEF	104.8	97.075	95.20 6	11.032	18.067	18.452	P-1
MOF-108	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.084 mmol チオフェンジカルボン酸 0.085 mmol	DBF/ メタノール	90	113.63	90	15.4747	14.514	14.032	C2/c
MOF-102	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.084 mmol H <sub>2</sub> (BDCCl <sub>2</sub> ) 0.085 mmol	DMF	91.63	106.24	112.0 1	9.3845	10.794	10.831	P-1
Cibdc1	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.084 mmol H <sub>2</sub> (BDCCl <sub>2</sub> ) 0.085 mmol	DEF	90	105.56	90	14.911	15.622	18.413	P-1
Cu(NMOP)	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O 0.084 mmol NBDC 0.085 mmol	DMF	90	102.37	90	14.9238	18.727	15.529	P2(1)/m

【表 1 1】

Tb(BTC)	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O 0.033 mmol H <sub>3</sub> BTC 0.033 mmol	DMF	90	106.02	90	18.6986	11.368	19.721	
Zn <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> Honk	ZnCl <sub>2</sub> 0.033 mmol H <sub>3</sub> BTC 0.033 mmol	DMF エタノール	90	90	90	26.572	26.572	26.572	Fm-3m
Zn <sub>4</sub> O(NDC)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.066 mmol 14NDC 0.066 mmol	DMF エタノール	90	90	90	41.5594	18.818	17.574	aba2
CdTDC	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.014 mmol チオフェン 0.040 mmol DABCO 0.020 mmol	DMF H <sub>2</sub> O	90	90	90	12.173	10.485	7.33	Pmma
IRMOF-2	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.160 mmol o-Br-BDC 0.60 mmol	DEF	90	90	90	25.772	25.772	25.772	Fm-3m
IRMOF-3	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.20 mmol H <sub>2</sub> N-BDC 0.60 mmol	DEF エタノール	90	90	90	25.747	25.747	25.747	Fm-3m
IRMOF-4	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.11 mmol [C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O] <sub>2</sub> -BDC 0.48 mmol	DEF	90	90	90	25.849	25.849	25.849	Fm-3m
IRMOF-5	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.13 mmol [C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O] <sub>2</sub> -BDC 0.50 mmol	DEF	90	90	90	12.882	12.882	12.882	Pm-3m
IRMOF-6	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.20 mmol [C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ]-BDC 0.60 mmol	DEF	90	90	90	25.842	25.842	25.842	Fm-3m
IRMOF-7	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.07 mmol 1,4NDC 0.20 mmol	DEF	90	90	90	12.914	12.914	12.914	Pm-3m
IRMOF-8	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.55 mmol 2,6NDC 0.42 mmol	DEF	90	90	90	30.092	30.092	30.092	Fm-3m
IRMOF-9	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.05 mmol BPDC 0.42 mmol	DEF	90	90	90	17.147	23.322	25.255	Pnnm
IRMOF-10	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	DEF	90	90	90	34.281	34.281	34.281	Fm-3m

【表 1 2】

	0.02 mmol BPDC 0.012 mmol								
IRMOF-11	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.05 mmol HPDC 0.20 mmol	DEF	90	90	90	24.822	24.822	56.734	R-3m
IRMOF-12	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.017 mmol HPDC 0.12 mmol	DEF	90	90	90	34.281	34.281	34.281	Fm-3m

10

IRMOF-13	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.048 mmol PDC 0.31 mmol	DEF	90	90	90	24.822	24.822	56.734	R-3m
IRMOF-14	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.17 mmol PDC 0.12 mmol	DEF	90	90	90	34.381	34.381	34.381	Fm-3m
IRMOF-15	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.063 mmol TPDC 0.025 mmol	DEF	90	90	90	21.459	21.459	21.459	Im-3m
IRMOF-16	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 0.0126 mmol TPDC 0.05 mmol	DEF NMP	90	90	90	21.49	21.49	21.49	Pm-3m

20

30

## 【 0 0 7 8 】

A D C アセチレンジカルボン酸  
 N D C ナフタレンジカルボン酸  
 B D C ベンゼンジカルボン酸  
 A T C アダマンタンテトラカルボン酸  
 B T C ベンゼントリカルボン酸  
 B T B ベンゼン三安息香酸  
 M T B メタン四安息香酸  
 A T B アダマンタン四安息香酸  
 A D B アダマンタン二安息香酸

40

## 【 0 0 7 9 】

他の金属有機構造体は、文献に記載のMOF-2~4や、MOF-9、MOF-31~36、MOF-39、MOF-69~80、MOF103~106、MOF-122、MOF-125、MOF-150、MOF-177、MOF-178、MOF-235、MOF-236、MOF-500、MOF-501、MOF-502、MOF-505、IRMOF-1、IRMOF-61、IRMOP-13、IRMOP-51、MIL-17、MIL-45、MIL-47、MIL-53、MIL-59、MIL-60、MIL-61、MIL-63、MIL-68、MIL-79、MIL-80、MIL-83、MIL-85、CPL-1~2、SZL-1である。

50

## 【0080】

特に好ましい金属有機構造体は、MIL-53、Zn-tBu-イソフタル酸、Al-BDC、MOF-5、MOF-177、MOF-505、IRMOF-8、JRMOF-11、Cu-BTC、Al:NDC、Al-アミノBDC、Cu-BDC-TEDA、Zn-BDC-TEDA、Al-BTC、Cu-BTC、Al-NDC、Mg-NDC、フマル酸Al、Zn-2-メチルイミダゾレート、Zn-2-アミノイミダゾレート、Cu-ビフェニルカルボキシレート-TEDA、MOF-74、Cu-BPP、Sc-テレフタレートである。テレフタル酸ScとAl-BDCとAl-BTCがより好ましい。しかし、フマル酸Mgと酢酸Mgとこれらの混合物が、環境に優しいため特に好ましい。フマル酸アルミニウムが特に好ましい。

10

## 【0081】

この多孔性金属有機構造体の層の質量は、好ましくは $0.1 \text{ g/m}^2 \sim 100 \text{ g/m}^2$ の範囲であり、より好ましくは $1 \text{ g/m}^2 \sim 80 \text{ g/m}^2$ 、さらに好ましくは $3 \text{ g/m}^2 \sim 50 \text{ g/m}^2$ の範囲である。

## 【実施例】

## 【0082】

以下の実施例に、直接合成によりろ紙にフマル酸アルミニウムを塗布するいろいろな方法を説明する。

## 【0083】

全ての実施例で、次の二種の溶液を調整した。

20

溶液1：脱イオン水(72.7 g)を容器にとり、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$ (16.9 g、25.5 mmol)をこの中に攪拌下で溶解させた。

溶液2：脱イオン水(87.3 g)を容器にとり、NaOH(6.1 g、152.7 mmol)をこの中に攪拌下で溶解させた。次いでフマル酸(5.9 g、50.9 mmol)を攪拌下に加え、この混合物を、溶液が透明となるまで攪拌した。

## 【0084】

実施例1では、マシェレイ・ナゲルのフィルター( $d = 150 \text{ mm}$ )を用いた。実施例2では、シュライヒャー・アンド・シュエルのろ紙( $d = 90 - 110 \text{ mm}$ )を用いた。未処理のろ紙の、ラングミュア方法(LSA)で求めた表面積は、 $1 \sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。被覆紙の表面積は、このフィルターの小さな試料を(約100 mg)を用いて測定した。

30

## 【0085】

全ての実施例で、室温は22℃である。

## 【0086】

実施例1：室温での回転吹付ドラム中でのろ紙の上記溶液での塗装

試験方法：

粘着テープをろ紙を吹付ドラム上に固定し、ドラムを回転させながら室温で、噴射ヘッドを備えたポンプにより溶液1を吹き付けた。軽く乾燥後あるいは湿状態で、室温でこのポンプにより溶液2を吹き付けた。次いで、回転ドラム中で圧縮空気を噴射してろ紙を乾燥させた。端部に薄板物をいくつかもつ均一な塗装品が得られた。このフィルターの質量増は、 $1.2 \sim 2.3 \text{ g}$ であった。乾燥後の紙を、水流吸引により吸引フィルター上で4回、それぞれ10 mlの $\text{H}_2\text{O}$ で洗浄し、再度室温で乾燥させた。得られたフィルターを、真空乾燥炉中150℃で16時間かけて活性化させた。いくつかの試料のXRD分析の結果、Iセルロースに加えて、2θが $10^\circ$ に、フマル酸アルミニウムMOFに帰属される弱いピークが観察された。その表面積は $51 \text{ m}^2/\text{g}$ -LSAであった。

40

## 【0087】

実施例2：溶液1と2の同時吹き付けによるろ紙の塗装

試験方法：

ろ紙を浮遊させ、最大で1 mlの二つの溶液液を吹き付けた(エコ・スプレー吹付装置とデサガSG-1吹付装置)。濾紙を浮遊させたまま、処理後のろ紙を大気下で室温で乾

50



燥させた。薄板物を少しもつ均一な層が得られた。このフィルターの質量増は、 $80 \sim 290 \text{ mg}$ であった。次いでこの紙を4回、それぞれ $10 \text{ ml}$ の $\text{H}_2\text{O}$ で洗い、対流乾燥オーブン中 $100^\circ\text{C}$ で16時間乾燥させた。その際ろ紙上に、 $31 \sim 279 \text{ mg}$ が検出された。これは、 $4.9 \sim 42 \text{ g/m}^2$ に相当する。いくつかの試料のXRD分析の結果、Iセルロースに加えて、 $2\theta$ が $10^\circ$ に、フマル酸アルミニウムMOFに帰属される弱いピーク（結晶化度：約 $3000$ ）が観察された。

#### 【0088】

実施例3：他の支持体表面の塗装

$10 \times 10 \text{ cm}$ の大きさの、ふきん（90%綿、10%リネン）Aと綿手袋B、セルロース布（Zewa（R））C、包帯（ビスコース）D、バソテクトE（メラミン樹脂発泡体）を、実施例2の濾紙と同様に処理した。吹付と乾燥後の質量増は $770 \sim 500 \text{ mg}$ であった。試料A～Dを水で洗い、続いて乾燥させて、 $440 \sim 580 \text{ mg}$ の塗膜を得た。これは、 $4.4 \sim 5.8 \text{ g/m}^2$ に相当する。いくつかの試料のXRD分析の結果、それぞれの材料のピークに加えて、 $2\theta$ が $10^\circ$ に、フマル酸アルミニウムMOFに帰属される弱いピークが観察された。処理材料の表面積は、 $17 \sim 22 \text{ m}^2/\text{g-LSA}$ であった。

## 【 国 際 調 査 報 告 】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. PCT/IB2011/055446
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
See extra sheet		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
C07F; B01D69/-; B01D71/-; B01D39/-; B01J20/-		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CNABS, EPODOC, WPI, CNKI, GOOGLE SCHOLAR: MOF?, metal 2d (organic w (framework? or skeleton)), bidentat+, membrane?, film?, layer?, coat???, spray???, support???, carrier?, load???		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CA2704521A1 (BLUECHER GMBH) 07 May 2009(07.05.2009) page 30 line 1 to page 33 line 15 of description	1-10
A	US2004/0081611A1 (BASF A.G. et al.) 29 Apr. 2004(29.04.2004) the whole document	1-10
A	CN101693168A (UNIV. DALIAN TECHNOLOGY) 14 Apr. 2010(14.04.2010) the whole document	1-10
A	CN101890305A (UNIV. DALIAN TECHNOLOGY) 24 Nov. 2010(24.11.2010) the whole document	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"B" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 07 Mar. 2012(07.03.2012)		Date of mailing of the international search report <b>12 Apr. 2012 (12.04.2012)</b>
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451		Authorized officer <b>XU, Yuanyuan</b> Telephone No. (86-10)82245313

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

PCT/IB2011/055446

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CA2704521A1	07.05.2009	DE202008000810U1	29.01.2009
		DE102008005218A1	07.05.2009
		WO2009056184A1	07.05.2009
		EP2217368A1	18.08.2010
		KR20100088619A	09.08.2010
		JP2011502041A	20.01.2011
		US2011010826A1	20.01.2011
		CN102006929A	06.04.2011
		INKOLNP201001554E	25.11.2011
US2004/0081611A1	29.04.2004	US7008607B2	07.03.2006
CN101693168A	14.04.2010	none	
CN101890305A	24.11.2010	none	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/IB2011/055446

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C07F5/06 (2006.01) i

C07F3/06 (2006.01) i

C07F3/04 (2006.01) i

C07F3/02 (2006.01) i

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(72)発明者 ヴェバー, アンドレア

ドイツ、6 7 1 3 3 マクスドルフ、ドゥイスベルクシュトラッセ 1 デー

(72)発明者 コストゥール, ミラン

ドイツ、6 7 1 1 2 ムターシュタット、テオドル - ホイス - シュトラッセ 5 1

(72)発明者 ミュラー, ウルリヒ

ドイツ、6 7 4 3 5 ノイシュタット、アム シュテッケン 1 4 アー

Fターム(参考) 4D075 AA01 BB24Z BB93Z DA25 DB18 DB20 DB33 DB36 DB37 DB38

DB40 DB43 DB48 DB50 DB53 EA06 EB01

4H006 AA01 AA03 AB99 BS10

4H048 AA01 AA03 AB99 VA80 VB10