

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7335868号  
(P7335868)

(45)発行日 令和5年8月30日(2023.8.30)

(24)登録日 令和5年8月22日(2023.8.22)

(51)国際特許分類

B 01 J	20/22 (2006.01)	B 01 J	20/22	A
B 01 J	20/28 (2006.01)	B 01 J	20/28	Z
B 01 D	53/62 (2006.01)	B 01 D	53/62	
B 01 J	20/34 (2006.01)	B 01 J	20/34	F
B 01 D	53/82 (2006.01)	B 01 J	20/34	H

請求項の数 16 (全36頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2020-505837(P2020-505837)
(86)(22)出願日	平成30年7月25日(2018.7.25)
(65)公表番号	特表2020-531248(P2020-531248)
	A)
(43)公表日	令和2年11月5日(2020.11.5)
(86)国際出願番号	PCT/US2018/043775
(87)国際公開番号	WO2019/027773
(87)国際公開日	平成31年2月7日(2019.2.7)
審査請求日	令和3年7月21日(2021.7.21)
(31)優先権主張番号	62/541,623
(32)優先日	平成29年8月4日(2017.8.4)
(33)優先権主張国・地域又は機関	
	米国(US)

(73)特許権者	506115514 ザ リージェンツ オブ ザ ユニバーシティ オブ カリフォルニア The Regents of the University of California アメリカ合衆国, カリフォルニア州 94607-5200, オークランド, フランクリン ストリート 1111, 12番 フロア エクソンモービル・テクノロジー・アンド・エンジニアリング・カンパニー ExxonMobil Technology and Engineering
(73)特許権者	390023630 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ジアミン付加金属有機骨格における2ステップ二酸化炭素吸着の克服

## (57)【特許請求の範囲】

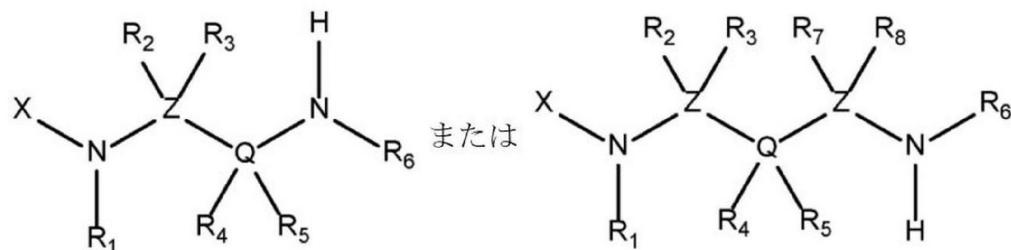
## 【請求項1】

吸着材料であって、

複数の金属イオンおよび複数のポリトピック有機リンカーを含む金属有機骨格であって、前記複数のポリトピック有機リンカーにおける各ポリトピック有機リンカーが、前記複数の金属イオンにおける少なくとも2つの金属イオンに接続されている、金属有機骨格と、

複数の配位子であって、前記複数の配位子における各それぞれの配位子は、前記金属有機骨格の前記複数の金属イオンにおける金属イオンにアミン付加されており、前記複数の配位子における各それぞれの配位子が、以下を含む、

## 【化1】



(式中、

X は、Mg、またはZnであり、

Z は、炭素であり、

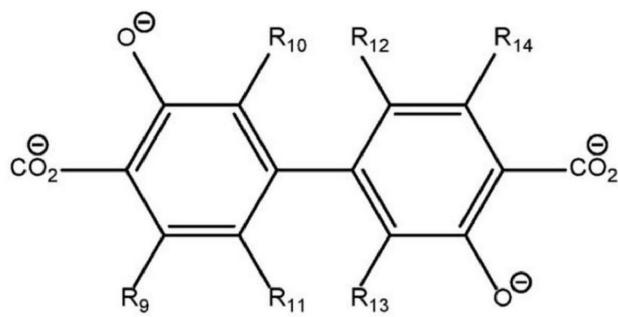
Q は、炭素であり、

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>7</sub>、およびR<sub>8</sub>はそれぞれ独立して、H、ハロゲン、非置換もしくはハロゲン置換アルキル、非置換もしくはハロゲン置換ヘテロアルキル、非置換アリール、非置換もしくはハロゲン置換ヘテロアリール、または非置換ヘテロシクロアルキルから選択され、

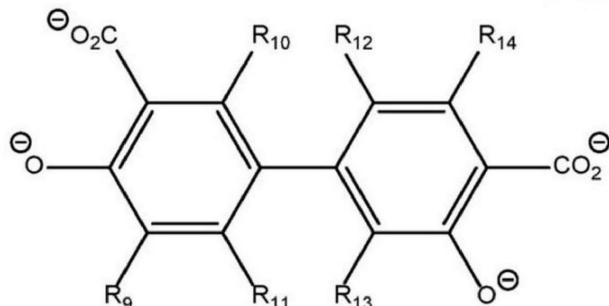
R<sub>6</sub>は、少なくとも3個の非水素原子を含む、非置換もしくはハロゲン置換アルキル、非置換もしくはハロゲン置換ヘテロアルキル、非置換アリール、非置換もしくはハロゲン置換ヘテロアリール、または非置換ヘテロシクロアルキルである複数の配位子と、を含み、

前記複数のポリトピック有機リンカーにおける各ポリトピック有機リンカーが、下式を有する、

【化2】



、または



(式中、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、およびR<sub>14</sub>は各自独立して、H、ハロゲン、ヒドロキシリル、メチル、およびハロゲン置換メチルから選択される)、

吸着材料。

【請求項2】

R<sub>6</sub>が、3～10個の炭素原子を有する非置換アルキルである、請求項1に記載の吸着材料。

【請求項3】

R<sub>6</sub>が、3～10個の炭素原子を有するn-アルカンである、請求項1に記載の吸着材料。

【請求項4】

R<sub>6</sub>が、分枝鎖アルカン、非置換ヘテロシクロアルキル、または非置換シクロアルカンである、請求項1に記載の吸着材料。

【請求項5】

R<sub>6</sub>が、置換もしくは非置換シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、またはシクロヘキサンである、請求項1に記載の吸着材料。

【請求項6】

R<sub>1</sub>が、水素である、請求項1～5のいずれか一項に記載の吸着材料。

10

20

30

40

50

**【請求項 7】**

前記複数の金属イオンにおける各金属イオン( X )が、 M g である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の吸着材料。

**【請求項 8】**

前記複数の配位子における各配位子が、 N - ( n - ヘプチル ) エチレンジアミンである、請求項 1 に記載の吸着材料。

**【請求項 9】**

前記ポリトピック有機リンカーが、 3 、 3 ' - ジオキシドビフェニル - 4 , 4 ' - ジカルボキシレート ( パラ - カルボキシレート - d o b p d c 4 - ) である、請求項 1 、 7 、または 8 のいずれか一項に記載の吸着材料。 10

**【請求項 10】**

前記吸着材料が、少なくとも  $3050 \text{ m}^2 / \text{g}$  の 77 K N<sub>2</sub> ブルナウアー・エメット・テラー ( BET ) 表面積を有する、請求項 1 に記載の吸着材料。

**【請求項 11】**

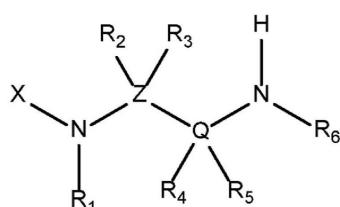
前記吸着材料が、少なくとも  $5800 \text{ m}^2 / \text{g}$  のラングミュア表面積を有する、請求項 1 に記載の吸着材料。

**【請求項 12】**

前記吸着材料の結晶学的密度が、  $0.4 \text{ g / cm}^3 \sim 1.2 \text{ g / cm}^3$  である、請求項 1 に記載の吸着材料。

**【請求項 13】**

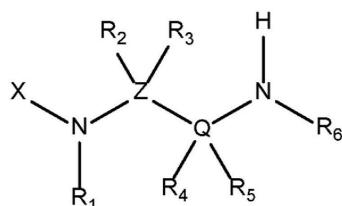
前記複数の配位子における各それぞれの配位子が、以下を含み、 20

**【化 3】**

R<sub>6</sub> が、  $44 \text{ g / mol}$  以上の分子量を有する、請求項 1 に記載の吸着材料。 30

**【請求項 14】**

前記複数の配位子における各それぞれの配位子が、以下を含み、

**【化 4】**

R<sub>6</sub> が、  $72 \text{ g / mol} \sim 500 \text{ g / mol}$  の分子量を有する、請求項 1 に記載の吸着材料。 40

**【請求項 15】**

供給源によって生成された二酸化炭素を隔離する方法であって、請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の吸着材料に前記二酸化炭素を曝露することと、それにより前記二酸化炭素が、前記吸着材料中に可逆的に隔離されることと、を含む、方法。

**【請求項 16】**

前記方法が、温度スイング吸着法、真空スイング吸着法、圧力スイング吸着法、濃度スイング吸着法、またはそれらの組み合わせを使用して、CO<sub>2</sub> に富む前記吸着材料を再生させることをさらに含む、請求項 15 に記載の方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本出願は、2017年8月4日に出願され、参照により本明細書に組み込まれる“OVERCOMING TWO CO<sub>2</sub> ADSORPTION STEPS IN DIAMINE - APPENDED METAL ORGANIC FRAMEWORKS”という名称の米国仮出願第62/541,623号の優先権を主張する。

**【0002】**

本出願は、低分圧でのCO<sub>2</sub>の効果的な回収を可能にする一方で、炭素回収用途のため10に低い再生エネルギーで中温において再生可能な吸着剤に関する。

**【背景技術】****【0003】**

火力発電所での化石燃料の燃焼から生成された二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)は、おそらく地球規模の気候変動の主な一因である。Pachauri and Meyer, Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, International Government Panel on Climate Change, Geneva, Switzerland, 2014を参考されたい。地球規模のCO<sub>2</sub>排出を最小限に抑えるために提案されている戦略の1つは、炭素の回収および隔離(CCS)であり、CO<sub>2</sub>は、大気中に放出される前に、煙道ガスの他の成分(主にN<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、およびH<sub>2</sub>O)から分離される。Pachauri and Meyer, Id., Chu, 2009, Science 325, p. 1599、およびHaszeldine, 2009, Science 325, p. 1647を参考されたい。CCS用途に最も技術に適した材料は、低コスト、湿潤条件下での効果的な性能、およびN<sub>2</sub>よりもCO<sub>2</sub>に関する選択性が高いため、アミン水溶液である。Boot-Handford et al., 2014, Energy Environ. Sci. 7, p. 130、Bhown and Freeman, 2011, Environ. Sci. Technol. 45, p. 8624、およびRochelle, 2009 Science 325, p. 1652を参考されたい。20  
30

**【0004】**

しかしながら、これらの吸着剤には、低い作業容量(約2重量%)、腐食性、および再生時の熱劣化など、多くの欠点がある。Boot-Handford, 2014, Fennell, Energy Environ. Sci. 7, p. 130、およびFredrikSEN and Jens, 2013, Energy Procedia 37, p. 1770、Gouedard et al., 2012, Int. J. Greenhouse Gas Control, 10, p. 244を参考されたい。対照的に、ゼオライトなどの多孔質固体は、水性アミンよりも熱的に安定しており、再生エネルギーが潜在的に低い。Drage, 2012, J. Mater. Chem. 22, p. 2815を参考されたい。これらの好ましい特性は、CCSのための吸着剤としての研究につながっている。40  
選択したレビューについては、Lee and Park, 2015, Ind. Eng. Chem. 23, p. 1、Samanta et al., 2012, Ind. Eng. Chem. Res. 51, p. 1438、およびChoi et al., 2009, ChemSusChem, 2, p. 796を参考されたい。残念ながら、これらの材料のほとんどにおけるCO<sub>2</sub>吸着は、煙道ガス中に存在する水によって損なわれ、CO<sub>2</sub>結合部位は不動態化され、かつ/または材料が劣化する。Woerner, et al., 2016, J. Phys. Chem. C 120, p. 360、Kim et al., 2016, Energy Environ. Sci. 9, p. 1803、Mason et al., 2015, J. Am. Chem. Soc. 137, p. 4787、およびWang and

Le Van, 2010, J. Chem. Eng. Data 55, p. 3189を参照されたい。アミンが付加したシリカなどのアミン官能化多孔質固体は、湿潤条件下で高いCO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>選択性を維持しながら、両クラスの材料の最も良いところを兼ね備えている。Lee and Park., 2015, Ind. Eng. Chem. 23, p. 1, Samanta et al., 2012, Ind. Eng. Chem. Res. 51, p. 1438, Choi et al., 2009, ChemSusChem 2, p. 796, Kim et al., 2016, Energy Environ. Sci. 9, p. 1803, Mason et al., 2015, J. Am. Chem. Soc. 137, p. 4787, Unveren et al., 2017, Petroleum 3, p. 37, Didas et al., 2014, J. Phys. Chem. Lett. 5, p. 4194, Bacsik et al., 2011, Langmuir 27, p. 11118, Sayari and Belmabkhout, 2010 J. Am. Chem. Soc. 132, p. 6312, Serna-Guerrero et al., 2008, Ind. Eng. Chem. Res. 47, 9406を参照されたい。しかしながら、これらの吸着剤の多くの見落とされがちな欠点の1つは、CO<sub>2</sub>吸着時のH<sub>2</sub>Oの著しい共吸着であり、それは、水がCO<sub>2</sub>と一緒にベッドから脱着される再生時の寄生エネルギーコストの一因である。Mason et al., 2015, J. Am. Chem. Soc. 137, p. 4787, Veneman et al., 2014, Energy Procedia 63, p. 2336, Xu et al., 2005, Ind. Eng. Chem. Res. 44, p. 8113, およびFranchi et al., 2005, Ind. Eng. Chem. Res. 44, p. 8007を参照されたい。  
10  
20

#### 【0005】

金属有機骨格は、多孔質構造を正確に制御し、吸着剤の特性の微調整を可能にするポリトピック有機リンカーによって接続された金属ノードから構成されている多孔質固体のクラスである。Zhou et al., 2012, Chem. Rev. 112, p. 673, Furukawa et al., 2013, Science 341, p. 123044, Eddaoudi et al., 2002, Science 295, p. 469を参照されたい。CCSについては、多くの金属有機骨格が評価されている。選択したレビューについては、Yu et al., 2017, Chem. Rev., (DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b0062), Sabouini et al., 2014, Environ. Sci. Pollut. Res. 21, p. 5427, Sumida et al., 2012, Chem. Rev. 112, p. 724, Liu et al., 2012, Greenhouse Gasses Sci. Technol. 2, p. 239, Li et al., 2011, Coord. Chem. Rev. 255, p. 1791, およびD'Alessandro et al., 2010, Angew. Chem. Int. Ed., 49, p. 6058を参照されたい。特に、アミン官能化(Sumida et al., 2012, Chem. Rev. 112, p. 724, Lin et al., 2016, RSC Adv. 6, p. 32598, Qiao et al., 2016, Chem. Commun. 52, p. 974, Liao et al., 2016, Chem. Sci. 7, p. 6528, Fracaroli et al., 2014, J. Am. Chem. Soc. 136, p. 8863, Cao et al., 2013, J. Environ. Sci. 25, p. 2081, Montoro et al., 2012, J. Mater. Chem. 22, p. 10155, Liu et al., 2012, Chem. Soc. Rev. 41, p. 2308)および疎水性(Bhatt et al., 2016, J. Am. Chem. Soc. 138, p. 9301, Fernandez et al., 2015, Dalton Trans. 44, p. 13490, Elsaiedi et al., 2015, Chem. Commun. 51, p. 15530, Canivet et al., 2014, Chem. Soc. Rev. 43, p. 5594, Nugent et al., 2013, Nature 495, p. 80, Chen et al., 2013, Chem. Commun. 49, p. 6846, Ya  
30  
40  
50

ng et al., 2011, J. Am. Chem. Soc. 133, p. 18094、  
h) Nguyen and Cohen, 2010, J. Am. Chem. Soc. 132, p. 4560、および Tanabe and Cohen, 2010, Chem. Soc. Rev. 40, p. 498を参照されたい) 金属有機骨格は、水の共吸着を潜在的に最小限に抑えながら、水の存在下で、CO<sub>2</sub>を回収するそれらの能力により、これらの用途にとって有望である。しかしながら、これらの材料の多くは、湿潤状態下での長期的な性能および安定性が確実に確立されていない。したがって、多大な努力にもかかわらず、炭素回収用途のための新しい安定な吸着剤に対する継続的なニーズが残っている。

#### 【0006】

したがって、当技術分野で必要とされるのは、低分圧(例えば、40ステップは、煙道ガス回収のためには15 mbar以下、または空気からの炭素回収のためには25で400 ppm以下で、起こる)においてCO<sub>2</sub>を効果的に回収することができ、低い再生エネルギーによって中温(例えば、<150)で再生可能な、吸着剤である。10

#### 【発明の概要】

#### 【0007】

CCSに関する1°, 2°-アルキルエチレンジアミン付加金属有機骨格および1°, 2°-アルキルプロピレンジアミン付加金属有機骨格(1°, 2°-ジアミンは、1つの一級アミンおよび1つの二級アミンを有するものと定義される)の適用性は、湿潤条件下でのそれらのCO<sub>2</sub>回収性能、ならびに、シミュレートした温度スイング吸着プロセスにおける吸着/脱着サイクルに対するそれらの安定性、を評価することによって、見積もった。この作業の過程中に、このクラスの材料を炭素回収のために用いることは有用であると証明するいくつかの重要な傾向が確認された。20

#### 【0008】

まず最初に、本発明者は、大きなアルキル基を有するジアミンが、直径が約18で、かつMg<sup>2+</sup>部位で裏打ちされた1次元の六角形チャネルを有する金属有機骨格であるMg<sub>2</sub>(dobpd<sub>c</sub>)(dobpd<sub>c</sub><sup>4-</sup>=4, 4'-ジオキシドビフェニル-3, 3'-ジカルボキシレート)内において、隣接部位にカルバミン酸アンモニウム鎖が形成するのを妨害する、ことを見出した。これは、おそらく、骨格のa-b平面での好ましくない相互作用に起因している。隣接するカルバミン酸アンモニウム鎖の不安定化は、望ましくない2ステップCO<sub>2</sub>吸着/脱着プロファイル、ならびに湿潤条件下での水の共吸着の増加につながる。しかしながら、より長い有機リンカー(Mg<sub>2</sub>(dotpd<sub>c</sub>))またはより均一な六角形の細孔構造(Mg<sub>2</sub>(pc-dobpd<sub>c</sub>))のいずれかを備えた骨格を使用して、金属部位を互いからさらに離して慎重に配置することによって、隣接するジアミン間の立体相互作用を最小限に抑えることができる。特に、これらの発見は、M<sub>2</sub>(dobpd<sub>c</sub>)(M=Mg、Mn、Fe、Co、Zn)系列以外の金属有機骨格における協同的なCO<sub>2</sub>化学吸着の最初の例である。McDonald et al., 2015, Nature 519, p. 303、Drisdell et al., 2015 Phys Chem Chem Phys 17, p. 2144、McDonald et al., 2015, J. Am. Chem. Soc. 134, p. 7056、Jo et al., 2017, ChemSusChem 10, p. 541、Lee et al., 2015, Chem. Sci. 6, p. 3697、Lee et al., 2014, Energy Environ. Sci. 7, p. 744を参照されたい。30

#### 【0009】

第二に、ジアミンの分子量を増加させることは、湿潤条件下でのジアミン損失に対する得られるジアミン付加金属有機骨格の熱安定性を改善するための一般的な戦略であることを見出した。しかしながら、ジアミンのサイズを大きくすると、重量容量が減少し、細孔径が減少するため、細孔を通るCO<sub>2</sub>の拡散が遅くなる可能性がある。したがって、安定した吸着/脱着サイクルを達成するために必要な最大のジアミンのみを、CCSプロセスのために使用するべきである。40

#### 【0010】

10

20

30

40

50

第三に、湿気のある CCS 用途のための新しい吸着剤を開発する際には、湿潤条件下で競争的に CO<sub>2</sub> を回収する吸着剤の能力だけでなく、再生時の寄生エネルギーコストを最小限に抑えるために、CO<sub>2</sub> と共に吸着される水の量にも注目することが重要である。特に、これらの吸着剤の大部分は、60 °C を超える温度で最小の水の共吸着を示し、これは、高温において炭素の回収を行うことによって、これらの寄生コストを削減できることを示唆している。さらに、Mg<sub>2</sub>(pc-dobpd) の 1 °C, 2 °C - アルキルエチレンジアミン付加変異体における 2 °C アルキル基のサイズを大きくすると、水の共吸着のモル量が着実に減少し、それは、細孔環境への疎水性アルキル基の添加が、水の共吸着を最小限に抑えるための潜在的な戦略であることを示唆している。対照的に、Mg<sub>2</sub>(dotpd) のジアミン付加変異体については、モルに基づいて同じ低量の水の共吸着が見出され、骨格アーキテクチャもまた細孔の全体的な疎水性に影響することも確認した。

#### 【0011】

本明細書で開示されるこれらの広範な研究により、CO<sub>2</sub> 吸着 / 脱着サイクルの安定性を示す CCS のための吸着剤として、EMM-50(nHex-2-Mg<sub>2</sub>(dobpd))、EMM-51(nHept-2-Mg<sub>2</sub>(dotpd))、および EMM-52(nHept-2-Mg<sub>2</sub>(pc-dobpd)) が同定された。特に、EMM-51 および EMM-52 は、低圧(0.7 mbar, 40 °C)での急激な CO<sub>2</sub> 吸着ステップと、湿潤条件下で最小の水の共吸着と、シミュレートされた温度スイング吸着プロセスにおける吸着 / 脱着サイクル時のジアミン損失に対する高い熱安定性と、を示す。EMM-52 は、重量および体積 CO<sub>2</sub> 吸着容量が高いため、2つの吸着剤のうちではより有望である。そのため、EMM-52 は、湿潤ガス流から炭素を回収するのに好適である。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0012】

【図1】a) 金属有機骨格 Mg<sub>2</sub>(dobpd) (dobpd<sup>4-</sup> = 4, 4' - ジオキシドビフェニル-3, 3' - ジカルボキシレート) の構造、b) 骨格の開いた Mg<sup>2+</sup> 部位にアルキルエチレンジアミンを付加させると、CO<sub>2</sub> のステップ状吸着 (step-surface adsorption) を示す吸着剤が生成する、c) Mg 骨格と同構造である i-2-Zn<sub>2</sub>(dobpd) における CO<sub>2</sub> 吸着時に形成されるカルバミン酸アンモニウム鎖の構造の一部<sup>14b</sup>、および d) 本開示で提供された嵩高い直鎖および分枝鎖の一次、二次 (1 °C, 2 °C) アルキルエチレンジアミンを示している図である。

【図2A】直鎖アルキル基を有する Mg<sub>2</sub>(dobpd) の一連の 1 °C, 2 °C - アルキルエチレンジアミン付加変異体に関する純粋な CO<sub>2</sub> 吸着等圧線を示している図であり、本開示によれば、置換基のサイズが大きくなるにつれて、より低い温度の CO<sub>2</sub> 吸着ステップは、連続してより低い温度に移動する。

【図2B】分枝鎖アルキル基を有する Mg<sub>2</sub>(dobpd) の一連の 1 °C, 2 °C - アルキルエチレンジアミン付加変異体に関する純粋な CO<sub>2</sub> 吸着等圧線を示している図であり、本開示によれば、置換基のサイズが大きくなるにつれて、より低い温度の CO<sub>2</sub> 吸着ステップは、連続してより低い温度に移動する。

【図3A-3D, 3F】本開示による、比較のための、Mg<sub>2</sub>(dobpd) の一連の 1 °C, 2 °C - アルキルエチレンジアミン付加変異体に関する乾燥 CO<sub>2</sub>、湿潤 CO<sub>2</sub>、および湿潤 N<sub>2</sub> (紫) の吸着等圧線、ならびに EMM-50(ee-2)(ee-2-Mg<sub>2</sub>(dobpd)) の吸着等圧線を示している図である。

【図4】本開示による、乾燥 CO<sub>2</sub>、湿潤 CO<sub>2</sub>、および湿潤 N<sub>2</sub> 条件下での一連の Mg<sub>2</sub>(dobpd) の 1 °C, 2 °C - アルキルエチレンジアミン付加変異体に関する 40 °C における図 3 からの吸着容量の要約を提供している図である。

【図5】本開示による、シミュレートした CCS プロセスにおける Mg<sub>2</sub>(dobpd) の 1 °C, 2 °C - アルキルエチレンジアミン付加変異体のサイクル安定性を示している図であり、60 サイクル前後のジアミン充填率を、各場合において右上隅に示す。

【図6】i-2-Zn<sub>2</sub>(dobpd) の最初の吸着ステップ (容量の 50 %) 後に形成される中間体の提案される構造を示している図であり、これは、EMM-50(i-2

10

20

30

40

50

) ( i - 2 - Mg<sub>2</sub>(dobpd<sub>c</sub>) ) と同構造であり、図に示すように、CO<sub>2</sub>は、Zn-N結合に挿入されて、細孔軸(c)に沿った金属部位の交互列に沿ってカルバミン酸アンモニウム鎖を形成し、これは、おそらく、a-b平面における対になったジアミン部位間の好ましくない相互作用に起因して発生し、本開示の一実施形態によれば、容量の100%へと導く第2の吸着ステップは、残りのジアミン部位における挿入によって進行する。

【図7】本開示の一実施形態による、有機リンカーおよびMg<sub>2</sub>(dotpdc)(dotpdc<sup>4-</sup>=4,4'-オキシド-[1,1':4',1"-テルフェニル]-3,3"-ジカルボキシレートの推定構造を示している図である。

【図8】本開示の一実施形態による、a)直鎖状およびb)分枝鎖アルキル基を有するMg<sub>2</sub>(dotpdc)の一連の1°, 2°-アルキルエチレンジアミン付加変異体に関する純粋なCO<sub>2</sub>吸着等圧線を示している図である。 10

【図9】本開示の一実施形態による、乾燥CO<sub>2</sub>、湿潤CO<sub>2</sub>、および湿潤N<sub>2</sub>条件下での一連のMg<sub>2</sub>(dotpdc)の1°, 2°-アルキルエチレンジアミン付加変異体に関する40における吸着容量の要約を提供している図である。

【図10】本開示の一実施形態による、シミュレートしたCCSプロセスにおけるMg<sub>2</sub>(dotpdc)の1°, 2°-アルキルエチレンジアミン付加変異体のサイクル安定性を示している図であり、60サイクル前後のジアミン充填率を、各場合において右上隅に示す。

【図11】本開示の一実施形態による、100Kで集められたZn<sub>2</sub>(dobpd<sub>c</sub>)(DMA)<sub>2</sub>(左)およびZn<sub>2</sub>(pc-dobpd<sub>c</sub>)(DMA)<sub>2</sub>(右)の単結晶X線回折構造を示している図であり、配位子の構造が比較のために含まれており、DMA=N, N-ジメチルアセトアミドである。 20

【図12】本開示の一実施形態による、a)直鎖およびb)分枝鎖アルキル基を有するMg<sub>2</sub>(pc-dobpd<sub>c</sub>)の一連の1°, 2°-アルキルエチレンジアミン付加変異体に関する純粋なCO<sub>2</sub>吸着等圧線を示している図である。

【図13】本開示の一実施形態による、乾燥CO<sub>2</sub>、湿潤CO<sub>2</sub>、および湿潤N<sub>2</sub>条件下での一連のMg<sub>2</sub>(pc-dobpd<sub>c</sub>)の1°, 2°-アルキルエチレンジアミン付加変異体に関する40における吸着容量の要約を提供している図である。

【図14】本開示の一実施形態による、シミュレートしたCCSプロセスにおけるMg<sub>2</sub>(pc-dobpd<sub>c</sub>)の1°, 2°-アルキルエチレンジアミン付加変異体のサイクル安定性を示している図であり、60サイクル前後のジアミン充填量を、各場合において右上隅に示す。 30

#### 【発明を実施するための形態】

##### 【0013】

###### I. 序論

近時、図1aに図示したMg<sup>2+</sup>部位で裏打ちされた1次元の六角形チャネルを有する金属有機骨格であるMg<sub>2</sub>(dobpd<sub>c</sub>)(dobpd<sub>c</sub><sup>4-</sup>=4,4'-ジオキシビフェニル-3,3'-ジカルボキシレート)の開いたMg<sup>2+</sup>部位に対してアルキルエチレンジアミンおよびアルキルプロピレンジアミンを合成後に付加させることにより調製されるジアミン付加金属有機骨格の新しいクラスが評価されている。McDonald et al., 2015, Nature 519, p. 303, Drisdeill et al., 2015, Phys Chem Chem Phys 17, p. 2144, McDonald, 2012, J. Am. Chem. Soc. 134, p. 7056, Jo et al., 2017, ChemSusChem 10, p. 541, Lee et al., 2015, Chem. Sci. 6, p. 3697, およびLee et al. 2014, Energy Environ. Sci. 7, p. 744を参照されたい。ジアミンを官能化すると(図1b)、これらの材料は、付加されたジアミンの構造を制御することによって調整され得るステップ圧力で、CO<sub>2</sub>のステップ状吸着を示す。これらのS字状の吸着プロファイルは、c軸に沿って高度に安定化されたカルバミン酸アンモニウム鎖(図1c) 40

の協同形成から生じ、最小の温度スイング（例えば、 $T = 60$ ）によって高い作業容量（ $> 2.5 \text{ mmol/g}$ ）を実現することができる。McDonald et al., 2015, Nature 519, p. 303を参照されたい。さらに、これらの材料は、一般に、湿潤条件下でも、適度な再生エネルギーおよび高いCO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>選択性を備えている。Mg<sub>2</sub>(dobpd)のジアミン付加変異体に関する分析により、e-2およびi-2などの1°, 2°-アルキルエチレンジアミン（図1d）が、低いCO<sub>2</sub>吸着ステップ圧力（1 mbar, 40）と、二級、二級（2°, 2°）ジアミンと比較したジアミン損失に対する安定性に起因して、希釈ガス流からのCCSに関して最も有望であることが示唆される。しかしながら、本開示の前に、これらのジアミン付加金属有機骨格が、CCSプロセスでの長期適用に求められる必須の安定性を有するかどうかは不明なままであった。

#### 【0014】

本明細書では、ジアミンの揮発および水の共吸着を最小限に抑えるために、大きな疎水性アルキル基を有する1°, 2°アルキルエチレンジアミンおよび1°, 2°アルキルプロピレンジアミンが、Mg<sub>2</sub>(dobpd)に付加される（図1d）。予想外に、これらの嵩高いジアミンを使用すると、2つの異なるCO<sub>2</sub>吸着ステップが発生し、各々は、ジアミン1つあたり1CO<sub>2</sub>という予想容量の半分に対応している。2つの吸着ステップは、おそらく、カルバミン酸アンモニウム鎖の隣接セット間のa-b平面での破壊的な相互作用から生じる。これらの材料の煙道ガス流からのCO<sub>2</sub>吸着容量を潜在的に低下させることに加えて、2ステップ吸着挙動は、湿潤条件下での水の共吸着の増加に寄与することが分かった。これらの不利な立体相互作用を軽減するために、基本骨格を、Mg<sub>2</sub>(dobpd)から、等網状に(isoreticularly)拡張された骨格Mg<sub>2</sub>(dotpd)<sup>4-</sup>=4, 4"-ジオキシド-[1, 1': 4', 1"-テルフエニル]-3, 3"-ジカルボキシレートか、またはMg<sub>2</sub>(pc-dobpd)(pc-dobpd)<sup>4-</sup>=3, 3"-ジオキシビフェニル-4, 4"-ジカルボキシレート, pc=パラ-カルボキシレートと本明細書では称される異性体骨格Mg-I RMOF-74-II(Deng et al., 2012, Science 336, p. 1018を参照されたい)のいずれかに変えた。N-(n-ヘプチル)エチレンジアミン(nHep-t-2)などの嵩高い1°, 2°-ジアミンが付加されたこれら2つの骨格の変異体は、疎水性アルキル基で裏打ちされた緊密に結合されたカルバミン酸アンモニウム鎖の形成により、熱重量分析(TGA)実験では、水の最小共吸着と共に、低压(40で1mbar)で単一のCO<sub>2</sub>吸着ステップを示す。これらの特性により、Mg<sub>2</sub>(pc-dobpd)およびMg<sub>2</sub>(dotpd)の嵩高い1°, 2°-アルキルエチレンジアミン付加変異体は、希釈ガス流からのCCS用途に有望な吸着剤となる。

#### 【0015】

本発明をより詳細に説明する前に、本発明は、本明細書に記載の特定の実施形態に限定されるものではなく、かかる実施形態は変化し得ることを理解すべきである。本明細書で使用される用語は、特定の実施形態のみを説明するためのものであり、限定することを意図するものではないことも理解すべきである。本発明の範囲は、添付の特許請求の範囲によってのみ限定されよう。他に定義されない限り、本明細書で使用されるすべての技術用語および科学用語は、本発明が属する技術分野の当業者によって一般に理解される意味と同じである。値の範囲が提供される場合、文脈が別途明確に指示しない限り下限値の単位の10分の1までの、その範囲の上限値から下限値の間の各介在値と、その表示範囲の任意の他の表示値または介在値とは、本発明に包含される、ことが理解される。これらのより小さい範囲の上限値および下限値は独立して、そのより小さい範囲に含まれ得、また、これらのより小さな範囲の上限および下限も本発明に包含され、表示範囲内の具体的に除外された限界に従う。表示範囲が限界の一方または両方を含む場合、それらの含まれた限界のいずれかまたは両方を除外する範囲も本発明に含まれる。特定の範囲は、「約」という用語を先に付けた数値を用いて本明細書に示される。「約」との用語は、その後に続く実際の数字およびその用語の後に続く数字に近い数字、またはほぼその数字に近い数字で

あるとの文字通りの意味を与えるために本明細書で使用される。ある数字が、具体的に引用されている数字に近いか、またはほぼその数字に近い数字であるかを決定する際に、その近いまたはほぼ未記載の数字は、提示されている文脈において、具体的に引用されている数字と実質的に等価を提供する数字であり得る。本明細書で引用されたすべての刊行物、特許、および特許出願は、まるで個々の刊行物、特許、または特許出願が参照により組み込まれるように具体的かつ個別に示されているかのように、同程度に参照により本明細書に組み込まれる。さらに、引用された各刊行物、特許、または特許出願は、刊行物の引用に関連する主題を開示および説明するために参照により本明細書に組み込まれる。任意の刊行物の引用は、出願日より前のその開示のためであり、本明細書に記載の発明が、先行発明のためにかかる刊行物に先行する権利が与えられない、ことを認めるものと解釈するべきではない。さらに、提示される公開日は、実際の公開日とは異なる場合があり、別個に確認する必要がある。

#### 【0016】

請求項は任意の選択的な要素を除外するように作成することができることに留意されたい。そのため、この記載は、請求項要素の列挙、または「否定的な」制限の使用に関連して、「唯一」、「のみ」などの排他的な用語を使用するための先の記載として役立つことを意図している。本開示を読めば当業者には明らかであろうが、本明細書に記載され、示されている個々の実施形態は、それぞれ、別個の構成要素および特徴を有しており、この構成要素および特徴は、本発明の範囲または精神から逸脱することなく、他のいくつかの実施形態のいずれかの特徴から容易に分離されてもよく、またはそのような特徴と組み合わせてもよい。あらゆる列挙された方法は、列挙されたイベントの順序、または論理的に可能な他の順序で実行してよい。本明細書に記載されたものと類似または同等の任意の方法および材料も本発明の実施または試験に使用してもよいが、代表的な例示的な方法および材料をここに記載する。

#### 【0017】

本発明を説明する際には、以下の用語が、使用され、以下に示されるように、定義される。

#### 【0018】

##### I I . 定義

置換基が、左から右に書かれたそれらの従来の化学式によって特定される場合、その構造は、任意選択的に、右から左へ構造を書くことによって生じることになる化学的に同一の置換基も包含し、例えば、- C H <sub>2</sub> O - は、任意選択的に - O C H <sub>2</sub> - も列挙していることが意図される。

#### 【0019】

「アルキル」という用語は、それ自体または別の置換基の一部として、特に明記しない限り、完全飽和、一価不飽和、または多価不飽和であってよく、指定された炭素原子の数を有する（すなわち、C <sub>1</sub> ~ C <sub>10</sub> は1 ~ 10個の炭素を意味する）、二価、三価、および多価ラジカルを含み得る、直鎖もしくは分枝鎖または環状炭化水素ラジカル、またはそれらの組み合わせを意味する。飽和炭化水素ラジカルの例としては、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、t - ブチル、イソブチル、s e c - ブチル、シクロヘキシリ、（シクロヘキシリ）メチル、シクロプロピルメチルなどの基、例えば、n - ペンチル、n - ヘキシリ、n - ヘプチル、n - オクチルなどの同族体および異性体が挙げられるが、それらに限定されない。不飽和アルキル基は、1つ以上の二重結合または三重結合を有するものである。不飽和アルキル基の例としては、ビニル、2 - プロペニル、クロチル、2 - イソペンテニル、2 - (ブタジエニル)、2, 4 - ペンタジエニル、3 - (1, 4 - ペンタジエニル)、エチニル、1 - および3 - プロピニル、3 - ブチニル、ならびにより高級な同族体および異性体が挙げられるが、それらに限定されない。「アルキル」という用語は、特に断りのない限り、以下により詳細に定義されるアルキルの誘導体を任意に含むことも意味する。炭化水素基に限定されるアルキル基は「ホモアルキル」と称される。例示的なアルキル基は、モノ不飽和C <sub>9</sub> ~ 10、オレオイル鎖、または二不飽和C

10

20

30

40

50

9～10、12～13リノエイル(1 i n o e y l)鎖が挙げられる。

【0020】

「アルキレン」という用語は、それ自体または別の置換基の一部として、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-によって例示されるがこれに限定されないアルカンから誘導される二価ラジカルを意味し、さらに「ヘテロアルキレン」として以下に記載される基を含む。典型的には、アルキル(またはアルキレン)基は、1～24個の炭素原子を有し、本発明では10個以下の炭素原子を有する基が好ましい。「低級アルキル」または「低級アルキレン」は、一般に8個以下の炭素原子を有する、より短い鎖のアルキルまたはアルキレン基である。

【0021】

「アルコキシ」、「アルキルアミノ」、および「アルキルチオ」(またはチオアルコキシ)という用語は、それらの従来の意味で使用され、それぞれ、酸素原子、アミノ基、または硫黄原子を介して分子の残部に結合したアルキル基を指す。

【0022】

「アリールオキシ」および「ヘテロアリールオキシ」という用語は、それらの従来の意味で使用され、酸素原子を介して分子の残部に結合されたそれらのアリールまたはヘテロアリール基を指す。

【0023】

「ヘテロアルキル」という用語は、それ自体で、または別の用語と組み合わせて、特に明記しない限り、記載の数の炭素原子と、O、N、Si、およびSからなる群から選択される少なくとも1つのヘテロ原子とからなる安定な直鎖もしくは分枝鎖、または環状炭化水素ラジカル、またはそれらの組み合わせを意味し、窒素および硫黄原子は、任意選択的に酸化されてもよく、窒素ヘテロ原子は、任意選択的に四級化されてもよい。ヘテロ原子(複数可)O、N、およびSならびにSiは、ヘテロアルキル基の任意の内部位置に、またはアルキル基が分子の残部に結合している位置に配置されてもよい。例としては、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S(O)-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S(O)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>、-CH=CH-O-CH<sub>3</sub>、-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>-CH=N-OCH<sub>3</sub>、および-CH=CH-N(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>が挙げられるが、それらに限定されない。例えば、-CH<sub>2</sub>-NH-OCH<sub>3</sub>および-CH<sub>2</sub>-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>などの最大2個のヘテロ原子が連続していてもよい。同様に、「ヘテロアルキレン」という用語は、それ自体で、または別の置換基の一部として、ヘテロアルキルから誘導された二価のラジカルを意味し、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-および-CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-が例示されるが、それらに限定されない。ヘテロアルキレン基の場合、ヘテロ原子は、鎖末端のいずれかまたは両方を占有するともできる(例えば、アルキレンオキシ、アルキレンジオキシ、アルキレンアミノ、アルキレンジアミノなど)。また更に、アルキレンおよびヘテロアルキレン連結基の場合、連結基の配向は、連結基の式が書かれている方向によって暗示されない。例えば、式-CO<sub>2</sub>R'は、-C(O)OR'および-O-C(O)R'の両方を表す。

【0024】

「シクロアルキル」および「ヘテロシクロアルキル」という用語は、それ自体で、または他の用語と組み合わせて、特に明記しない限り、それぞれ、「アルキル」および「ヘテロアルキル」の環式バージョンを表す。加えて、ヘテロシクロアルキルの場合、ヘテロ原子は、複素環が分子の残部に結合している位置を占めることができる。シクロアルキルの例としては、シクロペンチル、シクロヘキシリル、1-シクロヘキセニル、3-シクロヘキセニル、シクロヘプチルなどが挙げられるが、それらに限定されない。さらに例示的なシクロアルキル基としては、ステロイド、例えばコレステロールおよびその誘導体が挙げられる。ヘテロシクロアルキルの例としては、1-(1,2,5,6-テトラヒドロピリジル)、1-ピペリジニル、2-ピペリジニル、3-ピペリジニル、4-モルホリニル、3-モルホリニル、テトラヒドロフラン-2-イル、テトラヒドロフラン-3-イル、テト

10

20

30

40

50

ラヒドロチエン - 2 - イル、テトラヒドロチエン - 3 - イル、1 - ピペラジニル、2 - ピペラジニルなどが挙げられるが、それらに限定されない。

#### 【0025】

「ハロ」または「ハロゲン」という用語は、それ自体で、または別の置換基の一部として、特に明記しない限り、フッ素、塩素、臭素、またはヨウ素原子を意味する。加えて、「ハロアルキル」などの用語は、モノハロアルキルおよびポリハロアルキルを含むことを意味する。例えば、「ハロ(C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>)アルキル」という用語は、トリフルオロメチル、2,2,2-トリフルオロエチル、4-クロロブチル、3-ブロモプロピルなどを非限定的に含むことを意味する。

#### 【0026】

「アリール」という用語は、特に明記しない限り、一緒に縮合しているかまたは共有結合している単環または多環（好ましくは、1 ~ 3 環）であり得る多価不飽和芳香族置換基を意味する。「ヘテロアリール」という用語は、N、O、S、Si、およびBから選択される1 ~ 4 個のヘテロ原子を含有するアリール置換基（または環）を指し、窒素および硫黄原子は、任意選択的に酸化され、窒素原子（複数可）は、任意選択的に四級化される。例示的なヘテロアリール基は、6員アジン、例えば、ピリジニル、ジアジニル、およびトリアジニルである。ヘテロアリール基は、ヘテロ原子を介して分子の残部に結合することができる。アリールおよびヘテロアリール基の非限定的な例としては、1-ナフチル、2-ナフチル、4-ビフェニル、1-ピロリル、2-ピロリル、3-ピロリル、3-ピラゾリル、2-イミダゾリル、4-イミダゾリル、ピラジニル、2-オキサゾリル、4-オキサゾリル、2-フェニル-4-オキサゾリル、5-オキサゾリル、3-イソオキサゾリル、4-イソオキサゾリル、5-イソオキサゾリル、2-チアゾリル、4-チアゾリル、5-チアゾリル、2-フリル、3-フリル、2-チエニル、3-チエニル、2-ピリジル、3-ピリジル、4-ピリジル、2-ピリミジル、4-ピリミジル、5-ベンゾチアゾリル、ブリニル、2-ベンズイミダゾリル、5-インドリル、1-イソキノリル、5-イソキノリル、2-キノキサリニル、5-キノキサリニル、3-キノリル、および6-キノリルが挙げられる。上述のアリールおよびヘテロアリール環系の各々の置換基は、下記の許容される置換基の群から選択される。

#### 【0027】

簡潔にするために、「アリール」という用語は、他の用語（例えば、アリールオキシ、アリールチオキシ、アリールアルキル）と組み合わせて使用するとき、上で定義したアリール環、ヘテロアリール環、およびヘテロアレン環を含む。したがって、「アリールアルキル」という用語は、アリール基がアルキル基（例えば、ベンジル、フェネチル、ピリジルメチルなど）に結合しているラジカルを含むことを意味し、これらのアルキル基には、炭素原子（例えば、メチレン基）が、例えば、酸素原子（例えば、フェノキシメチル、2-ピリジルオキシメチル、3-(1-ナフチルオキシ)プロピルなど）によって置き換えられたこれらのアルキル基が含まれる。

#### 【0028】

上記の用語（例えば、「アルキル」、「ヘテロアルキル」、「アリール」、および「ヘテロアリール」）の各々は、任意選択的に、示された種の置換形態および非置換形態の両方を含むことを意味する。これらの種の例示的な置換基を以下に示す。

#### 【0029】

アルキルおよびヘテロアルキルラジカル（アルキレン、アルケニル、ヘテロアルキレン、ヘテロアルケニル、アルキニル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、シクロアルケニル、およびヘテロシクロアルケニルとしばしば称されるこれらの基を含む）のための置換基は、一般に「アルキル基置換基」と称され、それらは、0 ~ (2m' + 1) (式中、m' は、かかるラジカル中の炭素原子の総数である) の範囲の数で、H、置換または非置換アリール、置換または非置換ヘテロアリール、置換または非置換ヘテロシクロアルキル、-OR'、=O、=NR'、=N-OR'、-NR'R''、-SR'、ハロゲン、-SiR'R''R'''、-OC(O)R'、-C(O)R'、-CR'、-CONR'R''、-OC(O)NR'R''' 50

"、 - N R " C ( O ) R ' 、 - N R ' - C ( O ) N R " R ' ' ' 、 - N R<sub>2</sub>' R C ( O ) N R - C ( N R ' R " R ' ' ' ) = N R ' ' ' 、 - N R - C ( N R ' R " ) = N R ' ' ' 、 - S ( O ) R ' 、 O )<sub>2</sub> R ' 、 - S ( O )<sub>2</sub> N R ' R " 、 - N R S<sub>2</sub>R ' 、 - C N および - N Q<sub>2</sub> から選択されるが、それらに限定されない様々な基のうちの 1 つ以上であることができる。 R ' 、 R " 、 R ' ' ' 、および R ' ' ' 是各自好ましくは独立して、水素、置換もしくは非置換ヘテロアルキル、置換もしくは非置換アリール、例えば、1 ~ 3 個のハロゲンで置換されたアリール、置換もしくは非置換アルキル、アルコキシ、またはチオアルコキシ基、またはアリールアルキル基を指す。本発明の化合物が 1 つを超える R 基を含むとき、例えば、これらの基のうちの 1 つを超える基が存在するとき、R 基の各々は独立して、各 R ' 、 R " 、 R ' ' ' 、および R ' ' ' 基であるように選択される。 R ' および R " が同じ窒素原子に結合されるとき、それらは、窒素原子と組み合わざって、5、6、または 7 員環を形成することができる。例えば、 - N R ' R " は、1 - ピロリジニルおよび 4 - モルホリニルを含むことを意味しているが、それらに限定されない。置換基の上記の考察から、当業者は、「アルキル」という用語は、ハロアルキル（例えば、 - C F<sub>3</sub> および - C H<sub>2</sub> C F<sub>3</sub> ）およびアシル（例えば、 - C ( O ) C H<sub>3</sub> 、 - C ( O ) C F<sub>3</sub> 、 - C ( O ) C H<sub>2</sub> O C H<sub>3</sub> など）などの水素基以外の基に結合された炭素原子を含む基を含むことを意味していることが理解されよう。これらの用語は、例示的な「置換アルキル」および「置換ヘテロアルキル」部分の成分である例示的な「アルキル基置換基」と考えられる基を包含する。

### 【 0030 】

アルキルラジカルについて説明した置換基と同様に、アリールヘテロアリールおよびヘテロアレーン基のための置換基は、一般に「アリール基置換基」と称される。その置換基は、例えば、0 から、芳香環系における開原子価の総数までの範囲の数で、例えば、炭素またはヘテロ原子（例えば、P、N、O、S、Si、またはB）を介してヘテロアリールまたはヘテロアレーン核に結合された基から、例えば、限定するものではないが、置換または非置換アルキル、置換または非置換アリール、置換または非置換ヘテロアリール、置換または非置換ヘテロシクロアルキル、 - O R ' 、 = O 、 = N R ' 、 = N - O R ' 、 - N R ' R " 、 - S R ' 、ハロゲン、 - S i R ' R " R ' ' ' 、 - O C ( O ) R ' 、 - C ( O ) R<sub>2</sub>R ' 、 - C O 、 - C O N R ' R " 、 - O C ( O ) N R ' R " 、 - N R " C ( O ) R ' 、 - N R ' - C ( O ) N R " R ' ' ' 、 - N R " C ( 2OR )' 、 - N R - C ( N R ' R " R ' ' ' ) = N R ' ' ' 、 - N R - C ( N R " R " ) = N R ' ' ' 、 - S ( O ) R ' 、 - S<sub>2</sub>( R O )' 、 - S ( O )<sub>2</sub> N R ' R " 、 - N R S<sub>2</sub>R ' 、 - C N 、および - N Q<sub>2</sub> 、 - R ' 、 - N<sub>2</sub> 、 - C H ( P h )<sub>2</sub> 、フルオロ ( C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> ) アルコキシ、およびフルオロ ( C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> ) アルキルから、選択される。上記の基の各々は、ヘテロアレーンまたはヘテロアリール核に直接またはヘテロ原子（例えば、P、N、O、S、Si、またはB）を介して結合され、R ' 、 R " 、 R ' ' ' 、および R ' ' ' 是好ましくは独立して、水素、置換または非置換アルキル、置換または非置換ヘテロアルキル、置換または非置換アリール、および置換または非置換ヘテロアリールから選択される。本発明の化合物が、1 超の R 基を含むとき、例えば、R 基の各々は独立して、これらの基のうちの 1 超が存在するとき、各 R ' 、 R " 、 R ' ' ' 、および R ' ' ' 基であるように選択される。

### 【 0031 】

アリール環、ヘテロアレーン環、またはヘテロアリール環の隣接原子上の置換基のうちの 2 つは、任意選択的に、式 - T - C ( O ) - ( C R R ' )<sub>q</sub> - U - の置換基で置き換えてよく、T および U は独立して、 - N R - 、 - O - 、 - C R R ' - 、または単結合であり、q は、0 ~ 3 の整数である。あるいは、アリール環またはヘテロアリール環の隣接原子上の置換基のうちの 2 つは、任意選択的に、式 - A - ( C H<sub>2</sub> )<sub>r</sub> - B - の置換基で置き換えてよく、式中、A および B は独立して、 - C R R ' - 、 - O - 、 - N R - 、 - S - 、 - S ( O ) - 、 - S ( O )<sub>2</sub> - 、 - S ( O )<sub>2</sub> N R ' - 、または単結合であり、r は、1 ~ 4 の整数である。そのようにして形成された新しい環の単結合のうちの 1 つは、任意選択的に、二重結合で置き換えてよい。あるいは、アリール環、ヘテロアレーン環、またはヘテロアリール環の隣接原子上の置換基のうちの 2 つは、任意選択的に、式 - ( C R R ' )<sub>s</sub> - X - ( C R " R ' ' d ) - の置換基で置き換えてよく、式中、s および d は独立して、0

~3の整数であり、Xは、-O-、-NR'-、-S-、-S(O)-、-S(O)₂-、または-S(O)₂NR'-である。置換基R、R'、R''、およびR'''は好ましくは独立して、水素、または置換もしくは非置換(C₁~C₆)アルキルから選択される。これらの用語は、例示的な「アリール基置換基」と考えられる基を包含し、それは、例示的な「置換アリール」、「置換ヘテロアレーン」および「置換ヘテロアリール」部分の成分である。

#### 【0032】

本明細書で使用されるとき、「アシル」という用語は、カルボニル残基、C(O)Rを含有する置換基を表している。Rの例示的な種としては、H、ハロゲン、置換または非置換アルキル、置換または非置換アリール、置換または非置換ヘテロアリール、および置換または非置換ヘテロシクロアルキルが挙げられる。

10

#### 【0033】

本明細書で使用されるとき、「縮合環系」という用語は、少なくとも2つの環を意味し、各環は、別の環と共通の少なくとも2個の原子を有する。「縮合環系」は、芳香環ならびに非芳香環を含み得る。「縮合環系」の例は、ナフタレン、インドール、キノリン、クロメンなどである。

#### 【0034】

本明細書で使用されるとき、「ヘテロ原子」という用語には、酸素(O)、窒素(N)、硫黄(S)およびケイ素(Si)、ホウ素(B)およびリン(P)が含まれる。

#### 【0035】

記号「R」は、H、置換または非置換アルキル、置換または非置換ヘテロアルキル、置換または非置換アリール、置換または非置換ヘテロアリール、および置換または非置換ヘテロシクロアルキル基から選択される置換基を表す一般的な略語である。

20

#### 【0036】

本明細書に開示される化合物はまた、かかる化合物を構成する原子のうちの1つ以上において、不自然な割合の原子同位体を含有することもできる。例えば、化合物は、例えは、トリチウム(<sup>3</sup>H)、ヨウ素-125(<sup>125</sup>I)、または炭素-14(<sup>14</sup>C)などの放射性同位体で放射性標識することができる。本発明の化合物のすべての同位体変種は、放射性であろうとなかろうと、本発明の範囲内に包含されることが意図される。

#### 【0037】

「塩(複数可)」という用語には、本明細書に記載の化合物に見出される特定の配位子または置換基に応じて、酸または塩基の中和によって調製された化合物の塩が含まれる。本発明の化合物が比較的酸性の官能基を含有するとき、塩基付加塩は、かかる化合物の中性形態を、純粋なまたは好適な不活性溶媒中の十分な量の所望の塩基と接触させることによって、得ることができる。塩基付加塩の例としては、ナトリウム、カリウム、カルシウム、アンモニウム、有機アミノ、またはマグネシウム塩、または同様の塩が挙げられる。酸付加塩の例としては、塩酸、臭化水素酸、硝酸、炭酸、炭酸一水素酸、リン酸、リン酸一水素酸、リン酸二水素酸、硫酸、硫酸一水素酸、ヨウ化水素酸、または亜リン酸などの無機酸から誘導される酸付加塩、ならびに、酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸、酪酸、マレイン酸、リンゴ酸、マロン酸、安息香酸、コハク酸、スペリン酸、フマル酸、乳酸、マンデル酸、フタル酸、ベンゼンスルホン酸、p-トリルスルホン酸、クエン酸、酒石酸、メタンスルホン酸などの比較的無毒性の有機酸から誘導される酸付加塩、が挙げられる。本発明のある特定の化合物は、化合物を塩基付加塩または酸付加塩のいずれかに変換させることを可能にする塩基官能基および酸官能基の両方を含有する。塩の水和物も含まれる。

30

#### 【0038】

「-COOH」は、この用語が使用される場合、-C(O)O-および-C(O)O-X<sup>+</sup>を任意選択的に含むことを意味しており、式中、X<sup>+</sup>はカチオン性対イオンである。同様に、式-N(R)(R)を有する置換基は、-N<sup>+</sup>H(R)(R)および-N<sup>+</sup>H(R)(R)Y<sup>-</sup>を任意選択的に含み、式中、Y<sup>-</sup>はアニオン性対イオンを表している。発明の例示的なポリマーは、プロトン化カルボキシル部分(COOH)を含む。発明の例示的なポリマーは、脱プロトン化カルボキシル部分(COO<sup>-</sup>)を含む。発明の様々なポリマ

40

50

ーは、プロトン化カルボキシル部分および脱プロトン化カルボキシル部分の両方を含む。

#### 【0039】

1つ以上のキラル中心を有する本明細書に記載の任意の化合物において、絶対立体化学が明示的に示されない場合、各中心は独立して、R配置またはS配置またはそれらの混合物であり得ることが理解される。したがって、本明細書で提供される化合物は、鏡像異性的に純粋であっても、立体異性体混合物であってもよい。さらに、EまたはZとして定義することができる幾何異性体を生成する1つ以上の二重結合を有する本明細書に記載の任意の化合物において、各二重結合は独立して、EまたはZであってもよく、それらの混合物であってもよい、ことが理解される。同様に、記載した任意の化合物において、すべての互変異性形態も含まれることが意図されていることが理解される。

10

#### 【0040】

以下は、本開示の特定の実施形態の実施例である。実施例は、例示目的のみのために提供されており、決して本発明の範囲を限定することを意図するものではない。

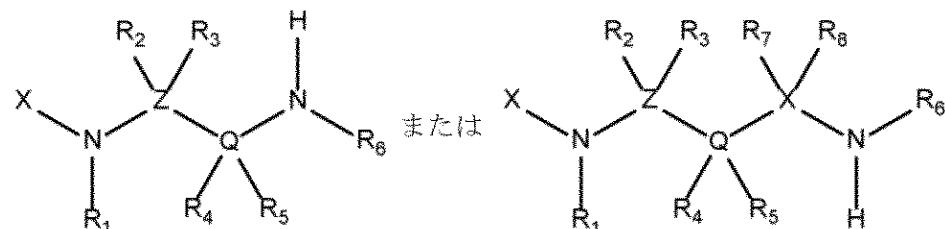
#### 【0041】

##### I I I . 組成物

本開示の一態様は、吸着材料を提供する。吸着材料は、複数の金属イオンおよび複数のポリトピック有機リンカーを含む金属有機骨格を含む吸着材料を含み、複数のポリトピック有機リンカーにおける各ポリトピック有機リンカーは、複数の金属イオンにおける少なくとも2つの金属イオンに接続される。吸着材料は、複数の配位子をさらに含み、複数の配位子における各それぞれの配位子は、金属有機骨格の複数の金属イオン中の金属イオンにアミン付加されている。複数の配位子において各それぞれの配位子は、以下を含み、

20

#### 【化1】



式中、Xは、金属有機骨格の金属イオンであり、Zは、炭素、シリコン、ゲルマニウム、硫黄、またはセレンであり、Qは、炭素、シリコン、ゲルマニウム、硫黄、またはセレン、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>7</sub>、およびR<sub>8</sub>は各々独立して、H、ハロゲン、置換もしくは非置換アルキル、置換もしくは非置換ヘテロアルキル、置換もしくは非置換アリール、置換もしくは非置換ヘテロアリール、または置換もしくは非置換ヘテロシクロアルキルから選択され、R<sub>6</sub>は、置換もしくは非置換アルキル、置換もしくは非置換ヘテロアルキル、置換もしくは非置換アリール、置換もしくは非置換ヘテロアリール、または少なくとも3個の非水素原子を含む置換もしくは非置換ヘテロシクロアルキルである。

30

#### 【0042】

いくつかの実施形態では、複数の金属イオン中の各金属イオン(X)は、Mg、Ca、Mn、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、またはZnである。

40

#### 【0043】

いくつかの実施形態では、R<sub>6</sub>は、3～10個の炭素原子を有する置換または非置換アルキル(例えば、3～10個の炭素原子を有するn-アルカン)である。いくつかの実施形態では、R<sub>6</sub>は、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、またはヘプチルである。いくつかの実施形態では、R<sub>6</sub>は、分枝鎖アルカンである。いくつかの実施形態では、R<sub>6</sub>は、置換または非置換ヘテロシクロアルキルである。いくつかの実施形態では、R<sub>6</sub>は、シクロアルカンである。さらに他の実施形態では、R<sub>6</sub>は、置換または非置換シクロプロパン、シクロブタン、シクロペタン、またはシクロヘキサンである。

#### 【0044】

いくつかの実施形態では、R<sub>1</sub>は、水素である。

50

**【 0 0 4 5 】**

いくつかの実施形態では、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、およびR<sub>5</sub>はそれぞれ、水素であり、ZおよびQはそれぞれ、炭素である。

**【 0 0 4 6 】**

いくつかの実施形態では、複数の金属イオン中の各金属イオン(X)は、Mgである。

**【 0 0 4 7 】**

特定の実施形態では、複数の配位子における各配位子は、N-(n-ヘプチル)エチレンジアミンである。

**【 0 0 4 8 】**

特定の実施形態では、ポリトピック有機リンカーは、4,4'-ジオキシドビフェニル-3,3'-ジカルボキシレート(dobpd<sup>4-</sup>)、4,4''-ジオキシド-[1,1':4',1"-ターフェニル]-3,3''-ジカルボキシレート(dotpdc<sup>4-</sup>)、またはジオキシドビフェニル-4,4'-ジカルボキシレート(パラ-カルボキシレート-dobpd<sup>4-</sup>)である。 10

**【 0 0 4 9 】**

いくつかの実施形態では、吸着材が、CO<sub>2</sub>吸着の際に単一のCO<sub>2</sub>吸着ステップを示す。いくつかの実施形態では、吸着材料は、CO<sub>2</sub>脱着時に単一のCO<sub>2</sub>脱着ステップを示す。

**【 0 0 5 0 】**

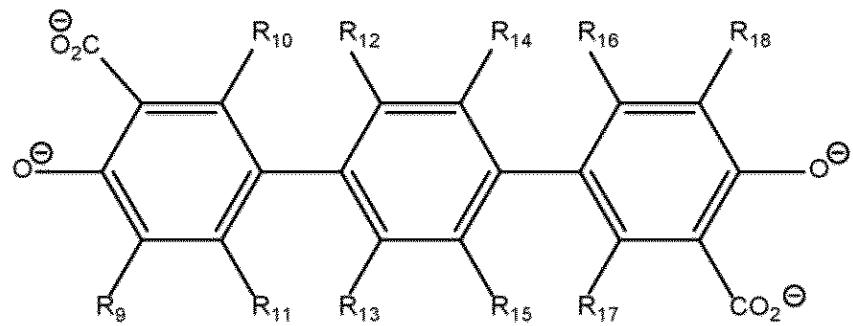
いくつかの実施形態では、吸着材料は、少なくとも3050m<sup>2</sup>/gの77K N<sub>2</sub>ブルナウアー・エメット・テラー(BET)表面積を有する。いくつかの実施形態では、吸着材料は、少なくとも5800m<sup>2</sup>/gのラングミュア表面積を有する。いくつかの実施形態では、吸着材料の結晶学的密度は、0.4g/cm<sup>3</sup>~1.2g/cm<sup>3</sup>である。 20

**【 0 0 5 1 】**

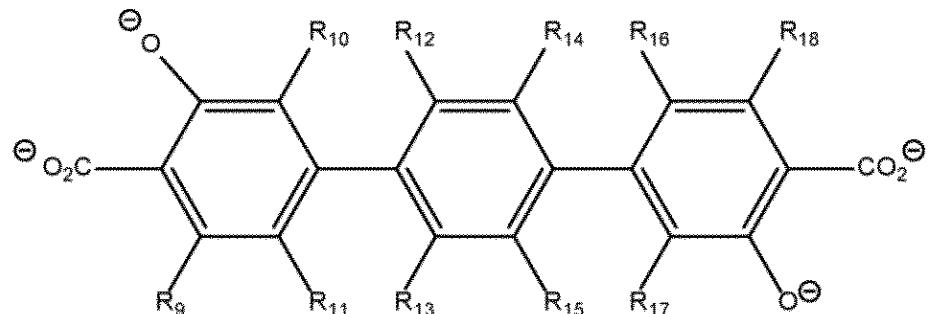
いくつかの実施形態では、R<sub>6</sub>は、44g/mol以上、58g/mol以上、72g/mol以上、または86g/mol以上の分子量を有する。いくつかの実施形態では、R<sub>6</sub>は、72g/mol~500g/molの分子量を有する。いくつかの実施形態では、R<sub>6</sub>は、58g/mol~400g/molの分子量を有する。いくつかの実施形態では、R<sub>6</sub>は、44g/mol~300g/molの分子量を有する。

いくつかの実施形態では、ポリトピック有機リンカーは、以下の式を有する： 30

## 【化 2】



または

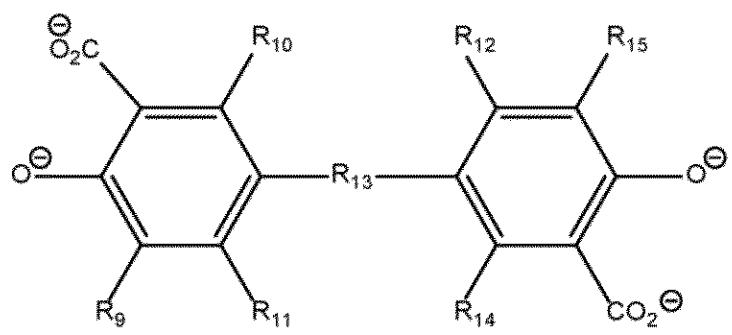


式中、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>、R<sub>17</sub>、およびR<sub>18</sub>は各々独立して、H、ハロゲン、ヒドロキシル、メチル、およびハロゲン置換メチルから選択される。

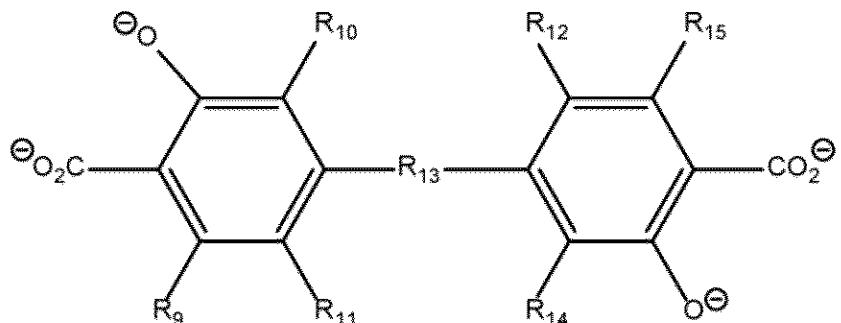
## 【0052】

いくつかの実施形態では、ポリトピック有機リンカーハ、下式を有する：

## 【化 3】



または



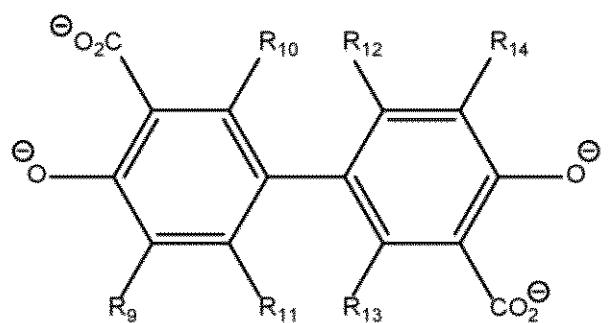
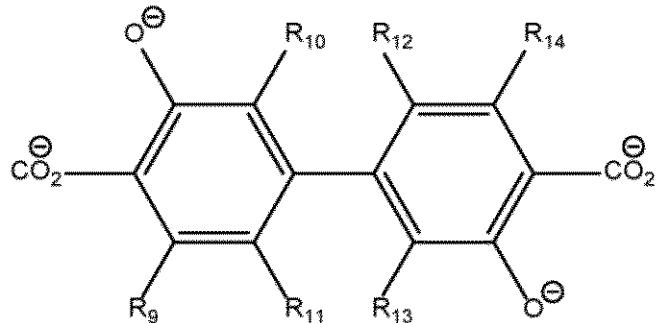
式中、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>14</sub>、およびR<sub>15</sub>は各々独立して、H、ハロゲン、ヒドロキシル、メチル、およびハロゲン置換メチルから選択され、R<sub>13</sub>は、置換または非置換アリール、ビニル、アルキニル、および置換または非置換ヘテロアリールから選

択される。

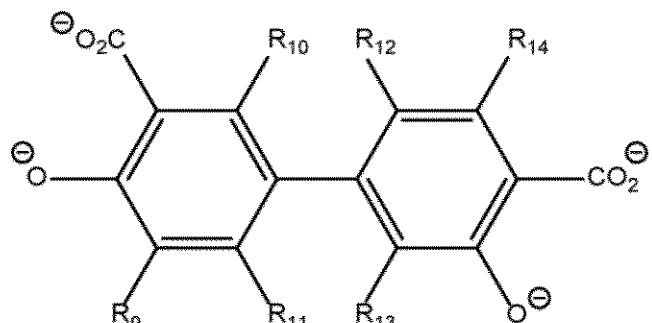
**【0053】**

いくつかの実施形態では、ポリトピック有機リンカーは下式を有する：

**【化4】**



、または



式中、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>およびR<sub>14</sub>は各々独立して、H、ハロゲン、ヒドロキシル、メチル、およびハロゲン置換メチルから選択される。

**【0054】**

I V . 技術用途

本開示の一態様では、開示された吸着材料に関するいくつかの技術用途を提供する。

**【0055】**

かかる用途の1つは、石炭煙道ガスからの炭素回収である。地球規模の気候変動の一因となっている二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の大気レベルでの増加は、発電所などの点源からのCO<sub>2</sub>排出を削減するための新しい戦略の根拠となっている。特に、石炭火力発電所は世界のCO<sub>2</sub>排出量の30~40%を占めている。参照により本明細書に組み込まれるQuadrrelli et al., 2007, "The energy-climate challenge: Recent trends in CO<sub>2</sub> emissions from fuel combustion," Energy Policy 35, pp. 5938-5952を参照されたい。したがって、石炭煙道ガスから、すなわち、周囲圧力および40において、CO<sub>2</sub>(15~16%)、O<sub>2</sub>(3~4%)、H<sub>2</sub>O(5~7%)、N<sub>2</sub>(70~75%)、および微量不純物(例えば、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>)からなるガス流から、

40

50

炭素を回収するための新しい吸着剤の開発に関しては依然として継続したニーズが存在する。その全体は参照により本明細書に組み込まれる Planas et al., 2013, "The Mechanism of Carbon Dioxide Adsorption in an Alkylamine-Functionalized Metal-Organic Framework," J. Am. Chem. Soc. 135, pp. 7402 - 7405 を参照されたい。特に、温度スイング吸着プロセスの場合、吸着剤は、次の特性を有しているべきである：(a) 再生エネルギーコストを最小化するために、最小の温度スイングで高い作業容量、(b) 石炭煙道ガスの他の成分を超える CO<sub>2</sub> に関する高い選択性、(c) 煙道ガス条件下での CO<sub>2</sub> の 90% 回収、(d) 湿潤条件下で、効果的な性能、および(d) 湿潤条件下で、吸着 / 脱着サイクルに対する長期安定性。

10

#### 【0056】

別のかかる用途は、粗バイオガスからの炭素回収である。有機物の分解によって生成される CO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub> 混合物であるバイオガスは、従来の化石燃料源に取って代わる可能性のある再生可能な燃料源である。粗バイオガス混合物からの CO<sub>2</sub> の除去は、この有望な燃料源をパイプライン品質のメタンにアップグレードする最も困難な態様の 1 つである。したがって、吸着剤を使用して、高い作業容量および最小の再生エネルギーによって高圧 CO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub> 混合物から CO<sub>2</sub> を選択的に除去することは、エネルギーセクターにおける用途のために天然ガスの代わりにバイオガスを使用するコストを大幅に削減する可能性がある。

20

#### 【0057】

開示される組成物（吸着材料）は、温度スイング吸着法または真空スイング吸着法を使用して、CO<sub>2</sub> に富む吸着材料から CO<sub>2</sub> の大部分を熱的にストリップするために使用することができる。例示的な温度スイング吸着法および真空スイング吸着法は、参照により本明細書に組み込まれる国際公開番号第 WO 2013 / 059527 A1 号に開示されている。

#### 【実施例】

#### 【0058】

1°, 2° - アルキルエチレンジアミンの合成および Mg<sub>2</sub> (d o b p d c) へのグラフト化。Mg<sub>2</sub> (d o b p d c) のジアミン付加変異体の本発明者による最初の研究により、1°, 2° - アルキルエチレンジアミン（図 1d）は、2°, 2° - アルキルエチレンジアミンと比較して、向上した熱安定性、1°, 3° - アルキルエチレンジアミンと比較して、低いステップ圧力、および CO<sub>2</sub> 脱着時の最小のヒステリシスに起因して、CCS 用途に関してさらに研究する価値がある、ことが示唆された。これらの好ましい特性は、アミン相における強い 1° アミン - 金属結合と、骨格への広範な水素結合によって密接に結合されたカルバミン酸アンモニウム鎖の形成と、の両方から生じる（図 1c）。これらの結果に基づいて、本発明者は、2° アミン上のアルキル基のサイズを大きくすると、協同的な CO<sub>2</sub> 吸着メカニズムに干渉することなく、長期の吸着 / 脱着サイクル時のジアミン損失がさらに減少する可能性があると推論した。

30

#### 【0059】

2° アミン上のアルキル基のサイズを大きくする効果を調べるために、Mg<sub>2</sub> (d o b p d c) を、直鎖アルキル基、例えばエチル (e - 2)、n - プロピル (n Pr - 2)、n - ブチル (n Bu - 2)、n - ペンチル (n Pent - 2)、n - ヘキシリル (n Hex - 2)、および n - ヘプチル (n Hept - 2) 基、ならびに分枝鎖アルキル基、例えばイソプロピル (i - 2)、シクロペンチル (c Pent - 2)、および 3 - ペンチル基 (3 - Pent - 2) で置換された一連の 1°, 2° - アルキルエチレンジアミンで官能化した（図 1d）。以前にこの骨格に e - 2 および i - 2 を付加させ、40において低い分圧 (1 mbar) で CO<sub>2</sub> ステップ状吸着を示す吸着剤を生成させた。n Pr - 2 および n Bu - 2 は市販されているが、図 1d に示した他の 1°, 2° - アルキルエチレンジアミンは市販されていない。n Pent、n Hex、n Hept、c Pent、および 3 - Pent 基で置換されたジアミンを調製するための単純な合成プロトコルが開発され

40

50

た。参考により本明細書に組み込まれる Lee and Klaajn, 2015, Chem. Commun. 51, p. 2036 を参照されたい。

#### 【0060】

新たに調製したトルエン中の標的ジアミンの 20 v/v % 溶液を、メタノール溶媒和 Mg<sub>2</sub> (d o b p d c) に加えることによってジアミンをグラフトするためのプロトコル後には、DMSO-d<sub>6</sub> 中の DCL で消化後に <sup>1</sup>H NMR により判定すると、図 2 の嵩高い 1°, 2° - アルキルエチレンジアミンのほぼすべてが、高いジアミン充填率 (Mg<sup>2+</sup> 部位の > 90% を占有) で Mg<sub>2</sub> (d o b p d c) にグラフトされた。残念ながら、この系列で最大のジアミンである nHept-2 をグラフトしようとするすべての試みは、低いジアミン充填率 (~ 69%)、また、おそらく、細孔が大きな n - ヘプチル基を容易に収容することができないためと考えられる CO<sub>2</sub> 吸着ステップの欠如が見られた。予想通り、Mg<sub>2</sub> (d o b p d c) へ増々大きなジアミンをグラフトすることにより、77 K N<sub>2</sub> 吸着等温線から判定されたラングミュア表面積は、活性化 Mg<sub>2</sub> (d o b p d c) の 3934 m<sup>2</sup>/g から、1374 m<sup>2</sup>/g (e-2)、1091 m<sup>2</sup>/g (nPr-2)、892 m<sup>2</sup>/g (nBu-2)、698 m<sup>2</sup>/g (nPent-2)、および 503 m<sup>2</sup>/g (nHex-2) に次第に減少した。ジアミンの分子量を増加させると、乾燥 N<sub>2</sub> 下での分解時にジアミン損失の最大速度が発生する温度は、N - メチルエチレンジアミン (m-2) の 280 から nHex-2 の 344 へと同時発的に増加した。したがって、この系列における最大のジアミンで官能化された吸着剤は、吸着 / 脱着サイクル中のジアミン揮発に対して最大の安定性を保持するはずである。

10

#### 【0061】

Mg<sub>2</sub> (d o b p d c) 変異体に関する 2 ステップ CO<sub>2</sub> 吸着の観察。手元にある一連の 1°, 2° - アルキルエチレンジアミン付加 Mg<sub>2</sub> (d o b p d c) 変異体によって、CO<sub>2</sub> 吸着 / 脱着プロファイルを調べた。流れている CO<sub>2</sub> 下で行った熱重量分析 (TGA) 測定により、一連の吸着剤に関するハイスループット分析が可能になった。これらの測定において、高い CO<sub>2</sub> 吸着ステップ温度は、等温測定における低い CO<sub>2</sub> ステップ圧力に対応している。これらの測定結果を図 2 にまとめた。

20

#### 【0062】

化合物 EMM-50 (e-2) (e-2 - Mg<sub>2</sub> (d o b p d c)) は、比較的高い温度 (125) において単一の CO<sub>2</sub> 吸着ステップを示し、40 等温線の 0.5 mbar における吸着ステップに対応している。しかしながら、2° アミン上のアルキル基のサイズをさらに大きくすると、CO<sub>2</sub> 吸着および脱着の両方において 2 つの急激なステップが生じ、各々、ジアミン 1 つあたり 1 つの CO<sub>2</sub> の化学吸着を仮定している予想 CO<sub>2</sub> 容量の約 50% に対応している (図 2)。EMM-50 (e-2) の純粋な CO<sub>2</sub> 脱着等温線を注意深く分析すると、2 つの微妙な CO<sub>2</sub> 脱着ステップが存在する可能性があることが明らかになった。一貫して、本発明者は、CO<sub>2</sub> 挿入された e-2 - Zn<sub>2</sub> (d o b p d c) の単結晶 X 線回折構造は、2 つの異なるカルバミン酸アンモニウム鎖コンフォーメーションを有することを観察した。ジアミンの分子量を増加させると、ジアミンの分子量がより大きくなるため、重量容量が徐々に低下する。本発明者は、EMM-50 (i-2) (i-2 - Mg<sub>2</sub> (d o b p d c)) に関する 2 ステップ CO<sub>2</sub> 吸着プロファイルを観察したが、この挙動は、一般に、大きなアルキル置換基を有する 1°, 2° - アルキルエチレンジアミンで発生するように考えられる。e-2 を除き、図 2 に示した吸着剤の 40 における CO<sub>2</sub> 等温線でも 2 つの吸着ステップが観察され、この挙動は動的効果ではないことを確認した。さらに、2 ステップ CO<sub>2</sub> 吸着 / 脱着プロファイルは、メチル基よりも大きい N 置換基を有する 1°, 3° - アルキルエチレンジアミン、2°, 2° - アルキルエチレンジアミンで官能化された Mg<sub>2</sub> (d o b p d c) についても観察され、この挙動は、立体障害のあるアルキルエチレンジアミンを付加させた Mg<sub>2</sub> (d o b p d c) の変異体に共通であることを示唆している。本発明者はまた、1°, 2° - アルキルプロピレンジアミンが、おそらく同じメカニズムによって同じ挙動を示すことも観察した。

30

#### 【0063】

40

50

これらの材料で2つの異なる吸着／脱着ステップが発生することは、材料が、ある特定の柔軟な金属有機骨格について以前に報告されたように、CO<sub>2</sub>の吸着および脱着時に、2つの相転移を経験することを示唆している。例えば、CO<sub>2</sub>に関しては、Ichikawa et al., 2016, Langmuir 32, p. 9722, Wu et al., 2015, Dalton Trans. 44, p. 10141, Sanda et al., 2013, Inorg. Chem. 52, p. 12866, Park and Suh, 2010, Chem. Commun. 46, 610、およびBourrelly et al., 2005, J. Am. Chem. Soc. 127, p. 13519を参照されたい。例えば、N<sub>2</sub>に関しては、Taylor et al., 2016, J. Am. Chem. Soc. 138, p. 15019, Salles et al., 2010, J. Am. Chem. Soc. 132, p. 13782、およびKondo et al., 2007, J. Am. Chem. Soc. 129, p. 12362を参照されたい。この挙動は、ターゲットの煙道ガス流に対して高すぎる圧力で第2のステップが起こる場合、作業容量が低下する可能性があるため、CCS用途には望ましくない。例えば、乾燥模擬石炭煙道ガス(N<sub>2</sub>中15%CO<sub>2</sub>)流の下でEMM-50(3-Pent-2)(3-Pent-2-Mg<sub>2</sub>(dobpd))を冷却すると、第2の吸着ステップは、30を超える温度では作動しなかったため、40において予想されるCO<sub>2</sub>容量の半分となつた。

#### 【0064】

1°, 2° - アルキルエチレンジアミンのファミリーに関する吸着および脱着ステップの温度を比較すると、2つのステップの位置に関するアルキル基サイズの影響についての洞察が得られる(図2)。高温の吸着ステップは、直鎖アルキル基を有する一連のジアミンと同様の温度で起こる(変曲点: Et = 119; nPr = 117; nBu = 119; nPent = 121; nHex = 114)(図2a)。この発見と一致して、これらの吸着剤の40におけるCO<sub>2</sub>等温線における第1のCO<sub>2</sub>吸着ステップはすべて約0.5 mbarで起こる。同様に、高温のCO<sub>2</sub>脱着ステップも同様の温度である(変曲点: e-2 = 131; nPr-2 = 126; nBu-2 = 127; nPent-2 = 133; nHex-2 = 131)。対照的に、第2のCO<sub>2</sub>吸着ステップの温度は、アルキル基のサイズが大きくなるにつれて着実に低下し(変曲点: nPr = 81; nBu = 70; nPent = 56; nHex = 48)(図2a)、CO<sub>2</sub>脱着ステップ温度(nPr = 88; nBu = 78; nPent = 65; nHex = 65)も同様である。したがって、2°アミンの立体障害は、高温ステップ中のCO<sub>2</sub>吸着／脱着の熱力学に大きな影響を及ぼさないが、低温吸着ステップには大きな影響を及ぼす。1°, 2° - アルキルプロピレンジアミンでも同様の傾向が観察された。

#### 【0065】

関連する傾向は、対応する一連の分枝鎖1°, 2° - アルキルエチレンジアミンで観察することができる(図2b)。第1の吸着ステップの変曲点は、EMM-50(i-2)(i-2-Mg<sub>2</sub>(dobpd))(114)およびEMM-50(3-Pent-2)(3-Pent-2-Mg<sub>2</sub>(dobpd))(111)では同様の温度で起こり、一方、第2のCO<sub>2</sub>吸着ステップは、i-2(91)よりも、嵩高い3-Pent-2(42)の方が低い温度で起こる。特に、EMM-50(cPent-2)(cPent-2-Mg<sub>2</sub>(dobpd))は、他の1°, 2° - アルキルエチレンジアミンよりもかなり高い吸着ステップ温度(129で変曲点)を有し、この材料におけるCO<sub>2</sub>のより熱力学的に好ましい吸着を反映している(図2b)。これは、おそらく、他のアルキル置換基と比較して、カルバミン酸アンモニウム鎖内のシクロペンチル基のより効率的な充填によるものである。にもかかわらず、この材料に関する第2のCO<sub>2</sub>吸着ステップの変曲点は、66で起こり、それは、より小さいi-2(91)と、より大きい3-Pent-2(42)の間である。したがって、これらの3つのジアミンはまた、ジアミン上のアルキル置換基の立体的嵩高さが増加すると共に、第2のCO<sub>2</sub>吸着ステップのための温度が低下する傾向にも従う。

10

20

30

40

50

## 【0066】

2つのCO<sub>2</sub>吸着ステップを示す吸着剤による増加した水の共吸着。Mg<sub>2</sub>(dobpd<sub>c</sub>)の嵩高いジアミン付加変異体の望ましくない2ステップのCO<sub>2</sub>吸着/脱着プロファイルにもかかわらず、それらの高い熱安定性により、本発明者は、湿潤条件下でのCO<sub>2</sub>回収へのそれらの適用性を評価した。ジアミン付加金属有機骨格における協同的CO<sub>2</sub>吸着時の水の共吸着は、湿潤TGA等圧実験によって迅速に評価することができ、入射ガス流は、吸着剤に到達する前に、水を通して泡立てられる。これらの測定の欠点の1つは、吸着された種の同定を明確に確立できないことである。にもかかわらず、湿潤および乾燥N<sub>2</sub>およびCO<sub>2</sub>吸着等圧線の直接比較により、湿潤条件下でCO<sub>2</sub>を回収するこれらの吸着剤の能力についての洞察を提供する。これらの研究の結果を図3~4にまとめる。

10

## 【0067】

すべての1°, 2°-アルキルエチレンジアミン付加Mg<sub>2</sub>(dobpd<sub>c</sub>)変異体は、高温(130~150)の湿潤N<sub>2</sub>下での活性化時に、最小のジアミン損失を示した。高温(130~150)で長時間、湿潤N<sub>2</sub>を流しながら、N,N'-ジメチルエチレンジアミンおよびN,N'-ジエチルエチレンジアミンなどの2°, 2°ジアミンが付加されたMg<sub>2</sub>(dobpd<sub>c</sub>)変異体の活性化により、Mg<sub>2+</sub>部位から実質的にジアミンが揮発した。これは、おそらく、金属部位に結合された1°アミンを有する吸着剤と比較して、これらの吸着剤のMN結合が弱いためである。湿潤N<sub>2</sub>流の下で吸着剤を冷却すると(図3)、これらの材料のN<sub>2</sub>吸着が最小であるため、水の吸着量を見積もることが可能になった。Drissell et al., 2015, Phys. Chem. Chem. Phys. 17, p. 2144; Lee et al., 2015, Chem. Sci. 6, p. 3697、およびLee et al., 2014, Energy Environ. Sci. 7, p. 744を参照されたい。水の吸着は、アルキル基のサイズが大きくなるにつれて減少し、e-2(約8.3g/100g = 4.6mmol/gの水が40で吸着された)から、3-Pent-2(約2.2g/100g = 1.2mmol/gの水が40で吸着された)へと移動した(図4)。この効果は、おそらく、単一成分のH<sub>2</sub>O吸着等温線すでに観察されたように、疎水性置換基が大きくなるにつれて、水と水素結合する非結合アミンの能力が低下したためである。<sup>14b</sup>

20

## 【0068】

CCS用途にとって最も重要なことには、すべての1°, 2°-アルキルエチレンジアミン付加Mg<sub>2</sub>(dobpd<sub>c</sub>)変異体が、水の存在下でCO<sub>2</sub>のステップ状吸着を示した(湿潤CO<sub>2</sub>曲線、図3)。すべての場合において、高温ステップは、同様の温度またはわずかに低い温度(<10の差)で起こり、乾燥CO<sub>2</sub>と比較して湿潤CO<sub>2</sub>下で高さは同様であった。対照的に、2ステップCO<sub>2</sub>吸着プロファイルを示す1°, 2°-アルキルエチレンジアミンの場合、低温ステップは、典型的には、湿潤条件下、より高い温度で起こった、(図3)。これは、おそらく、より高温のCO<sub>2</sub>吸着ステップから生じるカルバミン酸アンモニウム鎖よりも熱力学的に安定性が低いはずのカルバミン酸アンモニウム鎖の第2のセット上における水の安定化効果(Unveren et al., 2017, Petroleum 3, p. 37、Didas et al., 2014, Phys. Chem. Lett. 5, p. 4194、Bacsik et al., 2011, Langmuir 27, p. 11118、およびSayari and Belmabkhout, 2010, J. Am. Chem. Soc. 132, p. 6312、Serna-Guerrero et al., 2008, Ind. Eng. Chem. Res. 47, p. 9406)によるものである。この仮説と一致するように、EMM-50(ee-2)(ee-2-Mg<sub>2</sub>(dobpd<sub>c</sub>))(図3)およびEMM-50(pyrr-2)(pyrr-2-Mg<sub>2</sub>(dobpd<sub>c</sub>))は、1°, 2°-アルキルエチレンジアミンよりも熱力学的に安定ではないカルバミン酸アンモニウム鎖を形成し、また、乾燥状態と比較して湿潤状態で、より高いCO<sub>2</sub>吸着ステップ温度も示す。

30

## 【0069】

乾燥CO<sub>2</sub>流および湿潤CO<sub>2</sub>流の下での総質量取り込みの差は、主として、水の共吸

40

50

着に起因している可能性がある（図4）。アルキル置換基のサイズを大きくすると水の共吸着が減少する可能性があると仮定したが、この系列における最小のジアミン（e - 2）は、これら2つの曲線間の差が最小であり、湿潤条件下での追加の質量取り込みは約1.5 g / 100 g（ジアミン1つあたり水0.2分子）であった（図4）。対照的に、2つのCO<sub>2</sub>吸着ステップを示すより嵩高い1°, 2°-アルキルエチレンジアミンのすべてが、40においてジアミン1つあたりより多くの水を共吸着する（図4）。例えば、水の共吸着のこの増加の程度は、より小さいEMM-50（e - 2）（e - 2 - Mg<sub>2</sub>（dobpd<sub>c</sub>））（1.5 g / 100 g、ジアミン1つあたり水0.2分子）と比較すると、EMM-50（N-Hex-2-Mg<sub>2</sub>（dobpd<sub>c</sub>））（2.8 g / 100 g、ジアミン1つあたり水0.5分子）に関する湿潤および乾燥CO<sub>2</sub>等圧線間の重量不一致はより大きくなつた。特に、Mg<sub>2</sub>（dobpd<sub>c</sub>）の1°, 3°-アルキルエチレンジアミン置換変異体は、湿潤CO<sub>2</sub>下で冷却するとさらに劇的な水の共吸着(>4 g / 100 g、すべて水の場合)を示し、安定性の低いカルバミン酸アンモニウム鎖は、水と有利に相互作用する傾向が増大することを確認した（図3）。したがつて、Mg<sub>2</sub>（dobpd<sub>c</sub>）の嵩高い1°, 2°-アルキルエチレンジアミン付加変異体によって示された水の共吸着の増加は、おそらく低温CO<sub>2</sub>吸着ステップに対応している安定性の低いカルバミン酸アンモニウム鎖の直接的な結果である可能性が高い。対照的に、EMM-50（e - 2）（e - 2 - Mg<sub>2</sub>（dobpd<sub>c</sub>））は、おそらく、水との水素結合またはイオン双極子相互作用のための最小の表面を提示する、安定で、密に充填された鎖を形成する。にもかかわらず、すべての場合において、>60を超える温度で最小の水の共吸着が観察され、一般に、より高い温度で湿潤流からCO<sub>2</sub>を吸着することによって、水の共吸着を最小化できることを示唆している。

#### 【0070】

湿潤条件下での吸着/脱着サイクル。ジアミン上のアルキル基のサイズを大きくすると、温度スイング吸着プロセスにおけるジアミン損失に対して安定性が向上するかどうかを評価するために、Mg<sub>2</sub>（dobpd<sub>c</sub>）の1°, 2°-アルキルエチレンジアミン付加変異体を、湿潤条件下で吸着/脱着サイクルにかけた（図5）。EMM-50（e - 2）（e - 2 - Mg<sub>2</sub>（dobpd<sub>c</sub>））は、湿潤条件下で、急激なCO<sub>2</sub>吸着ステップおよび最小の水の共吸着を示すが、吸着/脱着サイクル中のジアミン損失に対するその傾向により、CCS用途にとって有用ではない（図5）。例えば、この材料を、模擬石炭煙道ガス流下での吸着（N<sub>2</sub>中湿潤15%CO<sub>2</sub>、40、5分）から、湿潤純粹CO<sub>2</sub>（140、5分）下での脱着までサイクルさせると、60サイクル後には約13%のジアミンが損失する（1サイクルあたり0.2%の損失）。上記のように、ジアミンの分子量を増加させると、ジアミンの損失に対するその熱安定性が増加する。nP<sub>r</sub>-2（60サイクルで23%の損失）を除いて、ジアミンの損失は、e - 2 のより大きな同族体で、すなわち、nBu-2（11%）、nPent-2（3%）、およびnHex-2（1%）で官能化されたMg<sub>2</sub>（dobpd<sub>c</sub>）をサイクルする際には、減少した。さらに、EMM-50（nPent-2）（nPent-2-Mg<sub>2</sub>（dobpd<sub>c</sub>））およびEMM-50（nHex-2-Mg<sub>2</sub>（dobpd<sub>c</sub>））のCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Oサイクル容量は、60の吸着/脱着サイクルにわたって非常に安定したままであった。同様の傾向が、分枝鎖アルキル基で観察された（i-2: 24%；cPent-2: 8%；3-Pent-2: 5%の60サイクルにわたるジアミン損失）。結果として、この研究におけるより大きなジアミンで、例えば、nPent-2およびn-Hex-2で官能化されたMg<sub>2</sub>（dobpd<sub>c</sub>）変異体は、最も安定な吸着/脱着サイクルを示し、したがつてCCSプロセスにおける長期適用に最も好適である。

#### 【0071】

より嵩高いジアミンを用いた2つのCO<sub>2</sub>吸着ステップの原因。骨格Zn<sub>2</sub>（dobpd<sub>c</sub>）およびそのジアミン付加変異体（Mg類似体と同構造である）に関する先に報告された単結晶X線回折構造は、嵩高いアルキルエチレンジアミンで観察される2ステップ吸着挙動の原因に関する可能性の高い説明を提供する（図6）。Zn<sub>2</sub>（dobpd<sub>c</sub>）の

10

20

30

40

50

六角形チャネルは、均一ではなく、その代わりに、互いに向き合った3セットのペアの $Z_{n^2+}$ 中心を有する。結果として、近位ジアミンのペアは、c軸に沿って走り、2°アミン上より大きなアルキル基は、ジアミンの隣接しているセットの間で増え不利な立体相互作用をもたらす。これらの不利な相互作用は、カルバミン酸アンモニウム相おいて悪化し、MN結合への $\text{CO}_2$ 挿入により、アルキル置換アミンは互いにより接近する。したがって、本発明者は、図6に示すように、2つの $\text{CO}_2$ 吸着ステップを示す吸着剤の場合、高温ステップは、金属部位の半分におけるカルバミン酸アンモニウム鎖の形成に対応していると仮定する。ある部位でのカルバミン酸アンモニウム鎖の形成は、その隣接部位への $\text{CO}_2$ の挿入には不利となり、ヒンダードカルバミン酸アンモニウム鎖の形成を促進するためには、吸着のための推進力の増加（例えば、等圧測定での温度の低下または等温測定での圧力の増加）が必要である。非結合アミン上の置換基のサイズを大きくすると、第2の吸着ステップの熱力学的有利性が着実に低下することになる。したがって、ジアミン上のアルキル置換基のサイズを大きくすることの予想外の結果は、骨格のa-b平面における好ましくない相互作用に起因する2つの異なる $\text{CO}_2$ 吸着ステップの発生である。特に、カルバミン酸アンモニウム鎖の第2に形成されたセットは、熱力学的に安定性が低いため、増加する水の共吸着のための最も可能性の高い結合部位である（図3～4）。

### 【0072】

これまでに提示した発見は、CCSのための $Mg_2(\text{dobpd}c)$ の1°、2°-アルキルエチレンジアミン付加変異体の適用性における2つの競合する傾向を示唆している：すなわち、2°アミン上のアルキル基のサイズが大きくなると、吸着/脱着サイクル時のジアミン損失の安定性が増すが、a-b平面におけるジアミンの隣接セット間の立体相互作用に起因して2つの $\text{CO}_2$ 吸着ステップももたらす。これらの不安定化相互作用は、煙道ガス条件下での材料の潜在的な吸着容量を低下させ、安定性の低いカルバミン酸アンモニウム鎖の形成に起因して $\text{CO}_2$ との $\text{H}_2\text{O}$ 共吸着の増加をもたらす。これらの結果に基づいて、本発明者は、隣接するジアミン間の立体相互作用を低減することで、これらの2ステップの $\text{CO}_2$ 吸着/脱着プロファイルを緩和し、上記吸着剤の最適な特徴、すなわち、吸着/脱着サイクルに対する安定性、1つの急激な $\text{CO}_2$ 吸着ステップ、および最小の水の共吸着を兼ね備える材料をもたらすはずである、と仮定した。

### 【0073】

拡張骨格 $Mg_2(\text{dotpd}c)$ の合成。隣接するジアミン間の好ましくない相互作用を最小限に抑えるための1つの戦略は、ベース骨格を、a-b平面内の金属部位間の間隔が大きい等網状構造に変更することである。具体的には、配位子を $\text{dobpd}c^{4-}$ から、テルフェニル配位子 $\text{dotpd}c^{4-}$ (4,4"-オキシド-[1,1':4',1"]-テルフェニル]-3,3"-ジカルボキシレート)に変更は、金属中心が、 $Mg_2(\text{dotpd}c)$ と比較して、 $Mg_2(\text{dobpd}c)$ におけるa-b平面において約5ささらに離れるように、カルバミン酸アンモニウム鎖を互いからより良好に分離すべきである（図7）。Xiao et al., 2016, J. Am. Chem. Soc. 138, p. 14371を参照されたい。しかしながら、 $Mg_2(\text{dotpd}c)$ における $Mg^{2+}$ 中心は、対応する $\text{Fe}^{2+}$ 骨格の場合のように、 $Mg_2(\text{dobpd}c)$ におけるようなc軸に沿って同様の距離にあるべきであり（Xiao et al., 2016, J. Am. Chem. Soc. 138, p. 14371を参照されたい）、カルバミン酸アンモニウム鎖の協同形成を潜在的に可能にする。 $Mg_2(\text{dotpd}c)$ は、この論文の前には調製されていなかったが、関連する $\text{Fe}$ 骨格（Xiao et al., 2016, J. Am. Chem. Soc. 138, p. 14371を参照されたい）は、 $\text{Co}$ 系骨格として、および官能化テルフェニル配位子を組み込んでいる関連骨格として、先に報告されている（Park and, 2010, Chem. Commun. 46, p. 610, Deng et al., 2012, Science 336, p. 1018; Lim et al., 2017, Inorg. Chem.、Fracaroli et al., 2016, J. Am. Chem. Soc. 138, p. 8352を参照されたい）。幸いなことに、 $\text{H}_4\text{dobpd}c$ および $Mg(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{14c}$ (0.55:0.45 MeOH:DMF、1

20、14時間)から、Mg<sub>2</sub>(dobpdc)を調製するために使用したのと同じソルボサーマル条件により、Mg<sub>2</sub>(dotpdc)を、オフホワイトの結晶性固体として高収率で得た。残念なことに、本発明者は、Mg<sub>2</sub>(dotpdc)またはその金属類似体を、粉末または単結晶X線回折によってそれらの構造を確認するのに十分な結晶化度で調製することができなかった。にもかかわらず、この材料の粉末X線回折パターンは、Mg<sub>2</sub>(dobpdc)と同じ等網状構造の細孔拡張骨格と一致している。細孔径の大きい多くの金属有機骨格とは対照的に、Mg<sub>2</sub>(dotpdc)は、細孔から溶媒を排出した後の細孔崩壊の証拠を示さず(Zhou et al., 2012, Chem. Rev. 112, p. 673、Furukawa et al., 2013, Science 341, p. 123044、Eddaoudi et al., 2002, Science 295, p. 469. Bae et al., 2009, Chem. Mater. 21, p. 4768、およびNelson et al., 2009, J. Am. Chem. Soc. 131, p. 458を参照されたい)、相互浸透構造を形成することはできず<sup>16</sup>(Deng et al., 2012, Science 336, p. 1018)、 $3103 \pm 29\text{m}^2/\text{g}$ の高い77K N<sub>2</sub>ブルナウラー・エメット・テラー(BET)表面積(ラングミュア表面積:  $5842 \pm 27\text{m}^2/\text{g}$ )をもたらす。さらに、25、35、および45の吸着等温線における低圧でのCO<sub>2</sub>の急激な取り込みによって、Mg<sub>2</sub>(dotpdc)におけるアクセス可能なMg<sup>2+</sup>部位の存在が確認された。クラウジウス-クラペイロンの関係(方程式2)から判定すると、低充填での吸着のCO<sub>2</sub>示差熱( $h_{ads}$ )は、-40kJ/molであった。この $h_{ads}$ は、開放Mg<sup>2+</sup>部位を有する関連する金属有機骨格のそれと同様であり、例えば、Mg<sup>2</sup>(dobpdc)(-44kJ/mol)<sup>14</sup>d(Drisdell et al., 2015, Phys. Chem. Chem. Phys. 17, p. 2144; )およびMg<sub>2</sub>(dobdc)(dobdc<sup>4-</sup>=2,5-ジオキシド-1,4-ベンゼンジカルボキシレート)(-42kJ/mol)(Mason et al., 2011, Energy Environ. Sci. 4, p. 3030)。

#### 【0074】

Mg<sub>2</sub>(dotpdc)の1°, 2°-アルキルエチレンジアミン付加変異体におけるCO<sub>2</sub>吸着、水の共吸着、および吸着/脱着サイクル。単一のCO<sub>2</sub>吸着ステップが達成できるかどうかを判定するために、Mg<sub>2</sub>(dobpdc)で2つのCO<sub>2</sub>吸着ステップを示す嵩高い1°, 2°-アルキルエチレンジアミンをMg<sub>2</sub>(dotpdc)にグラフトした。標準的なグラフト化手順では、Mg<sub>2</sub>(dotpdc)の大きな細孔において過剰なジアミンが存在するため、ほとんどの場合、>100%のジアミン充填率が生じた。したがって、Mg<sub>2</sub>(dotpdc)のジアミン付加変異体の活性化温度を、N<sub>2</sub>分解曲線に基づいて慎重に最適化して、金属結合ジアミンを失うことなく、細孔からの過剰なジアミンの完全な除去を容易にした。この戦略を使用して、図2に示した嵩高い1°, 2°-アルキルエチレンジアミン(nHept-2を含む)で官能化されたMg<sub>2</sub>(dotpdc)変異体を調製し、活性化後に高いジアミン充填率(>90%)のままであった。しかしながら、今まで、EMM-51(e-2)(e-2-Mg<sub>2</sub>(dotpdc))の高品質なサンプルを再現性よく調製することはできなかった。おそらく、このジアミンに曝露されると骨格が劣化するためである。

#### 【0075】

Mg<sub>2</sub>(dobpdc)における2ステップCO<sub>2</sub>吸着/脱着挙動の原因に関する本発明者の仮説と一致して、Mg<sub>2</sub>(dotpdc)の1°, 2°-アルキルエチレンジアミン付加変異体のすべては、等圧測定において単一のCO<sub>2</sub>吸着ステップを示す。さらに、EMM-51(nHept-2-Mg<sub>2</sub>(dotpdc))の40のCO<sub>2</sub>等温線は、CO<sub>2</sub>吸着時に单一ステップを示し、平衡測定では、2つのCO<sub>2</sub>吸着ステップも観察されなかつことを確認している。多くの場合、CO<sub>2</sub>吸着ステップは、予想よりも短かつたが、これは、おそらく、結晶性の低さ、および/または、カルバミン酸アンモニウム鎖の完全な形成を妨げるこの骨格における欠陥の存在のためである。Mg<sub>2</sub>(dobpdc)で観測される高温ステップと同様に、直鎖アルキル基で置換された1°, 2°-アルキ

10

20

30

40

50

ルエチレンジアミンのための Mg<sub>2</sub>(dotpdc) における CO<sub>2</sub> 吸着ステップは、ほぼ同じ温度で起こる（ステップの変曲点：nPr - 2 = 123；nBu = 126；nPent = 126；nHex = 127；nHept = 127）（図 8a）。特に、CO<sub>2</sub> 吸着ステップ温度は、Mg<sub>2</sub>(dobpdc) におけるものに比べて、Mg<sub>2</sub>(dotpdc) におけるものは約 10 °C 高い。Mg<sub>2</sub>(dobpdc) および Mg<sub>2</sub>(dotpdc) における Mg<sup>2+</sup> 中心の類似性を考えると、Mg<sub>2</sub>(dobpdc) と比較した場合に、Mg<sub>2</sub>(dotpdc) における CO<sub>2</sub> 吸着の熱力学的有利性がわずかに増加するのは、おそらく、元の骨格の CO<sub>2</sub> 吸着相において不利な立体相互作用が排除されるためである。対照的に、アルキル基上の分枝は、CO<sub>2</sub> 吸着ステップに対してより実質的な効果を有する。骨格を Mg<sub>2</sub>(dobpdc) から Mg<sub>2</sub>(dotpdc) に変更すると、嵩高い 1°, 2° - アルキルエチレンジアミンと一緒に、問題のある 2 ステップ吸着プロファイルが排除されることを見出したことから、本発明者は、湿潤条件下での CO<sub>2</sub> 吸着のそれらの可能性を検討した。これらの実験の結果を図 9 にまとめる。これらの材料は、強力に結合したカルバミン酸アンモニウム鎖の単一セットを形成するはずであるため、本発明者は、疎水性アルキル基で官能化されたジアミンは、湿潤条件下で CO<sub>2</sub> 吸着時に最小の水の共吸着を示すはずであると予測した。幸いなことに、40 °C での乾燥状態と湿潤状態との間の最小過剰質量取り込みを有するステップ状吸着は、Mg<sub>2</sub>(dotpdc) のジアミン付加変異体のすべてで観察された（緑のカラムと青のカラムの違い、図 9）。例えば、EMM-51(nHept-2-Mg<sub>2</sub>(dotpdc)) は、わずか約 0.8 g / 100 g の H<sub>2</sub>O の共吸着を示し、それはジアミン 1 つあたり 0.2 分子に対応している。興味深いことに、これは、EMM-50(e-2)(e-2-Mg<sub>2</sub>(dobpd)) におけるジアミン 1 つあたりに共吸着された水とほぼ同じ量であり、单一の CO<sub>2</sub> 吸着ステップも示す。特に、これらの材料の湿潤 N<sub>2</sub> 等圧線（紫色のカラム、図 9）により、CO<sub>2</sub> の非存在下で、おそらく未結合アミンへの水素結合を介して水の吸着が容易に起こることが確認される。したがって、これらの材料における最小の水の共吸着は、H<sub>2</sub>O を排除する疎水性アルキル基で裏打ちされた高度に安定化されたカルバミン酸アンモニウム鎖の形成に起因している可能性がある。重要なことに、Mg<sub>2</sub>(dotpdc) の 1°, 2° - アルキルエチレンジアミン付加変異体で観察された水の共吸着の最小量は、CCS プロセスでの H<sub>2</sub>O 脱着と関連した寄生エネルギーコストを削減するはずである。

#### 【0076】

また、Mg<sub>2</sub>(dotpdc) のいくつかのジアミン付加変異体のサイクル安定性も評価した（図 10）。Mg<sub>2</sub>(dobpdc)（図 5）と同様に、より高分子量のジアミンで官能化された Mg<sub>2</sub>(dotpdc) 変異体は、ジアミン損失に対してより大きな熱安定性を示した。さらに、EMM-51(nHept-2-Mg<sub>2</sub>(dotpdc)) および EMM-51(nPent-2)(nPent-2-Mg<sub>2</sub>(dotpdc)) は、60 サイクルにわたってジアミン損失が最小（~3%）の安定した吸着 / 脱着サイクルを示した。これらのサイクル実験では、対応する Mg<sub>2</sub>(dobpdc) 変異体（140）と比較して、わずかに高い脱着温度（150 °C）が必要であったことに留意すべきである。これらの材料における水の共吸着の程度が低いことを考えると、これらの実験におけるサイクル容量はほぼ完全に CO<sub>2</sub> 吸着 / 脱着によるものであり、したがって、湿潤条件下でのサイクルのための合理的に高い CO<sub>2</sub> 作業容量（> 8 g / 100 g, > 1.8 mmol / g）を実証している。

#### 【0077】

Zn<sub>2</sub>(pc-dobpdc) の単結晶 X 線回折構造および Mg<sub>2</sub>(pc-dobpd) の合成。親骨格を Mg<sub>2</sub>(dobpdc) から Mg<sub>2</sub>(dotpdc) に変更すると、嵩高い 1°, 2° - アルキルエチレンジアミンによる望ましくない 2 ステップ CO<sub>2</sub> 吸着プロファイルが除かれるが、この骨格の使用には、Mg<sub>2</sub>(dobpdc) と比較して、いくつかの欠点がある。これらの欠点には、a) 有機リンカーの分子量が大きいため約 20% 低い重量容量、および b) Mg<sub>2</sub>(dotpdc) の結晶学的密度が約 30% 低いため約 40% 低い体積容量が含まれる。Gygiet al., 2016, Chem. M

10

20

30

40

50

a t e r . 2 8 , p . 1 1 2 8 を参照されたい。M g<sub>2</sub>(d o t p d c)の結晶学的密度の測定は、その結晶性が低いため困難であることが分かっている。M g<sub>2</sub>(d o t p d c)およびM g<sub>2</sub>(d o b p d c)の結晶学的密度の比は、同構造のF e骨格の比から推定した。活性化されたF e<sub>2</sub>(d o t p d c)の結晶学的密度は、粉末X線回折によって、約0.462g/cm<sup>3</sup>と測定された(Xiao et al., 2016, J. Am. Chem. Soc. 138, p. 14371を参照されたい)。活性化されたF e<sub>2</sub>(d o b p d c)の結晶学的密度は、粉末X線回折によって、0.6750g/cm<sup>3</sup>であると以前に測定されていた(Gygis et al., Chem. Mater. 28, p. 1128を参照されたい)。したがって、F e<sub>2</sub>(d o t p d c)の結晶学的密度は、F e<sub>2</sub>(d o b p d c)のそれより31%低い。F e<sub>2</sub>(d o b p d c)(F e<sup>2+</sup>部位1つあたり1CO<sub>2</sub>=5.46mmol/g)と比較して17%低いF e<sub>2</sub>(d o t p d c)の重量容量(F e<sup>2+</sup>部位1つあたり1CO<sub>2</sub>=4.52mmol/g)は、F e<sub>2</sub>(d o b p d c)の体積容量(F e<sup>2+</sup>部位1つあたり1CO<sub>2</sub>=3.69mmol/cm<sup>3</sup>)と比較して、約43%低いF e<sub>2</sub>(d o t p d c)の体積容量(F e<sup>2+</sup>部位1つあたり1CO<sub>2</sub>=2.09mmol/cm<sup>3</sup>)をもたらす。ジアミン付加金属有機骨格におけるCO<sub>2</sub>の吸着は、金属部位1つあたり1つのCO<sub>2</sub>の比率で起こり、骨格の官能化は、単位セルに関して最小限の影響しか与えないため、これらの比率は、ジアミン付加変異体にもおおよそ変換されるはずである。したがって、隣接するカルバミン酸アンモニウム鎖間の不利な立体相互作用を克服することができるM g<sub>2</sub>(d o b p d c)と同様の結晶学的密度を有する骨格が求められていた。上記のように、M g<sub>2</sub>(d o b p d c)の歪んだ六角形の細孔は、互いに向き合っている、隣接しているカルバミン酸アンモニウム鎖の対をなすセットをもたらす。この歪んだ細孔構造は、同構造のZn<sub>2</sub>(d o b p d c)(DMA)<sub>2</sub>の単結晶X線回折構造におけるN,N-ジメチルアセトアミド(DMA)溶媒分子によって図示され(図11)、観察された2ステップCO<sub>2</sub>吸着/脱着プロファイルの原因である。対照的に、均一な六角形のチャネルを有する骨格は、a-b平面におけるこれらの対をなす金属部位のセットを有していないため、隣接するジアミン部位間の立体相互作用は減少することになる。

#### 【0078】

本発明者は、異性体配位子d o b d c<sup>4-</sup>(2,5-ジオキシド-1,4-ベンゼンジカルボキシレート)およびm-d o b d c<sup>4-</sup>(2,4-ジオキシド-1,5-ベンゼンジカルボキシレート)を組み込んでいる骨格は、わずかに異なる細孔構造およびガス吸着特性を有することを以前に報告した。Kapelowski et al., 2014, J. Am. Chem. Soc., 136, p. 12119を参照されたい。本発明者は、Zn<sub>2</sub>(d o b p d c)とは異なる細孔構造を有するかどうかを判定するために、Zn-I RMOF-74-IIの単結晶、またはZn<sub>2</sub>(p c - d o b p d c)(p c - d o b p d c<sup>4-</sup>=3,3'-ジオキシビフェニル-4,4'-ジカルボキシレート、p c=パラ-カルボキシレート)、d o b p d c<sup>4-</sup>、<sup>16</sup>に対して構造が異性体である配位子で調製された、最近報告された骨格を調製した。実際に、Zn<sub>2</sub>(p c - d o b p d c)(DMA)<sub>2</sub>の単結晶X線回折構造は、均一な六角形のチャネルを示す(図11)。骨格構造のこの微妙な変化には、キラル空間群P3<sub>2</sub>21からアキラル空間群

#### 【化5】

R3

への変更が伴い、それは、Zn<sub>2</sub>(d o b p d c)(DMA)<sub>2</sub>におけるこれらの芳香環の間の38.3(2)°のねじれとは対照的に、Zn<sub>2</sub>(p c - d o b p d c)(DMA)<sub>2</sub>における2つの芳香環の共平面性によって維持される。Zn<sub>2</sub>(p c - d o b p d c)(DMA)<sub>2</sub>におけるZn<sup>2+</sup>中心の均一な配向とは別に、Zn<sub>2</sub>(p c - d o b p d c)(DMA)<sub>2</sub>およびZn<sub>2</sub>(d o b p d c)(DMA)<sub>2</sub>の構造は、非常に似ており、c軸に沿った単位セルの長さはほぼ同じである(Zn<sub>2</sub>(p c - d o b p d c)(DMA)<sub>2</sub>の場合6.719、Zn<sub>2</sub>(d o b p d c)(DMA)<sub>2</sub>の場合6.694)。特に

10

20

20

30

40

40

50

、 $Zn_2(p\text{c}-d\text{o b p d c})(DMA)_2$ ( $1.103\text{ g/cm}^3$ )の結晶学的密度は、 $Zn_2(d\text{o b p d c})(DMA)_2$ ( $1.066\text{ g/cm}^3$ )の結晶学的密度とほぼ同じである。したがって、これらの骨格のジアミン付加変異体の体積容量は、類似しているべきである。

#### 【0079】

本発明者は、 $Zn_2(p\text{c}-d\text{o b p d c})(DMA)_2$ の単結晶X線回折構造に基づいて、 $Mg_2(p\text{c}-d\text{o b p d c})$ のジアミン付加変異体は、対応する $Mg_2(d\text{o b p d c})$ 類似体よりもa-b平面においてより規則的に間隔を空けたジアミン有し、したがって、単一の $\text{CO}_2$ 吸着ステップを示すはずである、と推測した。 $Zn_2(p\text{c}-d\text{o b p d c})$ の $Mg$ 類似体は、以前に調製されているが(Deng et al., 2012, Science, 2012, 336, p. 1018)、報告されている77K  $N_2$  BET表面積( $2510\text{ m}^2/\text{g}$ )は、 $Mg_2(d\text{o b p d c})$ のそれ( $3326\text{ m}^2/\text{g}$ )よりも有意に低く(McDonald et al., 2015, Nature, 519, p. 303)、それは、それらの $Zn$ 類似体の同様な単結晶X線回折構造を考えると、予想されないことである(図11)。公開された手順に従うが、 $N,N$ -ジメチルホルムアミドおよびMeOHでより徹底的に洗浄すると、増加した77K  $N_2$  BET表面積( $2998 \pm 88\text{ m}^2/\text{g}$ )を有する $Mg_2(p\text{c}-d\text{o b p d c})$ が得られた。 $Mg_2(p\text{c}-d\text{o b p d c})$ の予想BET表面積は、以前に報告された計算方法を使用すると、 $2299\text{ m}^2/\text{g}$ とシミュレートされた(Frost et al., 2006, J. Phys. Chem. B 110, p. 9565を参照されたい)。この値は、測定された表面積( $2998 \pm 88\text{ m}^2/\text{g}$ )より低いが、 $Mg_2(d\text{o b p d c})$ のシミュレートされた表面積( $3037\text{ m}^2/\text{g}$ )よりも低く。したがって、 $Mg_2(d\text{o b p d c})$ と比較した $Mg_2(p\text{c}-d\text{o b p d c})$ の低い表面積は、 $Mg_2(p\text{c}-d\text{o b p d c})$ のそれらの異なる細孔構造および不完全な活性化に起因している可能性が高い。このより高い表面積の材料を使用して、この骨格における $\text{CO}_2$ 吸着のhadsは、開放 $Mg^{2+}$ 部位を有する他の吸着剤のそれと同様(-38kJ/mol)であることが測定された。Drisde11 et al., 2015, Phys. Chem. Chem. Phys. 17, p. 2144、およびMason et al., 2011, Energy Environ. Sci., 4, p. 3030を参照されたい。したがって、 $Mg_2(d\text{o b p d c})$ と $Mg_2(p\text{c}-d\text{o b p d c})$ との主な構造上の違いは、後者の骨格の六角形チャネル内の $Mg^{2+}$ 部位の均一な分布である。

#### 【0080】

$Mg_2(p\text{c}-d\text{o b p d c})$ の $1^\circ$ ,  $2^\circ$ -アルキルエチレンジアミン付加変異体における $\text{CO}_2$ 吸着、水の共吸着、および吸着/脱着サイクル。 $Mg_2(p\text{c}-d\text{o b p d c})$ の $Mg^{2+}$ 部位上の結合されたメタノールを、 $1^\circ$ ,  $2^\circ$ -アルキルエチレンジアミンと交換する標準的な手順を用いて、対応するジアミン付加骨格を調製した。ほとんどの場合、高いジアミン充填率(90%)を得ることができ、大きなジアミンnHept-2を使用しても、79%というかなり高いジアミン充填率が確実に得られた。驚くべきことに、すべての直鎖 $1^\circ$ ,  $2^\circ$ -アルキルエチレンジアミンは、nHept-2でさえも、ほぼ同じ温度において、 $Mg_2(p\text{c}-d\text{o b p d c})$ (図12a)にグラフトさせると、単一の急激な $\text{CO}_2$ 吸着ステップを示す(ステップの変曲点: e-2: 117; nPr-2 = 116; nBu = 117; nPent = 116; nHex = 112; nHept = 112)。さらに、EMM-52(nHept-2-Mg $_2(p\text{c}-d\text{o b p d c})$ )の40における $\text{CO}_2$ 吸着等温線により、0.7mbarにおいて単一の $\text{CO}_2$ 吸着ステップの存在が確認された。同様に、分枝鎖 $1^\circ$ ,  $2^\circ$ -アルキルエチレンジアミン(図12b)および嵩高い $1^\circ$ ,  $3^\circ$ -アルキルエチレンジアミンは、この骨格において、単一の $\text{CO}_2$ 吸着ステップを示し、ステップ温度は $Mg_2(d\text{o t p d c})$ で観察された温度と同等である。したがって、骨格を $Mg_2(p\text{c}-d\text{o b p d c})$ に変更すると、金属部位の配向がわずかに変化し、 $Mg_2(d\text{o b p d c})$ においてこれらのジアミンで観察された2ステップ $\text{CO}_2$ 吸着/脱着プロファイルが完全に防止される。さら

に、CO<sub>2</sub>脱着の際に観察された最小のヒステリシスに起因して、これらの吸着剤は、EMM-52(cPent-2)(cPent-2-Mg<sub>2</sub>(pc-dobpdc))を除いて、140の温度で、純粋なCO<sub>2</sub>の下で、再生させることができた。対応するMg<sub>2</sub>(dotpdc)系吸着剤と比較して、CO<sub>2</sub>ステップ圧力が低く、かつ重量容量および体積容量が大きいため、Mg<sub>2</sub>(pc-dobpdc)のこれらの1°, 2°-アルキルエチレンジアミン付加変異体は、CCSにとってより有望な吸着剤である。

#### 【0081】

煙道ガスからのCO<sub>2</sub>除去のための吸着剤のこのファミリーの適用性をさらに評価するために、湿潤条件下でのそれらの性能をTGAによって評価した。これらの研究結果を図13にまとめる。Mg<sub>2</sub>(dobpdc)およびMg<sub>2</sub>(dotpdc)と同様に、Mg<sub>2</sub>(pc-dobpdc)のジアミン付加変異体は、乾燥CO<sub>2</sub>下と同様な温度の湿潤条件下で、CO<sub>2</sub>のステップ状吸着を示す。図3-4に示した結果とは対照的に、最小のジアミンで官能化された変異体、EMM-52(e-2)(e-2-Mg<sub>2</sub>(pc-dobpdc))は、重量(約5.6g/100g)およびモル(ジアミン1つあたり水0.8分子)の両方に関して、この系列において、湿潤条件下で、最も高い水の共吸着を示した(図13)。さらに、ジアミンの直鎖アルキル基が大きくなるにつれて、水の共吸着量が着実に減少することがMg<sub>2</sub>(pc-dobpdc)において観察され、EMM-52(nHept-2-Mg<sub>2</sub>(pc-dobpdc))では、水の共吸着は、わずか1.7g/100g(ジアミン1つあたり水0.3分子)となる。分枝鎖アルキル基でも同じ傾向が観察された(図13)。この水の共吸着度の着実な減少は、Mg<sub>2</sub>(dobpdc)およびMg<sub>2</sub>(dotpdc)の両方で観察された結果とは対照的であり、前者の場合では、第2のCO<sub>2</sub>吸着ステップの存在により、より多くの水の共吸着が、より大きなジアミンで観察され(図4)、一方、後者の場合では、ほぼ同じモル量の水の共吸着(ジアミン1つあたり水0.2~0.3分子)が、すべてのジアミンで観察され、それは、おそらくテルフェニル骨格の疎水性の増加によるものである。

#### 【0082】

大きなアルキル基を有するジアミンを使用する別の潜在的な利点は、それらのより低い分子量の類似体と比較して、サイクル安定性が一貫して改善されている点である(図5, 10)。この傾向と一致して、EMM-52(nHept-2-Mg<sub>2</sub>(pc-dobpdc))は、優れた熱安定性を示し、60サイクルにわたるジアミン損失(<1%)は無視できるが、EMM-52(nPent-2)(nPent-2-Mg<sub>2</sub>(pc-dobpdc))は、サイクル時に緩やかなジアミン損失(~5%)を示した(図14)。さらに、EMM-52のサイクル容量は高く(~13g/100g)、それは、湿潤等圧測定で共吸着された水の最小量を考慮すると(~1.7g/100g、図13)、主としてCO<sub>2</sub>に相当する(~11.3g/100g = 2.6mmol/g)。予想したように、このサイクリング容量は、EMM-51(nHept-2-Mg<sub>2</sub>(dotpdc))に関して観察されたもの(~8.1g/100g = 1.8mmol/g、図10)よりも高い、後者の場合、親骨格の分子量が大きいためである。したがって、EMM-52は、その急激なCO<sub>2</sub>吸着/脱着ステップ、湿潤条件下での最小の水の共吸着、高い熱安定性、および低いCO<sub>2</sub>吸着ステップ圧力により、CCS用途のためにさらに研究する価値がある。

#### 【0083】

##### 結論

本明細書に記載した実施例および実施形態は、単に例示を目的とし、それを踏まえた様々な修正または変更が当業者に示唆され、本出願の趣旨および権限ならびに添付の特許請求の範囲内に含まれることが理解される。本明細書で引用したすべての刊行物、特許、および特許出願は、あらゆる目的のためにそれらの全体が参照により本明細書に組み込まれる。

10

20

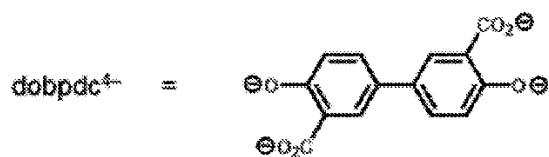
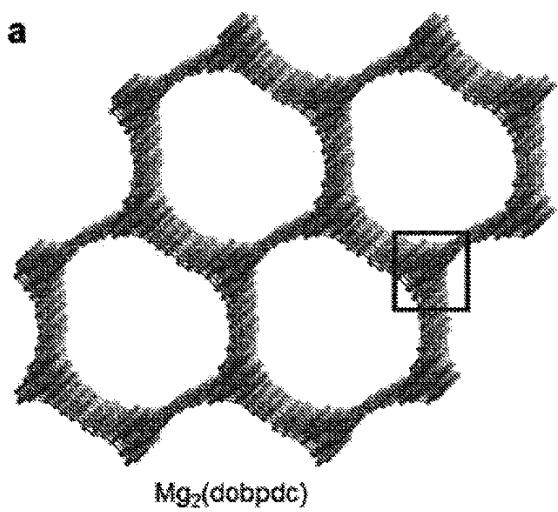
30

40

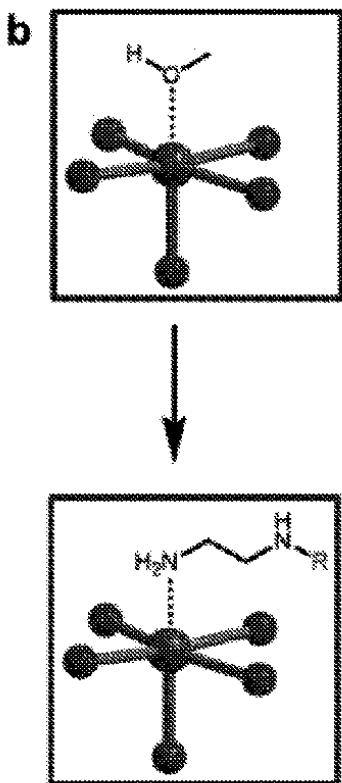
50

【図面】

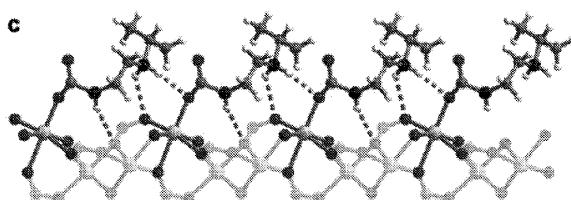
【図 1 a】



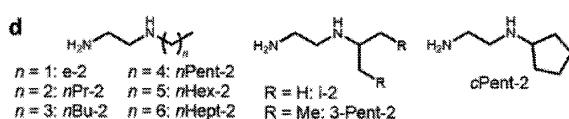
【図 1 b】



【図 1 c】



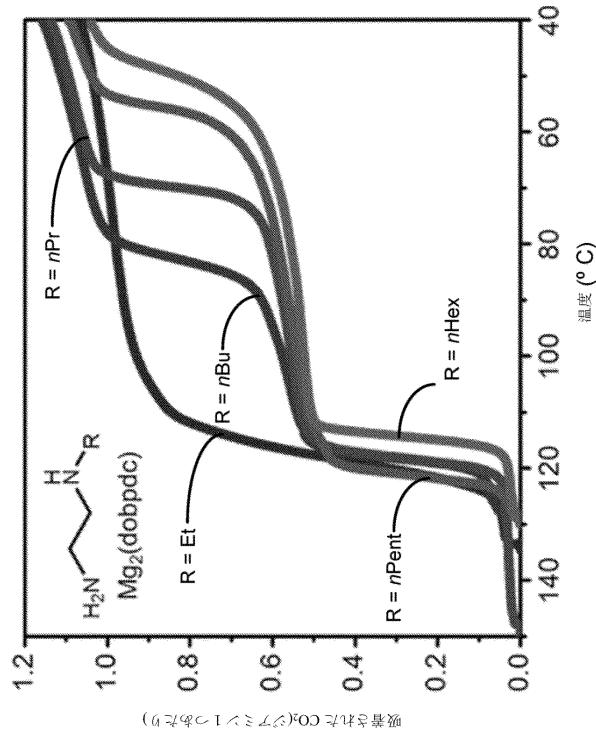
【図 1 d】



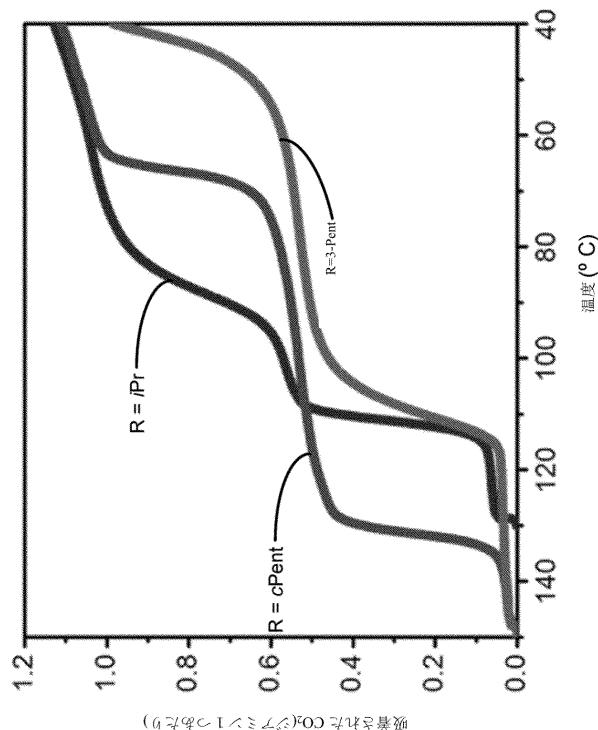
40

50

【図 2 A】



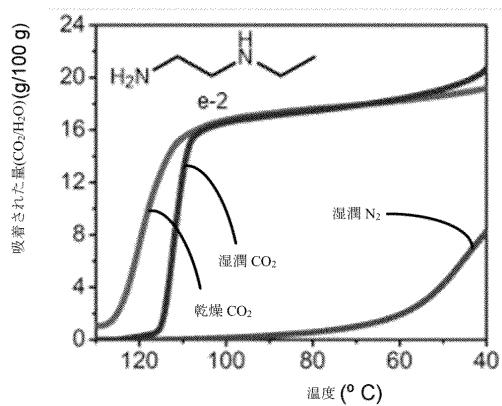
【図 2 B】



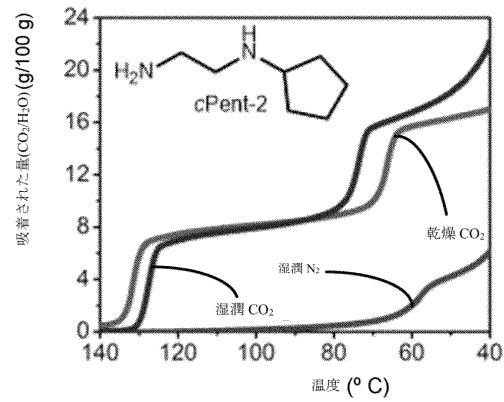
10

20

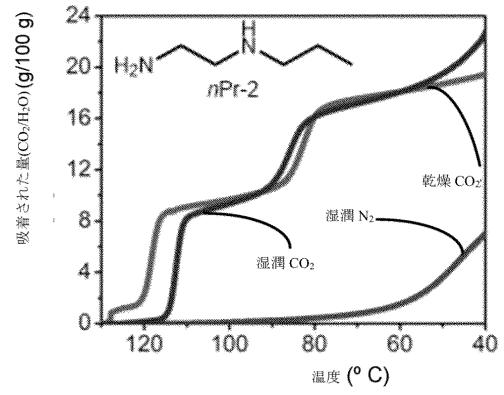
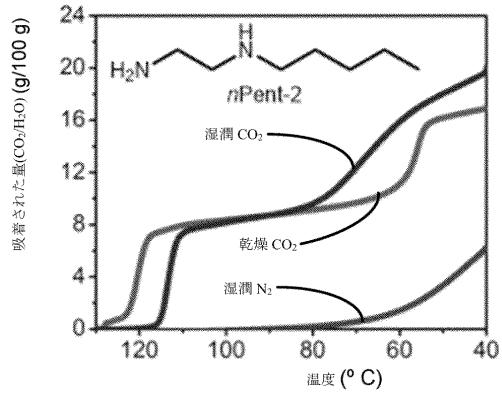
【図 3 A】



【図 3 B】



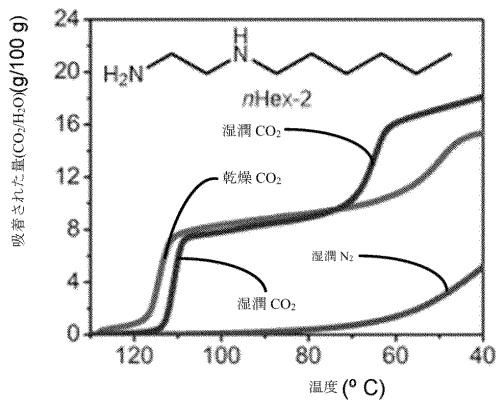
30



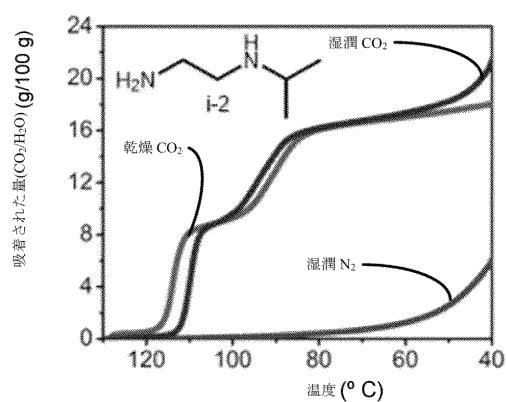
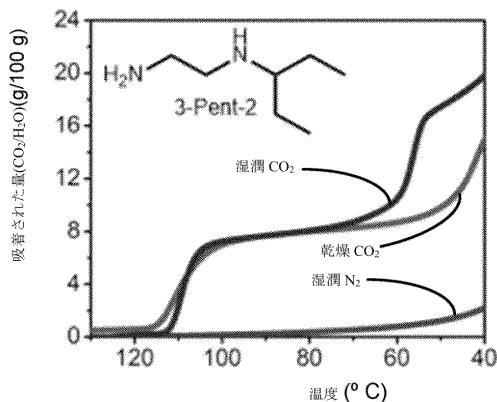
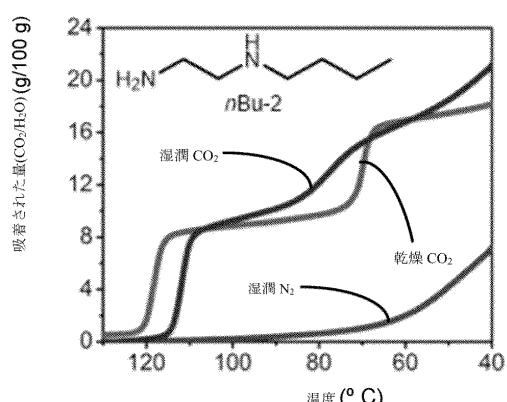
40

50

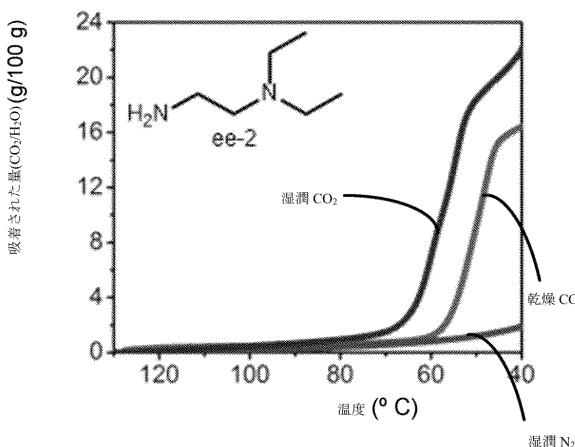
【図 3 C】



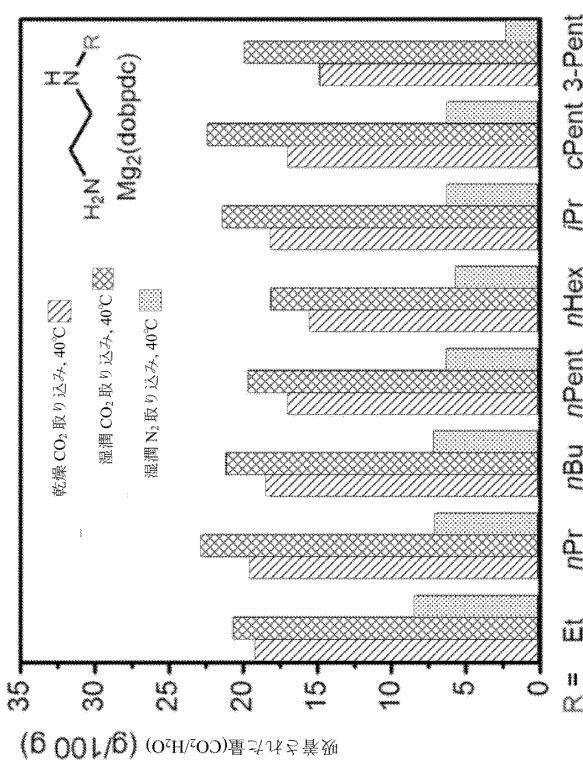
【図 3 D】



【図 3 E】



【図 4】



10

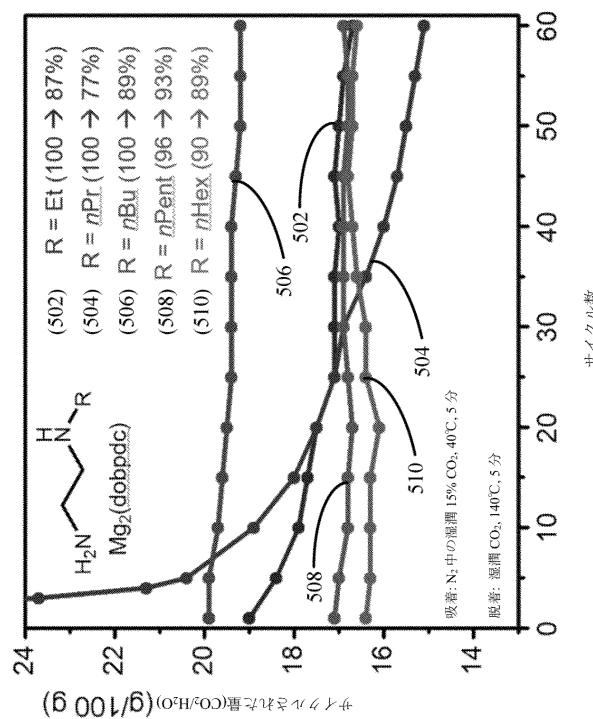
20

30

40

50

【図 5】



【図 6】

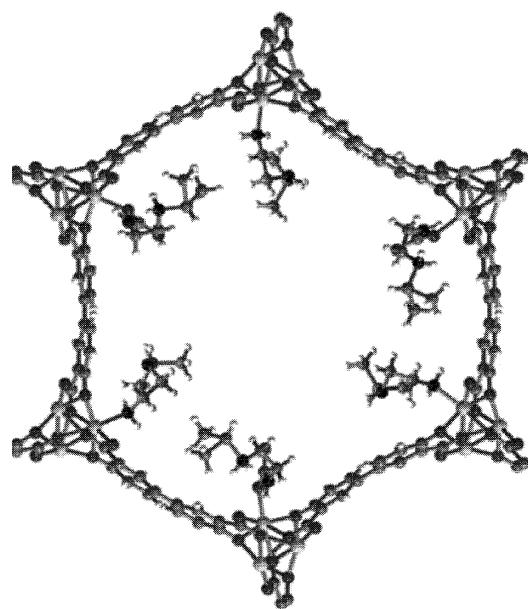


Figure 6

10

20

【図 7】

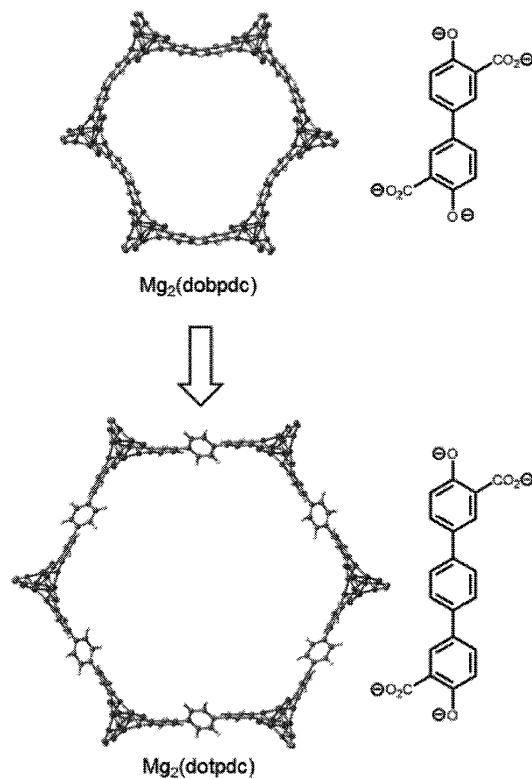
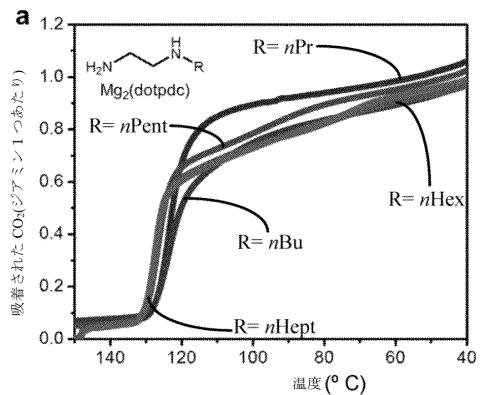


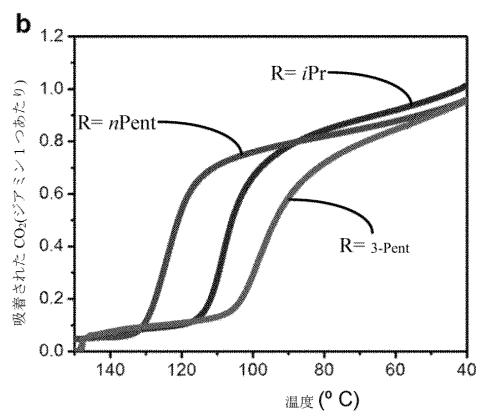
Figure 7

30

【図 8】

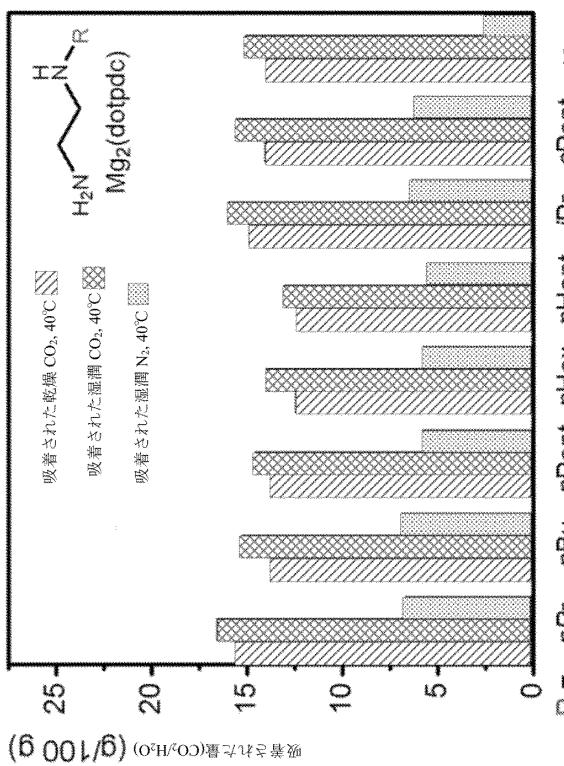


40

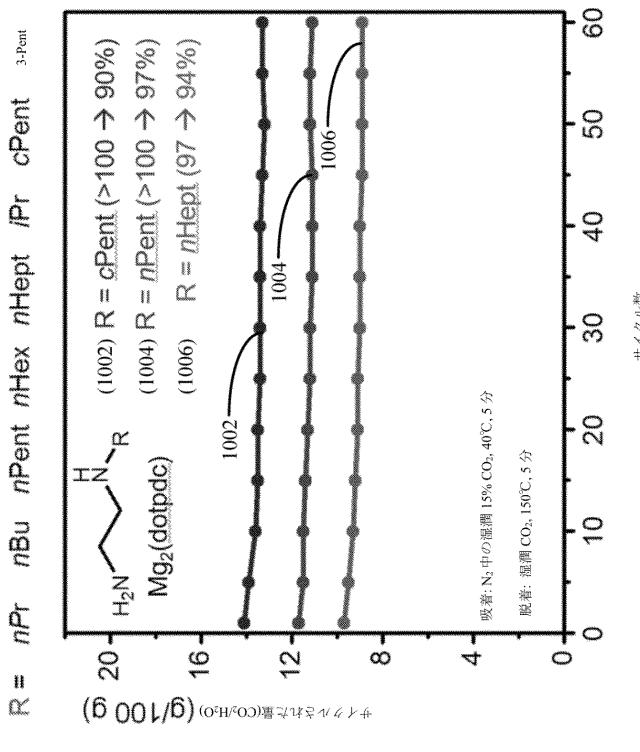


50

【図 9】



【図 10】



【図 11】

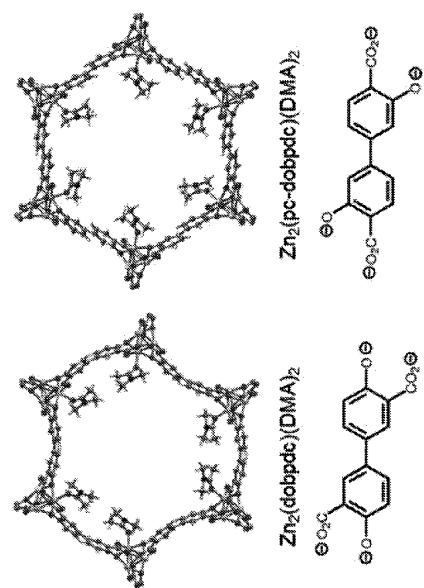
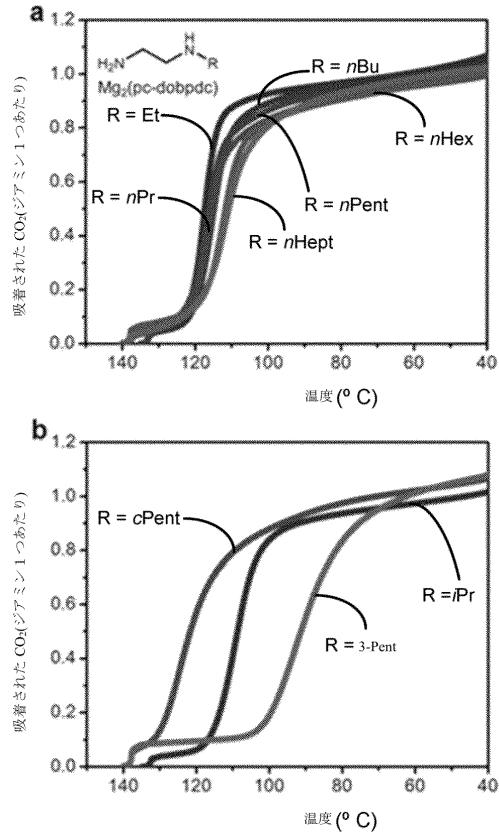


Figure 11

【図 12】



10

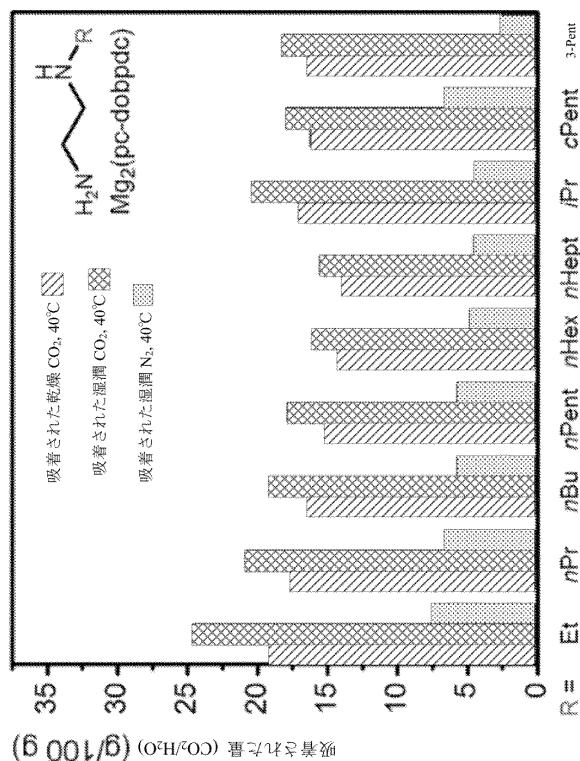
20

30

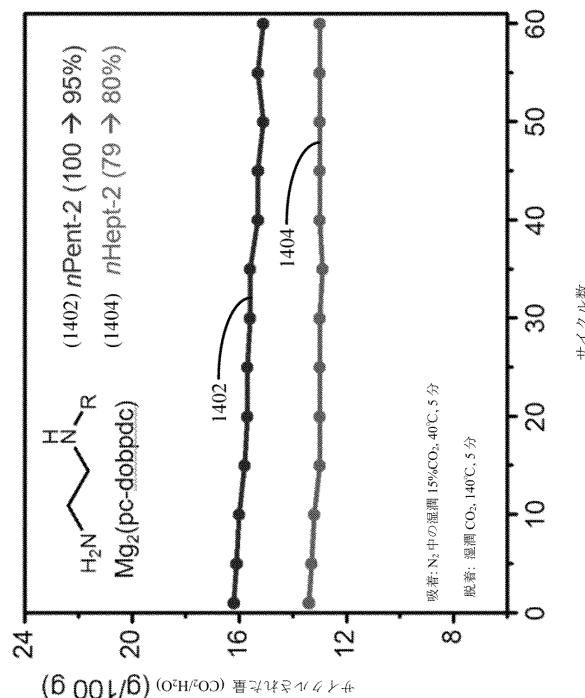
40

50

【図 1 3】



【図 1 4】



10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 1 B 32/50 (2017.01)

F I

B 0 1 D 53/82  
C 0 1 B 32/50

C o m p a n y

アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08801-0900、アンデイル、ルート 22 イースト、1545、ピー・オー・ボックス 900

(74)代理人 100079108

弁理士 稲葉 良幸

(74)代理人 100109346

弁理士 大貫 敏史

(74)代理人 100117189

弁理士 江口 昭彦

(74)代理人 100134120

弁理士 内藤 和彦

(72)発明者 ジェフリー・アール・ロング

アメリカ合衆国 94611 カリフォルニア州オークランド、アスコット・ドライブ 6586 番

(72)発明者 サイモン・クリストファー・ウエストン

アメリカ合衆国 08801 ニュージャージー州アンデイル、スプリング・ブルック・ドライブ 3 番

(72)発明者 フィリップ・ジェイ・ミルナー

アメリカ合衆国 94706 カリフォルニア州アルバニー、カインズ・アベニュー 1123 番

(72)発明者 ジェフリー・ディ・マーテル

アメリカ合衆国 94709 カリフォルニア州バークリー、シニック・アベニュー 1687 番

(72)発明者 レベッカ・エル・シーゲルマン

アメリカ合衆国 94703 カリフォルニア州バークリー、プリンス・ストリート 1603 番、アパートメント 3

審査官 柴田 昌弘

(56)参考文献

国際公開第 2017 / 059130 (WO, A2)

国際公開第 2015 / 164543 (WO, A1)

特表 2017 - 509607 (JP, A)

特開 2015 - 129122 (JP, A)

国際公開第 2018 / 152438 (WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

B 0 1 J 20 / 00 - 20 / 34

B 0 1 D 53 / 62

B 0 1 D 53 / 82

C 0 1 B 32 / 50