

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 761 402**

51 Int. Cl.:

C07C 63/24 (2006.01)
B01D 53/02 (2006.01)
B01J 20/26 (2006.01)
C08G 79/00 (2006.01)
F17C 11/00 (2006.01)
C07F 1/08 (2006.01)
B01J 20/22 (2006.01)
B01D 53/047 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.10.2013 PCT/JP2013/079566**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.05.2014 WO14069574**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2013 E 13851100 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2019 EP 2915799**

54 Título: **Complejo metálico de polímero poroso, adsorbente de gas, dispositivo de separación de gas y dispositivo de almacenamiento de gas que usa el mismo**

30 Prioridad:

02.11.2012 JP 2012242890
02.11.2012 JP 2012242928
02.11.2012 JP 2012242936
02.11.2012 JP 2012243061

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.05.2020

73 Titular/es:

NIPPON STEEL CORPORATION (50.0%)
6-1, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku
Tokyo, JP y
KYOTO UNIVERSITY (50.0%)

72 Inventor/es:

KAJIRO HIROSHI;
NOSE KOICHI;
KITAGAWA SUSUMU;
MATSUDA RYOTARO y
SATO HIROSHI

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 761 402 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Complejo metálico de polímero poroso, adsorbente de gas, dispositivo de separación de gas y dispositivo de almacenamiento de gas que usa el mismo

Campo técnico de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un complejo metálico polimérico poroso, un adsorbente de gas y un dispositivo de separación de gas y un dispositivo de almacenamiento de gas que usa el mismo.

Técnica anterior

10 Un adsorbente de gas tiene la propiedad de ser capaz de almacenar una gran cantidad de gas a baja presión en comparación con el almacenamiento de presurización o el almacenamiento de licuefacción. Por lo tanto, en los últimos años, el desarrollo de un dispositivo de almacenamiento de gas o un dispositivo de separación de gas que usa el adsorbente de gas ha ido progresando activamente. Como el adsorbente de gas, se conocen el carbón activado y la zeolita. Recientemente, también se ha propuesto un método para ocluir gas mediante un complejo metálico polimérico poroso (consultar el Documento de Patente 1 y el Documento de No Patente 1).

15 Un complejo metálico polimérico poroso es un sólido cristalino obtenido a partir de iones metálicos y ligandos orgánicos y tiene la posibilidad de exhibir varias propiedades de adsorción de gases debido a la combinación de varios tipos de iones metálicos y ligandos orgánicos y la diversidad de estructuras de esqueleto. Sin embargo, el adsorbente de gas que se ha propuesto hasta ahora no es suficientemente satisfactorio en términos de cantidad de adsorción de gas, factible de trabajar, y similares y, por lo tanto, es deseable el desarrollo de un adsorbente de gas que tenga mejores propiedades.

20 Se sabe que un adsorbente inorgánico como la zeolita y el carbón activado tienen propiedades de adsorción de gases mejoradas añadiendo sales metálicas a este o realizando un tratamiento de conversión química sobre el mismo. El complejo de metal polimérico poroso contiene en sí iones metálicos. Por lo tanto, añadir un tipo diferente de sales metálicas o realizar un tratamiento de conversión química puede causar la descomposición del material. A este respecto, se sabe poco acerca de un método de añadir sales metálicas o realizar un tratamiento de conversión química en un complejo metálico polimérico poroso.

25 Además, en el caso de un material inorgánico, existe un material o una técnica llamada solución sólida en la que se crea un material noble cambiando continuamente la relación de mezcla de una pluralidad de tipos de materias primas. En esta memoria, la solución sólida se conoce generalmente como una material en el que están presentes materias primas similares A y B en posiciones en donde se pueden sustituir cristalográficamente entre sí en el material. Particularmente, vale la pena enfocarse en un caso en el que se reconoce un efecto de mejora de obtener mejores propiedades cuando se mezclan entre sí las materias primas A y B que cuando las materias primas A y B se usan por separado.

30 Aquí, cuando se describe el efecto de mejora ejemplificando la adsorción y separación de gas, por ejemplo, se define que un material obtenido cuando se mezclan entre sí las materias primas A y B tiene una mayor cantidad de almacenamiento de gas o propiedades de separación de gas mejoradas adicionales que cuando las materias primas A y B se usan por separado.

35 Al aplicar este concepto al complejo metálico polimérico poroso, se puede crear un material excelente cuando se pueden mezclar una pluralidad de tipos de ligandos similares entre sí para su uso y además se obtiene un efecto mejorado. Es relativamente conocido un ejemplo de sintetizar un complejo metálico polimérico poroso de tipo solución no sólida mediante la mezcla de una pluralidad de ligandos diferentes en una relación de mezcla específica para su uso (Documentos de No Patente 2 y 3). Sin embargo, es extremadamente raro un ejemplo práctico en el que sintetiza un complejo metálico polimérico poroso de tipo solución sólida para su uso en una relación de mezcla arbitraria mezclando una pluralidad de tipos de ligandos similares (Documentos de No Patente 4 a 6). Esto se debe a que se forma un complejo metálico polimérico poroso basado en el principio de que un cristal genera automáticamente enlaces de red en una solución debido a la interacción entre metales y ligandos, llamado auto-ensamblado. Específicamente, esto se debe al principio de que incluso cuando se usan una pluralidad de tipos de ligandos similares como materias primas, solo un tipo de ligando forma selectivamente un complejo metálico polimérico poroso, solamente se incluye un tipo de ligando en el complejo metálico polimérico poroso obtenido.

40 Además, incluso en los Documentos de No Patente 4 a 6, las propiedades obtenidas son simplemente la suma de los efectos de las materias primas y es raro un ejemplo en el que se obtiene el efecto de mejora usando una mezcla de una pluralidad de tipos de ligandos similares para formar un complejo metálico polimérico poroso.

45 Además, en el Documento de No Patente 7, hay una descripción en la que, cuando se sintetiza una solución sólida por dos tipos de ligandos y los ligandos se mezclan en una proporción apropiada, se obtiene el área superficial específica máxima (cantidad de adsorción de gas). Sin embargo, se describe que, en una solución sólida en la que un ligando (Me4BPDC) está presente en una alta proporción, la estructura de red se convierte en la denominada estructura de interpenetración. Se sabe que, en la estructura de interpenetración, los huecos de una red están

enterrados por otra red de penetración y los huecos sustanciales se reducen significativamente en tamaño. Es decir, en este Documento de No Patente, en la solución sólida en la que un ligando (Me4BPDC) tiene una alta tasa de uso, se reduce el área de superficie específica (cantidad de adsorción de gas) por la interpenetración. Por lo tanto, aunque se puede ver en el gráfico que se obtiene el efecto de mejora, en realidad, este efecto de mejora es superficial. Es decir, el efecto de mejora no es causado por un aumento en la cantidad de adsorción producida por una reducción en la cantidad de adsorción en una parte de la solución sólida.

Es decir, cuando se sintetiza un complejo metálico polimérico poroso usando una pluralidad de tipos de ligandos similares y se obtiene un efecto de mejora, existe la posibilidad de que se puede lograr el desarrollo de un excelente adsorbente de gas. Sin embargo, no se conoce un método para realizar tal desarrollo.

Además, el gas de dióxido de carbono es una causa del calentamiento global. Es muy importante un adsorbente para almacenar una gran cantidad de este gas, particularmente, para separar y almacenar selectivamente solo gas de dióxido de carbono. En general, con el fin de separar y almacenar gas, se usa un adsorbente llamado cuerpo poroso que tiene una gran cantidad de poros. Sin embargo, la mayoría de los adsorbente para atrapar dióxido de carbono atrapan gases distintos del dióxido de carbono, por ejemplo, nitrógeno, oxígeno y similares. Particularmente, a baja temperatura, la interacción entre los poros y los gases se vuelve fuerte y, en principio, muchos cuerpos porosos atrapan varios tipos de gases. Por lo tanto, se desconoce un método para la fabricación de un adsorbente que atrape selectivamente solo dióxido de carbono en un amplio rango de temperaturas (Documentos de No Patentes 8 a 11).

Se sabe que en un complejo metálico polimérico poroso se pueden introducir varios sustituyentes como ligandos orgánicos y los grupos funcionales pueden exhibir varias propiedades (Documentos de No Patente 12 y 13). Sin embargo, dado que este complejo metálico polimérico poroso es un material noble, prácticamente no está claro qué propiedad se exhibe cuando se introduce un cierto grupo funcional al mismo. En teoría, está claro que cuando la porosidad se incrementa tanto como sea posible, la cantidad de gas se puede almacenar en los pliegues. Sin embargo, un aumento en la porosidad significa que el material puede volverse frágil. En la práctica, en base al hecho de que en una etapa inicial del estudio del complejo metálico polimérico poroso es abrumadoramente raro un material capaz de mantener sus poros sin provocar el colapso de la estructura, se puede ver que es difícil aumentar la porosidad mientras se mantiene la estructura (Documento No Patente 14). No existe una opinión establecida sobre el equilibrio entre la mejora de la porosidad y la estabilización estructural.

Además, se puede imaginar que un material se estabiliza introduciendo tantas moléculas rígidas como sea posible. En la práctica, también se informa de un complejo metálico polimérico poroso en el que se introduce en los poros un grupo fenilo cuyas moléculas son grandes y rígidas. Sin embargo, las propiedades de adsorción de gas y la estabilidad térmica no están claras (Documento No Patente 15). Además, en un caso en el que simplemente se introducen moléculas grandes, se puede esperar fácilmente que la capacidad de los poros se reduzca, la cantidad de adsorción de gas se reduzca y, en consecuencia, existe un problema en el diseño de un adsorbente.

Como se describió anteriormente, ha habido intentos de controlar las propiedades de adsorción de un complejo metálico polimérico poroso usando grupos funcionales. Por ejemplo, se conoce un complejo metálico polimérico poroso que adsorbe acetileno a una alta densidad mediante la introducción de un grupo carboxilo que interactúa selectivamente con acetileno (Documento No Patente 16).

Se sabe que los átomos de flúor tienen interacciones únicas (Documento No Patente 17) y, particularmente, el polifluoroalquilo tiene una fuerte afinidad por el dióxido de carbono u oxígeno. Este fenómeno se llama respiración líquida (Documento No Patente 18). Cuando se introducen propiedades especiales de átomos de flúor en un complejo metálico polimérico poroso, se cree que se puede crear un material especial de adsorción y separación de gases. Sin embargo, la interacción del flúor es muy débil comparada con la interacción entre el acetileno y un grupo carboxilo descrito anteriormente. Además, aunque existe un artículo de que un complejo metálico polimérico poroso en el que se han introducido átomos de flúor tiene un efecto sobre la adsorción del dióxido de carbono o el hidrógeno, no se puede decir que el efecto sea positivamente significativo. Además, el efecto sobre otros tipos de gases no está claro (Documentos de No Patente 19 a 22), y se desconoce un método para introducir átomos de flúor a un complejo metálico polimérico poroso para obtener un efecto significativo. Los documentos de Patente 2 y 3 describen cada uno complejos metálicos poliméricos porosos con uno o más ligandos de ácido isoftálico, que se pueden sustituir en la posición 5. Los complejos metálicos poliméricos porosos se usan con fines de adsorción de gases.

50 Documento de la técnica anterior

Documentos de patentes

Documento Patente 1: Solicitud de Patente Japonesa no examinada, Primera publicación N°. 2000-109493

Documento Patente 2: Solicitud de Patente Japonesa no examinada N°. 2000-202283

Documento Patente 3: Solicitud de Patente Japonesa no examinada, N°. 2012-180322

55 Documentos de no-patentes

Documento de No Patente 1: Susumu Kitagawa, Cluster type Metal Complex, Kodansha Scientific Ltd. 2001, págs. 214 1 218.

Documento de No Patente 2: Matzger, J. AM. CHEM. SOC. 2009, 131, 4184-4185.

Documento de No Patente 3: Chen, Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 5287-5290.

5 Documento de No Patente 4: Yaghi, Science 327, 846 (2010).

Documento de No Patente 5: Fukushima, Angewandte Chemie, 2010, Volumen 122, Número 28, página 4930.

Documento de No Patente 6: Baiker, Eur. J. Inorg. Chem. 2009, 3552.

Documento de No Patente 7: Matzger, Crystal Growth and Des. 2011, 2059.

Documento de No Patente 8: Long et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 2-27.

10 Documento de No Patente 9: Suh et al., Inorganic Chemistry Vol. 45, Nº. 21, 2006.

Documento de No Patente 10: Zhou et al., Inorganic Chemistry Vol. 46, Nº. 4, 2007 1233.

Documento de No Patente 11: Rosi et al., J. AM. CHEM. SOC. 2010, 132, 38-39.

Documento de No Patente 12: Fischer et al., Angew. Chem. Int. Engl., 2008, 47, 2.

Documento de No Patente 13: Devic et al., J. AM. CHEM. SOC. 2010, 132, 1127-1136.

15 Documento de No Patente 14: Kitagawa et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 71 (1998).

Documento de No Patente 15: Zaworotko et al., Chem. Commun., 2004, 2534-2535.

Documento de No Patente 16: Kitagawa et al., Nature (2005) 436, 238.

Documento de No Patente 17: DiMugno et al., Chem Bio Chem 2004, 5, 622.

20 Documento de No Patente 18: Nagai et al., CMC Publishing Co., Ltd., Gas Separation, Permeation and Barrier Membranes, 210-211.

Documento de No Patente 19: Navarro et al., Chem. Eur. J. 2008, 14, 9890-9901.

Documento de No Patente 20: Omary et al., J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 15454.

Documento de No Patente 21: Omary et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 2500.

Documento de No Patente 22: Li et al., J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 1308.

25 Descripción de la invención

Problemas a resolver por la invención

30 La presente invención proporciona un complejo metálico polimérico poroso y un adsorbente de gas que tiene excelentes propiedades que usa el mismo. Además, un objeto de la presente invención es proporcionar también un dispositivo de almacenamiento de gas y un dispositivo de separación de gas configurado para almacenar el adsorbente de gas que tiene las propiedades de este.

Medios para resolver el problema

35 Los presentes inventores estudiaron intensa y repetidamente para resolver los problemas descritos anteriormente y, como resultado, encontraron que cuando se seleccionan dos o más tipos del grupo que consiste en iones de ácido isoftálico que tienen un sustituyente en la posición 5 y se seleccionan iones de cobre, mediante reacciones entre ellos, se obtiene un complejo metálico polimérico poroso que tiene una estructura denominada Kagome. Además, el complejo metálico polimérico poroso también contiene dos o más tipos de ligandos usados como materias primas (se forma un complejo metálico polimérico poroso de tipo solución sólida), se caracteriza por controlar sus propiedades de adsorción de gas y propiedades de separación y tiene un efecto de mejora de modo que se completa la presente invención.

40 Específicamente, para lograr el objetivo, la presente invención proporciona un complejo metálico polimérico poroso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1, 5, 7, 9, 11, 13 y 14, un adsorbente de gas y un dispositivo de separación de gas y un dispositivo de almacenamiento de gas que usa el mismo.

Efectos de la invención

5 El complejo metálico polimérico poroso de la presente invención puede ocluir y descargar una cantidad de gas y puede atrapar gas selectivamente. Además, es posible producir un dispositivo de almacenamiento de gas y un dispositivo de separación de gas que alberga un material de oclusión de gas que contiene un complejo metálico polimérico poroso de la presente invención y un vehículo en el que se monta el dispositivo de almacenamiento de gas.

10 El complejo metálico polimérico poroso de la presente invención es un complejo metálico polimérico poroso que tiene una estructura denominada Kagome mediante reacciones entre dos o más tipos seleccionados del grupo que consiste en iones de ácido isoftálico e iones de ácido isoftálico que tienen un sustituyente en la posición 5 e iones de cobre y también contiene dos o más tipos de ligandos usados como materia prima, que controlan de este modo sus propiedades de adsorción de gas y propiedades de separación y que exhiben un efecto de mejora.

15 Cuando se usa el complejo metálico polimérico poroso de la presente invención como, por ejemplo, un dispositivo de separación de gases del tipo de adsorción por oscilación de presión (tipo PSA), es posible realizar una separación de gases eficaz. Además, se puede acortar el tiempo para un cambio de presión, lo que contribuye al ahorro de energía. Además, esto también contribuye a una reducción en el tamaño del dispositivo de separación de gases. Por lo tanto, cuando se vende un gas de alta pureza como un producto, se puede aumentar la competitividad de los costes de forma natural. Incluso en el caso de que se use un gas de alta pureza en una fábrica de su propia empresa, se puede reducir el coste de una instalación que necesita el gas de alta pureza. Como resultado, existe el efecto de reducir el coste de producción del producto final.

20 Como otros uso del complejo metálico polimérico poroso de la presente invención, existe un dispositivo de almacenamiento de gas. En un caso donde se aplica el adsorbente de gas de la presente invención al dispositivo de almacenamiento de gas (tanques de gas comerciales, tanques de gas domésticos, tanques de combustible de vehículos y similares), es posible reducir drásticamente la presión durante el transporte o la conservación. Como un efecto causado por la reducción en la presión de gas durante el transporte o la conservación, primero, hay un aumento en el grado de flexibilidad de la forma. En un dispositivo de almacenamiento de gas de acuerdo con la técnica relacionada, cuando la presión no se mantiene durante la conservación, no se puede mantener una gran cantidad de adsorción de gas. Sin embargo, en el dispositivo de almacenamiento de gas de la presente invención, incluso cuando se reduce la presión, se puede mantener una cantidad suficiente de adsorción de gas. Por lo tanto, se puede reducir la resistencia a la presión del recipiente y, de este modo, se puede diseñar la forma del dispositivo de almacenamiento con un cierto grado de flexibilidad. Este efecto es extremadamente importante en un caso donde el dispositivo de almacenamiento de gas de la presente invención se usa como, por ejemplo, el tanque de gas combustible de un vehículo o similar. En un caso donde el dispositivo de almacenamiento de gas de la presente invención se usa como un tanque de combustible, como se describió anteriormente, se pueden suavizar las restricciones sobre la resistencia a la presión y, por lo tanto, se puede diseñar su forma con cierto grado de flexibilidad. Específicamente, se puede controlar la forma del dispositivo de almacenamiento de gas para adaptarse a la forma de la rueda o del asiento de un vehículo. Como resultado, se pueden obtener varios beneficios prácticos, como una reducción en el tamaño del vehículo, asegurar el espacio para el equipaje y un aumento en la eficacia del combustible debido a una reducción en el peso del vehículo.

40 Con respecto a las formas del recipiente, se pueden usar materiales del recipiente, tipos de válvulas de gas y similares en un caso de la aplicación al dispositivo de separación de gas o al dispositivo de almacenamiento de gas, no es necesario usar particularmente dispositivos especiales, y aquellos usados en el dispositivo de separación de gas o en el dispositivo de almacenamiento de gas. Sin embargo, no se excluyen las mejoras en varios dispositivos, e incluso cuando se usa cualquier dispositivo, el dispositivo está incluido en el alcance técnico de la presente invención siempre que se use el complejo metálico polimérico poroso de la presente invención.

Breve descripción de las figuras

45 La FIG. 1 ilustra la estructura cristalina (estructura Kagome) de un ejemplo de un complejo metálico polimérico poroso de la presente invención, en el que se omiten los átomos de hidrógeno, los iones de cobre se indican en negro, los átomos de carbono se indican en gris y el oxígeno se indica en blanco.

50 La FIG. 2 es una estructura unitaria de la estructura cristalina del complejo metálico polimérico poroso ilustrado en la FIG. 1 e ilustra una estructura denominada de rueda de paletas que tiene dos unidades coordinadas verticalmente en las que un ion de cobre está coordinado a cuatro grupos carboxilo.

La FIG. 3 es una vista lateral de dos capas de la estructura cristalina del complejo metálico polimérico poroso ilustrado en la FIG. 1 e ilustra una forma apilada de materiales en forma de capas de la estructura Kagome.

La FIG. 4 ilustra la estructura cristalina (estructura Kagome) de un complejo metálico polimérico poroso obtenido en el Ejemplo 1.

55 La FIG. 5 ilustra un resultado de la difracción de rayos X en polvo obtenida midiendo el polvo obtenido en el Ejemplo 1 usando un dispositivo de rayos X en polvo.

La FIG. 6 ilustra un resultado de rayos X en polvo de un complejo polimérico poroso obtenido mezclando un solo ligando (ácido isoftálico) que tiene un H en la posición 5 y un solo ligando (ácido 5-terc-butilsuftálico) que tiene un grupo terc-butilo en la posición 5 en una proporción de 1:1 para su uso.

5 La FIG. 7 ilustra la estructura Kagome de un complejo metálico polimérico poroso obtenido en el Ejemplo 77. En la FIG. 7, se omiten los átomos de hidrógeno, los iones de cobre se indican en negro, los átomos de carbono se indican en gris, el oxígeno se indica en blanco y el nitrógeno se indica en gris oscuro.

La FIG. 8 ilustra un resultado obtenido midiendo un polvo obtenido en el Ejemplo 77 que usa un dispositivo de rayos X en polvo.

10 La FIG. 9A es una vista lateral de dos capas de la estructura cristalina del complejo metálico polimérico poroso ilustrado en la FIG. 1 e ilustra una forma apilada de materiales en forma de capas de la estructura Kagome en un caso donde un sustituyente en la posición 5 es tBu.

La FIG. 9B es una vista lateral de dos capas de la estructura cristalina del complejo metálico polimérico poroso en un caso donde un sustituyente en la posición 5 es metilo e ilustra una forma apilada de materiales en forma de capas de la estructura Kagome con el fin de comparar.

15 La FIG. 10 ilustra un patrón de difracción de rayos X de un resultado obtenido midiendo un polvo (en un caso donde un grupo funcional en la posición 5 es un grupo tBu) obtenido en el Ejemplo 77 usando un dispositivo de rayos X en polvo.

20 La FIG. 11 ilustra una estructura cristalina (estructura Kagome) confirmada midiendo un polvo producido en el Ejemplo 119 que usa un dispositivo de medida de cristal único (dispositivo de análisis estructural de cristal único para cristales muy pequeños) y que analiza la imagen de difracción obtenida usando un programa informático de análisis. En la FIG. 11, se omiten los átomos de hidrógeno, los iones de cobre se indican en negro, los átomos de carbono se indican en gris y el oxígeno se indica en blanco.

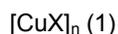
La FIG. 12 ilustra un gráfico de difracción de rayos X en polvo obtenido midiendo el polvo producido en el Ejemplo 119 usando el dispositivo de rayos X en polvo.

25 Realizaciones de la invención

De aquí en adelante, se describirán secuencialmente en detalle un complejo metálico polimérico poroso, un adsorbente de gas, un dispositivo de separación de gas y un dispositivo de almacenamiento de gas de la presente invención.

Primero, se describirá el complejo metálico polimérico poroso de la presente invención

30 (1) Con respecto a un primer complejo metálico polimérico poroso, el primer complejo metálico polimérico poroso de la presente invención es un compuesto que se expresa por la siguiente Fórmula (1) y tiene una estructura denominada Kagome ilustrada en la FIG. 1.



35 (en la Fórmula, X son dos o más tipos de iones de ácido isoftálico seleccionados del grupo que consiste en iones de ácido isoftálico e iones de ácido isoftálico que tienen un sustituyente en la posición 5, y al menos un tipo del mismo ocupa un 5% en moles a 95% en moles del número total de moles de X. n representa el número de ensamblaje de unidades constituyentes expresadas por CuX y no está particularmente limitado).

40 El complejo metálico polimérico poroso de tipo Kagome de la presente invención tiene, como se ilustra en la FIG. 1, una estructura de red (estructura Kagome) formada por una combinación de hexágonos grandes y triángulos pequeños construidos como una estructura de rueda de paletas como ápice. Aquí, el esqueleto de ácido isoftálico en sí forma la estructura de la red y el sustituyente en la posición 5 no participa en la formación de la red.

45 Más específicamente, el complejo metálico polimérico poroso de la presente invención tiene una estructura denominada rueda de paletas que tiene dos unidades coordinadas verticalmente en las que un ion de cobre está coordinado con cuatro grupos carboxilo (FIG. 2) y las ruedas de paletas están conectadas por derivados de ácido isoftálico. En esta figura, cuatro átomos de oxígeno de los ácidos carboxílicos están coordinados en un solo ion de cobre incluido en la estructura de rueda de paletas.

50 La FIG. 2 ilustra una vista ampliada de la denominada estructura de rueda de paletas que tiene dos unidades coordinadas verticalmente en las que un ion de cobre está coordinado con cuatro grupos carboxilo que están coordinados verticalmente. Las ruedas de paletas están conectadas por los derivados de ácido isoftálico de modo que la estructura Kagome constituida por anillos de seis miembros y anillos de tres miembros se forma como se ilustra en la FIG. 1.

El primer complejo metálico polimérico poroso de la presente invención tiene una estructura en la que se apilan las denominadas estructuras Kagome formadas a partir de iones de cobre y un ácido isoftálico que tiene hidrógeno o un

- 5 sustituyente en la posición 5. El factor clave aquí es la topología de la red y un ángulo individual de enlace no siempre es el mismo que el ángulo de enlace en la figura porque este compuesto tiene flexibilidad. Además, con respecto a la forma apilada, las redes bidimensionales Kagome se apilan solo por interacciones débiles como los enlaces de hidrógeno y las fuerzas de van der Waals y, por lo tanto, existe la posibilidad de que el estado apilado está desalineado. Sin embargo, esto también se considera como el mismo compuesto que tiene la misma función.
- 10 Aquí, x son iones de ácido isoftálico o iones de ácido isoftálico que tienen un sustituyente en la posición 5. El grupo funcional del ácido isoftálico en la posición 5 es un grupo funcional seleccionado de átomos de hidrógeno, átomos de halógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo alcoxi sustituido o no sustituido, un grupo arilo sustituido o no sustituido, un grupo aralquilo, un grupo amino sustituido o no sustituido, un grupo nitro, un grupo amida, un grupo formilo, un grupo carbonilo, un grupo éster, un grupo azida, un grupo carboxilo, un grupo sulfo, un grupo hidroxilo y similares.
- 15 Como el grupo alquilo, es preferible un grupo alquilo que tenga de 1 a 12, particularmente de 1 a 6 átomos de carbono, como un grupo metilo y un grupo etilo. Como el sustituyente del grupo alquilo sustituido, se puede emplear un grupo hidroxilo, un grupo amino y similares.
- 20 Como el grupo alcoxi, es preferible un grupo alcoxi que tenga de 1 a 12 átomos de carbono, particularmente de 1 a 6 átomos de carbono, y son particularmente preferibles un grupo metoxilo, un grupo etoxi y un grupo benciloxi. Como el sustituyente del grupo alcoxi sustituido, se puede emplear un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo dimetilamino y similares.
- Como grupo arilo, son preferibles un grupo fenilo y un grupo para-hidroxifenilo. Como el grupo arilo sustituido se pueden emplear un grupo para-hidroxifenilo, un grupo para-dimetilaminofenilo y similares.
- Como el grupo aralquilo son preferibles un grupo bencilo y un grupo fenilo en el que están sustituidas cualquiera o una pluralidad de posiciones o-, m- y p- por un grupo metilo y/o un grupo etilo.
- Como el grupo amino no sustituido o sustituido son preferibles un grupo amino, un grupo metilamino, un grupo dimetilamino, un grupo etilamino, un grupo dietilamino, un grupo fenilamino, un grupo difenilamino y similares.
- 25 Una realización preferible del primer complejo metálico polimérico poroso de la presente invención es un complejo metálico polimérico poroso que contiene un ligando de ácido isoftálico que tiene un grupo alquilo ramificado en la posición 5. El complejo metálico polimérico poroso tiene el efecto de permitir la adsorción de una gran cantidad de varios gases.
- 30 Como un ácido isoftálico que tiene un grupo alquilo ramificado en la posición 5, se pueden ejemplificar el ácido 5-isopropilisoftálico, el ácido 5-isobutilisoftálico, el ácido 5-terc-butilisoftálico, el ácido 5-(2-pentil)isoftálico, el ácido 5-(3-pentil)isoftálico, el ácido 5-(2-hexil)isoftálico, el ácido 5-(3-hexil)isoftálico, el ácido 5-isopropiloxiisoftálico, el ácido 5-terc-butiloxiisoftálico, el ácido 5-(2-pentil)oxiisoftálico, el ácido 5-(3-pentil)oxiisoftálico, el ácido 5-(2-hexil)oxiisoftálico y el ácido 5-(3-hexil)oxiisoftálico. Se usa preferiblemente un grupo alquilo ramificado que tiene 3 o 4 átomos de carbono y, en términos de una gran cantidad de adsorción de gas, son preferibles el ácido 5-isopropilisoftálico, el ácido 5-isobutilisoftálico, el ácido 5-terc-butilisoftálico, el ácido 5-isopropiloxiisoftálico, el ácido 5-isobutiloxiisoftálico y el ácido 5-terc-butiloxiisoftálico.
- 35 Como en la ejemplificación anterior, el grupo alquilo tiene preferiblemente una estructura ramificada y la estructura ramificada puede ser una estructura ramificada que tiene átomos de carbono secundarios como un grupo isobutilo o una estructura ramificada que tiene átomos de carbono terciarios como un grupo terc-butilo. Además, como el ácido 5-isopropilisoftálico, un grupo alquilo que tiene una estructura ramificada puede estar directamente unido a un anillo bencénico, o como el ácido 5-isopropiloxiisoftálico, un grupo alquilo que tiene una estructura ramificada puede estar directamente unido a un anillo bencénico a través de átomos de oxígeno.
- 40 Otra realización preferida del primer complejo metálico polimérico poroso de la presente invención es un complejo metálico polimérico poroso que contiene un ligando de ácido isoftálico que tiene un grupo amino sustituido en la posición 5. Este complejo metálico polimérico poroso permite la adsorción selectiva, separación y almacenamiento del gas de dióxido de carbono y, por lo tanto, es apropiado. Se describirá el ácido isoftálico que tiene un grupo amino sustituido en la posición 5. El grupo amino sustituido es un grupo en el que uno o dos sustituyentes que contienen carbono están unidos directamente a un grupo amino. En un caso donde hay dos sustituyentes que contienen carbono, los sustituyentes pueden ser los mismos o pueden ser diferentes entre sí. Si no, los sustituyentes pueden formar un anillo. Como el sustituyente que contiene carbono, se puede emplear un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo arilo y similares. El número de átomos de carbono del grupo alquilo es preferiblemente de 1 a 4, y más preferiblemente de 1 a 2 en términos de una gran cantidad de adsorción de dióxido de carbono. Como el grupo arilo, es preferible un grupo fenilo en términos de una gran cantidad de adsorción de dióxido de carbono. Un grupo amino cíclico indica que de 3 a 7 átomos de carbono forman una estructura cíclica y es particularmente preferible un anillo formado de 3 a 5 átomos de carbono.
- 45 Como ejemplos específicos del ácido isoftálico que tiene un grupo amino sustituido en la posición 5, el ácido 5-N-metilamino isoftálico, el ácido 5-N,N-dimetilamino isoftálico, el ácido 5-N-etilamino isoftálico, el ácido 5-N,N-dietilamino
- 55

isofáltico y el ácido 5-N,N-metiletilamino isofáltico se pueden ejemplificar como un ácido isofáltico que tiene un grupo alquilo sustituido o no sustituido, el ácido pirrolidin-1-ilisofáltico se puede ejemplificar como un ácido isofáltico que tiene un grupo alquilo cíclico, el ácido 5-N-fenilamino isofáltico, el ácido 5-(para-hidroxilo)fenilamino isofáltico, el ácido 5-N,N-difenilamino isofáltico y el ácido 5-N,N-fenilmetilamino isofáltico se pueden ejemplificar como un ácido isofáltico que tiene un grupo arilo sustituido o no sustituido, y al ácido 5-N,N-bencilamino isofáltico se puede ejemplificar como un ácido isofáltico que tiene un grupo aralquilo. En términos de una pequeña cantidad de adsorción de metano, son particularmente preferibles el ácido 5-N,N-dimetilamino isofáltico y el ácido 5-N,N-dietilamino isofáltico.

X es dos o más tipos y, por ejemplo, puede ser de tres tipos o cuatro tipos. Aunque no existe un límite superior, en general, cada una de las posiciones del anillo de seis miembros incluido en la red Kagome puede estar ocupada probabilísticamente por un solo tipo de sustituyente y son preferibles seis tipos para mejorar fácilmente las propiedades.

La cantidad de al menos un tipo de X es de 5% en moles al 95% en moles con respecto al número total de moles de X. Es preferible que cada tipo de X esté contenido en una proporción del 5% en moles o más con respecto al número total de moles de X. El límite superior de la cantidad de cada tipo de X está determinado por la suma de los límites inferiores de los otros tipos de X. Una cantidad preferible de cada tipo de X depende de los tipos y la combinación de X que se va a resolver. Por ejemplo, puede haber casos donde el límite inferior de este sea del 1% en moles o superior, sea preferiblemente del 20% en moles o superior y, más preferiblemente sea del 30% en moles o superior.

Además, en el complejo metálico polimérico poroso de la presente invención no se observa interpenetración de la estructura Kagome.

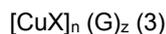
Un primer complejo metálico polimérico poroso representativo de la presente invención es un compuesto que se expresa por la siguiente Fórmula (2) y tiene una estructura denominada Kagome ilustrada en la FIG. 1.



(en la Fórmula, cada uno de X e Y son iones de ácido isofáltico que tienen un sustituyente en la posición 5, y X e Y son distintos entre sí. Además, se satisface $0,05 \leq m \leq 0,95$. Además, n representa el número de ensamblaje de las unidades constituyentes expresado por CuX y no está particularmente limitado.)

Aquí, X e Y se seleccionan de la X descrita anteriormente, aunque X e Y son diferentes entre sí. Se puede determinar una relación de mezcla m de X e Y arbitrariamente en un intervalo de $0,05 \leq m \leq 0,95$. Preferiblemente, se satisface $0,1 \leq m \leq 0,9$.

Dado que el primer complejo metálico polimérico poroso de la presente invención es un cuerpo poroso, cuando el primer complejo metálico polimérico poroso entra en contacto con agua, alcohol o moléculas orgánicas como el éter, el primer complejo metálico polimérico poroso contiene agua o un disolvente orgánico en sus poros y se puede cambiar a un complejo compuesto expresado, por ejemplo, por la Fórmula (3):



(en la Fórmula, X es dos o más tipos de ácidos isofálticos seleccionados del grupo que consiste en iones de ácido isofáltico e iones de ácido isofáltico que tienen un sustituyente en la posición 5, y al menos un tipo de este ocupa del 5% en moles al 95% en moles del número total de moles de X. G representa agua, alcohol o moléculas orgánicas como éter adsorbido dentro de los poros, y z es un número real arbitrario.)

Sin embargo, el agua, el alcohol o las moléculas orgánicas como el éter en el complejo compuesto están simplemente unidas débilmente al complejo metálico polimérico poroso y, por lo tanto, se eliminan mediante un pretratamiento, como el secado a presión reducida cuando se usa el complejo metálico polimérico poroso como un adsorbente de gas y el complejo metálicopolimérico poroso se reestablece al complejo expresado por la Fórmula original (1). Por lo tanto, el complejo expresado por la Fórmula (3) también se puede considerar como intrínsecamente el mismo material que el complejo metálico polimérico poroso de la presente invención.

Además, los iones de cobre en el primer complejo metálico polimérico poroso de la presente invención tienen una estructura denominada rueda de paletas en la que cuatro átomos de oxígeno de los ácidos carboxílicos están coordinados con un ion de cobre. En muchos casos, los iones de cobre pueden emplear una estructura de 6 coordinaciones, es decir, la estructura de la rueda de paletas puede tener dos enlaces coordinados más además de los cuatro átomos de oxígeno de los ácidos carboxílicos. Por ejemplo, el complejo metálico polimérico poroso se puede cambiar a un complejo compuesto expresado por la Fórmula (4):



(aquí, en la Fórmula, X es dos o más tipos de iones de ácido isofáltico e iones de ácido isofáltico que tienen un sustituyente en la posición 5, y al menos un tipo de este ocupa del 5% en moles al 95% en moles del número total de moles de X. Q representa moléculas de agua y similares coordinadas a los iones de cobre que forman la rueda de paletas, y p es 1 o 2.)

Sin embargo, Q en el complejo compuesto simplemente se une débilmente a los iones de cobre y, por lo tanto, se elimina mediante un tratamiento previo como secado a presión reducida cuando se usa el complejo metálico polimérico poroso como adsorbente de gas y el complejo metálico polimérico poroso se reestablece al complejo expresado por la Fórmula original (1). Por lo tanto, el complejo expresado por la Fórmula (4) también se puede considerar como intrínsecamente el mismo material que el complejo metálico polimérico poroso de la presente invención.

El compuesto expresado por la Fórmula (1) se puede producir disolviendo sal de cobre y X en un disolvente para mezclar en un estado de solución. Se pueden obtener resultados preferibles cuando se usa un disolvente prático como agua o alcohol como disolvente para disolver la sal de cobre. El disolvente práctico, como el agua o el alcohol, permite que la sal de cobre se disuelva adecuadamente en el mismo y además forma enlaces coordinados o enlaces de hidrógeno con iones o contra-iones de cobre, estabilizando así la sal de cobre. Por consiguiente, se suprimen las reacciones rápidas con un ligando y se suprimen las reacciones secundarias.

Como ejemplos del alcohol, se pueden ejemplificar alcoholes monohídricos alifáticos como metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol y 2-butanol y alcoholes dihídricos alifáticos como etilén glicol. En términos de bajo coste y alta solubilidad de la sal de níquel, son preferibles metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol y etilén glicol. Además, tales alcoholes se pueden usar solos o se pueden mezclar una pluralidad de tipos de los mismos para su uso.

Es preferible que, como el disolvente, se use una mezcla de los alcoholes mencionados anteriormente y un disolvente orgánico distinto de los alcoholes o el agua. Se establece arbitrariamente una proporción de mezcla (alcohol:disolvente orgánico distinto del alcohol o agua) en un intervalo de 1:100 a 100:0 (proporción en volumen). Es preferible que la relación de mezcla de los alcoholes sea del 30% o superior desde el punto de vista de la mejora en la solubilidad de la sal de cobre y un ligando.

Como el disolvente orgánico, es preferible un disolvente orgánico que tenga alta polaridad en términos de excelente solubilidad. Específicamente, se pueden emplear dialquilformamidas como tetrahidrofurano, acetonitrilo, dioxano, acetona, dimetilformamida y dietilformamida, dialquilacetamidas como dimetilacetamida y dietilacetamida, dimetil sulfóxido y similares.

Como la sal de cobre usada para producir el complejo metálico polimérico poroso de la presente invención, se puede usar una sal que contiene un ion de cobre divalente. En términos de alta solubilidad en un disolvente, son preferibles nitrato de cobre, borofluoruro de cobre, acetato de cobre, sulfato de cobre, formato de cobre, fumarato de cobre, cloruro de cobre y bromuro de cobre. Entre estos, en términos de alta reactividad, son particularmente preferibles el nitrato de cobre, el borofluoruro de cobre y el sulfato de cobre.

En el complejo metálico polimérico poroso de la presente invención, el complejo metálico polimérico poroso contiene una mezcla de dos o más tipos de ácidos isoftálicos o derivados de ácido isoftálico que tienen un sustituyente en la posición 5. Se puede obtener la relación de contenido usando dos o más tipos de ácidos isoftálicos o derivados de ácido isoftálico que se usan como materia prima para sintetizar el complejo metálico polimérico poroso en una proporción deseada.

Durante la producción del primer complejo metálico polimérico poroso de la presente invención, se puede añadir una base como un acelerador de reacción. Como la base, por ejemplo, se pueden ejemplificar como una base inorgánica, hidróxido de litio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y similares. Como una base orgánica se pueden ejemplificar trimetilamina, dietil isopropil amina, piridina, 2,6-lutidina y similares. En términos de alta aceleración de la reacción, son preferibles hidróxido de litio, carbonato de sodio, hidróxido de sodio y piridina.

Con respecto al número total de moles del ácido isoftálico que se usa, la cantidad de adición es preferiblemente de 0,1 moles a 6,0 moles en términos de un efecto de aceleración de la reacción significativo, y es más preferiblemente de 0,5 moles a 4,0 moles en términos de baja reacción secundaria.

Para permitir que la solución de sal de cobre y un ligando reaccionen entre sí, además de un método para cargar la sal de cobre y el ligando en un recipiente y luego agregar un disolvente al mismo después de preparar por separado la sal de cobre y el ligando como soluciones, se pueden mezclar las soluciones entre sí. El método de mezclar las soluciones se puede realizar agregando la solución de ligando a la solución de sal de cobre o se puede realizar en el orden inverso. Además, puede no realizarse necesariamente el método de mezcla usando las soluciones y, por ejemplo, siempre son posibles varios métodos, por ejemplo, un método de inyectar un ligando sólido en una solución de sal de cobre y verter simultáneamente el resultante en una solución, y un método de carga de la sal de cobre en un reactor, la inyección de un ligando sólido o una solución en el mismo, y la inyección adicional de una solución para disolver la sal de cobre en el mismo, siempre las reacciones finalmente ocurran sustancialmente en las soluciones. Sin embargo, se realiza un método para dejar caer una solución de sal de cobre y una solución de ligando para que se mezcle entre sí mediante la operación más simple industrialmente y, es, por lo tanto, preferible.

Con respecto a la concentración de las soluciones, la concentración de la solución de sal metálica es de 40 mmol/l a 4 mol/l, y es preferiblemente de 80 mmol/l a 2 mol/l. La concentración de la solución orgánica del ligando es de 40 mmol/l a 3 mol/l, y es preferiblemente de 80 mmol/l a 1,8 mol/l. No son preferibles las reacciones realizadas a menor

concentración que la concentración anterior porque la eficacia de producción se reduce aunque se pueden obtener productos objetivo. Además, no es preferible una concentración superior a la concentración anterior porque la capacidad de adsorción se degrada.

5 La temperatura de reacción es de -20°C a 180°C y es preferiblemente de 25°C a 140°C. Las reacciones realizadas a una temperatura inferior a las temperaturas anteriores no son preferibles porque se reduce la solubilidad de la materia prima. Las reacciones también se pueden realizar a una temperatura más alta usando una autoclave o similar. Sin embargo, el rendimiento no mejora significativamente con el coste de energía consumido debido al calentamiento y, por lo tanto, no tiene sustancialmente sentido funcionar a una temperatura descrita anteriormente.

10 Una relación de mezcla de la sal de cobre y el ligando orgánico usada en las reacciones es una relación molar de 3:1 a 1:5 y, preferiblemente, en un intervalo de una relación molar de 1,5:1 a 1:3. Fuera del intervalo anterior, se reduce el rendimiento de los productos objetivo y quedan materias primas sin reaccionar. Por lo tanto, se hace difícil adquirir productos objetivo.

15 Las reacciones se pueden realizar usando un reactor típico revestido de vidrio hecho de SUS y un agitador mecánico. Después de que terminan las reacciones, el resultante se seca para separarlo en un material objetivo y la materia prima, que produce de este modo el material objetivo que tiene una alta pureza.

Se puede verificar si el complejo metálico polimérico poroso obtenido a través de las reacciones tiene o no la estructura Kagome mediante el análisis de la reflexión obtenida a través de la cristalografía de rayos X de cristal único. Además, esto también se puede verificar mediante el patrón de reflexión del análisis de rayos X en polvo.

20 Se puede verificar si el complejo metálico polimérico poroso obtenido a través de las reacciones es o no poroso mediante la medición de TG. Por ejemplo, esto se puede verificar si hay una reducción de peso del 3% al 25% en un intervalo de temperatura de temperatura ambiente a 200°C a través de la medición en una atmósfera de nitrógeno (una velocidad de flujo de 50 ml/min) a una velocidad de aumento de temperatura de 5°C/min.

La capacidad de adsorción de gas del complejo metálico polimérico poroso obtenido a través de las reacciones se puede medir usando un dispositivo de adsorción de gas comercialmente disponible.

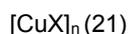
25 Se puede verificar si el complejo metálico polimérico poroso obtenido a través de las reacciones contiene o no una mezcla de dos o más tipos de ligandos mediante espectrometría infrarroja, o después de permitir que el complejo metálico polimérico poroso reaccione con EDTA o similar en una solución o después de descomponer y derivar el complejo metálico polimérico poroso en un éster usando metanol, ácido sulfúrico y similares, medir el ligando recuperado o el éster del ligando a través de resonancia magnética nuclear de protón (NMR).

30 Mezclando dos o más tipos de sustituyentes en una proporción apropiada se pueden controlar las propiedades de adsorción de gas del complejo metálico polimérico poroso tipo Kagome. En este mecanismo, dado que están presentes dos tipos de sustituyentes en las paredes de los poros en una proporción predeterminada o superior, se cree que los diferentes sustituyentes interactúan entre sí y aumentan la cantidad de adsorción de gas. Sin embargo, en un caso en el que un tipo de sustituyentes es un grupo terc-butilo que tiene gran volumen, se cree que los poros están bloqueados o similar y, por lo tanto, puede ocurrir un fenómeno en el que se adsorbe el gas de dióxido de carbono que tiene alta difusibilidad y los otros gases no se adsorben.

35 Aunque las propiedades de adsorción de gas se pueden controlar mezclando dos o más tipos de sustituyentes en una proporción apropiada, la ventaja principal es el efecto de mejora. Este es un efecto de, por ejemplo, aumentar la cantidad de almacenamiento de gas o mejorar las propiedades de separación de gas. Como otro efecto, hay un efecto de cambio continuo de las propiedades de adsorción de gas. Este es un efecto de cambiar gradualmente la cantidad de gas almacenado o aumentar las propiedades de separación de gas. Como otro efecto, hay un efecto de cambiar continuamente las propiedades de adsorción de gas. Este es un efecto de cambiar gradualmente la cantidad de gas almacenado o las propiedades de separación de gas cambiando gradualmente la relación de materias primas. Debido a este efecto, las propiedades de almacenamiento de gas deseadas o las propiedades de separación se pueden realizar de manera personalizada.

(2) Segundo complejo metálico polimérico poroso

Un segundo complejo metálico polimérico poroso de la presente invención es un compuesto que se expresa por la siguiente Fórmula (21) y tiene una estructura denominada Kagome ilustrada en la FIG. 1.



50 (en la Fórmula, X son iones de ácido isoftálico que tienen un grupo amino sustituido en la posición 5. N representa el número de ensamblaje de las unidades constituyentes expresado por CuX y no está particularmente limitado.)

Como el primer complejo metálico polimérico poroso, el segundo complejo metálico polimérico poroso de la presente invención tiene la estructura ilustrada en las FIGS. 1 a 3.

El compuesto de la presente invención tiene la denominada estructura de red Kagome descrita anteriormente como

se ilustra en la FIG. 1, que está formada a partir de iones de cobre y ácido isoftálico que tiene un grupo amino sustituido en la posición 5. El factor clave aquí es la topología de la red, y un ángulo de enlace individual no siempre es el mismo que el ángulo de enlace en la figura porque este compuesto tiene flexibilidad. Además, con respecto a la forma apilada de la FIG. 3, las redes bidimensionales Kagome están apiladas solo por interacciones débiles como enlaces de hidrógeno y fuerzas de van der Waals y, por lo tanto, existe la posibilidad de que el estado apilado esté desalineado. Sin embargo, esto también se considera como el mismo compuesto que tiene la misma función.

Dado que el segundo complejo metálico polimérico poroso de la presente invención es un cuerpo poroso, cuando el segundo complejo metálico polimérico poroso entra en contacto con agua, alcohol o moléculas orgánicas como éter, el segundo complejo metálico polimérico poroso contiene agua o un disolvente orgánico en sus poros y se puede cambiar a un complejo compuesto expresado, por ejemplo, por la Fórmula (22):



(en la Fórmula, X son iones de ácido isoftálico que tienen un grupo amino sustituido en la posición 5. n representa el número de ensamblaje de las unidades constituyentes expresado por CuX y no está particularmente limitado. G representa agua, alcohol o moléculas orgánicas como éter adsorbido en los poros y m es un número arbitrario.)

Sin embargo, el agua, alcohol o moléculas orgánicas como éter en el complejo compuesto están simplemente unidas débilmente al complejo metálico polimérico poroso y, por lo tanto, se eliminan mediante un pretratamiento, como el secado a presión reducida, cuando se usa el complejo metálico polimérico poroso como adsorbente de gas y el complejo metálico polimérico poroso se reestablece como el complejo expresado por la Fórmula original (21).

Por lo tanto, el complejo expresado mediante la Fórmula (22) también se puede considerar como el mismo material intrínsecamente que el complejo metálico polimérico poroso de la presente invención.

Además, los iones de cobre en el segundo complejo metálico polimérico poroso de la presente invención tiene una estructura denominada de rueda de paletas en la que los átomos de oxígeno de los ácidos carboxílicos se coordinan con un ion de cobre. En muchos casos, los iones de cobre pueden emplear una estructura de 6 coordinaciones, es decir, la estructura de rueda de paletas puede tener dos enlaces coordinados más además de los cuatro átomos de oxígeno de los ácidos carboxílicos. Por ejemplo, el complejo metálico polimérico poroso se puede cambiar a un complejo compuesto expresado por la Fórmula (23):



(en la Fórmula, X son iones de ácido isoftálico que tienen un grupo amino sustituido en la posición 5. n representa el número de ensamblaje de las unidades constituyentes expresado por CuX y no está particularmente limitado. Q representa moléculas y similares coordinadas con los iones de cobre que forman la rueda de paletas, y z es 1 o 2.)

Sin embargo, Q en el complejo compuesto está débilmente unido a los iones de cobre y, por lo tanto, se elimina mediante un tratamiento previo como el secado a presión reducida cuando se usa el complejo metálico polimérico poroso como adsorbente de gas, y el complejo metálico polimérico poroso se reestablece al complejo expresado por la Fórmula original (21). Por lo tanto, el complejo expresado por la Fórmula (23) también se puede considerar intrínsecamente el mismo material que el segundo complejo metálico polimérico poroso de la presente invención.

El compuesto expresado por la Fórmula (21) de la presente invención se puede producir disolviendo sal de cobre y el ácido isoftálico que tiene un grupo amino sustituido en la posición 5 en un disolvente y mezclado en un estado de solución. Como el disolvente para disolver la sal de cobre, se puede usar el mismo disolvente que el usado para el primer complejo metálico polimérico poroso.

También es preferible que, como el disolvente, se use una mezcla de los alcoholes mencionados anteriormente y un disolvente orgánico distinto de los alcoholes y el agua. Una relación de mezcla preferible también es la misma que la relación aplicada a la producción del primer complejo metálico polimérico poroso.

Como el disolvente orgánico a usar, se puede usar el mismo disolvente orgánico que el usado para el primer complejo metálico polimérico poroso.

Incluso cuando se usa la sal de cobre para producir el complejo metálico polimérico poroso de la presente invención, se puede usar la sal de cobre única que se usó para el primer complejo metálico polimérico poroso.

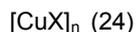
De aquí en adelante, se describirá el ácido isoftálico que tiene un grupo amino sustituido en la posición 5. El grupo amino sustituido es un grupo en el que uno o dos grupos funcionales que contienen carbono están unidos directamente a un grupo amino. En un caso donde hay dos grupos funcionales que contienen carbono, los grupos funcionales pueden ser iguales o diferentes entre sí. De otro modo, los grupos funcionales pueden formar un anillo.

Como el grupo funcional que contiene carbono, se puede emplear un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo arilo sustituido o no sustituido, un grupo aralquilo y similares. El número de átomos de carbono del grupo alquilo es preferiblemente de 1 a 4, y más preferiblemente de 1 a 2 en términos de una gran cantidad de adsorción de dióxido de carbono. Como grupo arilo, es preferible un grupo fenilo en términos de una gran cantidad de adsorción de dióxido

de carbono. Un grupo amino cíclico indica que de 3 a 7 átomos de carbono forman una estructura cíclica, y es particularmente preferible un anillo formado de 3 a 5 átomos de carbono. Como ejemplos específicos del ácido isoftálico que tiene un grupo amino sustituido en la posición 5, se pueden ejemplificar el ácido 5-N-metilamino isoftálico, ácido 5-N,N-dimetilamino isoftálico, el ácido 5-N-etilamino isoftálico, el ácido 5-N,N-dietilamino isoftálico y el ácido 5-N,N,N-trimetilamino isoftálico como un ácido isoftálico que tiene un grupo alquilo sustituido o no sustituido, el ácido pirrolidin-1-ilsuftálico se puede ejemplificar como un ácido isoftálico que tiene un grupo alquilo cíclico, el ácido 5-N-fenilamino isoftálico, el ácido 5-(para-hidroxilo)fenilamino isoftálico, el ácido 5-N,N-difenilamino isoftálico y el ácido 5-N,N,N-trifenilamino isoftálico se pueden ejemplificar como un ácido isoftálico que tiene un grupo arilo sustituido o no sustituido, y el ácido 5-N,N-bencilamino isoftálico se puede ejemplificar como un ácido isoftálico que tiene un grupo aralquilo. En términos de una cantidad de adsorción de metano particularmente pequeña, son particularmente preferibles el ácido 5-N,N-dimetilamino isoftálico y el ácido 5-N,N-dietilamino isoftálico.

El segundo complejo metálico polimérico poroso que tiene la estructura Kagome como el esqueleto básico y contiene el ligando de ácido isoftálico que tiene un grupo amino sustituido en la posición 5 puede formar un denominado complejo metálico polimérico poroso de tipos solución sólida. Es decir, usando una mezcla de una pluralidad de tipos de ácidos isoftálicos para usar como materia prima, se sintetizó un complejo metálico polimérico poroso que contiene la pluralidad de tipos de ácidos isoftálicos que se usaron. En este momento, al menos un tipo de la pluralidad de tipos de ácidos isoftálicos que se usaron como la mezcla necesita ser un ácido isoftálico que tiene un grupo amino sustituido en la posición 5, y la cantidad de este es 5% moles o más y es preferiblemente el 20% en moles o más.

Este tipo de solución sólida del complejo metálico polimérico poroso es un compuesto que se expresa por la siguiente Fórmula (24) y tiene una estructura denominada Kagome ilustrada en las FIGS. 1 a 3.



(en la Fórmula, X son dos o más tipos de iones de ácido isoftálico seleccionados del grupo que consiste en iones de ácido isoftálico e iones de ácido isoftálico que tienen un sustituyente en la posición 5, y una cantidad de iones de ácido isoftálico que tienen un grupo amino sustituido en la posición 5 es del 5% en moles o más. n representa el número de ensamblaje de las unidades constituyentes expresado por CuX y no está particularmente limitado.)

Se confirma que cuando se combinan entre sí iones de cobre y dos o más tipos de iones de ácido isoftálico seleccionados del grupo que consiste en iones de ácido isoftálico que tienen un sustituyente en la posición 5 se forma un complejo metálico polimérico poroso de tipo de solución sólida que tiene una estructura denominada Kagome ilustrada en las FIGS. 1 a 3. El complejo metálico polimérico poroso de tipo solución sólida de la presente invención se caracteriza por incluir el 5% en moles o más de iones de ácido isoftálico que tienen un grupo amino sustituido en la posición 5 como los iones de ácido isoftálico y los iones de ácido isoftálico que tienen un sustituyente en la posición 5. Una pluralidad de tipos de ácido isoftálico que se usan como mezcla pueden ser ácidos isoftálicos que tienen un grupo amino sustituido en la posición 5. En la actualidad no hay interpenetración en la estructura Kagome.

En los iones de ácido isoftálico o los iones de ácido isoftálico que tienen un sustituyente en la posición 5 que se usan en el segundo complejo metálico polimérico poroso de tipo solución sólida de la presente invención, el sustituyente en la posición 5 es un grupo seleccionado de un átomo de halógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo alcoxi sustituido o no sustituido, un grupo arilo sustituido o no sustituido, un grupo amino sustituido o no sustituido, un grupo nitro, un grupo amido, un grupo formilo, un grupo carbonilo, un grupo éster, un grupo azida, un grupo carboxilo, un grupo sulfuro, un grupo hidroxilo, y similares. Como el grupo alquilo, es preferible un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, particularmente de 1 a 6 átomos de carbono como un grupo metilo y un grupo etilo. Como el sustituyente del grupo alquilo sustituido, se puede emplear un grupo hidroxilo, un grupo amino y similares. Como el grupo alcoxi, es preferible un grupo alcoxi que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, particularmente de 1 a 6 átomos de carbono, y son particularmente preferibles un grupo metoxilo, un grupo etoxi y un grupo benciloxi. Como el sustituyente del grupo alcoxi sustituido se puede emplear un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo dimetilamino y similares. Como el grupo arilo son preferibles un grupo fenilo y un grupo para-hidroxifenilo. Como el grupo arilo sustituido, se pueden emplear un grupo para-hidroxifenilo y similares. Como el grupo aralquilo, son preferibles un grupo bencilo y un grupo fenilo en los que cualquiera o una pluralidad de posiciones o-, m- y p- están sustituidas por un grupo metilo y/o un grupo etilo. Es preferible un grupo amino no sustituido o sustituido y, específicamente, son más preferibles un grupo amino, un grupo metilamino, un grupo dimetilamino, un grupo etilamina, un grupo dietilamino, un grupo fenilamino y un grupo difenilamino.

Particularmente es preferible una combinación de iones de ácido isoftálico que tienen un grupo amino, un grupo amino sustituido, un grupo alquilo o un grupo alcoxi en la posición 5.

En el caso del complejo metálico polimérico poroso de tipo de solución sólida, X es dos o más tipos y, por ejemplo, puede ser tres tipos o cuatro tipos. Aunque no existe un límite superior, en general, cada una de las posiciones del anillo de seis miembros incluido en la red Kagome se puede sustituir de modo probabilístico por un solo tipo de sustituyente, y son preferibles seis tipos para mejorar fácilmente las propiedades.

En un caso en donde se emplea el grupo amino sustituido descrito anteriormente, en comparación con un caso en donde se emplea en la sustitución un grupo amino no sustituido, se adsorbe una mayor cantidad de dióxido de carbono.

Incluso en comparación con otros gases, la adsorción de dióxido de carbono es grande en un caso donde se emplea en la sustitución el grupo amino sustituido descrito anteriormente. Esto se debe a que se espera fácilmente que interactúen un grupo amino y un dióxido de carbono fuertemente el uno con el otro. Sin embargo, se cree que, dado que el sustituyente del grupo amino tiene un gran volumen, el grupo amino sustituido y la unidad de ácido isoftálico están girados y, por consiguiente, es más probable que el dióxido de carbono sea adsorbido electrónicamente y estéricamente en los poros del material principal.

El segundo complejo metálico polimérico poroso de la presente invención se puede producir de la misma manera que el primer complejo metálico polimérico poroso. Además, se puede verificar de la misma manera si el complejo metálico polimérico poroso obtenido tiene o no la estructura Kagome.

(3) Tercer complejo metálico polimérico poroso

Un tercer complejo metálico polimérico poroso de la presente invención es un compuesto que se expresa mediante la siguiente Fórmula (31) y tiene una estructura denominada Kagome ilustrada en las FIGS. 1 a 3.

$[CuX]_n$ (31)

(en la Fórmula, X son iones derivados de ácido isoftálico que tienen un grupo alquilo ramificado o un grupo alcoxi ramificado en la posición 5. n representa el número de ensamblaje de unidades constituyentes expresado por CuX y no está particularmente limitado.)

El complejo metálico polimérico poroso de la presente invención, X son iones de ácidos isoftálicos que tienen un grupo alquilo ramificado o un grupo alcoxi ramificado en la posición 5. El complejo metálico polimérico poroso tiene una estructura de red Kagome constituida por anillos de seis miembros y anillos de tres miembros formados por iones de cobre e iones de ácido isoftálico que tienen un grupo alquilo ramificado o un grupo alcoxi ramificado en la posición 5. El factor clave aquí es la topología de la red y no siempre un ángulo de enlace individual es el mismo que el ángulo de enlace en la figura porque este compuesto tiene flexibilidad. Además, con respecto a la forma apilada de la FIG. 9A, las redes bidimensionales Kagome se apilan solo mediante interacciones débiles como enlaces de hidrógeno y fuerzas de van der Waals y, por lo tanto, existe la posibilidad de que el estado apilado esté desalineado. Sin embargo, esto también se considera como el mismo compuesto que tiene la misma función.

Con referencia a las FIGS. 9A y 9B, la FIG. 9A ilustra un complejo metálico polimérico poroso en el que el sustituyente en la posición 5 es un grupo tBu (terc-butilo), y la FIG. 9B ilustra un complejo metálico polimérico poroso en el que el sustituyente en la posición 5 es un Me (grupo metilo). En comparación con el grupo Me, los grupos tBu tienen una gran distancia entre capas porque los grupos tBu chocan entre sí.

La característica del tercer complejo metálico polimérico poroso de la presente invención es que dos iones de cobre forman una conexión denominada de rueda de paletas y, como resultado, forman una red bidimensional denominada de tipo Kagome. El tercer complejo metálico polimérico poroso se caracteriza porque las redes bidimensionales están apiladas. Se puede cambiar una ligera distorsión de la red Kagome o el estado apilado del cuerpo apilado porque el material presente contiene moléculas orgánicas flexibles. Incluso en este caso, pertenecen al complejo metálico polimérico poroso de la presente invención mientras se mantenga la estructura de red Kagome. Además, en la presente invención, se verifica la ausencia de interpenetración en la estructura Kagome mediante análisis de rayos X de cristal único y análisis de rayos X en polvo.

Dado que el tercer complejo metálico polimérico poroso de la presente invención es un cuerpo poroso, cuando el tercer complejo metálico polimérico poroso entra en contacto con agua, alcohol o moléculas orgánicas como éter, el tercer complejo metálico polimérico poroso contiene agua o un disolvente orgánico en sus poros y se puede cambiar a un complejo compuesto expresado mediante, por ejemplo, la Fórmula (32):

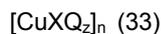
$[CuX]_n (G)_m$ (32)

(en la Fórmula, X son iones de ácido isoftálico que tienen un grupo alquilo ramificado en la posición 5 o iones de ácido isoftálico que tienen un grupo alcoxi ramificado en la posición 5, y n representa el número de ensamblaje de unidades constituyentes expresadas por CuX y no está particularmente limitado. G representa agua, alcohol o moléculas orgánicas como éter adsorbido en los poros y m es un número arbitrario.)

Sin embargo, el agua, el alcohol o las moléculas orgánicas como éter en el complejo compuesto están simplemente unidas débilmente al complejo metálico polimérico poroso y, por lo tanto, se eliminan mediante un pre-tratamiento como el secado a presión reducida cuando se usa el complejo metálico polimérico poroso como un adsorbente de gas y el complejo metálico polimérico poroso se restablece al complejo expresado por la Fórmula original (31). Por lo tanto, el complejo expresado por la Fórmula (32) también se puede considerar intrínsecamente el mismo material que el complejo metálico polimérico poroso de la presente invención.

Además, los iones de cobre en el complejo metálico polimérico poroso de la presente invención tienen una estructura denominada de rueda de paletas en donde cuatro átomos de carbono de los ácidos carboxílicos están coordinados con un ion de cobre. En muchos casos, los iones de cobre pueden emplear una estructura de 6 coordinaciones, es

decir, la estructura de rueda de paletas puede tener dos enlaces coordinados más además de los cuatro átomos de oxígeno de los ácidos carboxílicos. Por ejemplo, el complejo metálico polimérico poroso se puede cambiar a un complejo compuesto expresado por la Fórmula (33):



5 (en la Fórmula, X son iones de ácido isoftálico que tienen un grupo alquilo ramificado en la posición 5 o iones de ácido isoftálico que tienen un grupo alcoxi ramificado en la posición 5. n representa el número de ensamblaje de unidades constituyentes expresadas por CuX y no está particularmente limitado. Q representa moléculas y similares coordinadas con iones de cobre que forman la rueda de paletas, y z es 1 o 2). Sin embargo, Q en el complejo compuesto simplemente se une débilmente a los iones de cobre y, por lo tanto, se elimina mediante un tratamiento previo como secado a presión reducida cuando se usa el complejo metálico polimérico poroso como adsorbente de gas y el complejo metálico polimérico poroso se restablece al complejo expresado por la Fórmula original (31). Por lo tanto, el complejo expresado por la Fórmula (33) también se puede considerar como intrínsecamente el mismo material que el complejo metálico polimérico poroso de la presente invención.

15 El tercer complejo metálico polimérico poroso expresado por la Fórmula (31) de la presente invención se puede producir de la misma manera que la del primer complejo metálico polimérico poroso disolviendo sal de cobre y el ácido isoftálico que tiene un grupo alquilo ramificado en la posición 5 o el ácido isoftálico que tiene un grupo alcoxi ramificado en la posición 5 en un disolvente para mezclar en estado de solución.

20 Como el ácido isoftálico que tiene un grupo alquilo ramificado en la posición 5 que se usa en la presente invención, se pueden ejemplificar el ácido 5-isopropilisoftálico, el ácido isobutilisoftálico, el ácido terc-butilisoftálico, el ácido 5-(2-pentil)isoftálico, el ácido 5-(3-pentil)isoftálico, el ácido 5-(2-hexil)isoftálico, el ácido 5-(3-hexil)isoftálico y similares.

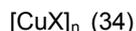
Además, como el ácido isoftálico que tiene un grupo alcoxi ramificado en la posición 5, se pueden ejemplificar el ácido 5-isopropiloxisoftálico, el ácido 5-isobutiloxisoftálico, el ácido 5-terc-butiloxisoftálico, el ácido 5-(2-pentil)oxisoftálico, el ácido 5-(3-pentil)oxisoftálico, el ácido 5-(2-hexil)oxisoftálico, el ácido 5-(3-hexil)oxisoftálico y similares.

25 Se usa preferiblemente un grupo alquilo ramificado o un grupo alcoxi ramificado que tiene 3 o 4 átomos de carbono y en términos de una gran cantidad de adsorción de gas son preferibles el ácido 5-isopropilisoftálico, 5-isobutilisoftálico, el ácido 5-terc-butilisoftálico, el ácido 5-isopropiloxisoftálico, el ácido 5-isobutiloxisoftálico y el ácido 5-terc-butiloxisoftálico.

30 Como en el ejemplo anterior, es importante que la porción de alquilo del grupo alquilo o del grupo alcoxi tenga una estructura ramificada, y la estructura ramificada puede ser una estructura ramificada que tenga átomos de carbono secundarios, como un grupo isobutilo, o una estructura ramificada que tenga átomos de carbono terciarios, como un grupo terc-butilo. Además, como el ácido 5-isopropilisoftálico, un grupo alquilo que tiene una estructura ramificada se puede unir directamente a un anillo de benceno, o como el ácido 5-isopropiloxisoftálico, un grupo alquilo que tiene una estructura ramificada se puede unir a un anillo de benceno a través de átomos de oxígeno.

35 Se confirmó que el tercer complejo metálico polimérico poroso de la presente invención puede formar un denominado complejo metálico polimérico poroso de tipo de solución sólida. Es decir, usando una mezcla de una pluralidad de tipos de ácidos isoftálicos como materia prima se sintetizó un complejo metálico polimérico poroso que contiene la pluralidad de tipos de ácidos isoftálicos que se usaron. En la actualidad, al menos un tipo de la pluralidad de tipos de ácidos isoftálicos que se usan como la mezcla necesita tener una estructura ramificada, y la cantidad de estos es de 5% en moles o más y es preferiblemente el 20% en moles o más.

40 Este complejo metálico polimérico poroso de tipo de solución sólida es un compuesto que se expresa mediante la Fórmula (34) y tiene una denominada estructura Kagome ilustrada en las FIGS. 1 a 3.



45 (en la Fórmula, X representa dos o más tipos de iones de ácido isoftálico del grupo que consiste en iones de ácido isoftálico e iones de ácido isoftálico que tienen un sustituyente en la posición 5 e iones derivados de ácido isoftálico que tienen un grupo alquilo ramificado o un grupo alcoxi ramificado en la posición 5 sustituido del 5% en moles o más. n representa el número de ensamblaje de unidades constituyentes expresadas por CuX y no está particularmente limitado).

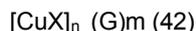
50 Se confirma que cuando los iones de cobre y dos o más tipos de iones de ácido isoftálico seleccionados del grupo que consiste en iones de ácido isoftálico e iones de ácido isoftálico que tienen un sustituyente en la posición 5 se combinan entre sí, se forma un complejo metálico polimérico poroso de tipo solución sólida que tiene una estructura denominada Kagome ilustrada en las FIGS. 1 a 3. El tercer complejo metálico polimérico poroso de la presente invención se caracteriza por un 5% en moles o más de iones derivados de ácido isoftálico que tienen un grupo alquilo ramificado o un grupo alcoxi ramificado en la posición 5 como iones de ácido isoftálico o iones de ácido isoftálico que tienen un sustituyente en la posición 5.

55 En los iones de ácido isoftálico que tienen un sustituyente en la posición 5 que se usan en el tercer complejo metálico

- 5 polimérico poroso de tipo solución sólida de la presente invención, el sustituyente en la posición 5 es un grupo seleccionado de un átomo de halógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo alcoxi sustituido o no sustituido, un grupo arilo sustituido o no sustituido, un grupo aralquilo, un grupo amino sustituido o no sustituido, un grupo nitro, un grupo amido, un grupo formilo, un grupo carbonilo, un grupo éster, un grupo azida, un grupo carboxilo, un grupo sulfo, un grupo hidroxilo y similares.
- Como el grupo alquilo, es preferible un grupo alquilo que tenga de 1 a 12 átomos de carbono, particularmente de 1 a 6 átomos de carbono, como un grupo metilo y un grupo etilo. Como el sustituyente del grupo alquilo sustituido se pueden emplear un grupo hidroxilo, un grupo amino y similares.
- 10 Como el grupo alcoxi, es preferible particularmente un grupo alcoxi que tenga de 1 a 12 átomos de carbono, particularmente de 1 a 6 átomos de carbono, y particularmente se prefieren un grupo metoxilo, un grupo etoxi y un grupo benciloxi. Como el sustituyente del grupo alcoxi sustituido se pueden emplear un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo dimetilamino y similares.
- Como el grupo arilo, son preferibles un grupo fenilo y un grupo para-hidroxifenilo. Como el grupo arilo sustituido, se pueden emplear un grupo para-hidroxifenilo, un grupo dimetilaminofenilo y similares.
- 15 Como el grupo aralquilo, son preferibles un grupo bencilo y un grupo fenilo en el que están sustituidas cualquiera o una pluralidad de posiciones o-, m- y p- por un grupo metilo y/o un grupo etilo.
- Como el grupo amino no sustituido o sustituido, es preferible un grupo amino, un grupo mono- o dialquilamino (el número de átomos de carbono de un grupo alquilo es preferible de 1 a 4, y es más preferible de 1 a 2 en términos de una pequeña cantidad de adsorción de metano) como el grupo metilamino, el grupo dimetilamino, el grupo etilamino y el grupo dietilamino, y son preferibles un grupo mono- o diarilo como un grupo fenilamino y un grupo difenilamino.
- 20 En el tercer complejo metálico polimérico poroso de la presente invención, es preferible una combinación de iones de ácido isoftálico que tienen un grupo alquilo ramificado o un grupo alcoxi ramificado en la posición 5, e iones de ácido isoftálico, iones de ácido isoftálico que tienen un grupo alquilo no ramificado o un grupo alcoxi no ramificado en la posición 5, iones de ácido isoftálico que tienen un grupo alcoxi en la posición 5 o iones derivados de ácido isoftálico que tienen un grupo amino no sustituido o sustituido en la posición 5.
- 25 En el caso del complejo metálico polimérico poroso de tipo de solución sólida, X es dos o más tipos y, por ejemplo, puede ser tres tipos o cuatro tipos. Aunque no existe un límite superior, en general, cada una de las posiciones del anillo de seis miembros incluido en la red Kagome se puede sustituir probabilísticamente por un solo tipo de sustituyente, y son preferibles seis tipos para mejorar fácilmente las propiedades.
- 30 Durante la producción del tercer complejo metálico polimérico poroso de la presente invención, se puede añadir una base como acelerador de la reacción. Como la base, se puede usar la misma base que la usada para producir el primer complejo metálico polimérico poroso.
- Las reacciones entre la solución de sal de cobre y los ligandos se pueden realizar de la misma manera que las del primer complejo metálico polimérico poroso.
- 35 Se puede determinar si el complejo metálico polimérico poroso obtenido a través de las reacciones tiene o no la estructura Kagome mediante cristalografía de rayos X de cristal único.
- Además, si el complejo metálico polimérico poroso obtenido a través de las reacciones tiene la estructura Kagome, también se puede verificar de la misma manera que la del primer complejo metálico polimérico poroso. Se puede verificar de la misma manera que el primer complejo metálico polimérico poroso si el tercer complejo metálico polimérico poroso obtenido a través de las reacciones es o no poroso.
- 40 (4) Cuarto complejo metálico polimérico poroso
- Un cuarto complejo metálico polimérico poroso de la presente invención es un compuesto que se expresa mediante la siguiente Fórmula (41) y tiene una estructura denominada Kagome ilustrada en las FIGS. 1 a 3.
- [CuX]_n (41)
- 45 (en la Fórmula, X representa iones derivados de ácido isoftálico en los que está sustituida la posición 5 por un grupo perfluoroalquilo que contiene de 3 a 21 átomos de flúor o por un grupo perfluoroalcoxi que contiene de 3 a 21 átomos de flúor. n representa el número de ensamblaje de unidades constituyentes expresado por CuX y no está particularmente limitado.)
- 50 El compuesto de la presente invención tiene la denomina estructura de red Kagome descrita anteriormente como se ilustra en la FIG. 1, que está formada a partir de iones de cobre y un derivado de ácido isoftálico en el que la posición 5 se sustituye un grupo perfluoroalquilo que contiene de 3 a 21 átomos de flúor o un grupo perfluoroalcoxi que contiene de 3 a 21 átomos de flúor. Aquí el factor clave es la topología de la red, y un ángulo de enlace individual no siempre es el mismo que el ángulo de enlace en la figura porque este compuesto tiene flexibilidad. Además, con respecto a la

forma apilada de la FIG. 3, las redes bidimensionales Kagome están apiladas solo por interacciones débiles como enlaces de hidrógeno y fuerzas de van der Waals y, por lo tanto, existe la posibilidad de que el estado apilado esté desalineado. Sin embargo, esto también se considera como el mismo compuesto que tiene la misma función.

5 Dado que el complejo metálico polimérico poroso de la presente invenciones es un cuerpo poroso, cuando el complejo metálico polimérico poroso entra en contacto con agua, alcohol o moléculas orgánicas como éter, el complejo metálico polimérico poroso contiene agua o un disolvente orgánico en sus poros y se puede cambiar a un complejo compuesto expresado por la Fórmula (42):



10 (en la Fórmula, X representa iones de ácido isoftálico en los que sustituye la posición 5 por un grupo seleccionado del grupo que consiste en grupo perfluoroalquilo que contiene de 3 a 21 átomos de flúor o por un grupo perfluoroalcoxi que contiene de 3 a 21 átomos de flúor. n representa el número de ensamblaje de unidades constituyentes expresado por CuX y no está particularmente limitado.)

15 Sin embargo, el agua, el alcohol o las moléculas orgánicas como éter en el complejo compuesto están simplemente unidas débilmente al complejo metálico polimérico poroso y, por lo tanto, se eliminan mediante un tratamiento previo como el secado a presión reducida cuando el complejo metálico polimérico poroso se usa como un adsorbente de gas y el complejo metálico polimérico se reestablece al complejo expresado por la Fórmula original (41). Por lo tanto, el complejo expresado por la Fórmula (42) también se puede considerar intrínsecamente el mismo material que el cuarto complejo metálico polimérico poroso de la presente invención.

20 Además, los iones de cobre en el cuarto complejo metálico polimérico poroso de la presente invención tienen una estructura denominada rueda de paletas en la que cuatro átomos de oxígeno de ácidos carboxílicos están coordinados a un ion de cobre. En muchos casos, los iones de cobre pueden emplear una estructura de coordinación 6, es decir, la estructura de rueda de paletas puede tener dos o más enlaces coordinados además de los cuatro átomos de oxígeno de los ácidos carboxílicos. Por ejemplo, el complejo metálico polimérico poroso se puede cambiar a un complejo compuesto expresado por la Fórmula (43):



25 (en la Fórmula, X representa iones derivados de ácido isoftálico en los que se sustituye la posición 5 por un grupo perfluoroalquilo que contiene de 3 a 21 átomos de flúor o un grupo perfluoroalcoxi que contiene de 3 a 21 átomos de flúor. n representa el número de ensamblaje de unidades constituyentes expresado por CuX y no está particularmente limitado. Q representa moléculas y similares coordinadas con iones de cobre que forman la rueda de paletas, y z es 1
30 o 2).

35 Sin embargo, Q en el complejo compuesto está débilmente unido a iones de cobre y, por lo tanto, se elimina mediante un tratamiento previo como secado a presión reducida cuando se usa el complejo metálico polimérico poroso como un adsorbente de gas, y el complejo metálico polimérico poroso se reestablece al complejo expresado por la Fórmula original (41). Por lo tanto, el complejo expresado por la Fórmula (43) también se puede considerar intrínsecamente el mismo material que el segundo complejo metálico polimérico poroso de la presente invención.

40 En un método de la presente invención, el compuesto expresado por la Fórmula (41) se puede producir disolviendo la sal de cobre y el ácido isoftálico en el que se sustituye la posición 5 por un grupo perfluoroalquilo que contiene de 3 a 21 átomos de flúor o un grupo perfluoroalcoxi que contiene de 3 a 21 átomos de flúor, en un disolvente, y mezclando en un estado de solución. Como disolvente para la sal de cobre, se puede usar el mismo disolvente que el usado para el primer complejo metálico polimérico poroso.

También es preferible que, como el disolvente, se use una mezcla de los alcoholes mencionados anteriormente y un disolvente orgánico distinto de los alcoholes o el agua. Se establece una proporción de mezcla en un intervalo de 1:100 a 100:0 (relación de volumen). Es preferible que la proporción de mezcla sea del 30% o superior desde el punto de vista de la mejora en la solubilidad de la sal de cobre y un ligando.

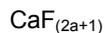
45 Como el disolvente orgánico que se usa, se puede usar el mismo disolvente orgánico que el usado para el primer complejo metálico polimérico poroso.

Incluso como la sal de cobre usada en el método de la presente invención, se puede usar la misma sal de cobre que la usada para el primer complejo metálico polimérico poroso.

50 De aquí en adelante, se describirá el derivado de ácido isoftálico en el que un grupo perfluoroalquilo que contiene de 3 a 21 átomos de flúor o un grupo perfluoroalcoxi que contiene de 3 a 21 átomos de flúor sustituye la posición 5.

El grupo perfluoroalquilo o el grupo perfluoroalcoxi que contiene de 3 a 21 átomos de flúor es un grupo funcional (grupo perfluoro) en el que todos los átomos excepto los átomos de carbono unidos al esqueleto carbonado son átomos de flúor. Entre un grupo perfluoroalquilo y un grupo perfluoroalcoxi que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, es particularmente preferible el grupo perfluoroalquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono. Es decir, el grupo

perfluoroalquilo es un grupo perfluoroalquilo expresado por:



(en la Fórmula, a es un entero de 1 a 10). El grupo alquilo puede ser una cadena lineal o ramificada. El número de átomos de carbono es preferiblemente de 1 a 8 en términos de propiedades de alta adsorción de oxígeno.

- 5 El cuarto complejo metálico polimérico poroso de la presente invención puede formar el denominado complejo metálico polimérico poroso de tipo solución sólida. Es decir, mezclando una pluralidad de tipos de ácidos isoftálicos que se usan como materia prima y usando la mezcla, se puede sintetizar un complejo metálico polimérico poroso que contiene una pluralidad de tipos de ácidos isoftálicos. En este momento, el menos un tipo de la pluralidad de tipos de ácidos isoftálicos que se usan como una mezcla es un ácido isoftálico en el que un grupo alquilo que contiene de 3 a 21 átomos de flúor sustituye la posición 5 o un ácido isoftálico en el que un grupo alcoxi que contiene de 3 a 21 átomos de flúor sustituye la posición 5. Particularmente, es preferible el ácido isoftálico en el que un grupo alquilo que contiene de 3 a 21 átomos de flúor sustituye la posición 5.

Este complejo metálico polimérico poroso de tipo solución sólida es un complejo metálico polimérico poroso caracterizado por expresarse por la siguiente Fórmula (44):



- (en la Fórmula, X incluye al menos un tipo de iones de ácido isoftálico no fluorado seleccionados del grupo que consiste en iones de ácido isoftálico en los que la posición 5 está sustituida por un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, iones de ácido isoftálico en los que la posición 5 está sustituida por un grupo alcoxi que tienen de 1 a 10 átomos de carbono e iones de ácido isoftálico, y al menos un tipo de iones derivados de ácido ftálico fluorado seleccionados del grupo que consiste en iones de ácido isoftálico en los que se sustituye la posición 5 por un grupo perfluoroalquilo que contiene de 3 a 21 átomos de flúor e iones de ácido isoftálico en los que se sustituye la posición 5 por un grupo perfluoroalcoxi que contiene de 3 a 21 átomos de flúor, y los iones de ácido isoftálico fluorado sustituyen el 5% en moles o más. n representa el número de ensamblaje de unidades constituyentes expresado por CuX y no está particularmente limitado.)

- 25 Incluso en otro cuarto complejo metálico polimérico poroso de la presente invención, se pueden usar los iones de ácido isoftálico en los que está sustituida la posición 5 por un grupo perfluoroalquilo que contiene de 3 a 21 átomos de flúor y los iones de ácido isoftálico en los que está sustituida la posición 5 por un grupo perfluoroalcoxi que contiene de 3 a 21 átomos de flúor, que se describen anteriormente.

- 30 En el caso del complejo metálico polimérico poroso de tipo solución sólida, X es dos o más tipos y, por ejemplo, puede ser tres tipos o cuatro tipos. Aunque no existe un límite superior, en general, cada una de las posiciones del anillo de seis miembros incluido en la red Kagome se puede sustituir probabilísticamente por un solo tipo de sustituyente, y son preferibles seis tipos para mejorar fácilmente las propiedades.

- 35 Cuando se obtiene el cuarto complejo metálico polimérico poroso de la presente invención, como un acelerador de la reacción, se puede usar una cantidad de la misma base que la usada para el primer complejo metálico polimérico poroso, siendo la cantidad igual a la suma de estas.

Las reacciones entre una solución de sal de cobre y ligandos se pueden realizar de la misma manera que las del primer complejo metálico polimérico poroso. Además, se puede verificar si el complejo metálico polimérico poroso obtenido tiene o no la estructura Kagome de la misma manera que la usada para verificar el primer complejo metálico polimérico poroso.

40 Composición de los adsorbentes

- El adsorbente de gas de la presente invención (de aquí en adelante denominado adsorbente (A)) se puede usar solo como un adsorbente y se puede usar como una composición con otro adsorbente. En el caso de usar adsorbentes como composición, cuando se usa como otro adsorbente de gas un adsorbente (B) que muestra un comportamiento en el que la isoterma de adsorción y la isoterma de desorción coinciden entre sí y, por lo tanto, el gas adsorbente puede tener propiedades de adsorción significativamente excelentes.

Aquí, el adsorbente (B) es un material en el que la curva de cantidad de adsorción de gas a presión de gas durante la adsorción y la curva de cantidad de adsorción de gas a presión de gas durante la desorción coinciden sustancialmente entre sí. El adsorbente (B) no está particularmente limitado siempre que se proporcionen tales propiedades, y se puede usar un adsorbente físico, un adsorbente químico y un adsorbente físicoquímico que es una combinación de estos.

- 50 El adsorbente físico es un adsorbente que atrapa moléculas para ser adsorbidas mediante el uso de una fuerza débil, como las interacciones entre moléculas. Como adsorbente físico se puede emplear carbón activado, gel de sílice, alúmina activada, zeolita, arcilla, fibra super-adsorbente y un complejo metálico. El adsorbente químico es un adsorbente químico que atrapa moléculas para ser adsorbidas por fuertes enlaces químicos. Como adsorbente químico, se pueden emplear carbonato de calcio, sulfato de calcio, permanganato de potasio, carbonato de sodio,

carbonato de potasio, fosfato de sodio y un metal activado. El adsorbente fisicoquímico es un adsorbente que tiene mecanismos de adsorción tanto del adsorbente físico como del adsorbente químico. Se puede usar una composición de dos o más tipos de adsorbentes. Sin embargo, el alcance técnico de la presente invención no se limita a los ejemplos específicos. La forma del adsorbente (B) no está particularmente limitada y, generalmente, se usa un adsorbente en polvo que tiene un tamaño de partícula promedio de 500 μm a 5.000 μm .

Como el adsorbente (B), en consideración del costo de producción o del rendimiento de adsorción de gas, es preferible el carbón activado. El carbón activado es relativamente barato y tiene una gran cantidad de adsorción de gas por masa. Sin embargo, el carbón activado tiene pobres propiedades de ciclo con respecto a la adsorción y la desorción de gas y, cuando la adsorción y la desorción se repiten, existe una tendencia a que la cantidad de adsorción de gas se reduzca significativamente. Por lo tanto, en la técnica relacionada, a pesar de una gran adsorción de gas por masa, era difícil usar el carbón activado para el dispositivo de almacenamiento de gas o el dispositivo de separación de gas. Por consiguiente, en el caso de usar carbón activado como el adsorbente (B) de la presente invención, se puede exhibir un excelente rendimiento de adsorción de gas del carbón activado. Además, el carbón activado tiene una tendencia a aumentar la cantidad de adsorción con un área de superficie específica y, por lo tanto, el área de superficie específica del carbón activado es preferiblemente 1.000 m^2/g o superior.

Además, es preferible que la estructura del adsorbente (B) para su uso se controle de manera apropiada dependiendo del gas a adsorber. Por ejemplo, los poros incluidos en el carbón activado se pueden clasificar en supermicroporos (0,8 nm o menores), microporos (0,8 nm a 2 nm), mesoporos (2 nm a 50 nm) y macroporos (50 nm o más) por el tamaño de los poros. Un tipo de gas que se adsorbe fácilmente varía dependiendo del lado de los poros y es probable que el gas metano se adsorba por los microporos. Por lo tanto, en un caso donde se debe adsorber el gas metano, la distribución de poros del carbón activado se puede controlar para que la proporción de los microporos sea alta.

En el caso de componer el adsorbente (A) con el adsorbente (B), el adsorbente (B) se recubre con el adsorbente (A) y es preferible que el adsorbente (B) esté completamente recubierto para que no entre en contacto con el aire exterior y se recubra sin grietas o recubrimientos incompletos. Sin embargo, incluso cuando hay varias grietas y similares, siempre que se impida la libre adsorción de gas del adsorbente (B) y que el adsorbente (B) que está recubierto con el adsorbente (A) muestre propiedades similares a las propiedades básicas del adsorbente (A) con respecto a la adsorción de gas, esto está incluido en el alcance técnico de la presente invención. Es preferible que el adsorbente (B) esté recubierto con un 5% en volumen a un 50% en volumen del adsorbente (A) con respecto al 100% en volumen del adsorbente (B). Además, aunque se necesita determinar el grosor del adsorbente (A) usado para recubrir el adsorbente (B) dependiendo del tipo del adsorbente (A), cuando el adsorbente (A) es demasiado fino, existe la preocupación de que las propiedades de adsorción de gas del adsorbente (B) no se puedan suficientemente controlar. Por otro lado, cuando el adsorbente (A) es demasiado grueso, es menos probable que se produzca adsorción de gas sobre el adsorbente (B) y, por lo tanto, existe la preocupación de que la cantidad total de adsorción de gas se pueda reducir. En consideración de esto, el espesor promedio del adsorbente (A) es preferiblemente de 10 μm a 100 μm . El espesor del adsorbente (A) se puede controlar controlando la cantidad de uso del adsorbente (A). Además, el espesor del adsorbente (A) se puede calcular a partir de una fotografía transversal tomada con un microscopio electrónico.

Como un método para componer los adsorbentes (A) y (B) entre sí, se pueden usar (1) un método para añadir a un disolvente en el que se disuelve el adsorbente (A), el adsorbente (B) que no se disuelve en el disolvente y que permita el crecimiento del cristal del adsorbente (A) para hacer que el adsorbente (A) se una al adsorbente (B), (2) un método para preparar una suspensión espesa que contiene el adsorbente (A) y que recubra la superficie del adsorbente (B) con la suspensión espesa y secar el resultante para hacer que el adsorbente (A) se una al adsorbente (B) y similares.

Ejemplos

El método de preparación del complejo metálico polimérico poroso varía dependiendo del tipo de adsorbente de gas y, por lo tanto, no se puede determinar de manera única. Aquí, se ejemplificará un caso de síntesis de un complejo metálico polimérico poroso de tipo de solución sólida usando cobre, ácido isoftálico y ácido 5-metilisoftálico.

Ejemplo 1

El ácido isoftálico (0,095 mmol), el ácido 5-metilisoftálico (0,005 mmol) y el nitrato de cobre trihidrato (0,10 mmol) se dispersaron en 5 ml de metanol, se añadió piridina (0,1 mmol) a esto y el producto resultante se dejó a temperatura ambiente durante 3 semanas, obteniendo así un cristal único azul claro en forma de placa hexagonal. El cristal único que tiene un diámetro de aproximadamente 150 μm se recubrió con Paratone para que no expusiera al aire. Posteriormente, se obtuvo una imagen de difracción de cristal mediante un dispositivo de medición de cristal único fabricado por Rigaku Corporation (dispositivo de análisis estructural de cristal único para cristales muy pequeños, VariMax, radiación $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda=0.71069 \text{ \AA}$), tiempo de irradiación de 4 segundos, $d=45 \text{ mm}$, $2\theta=-20$, una temperatura de -180°C), la imagen de difracción obtenida se analizó usando un software de análisis "Yadokari XG2009", y se confirmó que el cristal único tenía una estructura Kagome ilustrada en la FIG. 4 ($a=32,902$, $b=18,489$, $c=23,186$; $\alpha=90,341$, $\beta=175$, $\gamma=90$; grupo espacial=C2/C).

Además, se confirmó a partir del análisis por difracción de rayos X de cristal único y un método de difracción de rayos X en polvo que la estructura Kagome no estaba en un estado de interpenetración.

Además, se dispersaron ácido isoftálico (0,95 mmol), ácido 5-metilisoftálico (0,05 mmol) y nitrato de cobre trihidrato (1,00 mmol) en 20 ml de metanol, se añadió a los mismos piridina (1 mmol), se selló el envase y después se agitó el resultante a 120°C durante 1 hora. Después de las reacciones, se filtró el polvo azul y se lavó después con metanol, obteniendo así 174 mg de polvo. Se muestra un resultado de medición del polvo usando un dispositivo de rayos X en polvo fabricado por Bruker AXS K.K. (DISCOVER D8 con GADDS, $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$), $2\theta=4$, a 40 grados, medido a temperatura ambiente) en la FIG. 5. Como se ilustra en la FIG. 5, las reflexiones se dieron a 5,6 grados, 9,6 grados, 11,0 grados, 12,8 grados, 14,0 grados, 16,5 grados y 17,0 grados. Las reflexiones fueron las mismas que aquellas en el patrón de simulación del polvo del cristal único.

Es decir, se confirmó que el complejo metálico polimérico poroso que tiene una estructura Kagome se podría sintetizar mediante los dos métodos descritos anteriormente y el complejo metálico polimérico poroso se podría analizar mediante métodos de difracción de rayos X de cristal único y de difracción de rayos X en polvo.

Además, se confirmó a partir del análisis mediante métodos de difracción de rayos X de cristal único y de difracción de rayos X en polvo que la estructura Kagome no estaba en un estado de interpenetración.

Resultado del análisis de la proporción de mezcla de ligandos

Se dispersaron 50 mg de un sólido azul en metanol, se añadieron al mismo varias gotas de ácido sulfúrico concentrado y el resultante se calentó durante 6 horas. Se eliminó el metanol de la mezcla de reacción mediante un evaporador rotatorio, se añadió agua al residuo y el resultante se extrajo usando diclorometano. Después se purificó simplemente la solución de diclorometano mediante una columna de gel de sílice, se eliminó el disolvente y se analizó el residuo mediante NMR. La proporción del ácido isoftálico al ácido 5-metilisoftálico era de 95:5 y así se puede confirmar que el ácido isoftálico y el ácido 5-metilisoftálico estaban contenidos en el sólido obtenido por las reacciones a una proporción de 95:5.

Confirmar que los dos tipos de sustituyentes están dispersos sin formar dominios a partir del material en forma de solución

Cuando se usan dos tipos de sustituyentes o hidrógeno, por ejemplo, ligandos que tienen respectivamente un sustituyente A y un sustituyente B como la materia prima, al menos se consideran dos casos, es decir, un caso donde A y B se dispersan de manera uniforme en un complejo metálico polimérico poroso (en un estado de solución sólida) y un caso donde A y B se dispersan de manera no uniforme y forman dominios.

El resultado del análisis de rayos X en polvo de complejos metálicos poliméricos porosos obtenido usando solamente un ligando (ácido isoftálico) que tiene H en la posición 5, usando solamente un ligando (ácido 5-terc-butilisoftálico) que tiene un grupo terc-butilo en la posición 5 y usando una mezcla de los mismos en una proporción de 1:1 se muestra en la FIG. 6.

En un caso de usar solamente el ácido isoftálico como la materia prima, se vio una reflexión a $2\theta=18,7$ grados, en un caso de usar solamente el ácido 5-terc-butilisoftálico como la materia prima se vio una reflexión a $2\theta=19,2$ grados, y en un caso de usar la mezcla de ligandos a una proporción de 1:1 como la materia prima, se vio una reflexión a $2\theta=18,9$ grados. Por lo tanto, no se vieron cualquiera de las reflexiones $2\theta=18,7$ grados y $19,2$ grados derivadas de la materia prima que se observan en un caso donde el ligando materia prima forma dominios. A partir de esto, se puede ver que en un caso de usar la mezcla de los dos tipos de ligandos, los ligandos de la materia prima se dispersaron de manera uniforme sin formar dominios, es decir, estaban presentes en el complejo metálico polimérico poroso en un estado de solución sólida.

Resultado de la adsorción de gas

Se examinaron las propiedades de adsorción de nitrógeno del gas adsorbente obtenido a 77 K. Para la medida, se usó un dispositivo de adsorción automática BET (BELSORP-mini II fabricado por BEL Japan, Inc.). Antes de la medida, secando una muestra al vacío a 399 K durante 12 horas, se eliminaron incluso una pequeña cantidad de partículas de disolvente y similares que podrían quedar. Se midió la adsorción de cada uno de los gases que incluye dióxido de carbono (195 K), oxígeno (77 K) y nitrógeno (77 K) (temperatura de medida entre paréntesis y la cantidad de adsorción se mide en ml/g).

El resultado del Ejemplo 1 se muestra en la Tabla 1.

Ejemplos de 2 a 76 y ejemplos comparativos de 1 a 56

Los complejos metálicos poliméricos porosos se sintetizaron de la misma manera que el Ejemplo 1 excepto que en lugar de ácido isoftálico (0,095 mmol), ácido 5-metilisoftálico (0,005 mmol) y nitrato de cobre trihidrato (0,10 mmol), ligandos que contienen sustituyentes A y B mostrados en las Tablas de 1 a 5 se usaron en cantidades mostradas en las tablas.

El polvo obtenido se analizó y evaluó mediante el mismo método de medida que el del Ejemplo 1.

ES 2 761 402 T3

Los resultados de los Ejemplos 2 a 76 se muestran en las Tablas 1, 2 y 3. Los resultados de los Ejemplos Comparativos 1 a 56 se muestran en las Tablas 4 y 5.

[Tabla 1]

Ejemplo	Grupo funcional A	Grupo funcional B	Contenido de A (%)	Contenido de B (%)	Cantidad de adsorción de dióxido de carbono	Cantidad de adsorción de oxígeno	Cantidad de adsorción de nitrógeno
1	H	Me	95	5	239	225	173
2	H	Me	70	30	258	268	149
3	H	Me	30	70	282	212	182
4	H	Me	10	90	276	198	179
5	H	Me	5	95	274	195	170
6	H	n-Bu	95	5	242	225	173
7	H	n-Bu	70	30	215	268	149
8	H	n-Bu	30	70	255	212	182
9	H	n-Bu	10	90	257	198	179
10	H	OMe	95	5	222	215	202
11	H	OMe	70	30	217	209	203
12	H	OMe	30	70	194	200	189
13	H	OMe	10	90	189	254	174
14	H	NMe2	95	5	288	211	169
15	H	NMe2	70	30	279	198	192
16	H	NMe2	30	70	283	187	192
17	H	NMe2	10	90	299	200	179
18	H	OH	95	5	261	197	168
19	H	OH	70	30	253	187	156
20	H	OH	30	70	249	201	172
21	H	OH	10	90	263	179	161
22	H	CO2H	10	90	272	222	201
23	H	CO2H	95	5	259	237	181
24	H	CO2H	70	30	271	251	168
25	H	CO2H	30	70	288	219	181
26	H	SO3H	95	5	262	221	184
27	H	SO3H	70	30	259	201	179
28	H	SO3H	30	70	254	198	163
29	H	SO3H	10	90	232	199	171
30	H	OMe	95	5	172	221	163
31	H	OMe	70	30	198	231	159
32	H	OMe	30	70	252	194	152
33	H	OMe	10	90	201	187	177
34	H	OMe	5	95	198	188	170
35	Me	OMe	95	5	217	169	176
36	Me	OMe	70	30	241	186	154
37	Me	OMe	30	70	211	157	143
38	Me	OMe	10	90	196	152	144
39	Me	n-Bu	95	5	224	172	148

ES 2 761 402 T3

40	Me	n-Bu	70	30	242	168	171
41	Me	n-Bu	30	70	231	169	148
42	Me	n-Bu	10	90	214	185	159
43	OMe	OEt	95	5	183	178	169
44	OMe	OEt	70	30	189	181	172
45	OMe	OEt	30	70	198	183	173
46	OMe	OEt	10	90	181	179	170
47	OMe	OEt	5	95	175	174	168
48	Me	OBencilo	95	5	175	174	168
49	Me	OBencilo	70	30	187	168	174
50	Me	OBencilo	30	70	181	164	173
51	Me	OBencilo	10	90	179	162	170
52	Me	OBencilo	5	95	173	161	168
53	n-Bu	NMe2	95	5	201	183	160
54	n-Bu	NMe2	70	30	199	182	161
55	n-Bu	NMe2	30	70	209	170	155
56	n-Bu	NMe2	10	90	198	176	157
57	n-Bu	NMe2	5	95	200	172	154
58	H	Azida	95	5	199	189	168
59	H	Azida	70	30	206	186	165
60	H	Azida	30	70	211	182	162
61	H	Azida	10	90	219	179	160
62	H	Azida	5	95	209	170	159

Cualquiera de las cantidades de adsorción se mide en ml/g. La temperatura de medición del dióxido de carbono es 195 K y la temperatura de medición del oxígeno y el nitrógeno es 77K.

[Tabla 2]

Ejemplo		Grupo funcional A	Grupo funcional B	Contenido de A (%)	Contenido de B (%)	Cantidad de adsorción de dióxido de carbono	Cantidad de adsorción de oxígeno	Cantidad de adsorción de nitrógeno
63		H	tBu	95	5	289	11	18
64		H	tBu	70	30	286	8	11
65		H	tBu	30	70	301	25	33
66		H	tBu	5	95	299	32	21
67		Me	tBu	95	5	203	6	6
68		Me	tBu	70	30	231	10	8
69		Me	tBu	30	70	243	5	10
70		Me	tBu	10	90	234	9	5

5

Cualquiera de las cantidades de adsorción se mide en ml/g. La temperatura de medición del dióxido de carbono es 195 K y la temperatura de medición del oxígeno y el nitrógeno es 77K.

[Tabla 3]

Ejempl o	Grupo funcion al A	Grupo funcion al B	Grupo funcion al C	Contenid o de A (%)	Contenid o de B (%)	Contenid o de C (%)	Cantidad de adsorció n de dióxido de carbono	Cantidad de adsorció n de oxígeno	Cantidad de adsorció n de nitrógen o
71	H	Me	nBu	90	5	5	222	169	189
72	H	Me	nBu	30	30	40	232	189	203
73	H	Me	nBu	5	95	5	199	201	198
74	Me	OMe	NMe2	90	5	5	202	189	169
75	Me	OMe	NMe2	30	30	40	189	194	172
76	Me	OMe	NMe2	5	95	5	204	179	179

[Tabla 4]

Ejemplo	Grupo funcional A	Grupo funcional B	Contenido de A (%)	Contenido de B (%)	Cantidad de adsorción de dióxido de carbono	Cantidad de adsorción de oxígeno	Cantidad de adsorción de nitrógeno
1	H	Me	100	0	170	43	42
2	H	Me	98	2	173	36	29
3	H	Me	2	98	179	26	22
4	H	Me	0	100	177	46	25
5	H	n-Bu	98	2	132	51	72
6	H	n-Bu	2	98	101	73	46
7	H	n-Bu	0	100	107	69	62
8	H	OMe	98	2	109	88	39
9	H	OMe	2	98	121	93	72
10	H	OMe	0	100	108	91	91
11	H	NMe2	98	2	183	81	39
12	H	NMe2	2	98	222	51	31
13	H	NMe2	0	100	231	28	27
14	H	OH	98	2	142	68	71
15	H	OH	2	98	121	71	51
16	H	OH	0	100	91	99	27
17	H	CO2H	98	2	101	87	72
18	H	CO2H	2	98	108	69	59
19	H	CO2H	0	100	81	49	52
20	H	SO3H	98	2	121	87	28
21	H	SO3H	2	98	108	69	59
22	H	SO3H	0	100	155	64	53
23	H	OMe	98	2	121	78	74
24	H	OMe	2	98	102	79	48
25	H	OMe	0	100	95	94	67
26	Me	OMe	100	0	99	79	81
27	Me	OMe	98	2	104	68	57

28	Me	OMe	2	98	86	63	69
29	Me	OMe	0	100	79	63	86
30	Me	n-Bu	98	2	123	73	74
31	Me	n-Bu	2	98	108	69	83
32	Me	n-Bu	0	100	111	48	27
33	H	tBu	98	2	169	47	40
34	H	tBu	0	100	199	256	194
35	H	tBu	0	100	199	256	194
36	Me	tBu	98	2	93	77	79
37	Me	tBu	2	98	199	232	178
39	Me	tBu	0	100	199	256	194
40	OMe	OEt	98	2	110	101	95
41	OMe	OEt	2	98	107	98	93
42	OMe	OEt	0	100	101	96	86
43	Me	OBencilo	98	2	108	88	64
44	Me	OBencilo	2	98	100	83	79
45	Me	OBencilo	0	100	95	59	71
46	n-Bu	NMe2	98	2	95	58	72
47	n-Bu	NMe2	2	98	92	69	70
48	H	Azida	98	2	99	62	58
49	H	Azida	2	98	87	60	55
50	H	Azida	0	100	88	59	63

[Tabla 5]

Ejemplo Comparativo	Grupo funcional A	Grupo funcional B	Grupo funcional C	Contenido de A (%)	Contenido de B (%)	Contenido de C (%)	Cantidad de adsorción de dióxido de carbono	Cantidad de adsorción de oxígeno	Cantidad de adsorción de nitrógeno
51	H	Me	nBu	96	2	2	165	49	42
52	H	Me	nBu	2	96	2	182	39	41
53	H	Me	nBu	2	2	96	169	38	51
54	Me	OMe	NMe2	96	2	2	172	52	39
55	Me	OMe	NMe2	2	96	2	181	39	44
56	Me	OMe	NMe2	2	2	96	163	44	34

5 Entre todos los Ejemplos 2 a 76, como un resultado del análisis de rayos X en polvo, se obtiene el mismo patrón de reflexión del Ejemplo 1. A partir de esto, se confirmó que se obtuvo un complejo metálico polimérico poroso que tiene la misma estructura Kagome que la del Ejemplo 1.

Además, se confirmó a partir del análisis por métodos de difracción de rayos X de cristal único y de difracción de rayos X en polvo que la estructura Kagome no estaba en un estado de interpenetración.

10 En Ejemplos Comparativos de 1 a 56, se confirmó que se obtuvieron los complejos metálicos poliméricos porosos que tienen una estructura denominada Kagome como en el Ejemplo 1. Sin embargo, la cantidad de un ligando era menos del 5% o más del 95%.

Como se puede ver a partir de los resultados de los Ejemplos 1 a 62 y Ejemplos Comparativos 1 a 50, se puede ver que cuando la proporción de mezcla de los dos tipos de ligandos estaba en un intervalo de 5:95 a 95:5, la cantidad de

adsorción de cada gas, particularmente, oxígeno y nitrógeno, se incrementó en comparación con el complejo metálico polimérico poroso sintetizado usando únicamente los ligandos y, por lo tanto, se pueden usar apropiadamente los complejos metálicos poliméricos porosos como un agente de oclusión de gas.

5 Además, como se puede ver a partir de los Ejemplos 63 a 70 y los Ejemplos Comparativos 33 a 39, en un caso donde un tipo de dos tipos de ligandos que se mezclaron era ácido 5-terc-butilisoftálico y la proporción de mezcla de ácido 5-terc-butilisoftálico era del 5% o mayor y 95% o menor, no se cambió significativamente la cantidad de adsorción de dióxido de carbono, aunque las cantidades de adsorción de oxígeno y nitrógeno se redujeron significativamente. Por consiguiente, se vio que los complejos metálicos poliméricos porosos se podrían usar apropiadamente como un material de gas de separación capaz de atrapar selectivamente solamente un único tipo de gas.

10 Además, como se puede ver a partir de los Ejemplos 71 a 76 de la Tabla 3 y los Ejemplos Comparativos 51 a 56 de la Tabla 5, se podría ver la misma tendencia incluso en un caso de mezclar tres tipos de ligandos.

Resultado de la adsorción de gas

Se examinaron las propiedades de adsorción de monóxido de carbono de los adsorbentes de gas obtenidos a 273 K. Para la medida, se usó un dispositivo de adsorción automático BET (BELSORP -mini II fabricado por BEL Japan, Inc.).

15 Antes de la medida, secando una muestra al vacío a 393 K durante 12 horas, se eliminaron incluso una pequeña cantidad de partículas de disolvente y similares que podrían quedar. La unidad de la cantidad de adsorción de gas es ml/g (STP).

Los resultados de los Ejemplos 1 a 76 se muestran en la Tabla 6.

[Tabla 6]

Ejemplo	Cantidad de adsorción de monóxido de carbono	Ejemplo	Cantidad de adsorción de monóxido de carbono
1	14	39	15
2	16	40	18
3	13	41	21
4	21	42	20
5	23	43	20
6	16	44	21
7	17	45	24
8	14	46	17
9	19	47	18
10	14	48	19
11	26	49	15
12	17	50	17
13	17	51	15
14	18	52	18
15	13	53	15
16	18	54	19
17	18	55	18
18	14	56	18
19	18	57	17
20	23	58	16
21	25	59	19
22	22	60	19
23	21	61	16
24	18	62	17
25	18	63	16
26	19	64	20
27	17	65	18

ES 2 761 402 T3

28	18	66	18
29	15	67	19
30	17	68	26
31	19	69	27
32	14	70	18
33	17	71	26
34	17	72	24
35	15	73	18
36	18	74	17
37	18	75	18
38	14	76	15

Los resultados de los Ejemplos Comparativos 1 a 56 se muestran en la Tabla 7.

[Tabla 7]

Ejemplo Comparativo	Cantidad de adsorción de monóxido de carbono	Ejemplo Comparativo	Cantidad de adsorción de monóxido de carbono
1	3	28	4
2	4	29	4
3	1	30	3
4	4	31	4
5	2	32	2
6	3	33	3
7	4	34	2
8	2	35	3
9	3	36	3
10	1	37	4
11	4	38	4
12	3	39	2
13	2	40	2
14	4	41	1
15	2	42	4
16	3	43	2
17	4	44	3
18	1	45	3
19	5	46	3
20	3	48	3
21	2	48	3
22	3	49	2
23	3	50	2
24	2	51	3
25	4	52	2
26	2	53	4
27	4	54	1
28	4	55	2
29	4	56	1

A partir de los resultados, se puede ver que todos los materiales obtenidos en los Ejemplos tenían excelentes propiedades de adsorción de monóxido de carbono.

Ejemplo 77

- 5 Agua (2 ml) en la que se disolvió 0,02 mmol de nitrato de cobre trihidrato y agua (2 ml) en la que disolvieron 0,02 mmol de ácido 5-(N,N-dimetilamino) isoftálico y 0,04 mmol de hidróxido de litio se apilaron lentamente y se dejó el resultante durante 72 horas, obteniendo así un cristal único azul claro en forma de placa hexagonal. Después de que el cristal único, que tenía un diámetro de aproximadamente 250 mm, se recubrió con Paratone para que no se expusiera al aire, se obtuvo una imagen de difracción de cristal mediante un dispositivo de cristal único fabricado por Rigaku Corporation (dispositivo de análisis estructural para cristal único para cristales muy pequeños, VariMax, radiación MoK α ($\lambda=0.71069$ Å), tiempo de irradiación de 12 segundos, d=45 mm, $2\theta=-20$ grados, una temperatura de -180°C), la imagen de difracción obtenida se analizó usando un software de análisis "Yadokari XG2009", y se confirmó que el cristal único tenía una estructura Kagome ilustrada en la FIG. 4 ($a=12,8$, $b=18,504$, $c=6,7249$; $\alpha =90$, $\beta=90$, $\gamma=120$; grupo espacial=P321).
- 10
- 15 Además, se dispersaron 1 mmol de nitrato de cobre trihidrato y 1 mmol de ácido 5-(N,N-dimetilamino)isoftálico en metanol (20 ml), se añadieron a los mismos 2 mmol de piridina, se selló el envase y después se agitó el resultante a 120°C durante 1 hora. Después de enfriar, se filtró el resultante y se lavó con metanol, obteniendo así 129 mg de polvo azul. Como un resultado de la medida del polvo usando un dispositivo de rayos X en polvo DISCOVER D8 con GADDS fabricado por Bruker AXS K.K. (CuK α ($\lambda=1,54$ Å), $2\theta=4$ a 40 grados, medido a temperatura ambiente) las reflexiones se dieron a 5,6 grados, 9,6 grados, 11,0 grados, 12,8 grados, 14,0 grados, 16,5 grados y 17,0 grados (FIG. 5). Las reflexiones fueron las mismas que aquellas en el patrón de simulación del polvo del cristal único. Es decir, se confirmó que el complejo metálico polimérico poroso que tiene una estructura Kagome se podría analizar mediante los métodos de difracción de rayos X de cristal único y de difracción de rayos X en polvo.
- 20

Ejemplo Comparativo 57

- 25 Se sintetizó un complejo metálico polimérico poroso que tiene una estructura Kagome que tiene un grupo amino en la posición 5 del ácido isoftálico de la misma manera que en el Ejemplo 1.

Resultado de la adsorción de gas

- Se midieron las propiedades de adsorción del adsorbente de gas obtenido para varios gases a varias temperaturas. Se usó un dispositivo de adsorción automático BET (BELSORP-mini II fabricado por BEL Japan, Inc.). Antes de la medida, secando una muestra al vacío a 393 K durante 6 horas, se eliminó incluso una pequeña cantidad de partículas de disolvente que podrían quedar.
- 30

Ejemplos 78 a 84

- Se sintetizaron varios complejos metálicos poliméricos porosos que tenían una estructura Kagome que tenían un grupo amino en la posición 5 del ácido isoftálico, que se muestran en la Tabla 8, de la misma manera que el Ejemplo 77.
- 35 Entre todos los complejos metálicos poliméricos porosos, como un resultado del análisis de rayos X en polvo, se obtuvo el mismo patrón de reflexión que se describió anteriormente. A partir de esto, se confirmó que los complejos metálicos poliméricos porosos tenían una estructura Kagome.

- En las Tablas 8 y 9, se muestran las cantidades de adsorción de varios gases a varias temperaturas. Además, en todas las Tablas de 8 a 11, la cantidad de adsorción es una cantidad de adsorción a una presión relativa de 0,95 y la presión relativa es un valor obtenido dividiendo una presión durante la adsorción por el punto de ebullición de un gas correspondiente a una temperatura correspondiente.
- 40

- A cualquier temperatura, el complejo metálico polimérico poroso de la presente invención que usaba un ácido isoftálico que tenía un grupo amino sustituido en la posición 5 atrajo una gran cantidad de gas dióxido de carbono solamente y las cantidades de adsorción de otros gases fueron significativamente pequeñas. El efecto es obvio cuando el complejo metálico polimérico poroso se compara con el complejo metálico polimérico poroso del Ejemplo Comparativo 57 que usa un ácido isoftálico que tiene un grupo amino no sustituido en la posición 5.
- 45

[Tabla 8]

Ejempl o	Grupo funcional	Dióxido de carbono* 1	Nitrógeno* 2	Oxígeno* 2	Metano* 3	Dióxido de carbono* 4	Nitrógeno* 4	Oxígeno* 4	Metano* 4
77	Dimetil- amino	231	27	28	14	29	4	4	3
78	Metil- amino	129	5	7	32	37	4	3	3
79	Dietil- amino	119	6	5	15	26	3	3	2
80	Etil- amino	104	3	6	29	24	4	3	2
81	Dibutil- amino	109	7	5	31	27	3	2	3
82	Metil- etilamino	111	4	6	32	22	5	2	4
83	5- Pirrolidin -1-ilo	145	9	5	29	33	2	3	3
84	Fenil- amino	72	3	5	27	23	2	1	2

La cantidad de adsorción es una cantidad de adsorción a una presión relativa (nota) de 0,95.

5 La presión relativa es un valor obtenido dividiendo una presión durante la adsorción por el punto de ebullición de un gas correspondiente a una temperatura correspondiente.

*1 Cantidad de adsorción de gas a 195 K

*2 Cantidad de adsorción de gas a 77 K

*3 Cantidad de adsorción de gas a 91 K

*4 Cantidad de adsorción de gas a 273 K

10

[Tabla 9]

Ejemplo Comparati vo	Ligando	Dióxido de carbono *1	Nitrógeno *2	Oxígeno *2	Metano *3	Dióxido de carbono *4	Nitrógeno *4	Oxígeno *4	Metano *4
57	Amino no sustitui do	36	18	17	14	8	3	4	5

*1 Cantidad de adsorción de gas a 195 K

*2 Cantidad de adsorción de gas a 77 K

15 *3 Cantidad de adsorción de gas a 91 K

*4 Cantidad de adsorción de gas a 273

Ejemplos 85 a 88 y Ejemplos Comparativos 58 a 60

Los resultados de un caso donde se añadió un ácido isoftálico (ligando B) a un ligando de ácido 5-N,N-dimetilamino

isofáltico (ligando A) para mezclar y usar como la materia prima de la misma manera que en el Ejemplo 77 se muestran en los Ejemplos 85 a 88 y los Ejemplos Comparativos 58 a 60. Además, se confirmó a partir de análisis mediante los métodos de difracción de rayos X de cristal único y de difracción de rayos X en polvo que la estructura Kagome no estaba en un estado de interpenetración.

- 5 Incluso en un caso donde se mezcló el ligando ácido 5-N,N-dimetilamino isofáltico para usar en una proporción del 5% o superior, se obtuvo el mismo efecto que el del Ejemplo 77.

[Tabla 10]

Ej.	Ligando A (aquí el Ligando B es ácido isofáltico)	Contenido de Ligando A (%)	Contenido de Ligando B (%)	Dióxido de carbono*1	Nitrógeno*2	Oxígeno*2	Metano*3	Dióxido de carbono*4	Nitrógeno*4	Oxígeno*4	Metano*4
85	Dimetil-amino	80	20	222	8	15	14	29	4	4	3
86	Dimetil-amino	50	50	210	13	22	12	30	4	3	3
87	Dimetil-amino	20	80	208	21	21	18	28	4	4	3
88	Dimetil-amino	5	95	185	13	24	38	20	3	3	2

[Tabla 11]

Ej. Comp.	Ligando A (aquí el Ligando B es ácido isofáltico)	Contenido de Ligando A (%)	Contenido de Ligando B (%)	Dióxido de carbono*1	Nitrógeno*2	Oxígeno*2	Metano*3	Dióxido de carbono*4	Nitrógeno*4	Oxígeno*4	Metano*4
58	Dimetilamino	4	96	205	46	38	79	14	3	2	3
59	Dimetilamino	2	98	198	41	31	89	12	3	4	4
60	Dimetilamino	0	100	177	25	46	102	11	3	3	4

10

*1 Cantidad de adsorción de gas a 195 K

*2 Cantidad de adsorción de gas a 77 K

*3 Cantidad de adsorción de gas a 91 K

*4 Cantidad de adsorción de gas a 273 K

15 Ejemplos 89 a 93

Los complejos metálicos poliméricos porosos que tienen una estructura Kagome mostrados en la Tabla 12 se sintetizaron mezclando un ligando de ácido 5-N,N-dimetilamino isofáltico con un ligando de ácido 5-n-butil-isofáltico y que usa como materia prima de la misma manera que en el Ejemplo 77. Como un resultado del análisis de rayos X en polvo, se obtuvo el mismo patrón de reflexión descrito anteriormente. A partir de esto, se confirmó que los complejos metálicos poliméricos porosos tenían una estructura Kagome. Además, se confirmó a partir del análisis mediante los métodos de difracción de rayos X de cristal único y de difracción de rayos X en polvo que la estructura Kagome no estaba en un estado de interpenetración.

20

Los resultados de evaluar las cantidades de adsorción de gas de los complejos metálicos poliméricos porosos obtenidos de la misma manera que en el Ejemplo 77 se muestran en la Tabla 12.

25

[Tabla 12]

Ejemplo	Grupo funcional A	Grupo funcional B	Contenido de A (%)	Contenido de B (%)	Cantidad de adsorción de dióxido de carbono	Cantidad de adsorción de oxígeno	Cantidad de adsorción de nitrógeno
89	NMe2	n-Bu	5	95	201	183	160
90	NMe2	n-Bu	30	70	199	182	161
91	NMe2	n-Bu	70	30	209	170	155
92	NMe2	n-Bu	90	10	198	176	157
93	NMe2	n-Bu	95	5	200	172	154

Cualquiera de las cantidades de adsorción se mide en ml/g. La temperatura de medición del dióxido de carbono es 195 K y la temperatura de medición del oxígeno y el nitrógeno es 77K.

5 Ejemplos 94 a 96

Los complejos metálicos poliméricos porosos que tienen una estructura Kagome mostrados en la Tabla 13 se sintetizaron mezclando un ligando de ácido 5-N,N-dimetilamino isoftálico (ligando A), un ligando de ácido 5-metil isoftálico (ligando B) y un ligando de ácido 5-metoxiisoftálico (ligando C) entre sí y que usa como materia prima de la misma manera que en el Ejemplo 77. Como un resultado del análisis de rayos X en polvo, se obtuvo el mismo patrón de reflexión descrito anteriormente. A partir de esto, se confirmó que los complejos metálicos poliméricos porosos tenían una estructura Kagome. Además, se confirmó a partir del análisis mediante los métodos de difracción de rayos X de cristal único y de difracción de rayos X en polvo que la estructura Kagome no estaba en un estado de interpenetración.

Los resultados de evaluar las cantidades de adsorción de gas de los complejos metálicos poliméricos porosos obtenidos de la misma manera que en el Ejemplo 77 se muestran en la Tabla 13.

[Tabla 13]

Ejemplo	Grupo funcional A	Grupo funcional B	Grupo funcional C	Contenido de A (%)	Contenido de B (%)	Contenido de C (%)	Cantidad de adsorción de dióxido de carbono	Cantidad de adsorción de oxígeno	Cantidad de adsorción de nitrógeno
94	NMe2	Me	OMe	5	90	5	202	189	169
95	NMe2	Me	OMe	40	30	30	189	194	172
96	NMe2	Me	OMe	5	5	95	204	179	179

Ejemplo 97

Se apilaron lentamente agua (2 ml) en la que se disolvieron 0,02 mmol de nitrato de cobre trihidrato y agua (2 ml) en la que disolvieron 0,02 mmol de ácido 5-terc-butil isoftálico y 0,04 mmol de hidróxido de litio y se dejó el resultante durante 72 horas, obteniendo así un cristal único azul claro en forma de placa hexagonal. Después de que el cristal único, que tenía un diámetro de aproximadamente 80 μm , se recubrió con Paratone para que no se expusiera al aire, se obtuvo una imagen de difracción de cristal mediante un dispositivo de medición de cristal único fabricado por Rigaku Corporation (dispositivo de análisis estructural de cristal único para cristales muy pequeños, VariMax, radiación $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda=0.71069 \text{ \AA}$), un tiempo de irradiación de 4 segundos, $d=45 \text{ mm}$, $2\theta=-20$ grados, una temperatura de -180°C), la imagen de difracción obtenida se analizó usando un software de análisis "Yadokari XG2009", y se confirmó que el cristal único tenía una estructura Kagome ilustrada en la FIG. 1 ($a=18,504$, $b=18,504$, $c=6,7249$; $\alpha=90$, $\beta=90$, $\gamma=120$; grupo espacial=P321).

Además, se dispersaron 1 mmol de nitrato de cobre trihidrato y 1 mmol de ácido 5-terc-butil isoftálico en metanol (20 ml), se añadieron 2 mmol de piridina, se selló el recipiente y luego se calentó el producto resultante a 120°C durante 1 hora. Después de enfriar, se agitó la mezcla de reacción y luego se sometió a centrifugación mediante una centrífuga a 1.000 revoluciones durante dos minutos y se retiró el sobrenadante. Se añadió metanol al residuo, el resultante se volvió a filtrar y se sometió a centrifugación mediante una centrífuga a 1.000 revoluciones durante dos minutos y se

5 retiró el sobrenadante. El residuo se dispersó en metanol y se filtró y se lavó el resultante con metanol, obteniendo así 67 mg de polvo azul. Como un resultado de medir el polvo usando un dispositivo de rayos X en polvo DISCOVER D8 con GADDS fabricado por Bruker AXS K.K. ($\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$), $2\theta=4$ a 40 grados, medido a temperatura ambiente) las reflexiones se dieron a 5,6 grados, 9,6 grados, 11,0 grados, 12,8 grados, 14,0 grados, 16,5 grados y 17,0 grados (FIG. 10). Las reflexiones fueron las mismas que aquellas en el patrón de simulación del polvo del cristal único. Es decir, se confirmó que el complejo metálico polimérico poroso que tiene una estructura Kagome se podría sintetizar mediante los dos métodos descritos anteriormente y el complejo metálico polimérico poroso se podría analizar mediante el método de difracción de rayos X de cristal único y de difracción de rayos X en polvo.

10 Aunque el presente material es un complejo metálico polimérico poroso y un cuerpo de cadena infinita, la FIG. 9A ilustra sólo dos capas extraídas y sacadas de la superficie lateral. Se puede ver que en un caso donde el sustituyente en la posición 5 es t-Bu, los grupos tBu chocan entre sí entre las capas y, por lo tanto, la distancia entre las capas es grande en comparación con un caso donde el sustituyente en la posición 5 es un grupo metilo (Me) que es más pequeño que el t-Bu. Además, el t-Bu tiene dos formas de sobresalir entre las capas y se puede ver que hay muchos vacíos presentes en una parte donde los grupos t-Bu no chocan entre sí. Solo se ilustran dos capas extraídas y dibujadas desde la superficie superior en la FIG. 2. En un caso de t-Bu, una manera de apilar es completamente diferente de la de un caso de Me (FIG. 9B) y, por lo tanto, se puede ver que mientras que los poros que tienen formas relativamente simples se forman en un caso de Me, los poros complejos se forman en un caso de t-Bu porque las moléculas sobresalen y, por lo tanto, se forma una estructura de poro compleja.

Ejemplos 98 a 110

20 Se sintetizaron varios complejos metálicos poliméricos porosos que tienen una estructura Kagome mostrados en la Tabla 14, que se forman a partir de iones derivados de ácido isoftálico que tienen un grupo alquilo ramificado o un grupo alcoxi ramificado en la posición 5 de la misma manera que en el Ejemplo 97. Entre todos los complejos metálicos poliméricos porosos, como un resultado del análisis de rayos X en polvo, se mostró el mismo patrón de reflexión descrito anteriormente. A partir de esto, se confirmó que el complejo metálico polimérico poroso tenía una estructura Kagome.

Resultado de la adsorción de gas

30 Se midieron las propiedades del adsorbente de gas obtenido para varios gases a varias temperaturas. Se usó un dispositivo de adsorción automático BET (BELSORP -mini II fabricado por BEL Japan, Inc.). Antes de la medida, secando una muestra al vacío a 393 K durante 6 horas, se eliminaron incluso una pequeña cantidad de partículas de disolvente y similares que podrían quedar.

35 Para varios complejos metálicos poliméricos porosos de los Ejemplos 971 a 110, las cantidades de adsorción de gas oxígeno a 77 K se muestran en la Tabla 14, las cantidades de adsorción de gas monóxido de nitrógeno a 121 K se muestran en la Tabla 15 y las cantidades de adsorción de gas dióxido de carbono a 195 K se muestran en la Tabla 16. En todas las Tablas 14 a 16, la cantidad de adsorción es una cantidad de adsorción a una presión relativa de 0,95 y la presión relativa es un valor obtenido dividiendo una presión durante la adsorción entre el punto de ebullición de un gas correspondiente a una temperatura correspondiente.

[Tabla 14]

Cantidad de adsorción de gas oxígeno a 77 K

Ejemplo	Sustituyente en la posición 5	Cantidad de adsorción (ml/g)
97	Isopropilo	222
98	Isobutilo	245
99	Terc-butilo	262
100	2-pentilo	231
101	3-pentilo	217
102	2-hexilo	232
103	3-hexilo	215
104	Isopropiloxi	201
105	Isobutiloxi	231
106	Terc-butiloxi	215
107	2-pentiloxi	218
108	3-pentiloxi	224
109	2-hexiloxi	217
110	3-hexiloxi	216

La cantidad de adsorción es una cantidad de adsorción a una presión relativa (nota) de 0,95.

La presión relativa es un valor obtenido dividiendo una presión durante la adsorción por el punto de ebullición de un gas correspondiente a una temperatura correspondiente.

5 [Tabla 15]

Cantidad de adsorción de gas monóxido de nitrógeno a 121 K

Ejemplo	Sustituyente en la posición 5	Cantidad de adsorción (ml/g)
97	Isopropilo	279
98	Isobutilo	301
99	Terc-butilo	359
100	2-pentilo	338
101	3-pentilo	317
102	2-hexilo	298
103	3-hexilo	279
104	Isopropiloxi	291
105	Isobutiloxi	332
106	Terc-butiloxi	319
107	2-pentiloxi	299
108	3-pentiloxi	301
109	2-hexiloxi	298
110	3-hexiloxi	311

[Tabla 16]

Cantidad de adsorción de gas dióxido de carbono a 195 K

Ejemplo	Sustituyente en la posición 5	Cantidad de adsorción (ml/g)
97	Isopropilo	201
98	Isobutilo	221
99	Terc-butilo	232
100	2-pentilo	197
101	3-pentilo	200
102	2-hexilo	189
103	3-hexilo	195
104	Isopropiloxi	221
105	Isobutiloxi	202
106	Terc-butiloxi	204
107	2-pentiloxi	199
108	3-pentiloxi	221
109	2-hexiloxi	206
110	3-hexiloxi	197

10

Ejemplos Comparativos 61 a 66

Como Ejemplos Comparativos 61 a 66, se sintetizaron derivados de ácido isoftálico en los que un ácido isoftálico tenía un grupo funcional mostrado en la Tabla 17, que no tenía una estructura ramificada en la posición 5 usando una reacción de alquilación de Frieda-Crafts y similares, y se sintetizaron los complejos metálicos poliméricos porosos

usando el resultante. Entre todos los complejos metálicos poliméricos porosos, como un resultado del análisis de rayos X en polvo, se mostró el mismo patrón de reflexión descrito anteriormente. A partir de esto, se confirmó que los complejos metálicos poliméricos porosos tenían una estructura Kagome.

- 5 Para los complejos metálicos poliméricos porosos producidos en los Ejemplos Comparativos 61 a 66, se evaluaron las cantidades de adsorción de gas de la misma manera que las de los Ejemplos 97 a 110 y los resultados se muestran en las Tablas 17 a 19. La Tabla 17 muestra las cantidades de adsorción de gas oxígeno a 77 K, la Tabla 18 muestra las cantidades de adsorción de gas monóxido de nitrógeno a 121 K y la Tabla 19 muestra las cantidades de adsorción de gas dióxido de carbono a 195 K. En todas las Tablas 17 a 19, la cantidad de adsorción es una cantidad de adsorción de gas a una presión relativa de 0,95 y la presión relativa es un valor obtenido dividiendo una presión durante la adsorción entre el punto de ebullición de un gas correspondiente a una temperatura correspondiente.

[Tabla 17]

Cantidad de adsorción de gas oxígeno a 77 K

Ejemplo Comparativo	Sustituyente en la posición 5	Cantidad de adsorción (ml/g)
61	n-propilo	35
62	n-butilo	24
63	n-hexilo	46
64	n-propiloxi	43
65	n-butiloxi	31
66	n-hexiloxi	51

[Tabla 18]

- 15 Cantidad de adsorción de gas monóxido de nitrógeno a 121 K

Ejemplo Comparativo	Sustituyente en la posición 5	Cantidad de adsorción (ml/g)
61	n-propilo	32
62	n-butilo	31
63	n-hexilo	36
64	n-propiloxi	26
65	n-butiloxi	29
66	n-hexiloxi	33

[Tabla 19]

Cantidad de adsorción de gas dióxido de carbono a 195 K

Ejemplo Comparativo	Sustituyente en la posición 5	Cantidad de adsorción (ml/g)
61	n-propilo	31
62	n-butilo	23
63	n-hexilo	36
64	n-propiloxi	21
65	n-butiloxi	24
66	n-hexiloxi	24

- 20 Ejemplos 111 a 114 y Ejemplos Comparativos 67 a 69

Como Ejemplos 111 a 114 y los Ejemplos Comparativos 67 a 69, se produjeron complejos metálicos poliméricos porosos de tipo solución sólida usando una mezcla de un ácido isoftálico (ligando B) y un ligando de ácido 5-terc-butilisoftálico (ligando A) como la materia prima. Entre todos los complejos metálicos poliméricos porosos, como un

resultado del análisis de rayos X en polvo, Se obtuvo el mismo patrón de reflexión descrito anteriormente. A partir de esto, se confirmó que los complejos metálicos poliméricos porosos tenían una estructura Kagome. Además, se confirmó a partir del análisis por los métodos de difracción de rayos X de cristal único y de difracción de rayos X en polvo que la estructura Kagome no estaba en un estado de interpenetración.

- 5 Se muestra un resultado de la medida de varias cantidades de adsorción de gas para los complejos metálicos poliméricos porosos en las Tablas 20 a 22 y las Tablas 23 a 25. En todas las Tablas 20 a 25, la cantidad de adsorción es una cantidad de adsorción a una presión relativa de 0,95 y la presión relativa es un valor obtenido dividiendo una presión durante la adsorción entre el punto de ebullición de un gas correspondiente a una temperatura correspondiente.
- 10 En un caso donde se usó el ligando de ácido 5-terc-butilisoftálico en la mezcla a una proporción del 5% o más, se exhibió el mismo efecto que el Ejemplo 97.

[Tabla 20]

Cantidad de adsorción de gas oxígeno a 77 K

Ejemplo	Contenido de ligando A (%)	Contenido de ligando B (%)	Cantidad de adsorción (ml/g)
111	80	20	263
112	50	50	259
113	20	80	248
114	5	95	238

- 15 [Tabla 21]

Cantidad de adsorción de gas monóxido de nitrógeno a 121 K

Ejemplo	Contenido de ligando A (%)	Contenido de ligando B (%)	Cantidad de adsorción (ml/g)
111	80	20	347
112	50	50	339
113	20	80	321
114	5	95	289

[Tabla 22]

Cantidad de adsorción de gas dióxido de carbono a 195 K

Ejemplo	Contenido de ligando A (%)	Contenido de ligando B (%)	Cantidad de adsorción (ml/g)
111	80	20	222
112	50	50	207
113	20	80	199
114	5	95	203

- 20

[Tabla 23]

Cantidad de adsorción de gas oxígeno a 77 K

Ejemplo Comparativo	Contenido de ligando A (%)	Contenido de ligando B (%)	Cantidad de adsorción (ml/g)
67	4	96	121
68	2	98	78
69	0	100	61

[Tabla 24]

Cantidad de adsorción de gas monóxido de nitrógeno a 121 K

Ejemplo Comparativo	Contenido de ligando A (%)	Contenido de ligando B (%)	Cantidad de adsorción (ml/g)
67	4	96	71
68	2	98	32
69	0	100	18

[Tabla 25]

5 Cantidad de adsorción de gas dióxido de carbono a 195 K

Ejemplo Comparativo	Contenido de ligando A (%)	Contenido de ligando B (%)	Cantidad de adsorción (ml/g)
67	4	96	69
68	2	98	51
69	0	100	38

Ejemplos 115 a 118

10 Se sintetizaron los complejos metálicos poliméricos porosos que tenían una estructura Kagome usando una mezcla de un ligando de ácido 5-terc-butilisoftálico y un ligando de ácido isoftálico que tiene un grupo metilo en la posición 5 como la materia prima de la misma manera que el Ejemplo 111. Como un resultado del análisis de rayos X en polvo, se obtuvo el mismo patrón de reflexión descrito anteriormente. A partir de esto, se confirmó que los complejos metálicos poliméricos porosos tenían una estructura Kagome. Además, se confirmó a partir del análisis mediante los métodos de difracción de rayos X de cristal único y de difracción de rayos X en polvo que la estructura Kagome no estaba en un estado de interpenetración.

15 Los resultados de las cantidades de adsorción de gas de los complejos metálicos polimérico porosos se muestran en la Tabla 26.

[Tabla 26]

Ejemplo	Grupo funcional A	Grupo funcional B	Contenido de A (%)	Contenido de B (%)	Cantidad de adsorción de dióxido de carbono	Cantidad de adsorción de oxígeno	Cantidad de adsorción de nitrógeno
115	tBu	Me	5	95	201	183	160
116	tBu	Me	30	70	199	182	161
117	tBu	Me	70	30	209	170	155
118	tBu	Me	90	10	198	176	157

20 Cualquiera de las cantidades de adsorción se mide en ml/g. La temperatura de medición del dióxido de carbono es 195 K y la temperatura de medición del oxígeno y el nitrógeno es 77K.

Con respecto a cualquiera de los gases, se encontró que un material que tiene un grupo alquilo ramificado o un grupo alcoxi ramificado en la posición 5 tiene una excelente capacidad de adsorción de gas en comparación con un material que tiene un grupo alquilo no ramificado y un grupo alcoxi no ramificado en la posición 5.

25 El complejo metálico polimérico poroso de tipo Kagome tiene, como se ilustra en las FIGS. 1 a 3, una estructura de red formada mediante una combinación de hexágonos grandes y triángulos pequeños formados con una estructura de rueda de paletas como ápice. Aquí, el esqueleto del ácido isoftálico en sí mismo forma la estructura de red y el sustituyente en sí mismo en la posición 5 no participa en la formación de la red. Es decir, independientemente de un sustituyente en la posición 5, el tamaño de la estructura básica de la red Kagome es el mismo.

Por lo tanto, en general, se asume que cuando un sustituyente en la posición 5 es grande, la porosidad se reduce y,

5 por lo tanto, la cantidad de adsorción de gas se reduce debido al volumen ocupado por el sustituyente. Sin embargo, en realidad, como se muestra en las Tablas 1 y 2, se puede ver que el tamaño (volumen ocupado) de un grupo funcional apenas afecta a la cantidad de adsorción de gas y la cantidad de adsorción de gas depende de si la estructura es una estructura lineal o una estructura ramificada. Se cree que esto se debe a que un grupo alquilo que tiene una estructura ramificada o un grupo alcoxi ramificado es rígido y tiene un volumen grande en comparación con un grupo alquilo o un grupo alcoxi que tiene una estructura lineal y los grupos chocan entre sí. Por lo tanto, se produce un fenómeno mediante el cual aumenta la distancia entre las capas de un esqueleto Kagome y, en consecuencia, la porosidad aumenta, lo que da como resultado en un aumento de la cantidad de occlusión de gas. En el pasado, se desconocía el efecto de aumentar la cantidad de adsorción debido al fenómeno en el que se aumenta la distancia entre capas debido a la rigidez molecular.

Ejemplos de Referencia 1 a 3

15 Se sintetizaron varios complejos metálicos poliméricos porosos que tenían una estructura Kagome usando una mezcla de un ligando de ácido isoftálico, un ligando de ácido 5-metil isoftálico y un ligando de ácido 5-n-butil isoftálico entre sí para usar como la materia prima de la misma manera que en el Ejemplo 97. Como un resultado del análisis de rayos X en polvo, se obtuvo el mismo patrón de reflexión descrito anteriormente. A partir de esto, se confirmó que los complejos metálicos poliméricos porosos tenían una estructura Kagome. Además, se confirmó a partir del análisis mediante los métodos de difracción de rayos X de cristal único y de difracción de rayos X en polvo que la estructura Kagome no estaba en un estado de interpenetración.

20 Para los complejos metálicos poliméricos porosos obtenidos, los resultados de evaluar las cantidades de adsorción de gas de la misma manera que en el Ejemplo 97 se muestran en la Tabla 27.

Ejemplos de Referencia 4 a 6

25 Se sintetizaron varios complejos metálicos poliméricos porosos que tenían una estructura Kagome usando una mezcla de un ligando de ácido 5-metil isoftálico, un ligando de ácido 5-metoxiisoftálico y un ligando de ácido 5-dietilamino isoftálico como la materia prima de la misma manera que en el Ejemplo 97. Como un resultado del análisis de rayos X en polvo, se obtuvo el mismo patrón de reflexión descrito anteriormente. A partir de esto, se confirmó que los complejos metálicos poliméricos porosos tenían una estructura Kagome.

Para los complejos metálicos poliméricos porosos obtenidos, los resultados de evaluar las cantidades de adsorción de gas de la misma manera que en el Ejemplo 97 se muestran en la Tabla 27.

30 De acuerdo con los Ejemplos de Referencia 1 a 6, junto con los Ejemplo 111 a 118, se puede ver que un complejo metálico polimérico poroso que tiene una estructura Kagome se puede sintetizar usando una mezcla de ligando de ácido isoftálico o ligandos de ácido isoftálico que tienen varios sustituyentes en la posición 5 como la materia prima.

[Tabla 27]

Ejemplo de referencia	Grupo funcional A	Grupo funcional B	Grupo funcional C	Contenido de A (%)	Contenido de B (%)	Contenido de C (%)	Cantidad de adsorción de dióxido de carbono	Cantidad de adsorción de oxígeno	Cantidad de adsorción de nitrógeno
1	H	Me	nBu	90	5	5	222	169	189
2	H	Me	nBu	30	30	40	232	189	203
3	H	Me	nBu	5	95	5	199	201	198
4	Me	OMe	NMe2	90	5	5	202	189	169
5	Me	OMe	NMe2	30	30	40	189	194	172
6	Me	OMe	NMe2	5	95	5	204	179	179

Ejemplo 119

35 Agua (2 ml) en la que se disolvieron 0,02 mmol de nitrato de cobre trihidrato y agua (2 ml) en la que disolvieron 0,02 mmol de ácido 5-(heptafluoro-n-propil) isoftálico y 0,04 mmol de hidróxido de litio se apilaron lentamente y se dejó el resultante durante 24 horas, obteniendo así un cristal único azul claro en forma de placa hexagonal. Después de que el cristal único, que tenía un diámetro de aproximadamente 100 μm , se recubrió con Paratone para que no se expusiera al aire, se obtuvo una imagen de difracción de cristal mediante un dispositivo de medida de cristal único fabricado por Rigaku Corporation (dispositivo de análisis estructural de cristal único para cristales muy pequeños, VariMax, radiación $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda=0.71069 \text{ \AA}$), un tiempo de irradiación de 12 segundos, $d=45 \text{ mm}$, $2\theta=-20$ grados, una temperatura de -180°C),

la imagen de difracción obtenida se analizó usando un software de análisis "Yadokari XG2009", y se confirmó así que el cristal único tenía una estructura Kagome ilustrada en la FIG. 1 ($a=18,891$, $b=18,891$, $c=21,772$; $\alpha=90$, $\beta=90$, $\gamma=120$; grupo espacial=P3221).

- 5 Además, se dispersaron 1,00 mmol de nitrato de cobre trihidrato y 1 mmol de ácido 5-(heptafluoro-n-propil) isoftálico en agua (20 ml), se añadieron 2 mmol a los mismos de piridina, se selló el recipiente y después se calentó el resultante a 150°C durante 24 horas. Después de enfriar, se agitó la mezcla de reacción y después de esto se sometió a centrifugación mediante una centrífuga a 1.000 revoluciones durante dos minutos y se retiró el sobrenadante. El residuo se dispersó en metanol y el resultante se filtró y se lavó con agua y metanol, obteniendo así 84 mg de polvo azul. Como un resultado de medición del polvo usando un dispositivo de rayos X en polvo DISCOVER D8 con GADDS
10 fabricado por Bruker AXS K.K. ($\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$), $2\theta=4$ a 40 grados, medido a temperatura ambiente), las reflexiones se dieron a 9,42 grados, 10,89 grados, 12,04 grados, 13,21 grados, 16,27 grados, 18,79 grados y 20,29 grados (FIG. 12). Las reflexiones fueron las mismas que aquellas en el patrón de simulación del polvo del cristal único. Es decir, se confirmó que el complejo metálico polimérico poroso que tiene una estructura Kagome se podría sintetizar mediante los dos métodos descritos anteriormente y que el complejo metálico polimérico poroso se podría analizar mediante los
15 métodos de difracción de rayos X de cristal único y de difracción de rayos X en polvo.

Ejemplos 120 a 128

Los complejos metálicos poliméricos porosos de los Ejemplos 120 a 128 mostrados en la Tabla 28 se prepararon usando un ácido isoftálico en el que la posición 5 estaba sustituida por un grupo perfluoroalquilo o un grupo perfluoroalcoxi que contiene átomos de flúor como ligando de la misma manera que en el Ejemplo 119.

20 Ejemplos Comparativos 70 a 76

Como Ejemplos Comparativos, los complejos metálicos poliméricos porosos se sintetizaron usando derivados de ácido isoftálico en los que un ácido isoftálico tenía un grupo funcional mostrado en la Tabla 29 en la posición 5 de la misma manera que en el Ejemplo 120.

Resultado de la adsorción de gas

- 25 Se midieron las propiedades de adsorción del adsorbente de gas obtenido para varios gases a varias temperaturas. Se usó un dispositivo de adsorción automático BET (BELSORP-mini II fabricado por BEL Japan, Inc.). Antes de la medida, secando una muestra al vacío a 393 K durante 6 horas, se eliminó incluso una pequeña cantidad de partículas de disolvente y similares que podrían quedar.

- 30 En la Tabla 28, se muestran las cantidades de adsorción de varios gases de los complejos metálicos poliméricos porosos de tipo Kagome sintetizados a partir de ligando derivado de ácido isoftálico en el que sustituye la posición 5 un grupo perfluoroalquilo o perfluoroalcoxi que contiene de 3 a 21 átomos de flúor.

[Tabla 28]

Ejemplos	Sustituyente en la posición 5	Dióxido de carbono (195 K)	Nitrógeno (77 K)	Oxígeno (77 K)
119	CF3	95	7	102
120	OCF3	101	12	126
121	n-C3F7	125	13	173
122	IsoC3F7	132	14	188
123	n-C4F9	127	17	187
124	O-n-C4F9	103	21	145
125	IsoC4F9	131	12	179
126	n-C5F11	128	15	175
127	n-C8F17	134	16	152
128	n-C10F21	111	8	122

- 35 En la Tabla, la temperatura de medida está entre paréntesis. Todas las cantidades de adsorción son cantidades de adsorción a una presión relativa de 0,95.

En todos los casos, se encontró que la cantidad de adsorción de dióxido de carbono o de oxígeno, particularmente, la cantidad de adsorción de oxígeno era grande, la cantidad de adsorción de nitrógeno era pequeña y, por lo tanto, una propiedad de ser capaz de separar dióxido de carbono/nitrógeno y oxígeno/nitrógeno era excelente.

En la Tabla 29, se muestran las capacidades de adsorción de los materiales obtenidos a partir de un derivado de ácido isoftálico que contiene un grupo alquilo o un grupo alcoxi que no contiene de 3 a 21 átomos de flúor en la posición 5.

En comparación con los Ejemplos, la cantidad de adsorción de oxígeno era pequeña y no se pudo obtener la selectividad de dióxido de carbono/nitrógeno y oxígeno/nitrógeno como en los Ejemplos.

5 [Tabla 29]

El grupo funcional en la posición 5 y la capacidad de adsorción de gas: en la Tabla, todas las cantidades de adsorción son cantidades de adsorción (ml/g) a una presión relativa de 0,95.

Ejemplo comparativo	Sustituyente en la posición 5	Número de átomos de flúor	Dióxido de carbono (195 K)	Nitrógeno (77 K)	Oxígeno (77 K)
70	Flúor	1	49	39	44
71	CH ₃	0	37	40	41
72	n-C ₃ H ₇	0	31	46	39
73	n-C ₄ H ₉	0	23	37	31
74	n-C ₅ H ₁₁	0	41	40	40
75	n-C ₈ H ₁₀	0	38	29	32
76	n-C ₁₀ H ₂₁	0	28	28	23

10 En la Tabla, la temperatura de medición está entre paréntesis. Todas las cantidades de adsorción son cantidades de adsorción a una presión relativa de 0,95.

En todos los Ejemplos Comparativos, no se pudo obtener la selectividad de dióxido de carbono/nitrógeno y oxígeno/nitrógeno como en los Ejemplos y, por lo tanto, se confirmó que la presencia de un grupo perfluoroalquilo o un grupo perfluoroalcoxi que contiene de 3 a 21 átomos de flúor en la posición 5 era importante.

Ejemplos 129 a 146 y Ejemplos Comparativos 77 a 92

15 El resultado de un caso en el que se usa una mezcla de un ácido isoftálico sustituido o no sustituido (ligando B) y un ligando tipo ácido isoftálico que contiene flúor (ligando A) en proporciones mostradas en la Tabla 3 como la materia prima de la misma manera que la del Ejemplo 119 se muestran en los Ejemplos 129 a 146 y los Ejemplos Comparativos 77 a 92. Además, se confirmó mediante el método de difracción de rayos X de cristal único y el método de difracción de rayos X en polvo que la estructura Kagome no estaba en un estado de interpenetración.

20 Incluso en un caso (complejo metálico polimérico poroso de tipo solución sólida) donde se usó el ligando de tipo ácido isoftálico que contiene flúor (ligando A) en una mezcla en una proporción del 5% o más, se obtuvo el mismo efecto que el del Ejemplo 119.

[Tabla 30]

Ejemplo	Ligando A	Ligando B	Contenido de Ligando A (%)	Contenido de Ligando B (%)	Cantidad de adsorción de gas (ml/g)		
					Dióxido de carbono (195 K)	Nitrógeno (77 K)	Oxígeno (77 K)
129	CF ₃	Ácido isoftálico	95	5	97	6	112
130	CF ₃	Ácido isoftálico	50	50	102	11	101
131	CF ₃	Ácido isoftálico	5	95	108	14	100
132	CF ₃	Ácido 5-metoxiisoftálico	95	5	94	11	100
133	CF ₃	Ácido 5-metoxiisoftálico	50	50	96	14	99
134	CF ₃	Ácido 5-metoxiisoftálico	5	95	92	17	94
135	CF ₃	Ácido 5-terc-butilisoftálico	95	5	96	16	99
136	CF ₃	Ácido 5-terc-butilisoftálico	50	50	92	17	93

137	CF3	Ácido 5-terc-butilisoftálico	5	95	89	18	91
138	n-C3F7	Ácido iosftálico	95	5	129	15	171
139	n-C3F7	Ácido isoftálico	50	50	133	19	161
140	n-C3F7	Ácido isoftálico	5	95	140	28	159
141	IsoC4F9	Ácido 5-etoxiisoftálico	95	5	129	14	177
142	IsoC4F9	Ácido 5-etoxiisoftálico	50	50	12	13	164
143	IsoC4F9	Ácido 5-etoxiisoftálico	5	95	113	19	128
144	n-C8F17	Ácido 5-metoxiisoftálico	95	5	139	19	155
145	n-C8F17	Ácido 5-metoxiisoftálico	50	50	127	24	139
146	n-C8F17	Ácido 5-metoxiisoftálico	5	95	111	21	126

[Tabla 31]

Ejemplos comparativos	Ligando A	Ligando B	Contenido de Ligando A (%)	Contenido de Ligando B (%)	Cantidad de adsorción de gas (ml/g)		
					Dióxido de carbono (195 K)	Nitrógeno (77 K)	Oxígeno (77 K)
77	CF3	Ácido isoftálico	97	3	99	52	63
78	CF3	Ácido isoftálico	3	97	162	57	41
79	CF3	Ácido isoftálico	0	100	170	42	43
80	CF3	Ácido 5-metoxiisoftálico	97	3	91	49	51
81	CF3	Ácido 5-metoxiisoftálico	3	97	99	87	59
82	CF3	Ácido 5-metoxiisoftálico	0	100	108	91	91
83	CF3	Ácido 5-terc-butilisoftálico	97	3	128	69	87
84	CF3	Ácido 5-terc-butilisoftálico	3	97	149	116	143
85	CF3	Ácido 5-terc-butilisoftálico	0	100	232	117	262
86	n-C3F7	Ácido iosftálico	97	3	131	37	51
87	n-C3F7	Ácido isoftálico	3	97	133	41	47
88	IsoC4F9	Ácido 5-etoxiisoftálico	97	3	122	59	88
89	IsoC4F9	Ácido 5-etoxiisoftálico	3	97	121	69	81
90	IsoC4F9	Ácido 5-etoxiisoftálico	0	100	111	96	94
91	n-C8F17	Ácido 5-metoxiisoftálico	97	3	111	73	102
92	n-C8F17	Ácido 5-metoxiisoftálico	3	97	101	81	94

ES 2 761 402 T3

Resultado de la adsorción de gas

5 Se examinaron las propiedades de adsorción del adsorbente de gas obtenido para el monóxido de carbono a 273 K. Para la medición, se usó un dispositivo de adsorción automática BET (BELSORP-mini II fabricado por BEL Japan, Inc.). Antes de la medida, secando una muestra al vacío a 393 K durante 12 horas, se eliminó incluso una pequeña cantidad de partículas de disolvente y similares que podrían quedar. La unidad de la cantidad de adsorción de gas es ml/g (STP).

Los resultados de los Ejemplo 119 a 146 se muestran en la Tabla 32 y los resultados de los Ejemplos Comparativos 70 a 92 se muestran en la Tabla 33.

[Tabla 32]

Ejemplo	Cantidad de adsorción de monóxido de carbono
119	37
120	48
121	43
122	45
123	36
124	37
125	44
126	48
127	45
128	45
129	48
130	42
131	39
132	37
133	45
134	43
135	44
136	37
137	49
138	53
139	58
140	52
141	48
142	47
143	43
144	46
145	48
146	51

10

[Tabla 33]

Ejemplo Comparativo	Cantidad de adsorción de monóxido de carbono
70	4
71	3
72	4
73	2

74	1
75	4
76	2
77	4
78	1
79	2
80	3
81	3
82	2
83	3
84	4
85	2
86	4
87	1
88	1
89	4
90	3
91	2
92	2

A partir de los resultados, se puede ver que todos los materiales obtenidos en los Ejemplos tenían propiedades de adsorción de monóxido de carbono excelentes.

Aplicabilidad industrial

5 En el primer complejo metálico polimérico poroso de la presente invención, están presentes un gran número de poros formados por la disposición de ligandos en el material. Con las propiedades porosas, el primer complejo metálico polimérico poroso se puede usar para la adsorción y eliminación de diversos materiales. Por ejemplo, la eliminación de sustancias tóxicas en el aire, la purificación del agua mediante la eliminación de materia no deseada como materia inorgánica u orgánica en el agua y la recuperación de sustancias útiles del aire o del agua atrapando las sustancias
10 útiles en el aire o el agua y extrayendo las sustancias útiles.

Particularmente, en los complejos metálicos poliméricos porosos segundo y tercero de la presente invención, están presente un gran número de poros formados por la disposición de ligandos en el material. Con las propiedades porosas, es posible la adsorción selectiva, la separación y el almacenamiento de gas de dióxido de carbono.

15 En el cuarto complejo metálico polimérico poroso de la presente invención, están presentes un gran número de poros formados por la disposición de ligandos en el material. Con las propiedades porosas, la cantidad de adsorción de dióxido de carbono u oxígeno, particularmente, el de oxígeno es grande, la cantidad de adsorción de nitrógeno es pequeña y, por lo tanto, una propiedad de ser capaz de separar dióxido de carbono/nitrógeno y oxígeno/nitrógeno es excelente. Por consiguiente, son posibles la adsorción selectiva, la separación y el almacenamiento de dióxido de
20 carbono y oxígeno.

REIVINDICACIONES

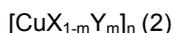
1. Un complejo metálico polimérico poroso expresado mediante la Fórmula (1):



5 (en la Fórmula, X representa dos o más tipos de iones de ácido isoftálico seleccionados del grupo que consiste en iones de ácido isoftálico e iones de ácido isoftálico que tienen un sustituyente en la posición 5, al menos una cantidad de un tipo de X es de un 5% en moles a un 95% en moles del número total de moles de X y n representa un número de ensamblaje de unidades constituyentes expresado por CuX y no está particularmente limitado),

10 en donde el complejo metálico polimérico poroso tiene una estructura de rueda de paletas que tiene dos unidades verticalmente coordinadas en las que está coordinado un ion de cobre con cuatro grupos carboxilo, la estructura de rueda de paletas está conectada por derivados de ácido isoftálico para formar una estructura Kagome constituida por anillos de seis miembros y anillos de tres miembros y la estructura Kagome tiene una estructura cristalina apilada.

2. El complejo metálico polimérico poroso de acuerdo con la reivindicación 1, expresado mediante la Fórmula (2):



15 (en la Fórmula, cada uno de X e Y representan iones de ácido isoftálico o iones de ácido isoftálico que tienen un sustituyente en la posición 5, X e Y son diferentes entre sí, se satisface $0,05 \leq m \leq 0,95$ y n representa un número de ensamblaje de las unidades constituyentes expresado por $\text{CuX}_{1-m}\text{Y}_m$ y no está particularmente limitado.)

20 3. El complejo metálico polimérico poroso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde X en la Fórmula (1), o X o Y en la Fórmula (2) representan iones de ácido isoftálico que tienen un sustituyente en la posición 5 y el sustituyente en la posición 5 es un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo metoxilo, un grupo etoxi, un grupo terc-butilo, un grupo benciloxi, un grupo nitro, un grupo azida, un grupo carboxilo, un grupo amino y un grupo hidroxilo.

25 4. El complejo metálico polimérico poroso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde X e Y en la Fórmula (2), representan iones de ácido isoftálico que tienen un sustituyente en la posición 5, el sustituyente en la posición 5 de X es un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo metoxilo, un grupo terc-butilo y un grupo nitro, el sustituyente en la posición 5 de Y es un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo metoxilo, un grupo etoxi, un grupo terc-butilo, un grupo benciloxi, un grupo nitro, un grupo azida, un grupo carboxilo, un grupo amino y un grupo hidroxilo, y X e Y son diferentes entre sí.

5. Un complejo metálico polimérico poroso expresado por la Fórmula (21):

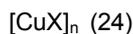


(en la Fórmula, X representa iones de ácido isoftálico que tienen un grupo amino sustituido en la posición 5 y n representa un número de ensamblaje de las unidades constituyentes expresado por CuX y no está particularmente limitado),

35 en donde el complejo metálico polimérico poroso tiene una estructura de rueda de paletas que tiene dos unidades coordinadas verticalmente en las que un ion de cobre se coordina con cuatro grupos carboxilo, la estructura de rueda de paletas está conectada por derivados de ácido isoftálico para formar una estructura Kagome constituida por anillos de seis miembros y anillos de tres miembros y la estructura Kagome tiene una estructura cristalina apilada y en donde el grupo amino sustituido es un grupo amino sustituido con un grupo alquilo o un grupo arilo.

40 6. El complejo metálico polimérico poroso de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el grupo amino sustituido es un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo metilamino, un grupo dimetilamino, un grupo etilamino y un grupo dietilamino.

7. Un complejo metálico polimérico poroso expresado por la Fórmula (24):



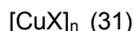
45 (en la Fórmula, X representa dos o más tipos de iones de ácido isoftálico seleccionados del grupo que consiste en iones de ácido isoftálico e iones de ácido isoftálico que tienen un sustituyente en la posición 5, una cantidad de iones de ácido isoftálico que tienen un grupo amino sustituido en la posición 5 es del 5% en moles o más de X y n representa un número de ensamblaje de las unidades constituyentes expresado por CuX y no está particularmente limitado),

50 en donde el complejo metálico polimérico poroso tiene una estructura de rueda de paletas que tiene dos unidades coordinadas verticalmente en las que un ion de cobre se coordina con cuatro grupos carboxilo, la estructura de rueda de paletas está conectada por derivados de ácido isoftálico para formar una estructura Kagome constituida

por anillos de seis miembros y anillos de tres miembros y la estructura Kagome tiene una estructura cristalina apilada.

8. El complejo metálico polimérico poroso de acuerdo con la reivindicación 7, en donde X en la Fórmula (24) representa dos o más tipos de iones seleccionados del grupo que consiste en iones de ácido isoftálico, iones de ácido isoftálico que tienen un grupo alquilo en la posición 5, iones de ácido isoftálico que tienen un grupo alcoxi en la posición 5, iones de ácido isoftálico que tienen un grupo amino en la posición 5 e iones de ácido isoftálico que tienen un grupo amino sustituido en la posición 5 y una cantidad de iones de ácido isoftálico que tienen un grupo amino sustituido en la posición es del 5% en moles o más con respecto al número total de moles de X.

9. Un complejo metálico polimérico poroso expresado por la Fórmula (31):

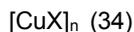


(en la Fórmula, X representa iones de ácido isoftálico que tienen un grupo alquilo ramificado en la posición 5 o iones de ácido isoftálico que tienen un grupo alcoxi ramificado en la posición 5 y n representa un número de ensamblaje de unidades constituyentes expresado por CuX y no está particularmente limitado),

en donde el complejo metálico polimérico poroso tiene una estructura de rueda de paletas que tiene dos unidades coordinadas verticalmente en las que un ion de cobre se coordina con cuatro grupos carboxilo, la estructura de rueda de paletas está conectada por derivados de ácido isoftálico para formar una estructura Kagome constituida por anillos de seis miembros y anillos de tres miembros y la estructura Kagome tiene una estructura cristalina apilada.

10. El complejo metálico polimérico poroso de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el grupo alquilo ramificado es un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo isopropilo, un grupo terc-butilo y un grupo isobutilo, y el grupo alcoxi ramificado es un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo isopropiloxi, un grupo terc-butiloxi y un grupo isobutiloxi.

11. Un complejo metálico polimérico poroso expresado por la Fórmula (34):

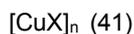


(en la Fórmula, X representa dos o más tipos de ácido isoftálico seleccionados de iones de ácido isoftálico e iones de ácido isoftálico que tienen un sustituyente en la posición 5, una cantidad de iones de ácido isoftálico que tienen un grupo alquilo ramificado o un grupo alcoxi ramificado en la posición 5 es del 5% en moles o más con respecto al número total de moles de X y n representa un número de ensamblaje de unidades constituyentes expresado por CuX y no está particularmente limitado),

en donde el complejo metálico polimérico poroso tiene una estructura de rueda de paletas que tiene dos unidades coordinadas verticalmente en las que un ion de cobre se coordina con cuatro grupos carboxilo, la estructura de rueda de paletas está conectada por derivados de ácido isoftálico para formar una estructura Kagome constituida por anillos de seis miembros y anillos de tres miembros y la estructura Kagome tiene una estructura cristalina apilada.

12. El complejo metálico polimérico poroso de acuerdo con la reivindicación 11, en donde X en la Fórmula (34) representa dos o más tipos de iones seleccionados del grupo que consiste en iones de ácido isoftálico, iones de ácido isoftálico que tienen un grupo alquilo en la posición 5, iones de ácido isoftálico que tienen alcoxi en la posición 5, iones de ácido isoftálico que tienen un grupo amino no sustituido o sustituido en la posición 5.

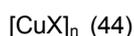
13. Un complejo metálico polimérico poroso expresado por la Fórmula (41):



(en la Fórmula, X representa un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en iones de ácido isoftálico en los que está sustituida la posición 5 por un grupo perfluoroalquilo que contiene de 3 a 21 átomos de flúor e iones de ácido isoftálico en los que está sustituida la posición 5 por un grupo perfluoroalcoxi que contiene de 3 a 21 átomos de flúor y n representa un número de ensamblaje de unidades constituyentes expresado por CuX y no está particularmente limitado),

en donde el complejo metálico polimérico poroso tiene una estructura de rueda de paletas que tiene dos unidades coordinadas verticalmente en las que un ion de cobre se coordina con cuatro grupos carboxilo, la estructura de rueda de paletas está conectada por derivados de ácido isoftálico para formar una estructura Kagome constituida por anillos de seis miembros y anillos de tres miembros y la estructura Kagome tiene una estructura cristalina apilada.

14. Un complejo metálico polimérico poroso expresado por la Fórmula (44):



- (en la Fórmula, X incluye al menos un tipo de iones de ácido isoftálico no fluorado seleccionados del grupo que consiste en iones de ácido isoftálico en los que la posición 5 está sustituida por un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, iones de ácido isoftálico en los que la posición 5 está sustituida por un grupo alcoxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono e iones de ácido isoftálico, y al menos un tipo de iones derivados de ácido isoftálico fluorado seleccionados de iones de ácido isoftálico en los que la posición 5 está sustituida por un grupo perfluoroalquilo que contiene de 3 a 21 átomos de flúor e iones de ácido isoftálico en los que se sustituye la posición 5 por un grupo perfluoroalcoxi que contiene de 3 a 21 átomos de flúor, una cantidad de iones de ácido isoftálico fluorado sustituyen es del 5% en moles o más con respecto al número total de moles de X y n representa un número de ensamblaje de unidades constituyentes expresado por CuX y no está particularmente limitado),
- 5
- 10 en donde el complejo metálico polimérico poroso tiene una estructura de rueda de paletas que tiene dos unidades coordinadas verticalmente en las que un ion de cobre se coordina con cuatro grupos carboxilo, la estructura de rueda de paletas está conectada por derivados de ácido isoftálico para formar una estructura Kagome constituida por anillos de seis miembros y anillos de tres miembros y la estructura Kagome tiene una estructura cristalina apilada.
- 15 15. El complejo metálico polimérico poroso de acuerdo con la reivindicación 13 o 14, en donde X representa iones de ácido isoftálico en los que la posición 5 está sustituida por un grupo perfluoroalquilo o un grupo perfluoroalcoxi seleccionado de n-C₃F₇, n-C₄F₉, n-C₅F₁₁, n-C₆F₁₃, n-C₇F₁₅, n-C₈F₁₇, O-n-C₃F₇, O-n-C₄F₉, O-n-C₅F₁₁, O-n-C₆F₁₃, O-n-C₇F₁₅ y O-n-C₈F₁₇ o iones que contienen los iones de los mismos.
- 20 16. Un gas adsorbente que comprende: el complejo metálico polimérico poroso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 15.
17. Un dispositivo de separación de gas que usa el gas adsorbente de acuerdo con la reivindicación 16.
18. Un dispositivo de almacenamiento de gas que usa el gas adsorbente de acuerdo con la reivindicación 16.

FIG. 1

ESTRUCTURA DE RUEDA DE PALETAS

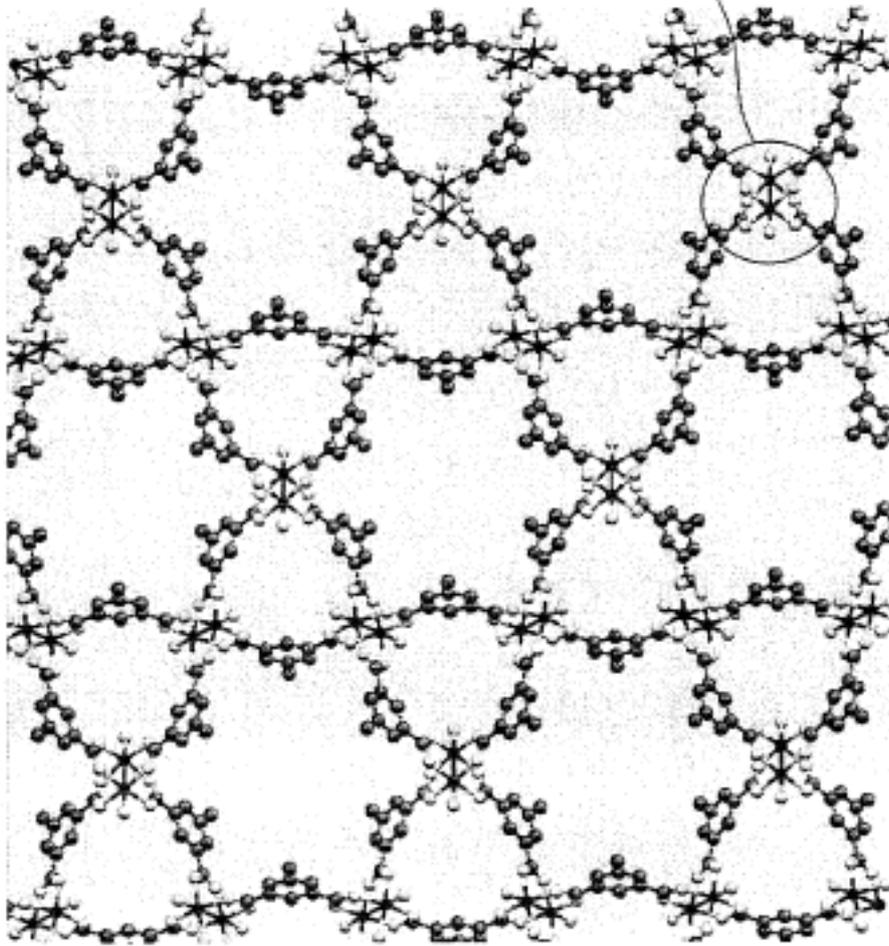
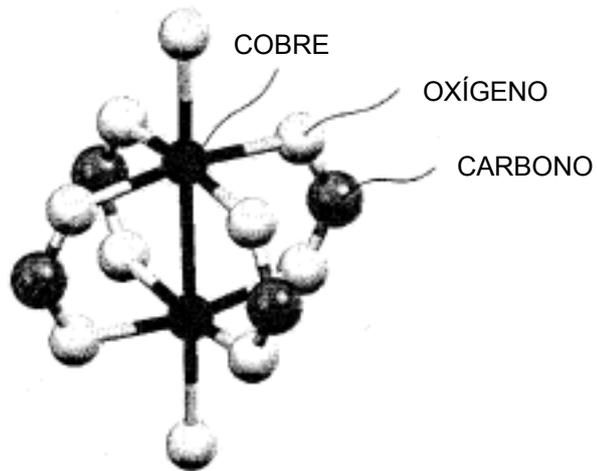


FIG. 2



ESTRUCTURA DE RUEDA DE PALETAS

FIG. 3

LOS ÁTOMOS, EXCEPTO PARA COBRE Y OXÍGENO, SON ÁTOMOS DE CARBONO

ESTRUCTURA DE RUEDA DE PALETAS

ÁTOMO DE OXÍGENO

ÁTOMO DE COBRE

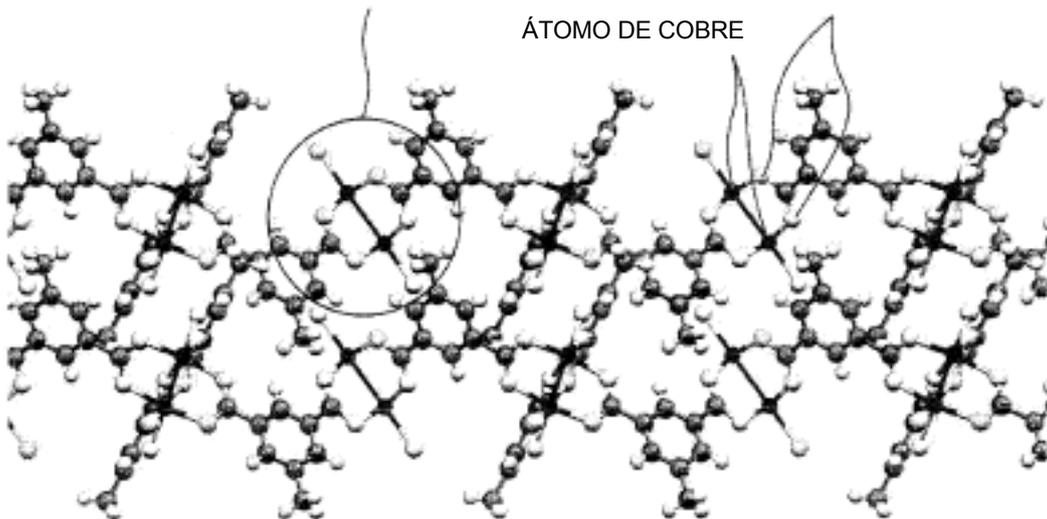


FIG. 4

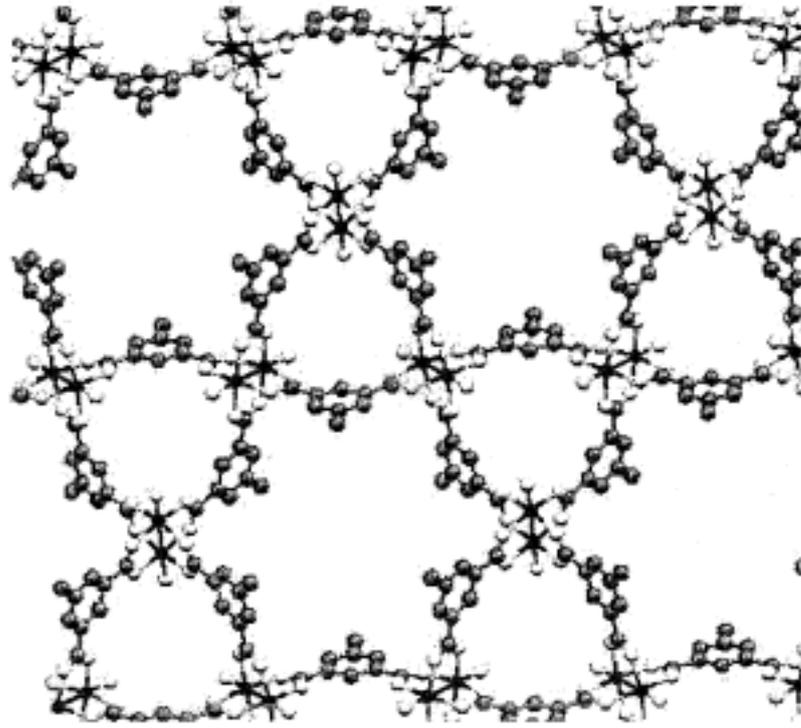


FIG. 5

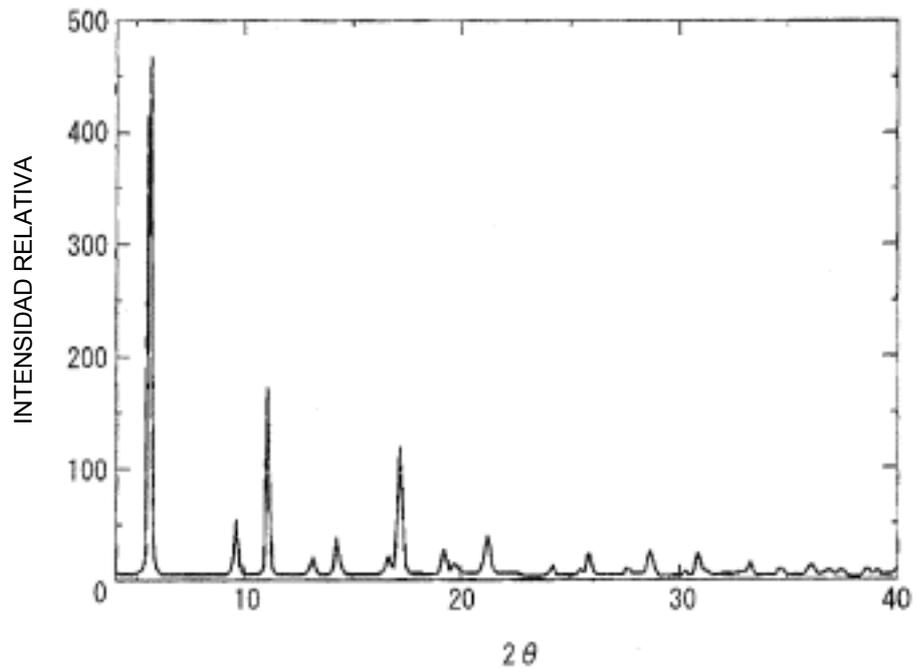


FIG. 6

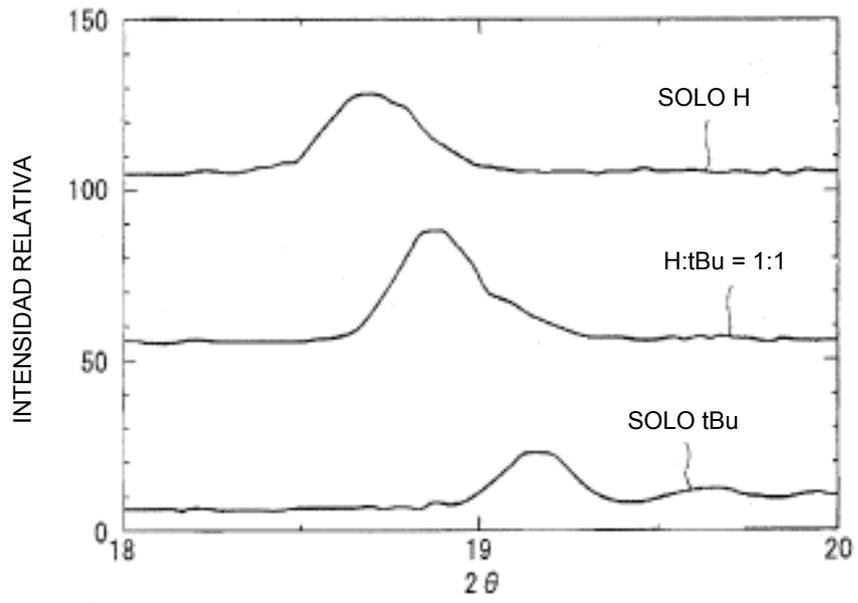


FIG. 7

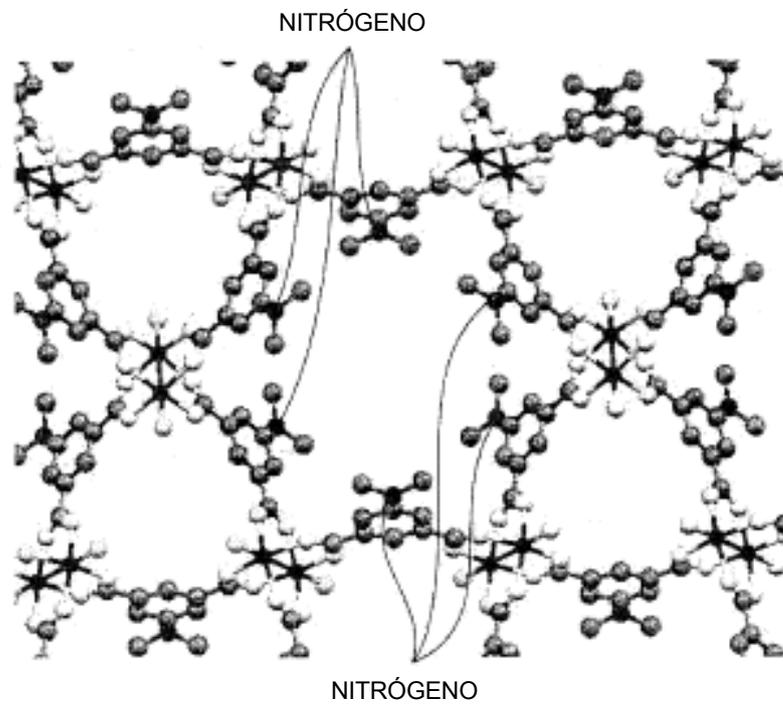


FIG. 8

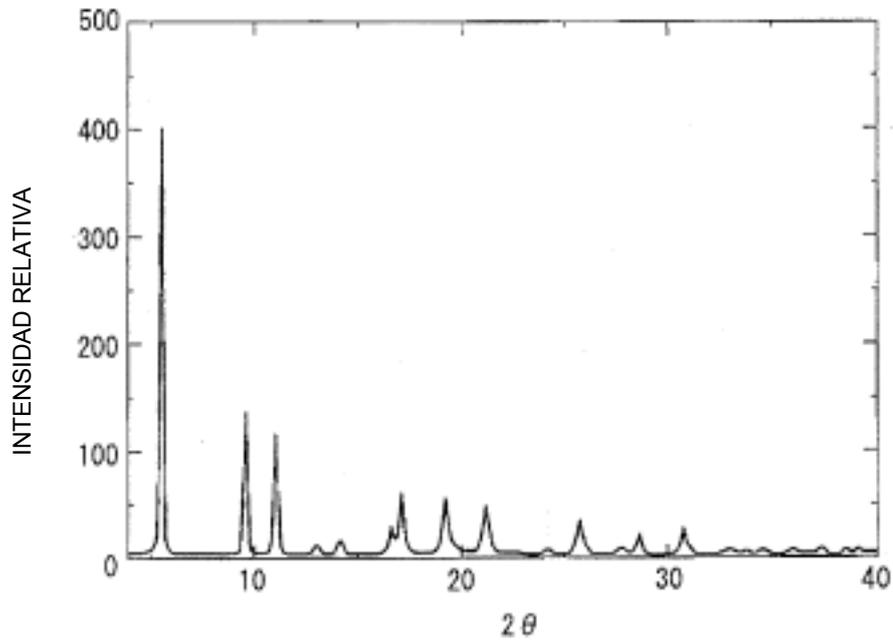


FIG. 9A

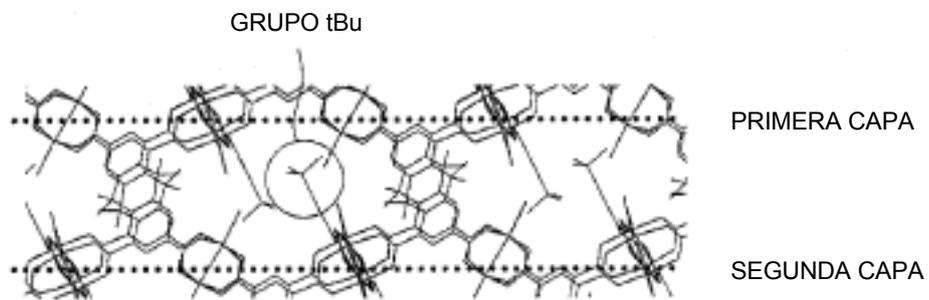


FIG. 9B

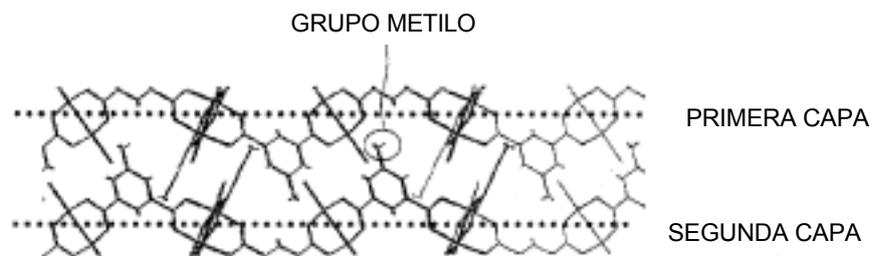


FIG. 10

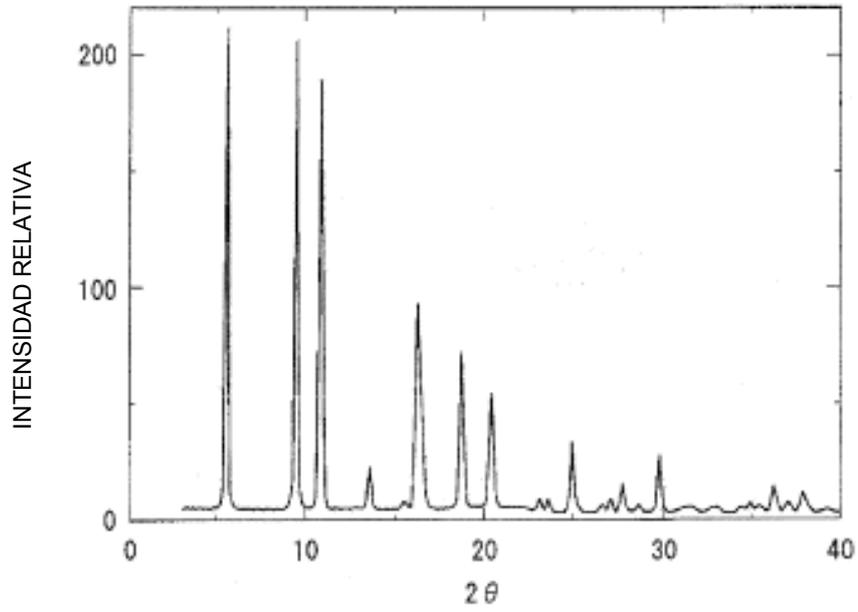


FIG. 11

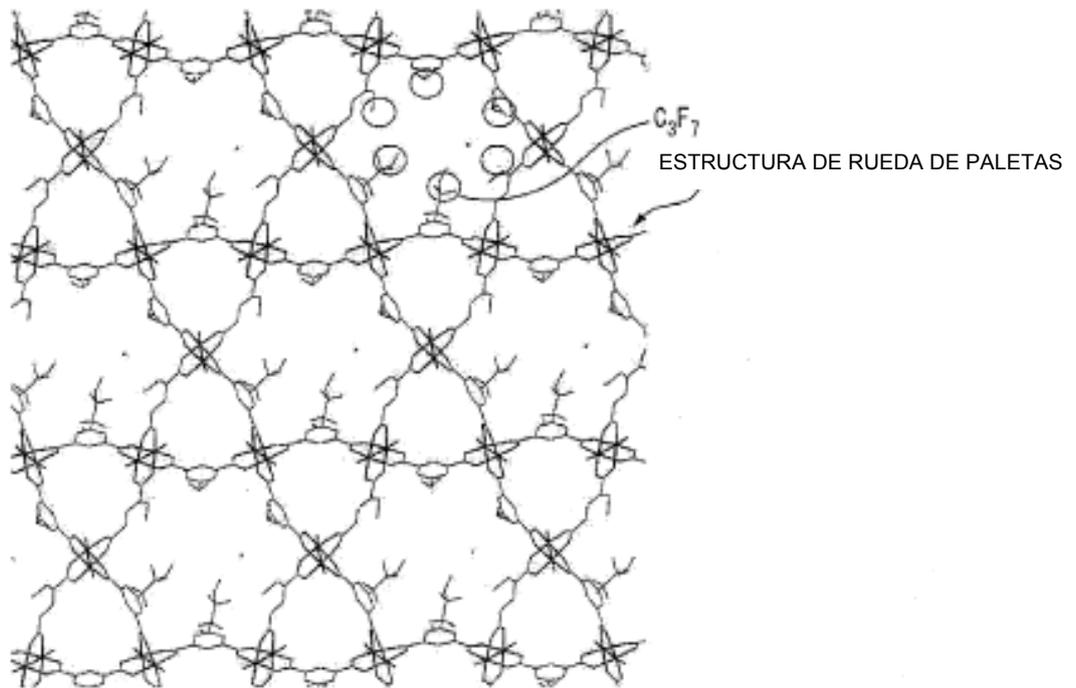


FIG. 12

