

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年9月13日(13.09.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/120905 A1

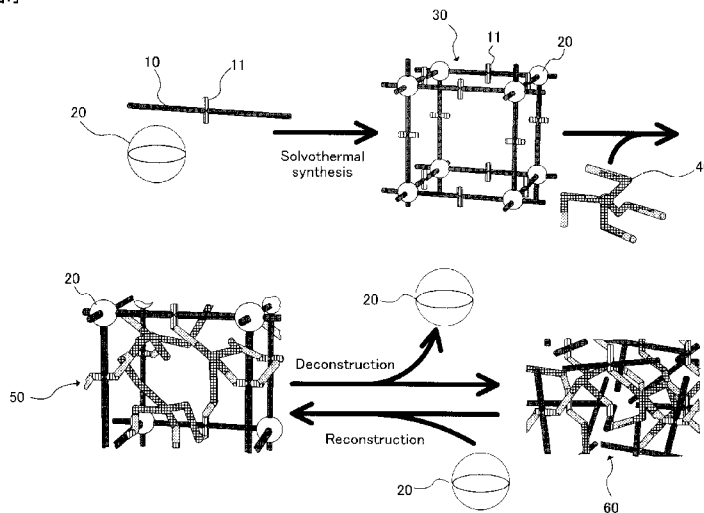
- (51) 国際特許分類:
C07D 249/04 (2006.01) C07F 3/06 (2006.01)
C07F 1/06 (2006.01) C08L 101/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/001659
- (22) 国際出願日: 2012年3月9日(09.03.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-051649 2011年3月9日(09.03.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立
大学法人北海道大学(NATIONAL UNIVERSITY
CORPORATION HOKKAIDO UNIVERSITY) [JP/JP];
〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目
Hokkaido (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 佐田 和己
(SADA, Kazuki), 小門 憲太(KOKADO, Kenta), 石
渡 拓己(ISHIWATA, Takumi), 杉川 幸太(SUG-
IKAWA, Kota), 古川 雄基(FURUKAWA, Yuki).
- (74) 代理人: 鷲田 公一(WASHIDA, Kimihito); 〒
1600023 東京都新宿区西新宿1-23-7 新宿
ファーストウエスト8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: CROSSLINKED METALLIC ORGANIC STRUCTURE AND CROSSLINKED ORGANIC MATERIAL, AND PRO-
CESSES FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 架橋型金属有機構造体および有機物架橋体、およびそれらの製造方法

【図1】



(57) Abstract: Provided is a process for producing a novel crosslinked organic material, which relies on the idea of producing a co-
valently bonded organic structure that reflects the structure of a metallic organic structure. Provided is a process for producing a
crosslinked organic material, comprising: a step (A) of preparing a metallic organic structure comprising organic ligands and metal
ions that connect the organic ligands; a step (B) of crosslinking the ligands with a crosslinking agent to produce a crosslinked metal-
lic organic structure; and a step (C) removing at least some of the metal ions from the crosslinked metallic organic structure.

(57) 要約: 金属有機構造体構造を反映した共有結合性の有機構造体を作製するというアイデアに基づく、
新しい有機物架橋体の製造方法を提供する。有機配位子と、前記有機配位子を連結する金属イオンを含む
金属有機構造体を用意するステップAと、前記配位子を架橋剤で架橋して架橋型金属有機構造体とするス
テップBと、前記架橋型金属有機構造体から、前記金属イオンのうちの少なくとも一部を除去するステッ
プCとを有する、有機物架橋体の製造方法を提供する。



WO 2012/120905 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

架橋型金属有機構造体および有機物架橋体、およびそれらの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、架橋型金属有機構造体および共有結合性の新規有機構造体に関する。

背景技術

[0002] 有機物を基本骨格にもち、ナノオーダーの空孔を有する有機多孔性物質として、共有結合性有機構造体（COF：Covalent-Organic Framework）および金属有機構造体（MOF：Metal-Organic Framework）が知られている。共有結合性有機構造体は、剛直な有機分子を共有結合により集積させた構造体である。一方、金属有機構造体は、有機配位子を金属イオンとの配位結合で集積させた構造体である。

[0003] 金属有機構造体や共有結合性有機構造体は、ガス吸蔵特性を有していたり（非特許文献1を参照）、触媒特性を有していたりする（非特許文献2を参照）ことが報告されている。そのような特性を高めるには、構造体とそのゲスト分子との相互作用が重要である。そこで、構造体の有機分子に特定の官能基や構造を導入することで、構造体とそのゲスト分子との相互作用を高めようとする工夫が提案されている。

[0004] 例えば、共有結合性有機構造体の骨格に導入したアミノ基と、イソシアネート誘導体とを反応させたり（非特許文献3を参照）、金属有機構造体の骨格に導入したアジド基にアセチレン誘導体を反応させたりして（非特許文献4を参照）、構造体を事後修飾する手法が提案されている。

先行技術文献

非特許文献

[0005] 非特許文献1：J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 8875

非特許文献2：J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 5854

非特許文献3 : J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, 12368

非特許文献4 : J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 14354

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明者は、金属有機構造体を鋳型としてネットワークポリマーを作製することに着目した。すなわち、金属有機構造体の有機配位子間を架橋させて、架橋型金属有機構造体を得て；続いて、架橋型金属有機構造体から金属イオンを引き抜くことで、金属有機構造体（MOF）構造を反映した新たな共有結合性の有機構造体（以下、有機物架橋体という）を作製するに至った。

[0007] つまり、金属有機構造体および共有結合性有機構造体とも、酸性溶媒中などで分解し、それ自体が溶解してしまったり、有機多孔性を喪失したりするという問題点があった。これに対して本発明では、金属有機構造体の骨格を、共有結合(化学反応)によって架橋することで、様々な溶媒中でも分解しない材料とする。

[0008] さらに本発明者は、架橋型金属有機構造体から金属イオンを引き抜いて作製した有機物架橋体は、金属イオンを吸着することで、架橋型金属有機構造体に再生されることを見出した。つまり、本発明は新しい金属イオン吸着体を提供する。

課題を解決するための手段

[0009] すなわち本発明の第一は、以下に示す架橋型金属有機構造体および有機物架橋体の製造方法に関する。

[1] 有機配位子と、前記有機配位子を連結する金属イオンを含む金属有機構造体を用意するステップAと；前記配位子を架橋剤で架橋して架橋型金属有機構造体とするステップBとを有する、架橋型金属有機構造体の製造方法。

[2] 前記有機配位子は官能基を有し、かつ前記架橋剤は、前記官能基と反応して共有結合を形成できる2以上の官能基を有する、[1]に記載の架橋型金属有機構造体の製造方法。

[3] 有機配位子と、前記有機配位子を連結する金属イオンを含む金属有機構造体を用意するステップAと；前記配位子を架橋剤で架橋して架橋型金属有機構造体とするステップBと；前記架橋型金属有機構造体から、前記金属イオンのうちの一部または全部を除去するステップCとを有する、有機物架橋体を製造する方法。

[0010] 本発明の第二は、以下に示す架橋型金属有機構造体および共有結合性有機構造体に関する。

[4] 有機配位子と、前記有機配位子を連結する金属イオンと、前記有機配位子を架橋する架橋基とを含む、架橋型金属有機構造体。

[5] 前記[4]に記載の架橋型金属有機構造体から、前記金属イオンのうちの一部または全部を除去して得られる、有機物架橋体。

[6] 前記有機物架橋体は、金属イオンを吸着することで前記架橋型金属有機構造体となることができる、[5]に記載の有機物架橋体。

発明の効果

[0011] 本発明により、共有結合性有機構造体の新しい設計方針が提供され、これまでにない構造を有する共有結合性の有機構造体の提供が可能となる。さらには、本発明により提供される有機物架橋体は、金属イオン吸着能を有するので、金属回収原料への応用なども可能である。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]架橋型金属有機構造体および共有結合性有機構造体の製造プロセスの概略を示す図である。

[図2]金属有機構造体 N_3 -MOF-15のATR-IRスペクトルと、表1のサンプルN05のATR-IRスペクトルとを示すチャートである。

[図3]金属有機構造体 N_3 -MOF-15の光学顕微鏡写真と、表1のサンプルN05の光学顕微鏡写真である。

[図4]金属有機構造体 N_3 -MOF-15のXRPDパターンと、表1のサンプルN05のXRPDパターンとを示すチャート図である。

[図5]図5Aには、表1のサンプルN05の、浸漬前の光学顕微鏡写真（左側

）と、浸漬後の光学顕微鏡写真（右側）が示され；図5 Bには、表1のサンプルN o 7の、浸漬前の光学顕微鏡写真（左側）と、浸漬後の光学顕微鏡写真（右側）が示される。

[図6]金属有機構造体 $N_3-MOF-15$ 、架橋型金属有機構造体 $CL-MOF-15$ および有機物架橋体 $PG-MOF-15$ の、ATR-IRスペクトルを示すチャート図である。

[図7]架橋剤と反応させていない金属有機構造体 $IR-MOF-9$ 、架橋型金属有機構造体 $CL-MOF-15$ および有機物架橋体 $PG-MOF-15$ の、XPSスペクトルを示すチャート図である。

[図8]架橋剤と反応させていない金属有機構造体 $N_3-MOF-15$ 、架橋型金属有機構造体 $CL-MOF-15$ および有機物架橋体 $PG-MOF-15$ の熱重量分析（TGA）試験の結果を示すグラフである。

[図9]金属有機構造体 $N_3-MOF-15$ 、架橋型金属有機構造体 $CL-MOF-15$ 、有機物架橋体 $PG-MOF-15$ および再生された架橋型金属有機構造体 $ReCL-MOF-15$ のATR-IRスペクトルを示すチャート図である。

[図10]架橋型金属有機構造体 $CL-CD-MOF$ が、溶媒中で有機物架橋体 $PG-CD-MOF$ に変化する様子を光学顕微鏡で観察したものである。

[図11]有機物架橋体 $PG-CD-MOF$ の膨潤度を示すグラフである。横軸は架橋剤L1の濃度、縦軸は膨潤度を示す。

[図12]金属有機構造体 $CD-MOF$ 、架橋型金属有機構造体 $CL-CD-MOF$ 、有機物架橋体 $PG-CD-MOF$ のFT-IRスペクトルを示すチャート図である。

[図13]金属有機構造体 $CD-MOF$ 、架橋型金属有機構造体 $CL-CD-MOF$ 、有機物架橋体 $PG-CD-MOF$ の走査型電子顕微鏡像である。（a）（b） $CD-MOF$ 、（c）（d） $CL-CD-MOF$ 、（e）（f） $PG-CD-MOF$ 。

[図14]6分子の $\gamma-CD$ が会合した $CD-MOF$ （ $(\gamma-CD)_6$ と称する

) のボールアンドスティックモデル。

[図15]複数の(γ-CD) 6が体心立方格子構造で会合したCD-MOFの空間充填モデル。

発明を実施するための形態

[0013] まず初めに、本発明の架橋型金属有機構造体および有機物架橋体の製造プロセスの概略を、図1を参照して説明する。

[0014] 図1に示されるように、有機配位子10と、金属イオン20とを反応させることで、金属有機構造体30を得ることができる。有機配位子10は、後述の架橋剤40との反応性を有する官能基11を有している。金属有機構造体30の官能基11に架橋剤40を反応させることで、架橋型金属有機構造体50が得られる。

[0015] 架橋型金属有機構造体50から金属イオン20を引き抜く(除去する)と、有機物架橋体60が得られる。有機物架橋体60は、架橋型金属有機構造体50の構造を反映した共有結合性の有機構造体である。そのため、有機物架橋体60に金属イオン20を提供すると、金属イオン20を取り込んで、架橋型金属有機構造体50に再生する。

[0016] 以下において、金属有機構造体30と、架橋型金属有機構造体50と、有機物架橋体60の順に説明する。

[0017] 金属有機構造体30について

前述の通り、金属有機構造体30は、有機配位子10と、金属イオン20とを反応させることで得られる。

[0018] 有機配位子10は、いわゆる「剛直分子」と称される分子構造を有する。剛直分子とは、分子内の回転や屈曲が制限されている分子であり、環状分子や芳香環または芳香環が連結した棒状分子が挙げられる。環状分子の例にはシクロデキストリンが挙げられる。芳香環の例には、フェニレン、ナフチレン、アントラセニレン、ペンタセン、ポルフィリン、カルボラン、チオフェン、ピリジン、C60などが含まれる。例えば、剛直分子は、これらの芳香環を1つまたは2つ以上連結したものである。例えば剛直分子は、フェニレ

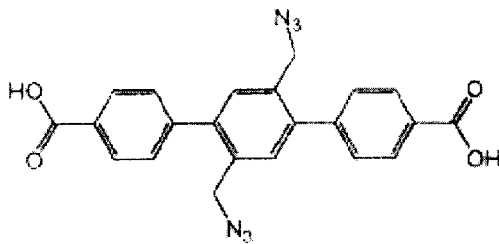
ン構造、2つのフェニレンが連結したジフェニレン構造、3つのフェニレン基が連結したターフェニレン構造を有する。

[0019] 有機配位子10は、金属原子に配位可能な官能基（配位官能基）を2以上有する。金属原子に配位可能な官能基の例には、カルボキシル基、ピリジニル基、アミノ基、ポルフィリニル基、アセチルアセトナート基、水酸基、シッフ塩基、アミノ酸残基などが含まれる。

[0020] さらに、有機配位子10は、後述の架橋剤40との反応性を有する官能基11を有している。有機配位子10には、1つの官能基11が導入されていてもよいし、2以上の官能基11が導入されていてもよい。官能基11の種類は特に限定されず、アジド基、アミノ基、カルボキシル基およびその類縁体、二重結合、三重結合、イソシアネート基、水酸基などでありうる。例えば、官能基11がアジド基であれば、アセチレン基を導入した架橋剤40と反応させることができ；官能基11がアミノ基であれば、イソシアネート基を導入した架橋剤40と反応させることができる。

[0021] 好ましい有機配位子10の例には、以下の化合物が含まれる。

[化1]



[0022] 金属イオン20は、例えば、アクチニド元素やランタニド元素の金属イオンであり、元素周期表の第1族～第16族の金属元素のイオンである。金属イオン20の具体例には、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Be^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Hf^{4+} 、 V^{4+} 、 V^{3+} 、 V^{2+} 、 Nb^{3+} 、 Ta^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mo^{3+} 、 W^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Re^{3+} 、 Re^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Ru^{3+} 、 Ru^{2+} 、 Os^{3+} 、 Os^{2+} 、 Co^{3+} 、 Co^{2+} 、 Rh^{2+} 、 Rh^+ 、 Ir^{2+} 、 Ir^+ 、 Ni^{2+} 、 Ni^+ 、 Pd^{2+} 、 Pd^+ 、 Pt^{2+} 、 Pt^+ 、 Cu^{2+} 、 Cu^+ 、 Ag^+ 、 Au^+ 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 H

g^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Tl^{3+} 、 Si^{4+} 、 Si^{2+} 、 Ge^{4+} 、 Ge^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{4+} 、 Pb^{2+} 、 As^{5+} 、 As^{3+} 、 As^{+} 、 Sb^{5+} 、 Sb^{3+} 、 Sb^{+} 、 Bi^{5+} 、 Bi^{3+} 、 Bi^{+} 及びこれらの組み合わせが含まれる。

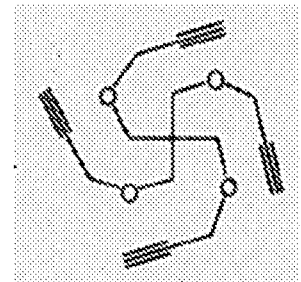
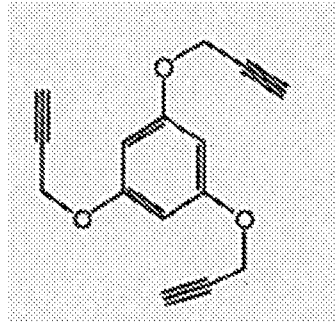
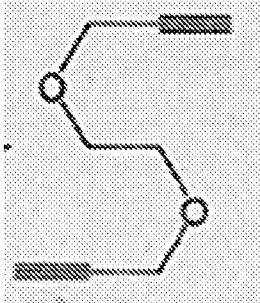
[0023] 有機配位子 10 と金属イオン 20 とを、定法に基づいて例えばソルボサーマル反応させることで、金属有機構造体 30 が製造される。ソルボサーマル反応は、通常、酸または塩基の存在下で行われ、常温から高温(300度)まで、大気圧下または圧力容器中に溶媒と原料を投入し、沸点温度以上まで昇温し、容器内の圧力が大気圧以上の条件で行う。ソルボサーマル反応における溶媒として、また、水以外のN,N-ジエチルホルムアミド(DEF)またはN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)が用いられる。これらは高温で分解して緩やかにアミン塩基を生成するからである。ソルボサーマル反応の条件は、適宜設定される。

[0024] 金属有機構造体 30 は、結晶構造を有していることが好ましい。また、金属有機構造体 30 は、ナノオーダーの空孔を有する多孔性物質である。空孔のサイズは、有機配位子 10 の長さ(配位官能基同士の距離)などによって制御される。

[0025] 架橋型金属有機構造体 50 について

架橋型金属有機構造体 50 は、金属有機構造体 30 と架橋剤 40 とを反応させることで得られる。架橋剤 40 は、金属有機構造体 30 の有機配位子 10 に導入された官能基 11 と反応する基を 2 以上有する。架橋剤は、二価性架橋剤であってもよく、三価性以上の架橋剤であってもよい。官能基 11 がアジド基である場合の、架橋剤 40 の具体例には以下の化合物が含まれる。

[化2]



[0026] 架橋剤40の設計は、金属有機構造体30における官能基11同士の距離を考慮して行う。

[0027] 金属有機構造体30と架橋剤40との反応は特に限定されないが、好ましくは温和な条件で行う。つまり、金属有機構造体30の結晶構造を維持したまま、架橋剤40との反応を完結させる。

[0028] 有機物架橋体60について

有機物架橋体60は、架橋型金属有機構造体50から金属イオン20を除去することにより得られる。金属イオン20の除去は、有機配位子10の配位官能基と金属イオン20との配位結合を切断することで実現される。有機配位子10の配位官能基がカルボキシル基である場合には、架橋型金属有機構造体50をプロトン化溶媒に浸漬することで、金属イオン20を解離させ、多孔質性を利用して洗浄することにより除去することができる。プロトン化溶媒の代わりに塩基性溶媒を用いてもよい。また、キレート剤（EDTAなど）などの、金属イオンと錯体を形成する化合物と反応させて、架橋型金属有機構造体50から金属イオン20を除去することも考えられる。

[0029] プロトン化溶媒のプロトン源は、塩酸、硝酸などであればよい。プロトン化溶媒の溶媒は、水と有機溶媒との混合溶媒であることが好ましい。有機溶媒は、架橋型金属有機構造体50の良溶媒であることが好ましく、それによりプロトン化溶媒が架橋型金属有機構造体50に浸透しやすくなり、配位結合の切断を促進するからである。

[0030] 有機物架橋体60は、金属イオン20を吸着して、架橋型金属有機構造体

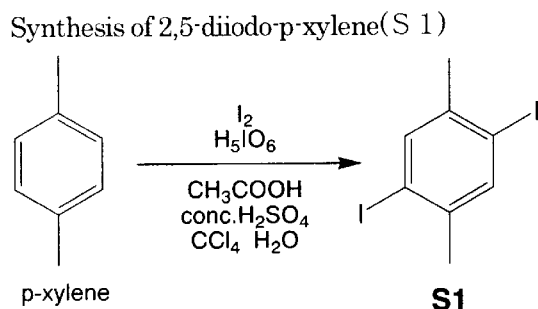
50を再生することができることが好ましい。再生された架橋性金属有機構造体50は、必ずしも同一の構造体である必要はなく、結晶性が変わっていてもよい。吸着させる金属イオン20も、除去された金属イオン20と必ずしも同一のイオンである必要はなく、他の金属イオンであっても構わない。また、このようにして作られた架橋型金属有機構造体や有機物架橋体は金属有機構造体と同様に内部に空隙を持つことから、気体中や液体中の金属イオン以外の特定分子の吸着剤としても使用できる。

実施例

[0031] 以下において実施例を参照して本発明をより具体的に説明するが、これらによって、本発明の範囲は限定して解釈されない。

[0032] [実施例1] (1) 有機配位子 N_3 -TPDCの合成

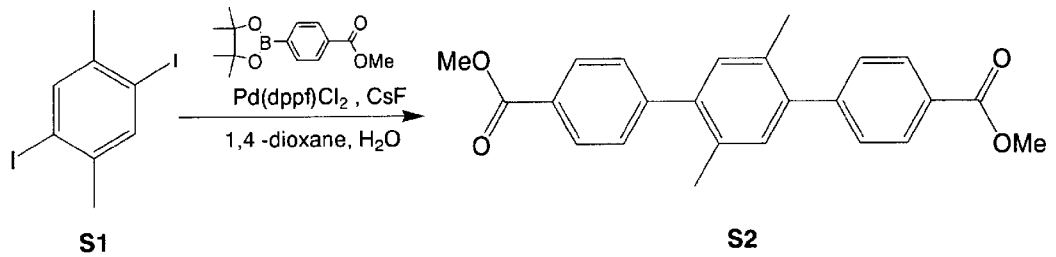
[0033] [化3]



三方コック、ジムロート冷却管、セプタムラバー付き300ml二口丸底フラスコにヨウ素29.0g(110mmol, 0.8eq/p-キシレン)、オルト過ヨウ素酸10.0g(44mmol, 0.3eq/p-キシレン)を入れ、脱気アルゴン置換した。そこにp-キシレン15.0g(140mmol)、酢酸94ml、四塩化炭素30ml、30%硫酸水溶液16.6mlを入れ、85℃で加熱還流を行った。18時間後、メタノールを用いた再沈殿により目的の生産物を確認し、系を室温まで放冷した。過剰の蒸留水、メタノールを加え不要物をろ別し、得られた個体をメタノールで固液洗浄、減圧乾燥し桃白色固体を得た。

[0034]

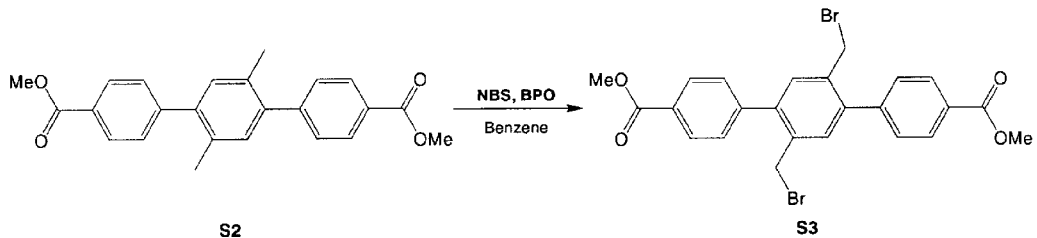
[化4]

Synthesis of 2,5-bis[methyl benzoate]-*p*-xylene (S 2)

セプタムラバー、三方コック、ジムロート付き100ml二口丸底フラスコに化合物S1を2.5g(7.0mmol)、フッ化セシウム6.4g(42mmol, 6eq/S1)を加え脱気窒素置換を行った。1,4-ジオキサン50ml、蒸留水20mlを加え、窒素バブリングを1時間行った。その後、4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)安息香酸メチル4.0g(15mmol, 2.2eq/S1)、[1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]ジクロロパラジウム(II)ジクロロメタン錯体0.5g(0.025eq/S1)を加え、加熱還流を行った。6時間後、TLC(シリカゲル、クロロホルム)による反応追跡を行い、原料の消失を確認後、反応を停止した。溶媒を減圧留去した残渣にトルエンを加え、飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧留去後、残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、クロロホルム)により精製を行い、黄白色固体を得た。

[0035] [化5]

Synthesis of 2,5-bis[methyl benzoate]-1,4-bis[methyl bromide]-benzene (S 3)

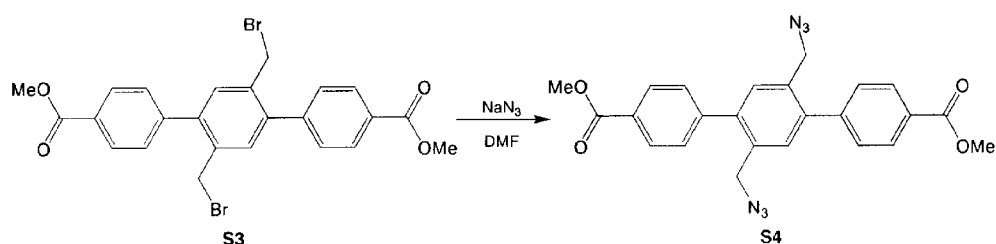


三方コック、ジムロート冷却管、セプタムラバー付き100ml二口丸底フラスコに、化合物S2を2.0g(5.3mmol)、N-ブロモスクシンイ

ミド 2.0 g (11 mmol, 2.1 eq/S2) を入れ脱気窒素置換した。ベンゼン 25 ml を加え、1 時間窒素バブリングを行った。その後、過酸化ベンゾイル 0.10 g (0.5 mmol, 0.2 eq/S2) を加え、加熱還流を行った。5 時間後反応を停止し、溶媒を減圧留去後、残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、クロロホルム)により精製を行い、黄白固体を得た。

[0036] [化6]

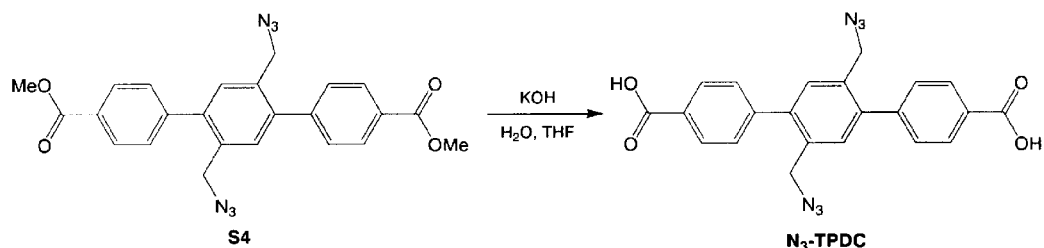
Synthesis of 2,5-bis[methyl benzoate]-1,4-bis[methyl azide]-benzene (S4)



ジムロート付き 25 ml ニ口丸底フラスコに化合物 S3 を 0.50 g (0.94 mmol) を加え、脱気アルゴン置換を行った。脱水 DMF 20 ml、アジ化ナトリウム 0.15 g (2.3 mmol, 2.5 eq/S3) を加え、60 °C にて加熱還流を 4 時間行った。その後、酢酸エチルにて希釈し、抽出操作(塩化ナトリウム水溶液 2 回、蒸留水 1 回)を行い、無水硫酸ナトリウムにて乾燥した。溶媒を減圧留去し、白色固体を得た。

[0037] [化7]

Synthesis of 2,5-bis[benzoic acid]-1,4-bis[methyl azide]-benzene (N3-TPDC)



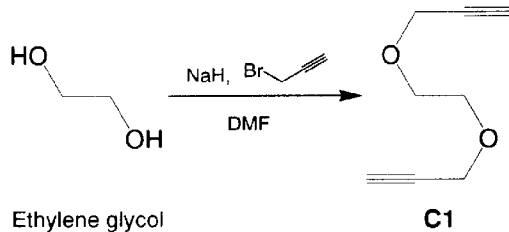
ジムロート付き 50 ml ニ口丸底フラスコに化合物 S4 を 0.41 g (0.53 mmol)、THF 20 ml、飽和水酸化カリウム水溶液 3 ml を加え、75 °C にて加熱還流を 4 時間行った。TLC(シリカゲル、クロロホルム)にて、原料成分の消失を確認し、THF を減圧留去した。1 N 塩酸を加え、生

じた沈殿をろ別することで黄白色固体を得た。

[0038] (2) 架橋剤C1～C3の合成

[0039] [化8]

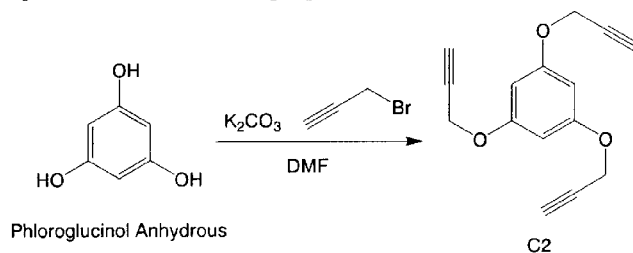
Synthesis of 1,2-bis(propargyloxy)ethane (C1)



50 ml ニロナスフラスコに0℃の条件下でエチレングリコール1.1g (18 mmol)、乾燥DMF 20 ml、水素化ナトリウム2.1g (89 mmol, 4.9 eq/エチレングリコール)を加え、15分間攪拌した。プロパルギルブロミド6 ml (50 mmol, 2.8 eq/エチレングリコール)を加え、室温にて攪拌した。24時間後反応を停止し、分液操作(ジエチルエーテル、蒸留水)を行った。有機相を無水硫酸マグネシウムにて乾燥し、溶媒を減圧留去した。残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、ヘキサン : 酢酸エチル = 8 : 2)により精製を行い、黄色液体を得た。

[0040] [化9]

Synthesis of 1,2,3-tris(2-propynyloxy)benzene (C2)

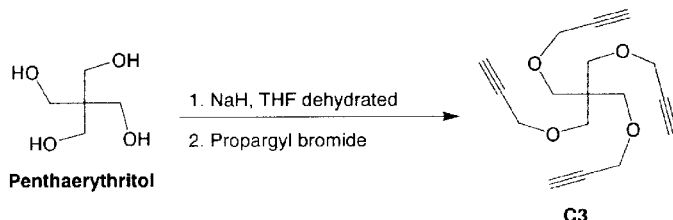


100 ml ニロナスフラスコにフロログルシノール(脱水)を0.43g (3.3 mmol)、炭酸カリウム1.8g (13 mmol, 1.5 eq/-OH 1 unit)を加え、乾燥DMF 10 mlを加え1.5時間50℃にて加熱攪拌した。プロパルギルブロミド1.0 ml (13 mmol, 1.5 eq/-OH 1 unit)を加え、65℃にて加熱攪拌した。9.5時間後反応を停止し、分液操作(ジクロロメタン、蒸留水)を行い、有機相を無水硫酸ナトリウムにて乾燥した

。溶媒を減圧留去後、残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、ジクロロメタン)にて精製を行い、黄白色固体を得た。

[0041] [化10]

Synthesis of 3-{3-(prop-2-ynoxy)-2,2-bis[(prop-2-ynoxy) methyl] propoxy}-1-propyne (C 3)



50 ml ニロナスフラスコにペンタエリトリール1.50 g (11 mmol)、水素化ナトリウム2.11 g (88 mmol, 8 eq/C2)を入れ、脱気窒素置換した。乾燥DMF 20 mlを加え0℃で3時間攪拌した。プロパルギルブロミド10.0 g (84 mmol, 12 eq/C2)を加え、室温にて加熱攪拌した。24時間後反応を停止し、分液操作(ジエチルエーテル、蒸留水)を行った。有機相を無水硫酸マグネシウムにて乾燥し、溶媒を減圧留去した。残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、ヘキサン : 酢酸エチル = 8 : 2)により精製を行い、黄色液体を得た。

[0042] 金属有機構造体N₃-MOF-15の合成

サンプル管に、N₃-TPDC 28 mg、硝酸亜鉛六水和物57 mg、DEF 5 mlを加えて溶解させた。80℃にて3日間、加熱静置して立方晶系の黄色結晶を得た。

[0043] 架橋型金属有機構造体CL-MOF-15の合成

スライドガラス上に、数粒の金属有機構造体N₃-MOF-15を静置して、架橋剤C3のN,N-ジエチルホルムアミド溶液および触媒である塩化銅(I)のN,N-ジエチルホルムアミド溶液を滴下した(表1のサンプルN01および2)。また、バイアル管に、数粒の金属有機構造体N₃-MOF-15を添加し、架橋剤C3および触媒である塩化銅(I)のN,N-ジエチルホルムアミド溶液を加えた(表1のサンプルN03~10)。例えば、サンプルN09では、サンプル管に金属有機構造体N₃-MOF-15 約10 mg、

架橋剤C3/DEF溶液(0.1M)1mlを加え、塩化銅(I)/DEF溶液20 μ l、80 $^{\circ}$ Cにて7日間加熱静置して、立方晶系の黄色結晶を得た。

[0044] [表1]

Table 1 CL-MOF-15の合成条件

No	CuI ⁺ /DEF 溶液 [μ l]	C3/DEF 溶液 [μ l] (C3 濃度 [M])	浸漬時間 [h]	反応(加熱)時 間 [h]	アジド基
1	—	(neat)	6	—	—
2	—	10 (3)	24	—	—
3	10	40 (1)	72	18 (18)	消滅
4	10	80 (1)	62	18 (18)	消滅
5	10	80 (0.5)	40	18 (18)	消滅
6	10	160 (0.25)	48	60 (0)	残る
7	10	160 (0.25)	0	72 (72)	消滅
8	10	240 (0.17)	0	120 (120)	消滅
9	20	800 (0.1)	0	168 (168)	消滅
10	20	1600 (0.05)	0	288 (288)	消滅

[0045] アジド基の消滅は、ATR-IRの測定において、2090 cm^{-1} のピークの消失によって確認した。図2には、金属有機構造体N₃-MOF-15のATR-IRスペクトルと、表1のサンプルNo5のATR-IRスペクトルとを示す。図2に示されるように、サンプルNo5では、2090 cm^{-1} のピークが消失していることがわかる。

[0046] 図3には、金属有機構造体N₃-MOF-15の光学顕微鏡写真と、表1のサンプルNo5の光学顕微鏡写真とを示す。サンプルNo5も、金属有機構造体N₃-MOF-15と同様の立方晶形黄色結晶であることがわかる。

[0047] 図4には、金属有機構造体N₃-MOF-15のXRPDパターンと、表1のサンプルNo5のXRPDパターンとを示す。いずれのXRPDパターンにおいても、ピークが一致していることから、結晶構造が維持されたまま架橋反応が進行したことがわかる。

[0048] 有機物架橋体PG-MOF-15の合成

表1のサンプルNo5, No7およびNo8の架橋型金属有機構造体CL-MOF-15を、プロトン化溶媒(35% HCl水溶液/ジエチルホルムアミド、1/7.5, v/v)に浸漬させた。浸漬により架橋型金属有機構造体

CL-MOF-15が膨潤していく様子が確認された。図5Aには、表1のサンプルN°5の、浸漬前の光学顕微鏡写真（左側）と、浸漬後の光学顕微鏡写真（右側）が示される。図5Aに示されるように、浸漬により膨潤して体積が約4.34倍になっていることがわかる。図5Bには、表1のサンプルN°7の、浸漬前の光学顕微鏡写真（左側）と、浸漬後の光学顕微鏡写真（右側）が示される。図5Bに示されるように、浸漬により膨潤して体積が約2.37倍になっていることがわかる。

[0049] N°5, N°7およびN°8の膨潤率を、下記表に示す。表2に示されるように、架橋反応させるときの架橋剤濃度が高いと、膨潤率が高くなることが示唆された（N°5と、N°7～8との比較）。架橋剤濃度が高すぎると、架橋剤によって金属構造体の配位子間を架橋できずに架橋率が低下するためであると考えられる。

[表2]

Table 2 CL-MOF-15の膨潤

No	C3 濃度 [M]	膨潤率 [倍]
5	0.5	4.34
7	0.25	2.37
8	0.17	2.74

[0050] 一方、架橋剤と反応させていない金属有機構造体 N_3 -MOF-15を、同様にプロトン化溶媒（35% HCl水溶液/ジエチルホルムアミド、1/7.5, v/v）に浸漬させたところ、すぐに分解して構造を維持できなかった。よって、架橋型金属有機構造体CL-MOF-15では、架橋により配位子が固定されていることがわかる。

[0051] 図6には、架橋剤と反応させていない金属有機構造体（参照サンプル；4, 4'-ビフェニルジカルボン酸と亜鉛イオンからなる金属有機構造体）、架橋型金属有機構造体CL-MOF-15および有機物架橋体PG-MOF-15の、ATR-IRスペクトルを示す。有機物架橋体PG-MOF-15のスペクトルでは、金属有機構造体 N_3 -MOF-15および架橋型金属有機構造体CL-MOF-15で観察された $1390\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 付近のピー

ク（C—O面変角）が、消失していることがわかる。そして、有機物架橋体PG—MOF—15のスペクトルにおけるカルボニル1680～1700 cm⁻¹のピーク（C=O伸縮）は、金属有機構造体N₃—MOF—15および架橋型金属有機構造体CL—MOF—15におけるピークからシフトしていることがわかる。

[0052] これらのATR—IRスペクトルの観察結果から、有機物架橋体PG—MOF—15では亜鉛の配位結合が開裂しており、亜鉛が除去されていることがわかる。

[0053] 図7には、架橋剤と反応させていない金属有機構造体IR—MOF—9（ビフェニル基を持つジカルボン酸をリンカーとし、亜鉛イオンを金属イオンとして合成した金属有機構造体である）、架橋型金属有機構造体CL—MOF—15および有機物架橋体PG—MOF—15の、XPSスペクトルを示す。XPSスペクトルの観察は、インジウム基板に試料をキャスト/乾燥させたものを測定基板とした。図7に示されるように、有機物架橋体PG—MOF—15のXPSスペクトルでは、金属有機構造体IR—MOF—9および架橋型金属有機構造体CL—MOF—15では観察された亜鉛のピーク（Zn 2P, 1000 eV付近）が、消失していることがわかる。この結果からも、有機物架橋体PG—MOF—15では亜鉛が除去されていることがわかる。

[0054] 図8には、架橋剤と反応させていない金属有機構造体N₃—MOF—15、架橋型金属有機構造体CL—MOF—15および有機物架橋体PG—MOF—15のゲスト（溶媒であるジエチルホルムアミドDEF）包接能を評価するための、熱重量分析（TGA）試験の結果が示される。熱重量分析（TGA）試験は、試料量約5 mg, 測定温度領域30～500℃, 昇温速度3.0℃/分, 窒素ガス流速200 ml/分の条件で行った。

[0055] 金属有機構造体N₃—MOF—15の質量曲線では、30℃から150℃にまで急激な1回目の質量減少が起こり；200℃付近で2回目の質量減少が起こり；380℃から450℃にかけて3回目の質量減少が起こっている。

1回目の質量減少は、ゲストである溶媒のジエチルホルムアミドが除去されることで生じているものと思われる。2回目の質量減少は、アジド基の分解によるものと思われる。3回目の質量減少は、構造の骨格自体が分解することによるものと思われる。

[0056] 架橋型金属有機構造体CL-MOF-15の質量曲線では、2回目の質量減少(200°C付近)が見られない。架橋型金属有機構造体CL-MOF-15にはアジド基がないためであると考えられる。さらに、架橋型金属有機構造体CL-MOF-15の質量曲線での1回目の質量減少は、金属有機構造体N₃-MOF-15の質量曲線での1回目の質量減少よりも少ない。このことは、架橋型金属有機構造体CL-MOF-15は、架橋により空孔の体積が減少しているためであると考えられる。

[0057] 有機物架橋体PG-MOF-15の質量曲線では、1回目の質量減少が大きいことがわかる。このことは、配位結合が開裂したために、空孔の体積が高まり、ゲスト包接能が向上しているためであると考えられる。

[0058] 有機物架橋体PG-MOF-15から架橋型金属有機構造体CL-MOF-15への再生

金属イオン(亜鉛イオン)を除去した有機物架橋体PG-MOF-15に、亜鉛イオンを再配位させることで、架橋型金属有機構造体CL-MOF-15に再生させた。ここで再生された架橋型金属有機構造体をReCL-MOF-15と呼ぶ。

[0059] 有機物架橋体PG-MOF-15を、表3に示す条件にて金属を再配位させた。具体的には、例えば下記表のNo.2では、有機物架橋体PG-MOF-15を0.25 mM 硝酸亜鉛六水和物/DEF溶液に浸透させ、36時間、80°Cにて静置した。

[表3]

Table 3 ReCL-MOF-15の合成条件

No	分解溶液	洗浄溶媒	金属添加溶媒 (濃度 [M])	加熱 [h]
1	HCl/DEF (v/v, 1/7.5)	DEF	ZnNO ₃ · H ₂ O/DEF (0.04)	72
2	HCl/DEF (v/v, 1/7.5)	DEF	ZnNO ₃ · H ₂ O/DEF (0.12)	36
3	HCl/DEF (v/v, 1/7.5)	DEF	ZnNO ₃ · H ₂ O/DEF (0.01)	72
4	HCl/H ₂ O (v/v, 1/7.5)	H ₂ O	ZnNO ₃ · H ₂ O/DEF (0.04)	72

[0060] 図9には、金属有機構造体N₃-MOF-15、架橋型金属有機構造体CL-MOF-15、有機物架橋体PG-MOF-15および再生された架橋型金属有機構造体ReCL-MOF-15のATR-IRスペクトルを示す。

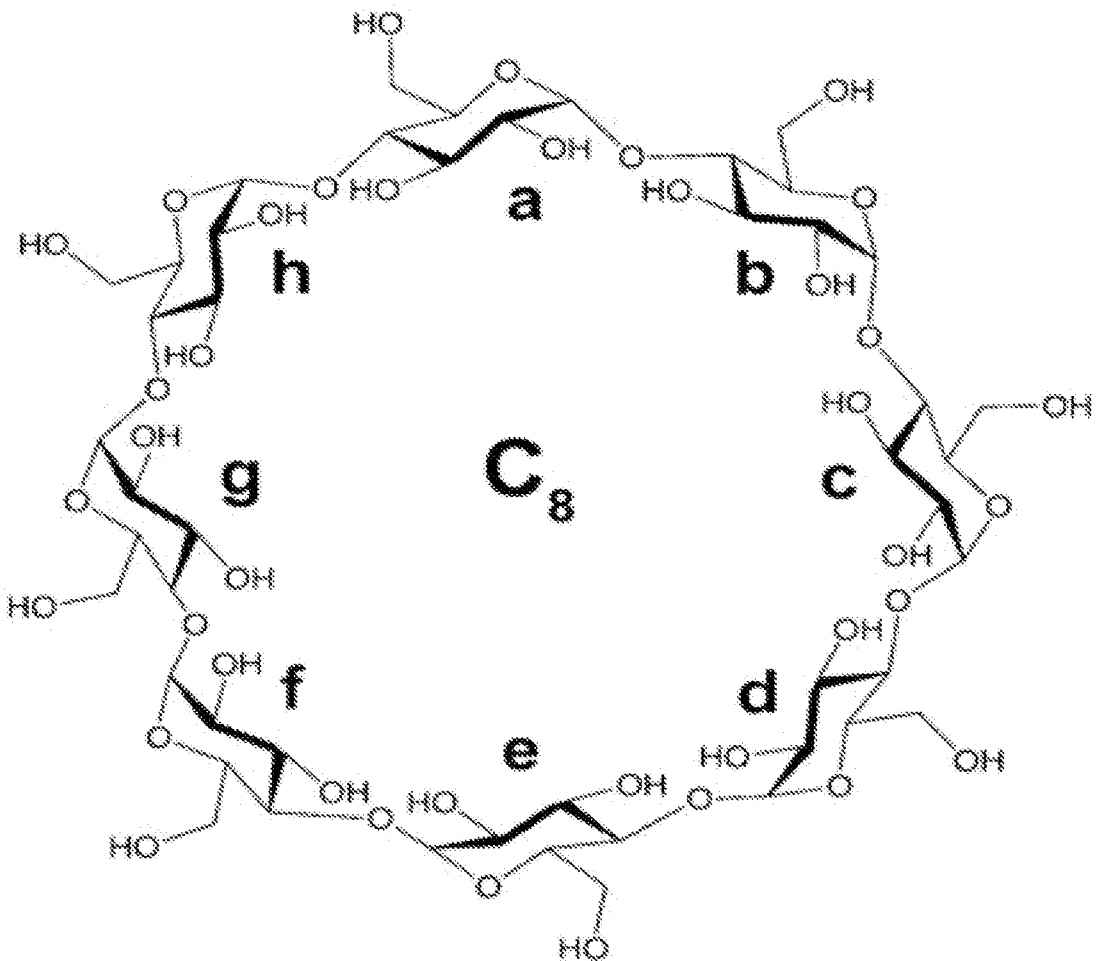
[0061] 図9に示されるように、再生された架橋型金属有機構造体ReCL-MOF-15のIRスペクトルでは、有機物架橋体PG-MOF-15のIRスペクトルでは消失していた1390 cm⁻¹のピーク (C-O面変角) が、再び現れていることがわかる。また、再生された架橋型金属有機構造体ReCL-MOF-15のスペクトルにおけるカルボニル1680~1700 cm⁻¹のピーク (C=O伸縮振動) は、有機物架橋体PG-MOF-15のピークからシフトしていることがわかる。これらのATR-IRスペクトルの観察結果から、再生された架橋型金属有機構造体ReCL-MOF-15には金属イオン (亜鉛イオン) が再配位していることがわかる。

[0062] (実施例2)

金属有機構造体CD-MOF ([C₄₈H₈₀O₄₀)(KOH)₂]_n) の合成

以下の構造式で示されるγ-シクロデキストリン (γ-CD) を最小の構成単位とし、γ-CDの水酸基とカリウムイオンの配位結合によりγ-CDが3次元的に規則正しく会合した構造を持つ、CD-MOFを合成した。CD-MOFの組成式は、[C₄₈H₈₀O₄₀)(KOH)₂]_nで表される。具体的には、Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 8630.に記載の方法に従って合成した。

[化11]



[0063] 6分子の γ -CDが会合したCD-MOF ($(\gamma$ -CD)₆と称する)のボールアンドスティックモデルを図14に、複数の $(\gamma$ -CD)₆が体心立方格子構造で会合したCD-MOFの空間充填モデルを図15示す。

[0064] 架橋型金属有機構造体CL-CD-MOFの合成サンプル管に金属有機構造体CD-MOFを20mg取り、1.5~5.0Mの濃度でエチレングリコールジグリシジルエーテル(架橋剤L1)/エタノール溶液を加え、65℃で3日間加熱静置させ内部架橋反応を行ない、透明結晶として架橋型金属有機構造体CL-CD-MOFを得た。

[0065] 有機物架橋体PG-CD-MOFの合成スライドガラス上に取り出した架橋型金属有機構造体CL-CD-MOFを水とエタノールの混合溶媒(1:1)、水の順に浸漬させ、加水分解により、カリウムイオンの配位を除去する

ことでアモルファス状の物質を得た。図10には、架橋型金属有機構造体CL-CD-MOFが溶媒中で有機物架橋体PG-CD-MOFに変化する様子を光学顕微鏡で観察したものを示す。形状は変化せず、膨潤によりサイズのみが変化した。

[0066] 図11では架橋剤L1のさまざまな濃度領域で内部架橋反応を行い、カリウムイオンの配位を除去することで得られた有機物架橋体PG-CD-MOFの膨潤度を示す。膨潤度Qは $Q = (L_{PG-CD-MOF} / L_{CL-CD-MOF})^3$ で計算した。ここで $L_{PG-CD-MOF}$ は有機物架橋体PG-CD-MOFの結晶の一辺の長さ、 $L_{CL-CD-MOF}$ は架橋型金属有機構造体CL-CD-MOFの一辺の長さを表す。架橋剤L1の濃度が1.5~2.0Mの場合で最も膨潤度が低く、架橋反応が最も高密度で進行していることを示している。以降、架橋剤L1の濃度は1.5Mで統一して実験を行なった。

[0067] 架橋剤L1により生成する架橋型金属有機構造体CL-CD-MOFのFT-IRスペクトルを測定した結果が図12に示される。 γ -CDに由来するC-O-Cの伸縮振動(1150-1120 cm^{-1})がブロードしていること、及び架橋剤L1を修飾したことによるメチレン鎖由来のピーク強度(2920-2850 cm^{-1})が増加していることが確認された。このことから、架橋剤L1が予想通りに反応していると考えられる。

[0068] 形態観察

作製した金属有機構造体CD-MOFおよび架橋型金属有機構造体CL-CD-MOF、有機物架橋体PG-CD-MOFの形態を評価するため、走査型電子顕微鏡(SEM)観察を行なった。本実験で用いたサンプルは、24時間メタノールで蒸気拡散させ作製した金属有機構造体CD-MOF、1.5Mの架橋剤L1溶液で内部架橋した架橋型金属有機構造体CL-CD-MOF、それに水を添加しカリウムイオンの配位を除去して作製した有機物架橋体PG-CD-MOFである。測定は80℃で一晩放置し、その後12時間真空乾燥したサンプルをカーボンテープに乗せ、白金蒸着して行なった。

[0069] SEM観察の結果、図13に示す通り、いずれも立方体形状の物体であっ

た。結晶である金属有機構造体CD-MOFは立方体の形状をしており、架橋反応の生成物である架橋型金属有機構造体CL-CD-MOFや加水分解後の有機物架橋体PG-CD-MOFのどちらも金属有機構造体CD-MOFの形態を維持していることがわかった。また溶媒で膨潤したサンプルだけでなく、乾燥したサンプルにおいても有機物架橋体PG-CD-MOFが原料である結晶由来の直線的な辺と頂点をもつ構造体であった。

産業上の利用可能性

[0070] 本発明により、共有結合性有機構造体の新しい設計方針が提供され、これまでにない構造を有する共有結合性の有機構造体の提供が可能となる。さらには、本発明により提供される有機物架橋体は、金属イオン吸着能を有するので、金属イオンなどの金属回収原料への応用や、薬剤の徐放システムなどへの応用も可能である。

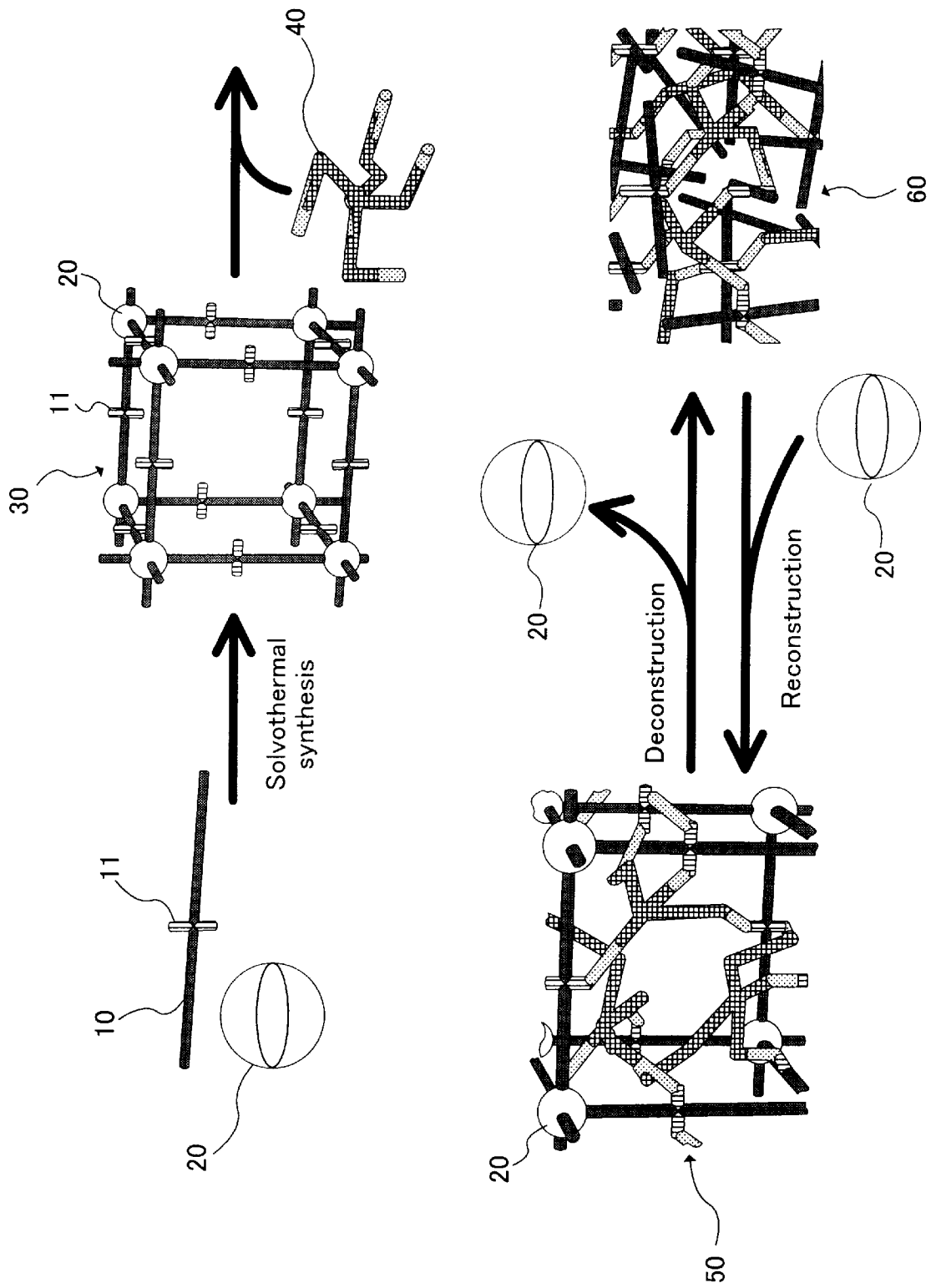
符号の説明

- [0071]
- 10 有機配位子
 - 11 官能基
 - 20 金属イオン
 - 30 金属有機構造体
 - 40 架橋剤
 - 50 架橋型金属有機構造体
 - 60 有機物架橋体

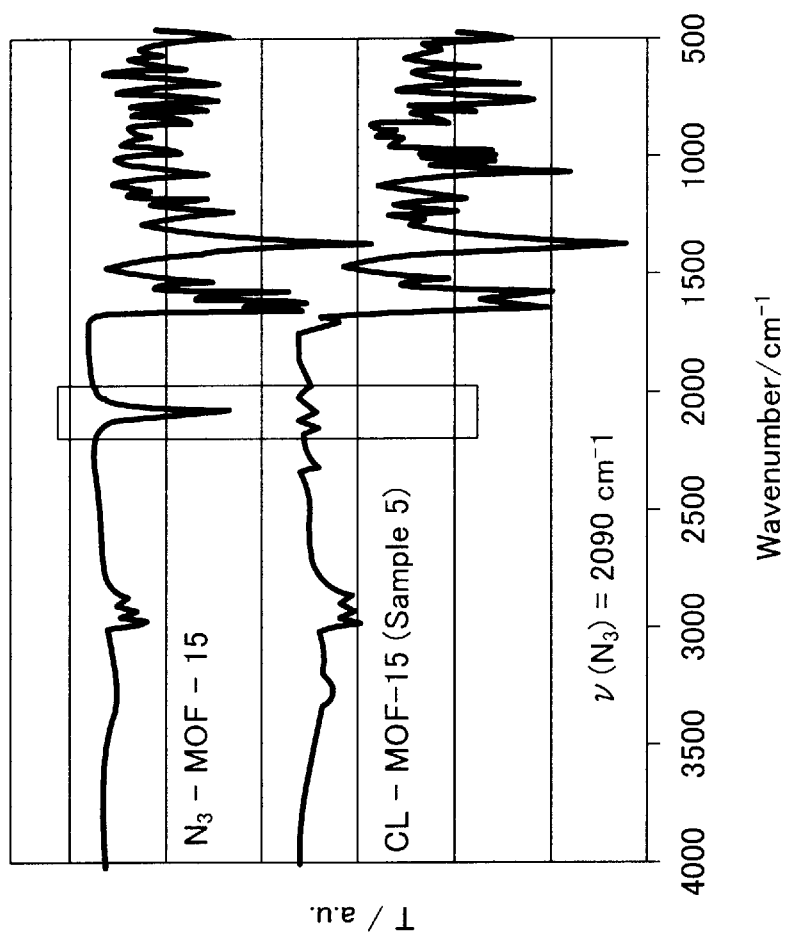
請求の範囲

- [請求項1] 有機配位子と、前記有機配位子を連結する金属イオンを含む金属有機構造体を用意するステップAと、
前記配位子を架橋剤で架橋して架橋型金属有機構造体とするステップBと、
を有する、架橋型金属有機構造体の製造方法。
- [請求項2] 前記有機配位子は官能基を有し、かつ前記架橋剤は、前記官能基と反応して共有結合を形成できる2以上の官能基を有する、請求項1に記載の架橋型金属有機構造体の製造方法。
- [請求項3] 有機配位子と、前記有機配位子を連結する金属イオンを含む金属有機構造体を用意するステップAと、
前記配位子を架橋剤で架橋して架橋型金属有機構造体とするステップBと、
前記架橋型金属有機構造体から、前記金属イオンのうちの一部または全部を除去するステップCと、
を有する、有機物架橋体を製造する方法。
- [請求項4] 有機配位子と、前記有機配位子を連結する金属イオンと、前記有機配位子を架橋する架橋基とを含む、架橋型金属有機構造体。
- [請求項5] 請求項4に記載の架橋型金属有機構造体から、前記金属イオンのうちの一部または全部を除去して得られる、有機物架橋体。
- [請求項6] 前記有機物架橋体は、金属イオンを吸着することで前記架橋型金属有機構造体となることができる、請求項5に記載の有機物架橋体。

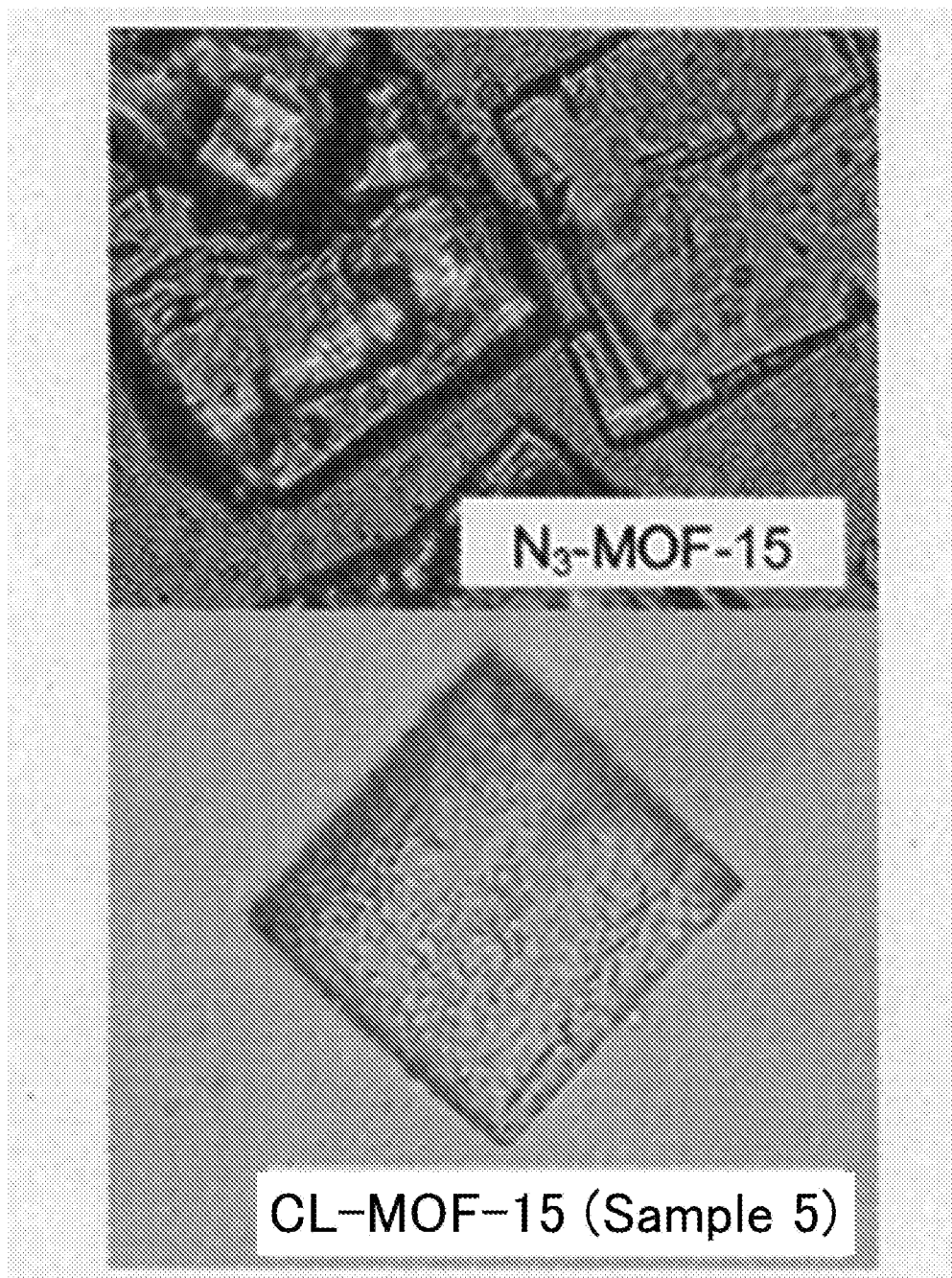
[図1]



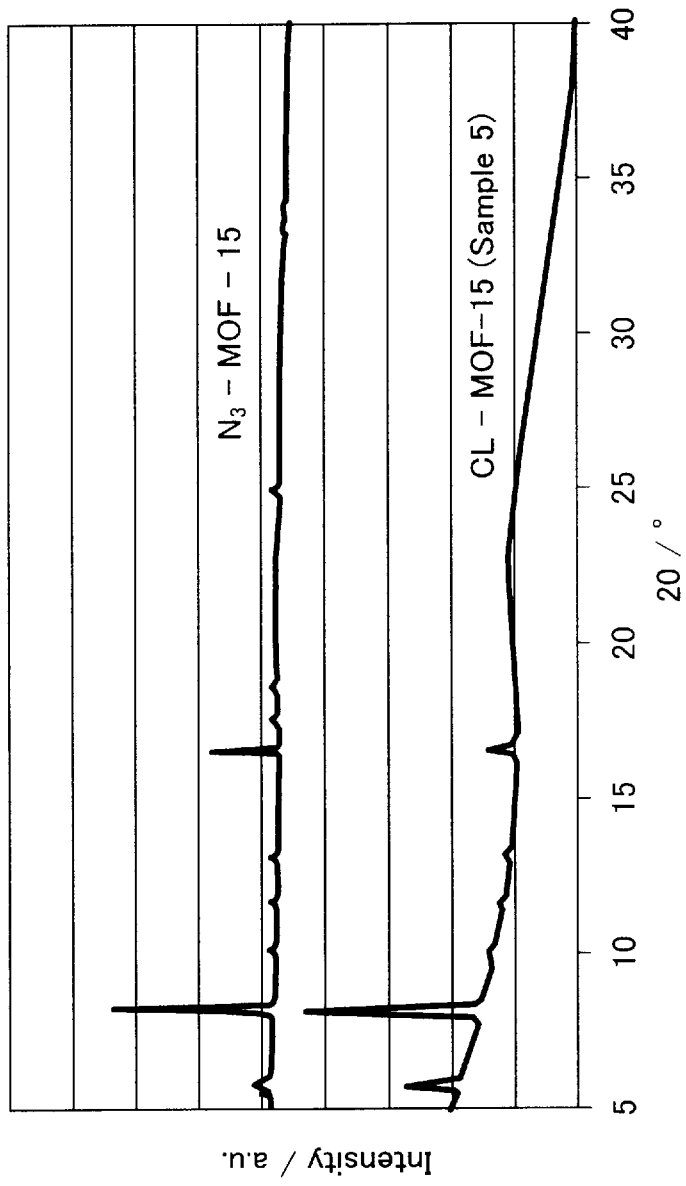
[図2]



[図3]



[図4]



[図5]

図5A

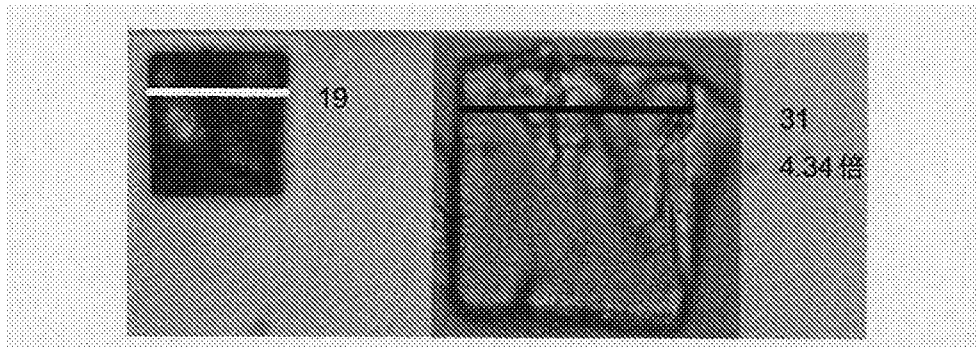
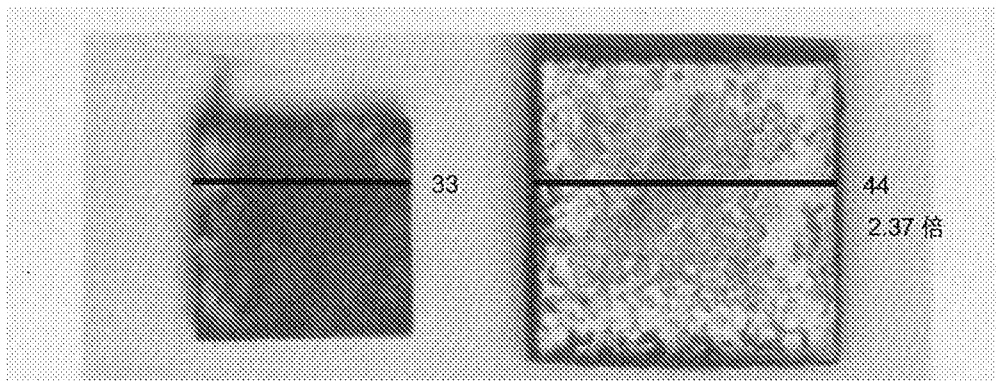
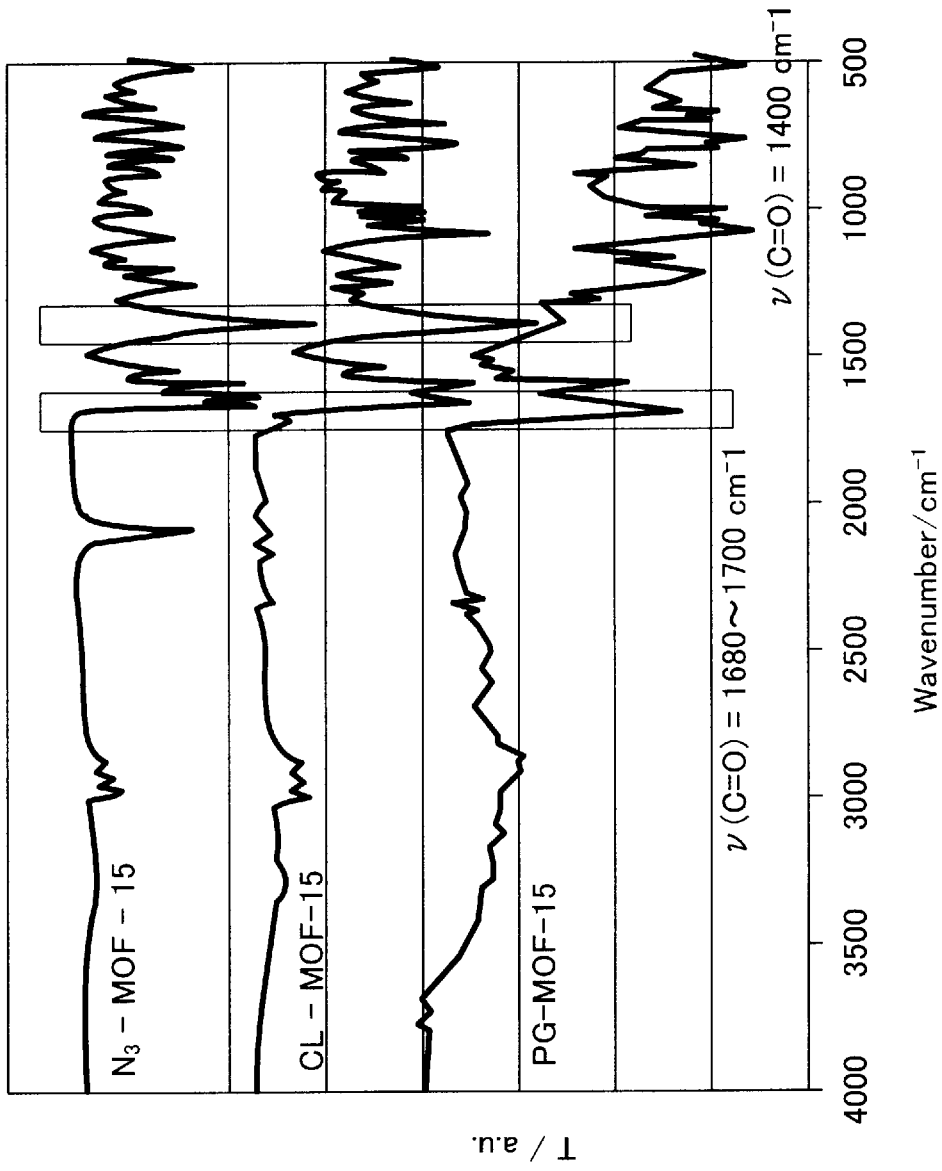


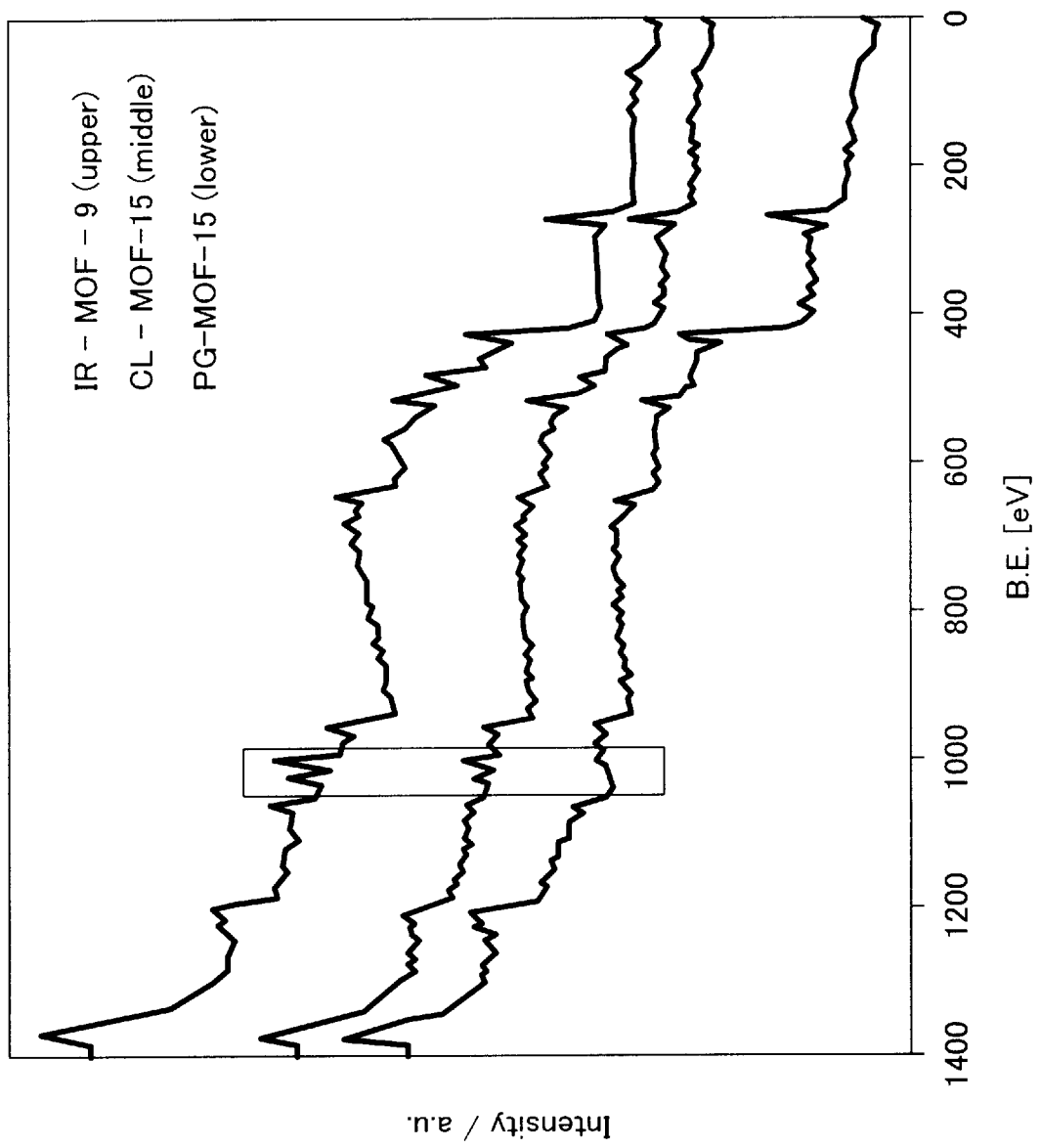
図5B



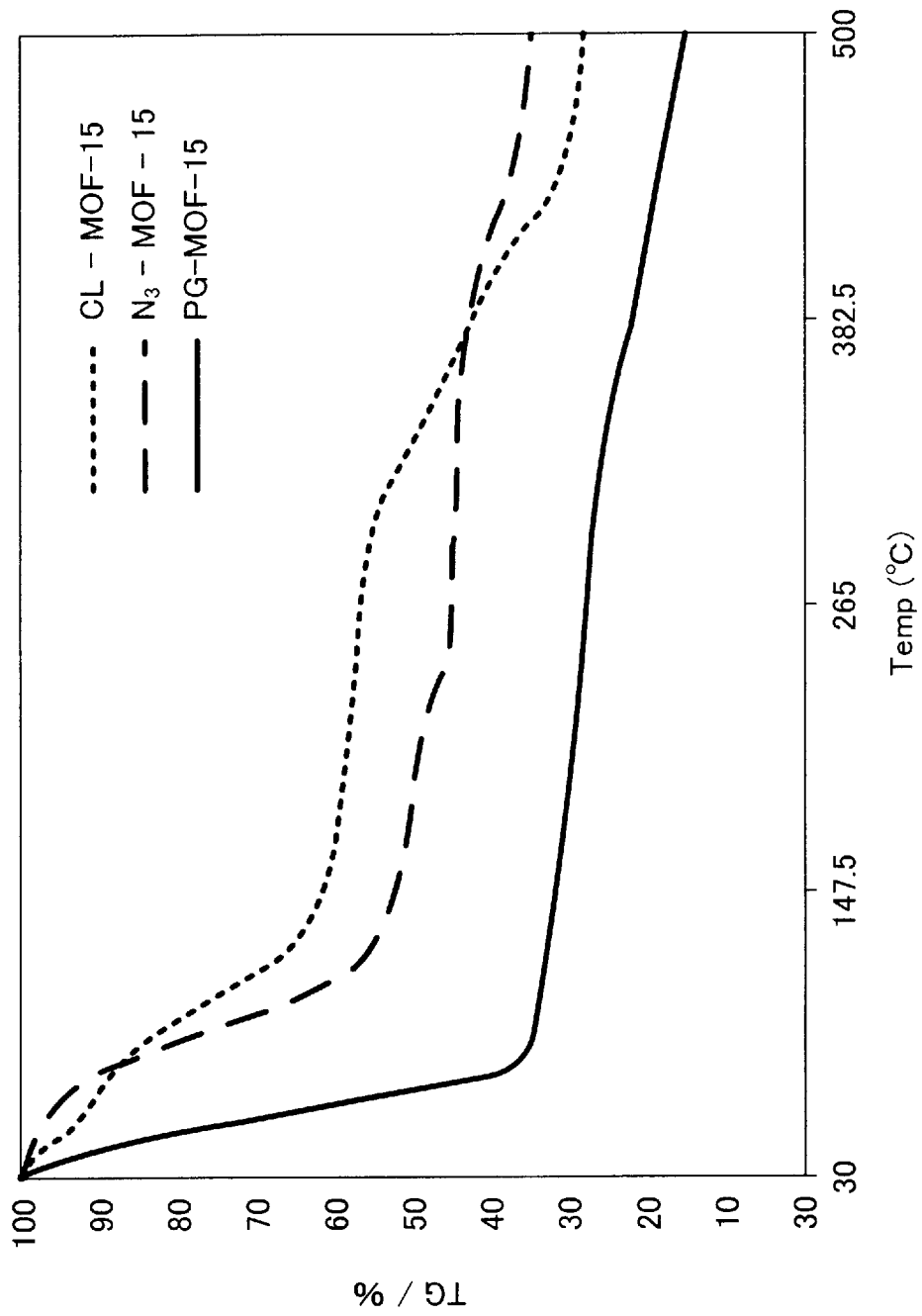
[図6]



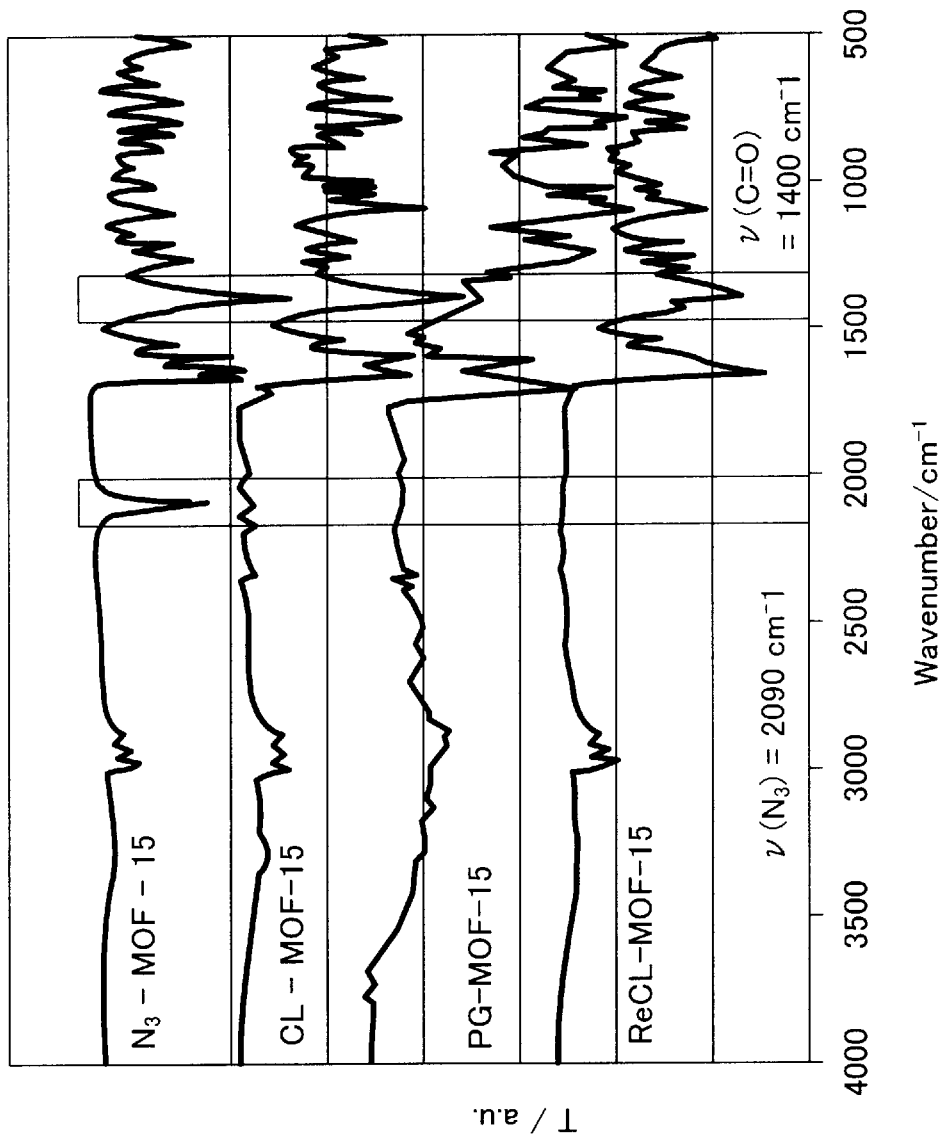
[Fig. 7]



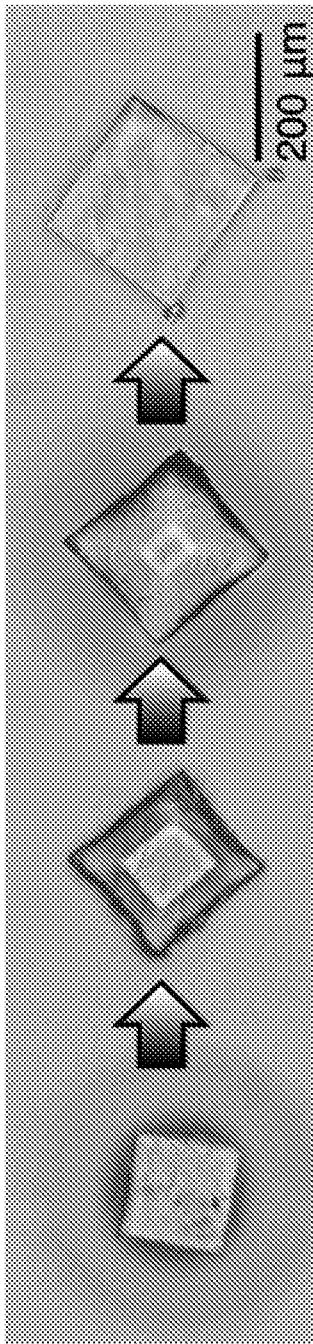
[圖8]



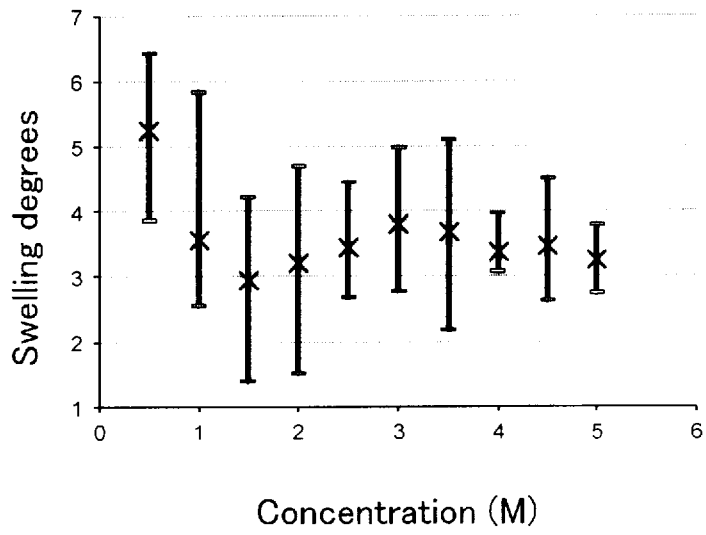
[9]



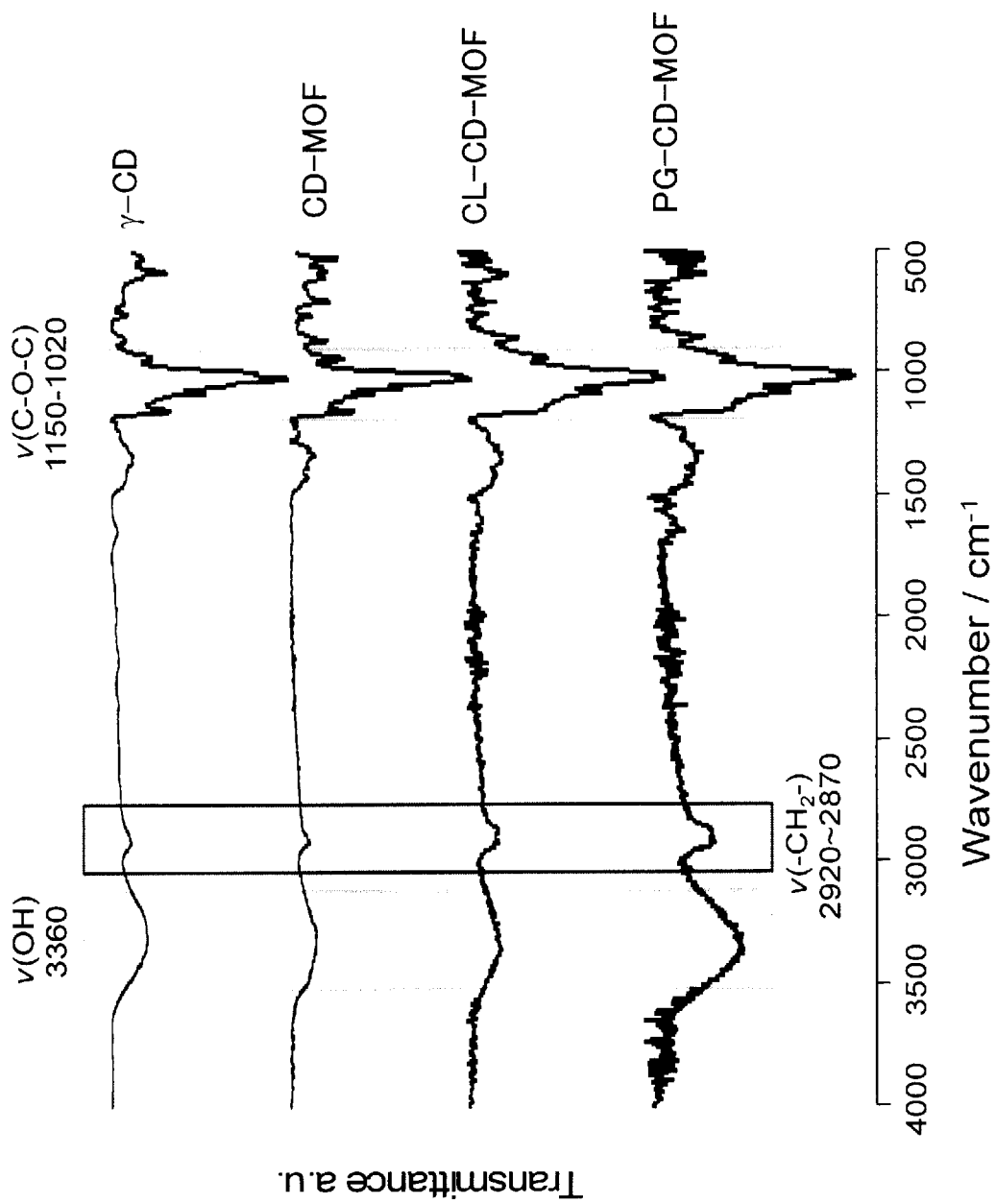
[図10]



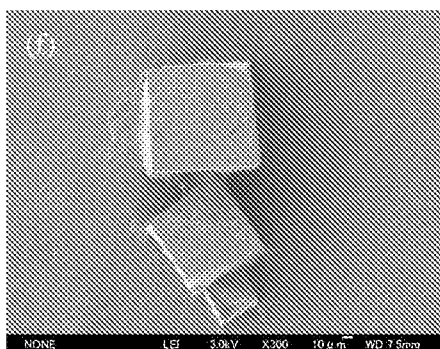
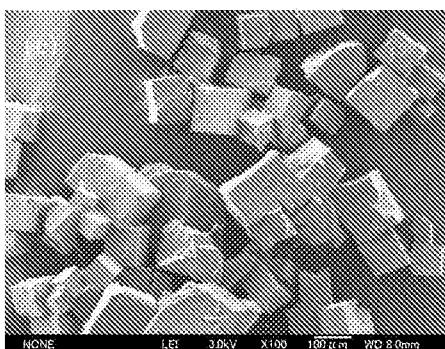
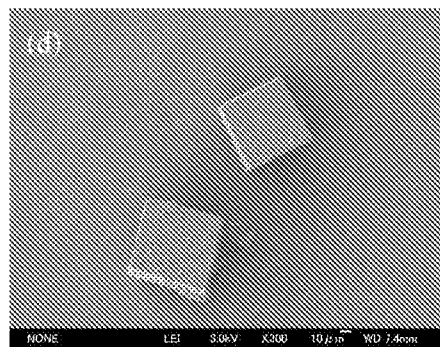
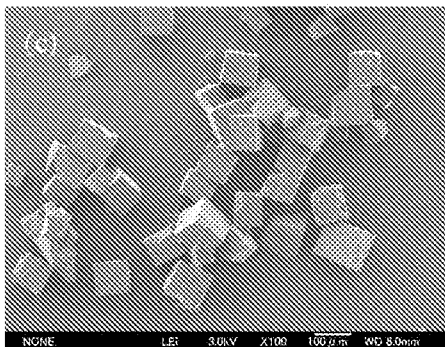
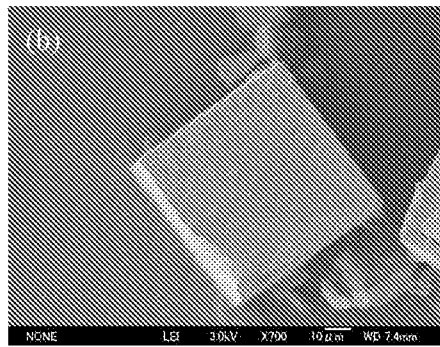
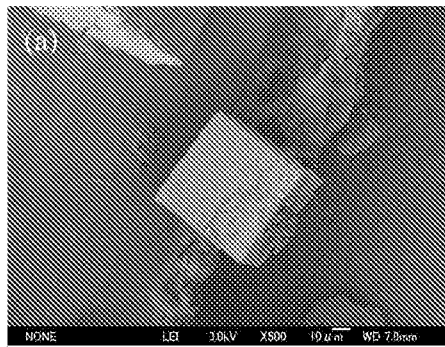
[図11]



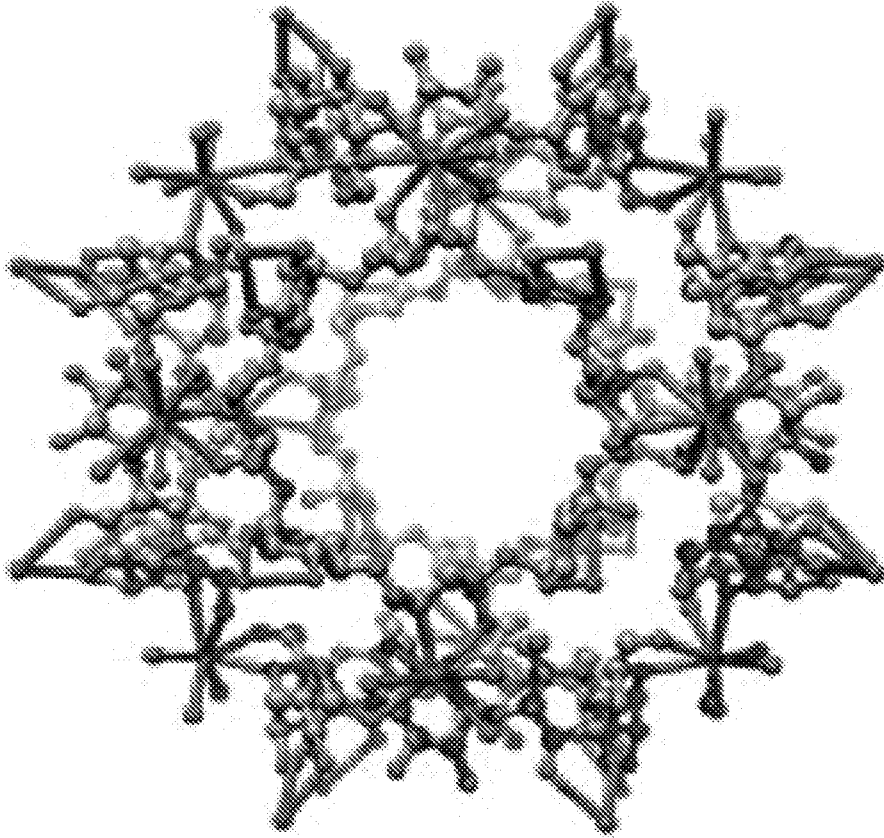
[圖12]



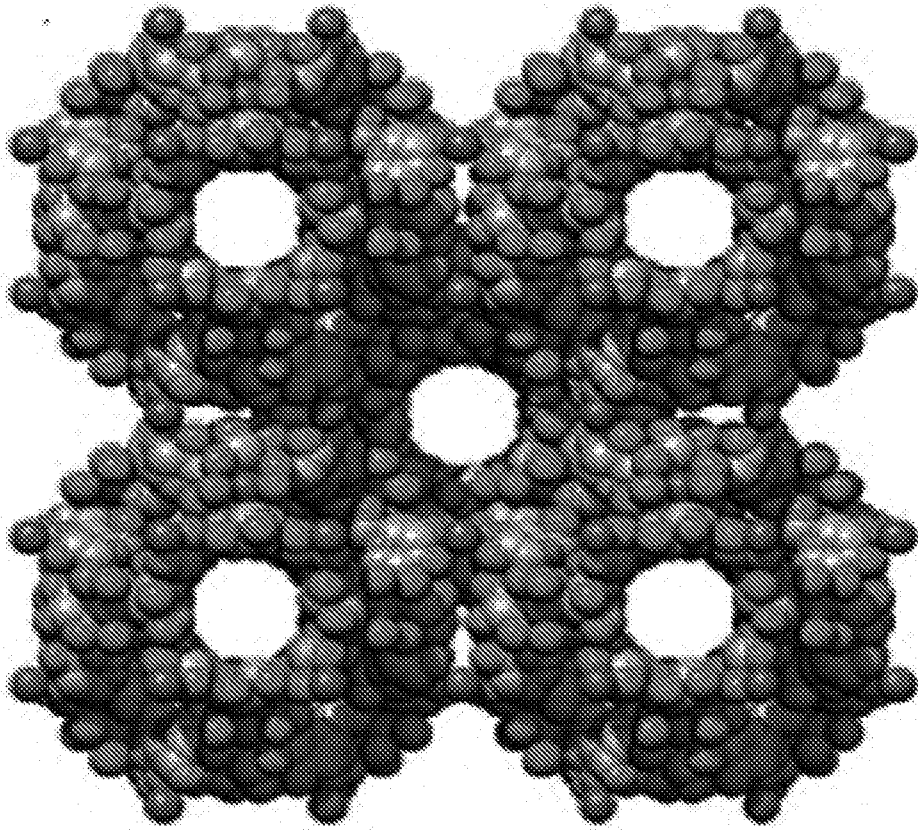
[圖13]



[図14]



[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/001659

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D249/04(2006.01)i, C07F1/06(2006.01)n, C07F3/06(2006.01)n, C08L101/14(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D249/04, C07F1/06, C07F3/06, C08L101/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	Kota SUGIKAWA et al., "Click Chemistry o Riyo shita Haii Ko Bunshi eno Jigo Shushoku Hanno", Polymer Preprints, Japan(CD-ROM), 2010, vol.59, no.2, Disk 1, page 3R04, entire text, particularly, fig. 1(b), rightmost compounds	1, 2, 4 1, 2, 4 3, 5, 6
X Y A	GOTO, Y. et al., "Clickable" Metal-Organic Framework, J. Am. Chem. Soc., 2008, Vol.130, No.44, p.14354-5, entire text, particularly, fig. 1	1, 2, 4 1, 2, 4 3, 5, 6
Y A	WO 2006/012569 A1 (THE SCRIPPS RESEARCH INSTITUTE), 02 February 2006 (02.02.2006), claim 13 & EP 1778411 A1 & JP 2008-507404 A & US 2008/311412 A1	1, 2, 4 3, 5, 6

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 March, 2012 (29.03.12)Date of mailing of the international search report
17 April, 2012 (17.04.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/001659

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	CHWALEK, M. et al, Synthesis and biological evaluation of multivalent carbohydrate ligands obtained by click assembly of pseudo-rotaxanes, <i>Organic & Biomolecular Chemistry</i> , 2009, Vol.7, No.8, p.1680-8, page 1682, Scheme 3, compound 8	1, 2, 4 3, 5, 6
Y A	YAO, F. et al, Sliding-Graft Interpenetrating Polymer Networks from Simultaneous "Click Chemistry" and Atom Transfer Radical Polymerization, <i>Macromolecules</i> (Washington, DC, United States), 2010, Vol.43, No.23, p.9761-70, page 9763, Scheme 1	1, 2, 4 3, 5, 6
X A	JP 57-057701 A (Chinoiin Gyogyszer es Vegyeszeti Termekek Gyara RT.), 07 April 1982 (07.04.1982), example 4 & US 4357468 A & JP 89039441 B	1-6
X A	JP 55-013796 A (Chinoiin Gyogyszer es Vegyeszeti Termekek Gyara RT.), 30 January 1980 (30.01.1980), example 1 & US 4274985 A & JP 83020962 B	1-6
A	SMALDONE, R.A. et al., Metal-Organic Frameworks from Edible Natural Products, <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> , 2010, Vol.49, p.8630-4, entire text, particularly, fig. 1	1-6
P,X	JP 2011-213743 A (Aomori Prefectural Industrial Technology Research Center), 27 October 2011 (27.10.2011), example 11 (Family: none)	1-6
P,X	Kenta KOKADO et al., "Takosei Haii Ko Bunshi no Jigo Shushoku ni yoru 3 Jigen Network Polymer no Gosei", <i>Polymer Preprints, Japan</i> (CD-ROM), 10 May 2011 (10.05.2011), vol.60, no.1, Disk 1, page 1PB012, entire text	1-6
P,X	Takumi ISHIWATARI et al., "Takosei Haii Ko Bunshi o Igata to shita 3 Jigen Network Polymer no Kochiku", <i>CSJ: The Chemical Society of Japan Koen Yokoshu</i> , 11 March 2011 (11.03.2011), vol.91st, no.3, page 872, entire text	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/001659

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The present application includes the following two (groups of) inventions.

(Invention 1) The inventions described in claims 1, 2 and 4;

The inventions relating to a crosslinked metal organic structure and a process for production thereof.

(Invention 2) The inventions described in claims 3, 5 and 6;

The inventions relating to a crosslinked product of an organic material and a process for production thereof.

(continued to extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/001659

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

The above-stated two (groups of) inventions do not have the same or corresponding special technical feature that goes beyond the prior art, and therefore cannot be regarded as being so linked as to form a single general inventive concept.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C07D249/04(2006.01)i, C07F1/06(2006.01)n, C07F3/06(2006.01)n, C08L101/14(2006.01)n

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C07D249/04, C07F1/06, C07F3/06, C08L101/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2012年
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年
 日本国登録実用新案公報 1994-2012年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 CAPLUS/REGISTRY(STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	杉川幸太ら, クリックケミストリーを利用した配位高分子への事後修飾反応, 高分子学会予稿集(CD-ROM), 2010, Vol.59, No.2, Disk 1, page.3R04 全文、特に、Fig.1(b)の一番右の化合物	1, 2, 4 1, 2, 4 3, 5, 6
X Y A	GOTO, Y. et al., "Clickable" Metal-Organic Framework, J. Am. Chem. Soc., 2008, Vol.130, No.44, p.14354-5 全文、特に、Fig.1	1, 2, 4 1, 2, 4 3, 5, 6

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 29.03.2012	国際調査報告の発送日 17.04.2012
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 伊藤 幸司 電話番号 03-3581-1101 内線 3492

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	WO 2006/012569 A1 (THE SCRIPPS RESEARCH INSTITUTE) 2006.02.02, 請求項 1 3 & EP 1778411 A1 & JP 2008-507404 A & US 2008/311412 A1	1, 2, 4 3, 5, 6
Y A	CHWALEK, M. et al, Synthesis and biological evaluation of multivalent carbohydrate ligands obtained by click assembly of pseudo-rotaxanes, Organic & Biomolecular Chemistry, 2009, Vol.7, No.8, p.1680-8 1 6 8 2 頁 Scheme3 化合物 8	1, 2, 4 3, 5, 6
Y A	YAO, F. et al, Sliding-Graft Interpenetrating Polymer Networks from Simultaneous "Click Chemistry" and Atom Transfer Radical Polymerization, Macromolecules(Washington, DC, United States), 2010, Vol.43, No.23, p.9761-70 9 7 6 3 頁 Scheme1	1, 2, 4 3, 5, 6
X A	JP 57-057701 A (キノイン・ジヨージセル・エーシユ・ヴエジエーセテイ・ テルメーケク・ジヤーラ・エルター) 1982.04.07, 実施例 4 & US 4357468 A & JP 89039441 B	1-6
X A	JP 55-013796 A (キノイン・ジヨージセル・エーシユ・ヴエジエーセテイ・ テルメーケク・ジヤーラ・エルター) 1980.01.30, 実施例 1 & US 4274985 A & JP 83020962 B	1-6
A	SMALDONE, R. A. et al., Metal-Organic Frameworks from Edible Natural Products, Angew. Chem. Int. Ed., 2010, Vol.49, p.8630-4 全文、特に Fig.1	1-6
P, X	JP 2011-213743 A (地方独立行政法人青森県産業技術センター) 2011.10.27 実施例 1 1 (ファミリーなし)	1-6
P, X	小門憲太ら, 多孔性配位高分子の事後修飾による 3次元ネットワークポリ マーの合成, 高分子学会予稿集(CD-ROM), 2011.05.10, Vol.60, No.1, Disk 1, p.1PB012 全文	1-6
P, X	石渡拓己ら, 多孔性配位高分子を鋳型とした 3次元ネットワークポリマー の構築, 日本化学会講演予稿集, 2011.03.11, Vol.91st, No.3, p.872 全文	1-6

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

この出願は、以下の2の発明（群）を包含するものである。

（発明1）請求項1，2，4に係る発明；

架橋型金属有機構造体、及び、その製造方法に関するもの。

（発明2）請求項3，5，6に係る発明；

有機物架橋体、及び、その製造方法に関するもの。

そして、上記2の発明（群）は、先行技術を超える同一の又は対応する特別な技術的特徴を有するものではないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。