

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. Oktober 2007 (25.10.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/118874 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07F 7/00 (2006.01) **B01J 20/00** (2006.01)
C07C 51/41 (2006.01) **B01D 53/04** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/053704

(22) Internationales Anmeldedatum:

17. April 2007 (17.04.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

06112714.8 18. April 2006 (18.04.2006) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESellschaft** [DE/DE];
., 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHUBERT, Markus** [DE/DE]; Alwin-Mittasch-Platz 11, 67063 Ludwigshafen (DE). **MÜLLER, Ulrich** [DE/DE]; Am Stecken 14a, 67435 Neustadt (DE). **MARX, Stefan** [DE/DE]; Warnemünder Str. 8, 13059 Berlin (DE).

(74) Anwalt: **HÖRSCHLER, Wolfram**; **ISENBRUCK BÖSL**
HÖRSCHLER WICHMANN HUHNS, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):

AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):

ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METAL-ORGANIC ZIRCONIUM-BASED FRAMEWORK MATERIALS

(54) Bezeichnung: METALLORGANISCHE GERÜSTMATERIALIEN AUS ZIRKONIUM

(57) Abstract: The invention relates to a porous metal-organic framework material, containing at least one organic bidentate compound that is coordinately bound to at least one metal ion, the at least one metal ion being zirconium and the at least one at least bidentate organic compound being derived from a di-, tri- or tetracarboxylic acid. The invention also relates to methods for producing said materials and to the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein poröses metallorganisches Gerüstmaterial, enthaltend mindestens eine an mindestens ein Metallion koordinativ gebundene, mindestens zweizählige organische Verbindung, wobei das mindestens ein Metallion Zirkonium ist, und die mindestens eine mindestens zweizählige organische Verbindung sich von einer Di-, Tri- oder Tetracarbonsäure ableitet. Darüber hinaus betrifft die Erfindung Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.



WO 2007/118874 A1

Metallorganische Gerüstmaterialien aus Zirkonium

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft poröse metallorganische Gerüstmaterialien, Verfahren für deren Herstellung sowie deren Verwendung.

Poröse metallorganische Gerüstmaterialien sind im Stand der Technik bekannt und bilden eine interessante Substanzklasse, die für verschiedene Anwendungen eine Alternative zu anorganischen Zeolithen sein können.

10

Metallorganische Gerüstmaterialien enthalten üblicherweise eine an ein Metallion koordinativ gebundene, mindestens zweizählige organische Verbindung. Typischerweise liegt das Gerüstmaterial als endloses Gerüst vor. Eine spezielle Gruppe dieser metallorganischen Gerüstmaterialien wird in der jüngsten Zeit als so genannte "beschränkte" Gerüstmaterialien beschrieben, bei denen das Gerüst durch spezielle Wahl der organischen Verbindung sich nicht unendlich sondern unter Ausbildung von Polyedern erstreckt (A.C. Sudik et al., J. Am. Chem. Soc. 127 (2005), 7110-7118). Jedoch auch die letztgenannte spezielle Gruppe stellt letztendlich ein poröses metallorganisches Gerüstmaterial dar.

15

20

Bekannte Anwendungen, für die metallorganische Gerüstmaterialien eingesetzt wurden, liegen zum Beispiel auf dem Gebiet der Speicherung, Abtrennung oder kontrollierten Abgabe chemischer Stoffe, wie beispielsweise von Gasen, oder auf dem Gebiet der Katalyse. Hierbei spielt neben der Porosität des organischen Materials die Wahl des entsprechenden Metallions eine wichtige Rolle.

25

In der Literatur werden spezielle poröse metallorganische Gerüstmaterialien, basierend auf Zirkonium für bestimmte Gebiete vorgeschlagen.

30

So beschreiben zum Beispiel H. L. Ngo et al., J. Mol. Catal. A. Chemical 215 (2004), 177-186, zirkonmetallorganische Gerüstmaterialien, wobei als zweizählige organische Verbindung ein Bisnaphtyldiphosphonat eingesetzt wird, wobei die Hydroxylatgruppen weiterhin an Ti gebunden sein können, ohne dass das Titan am Gerüstaufbau beteiligt ist.

35

A. Hu et al., J. Am. Chem. Soc. 125 (2003), 11490-11491, beschreiben ebenfalls solche zirkonbasierten metallorganischen Gerüstmaterialien zur heterogenen asymmetrischen Hydrierung aromatischer Ketone, wobei jedoch statt Titan Ruthenium eingesetzt wird und die Hydroxygruppen durch Phosphin ersetzt werden.

40

Allen oben genannten Druckschriften ist gemein, dass diese ganz spezielle metallorganische Gerüstmaterialien, basierend auf Zirkonium, beschreiben, wobei vergleichsweise teure und schwer herstellbare organische Verbindungen eingesetzt werden, die
5 auch nur in geringen Mengen für Laborzwecke hergestellt werden können.

Es besteht daher ein Bedarf an porösen metallorganischen Gerüstmaterialien, welche auf Zirkonium basieren, die auf vergleichsweise einfache Weise hergestellt werden können und robust sind. Darüber hinaus sollen solche Gerüstmaterialien in Mengen
10 hergestellt werden können, die über den Labormaßstab hinausgehen.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt somit darin, solche Gerüstmaterialien sowie Herstellverfahren für diese bereitzustellen, so dass die oben genannten Vorteile zumindest teilweise auftreten und die so erhaltenen metallorganischen Gerüstmaterialien
15 zumindest in vergleichbarer Weise Anwendungen zugänglich sind, welche für metallorganische Gerüstmaterialien typisch sind oder darüber hinausgehen.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein poröses metallorganisches Gerüstmaterial, enthaltend mindestens eine mindestens ein Metallion koordinativ gebundene, mindestens
20 zweizählige organische Verbindung, wobei das mindestens eine Metallion Zirkonium ist, und die mindestens eine mindestens zweizählige organische Verbindung sich von einer Di-, Tri- oder Tetracarbonsäure ableitet.

Es wurde nämlich gefunden, dass aufgrund der Auswahl des Metalls sowie an der mindestens zweizähligen organischen Verbindung Gerüstmaterialien erhalten werden
25 können, die zum einen leicht in großen Mengen synthetisiert und verschiedensten Anwendungen zugeführt werden können.

Das erfindungsgemäße poröse metallorganische Gerüstmaterial enthält mindestens
30 ein Metallion. Bei diesem Metallion handelt es sich um ein Ion des Zirkoniums.

Es ist jedoch ebenfalls möglich, dass mehr als ein Metallion im porösen metallorganischen Gerüstmaterial vorhanden ist. Dieses Metallion kann sich in den Poren des metallorganischen Gerüstmaterials befinden oder am Aufbau des Gerüstgitters beteiligt
35 sein. Im letztgenannten Fall würde an ein solches Metallion ebenfalls die mindestens eine mindestens zweizählige organische Verbindung oder eine weitere mindestens zweizählige organische Verbindung an dieses binden.

Hierbei kann prinzipiell jedes Metallion in Frage kommen, welches entsprechend
40 geeignet ist, Teil des porösen metallorganischen Gerüstmaterials zu sein.

- Sind mehr als ein Metallion im porösen metallorganischen Gerüstmaterial enthalten, können diese in stöchiometrischer oder nicht-stöchiometrischer Menge vorliegen. Sofern Koordinationsplätze durch ein weiteres Metallion ausgetauscht werden und dieses in einem nicht stöchiometrischen Verhältnis zum Zirkonium-Metallion steht, kann ein solches poröses metallorganisches Gerüstmaterial als dotiertes Gerüstmaterial betrachtet werden. Die Herstellung solcher dotierten metallorganischen Gerüstmaterialien im Allgemeinen ist in der deutschen Patentanmeldung mit der Anmelde-Nr. 10 2005 053 430.9 beschrieben.
- 10 Darüber hinaus kann das poröse metallorganische Gerüstmaterial durch ein weiteres Metall in Form eines Metallsalzes imprägniert werden. Ein Verfahren zur Imprägnierung ist beispielsweise in EP-A 1070538 beschrieben.
- 15 Liegt ein weiteres Metallion in stöchiometrischem Verhältnis zum Zirkonium vor, liegen gemischte metallische Gerüstmaterialien vor. Hierbei kann das weitere Metallion am Gerüstaufbau beteiligt sein oder nicht.
- Vorzugsweise ist das Gerüst nur aus Zirkonium-Metallionen und der mindestens einen mindestens zweizähnigen organischen Verbindung aufgebaut.
- 20 Das Gerüstmaterial kann polymer oder als Polyeder vorliegen.
- Im Rahmen der vorliegenden Erfindung liegt Zirkonium vorzugsweise in der Oxidationsstufe +4 vor.
- 25 Darüber hinaus enthält das poröse metallorganische Gerüstmaterial mindestens eine mindestens zweizähnige organische Verbindung, wobei diese sich von einer Di-, Tri- oder Tetracarbonsäure ableitet. Es können weitere mindestens zweizähnige organische Verbindungen am Aufbau des Gerüstmaterials beteiligt sein. Es ist jedoch ebenso
- 30 möglich, dass darüber hinaus auch nicht mindestens zweizähnige organische Verbindungen im Gerüstmaterial enthalten sind. Diese können sich beispielsweise von einer Monocarbonsäure ableiten.
- Der Begriff "ableiten" bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass die Di-, Tri- oder Tetracarbonsäure im Gerüstmaterial in teilweise deprotonierter oder vollständig deprotonierter Form vorliegen kann. Weiterhin kann die Di-, Tri- oder Tetracarbonsäure einen Substituenten oder unabhängig voneinander mehrere Substituenten enthalten. Beispiele für solche Substituenten sind -OH, -NH₂, -OCH₃, -CH₃, -NH(CH₃), -N(CH₃)₂, -CN sowie Halogenide. Darüber hinaus bedeutet der Begriff "ableiten" im
- 40 Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass die Di-, Tri- oder Tetracarbonsäure auch in

Form der entsprechenden Schwefelanaloga vorliegen kann. Schwefelanaloga sind die funktionellen Gruppen $-C(=O)SH$ sowie dessen Tautomer und $C(=S)SH$, die anstelle einer oder mehrerer Carbonsäuregruppen eingesetzt werden können. Darüber hinaus bedeutet der Begriff "ableiten" im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass eine oder
5 mehrere Carbonsäurefunktionen durch eine Sulfon($-SO_3H$) ersetzt sein kann. Darüber hinaus kann ebenso zusätzlich zu den 2, 3 oder 4 Carbonsäurefunktionen eine Sulfonsäuregruppe treten.

Die Di-, Tri- oder Tetracarbonsäure weist neben den oben erwähnten funktionellen
10 Gruppen einen organischen Grundkörper bzw. eine organische Verbindung auf, an die diese gebunden sind. Hierbei können die oben genannten funktionellen Gruppen grundsätzlich an jede geeignete organische Verbindung gebunden sein, solange gewährleistet ist, dass die diese funktionellen Gruppen aufweisende organische Verbindung zur Ausbildung der koordinativen Bindung zur Herstellung des Gerüstmaterials
15 befähigt ist.

Bevorzugt leiten sich die organischen Verbindungen von einer gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Verbindung oder einer aromatischen Verbindung oder einer sowohl aliphatischen als auch aromatischen Verbindung ab.

20 Die aliphatische Verbindung oder der aliphatische Teil der sowohl aliphatischen als auch aromatischen Verbindung kann linear und/oder verzweigt und/oder cyclisch sein, wobei auch mehrere Cyclen pro Verbindung möglich sind. Weiter bevorzugt enthält die aliphatische Verbindung oder der aliphatische Teil der sowohl aliphatischen als auch
25 aromatischen Verbindung 1 bis 18, weiter bevorzugt 1 bis 14, weiter bevorzugt 1 bis 13, weiter bevorzugt 1 bis 12, weiter bevorzugt 1 bis 11 und insbesondere bevorzugt 1 bis 10 C-Atome wie beispielsweise 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 C-Atome. Insbesondere bevorzugt sind hierbei unter anderem Methan, Adamantan, Acetylen, Ethylen oder Butadien.

30 Die aromatische Verbindung oder der aromatische Teil der sowohl aromatischen als auch aliphatischen Verbindung kann einen oder auch mehrere Kerne wie beispielsweise zwei, drei, vier oder fünf Kerne aufweisen, wobei die Kerne getrennt voneinander und/oder mindestens zwei Kerne in kondensierter Form vorliegen können. Besonders
35 bevorzugt weist die aromatische Verbindung oder der aromatische Teil der sowohl aliphatischen als auch aromatischen Verbindung einen, zwei oder drei Kerne auf, wobei einer oder zwei Kerne besonders bevorzugt sind. Unabhängig voneinander kann weiter jeder Kern der genannten Verbindung mindestens ein Heteroatom wie beispielsweise N, O, S, B, P, Si, bevorzugt N, O und/oder S enthalten. Weiter bevorzugt enthält die
40 aromatische Verbindung oder der aromatische Teil der sowohl aromatischen als auch

aliphatischen Verbindung einen oder zwei C₆-Kerne, wobei die zwei entweder getrennt voneinander oder in kondensierter Form vorliegen. Insbesondere sind als aromatische Verbindungen Benzol, Naphthalin und/oder Biphenyl und/oder Bipyridyl und/oder Pyridyl zu nennen.

5

Mehr bevorzugt ist die mindestens zweizählige organische Verbindung, ein aliphatischer oder aromatischer, acyclischer oder cyclischer Kohlenwasserstoff mit 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 10 und insbesondere 6 Kohlenstoffatomen, der zudem ausschließlich 2, 3 oder 4 Carboxylgruppen als funktionelle Gruppen aufweist.

10

Beispielsweise leitet sich die mindestens zweizählige organische Verbindung von einer Dicarbonsäure ab, wie etwa Oxalsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, 1,4-Butandicarbonsäure, 1,4-Butendicarbonsäure, 4-Oxo-Pyran-2,6-dicarbonsäure, 1,6-Hexandicarbonsäure, Decandicarbonsäure, 1,8-Heptadecandicarbonsäure, 1,9-Heptadecandicarbonsäure, Heptadecandicarbonsäure, Acetylendicarbonsäure, 1,2-Benzoldicarbonsäure, 1,3-Benzoldicarbonsäure, 2,3-Pyridindicarbonsäure, Pyridin-2,3-dicarbonsäure, 1,3-Butadien-1,4-dicarbonsäure, 1,4-Benzoldicarbonsäure, p-Benzoldicarbonsäure, Imidazol-2,4-dicarbonsäure, 2-Methylchinolin-3,4-dicarbonsäure, Chinolin-2,4-dicarbonsäure, Chinoxalin-2,3-dicarbonsäure, 6-Chlorchinoxalin-2,3-dicarbonsäure, 4,4'-Diaminphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure, Chinolin-3,4-dicarbonsäure, 7-Chlor-4-hydroxychinolin-2,8-dicarbonsäure, Diimidicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, 2-Methylimidazol-4,5-dicarbonsäure, Thiophen-3,4-dicarbonsäure, 2-Isopropylimidazol-4,5-dicarbonsäure, Tetrahydropyran-4,4-dicarbonsäure, Perylen-3,9-dicarbonsäure, Perylendicarbonsäure, Pluriol E 200-dicarbonsäure, 3,6-Dioxaoctandicarbonsäure, 3,5-Cyclohexadien-1,2-dicarbonsäure, Octadicarbonsäure, Pentan-3,3-carbonsäure, 4,4'-Diamino-1,1'-diphenyl-3,3'-dicarbonsäure, 4,4'-Diaminodiphenyl-3,3'-dicarbonsäure, Benzidin-3,3'-dicarbonsäure, 1,4-Bis-(phenylamino)-benzol-2,5-dicarbonsäure, 1,1'-Dinaphthylidicarbonsäure, 7-Chlor-8-methylchinolin-2,3-dicarbonsäure, 1-Anilinoanthrachinon-2,4-dicarbonsäure, Polytetrahydrofuran-250-dicarbonsäure, 1,4-Bis-(carboxymethyl)-piperazin-2,3-dicarbonsäure, 7-Chlorchinolin-3,8-dicarbonsäure, 1-(4-Carboxy)-phenyl-3-(4-chlor)-phenylpyrazolin-4,5-dicarbonsäure, 1,4,5,6,7,7,-Hexachlor-5-norbornen-2,3-dicarbonsäure, Phenylindandicarbonsäure, 1,3-Dibenzyl-2-oxo-imidazolidin-4,5-dicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Naphthalin-1,8-dicarbonsäure, 2-Benzoylbenzol-1,3-dicarbonsäure, 1,3-Dibenzyl-2-oxoimidazolidin-4,5-cis-dicarbonsäure, 2,2'-Bichinolin-4,4'-dicarbonsäure, Pyridin-3,4-dicarbonsäure, 3,6,9-Trioxaundecandicarbonsäure, Hydroxybenzophenondicarbonsäure, Pluriol E 300-dicarbonsäure, Pluriol E 400-dicarbonsäure, Pluriol E 600-dicarbonsäure, Pyrazol-3,4-dicarbonsäure, 2,3-Pyrazindicarbonsäure, 5,6-Dimethyl-2,3-pyrazindicarbonsäure, 4,4'-Diaminodiphenyletherdiimidicarbonsäure, 4,4'-Diaminodiphenylmethandiimidicarbonsäure, 4,4'-Diaminodiphenylsulfondiimidicarbonsäure,

säure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 1,3-Adamantan-
dicarbonsäure, 1,8-Naphthalindicarbonsäure, 2,3-Naphthalindicarbonsäure, 8-Metho-
xy-2,3-naphthalindicarbonsäure, 8-Nitro-2,3-naphthalindicarbonsäure, 8-Sulfo-2,3-
naphthalindicarbonsäure, Anthracen-2,3-dicarbonsäure, 2',3'-Diphenyl-p-terphenyl-
5 4,4"-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Imidazol-4,5-dicarbonsäure,
4(1H)-Oxothiochromen-2,8-dicarbonsäure, 5-tert-Butyl-1,3-benzoldicarbonsäure, 7,8-
Chinolindicarbonsäure, 4,5-Imidazoldicarbonsäure, 4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäure,
Hexatriacontandicarbonsäure, Tetradecandicarbonsäure, 1,7-Heptadecandicarbonsäure, 5-
Hydroxy-1,3-Benzoldicarbonsäure, 2,5-Dihydroxy-1,4-dicarbonsäure, Pyrazin-2,3-
10 dicarbonsäure, Furan-2,5-dicarbonsäure, 1-Nonen-6,9-dicarbonsäure, Eicosendicar-
bonsäure, 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure, 1-Amino-4-methyl-9,10-
dioxo-9,10-dihydroanthracen-2,3-dicarbonsäure, 2,5-Pyridindicarbonsäure, Cyclohe-
xen-2,3-dicarbonsäure, 2,9-Dichlorfluorubin-4,11-dicarbonsäure, 7-Chlor-3-methylchino-
lin-6,8-dicarbonsäure, 2,4-Dichlorbenzophenon-2',5'-dicarbonsäure, 1,3-Benzoldicar-
15 bonsäure, 2,6-Pyridindicarbonsäure, 1-Methylpyrrol-3,4-dicarbonsäure, 1-Benzyl-1H-
pyrrol-3,4-dicarbonsäure, Anthrachinon-1,5-dicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure,
2-Nitrobenzol-1,4-dicarbonsäure, Heptan-1,7-dicarbonsäure, Cyclobutan-1,1-dicarbon-
säure 1,14-Tetradecandicarbonsäure, 5,6-Dehydronorbornan-2,3-dicarbonsäure,
5-Ethyl-2,3-pyridindicarbonsäure oder Campherdicarbonsäure,

20

Weiterhin mehr bevorzugt handelt es sich bei der mindestens zweizähnigen organi-
schen Verbindung um eine der oben beispielhaft genannten Dicarbonsäure als solche.

Beispielsweise kann sich die mindestens zweizähnige organische Verbindung von ei-
25 ner Tricarbonsäure ableiten, wie etwa

2-Hydroxy-1,2,3-propantricarbonsäure, 7-Chlor-2,3,8-chinolintricarbonsäure, 1,2,3-,
1,2,4-Benzoltricarbonsäure, 1,2,4-Butantricarbonsäure, 2-Phosphono-1,2,4-butantri-
carbonsäure, 1,3,5-Benzoltricarbonsäure, 1-Hydroxy-1,2,3-Propantricarbonsäure, 4,5-
30 Dihydro-4,5-dioxo-1H-pyrrolo[2,3-F]chinolin-2,7,9-tricarbonsäure, 5-Acetyl-3-amino-6-
methylbenzol-1,2,4-tricarbonsäure, 3-Amino-5-benzoyl-6-methylbenzol-1,2,4-tricarbon-
+säure, 1,2,3-Propantricarbonsäure oder Aurintricarbonsäure,

Weiterhin mehr bevorzugt ist die mindestens zweizähnige organische Verbindung einer
35 der oben beispielhaft genannten Tricarbonsäuren als solche.

Beispielhaft für eine mindestens zweizähnige organische Verbindung, die sich von ei-
ner Tetracarbonsäure ableitet, wie etwa

1,1-Dioxidperylo[1,12-BCD]thiophen-3,4,9,10-tetracarbonsäure, Perylentetracarbonsäuren wie Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure oder Perylen-1,12-sulfon-3,4,9,10-tetracarbonsäure, Butantetracarbonsäuren wie 1,2,3,4-Butantetracarbonsäure oder Meso-1,2,3,4-Butantetracarbonsäure, Decan-2,4,6,8-tetracarbonsäure, 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan-2,3,11,12-tetracarbonsäure, 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure, 1,2,11,12-Dodecantetracarbonsäure, 1,2,5,6-Hexan-tetracarbonsäure, 1,2,7,8-Octan-tetracarbonsäure, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure, 1,2,9,10-Decantetracarbonsäure, Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Benzo-phenontetracarbonsäure, Tetrahydrofuran-tetracarbonsäure oder Cyclopentantetracarbonsäuren wie Cyclopentan-1,2,3,4-tetracarbonsäure.

Weiterhin mehr bevorzugt handelt es sich bei der mindestens zweizähnigen organischen Verbindung um eine der oben beispielhaft genannten Tetracarbonsäuren als solche.

Ganz besonders bevorzugt werden gegebenenfalls mindestens einfach substituierte mono-, di-, tri-, tetra- oder höherkernige aromatische Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren eingesetzt, wobei jeder der Kerne mindestens ein Heteroatom enthalten kann, wobei zwei oder mehr Kerne gleiche oder unterschiedliche Heteroatome enthalten kann. Beispielsweise bevorzugt werden monokernige Dicarbonsäuren, monokernige Tricarbonsäuren, monokernige Tetracarbonsäuren, dikernige Dicarbonsäuren, dikernige Tricarbonsäuren, dikernige Tetracarbonsäuren, trikernige Dicarbonsäuren, trikernige Tricarbonsäuren, trikernige Tetracarbonsäuren, tetrakernige Dicarbonsäuren, tetrakernige Tricarbonsäuren und/oder tetrakernige Tetracarbonsäuren. Geeignete Heteroatome sind beispielsweise N, O, S, B, P bevorzugte Heteroatome sind hierbei N, S und/oder O. Als geeigneter Substituent ist diesbezüglich unter anderem -OH, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe oder eine Alkyl- oder Alkoxygruppe zu nennen.

Insbesondere bevorzugt werden als mindestens zweizählige organische Verbindungen Acetylendicarbonsäure (ADC), Campherdicarbonsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure, Benzoldicarbonsäuren, Naphthalindicarbonsäuren, Biphenyldicarbonsäuren wie beispielsweise 4,4'-Biphenyldicarbonsäure (BPDC), Pyrazindicarbonsäuren, wie 2,5-Pyrazindicarbonsäure, Bipyridindicarbonsäuren wie beispielsweise 2,2'-Bipyridindicarbonsäuren wie beispielsweise 2,2'-Bipyridin-5,5'-dicarbonsäure, Benzoltricarbonsäuren wie beispielsweise 1,2,3-, 1,2,4-Benzoltricarbonsäure oder 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (BTC), Benzoltetracarbonsäure, Adamantantetracarbonsäure (ATC), Adamantandibenzoat (ADB) Benzoltribenzoat (BTB), Methantetrabenzoat (MTB), Adamantantetrabenzoat oder Dihydroxyterephthalsäuren wie beispielsweise 2,5-Dihydroxyterephthalsäure (DHBDC) eingesetzt.

Ganz besonders bevorzugt werden unter anderem Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 1,2,3-Benzoltricarbonsäure, 1,2,4-Benzoltricarbonsäure, 1,3,5-Benzoltricarbonsäure oder 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure.

5

Neben diesen mindestens zweizähligen organischen Verbindungen kann das metallorganische Gerüstmaterial auch einen oder mehrere einzählige Liganden und/oder einen oder mehrere mindestens zweizählige Liganden, die sich nicht von einer Di-, Tri- oder Tetracarbonsäure ableiten, umfassen.

10

Vorzugsweise enthält die mindestens eine mindestens zweizählige organische Verbindung keine Hydroxy- oder Phosphonsäuregruppen.

Wie bereits ausgeführt wurde, kann eine oder mehrere Carbonsäurefunktionen durch eine Sulfonsäurefunktion ersetzt werden. Darüber hinaus kann auch zusätzlich eine Sulfonsäuregruppe vorhanden sein. Schließlich ist es ebenso möglich, dass sämtliche Carbonsäurefunktionen durch eine Sulfonsäurefunktion ersetzt sind.

Solche Sulfonsäuren bzw. deren Salze, die kommerziell erhältlich sind, sind beispielsweise 4-Amino-5-hydroxynaphtalin-2,7-disulfonsäure, 1-Amino-8-naphtol-3,6-disulfonsäure, 2-Hydroxynaphtalin-3,6-disulfonsäure, Benzol-1,3-disulfonsäure, 1,8-Dihydroxynaphtalin-3,6-disulfonsäure, 1,2-Dihydroxybenzol-3,5-disulfonsäure, 4,5-Dihydroxynaphtalin-2,7-disulfonsäure, 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolindisulfonsäure, 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolindisulfonsäure, Ethan-1,2-disulfonsäure, Naphtalin-1,5-disulfonsäure, 2-(4-nitrophenylazo)-1,8-dihydroxynaphtalin-3,6-disulfonsäure, 2,2'-Dihydroxy-1,1'-azonaphtalin-3',4,6'-trisulfonsäure.

Die erfindungsgemäßen metallorganischen Gerüstmaterialien enthalten Poren, insbesondere Mikro- und/oder Mesoporen. Mikroporen sind definiert als solche mit einem Durchmesser von 2 nm oder kleiner und Mesoporen sind definiert durch einen Durchmesser im Bereich von 2 bis 50 nm, jeweils entsprechend nach der Definition, wie sie Pure Applied Chem. 57 (1985), Seiten 603-619, insbesondere auf Seite 606 angegeben ist. Die Anwesenheit von Mikro- und/oder Mesoporen kann mit Hilfe von Sorptionsmessungen überprüft werden, wobei diese Messungen die Aufnahmekapazität der metallorganischen Gerüstmaterialien für Stickstoff bei 77 Kelvin gemäß DIN 66131 und/oder DIN 66134 bestimmt.

Vorzugsweise beträgt die spezifische Oberfläche - berechnet nach dem Langmuir-Modell (DIN 66131, 66134) - für ein MOF in Pulverform bei mehr als 5 m²/g, mehr be-

vorzuzug über $10 \text{ m}^2/\text{g}$, mehr bevorzugt mehr als $50 \text{ m}^2/\text{g}$, weiter mehr bevorzugt mehr als $500 \text{ m}^2/\text{g}$, weiter mehr bevorzugt mehr als $1000 \text{ m}^2/\text{g}$.

- 5 Formkörper aus metallorganischen Gerüstmaterialien können eine niedrigere spezifische Oberfläche besitzen; vorzugsweise jedoch mehr als $10 \text{ m}^2/\text{g}$, mehr bevorzugt mehr als $50 \text{ m}^2/\text{g}$, weiter mehr bevorzugt mehr als $500 \text{ m}^2/\text{g}$.

- 10 Die Porengröße des porösen metallorganischen Gerüstmaterials kann durch Wahl des geeigneten Liganden und/oder der mindestens zweizähligen organischen Verbindung gesteuert werden. Allgemein gilt, dass je größer die organische Verbindung desto größer die Porengröße ist. Vorzugsweise beträgt die Porengröße von $0,2 \text{ nm}$ bis 30 nm , besonders bevorzugt liegt die Porengröße im Bereich von $0,3 \text{ nm}$ bis 3 nm bezogen auf das kristalline Material.

- 15 In einem Formkörper des metallorganischen Gerüstmaterials treten jedoch auch größere Poren auf, deren Größenverteilung variieren kann. Vorzugsweise wird jedoch mehr als 50% des gesamten Porenvolumens, insbesondere mehr als 75% , von Poren mit einem Porendurchmesser von bis zu 1000 nm gebildet. Vorzugsweise wird jedoch ein Großteil des Porenvolumens von Poren aus zwei Durchmesserbereichen gebildet. Es
20 ist daher weiter bevorzugt, wenn mehr als 25% des gesamten Porenvolumens, insbesondere mehr als 50% des gesamten Porenvolumens von Poren gebildet wird, die in einem Durchmesserbereich von 100 nm bis 800 nm liegen und wenn mehr als 15% des gesamten Porenvolumens, insbesondere mehr als 25% des gesamten Porenvolumens von Poren gebildet wird, die in einem Durchmesserbereich von bis zu 10 nm
25 liegen. Die Porenverteilung kann mittels Quecksilber- Porosimetrie bestimmt werden.

- Das metallorganische Gerüstmaterial kann pulverförmig bzw. als Agglomerat vorliegen. Das Gerüstmaterial kann als solches verwendet werden oder es wird in einen Formkörper umgewandelt. Sinngemäß ist ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung
30 ein Formkörper, erhaltend das erfindungsgemäße metallorganische Gerüstmaterial.

Die Herstellung von Formkörpern aus metallorganischen Gerüstmaterialien ist beispielsweise in WO-A 03/102000 beschrieben.

- 35 Bevorzugte Verfahren zur Herstellung von Formkörpern sind hierbei die Verstrangung oder Tablettierung. Bei der Formkörperherstellung kann das Gerüstmaterial weitere Materialien, wie beispielsweise Binder, Gleitmittel oder andere Additive aufweisen, welche während der Herstellung hinzugesetzt werden. Ebenso ist es denkbar, dass das Gerüstmaterial weitere Bestandteile aufweist, wie zum Beispiel Absorbentien wie Aktivkohle oder dergleichen.
40

Hinsichtlich der möglichen Geometrien der Formkörper existieren im Wesentlichen keine Beschränkungen. Beispielsweise sind unter anderem Pellets wie beispielsweise scheibenförmige Pellets, Pillen, Kugeln, Granulat, Extrudate wie beispielsweise
5 Stränge, Waben, Gitter oder Hohlkörper zu nennen.

Zur Herstellung dieser Formkörper sind grundsätzlich sämtliche geeigneten Verfahren möglich. Es sind insbesondere folgende Verfahrensführungen bevorzugt:

- 10 - Kneten/Kollern des Gerüstmaterials allein oder zusammen mit mindestens einem Bindemittel und/oder mindestens einem Anteigungsmittel und/oder mindestens einer Templatverbindung unter Erhalt eines Gemisches; Verformen des erhaltenen Gemisches mittels mindestens einer geeigneten Methode wie beispielsweise Extrudieren; Optional Waschen und/oder Trocknen und/oder Calcinieren des Extrudates; Optional Konfektionieren.
- 15 - Tablettieren zusammen mit mindestens einem Bindemittel und/oder anderem Hilfsstoff.
- 20 - Aufbringen des Gerüstmaterials auf mindestens ein gegebenenfalls poröses Trägermaterial. Das erhaltene Material kann dann gemäß der vorstehend beschriebenen Methode zu einem Formkörper weiterverarbeitet werden.
- 25 - Aufbringen des Gerüstmaterials auf mindestens ein gegebenenfalls poröses Substrat.

Kneten/Kollern und Verformen kann gemäß eines jeden geeigneten Verfahrens erfolgen, wie beispielsweise in Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage,
30 Band 2, S. 313 ff. (1972) beschrieben.

Beispielsweise kann das Kneten/Kollern und/oder Verformen mittels einer Kolbenpresse, Walzenpresse in Anwesenheit oder Abwesenheit mindestens eines Bindematerials, Compoundieren, Pelletieren, Tablettieren, Extrudieren, Co-Extrudieren,
35 Verschäumen, Verspinnen, Beschichten, Granulieren, bevorzugt Sprühgranulieren, Versprühen, Sprühtrocknen oder einer Kombination aus zwei oder mehr dieser Methoden erfolgen.

Ganz besonders bevorzugt werden Pellets und/oder Tabletten hergestellt.
40

Das Kneten und/oder Verformen kann bei erhöhten Temperaturen wie beispielsweise im Bereich von Raumtemperatur bis 300 °C und/oder bei erhöhtem Druck wie beispielsweise im Bereich von Normaldruck bis hin zu einigen hundert bar und/oder in einer Schutzgasatmosphäre wie beispielsweise in Anwesenheit mindestens eines
5 Edelgases, Stickstoff oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon erfolgen.

Das Kneten und/oder Verformen wird gemäß einer weiteren Ausführungsform unter Zugabe mindestens eines Bindemittels durchgeführt, wobei als Bindemittel grundsätzlich jede chemische Verbindung eingesetzt werden kann, die die zum Kneten
10 und/oder Verformen gewünschte Viskosität der zu verknetenden und/oder verformenden Masse gewährleistet. Demgemäß können Bindemittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sowohl Viskositätserhöhende als auch Viskositätserniedrigende Verbindungen sein.

15 Als unter anderem bevorzugte Bindemittel sind beispielsweise Aluminiumoxid oder Aluminiumoxid enthaltende Binder, wie sie beispielsweise in der WO 94/29408 beschrieben sind, Siliciumdioxid, wie es beispielsweise in der EP 0 592 050 A1 beschrieben ist, Mischungen aus Siliciumdioxid und Aluminiumoxid, wie sie beispielsweise in der WO 94/13584 beschrieben sind, Tonminerale, wie sie beispielsweise in der JP 03-037156 A beschrieben sind, beispielsweise Montmorillonit,
20 Kaolin, Bentonit, Halloysit, Dickit, Nacrit und Anauxit, Alkoxysilane, wie sie beispielsweise in der EP 0 102 544 B1 beschrieben sind, beispielsweise Tetraalkoxysilane wie beispielsweise Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetrapropoxysilan, Tetrabutoxysilan, oder beispielsweise Trialkoxysilane wie beispielsweise Trimethoxysilan, Triethoxysilan, Tripropoxysilan, Tributoxysilan, Alkoxytitanate, beispielsweise Tetraalkoxytitanate wie beispielsweise Tetramethoxytitanat, Tetraethoxytitanat, Tetrapropoxytitanat, Tetrabutoxytitanat, oder beispielsweise Trialkoxytitanate wie beispielsweise Trimethoxytitanat, Triethoxytitanat, Tripropoxytitanat, Tributoxytitanat, Alkoxyzirkonate, beispielsweise Tetraalkoxyzirkonate wie beispielsweise
30 Tetramethoxyzirkonat, Tetraethoxyzirkonat, Tetrapropoxyzirkonat, Tetrabutoxyzirkonat, oder beispielsweise Trialkoxyzirkonate wie beispielsweise Trimethoxyzirkonat, Triethoxyzirkonat, Tripropoxyzirkonat, Tributoxyzirkonat, Silikasole, amphiphile Substanzen und/oder Graphite zu nennen.

35 Als viskositätssteigernde Verbindung kann beispielsweise auch, gegebenenfalls zusätzlich zu den oben genannten Verbindungen, eine organische Verbindung und/oder ein hydrophiles Polymer wie beispielsweise Cellulose oder ein Cellulosederivat wie beispielsweise Methylcellulose und/oder ein Polyacrylat und/oder ein Polymethacrylat und/oder ein Polyvinylalkohol und/oder ein Polyvinylpyrrolidon

und/oder ein Polyisobuten und/oder ein Polytetrahydrofuran und/oder ein Polyethylen-oxid eingesetzt werden.

Als Anteigungsmittel kann unter anderem bevorzugt Wasser oder mindestens ein
5 Alkohol wie beispielsweise ein Monoalkohol mit 1 bis 4 C-Atomen wie beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methyl-1-propanol oder 2-Methyl-2-propanol oder ein Gemisch aus Wasser und mindestens einem der genannten Alkohole oder ein mehrwertiger Alkohol wie beispielsweise ein Glykol, bevorzugt ein wassermischbarer mehrwertiger Alkohol, allein oder als Gemisch mit
10 Wasser und/oder mindestens einem der genannten einwertigen Alkohole eingesetzt werden.

Weitere Additive, die zum Kneten und/oder Verformen eingesetzt werden können, sind unter anderem Amine oder Aminderivate wie beispielsweise Tetraalkylammonium-
15 Verbindungen oder Aminoalkohole und Carbonat enthaltende Verbindungen wie etwa Calciumcarbonat. Solche weiteren Additive sind etwa in der EP 0 389 041 A1, der EP 0 200 260 A1 oder der WO 95/19222 beschrieben.

Die Reihenfolge der Additive wie Templatverbindung, Binder, Anteigungsmittel, viskositätssteigernde Substanz beim Verformen und Kneten ist grundsätzlich nicht kritisch.
20

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird der gemäß Kneten und/oder Verformen erhaltene Formkörper mindestens einer Trocknung unterzogen, die im Allgemeinen bei einer Temperatur im Bereich von 25 bis 500 °C, bevorzugt im Bereich
25 von 50 bis 500 °C und besonders bevorzugt im Bereich von 100 bis 350 °C durchgeführt wird. Ebenso ist es möglich, im Vakuum oder unter Schutzgasatmosphäre oder durch Sprühtrocknung zu trocknen.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird im Rahmen dieses Trocknungsvorgangs mindestens eine der als Additive zugesetzten Verbindungen zumindest teilweise aus dem Formkörper entfernt.
30

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen porösen metallorganischen Gerüstmaterials, den Schritt
35 beinhaltend

- Umsetzung mindestens einer Zirkoniumverbindung mit mindestens einer mindestens zweizähligen organischen Verbindung, die koordinativ an das Metall binden kann.

Bei der Zirkoniumverbindung handelt es sich vorzugsweise um ein Alkoholat, Acetonat, Halogenid, Sulfid, das Salz einer organischen oder anorganischen, Sauerstoff enthaltenden Säure oder einer Mischung davon.

- 5 Ein Alkoholat ist beispielsweise ein Methanolat, Ethanolat, n-Propanolat, i-Propanolat, n-Butanolat, i-Butanolat, t-Butanolat oder Phenolat.

Ein Acetonat ist beispielsweise Acetylacetonat.

- 10 Ein Halogenid ist beispielsweise Chlorid, Bromid oder Iodid.

Eine organische, Sauerstoff enthaltende Säure ist beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder andere Alkylmonocarbonsäuren.

- 15 Eine anorganische, Sauerstoff enthaltende Säure ist beispielsweise Schwefelsäure, schweflige Säure, Phosphorsäure oder Salpetersäure.

Hierbei tritt das Zirkonium vorzugsweise als Zr^{4+} - oder ZrO^{2+} -Kation auf.

- 20 Weiter bevorzugte Zirkoniumverbindungen sind Zirkoniumtetraisobutanolat, Zirkoniumtetra-n-butanolat, Zirkoniumacetat, Zirkoniumchlorid, Zirkoniumoxychlorid, Zirkoniumsulfat, Zirkoniumphosphat, Zirkoniumoxynitrat, Zirkoniumhydrogensulfat.

- 25 Weiter mehr bevorzugt handelt es sich bei der Zirkoniumverbindung um ein anorganisches Zirkoniumsalz.

Die Umsetzung in dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt vorzugsweise in Gegenwart eines nicht-wässrigen Lösemittels.

- 30 Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise bei einem Druck von höchstens 2 bar (absolut). Vorzugsweise beträgt der Druck jedoch höchstens 1230 mbar (absolut). Insbesondere bevorzugt findet die Umsetzung bei Atmosphärendruck statt. Hierbei kann es jedoch apparativbedingt zu leichten Über- oder Unterdrücken kommen. Daher ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter dem Begriff "Atmosphärendruck" derjenige Druckbereich zu verstehen, der sich aus dem tatsächlichen vorliegenden Atmosphärendruck ± 150 mbar ergibt.
- 35

Die Umsetzung kann bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Vorzugsweise findet diese jedoch bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur statt. Vorzugsweise be-

trägt die Temperatur mehr als 100 °C. Weiterhin bevorzugt beträgt die Temperatur höchstens 180 °C und mehr bevorzugt höchstens 150 °C.

Typischerweise werden die oben beschriebenen metallorganischen Gerüstmaterialien
5 in Wasser als Lösemittel unter Zusatz einer weiteren Base durchgeführt. Dies dient insbesondere dazu, dass bei Einsatz einer mehrbasigen Carbonsäure als mindestens zweizähliger organischer Verbindung diese leicht löslich in Wasser ist. Durch die bevorzugte Verwendung des nicht-wässrigen organischen Lösemittels ist es nicht erforderlich, eine solche Base einzusetzen. Nichts desto trotz kann das Lösemittel für das
10 erfindungsgemäße Verfahren derart gewählt werden, dass dieses als solches basisch reagiert, was jedoch nicht zwingend für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sein muss.

Ebenso kann eine Base eingesetzt werden. Bevorzugt ist jedoch, dass keine zusätzliche
15 Base eingesetzt wird.

Es ist weiterhin vorteilhaft, dass die Umsetzung unter Rühren stattfinden kann, was auch bei einem Scale-up vorteilhaft ist.

20 Das nicht-wässrige organische Lösemittel ist vorzugsweise ein C₁₋₆-Alkanol, Dimethylsulfoxid (DMSO), N,N-Dimethylformamid (DMF), N,N-Diethylformamid (DEF), Acetonitril, Toluol, Dioxan, Benzol, Chlorbenzol, Methylethylketon (MEK), Pyridin, Tetrahydrofuran (THF), Essigsäureethylester, gegebenenfalls halogeniertes C₁₋₂₀₀-Alkan, Sulfolan, Glykol, N-Methylpyrrolidon (NMP), gamma-Butyrolacton, alicyclische Alkohole
25 wie Cyclohexanol, Ketone, wie Aceton oder Acetylaceton, Cycloketone, wie Cyclohexanon, Sulfolen oder Mischungen davon.

Ein C₁₋₆-Alkanol bezeichnet einen Alkohol mit 1 bis 6 C-Atomen. Beispiele hierfür sind Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, t-Butanol, Pentanol,
30 Hexanol sowie Gemische davon.

Ein gegebenenfalls halogeniertes C₁₋₂₀₀-Alkan bezeichnet ein Alkan mit 1 bis 200 C-Atomen, wobei ein oder mehrere bis hin zu allen Wasserstoffatomen durch Halogen, vorzugsweise Chlor oder Fluor, insbesondere Chlor, ersetzt sein kann bzw. können.
35 Beispiele hierfür sind Chloroform, Dichlormethan, Tetrachlormethan, Dichlorethan, Hexan, Heptan, Oktan sowie Gemische davon.

Bevorzugte Lösemittel sind DMF, DEF und NMP. Besonders bevorzugt ist DMF.

Der Begriff "nicht-wässrig" bezieht sich vorzugsweise auf ein Lösemittel, das einen Höchstwassergehalt von 10 Gew.-%, mehr bevorzugt 5 Gew.-%, weiterhin mehr bevorzugt 1 Gew.-%, weiterhin bevorzugt 0,1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Lösemittels nicht überschreitet.

5

Vorzugsweise beträgt der Höchstwassergehalt während der Umsetzung 10 Gew.-%, mehr bevorzugt 5 Gew.-% und weiterhin mehr bevorzugt 1 Gew.-%.

Der Begriff "Lösemittel" betrifft reine Lösemittel sowie Gemische von unterschiedlichen Lösemitteln.

10

Weiterhin bevorzugt schließt sich an den Verfahrensschritt der Umsetzung der mindestens einen Metallverbindung mit der mindestens einen mindestens zweizähnigen organischen Verbindung ein Calcinierungsschritt an. Die hierbei eingestellte Temperatur beträgt typischerweise mehr als 250 °C, bevorzugt 300 bis 400 °C.

15

Aufgrund des Calcinierungsschrittes kann die in den Poren befindliche mindestens zweizähnige organische Verbindung entfernt werden.

Ergänzend oder alternativ hierzu kann die Entfernung der mindestens zweizähnigen organischen Verbindung (Ligand) aus den Poren des porösen metallorganischen Gerüstmaterials durch die Behandlung des gebildeten Gerüstmaterials mit einem nicht-wässrigen Lösemittel erfolgen. Hierbei wird in einer Art "Extraktionsverfahren" der Ligand entfernt und gegebenenfalls im Gerüstmaterial durch ein Lösemittelmolekül ersetzt. Diese schonende Methode ist insbesondere geeignet, wenn es sich bei dem Liganden um eine hochsiedende Verbindung handelt.

20

25

Die Behandlung erfolgt vorzugsweise mindestens 30 Minuten und kann typischerweise bis zu 2 Tagen durchgeführt werden. Dies kann bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur geschehen. Vorzugsweise erfolgt dies unter erhöhter Temperatur, beispielsweise bei mindestens 40 °C, bevorzugt 60 °C. Weiterhin bevorzugt erfolgt die Extraktion bei der Siedetemperatur des eingesetzten Lösemittels statt (unter Rückfluss).

30

Die Behandlung kann in einem einfachen Kessel durch Aufschlännen und Rühren des Gerüstmaterials erfolgen. Es können auch Extraktionsapparaturen wie Soxhlet-Apparaturen, insbesondere technische Extraktionsapparaturen, eingesetzt werden.

35

Als geeignete Lösemittel können die oben genannten verwendet werden, also beispielsweise C₁₋₆-Alkanol, Dimethylsulfoxid (DMSO), N,N-Dimethylformamid (DMF),

40

N,N-Diethylformamid (DEF), Acetonitril, Toluol, Dioxan, Benzol, Chlorbenzol, Methyl-ethylketon (MEK), Pyridin, Tetrahydrofuran (THF), Essigsäureethylester, gegebenenfalls halogeniertes C₁₋₂₀₀-Alkan, Sulfolan, Glykol, N-Methylpyrrolidon (NMP), gamma-Butyrolacton, alicyclische Alkohole wie Cyclohexanol, Ketone, wie Aceton oder Acetyl-
5 acetone, Cycloketone, wie Cyclohexanon oder Mischungen davon.

Bevorzugt sind Methanol, Ethanol, Propanol, Aceton, MEK und Mischungen davon.

Ein ganz besonders bevorzugtes Extraktionslösemittel ist Methanol.
10

Das verwendete Lösemittel zur Extraktion kann gleich oder verschieden zu demjenigen für die Umsetzung der mindestens einen Metallverbindung mit der mindestens einen mindestens zweizähligen organischen Verbindung sein. Insbesondere ist es bei der "Extraktion" nicht unbedingt erforderlich aber bevorzugt, dass das Lösemittel wasser-
15 frei ist.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines erfindungsgemäßen porösen metallorganischen Gerüstmaterials zur Aufnahme mindestens eines Stoffes, zu dessen Speicherung, Abtrennung, kontrollierten Abgabe oder chemi-
20 schen Umsetzung sowie als Träger oder Precursor-Material zur Herstellung eines entsprechenden Metalloxides.

Sofern das erfindungsgemäße poröse metallorganische Gerüstmaterial zur Speicherung eingesetzt wird, erfolgt dies vorzugsweise in einem Temperaturbereich von -200
25 °C bis +80 °C. Mehr bevorzugt ist ein Temperaturbereich von -40 °C bis +80 °C.

Bei dem mindestens einen Stoff kann es sich um ein Gas oder eine Flüssigkeit handeln. Vorzugsweise handelt es sich bei dem Stoff um ein Gas.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden vereinfachend die Begriffe „Gas“ und „Flüssigkeit“ verwendet, wobei hier jedoch ebenso Gasgemische sowie Flüssigkeits-
30 gemische beziehungsweise flüssige Lösungen unter dem Begriff „Gas“ beziehungsweise „Flüssigkeit“ zu verstehen sind.

Bevorzugte Gase sind Wasserstoff, Erdgas, Stadtgas, gesättigte Kohlenwasserstoffe, insbesondere Methan, Ethan, Propan, n-Butan sowie i-Butan, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, insbesondere Ethen und Propen, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickoxide, Sauerstoff, Schwefeloxide, Halogene, halogenide Kohlenwasserstoffe, NF₃, SF₆, Ammoniak, Borane, Phosphane, Schwefelwasserstoff, Amine, Formaldehyd, Edelgase,
40 insbesondere Helium, Neon, Argon, Krypton sowie Xenon.

Bei dem mindestens einen Stoff kann es sich jedoch auch um eine Flüssigkeit handeln. Beispiele für eine solche Flüssigkeit sind Desinfektionsmittel, anorganische oder organische Lösemittel, Treibstoffe - insbesondere Benzin oder Diesel -, Hydraulik-, Kühler-,
5 Bremsflüssigkeit oder ein Öl, insbesondere Maschinenöl. Weiterhin kann es sich bei der Flüssigkeit um halogenierte aliphatische oder aromatische, cyclische oder acyclische Kohlenwasserstoffe oder Mischungen davon handeln. Insbesondere kann die Flüssigkeit Aceton, Acetonitril, Anilin, Anisol, Benzol, Benzonitril, Brombenzol, Butanol, tert.-Butanol, Chinolin, Chlorbenzol, Chloroform, Cyclohexan, Diethylenglykol, Diethylether,
10 Dimethylacetamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Dioxan, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Essigsäureethylester, Ethanol, Ethylencarbonat, Ethylendichlorid, Ethylenglykol, Ethylenglykoldimethylether, Formamid, Hexan, Isopropanol, Methanol, Methoxypropanol, 3-Methyl-1-butanol, Methylenchlorid, Methylethylketon, N-Methylformamid, N-Methylpyrrolidon, Nitrobenzol, Nitromethan, Piperidin, Propanol, Propylencarbonat, Pyrridin, Schwefelkohlenstoff, Sulfolan, Tetrachlorethen, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrahydrofuran, Toluol, 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethylen, Triethylamin, Triethylenglykol, Triglyme, Wasser oder Mischungen hiervon handeln.

Weiterhin kann der mindestens eine Stoff ein Geruchsstoff sein.
20

Vorzugsweise handelt es sich bei dem Geruchsstoff um eine flüchtige organische oder anorganische Verbindung, die mindestens eines der Elemente Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff, Schwefel, Fluor, Chlor, Brom oder Iod enthält oder ein ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoff oder ein gesättigter oder ungesättigter Aldehyd oder
25 ein Keton ist. Mehr bevorzugte Elemente sind Stickstoff, Sauerstoff, Phosphor, Schwefel, Chlor, Brom; insbesondere bevorzugt sind Stickstoff, Sauerstoff, Phosphor und Schwefel.

Insbesondere handelt es sich bei dem Geruchsstoff um Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Schwefeloxide, Stickoxide, Ozon, cyclische oder acyclische Amine, Thiole, Thioether sowie Aldehyde, Ketone, Ester, Ether, Säuren oder Alkohole. Besonders bevorzugt sind Ammoniak, Schwefelwasserstoff, organische Säuren (bevorzugt Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Valeriansäure, Isovaleriansäure, Capronsäure, Heptylsäure, Laurinsäure, Pelargonsäure) sowie cyclische oder acyclische Kohlenwasserstoffe, die Stickstoff oder Schwefel enthalten sowie gesättigte oder ungesättigte Aldehyde, wie Hexanal, Heptanal, Oktanal, Nonanal, Decanal, Octenal oder Nonenal und insbesondere flüchtige Aldehyde wie Butyraldehyd, Propionaldehyd, Acetaldehyd und Formaldehyd und weiterhin Treibstoffe wie Benzin, Diesel (Inhaltsstoffe).
30
35

Bei den Geruchsstoffen kann es sich auch um Riechstoffe, die beispielsweise zur Herstellung von Parfümen verwendet werden, handeln. Beispielfhaft seien als Riechstoffe oder Öle, die solche Riechstoffe freisetzen zu nennen: ätherische Öle, Basilikumöl, Geranienöl, Minzöl, Canangabaumöl, Kardamomöl, Lavendelöl, Pfefferminzöl, Muskatöl, Kamillenöl, Eukalyptusöl, Rosmarinöl, Zitronenöl, Limettenöl, Orangenöl, Bergamottenöl, Muskateller Salbeiöl, Korianderöl, Zypressenöl, 1,1-Dimethoxy-2-phenylethan, 2,4-Dimethyl-4-phenyltetrahydrofuran, Dimethyltetrahydrobenzaldehyd, 2,6-Dimethyl-7-octen-2-ol, 1,2-Diethoxy-3,7-dimethyl-2,6-octadien, Phenylacetaldehyd, Rosenoxid, Ethyl-2-methylpentanoat, 1-(2,6,6-Trimethyl-1,3-cyclohexadien-1-yl)-2-buten-1-on, Ethylvanillin, 2,6-Dimethyl-2-octenol, 3,7-Dimethyl-2-octenol, tert-Butylcyclohexylacetat, Anisylacetate, Allylcyclohexyloxyacetat, Ethyllinalool, Eugenol, Cumarin, Ethylacetacetat, 4-Phenyl-2,4,6-trimethyl-1,3-dioxan, 4-Methylen-3,5,6,6-tetramethyl-2-heptanon, Ethyltetrahydrosafuran, Geranylitril, cis-3-Hexen-1-ol, cis-3-Hexenylacetat, cis-3-Hexenylmethylcarbonate, 2,6-Dimethyl-5-hepten-1-al, 4-(Tricyclo[5.2.1.0]decylidene)-8-butanal, 5-(2,2,3-Trimethyl-3-cyclopentenyl)-3-methylpentan-2-ol, p-tert-Butyl-alpha-methylhydrozimtaldehyd, Ethyl[5.2.1.0]tricyclodecancarboxylat, Geraniol, Citronellol, Citral, Linalool, Linalylacetat, Jonone, Phenylethanol oder Mischungen hiervon.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung weist ein flüchtiger Geruchsstoff vorzugsweise einen Siedepunkt oder Siedepunktsbereich von weniger als 300 °C auf. Mehr bevorzugt ist der Geruchsstoff eine leicht flüchtige Verbindung oder Gemisch. Insbesondere bevorzugt weist der Geruchsstoff einen Siedepunkt oder Siedebereich von weniger als 250 °C, mehr bevorzugt weniger als 230 °C, insbesondere bevorzugt weniger als 200 °C auf.

Bevorzugt sind ebenfalls Geruchsstoffe, die eine hohe Flüchtigkeit aufweisen. Als Maß für die Flüchtigkeit kann der Dampfdruck herangezogen werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung weist ein flüchtiger Geruchsstoff vorzugsweise einen Dampfdruck von mehr als 0,001 kPa (20 °C) auf. Mehr bevorzugt ist der Geruchsstoff eine leicht flüchtige Verbindung oder Gemisch. Insbesondere bevorzugt weist der Geruchsstoff einen Dampfdruck von mehr als 0,01 kPa (20 °C) auf, mehr bevorzugt einen Dampfdruck von mehr als 0,05 kPa (20 °C) auf. Besonders bevorzugt weisen die Geruchsstoffe einen Dampfdruck von mehr als 0,1 kPa (20 °C) auf.

Darüber hinaus hat es sich als vorteilhaft erwiesen, dass die erfindungsgemäßen porösen metallorganischen Gerüstmaterialien dafür verwendet werden können, ein entsprechendes Metalloxid herzustellen. Hierbei sind Zirkondioxid sowie Mischoxide mit Zirkonium und anderen Metallen möglich.

Beispiele

Beispiel 1:

5

5 g ZrOCl_2 und 9,33 g Terephthalsäure werden in 300 ml DMF in einem Glaskolben 17 h bei 130°C unter Rückfluss gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit 3 x 50 ml DMF und 4 x 50 ml Methanol gewaschen und 4 Tage im Vakuumtrockenschrank bei 150°C vorgetrocknet. Abschließend wird 2 Tage lang in einem Muffelofen bei 275°C kalziniert (100 l/h Luft). Es werden 5,17 g eines braunen Materials erhalten.

Das Material weist laut Elementaranalyse 26,4 Gew.-% Zr, 32,8 Gew.-% C, 37,5 Gew.-% O, 2,7 Gew.-% H und Spuren von Cl sowie N auf. Diese Zusammensetzung deutet auf die Bildung einer Zr-organischen Verbindung hin. Fig. 1 zeigt das zugehörige Röntgendiffraktogramm (XRD), wobei I die Intensität (Lin(counts)) angibt und 2Θ die 2-Theta-Skala beschreibt. Die Porenstruktur ist in Fig. 2 dargestellt. Hierbei ist das Porenvolumen V (ccm/g) als Funktion des Porendurchmessers d (nm) dargestellt. Die Oberfläche wird mittels N_2 -Sorption zu $836 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt (Langmuir-Modell). Das Porenvolumen beträgt 0,5 ml/g. Sowohl das XRD als auch die Porenstruktur deuten auf die tatsächliche Bildung einer porösen MOF-Struktur hin.

20

Beispiel 2:

5 g $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und 6,67 g Terephthalsäure werden in 300 ml DMF in einem Glaskolben 17 h bei 130°C unter Rückfluss gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit 3 x 50 ml DMF und 4 x 50 ml Methanol gewaschen und 4 Tage im Vakuumtrockenschrank bei 150°C vorgetrocknet. Abschließend wird 2 Tage lang in einem Muffelofen bei 275°C kalziniert (100 l/h Luft). Es werden 4,73 g eines braunen Materials erhalten.

25

Das Material weist laut Elementaranalyse 26,0 Gew.-% Zr, 34,1 Gew.-% C, 36,7 Gew.-% O, 2,6 Gew.-% H sowie geringe Mengen N auf (Spuren von Lösemittel). Die Oberfläche wird mittels N_2 -Sorption zu $546 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt (Langmuir-Modell).

30

Beispiel 3:

35

5 g Zr-Acetylacetonat und 4,77 g Terephthalsäure werden in 300 ml DMF in einem Glaskolben 18 h bei 130°C unter Rückfluss gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit 3 x 50 ml DMF und 4 x 50 ml Methanol gewaschen und 20 h im Vakuumtrockenschrank bei 110°C vorgetrocknet. Von insgesamt 4,75 g werden 3,91 g weiterhin 2

Tage lang in einem Muffelofen bei 200°C kalziniert (200 l/h Luft). Es werden 3,43 g eines hellbraunen Materials erhalten.

Beispiel 4: Wasserstoff-Aufnahme an dem Gerüstmaterial aus Beispiel 1

5

Gemessen wird an einem kommerziell erhältlichen Gerät der Fa. Quantachrome mit der Bezeichnung Autosorb-1. Die Messtemperatur lag bei 77.4 K. Die Proben wurden vor der Messung jeweils 4 h bei Raumtemperatur und anschließend weitere 4 h bei 200°C im Vakuum vorbehandelt. Die erhaltene Kurve ist in Fig. 3 dargestellt. Hierbei ist

10

die H₂-Aufnahme in m²/g MOF (V) als Funktion des Drucks p/p₀ dargestellt.

Beispiel 5: Herstellung von Zirkonoxid

Der Zirkon-Terephthalsäure-MOF aus Beispiel 1 wird 48 h bei 500 °C calciniert.

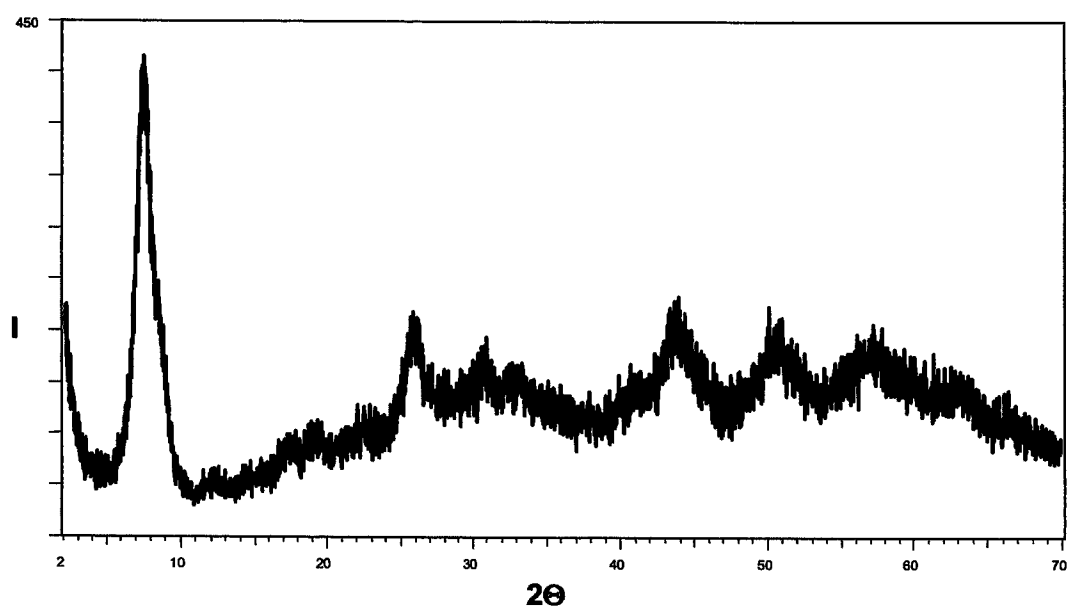
15

Das Produkt ist ein Zirkonoxid mit einer N₂-Oberfläche von 61 m²/g (Langmuir).

Patentansprüche

1. Poröses metallorganisches Gerüstmaterial, enthaltend mindestens eine an mindestens ein Metallion koordinativ gebundene, mindestens zweizählige organische Verbindung, wobei das mindestens eine Metallion Zirkonium ist, und die mindestens eine mindestens zweizählige organische Verbindung sich von einer Di-, Tri- oder Tetracarbonsäure ableitet.
5
2. Gerüstmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gerüst nur aus Zirkonium-Metallionen und der mindestens einen mindestens zweizähligen organischen Verbindung aufgebaut ist.
10
3. Gerüstmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die eine mindestens zweizählige organische Verbindung Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 1,2,3-Benzoltricarbonsäure, 1,2,4-Benzoltricarbonsäure, 1,3,5-Benzoltricarbonsäure oder 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure ist.
15
4. Verfahren zur Herstellung eines porösen metallorganischen Gerüstmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 3, den Schritt enthaltend
20
Umsetzung mindestens einer Zirkoniumverbindung mit mindestens einer mindestens zweizähligen organischen Verbindung, die koordinativ an das Metall binden kann.
25
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Zirkoniumverbindung ein Alkoholat, Acetonat, Halogenid, Sulfid, das Salz einer organischen oder anorganischen, Sauerstoff enthaltenden Säure oder eine Mischung davon ist.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart eines nicht-wässrigen Lösemittels erfolgt.
30
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung unter Rühren erfolgt.
35
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einem Druck von höchstens 2 bar (absolut) erfolgt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung ohne zusätzliche Base erfolgt.
- 5 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das nicht-wässrige Lösemittel ein C₁₋₆-Alkanol, DMSO, DMF, DEF, Acetonitril, Toluol, Dioxan, Benzol, Chlorbenzol, MEK, Pyridin, THF, Essigsäureethylester, gegebenenfalls halogeniertes C₁₋₂₀₀-Alkan, Sulfolan, Glykol, NMP, gamma-Butyrolacton, alicyclische Alkohole, Ketone, Cycloketone, Sulfolen oder eine Mischung davon ist.
- 10 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Umsetzung das gebildete Gerüstmaterial mit einem organischen Lösemittel nachbehandelt und/oder gegebenenfalls calciniert wird.
- 15 12. Verwendung eines porösen metallorganischen Gerüstmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Aufnahme mindestens eines Stoffes zu dessen Speicherung, Abtrennung, kontrollierten Abgabe oder chemischen Umsetzung sowie als Träger oder Precursor-Material zur Herstellung eines entsprechenden Metalloxides.
- 20

**Fig. 1**

2/3

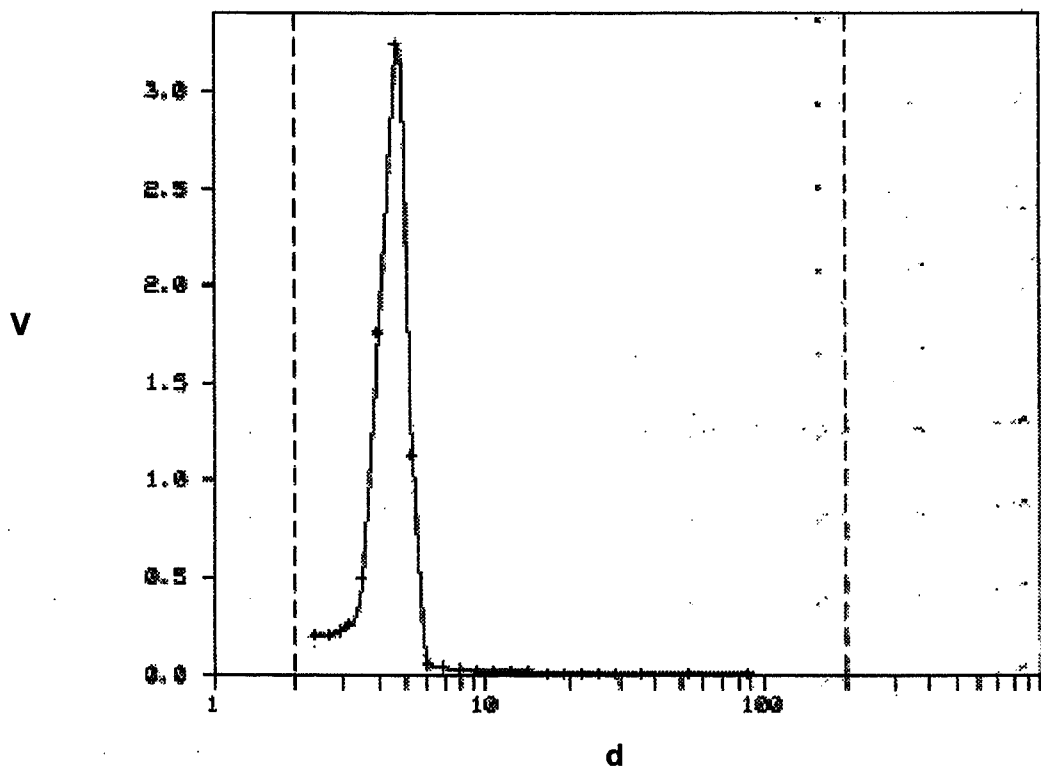


Fig. 2

5

10

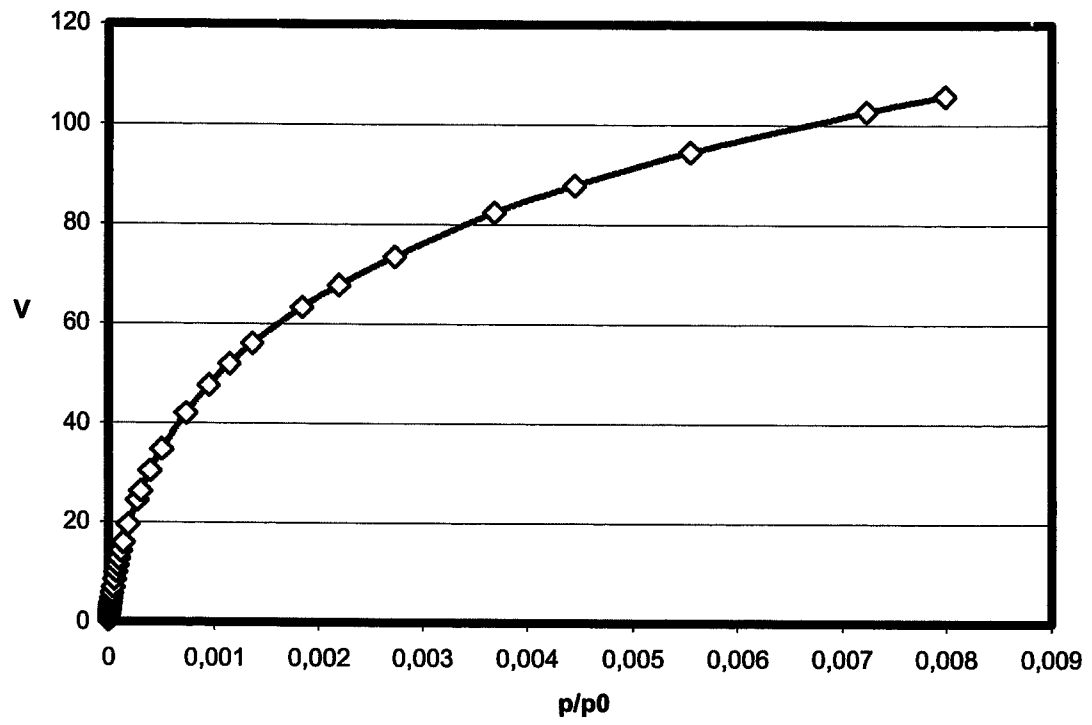


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/053704

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07F7/00 C07C51/41 B01J20/00 B01D53/04

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)

C07F C07C B01J B01D

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BILINSKI, HALKA ET AL: "Precipitation and complex formation of zirconium(IV) with maleic and phthalic acids at 25.degree.C" INORGANIC CHEMISTRY, 20(6), 1882-5 CODEN: INOCAJ; ISSN: 0020-1669, 1981, XP002443156 the whole document	4-11
A	NGO, HELEN L. ET AL: "Molecular building block approaches to chiral porous zirconium phosphonates for asymmetric catalysis" JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL (2004), 215(1-2), 177 -186 CODEN: JMCCF2; ISSN: 1381-1169, 2004, XP002442824 cited in the application the whole document	1
	----- -/-- -----	

☒ 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 document 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

18 July 2007

Date of mailing of the international search report

30/07/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rinkel, Bert

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/053704

G(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 070 538 A2 (BOC GROUP INC [US]) 24 January 2001 (2001-01-24) cited in the application the whole document -----	1,12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/053704

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1070538	A2	24-01-2001	AT 276825 T	15-10-2004
			DE 60013969 D1	28-10-2004
			DE 60013969 T2	06-10-2005
			US 6491740 B1	10-12-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/053704

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C07F7/00 - C07C51/41 B01J20/00 B01D53/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C07F C07C B01J B01D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	BILINSKI, HALKA ET AL: "Precipitation and complex formation of zirconium(IV) with maleic and phthalic acids at 25.degree.C" INORGANIC CHEMISTRY, 20(6), 1882-5 CODEN: INOCAJ; ISSN: 0020-1669, 1981, XP002443156 das ganze Dokument	4-11
A	NGO, HELEN L. ET AL: "Molecular building block approaches to chiral porous zirconium phosphonates for asymmetric catalysis" JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL (2004), 215(1-2), 177 -186 CODEN: JMCCF2; ISSN: 1381-1169, 2004, XP002442824 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Juli 2007

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

30/07/2007

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rinkel, Bert

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/053704

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 070 538 A2 (BOC GROUP INC [US]) 24. Januar 2001 (2001-01-24) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1,12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/053704

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1070538	A2	24-01-2001	
		AT 276825 T	15-10-2004
		DE 60013969 D1	28-10-2004
		DE 60013969 T2	06-10-2005
		US 6491740 B1	10-12-2002