

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5455367号
(P5455367)

(45) 発行日 平成26年3月26日 (2014. 3. 26)

(24) 登録日 平成26年1月17日 (2014. 1. 17)

(51) Int. Cl.	F I
C O 7 C 63/307 (2006. 01)	C O 7 C 63/307
B O 1 J 20/22 (2006. 01)	B O 1 J 20/22 Z
C O 1 B 3/00 (2006. 01)	C O 1 B 3/00 B
C O 7 F 5/06 (2006. 01)	C O 7 F 5/06 Z

請求項の数 9 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2008-527444 (P2008-527444)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成18年8月16日 (2006. 8. 16)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2009-504797 (P2009-504797A)		ア
(43) 公表日	平成21年2月5日 (2009. 2. 5)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP2006/065346		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02007/023119		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成19年3月1日 (2007. 3. 1)	(74) 代理人	100114890
審査請求日	平成20年4月18日 (2008. 4. 18)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
審判番号	不服2012-13069 (P2012-13069/J1)	(74) 代理人	100099483
審判請求日	平成24年7月9日 (2012. 7. 9)		弁理士 久野 琢也
(31) 優先権主張番号	102005039654.2	(74) 復代理人	100114292
(32) 優先日	平成17年8月22日 (2005. 8. 22)		弁理士 来間 清志
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メソ孔の金属有機骨格材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1, 3, 5-ベンゼントリカルボキシラート又はそれらのプロトン化された形態及び金属イオンとして Al^{III} を含有する多孔性の金属有機骨格材料において、前記金属有機骨格材料は粉末の形態で少なくとも $800\text{ m}^2/\text{g}$ のラングミュア法により測定された比表面積を有し、かつ細孔容積の少なくとも 50% が、2~10 nm の細孔直径を有する細孔により形成され、前記金属有機骨格材料は少なくとも 1 種の Al^{III} 化合物と、1, 3, 5-ベンゼントリカルボキシラート又はそれらのプロトン化された形態とを DMF、DEF 又は NMP 中で反応させて形成してなることを特徴とする、多孔性の金属有機骨格材料。

【請求項 2】

骨格材料は、有機化合物の全体量の少なくとも 50% のモル割合の少なくとも 1 種の少なくとも 2 座の有機化合物を有することを特徴とする、請求項 1 記載の骨格材料。

【請求項 3】

最も頻繁に生じる細孔直径は 3~9 nm の範囲内にあることを特徴とする、請求項 1 記載の骨格材料。

【請求項 4】

骨格材料の細孔容積は少なくとも 0.8 mg/l であることを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の骨格材料。

【請求項 5】

骨格材料は粉末の形態で少なくとも $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ のラングミュア法により測定された比表面積を有することを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の骨格材料。

【請求項 6】

少なくとも 1 種の Al^{III} 化合物と、1, 3, 5-ベンゼントリカルボキシレート又はそれらのプロトン化された形態とを DMF、DEF 又は NMP 中で反応させる工程を有する、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の骨格材料の製造方法。

【請求項 7】

反応の後に形成された骨格材料を有機溶剤で後処理し及び／又はか焼することを特徴とする、請求項 6 記載の方法。

10

【請求項 8】

少なくとも 1 種の物質の貯蔵、分離、制御放出又は化学反応のための物質の吸収のため、並びに担体材料として及び触媒反応中での、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の骨格材料の使用法。

【請求項 9】

水素貯蔵のための、請求項 8 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多孔性の金属有機骨格材料並びにその製造方法及びその使用に関する。

20

【0002】

多孔性の金属有機骨格材料は、先行技術において公知である。

【0003】

これは、一般に少なくとも 1 つの金属イオンに配位結合した、少なくとも 1 種の少なくとも 2 座の有機化合物を含有する。このような金属有機骨格材料 (MOF = metal organic framework) は、例えば、US-A 5,648,508, EP-A 0 790 253, M. O. Keefe 著, J. Sol. State Chem. 152 (2000), 3-20; H. Li et al. 著, Nature 402 (1999), 276; M. Eddaoudi 著, Topics in Catalysis 9 (1999), 105- 111 ; B. Chen et al. 著, Science 291 (2001), 1021 - 1023 及び DE-A 101 11 230 に記載されている。

【0004】

30

先行技術において調査された金属有機骨格材料は多様な方法で適している。これは、例えば貯蔵のため、分離のため又は物質の化学反応の際に使用することができる。特にこれは触媒用の単体又は触媒として使用することができる。

【0005】

このような金属有機骨格材料の他の適用分野の搜索又は特性の改善に関して、金属イオン及び少なくとも 2 座の有機化合物との多数の組合せが試験された。この場合、最近では、前記金属イオンは周期表の主族元素である金属有機骨格材料も注目されている。

【0006】

T. Loiseau et al. 著, Chem. Eur. J. 10 (2004), 1373-1382 は、例えば多孔性アルミニウムテレフタレートに記載している。しかしながらこれは、比較的小さな寸法の細孔を有する。これは、他の金属、例えば亜鉛をベースとする他の金属有機骨格材料について公知でかつ通常の範囲内である。これは、特に、比較的大容量の反応体を拡散律速反応で反応させる反応のために不利である。

40

【0007】

Z. -Z. Lin et al. 著, Eur. J. Inorg. Chem. 2005, 77-81 は、 In^{III} -BTC (BTC = 1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸) をベースとする骨格材料に記載している。こうして得られた骨格材料は、しかしながら僅かな吸収特性を有するかほとんど吸収特性を有しない。これは、化合物の、特にガスの分離又は貯蔵の分野に適用するために特に不利である。

【0008】

50

つまり、相変わらず、先行技術において公知の骨格材料と比べて少なくとも部分的に優れた特性を有する新規の金属有機骨格材料を提供する必要がある。

【0009】

従って、本発明の課題は、前記の特性を有する多孔性の金属有機骨格材料を提供することである。

【0010】

前記課題は、少なくとも1つの金属イオンに配位結合する少なくとも1種の少なくとも2座の有機化合物を含有し、その際、前記の少なくとも1つの金属イオンは Al^{III} であり、少なくとも1種の少なくとも2座の有機化合物は6員の芳香族炭化水素環Aであり、この場合、1つ又は複数の環炭素原子は窒素に置き換えられていてもよく、かつ3つの置換基X並びにR、NR、OR、SR、F、Cl及びBrからなるグループから選択される場合により1つ又は複数の置換基を有し、その際、R、R'は相互に無関係に、水素、場合により1つ又は複数のフッ素原子で置換されたメチル、又は場合により1つ又は複数のフッ素原子で置換されたエチルであり、それぞれのXはそれぞれ無関係に $C(=O)O^-$ 、 $C(=S)O^-$ 、 $C(=O)S^-$ 、 $C(=S)S^-$ 又はそれらのプロトン化された形態である、多孔性の金属有機骨格材料により解決される。

10

【0011】

上記の骨格材料は、比較的通常ではない高い割合の大容量の細孔（メソ孔）を有し、同様に比較的高い比表面積を示し、それにより次に記載する使用の際に利点が生じることが見出された。これは、この特性は、有機金属骨格材料の構築のために、アルミニウムを周期表においてその同族のインジウムに置き換えるか又は3つのX基で置換された有機化合物の代わりに前記基の2つだけを使用する場合にも維持されないためによりいっそう意外であった。これは、特に有機化合物がベンゼンカルボキシラートである場合に特に適用する。

20

【0012】

さらに、本発明による骨格材料のX線回折図は、上記の先行技術の公知の骨格材料と比べて、公知の骨格材料について特徴的な $5 \sim 30^\circ$ (2θ)、特に $5 \sim 12^\circ$ の間のシャープなシグナルをほとんど示さない。

【0013】

この金属有機骨格材料は、少なくとも1種の少なくとも2座の有機化合物を含有し、その際、前記の少なくとも1種の少なくとも2座の有機化合物は6員の芳香族炭化水素環Aであり、この場合、1つ又は複数の環炭素原子は窒素に置き換えられていてもよく、かつ3つの置換基X並びにR、NR、OR、SR、F、Cl及びBrからなるグループから選択される場合により1つ又は複数の置換基を有し、R、R'は相互に無関係に、水素、場合により1つ又は複数のフッ素原子で置換されたメチル、又は場合により1つ又は複数のフッ素原子で置換されたエチルであり、それぞれのXはそれぞれ無関係に $C(=O)O^-$ 、 $C(=S)O^-$ 、 $C(=O)S^-$ 、 $C(=S)S^-$ 又はそれらのプロトン化された形態である。この骨格材料中で他の有機化合物、特に1種以上の1座のリガンドも出現することができる。しかしながら、有利に、存在しなければならない前記した有機化合物のモル割合は、骨格材料中の有機化合物の全体量の少なくとも50%、さらに有利に少なくとも75%、特に有利に少なくとも90%であるのが有利である。

30

40

【0014】

有利に、前記環Aはベンゼン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環又はトリアジン環である。特に有利にAはベンゼンである。

【0015】

さらに、前記環Aは3個の置換基Xを有する。これは、カルボキシラート基並びにそのチオ類似体である。骨格材料中のAに出現するカルボキシラート基又はチオ類似体の少なくとも一部はプロトン化された形で存在されていてもよい。

【0016】

さらに、前記環Aは1種又は数種の他の置換基を有していてもよい。これは、官能基R

50

、NRR'、OR、SR、F、Cl及びBrであり、その際、R及びR'は相互に無関係に水素、メチル又はエチルであることができる。メチル基並びにエチル基は1箇所又は数箇所フッ素化されていてもよい。有利に、前記環Aは、しかしながらXを除いて他の置換基を有していない。

【0017】

特に有利に、前記有機化合物は、1, 2, 3-、1, 2, 4-又は1, 3, 5-ベンゼントリカルボキシラート若しくはその少なくとも部分的にプロトン化された類似体である。特に有利に、1, 3, 5-ベンゼントリカルボキシラートである。

【0018】

本発明による金属有機骨格材料は、細孔、特にミクロ孔及び／又はメソ孔を有する。ミクロ孔とは2 nm以下の直径を有する孔として定義され、メソ孔とは2～50 nmの範囲内の直径により定義され、それぞれ、例えばPure Applied Chemistry 57 (1985), p. 603 - 619, 特に、p. 606に記載されている定義に対応する。ミクロ孔及び／又はマクロ孔の存在は吸着測定を用いて調査することができ、その際、この測定は、DIN 66131及び／又はDIN 66134により77 Kで窒素に対する金属骨格材料の吸収容量を測定する。

10

【0019】

有利に、本発明による金属有機骨格材料は、2～10 nm、特に有利に3～9 nmの平均細孔直径を有する。前記孔径の分布が最大+/-5 nmであるのが特に有利である。さらに有利に、最も頻繁に生じる細孔直径は3～9 nmの範囲内にある。

【0020】

有利に、粉末の形態の本発明による金属有機骨格材料についてDIN 66135 (DIN 66131, 66134)によるラングミュアモデルにより計算して比表面積は少なくとも800 m²/gである。さらに有利にこの比表面積は少なくとも1000 m²/g、特に有利に少なくとも1300 m²/gである。さらに特に有利にこの比表面積は少なくとも1500 m²/gである。

20

【0021】

この場合、細孔容積の少なくとも50%は、2～10 nmの孔径を有する細孔（メソ孔）により形成されるのが有利である。有利に、細孔容積に対するこの割合は、少なくとも65%、さらに特に有利に少なくとも80%である。この細孔容積は、有利に少なくとも0.8 ml/g、さらに有利に少なくとも1.1 ml/gである。

30

【0022】

MOF成形体は低い比表面積を有することができる。しかしながら、これは、有利に10 m²/gより大きく、さらに有利に50 m²/gより大きく、さらにより有利に500 m²/gより大きい。

【0023】

本発明による金属有機骨格材料について、上記の細孔の他に、成形体中にはより大きな細孔も存在し、この孔径分布は変化してもよい。有利にはしかしながら、この全体の細孔容積の50%より多くが、特に75%より多くが、1000 nmまでの細孔直径を有する細孔により形成される。有利にはしかしながら、この細孔容積の大部分は2つの直径範囲からの細孔により形成される。従って、全体の細孔容積の25%より多くが、特に全体の細孔容積の50%より多くが、直径範囲100 nm～800 nmにある細孔により形成され、かつ全体の細孔容積の15%より多くが、特に全体の細孔容積の25%より多くが、直径範囲が10 nmまでにある細孔により形成されるのがさらに有利である。この細孔分布は、水銀ポロシメトリーにより決定される。

40

【0024】

本発明による他の主題は、次の工程を有する本発明による骨格材料の製造方法である：少なくとも1種の金属化合物を、前記金属イオンと配位結合することができる少なくとも1種の少なくとも2座の有機化合物と反応させ、その際、前記金属はAl^{III}であり、その際、前記の少なくとも1種の少なくとも2座の有機化合物は6員の芳香族炭化水素環Aであり、その際、1つ又は複数の環炭素原子は窒素により置き換えられていてもよくか

50

つ3個の置換基X並びにR、NRR'、OR、SR、F、Cl及びBrからなるグループから選択される場合により1つ又は複数の置換基を有し、その際、R、R'は相互に無関係に、水素、場合により1つ又は複数のフッ素原子で置換されたメチル、又は場合により1つ又は複数のフッ素原子で置換されたエチルであり、それぞれのXはそれぞれ無関係にC(=O)O⁻、C(=S)O⁻、C(=O)S⁻、C(=S)S⁻又はそれらのプロトン化された形態である。

【0025】

有利に、この反応は、非水性の有機溶剤中で攪拌しながら高くても2bar（絶対）の圧力で行われる。

【0026】

さらに有利にこの圧力は最大で1230mbar（絶対）である。さらに有利に、この反応は大気圧で実施される。

【0027】

本発明による金属有機骨格材料は、溶剤として水中で塩基の添加下に製造することができる。

【0028】

しかしながら、非水性の有機溶剤の使用により塩基を使用しなくてもよい。しかしながら同様に塩基を添加してもよい。有機溶剤はそれ自体塩基としても機能することができる。

【0029】

この合成においてアルミニウム塩の使用時での有利な使用物質は、塩化アルミニウム又は硝酸アルミニウムの水和物であり、特に塩化物が有利である。

【0030】

さらに有利に、本発明による多孔性の金属有機骨格材料の製造のために使用される金属化合物は非イオン性であり及び／又はAl^{III}カチオンに対する対イオンは、プロトン性溶剤から誘導することができる。非イオン性化合物を使用することにより、適当な選択の際に、多孔性の金属有機骨格材料への反応時に前記金属が塩の形で存在することを回避し、かつ場合により、前記金属化合物により反応時に他の有害な塩が生じない限り、金属塩中の対応するアニオンの除去の際の難点は回避することができる。対イオンが溶剤アニオンである場合、これは適当な選択の際に、反応後に、使用された非水性の有機溶剤と同じであるか又はこれとは異なることもできる溶剤として存在することができる。後者の場合には、この溶剤は非水性の有機溶剤と少なくとも部分的に混合可能である場合が有利である。

【0031】

このような非イオン性の化合物は若しくはプロトン性溶剤から誘導することができる金属カチオンに対する対イオンは、例えば金属アルコラート、例えばメタノラート、エタノラート、プロパノラート、ブタノラートであることができる。同様に酸化物又は水酸化物も考えられる。

【0032】

この非水性の有機溶剤は、C₁～C₆-アルカノール、ジメチルスルホキシド（DMSO）、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N,N-ジエチルホルムアミド（DEF）、アセトニトリル、トルエン、ジオキサン、ベンゼン、クロロベンゼン、メチルエチルケトン（MEK）、ピリジン、テトラヒドロフラン（THF）、酢酸エチルエステル、場合によりハロゲン化されたC₁～C₂₀₀-アルカン、スルホラン、グリコール、N-メチルピロリドン（NMP）、γ-ブチロラクトン、脂環式アルコール、例えばシクロヘキサノール、ケトン、例えばアセトン又はアセチルラクトン、シクロケトン、シクロヘキサノン、スルホレン又はこれらの混合物である。

【0033】

C₁～C₆-アルカノールは、1～6個のC原子を有するアルコールを表す。この例は、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-

10

20

30

40

50

ブタノール、 γ -ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール並びにこの混合物である。

【0034】

場合によりハロゲン化された $C_1 \sim C_{200}$ -アルカンは、1～200個のC原子を有するアルカンを表し、その際、1つ又は複数から全ての水素原子まで、ハロゲン、有利に塩素又はフッ素、特に塩素で置き換えられていてもよい。この例は、クロロホルム、ジクロロメタン、テトラクロロメタン、ジクロロエタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン並びにこれらの混合物である。

【0035】

有利な溶剤は、DMF、DEF及びNMPである。特にDMFが有利である。

【0036】

「非水性」の概念は、溶剤の全質量に対して、10質量%、さらに有利に5質量%、さらにより有利に1質量%、さらに殊に0.1質量%、特に有利に0.01質量%の最大含水量を上回らない溶剤に関する。

【0037】

有利に、反応の間の最大含水量は10質量%、より有利に5質量%、さらに有利に1質量%である。

【0038】

「溶剤」の概念は、純粋な溶剤若しくは異なる溶剤の混合物に関する。

【0039】

さらに有利に、少なくとも1種の金属化合物と少なくとも1種の少なくとも2座の有機化合物との反応の方法工程に引き続き、か焼工程が行われる。この場合に設定される温度は、一般に250℃より高く、有利に300～400℃である。

【0040】

このか焼工程に基づき、細孔中に存在するリガンドを除去することができる。

【0041】

これに対して付加的に又はこれとは別に、多孔性の金属有機骨格材料の細孔からのリガンドの除去は、形成される骨格材料を非水性溶剤で処理することにより行うことができる。この場合、1種の「抽出法」で前記リガンドは除去され、場合により骨格材料中では溶剤分子により置き換えられる。有利に、この抽出法は、後者が想定される場合には、か焼の前に行われる。

【0042】

この処理は、有利に少なくとも30分間行われ、これは典型的に2日間までであることができる。これは、室温で又は高めた温度で生じることができる。有利に、これは高めた温度で、例えば少なくとも40℃、有利に60℃で行われる。さらに、溶剤の沸点での反応（還流）が有利である。

【0043】

この処理は、簡単な槽中で前記骨格材料の懸濁及び攪拌により行うことができる。抽出装置、例えばソックスレー装置、特に工業的抽出装置を使用することもできる。

【0044】

適当な溶剤として、前記した溶剤、つまり、 $C_1 \sim C_6$ -アルカノール、DMSO、DMF、DEF、アセトニトリル、トルエン、ジオキサン、ベンゼン、クロロベンゼン、MEK、ピリジン、THF、酢酸エチルエステル、場合により置換された $C_1 \sim C_{200}$ -アルカン、スルホレン、グリコール、NMP又はこれらの混合物を使用することができる。

【0045】

抽出のために使用される溶剤は、少なくとも1種の金属化合物と少なくとも1種の少なくとも2座の有機化合物との反応のための溶剤と同じ又は異なることができる。特に、抽出の際に、絶対に溶剤が水不含である必要はない。

【0046】

有利な抽出溶剤は、メタノール、エタノール、アセトン、MEK又はこれらの混合物である。メタノールが特に好ましい。

10

20

30

40

50

【0047】

本発明の他の主題は、 Al^{III} を前記反応のためにアノード酸化により準備する本発明による金属有機骨格材料の製造方法である。

【0048】

電気化学的方法での金属有機骨格材料の製造はW0-A 2005/049892に記載されている。

【0049】

本発明による金属有機骨格材料は、粉末状で若しくはアグロメレートとして存在することができる。この骨格材料は、それ自体使用することができるか、又は成形体に変換される。有利な方法はこの際、ストランド形成又はタブレット形成である。成形体製造の場合に、前記骨格材料は、製造の間に添加される他の材料、例えば結合剤、離型剤又は他の添加剤を有することができる。同様に、前記骨格材料は他の成分、例えば吸着剤、例えば活性炭等を有することも考えられる。

10

【0050】

前記成形体の可能な寸法形状に関して、本質的に制限は存在しない。例えば、特にペレット、例えばスライス状ペレット、ピル、球、顆粒、押出物、例えばストランド、ハニカム、格子、又は中空体を挙げることができる。

【0051】

この成形体の製造のためには、基本的に全ての適当な方法が可能である。特に次の方法の実施が有利である：

－ 骨格材料単独での又は少なくとも1種の結合剤及び／又は少なくとも1種のペースト化剤及び／又は少なくとも1種の鑄型化合物と一緒に、混合物を得ながらの混練／磨砕；得られた混合物の、少なくとも1種の適した方法、例えば、押出を用いた成形；場合によるこの押出物の洗浄及び／又は乾燥及び／又は焼結；場合による調製。

20

【0052】

－ 骨格材料の、少なくとも1つの場合により多孔性の担持材料上への被着。得られた材料を次いで、前記した方法により、成形体へと更に加工することができる。

【0053】

－ 骨格材料の、少なくとも1つの場合により多孔性の基体上への被着。

【0054】

混練／磨砕及び成形は、例えばUllmanns Enzyklopaedie der Technischen Chemie, 第4版、第2巻, p. 313 ff. (1972)に記載されてるようにそれぞれ適当な方法で行うことができる。

30

【0055】

例えば、混練／磨砕及び／又は成形は、ピストンプレス、少なくとも1つの結合剤材料の存在又は不在でのロールプレス、コンパウンディング、ペレット化、タブレット化、押出、同時押出、発泡、紡糸、被覆、造粒、有利に噴霧造粒、噴霧、噴霧乾燥又はこれらの方法の2つ又はそれ以上からなる組合せを用いて行うことができる。

【0056】

特に有利には、ペレット及び／又はタブレットが製造される。

【0057】

この混練及び／又は成形は、高められた温度で、例えば、室温～300℃までの範囲の温度及び／又は高められた圧力、例えば、常圧～数百barまでの範囲の圧力、及び／又は、保護ガス雰囲気、例えば、少なくとも1種の希ガス、窒素又はこれらの2つ以上の混合物の存在下で行うことができる。

40

【0058】

混練及び／又は成形は、更なる実施態様により、少なくとも1種の結合剤の添加下で実施され、その際、結合剤として基本的に、混練及び／又は成形されるべき材料の混練及び／又は成形のために所望の粘度を保証する、全ての化合物を使用することができる。これに応じて、結合剤は本発明の範囲内で、粘度を高める化合物であることも、また同様に粘度を低める化合物であることもできる。

50

【0059】

例えば、とりわけ好ましい結合剤として、例えばWO 94/29408に記載されているような酸化アルミニウム又は酸化アルミニウムを含有する結合剤、例えばEP 0 592 050 A1に記載されているような二酸化ケイ素、例えばWO 94/13584に記載されているような二酸化ケイ素及び酸化アルミニウムからなる混合物、例えばJP 03- 037156 Aに記載されているような粘土鉱物類、例えばモンモリロナイト、カオリン、ベントナイト、ハロサイト(Hallosit)、ディッカイト、ナクライト及びアナウキサイト(Anauxit)、例えばEP 0 102 544 B1に記載されているようなアルコキシシラン、例えばテトラアルコキシシラン、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、又は例えばトリアルコキシシラン、例えばトリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、トリブトキシシラン、アルコキシチタナート、例えばテトラアルコキシチタナート、例えばテトラメトキシチタナート、テトラエトキシチタナート、テトラプロポキシチタナート、テトラブトキシチタナート、又は例えばトリアルコキシチタナート、例えばトリメトキシチタナート、トリエトキシチタナート、トリプロポキシチタナート、トリブトキシチタナート、アルコキシジルコナート、例えばテトラアルコキシジルコナート、例えばテトラメトキシジルコナート、テトラエトキシジルコナート、テトラプロポキシジルコナート、テトラブトキシジルコナート、又は例えばトリアルコキシジルコナート、例えばトリメトキシジルコナート、トリエトキシジルコナート、トリプロポキシジルコナート、トリブトキシジルコナート、シリカゾル、両親媒性物質及び／又はグラファイトを挙げることができる。グラファイトが特に好ましい。

10

20

【0060】

粘度を増大させる化合物として、例えば、場合により前記の化合物に加えて、有機化合物及び／又は親水性ポリマー、例えばセルロース又はセルロース誘導体、例えばメチルセルロース及び／又はポリアクリラート及び／又はポリメタクリラート及び／又はポリビニルアルコール及び／又はポリビニルピロリドン及び／又はポリイソブテン及び／又はポリテトラヒドロフラン及び／又はポリエチレンオキシドが使用されることもできる。

【0061】

ペースト化剤として、特に有利には、水、又は少なくとも1種のアアルコール、例えば1～4個のC原子を有するモノアルコール、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソブタノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール又は2-メチル-2-プロパノール又は、水及び少なくとも1種の前述のアアルコールからなる混合物又は、多価アルコール、例えばグリコール、有利には水混合可能な多価アルコールを単独で又は水及び／又は少なくとも1種の前述の一価アルコールとの混合物として使用することができる。

30

【0062】

混練及び／又は成形に使用されることができる別の添加剤は、特にアミン又はアミン誘導体、例えばテトラアルキルアンモニウム化合物又はアミノアルコール及び炭酸塩を含有する化合物、例えば炭酸カルシウムである。このような更なる添加剤は、例えばEP 0 389 041 A1, EP 0 200 260 A1又はWO 95/19222中に記載されている。

【0063】

鑄型化合物、結合剤、ペースト化剤、成形及び混練の際に粘度を増大させる物質のような添加剤の順序は、原則的に重要でない。

40

【0064】

他の有利な実施態様の場合には、混練及び／又は成形により得られた成形体は、一般的に25～300℃の範囲内、好ましくは50～300℃の範囲内及び特に好ましくは100～300℃の範囲内の温度で実施される少なくとも1つの乾燥にかけられる。同様に、真空中又は保護ガス雰囲気下で、又は噴霧乾燥により乾燥させることも可能である。

【0065】

特に有利な実施態様の場合に、この乾燥過程の範囲内で、添加剤として添加された少なくとも1つの化合物が、少なくとも部分的に成形体から除去される。

50

【0066】

本発明による他の主題は、本発明による多孔性の金属有機骨格材料の、少なくとも1種の物質の貯蔵、分離、制御放出又は化学反応のための物質の吸収、並びに例えば金属、金属酸化物、金属硫化物又は他の骨格材料用の担体材料として、及び触媒反応中での使用である。

【0067】

少なくとも1種の物質とは、ガス又は液体であることができる。有利に、この物質はガスである。

【0068】

本発明の範囲内で、単に「ガス」及び「液体」の概念が使用され、その際、しかしながらガス混合物並びに液体混合物若しくは溶液も、「ガス」もしくは「液体」の概念であると解釈される。

【0069】

有利なガスは、水素、炭化水素、特にメタン、エタン、エテン、アセチレン、プロパン、*n*-ブタン並びに*i*-ブタン、一酸化炭素、二酸化炭素、酸化窒素、酸素、酸化硫黄、ハロゲン、ハロゲン化炭化水素、 NF_3 、 SF_6 、アンモニア、ボラン、ホスファン、硫化水素、アミン、ホルムアミド、希ガス、特にヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン並びにキセノンである。

【0070】

特に、水素貯蔵のため及び大きな体積の反応体との拡散律速反応のための、本発明による金属有機骨格材料の使用が有利である。さらに、一般に他の金属有機骨格材料又は他の多孔性材料、例えばゼオライトでは貯蔵できないか又は十分には貯蔵できない比較的大きな物質の貯蔵が有利である。この例は、着色剤（顔料）又は小さなタンパク質、例えば酵素である。

【0071】

前記の反応は、水素化、液相中での酸化、液相中でのメタセシス、アルコキシル化、エーテル化、エステル化、アルキル化、加水分解又は比較可能な反応であることができる。拡散律速反応中での典型的に大きな反応体は、例えばポリオール、置換ベンゼン、着色剤又は他の化合物であることができる。

【0072】

少なくとも1種の物質とは、上記したように液体であることができる。このような液体の例は、消毒剤、無機又は有機溶剤、燃料、特にガソリン又はディーゼル、油圧液、冷却液、ブレーキ液又は油、特に機械油である。さらに、液体は、ハロゲン化された脂肪族又は芳香族、環式又は非環式炭化水素又はこれらの混合物である。特に、この液体は、アセトン、アセトニトリル、アニリン、アニソール、ベンゼン、ベンズニトリル、プロモベンゼン、ブタノール、*tert*-ブタノール、キノリン、クロロベンゼン、クロロホルム、シクロヘキサン、ジエチレングリコール、ジエチルエーテル、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、酢酸、無水酢酸、酢酸エチルエステル、エタノール、炭酸エチレン、二塩化エチレン、エチレングリコール、エチレングリコールジメチルエーテル、ホルムアミド、ヘキサン、イソプロパノール、メタノール、メトキシプロパノール、3-メチルー1-ブタノール、塩化メチレン、メチルエチルケトン、*N*-メチルホルムアミド、*N*-メチルピロリドン、ニトロベンゼン、ニトロメタン、ピペリジン、プロパノール、炭酸プロピレン、ピリジン、硫化炭素、スルホラン、テトラクロロエテン、四塩化炭素、テトラヒドロフラン、トルエン、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、トリエチルアミン、トリエチレングリコール、トリグリム、水又はこれらの混合物であることができる。

【0073】

さらに、少なくとも1種の物質は臭い物質であることができる。

【0074】

有利には、臭い物質は、少なくとも1種の元素の窒素、リン、酸素、硫黄、フッ素、塩

10

20

30

40

50

素、臭素又はヨウ素を含有する、揮発性の有機又は無機化合物であるか、又は不飽和又は芳香族の炭化水素又は飽和又は不飽和アルデヒド又はケトンである。さらに有利な元素は、窒素、酸素、リン、硫黄、塩素、臭素であり；窒素、酸素、リン及び硫黄が特に好ましい。

【0075】

特に、臭い物質は、アンモニア、硫化水素、硫黄酸化物、窒素酸化物、オゾン、環状又は非環状のアミン、チオール、チオエーテル並びにアルデヒド、ケトン、エステル、エーテル、酸又はアルコールである。アンモニア、硫化水素、有機酸（有利に酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、カプロン酸、ヘプチル酸、ラウリン酸、ペラルゴン酸）並びに窒素又は硫黄を有する環状又は非環状の炭化水素並びに飽和又は不飽和のアルデヒド、例えばヘキサナール、ヘプタナール、オクタナール、ノナナール、デカナール、オクテナール又はノネナール及び特に揮発性のアルデヒド、例えばブチルアルデヒド、プロピオンアルデヒド、アセトアルデヒド及びホルムアルデヒド及びさらに燃料、例えばガソリン、ディーゼル（内容物質）が特に好ましい。

【0076】

臭い物質は、例えば香水の製造に使用される香料であってもよい。例示的に、香気物質又はこのような香気物質を放出するオイルとして次のものを挙げることができる：精油、バジル油、ゼラニウム油、ミント油、イランイラン油、カルダモン油、ラベンダー油、ペパーミント油、マスカット油、カミツレ油、ユーカリ油、ローズマリー油、レモン油、ライム油、オレンジ油、ベルガモット油、マスカテルセージ油、コリアンダー油、サイプレス油、1, 1-ジメトキシ-2-フェリルエタン、2, 4-ジメチル-4-フェニルテトラヒドロフラン、ジメチルテトラヒドロベンズアルデヒド、2, 6-ジメチル-7-オクテン-2-オール、1, 2-ジエトキシ-3, 7-ジメチル-2, 6-オクタジエン、フェニルアセトアルデヒド、ローズオキシド(Rosenoxid)、エチル 2-メチルペンタノエート、1-(2, 6, 6-トリメチル-1, 3-シクロヘキサジエン-1-イル)-2-ブテン-1-オン、エチルバニリン、2, 6-ジメチル-2-オクテノール、3, 7-ジメチル-2-オクテノール、 α -ブチルシクロヘキシルアセタート、酢酸アニシル類、アリルシクロヘキシルオキシアセタート、エチルリナロール、オイゲノール、クマリン、アセト酢酸エチル、4-フェニル-2, 4, 6-トリメチル-1, 3-ジオキサン、4-メチレン-3, 5, 6, 6-テトラメチル-2-ヘプタノン、エチルテトラヒドロサフラナート、ゲラニルニトリル、シス-3-ヘキセン-1-オール、シス-3-ヘキセニルアセタート、シス-3-ヘキセニルメチルカーボナート、2, 6-ジメチル-5-ヘプテン-1-オール、4-(トリシクロ[5. 2. 1. 0]デシリデン)-8-ブタナール、5-(2, 2, 3-トリメチル-3-シクロペンテニル)-3-メチルペンタン-2-オール、 p - α -ブチル- α -メチルヒドロシナムアルデヒド、エチル[5. 2. 1. 0]トリシクロデカンカルボキシラート、ゲラニオール、シトロネロール、シトラール、リナロール、酢酸リナリル、イオノン類、フェニルエタノール又はこれらの混合物。

【0077】

本発明の範囲内で、揮発性臭い物質は有利には、300℃よりも低い沸点又は沸点範囲を有する。より有利には、臭い物質は、易揮発性化合物又は混合物である。特に有利には、前記臭い物質は、250℃よりも低い、有利には230℃よりも低い、特に有利には200℃よりも低い沸点又は沸騰範囲を有する。

【0078】

有利には、同様に、高い揮発性を有する臭い物質である。揮発性の程度として、蒸気圧を考慮することができる。本発明の範囲内で、揮発性臭い物質は有利には、0.001 kPa (20℃)よりも高い蒸気圧を有する。より有利には、臭い物質は、易揮発性化合物又は混合物である。特に有利に、臭い物質は、0.01 kPa (20℃)を上回る蒸気圧、より好ましくは0.05 kPa (20℃)を上回る蒸気圧を有する。特に有利には、臭い物質は、0.1 kPa (20℃)よりも高い蒸気圧を有する。

【0079】

実施例

実施例 1 Al-BTC-MOFの常圧での製造／特性決定

1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸 7.8 g 及び $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 22.9 g を、ガラスフラスコ中で DMF 520.5 g に懸濁させ、130℃で4日間還流下で攪拌する。冷却後に固体を濾別し、DMF $2 \times 100\text{ ml}$ 及びメタノール $4 \times 100\text{ ml}$ で洗浄し、真空乾燥庫中で16h 200℃で乾燥させる。引き続きこの試料を3日間マッフル炉（空気100 l/h）中で330℃で後処理する（約75℃/hで加熱）。1791 m^2/g の表面積（ラングミュアによる N_2 を用いる）を有する Al-BTC-MOF 8.4 g が得られる。X線回折図（XRD）を図1に示す。全体の回折図について、この試料は乳鉢で磨砕せずに N_2 コーンの下で調製し、スチロフレックス膜で気密に被覆する。この試料を、Cu アノードを備えた Siemens 社の装置 D5000 で、ステップ幅 0.02° 及びステップ速度 3.6 s で撮影する。この回折図は、MOF に対して典型的ではなく、ほとんど反射が示されず、極めて非晶質である。この細孔分布は図8に示されている。図8には、細孔容積 V (ml/g) が細孔直径 d (nm) の関数として示されている。これは、MOF について異常に高い割合のメソ孔を示す。

10

【0080】

実施例 2 Al-BTC-MOFの水熱による製造／特性決定

1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸 2.46 g 及び $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 8.7 g を DMF 33 ml 中に懸濁させる。この混合物を、Berghoff オートクレーブ（テフロンライナー）中で、1日間170℃で熱処理する。冷却後に固体を濾別し、DMF 及びメタノールで洗浄し、真空乾燥庫中で5h 200℃で乾燥させた。引き続きこの試料を3日間マッフル炉（空気100 l/h）中で330℃で後処理する（約75℃/hで加熱）。1516 m^2/g の表面積（ラングミュアによる N_2 を用いる）を有する Al-BTC-MOF 2.5 g が得られる。この XRD を図2に示す。この回折図は、MOF に対して典型的ではなく、ほとんど反射が示されず、極めて非晶質である。

20

【0081】

透過型電子顕微鏡（TEM）写真を図3及び図4に示す。これらの写真は、結晶質の部分構造の存在を明らかに示す。

【0082】

この TEM 写真は、前記試料に若干のエタノールを添加し、2つのガラスオブジェクトキャリアの間で擦ることにより行った。次いで、これを薄く塗り付け、ホルムバル／炭素で被覆した試料キャリアネットで軽くたたき付ける。この写真は FEI 社の 200 kV FEI G-TEM で撮影した。装置名：Tecnai G²

30

【0083】

実施例 3 Al-BTC-MOFの製造／特性決定

1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸 15.6 g 及び $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 45.8 g を、ガラスフラスコ中で DMF 520.5 g に懸濁させ、130℃で4日間還流下で攪拌する。冷却後に固体を濾別し、DMF $2 \times 100\text{ ml}$ 及びメタノール $4 \times 100\text{ ml}$ で洗浄し、真空乾燥庫中で16h 200℃で乾燥させる。引き続きこの試料を3日間マッフル炉（空気100 l/h）中で330℃で後処理する（約75℃/hで加熱）。1696 m^2/g の表面積（ラングミュアによる N_2 を用いる）を有する Al-BTC-MOF 17.7 g が得られる。この回折図（XRD）は実施例2と比較して明らかな差異を示していない。

40

【0084】

実施例 4 Al-BTC-MOFの製造／特性決定

1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸 7.8 g 及び $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 14.7 g を、ガラスフラスコ中で DMF 520.5 g に懸濁させ、130℃で4日間還流下で攪拌する。冷却後に固体を濾別し、DMF $2 \times 100\text{ ml}$ 及びメタノール $4 \times 100\text{ ml}$ で洗浄し、真空乾燥庫中で16h 200℃で乾燥させる。引き続きこの試料を3日間マッフル炉（空気100 l/h）中で330℃で後処理する（約75℃/hで加熱）。1451 m^2

50

／gの表面積（ラングミュアによる N_2 を用いる）を有するAl-BTC-MOF 10
. 9 gが得られる。この回折図（XRD）を図5に示す。

【0085】

実施例5 Al-BTC-MOFの製造／特性決定

1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸23.1 g及び $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 29.4 g
を、ガラスフラスコ中でDMF 520.5 gに懸濁させ、130℃で4日間還流下で攪拌
する。冷却後に固体を濾別し、DMF 2×100 ml及びメタノール 4×100 mlで洗
浄し、真空乾燥庫中で16 h 200℃で乾燥させる。引き続きこの試料を3日間マッフル
炉（空気100 l/h）中で330℃で後処理する（約75℃/hで加熱）。2033 m²/gの表面積（ラングミュアによる N_2 を用いる）を有するAl-BTC-MOF 12
. 3 gが得られる。この回折図（XRD）を図6に示す。

10

【0086】

実施例6 Al-BTC-MOFの製造／特性決定

1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸15.6 g及び $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 29.4 g
を、ガラスフラスコ中でDMF 520.5 gに懸濁させ、130℃で4日間還流下で攪拌
する。冷却後に固体を濾別し、DMF 2×100 ml及びメタノール 4×100 mlで洗
浄し、真空乾燥庫中で16 h 200℃で乾燥させる。引き続きこの試料を3日間マッフル
炉（空気100 l/h）中で330℃で後処理する（約75℃/hで加熱）。1898 m²/gの表面積（ラングミュアによる N_2 を用いる）を有するAl-BTC-MOF 20
. 1 gが得られる。この回折図（XRD）を図7に示す。

20

【0087】

実施例7 Al-BTC-MOF中での水素の貯蔵

実施例1からの骨格材料314 mgをまず200℃で排気する。引き続き、装置Quanta
chrome Autosorb 1を用いて77 Kで水素吸収を行う。 $p/p_0 = 6.5 \cdot 10^{-3}$ で約10
0 ml/gの水素吸収が得られた。

【図面の簡単な説明】

【0088】

【図1】本発明の実施例1で得られたAl-BTC-MOFのX線回折図を示す。

【図2】本発明の実施例2で得られたAl-BTC-MOFのX線回折図を示す。

【図3】Al-BTC-MOFの透過型電子顕微鏡（TEM）写真を示す。

30

【図4】Al-BTC-MOFの透過型電子顕微鏡（TEM）写真を示す。

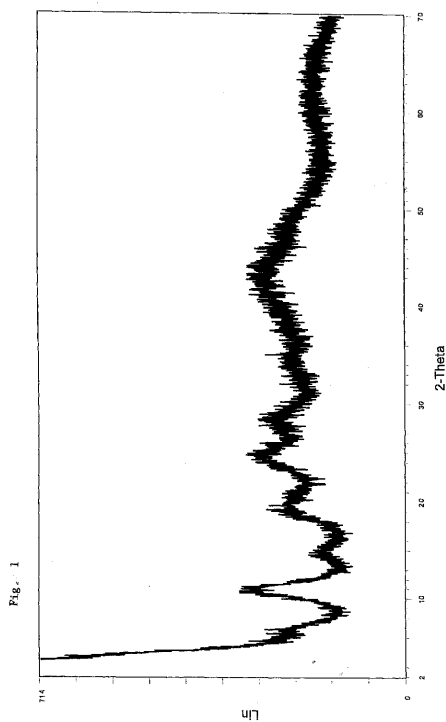
【図5】本発明の実施例4で得られたAl-BTC-MOFのX線回折図を示す。

【図6】本発明の実施例5で得られたAl-BTC-MOFのX線回折図を示す。

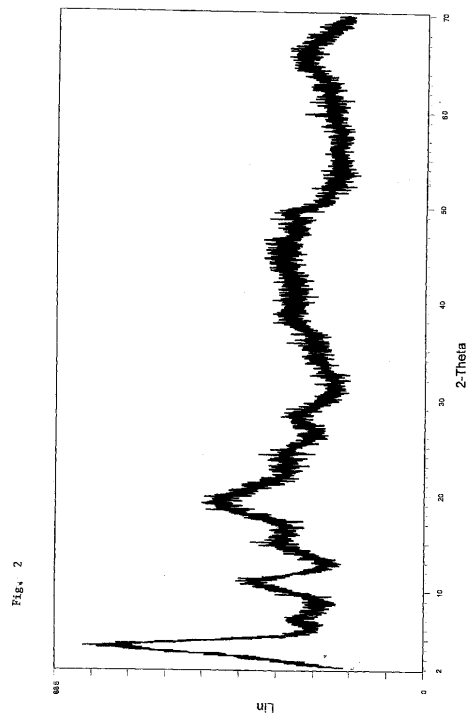
【図7】本発明の実施例6で得られたAl-BTC-MOFのX線回折図を示す。

【図8】本発明の実施例1で得られたAl-BTC-MOFの細孔分布を示す。

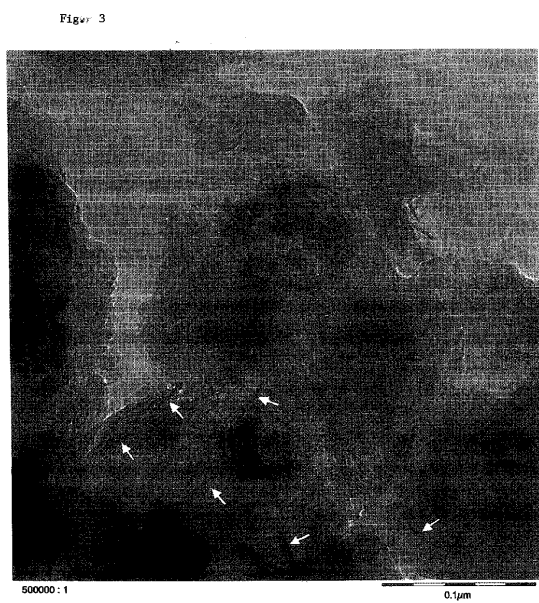
【図 1】



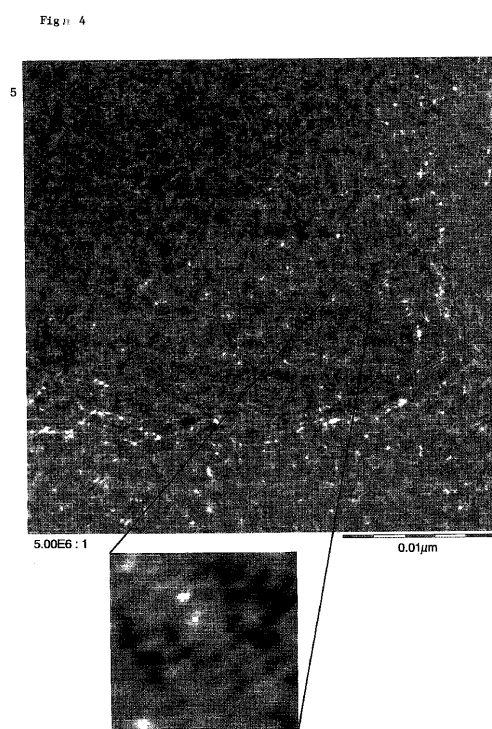
【図 2】



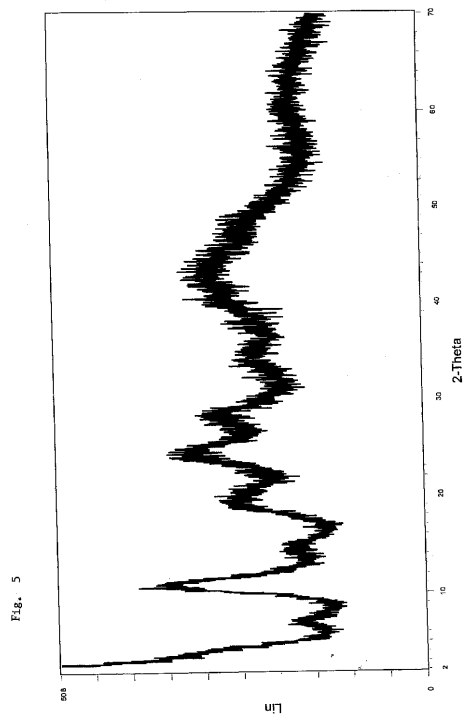
【図 3】



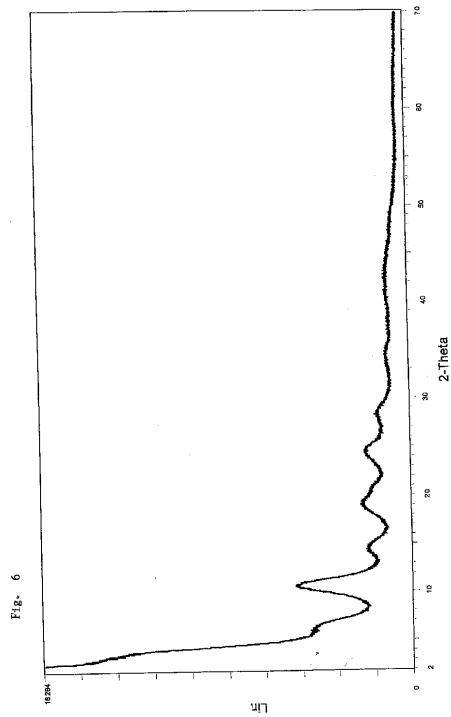
【図 4】



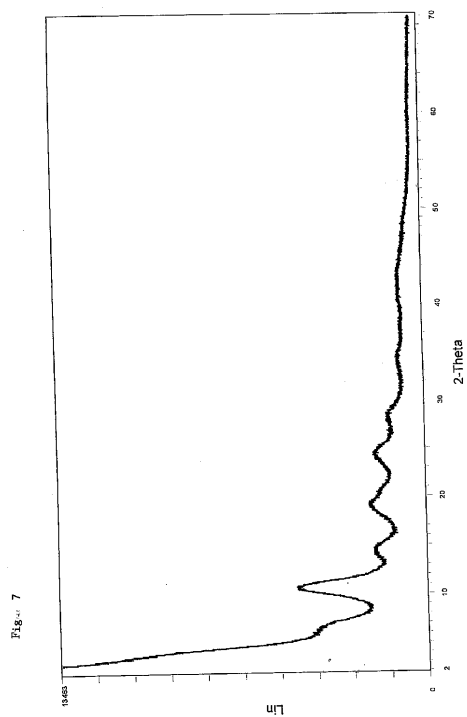
【図 5】



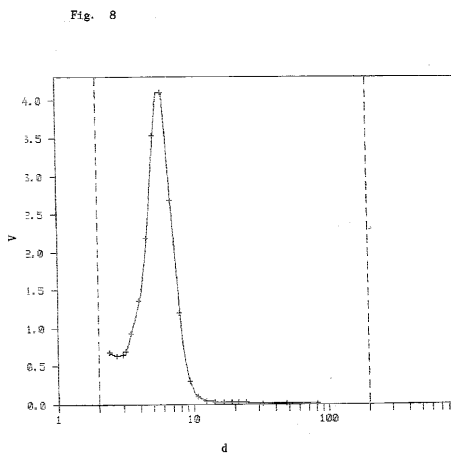
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

- (72)発明者 マルクス シューベルト
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン アルヴィン-ミタシュープラッツ 11
- (72)発明者 ウルリッヒ ミュラー
ドイツ連邦共和国 ノイシュタット アム シュテッケン 14アー
- (72)発明者 ヘンドリク マッテンハイマー
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン アンデアフロシュラッヘ 3
- (72)発明者 マルクス トニゴルト
ドイツ連邦共和国 ブラウシュタイン イングボルクーバッハマン-シュトラッセ 29

合議体

審判長 井上 雅博

審判官 齋藤 恵

審判官 村守 宏文

- (56)参考文献 特開昭59-155333 (JP, A)
国際公開第2005/049892 (WO, A1)
米国特許第5648508 (US, A)
欧州特許出願公開第0790253 (EP, A2)
特表2009-506991 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C