(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 120225494 A
(43)申请公布日 2025.06.27

(21)申请号 202380076083.X
(22)申请日 2023.10.25
(30)优先权数据
2022-174075 2022.10.31 JP
2022-174076 2022.10.31 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.04.28
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/038535 2023.10.25
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/095863 JA 2024.05.10
(71)申请人 国立大学法人京都大学
地址 日本
申请人 住友化学株式会社
(72)发明人 北川进 桶口雅一 大竹研一 菊地悠太
(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司 72002
专利代理师 张楠
(51)Int.Cl.
C07C 57/15(2006.01)
C07C 63/24(2006.01)
C07C 63/26(2006.01)
C07C 63/307(2006.01)
C07C 63/331(2006.01)
C07C 229/62(2006.01)
C07C 323/62(2006.01)
C07D 207/34(2006.01)
C07D 213/22(2006.01)
C07D 307/68(2006.01)
C07F 15/06(2006.01)
C07F 3/06(2006.01)
C07F 5/00(2006.01)
C07F 5/06(2006.01)
C07F 7/00(2006.01)
C07F 7/28(2006.01)

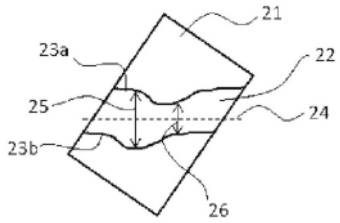
权利要求书1页 说明书11页 附图2页

(54)发明名称

金属有机结构体

(57)摘要

本发明的目的是提供即使是相对压力低的情况下也容易吸附对象物质的MOF。本发明为一种金属有机结构体,其是由特定的有机配体和特定的金属离子构成的金属有机结构体,由下述(a1)~(a3)的步骤确定的最大孔径L与最小孔径S的比率(最大孔径L/最小孔径S)为1.0~2.0,分解开始温度超过200℃。(a1)以空间填充模型表示通过X射线晶体结构解析而确定的晶体结构,以规定的条件观察贯通孔的有无,特定出内接圆的直径为最大的贯通孔P_{max}。(a2)在上述贯通孔P_{max}的规定截面内找出贯通孔P_{max}的内径中最大长度,特定出贯通孔P_{max}的最大孔径L。(a3)在确定了上述最大孔径L的截面内,特定出最小孔径S。



CN 120225494 A

1.一种金属有机结构体,其是由有机配体和金属离子构成的金属有机结构体,其中,

所述有机配体包含以$R(COO^-)_n$表示的有机配体,其中R为不饱和直链状烃基、芳香族烃基及具有包含氧原子的芳香环的烃基中的至少1种、且其是可以具有-OH或-S-S-的官能团X的基团,n为2以上且3以下,

所述金属离子为选自由Al、Ga、In、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zr及Hf构成的组中的至少1种金属的离子,

对于所述金属有机结构体,由下述(a1)~(a3)的步骤确定的最大孔径L与最小孔径S的比率(最大孔径L/最小孔径S)为1.0~2.0,

所述金属有机结构体的分解开始温度超过200℃,

(a1)以空间填充模型表示通过X射线晶体结构解析而确定的晶体结构,使贯通孔的外周不缺失地进行表示,从所有方向观察贯通孔的有无,特定出内接圆的直径为最大的贯通孔P_{max},

(a2)在所述贯通孔P_{max}的截面ab、截面bc及截面ca的各个截面内,找出以与贯通孔P_{max}的中心轴正交的线切取的贯通孔P_{max}的内径中最大长度,将截面ab、截面bc、截面ca各自的最大长度中最大者作为贯通孔P_{max}的最大孔径L;

其中,所谓截面ab是与晶胞的a-b面平行的面内的贯通孔P_{max}的切断面、且是以贯通孔P_{max}贯通的状态切取的面,在存在多个能够以贯通的状态切取贯通孔P_{max}的截面的情况下,将与贯通孔P_{max}的重合最大的截面称为截面ab;而且,在所述截面ab的特定中,将截面ab替换为截面bc、并且将a-b面替换为b-c面而得到的截面为截面bc,将截面ab替换为截面ca、并且将a-b面替换为c-a面而得到的截面为截面ca;

(a3)在确定了所述最大孔径L的截面内,将以与贯通孔P_{max}的中心轴正交的线切取的贯通孔P_{max}的内径中最小长度作为最小孔径S。

2.根据权利要求1所述的金属有机结构体,其中,以空间填充模型表示通过X射线晶体结构解析而确定的金属有机结构体的晶体结构,所观察到的贯通孔不与其他的贯通孔交叉。

金属有机结构体

技术领域

[0001] 本发明涉及金属有机结构体。

背景技术

[0002] 金属有机结构体(Metal Organic Frameworks)也被称为多孔性配位高分子(Porous Coordination Polymer),是通过金属离子与有机配体的配位键而形成多孔性结构的一种材料,是一直期待吸附脱附气体、或在催化剂等中的应用的材料。

[0003] 例如,在专利文献1中,公开了一种金属有机结构体,其是包含金属离子、第1配体、第2配体和任意的第3配体的金属有机结构体,其中,金属离子为铝离子,第1及第2配体为由具有2个羧基的杂环构成的有机化合物离子,杂原子与羧基所成的角满足规定的条件,第3配体为具有2个羧基的有机化合物离子,第1～第3配体的存在比例为规定范围。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2020-176101号公报

发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 金属有机结构体(以下,有时称为MOF)根据用途,被要求即使是在相对压力:P/P_0(P为水蒸汽压、P_0为饱和水蒸汽压)低的环境下也容易吸湿。

[0009] 于是,本发明的目的是提供即使是在相对压力低的环境下也容易吸附水的MOF。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 达成上述课题的本发明如下所述。

[0012] [1]一种金属有机结构体,其是由有机配体和金属离子构成的金属有机结构体,

[0013] 上述有机配体包含以$R(COO^-)_n$表示的有机配体,其中R为不饱和直链状烃基、芳香族烃基及具有包含氧原子的芳香环的烃基中的至少1种、且其是可以具有-OH或-S-S-的官能团X的基团,n为2以上且3以下,

[0014] 上述金属离子为选自由Al、Ga、In、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zr及Hf构成的组中的至少1种金属的离子,

[0015] 对于上述金属有机结构体,由下述(a1)～(a3)的步骤确定的最大孔径L与最小孔径S的比率(最大孔径L/最小孔径S)为1.0～2.0,

[0016] 上述金属有机结构体的分解开始温度超过200℃。

[0017] (a1)以空间填充模型表示通过X射线晶体结构解析而确定的晶体结构,使贯通孔的外周不缺失地进行表示,从所有方向观察贯通孔的有无,特定出内接圆的直径为最大的贯通孔P_{max}。

[0018] (a2)在上述贯通孔P_{max}的截面ab、截面bc及截面ca的各个截面内,找出以与贯通孔P_{max}的中心轴正交的线切取的贯通孔P_{max}的内径中最大长度,将截面ab、截面bc、截面ca各自

的最大长度中最大者作为贯通孔P_{max}的最大孔径L。

[0019] 其中,所谓截面ab是与晶胞(unit cell)的a-b面平行的面内的贯通孔P_{max}的切断面、且是以贯通孔P_{max}贯通的状态切取的面,在存在能够以贯通的状态切取贯通孔P_{max}的多个截面的情况下,将与贯通孔P_{max}的重合最大的截面称为截面ab。而且,在上述截面ab的特定中,将截面ab替换为截面bc、并且将a-b面替换为b-c面而得到的截面为截面bc,将截面ab替换为截面ca、并且将a-b面替换为c-a面而得到的截面为截面ca。

[0020] (a3)在确定了上述最大孔径L的截面内,将以与贯通孔P_{max}的中心轴正交的线切取的贯通孔P_{max}的内径中最小长度作为最小孔径S。

[0021] [2]根据[1]所述的金属有机结构体,其中,以空间填充模型表示通过X射线晶体结构解析而确定的金属有机结构体的晶体结构,所观察到的贯通孔不与其他的贯通孔交叉。

[0022] 发明效果

[0023] 根据本发明,能够提供即使是在相对压力低的环境下也能够吸附充分量的水的MOF。

附图说明

[0024] 图1是从一个方向观察以空间填充模型表示的MOF的晶体结构的例子。

[0025] 图2是从另一方向观察以空间填充模型表示的MOF的晶体结构的例子。

[0026] 图3是从又一方向观察以空间填充模型表示的MOF的晶体结构的例子。

[0027] 图4是表示贯通孔P_{max}的最大孔径L和最小孔径S的图。

具体实施方式

[0028] 本发明的MOF由有机配体和金属离子构成,通过规定的步骤而确定的最大孔径L与最小孔径S的比率(最大孔径L/最小孔径S)为1.0～2.0,分解开始温度超过200℃。

[0029] 1.最大孔径L与最小孔径S的比率(最大孔径L/最小孔径S)

[0030] 在本发明的MOF中,最大孔径L/最小孔径S为1.0～2.0。若最大孔径L/最小孔径S为上述范围,则细孔为弯折少的形状,因此即使是相对压力小的情况下也能够良好地吸附水。最大孔径L/最小孔径S优选为1.03以上,更优选为1.05以上,进一步优选为1.10以上,此外优选为1.6以下,更优选为1.5以下,进一步优选为1.4以下。此外,最大孔径L/最小孔径S也可以为1.20以上且1.50以下。

[0031] 最大孔径L/最小孔径S通过以下的步骤(a1)～(a3)来确定。

[0032] (a1)以空间填充模型表示通过X射线晶体结构解析而确定的晶体结构,使贯通孔的外周不缺失地进行表示,从所有方向观察贯通孔的有无,特定出内接圆的直径为最大的贯通孔P_{max}。

[0033] 与上述空隙率的测定同样地,若通过XRD测定来进行X射线晶体结构解析,取得cif文件,并将该cif文件以上述Mercury读入,则可得到单一的空间填充模型(晶体结构)。

[0034] 取得晶体结构的空间填充模型之后,使贯通孔的外周不缺失地进行表示,使晶体结构旋转而从所有方向观察贯通孔的有无。图1～图3表示使所得到的晶体结构旋转而从规定的方向观察贯通孔时的情况。图3中,示出了从图3中所示的方向观察贯通孔时的内接圆11,以从各方向观察到的全部贯通孔来特定出这样的内接圆,并特定出所观察到的全部贯

通孔中内接圆的直径为最大的贯通孔P_{max}。

[0035] 步骤(a1)中,为了对所观察的贯通孔的全部以使外周不缺失的方式进行观察,首先以1个晶胞进行观察,在存在外周缺失的贯通孔的情况下,只要显示晶胞的2×2×2倍的区域进行观察即可。

[0036] (a2)接着,对贯通孔P_{max}以后述的特定的截面ab、截面bc及截面ca进行观察。

[0037] 上述截面ab是与晶胞的a-b面平行的面内的贯通孔P_{max}的切断面、且是以贯通孔P_{max}贯通的状态切取的面。也有存在多个与晶胞的a-b面平行的面、且能够以贯通的状态切取贯通孔P_{max}的截面的情况,在存在多个截面的情况下,将与贯通孔P_{max}的重合最大的截面称为截面ab。

[0038] 截面bc是在上述截面ab的特定中将截面ab替换为截面bc、并且将a-b面替换为b-c面而得到的截面。

[0039] 此外,截面ca是将截面ab替换为截面ca、并且将a-b面替换为c-a面而得到的截面。

[0040] 需要说明的是,这些截面ab、bc、ca中的观察区域依照步骤(a1)中的观察区域。

[0041] 对贯通孔P_{max}以截面ab、截面bc及截面ca进行观察之后,找出以与贯通孔P_{max}的中心轴正交的线切取的贯通孔P_{max}的内径中最大长度,将截面ab、截面bc、截面ca各自的最大长度中最大者作为贯通孔P_{max}的最大孔径L。

[0042] (a3)进而,在确定了上述最大孔径L的截面内,将以与贯通孔P_{max}的中心轴正交的线切取的贯通孔P_{max}的内径中最小长度作为最小孔径S。

[0043] 图4是确定了贯通孔P_{max}22的最大孔径L25的截面21(截面ab、截面bc及截面ca中的任一者)。23a、23b是贯通孔P_{max}22的外周,24是贯通孔P_{max}22的中心轴。在确定了最大孔径L25的截面21中,以与贯通孔P_{max}22的中心轴24正交的线切取的贯通孔P_{max}22的内径中最小长度即26为最小孔径S。

[0044] 最大孔径L及最小孔径S各自的值只要最大孔径L/最小孔径S为1.0～2.0,则没有限定,但最大孔径L例如为2.5～20Å,最小孔径S例如为1.5～15Å。

[0045] 从吸水量的观点出发,以上述空间填充模型观察到的贯通孔优选没有与其他的贯通孔交叉。

[0046] 2.分解开始温度

[0047] 如后述的实施例中所示的那样,在调湿为25℃、相对湿度50%的空气气氛下将MOF保持12小时而进行前处理后,在氮气流下以升温速度:5℃/分钟进行升温,升温至500℃时,在该区间(25～500℃),在JIS K0129的热分析通用规则中规定的DTA测定中,将见到分解行为的点作为分解开始温度。分解开始温度高即意味着金属离子与有机配体的键合强、金属离子与有机配体间的距离短。推测若该距离短,则在金属离子与来源于有机配体的氧的键合中,通过有机配体侧的电子被拉至金属侧,从而有机配体侧成为电子不足的状态,变得容易在其上键合水分子的氧原子上的非共价电子对,由此变得容易吸附水。

[0048] 分解开始温度优选为210℃以上,更优选为220℃以上,进一步优选为230℃以上,此外也可以为300℃以下,也可以为280℃以下。分解开始温度也可以为245℃以上且265℃以下。

[0049] 构成MOF的金属离子为选自由Al、Ga、In、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zr及Hf构成的组中的至少1种金属的离子,更优选为选自由Al、Ga、In、Ti、V、Co、Zr及Hf构成的组中的至少1

种,进一步优选为选自由Al、Co及Zr构成的组中的至少1种金属的离子,进一步优选为Al和/或Zr离子,特别优选为Zr离子。

[0050] 构成MOF的有机配体包含选自由以$R(COO^-)_n$(R为n价的基团,n为2以上且3以下的整数)表示的羧酸根(carboxylato)构成的组中的至少1种。R为不饱和直链状烃基、芳香族烃基及具有包含氧原子的芳香环的烃基中的至少1种,且其是可以具有-OH或-S-S-的官能团X的基团。

[0051] 不饱和直链状烃基优选为碳原子数为2～24的不饱和直链状烃基,更优选为碳原子数为2～12的不饱和直链状烃基,进一步优选为碳原子数为2～4的不饱和直链状烃基,特别优选为-CH=CH-。

[0052] 作为芳香族烃基,优选为碳原子数为6～30的芳香族烃基、且其是也可以包含-OH或-S-S-的官能团X的基团,更优选为碳原子数为6～14的芳香族烃基、且其是可以包含-OH或-S-S-的官能团X的基团,进一步优选为碳原子数为6～12的芳香族烃基、且其是可以包含-OH或-S-S-的官能团X的基团,具体而言可列举出从苯或联苯中除去2个或3个氢原子而得到的基团、且其是可以包含-OH或-S-S-的官能团X的基团。

[0053] 此外作为具有包含氧原子的芳香环的烃基、且其是可以具有-OH或-S-S-的官能团X(特别是-OH)的基团,可列举出呋喃、噁唑、四氢吡喃等(即,从它们中除去2个或3个氢原子而得到的基团)、且其是可以具有-OH的官能团X的基团,特别优选为呋喃(即,从呋喃中除去2个或3个氢原子而得到的基团)。

[0054] 上述R优选为不饱和直链状烃基;芳香族烃基、且其是可以具有-OH或-S-S-的官能团X的基团;及具有包含氧原子的芳香环的烃基中的至少1种,更优选为碳原子数为2～4的不饱和直链状烃基;碳原子数为6～12的芳香族烃基、且其是可以具有-OH或-S-S-的官能团X的基团;及呋喃、噁唑、或四氢吡喃即具有包含氧原子的芳香环的烃基中的至少1种。

[0055] 上述R的碳原子的数目优选为2以上,此外优选为30以下,更优选为24以下,进一步优选为18以下,进一步优选为12以下。

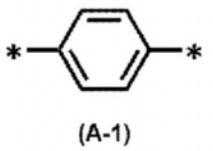
[0056] 构成MOF的有机配体包含选自由以$R(COO^-)_2$及$R(COO^-)_3$表示的羧酸根(R与上述含义相同)构成的组中的至少1种,具体而言,可列举出从二羧酸的2个羧基(-COOH)脱去2个质子而得到的有机配体或从三羧酸的3个羧基脱去3个质子而得到的有机配体。

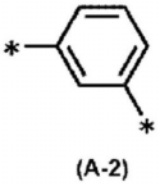
[0057] 作为上述的二羧酸,可列举出富马酸、1,4-丁烯二羧酸、乙炔二羧酸、1,2-苯二羧酸(苯二甲酸)、1,3-苯二羧酸(间苯二甲酸)、1,3-丁二烯-1,4-二羧酸、1,4-苯二羧酸(对苯二甲酸)、2,5-二羟基对苯二甲酸、2,2'-二硫代二苯甲酸、芘-3,9-二羧酸、4,4'-二羟基联苯-3,3'-二羧酸、1,1'-联萘二羧酸、苯基茚满二羧酸、萘-1,8-二羧酸、1,4-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸、2,3-萘二羧酸、蒽-2,3-二羧酸、2',3'-二苯基-对三联苯-4,4"-二羧酸、5-叔丁基-1,3-苯二羧酸、5-羟基-1,3-苯二羧酸、2,5-二羟基-1,4-苯二羧酸、呋喃-2,5-二羧酸、1-壬烯-6,9-二羧酸、或二十烯二羧酸等。二羧酸优选为选自由富马酸、2,2'-二硫代二苯甲酸、对苯二甲酸、4,4'-二羟基联苯-3,3'-二羧酸及2,5-呋喃二羧酸构成的组中的至少1种。

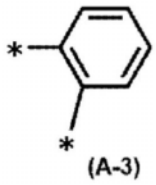
[0058] 作为上述的三羧酸,可列举出乌头酸、偏苯三酸、均苯三酸(三羧酸苯)、联苯-3,4',5-三羧酸、1,3,5-三(4-羧基苯基)苯等,特别优选为三羧酸苯。

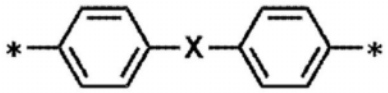
[0059] 上述R优选为下述(A-1)～(A-11)中的任一者。

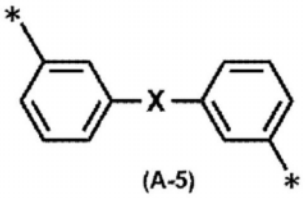
[0060] [化学式1]

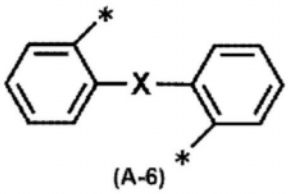

(A-1)


(A-2)

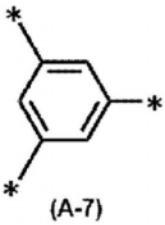

(A-3)

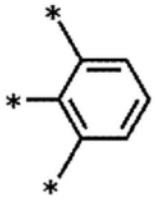

(A-4)

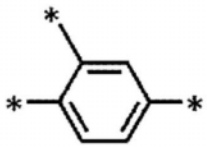

(A-5)

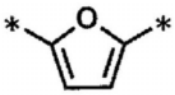

(A-6)

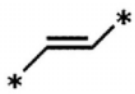
[0061]


(A-7)


(A-8)


(A-9)


(A-10)


(A-11)

[0062] 在上述(A-1)～(A-11)中,与碳原子键合的氢原子中的至少1个也可以被-OH取代,并意味着在*处与(COO^-)键合,式(A-4)～(A-6)中的-X-为-S-S-或单键。

[0063] 作为构成本发明的MOF的有机配体,也可以进一步包含与上述的以$R(COO^-)_n$表示的羧酸根不同种的有机配体,作为这样的有机配体,可列举出选自由脲、吡嗪、噁唑、噁唑、异噁唑、噻唑、咪唑、吡唑、1,2,3-噻二唑、哒嗪、嘧啶、嘌呤、蝶啶、2,2'-双吡啶及4,4'-双吡啶构成的组中的至少1种,特别优选为4,4'-双吡啶。

[0064] 金属离子相对于有机配体(在多种的情况下为合计量)的摩尔比(金属离子/有机配体)优选为0.1以上,更优选为0.5以上,进一步优选为0.9以上,此外优选为10以下,更优选为5以下,进一步优选为4以下。该摩尔比特别优选为0.9以上且4以下。

[0065] 接着,对本发明的MOF的制造方法进行说明。本发明的MOF可通过使含有构成MOF的金属离子的金属化合物与成为构成MOF的有机配体的1种以上的有机化合物在溶剂中反应来获得。此外,还优选根据需要将成为无机配体的无机化合物与上述金属化合物或有机化合物一起混合于溶剂中。

[0066] 具体而言,优选的是:准备使含有金属离子的金属化合物或成为有机配体的有机化合物中的任一者首先完全溶解于溶剂中而得到的溶液A,滴加另一者(此时,对于另一者也优选滴加溶解于溶剂中而得到的溶液B)。此外,还优选的是:准备使含有金属离子的金属化合物和成为有机配体的有机化合物这两者完全溶解于溶剂中而得到的溶液X,滴加与溶液X中的金属化合物及有机化合物不同种类的金属化合物或有机化合物,或滴加使与溶液X中的金属化合物及有机化合物不同种类的金属化合物或有机化合物完全溶解于溶剂中而

得到的溶液Y。滴加的温度优选为常温(具体而言20～30℃左右)。此外优选按照滴加的金属化合物或有机化合物的量成为1.0mmol/分钟以下的方式进行滴加。滴加速度优选为0.8mmol/分钟以下,更优选为0.3mmol/分钟以下,此外也可以为0.01mmol/分钟以上,也可以为0.03mmol/分钟以上。特别优选在使有机化合物溶解于溶剂中而得到的液体中滴加金属化合物或将金属化合物溶解于溶剂中而得到的液体,此时进一步优选以上述的滴加速度进行滴加。

[0067] 含有构成MOF的金属离子的金属化合物优选为金属的硫酸盐、硝酸盐、醋酸盐、氯化物、溴化物或醇盐,特别优选为金属的硝酸盐、氯化物、或溴化物。

[0068] 成为构成MOF的有机配体的有机化合物包含选自由以$R(COOH)_n$表示的多元羧酸构成的组中的1种以上。R及n与上述的以$R(COO^-)_n$表示的羧酸根中的R及n含义相同,包含优选的方案在内全部可以参照上述的R、n的说明。

[0069] 成为有机配体的有机化合物优选包含二羧酸或三羧酸,其具体例子包含优选的范围在内可以参照在以$R(COO^-)_n$表示的羧酸根中说明过的二羧酸或三羧酸。

[0070] 作为成为有机配体的有机化合物,优选除了选自由以$R(COOH)_n$表示的多元羧酸构成的组中的1种以上以外进一步使用选自由脲、吡嗪、噁唑、异噁唑、噻唑、咪唑、吡唑、1,2,3-噻二唑、哒嗪、嘧啶、嘌呤、蝶啶、2,2'-双吡啶及4,4'-双吡啶构成的组中的至少1种。此外,上述的成为无机配体的无机化合物优选使用碱金属氢氧化物、或碱金属叠氮化物。此外,有时来源于溶解金属化合物或有机化合物的溶剂、空气中的水分等而在MOF中包含OH^-、O^{2-}、或OH_2的无机配体。

[0071] 溶解含有金属离子的金属化合物或成为有机配体的有机化合物的溶剂优选为水;甲醇、乙醇等醇系溶剂;甲酸、醋酸等脂肪酸系溶剂;二甲基甲酰胺等酰胺系溶剂等,可以仅使用一种,也可以将两种以上混合使用。

[0072] 在准备将含有金属离子的金属化合物完全溶解而得到的溶液A、溶液B或溶液X的情况下,这些溶液中的金属化合物相对于溶剂的比率(金属化合物/溶剂)都优选为0.01mol/L以上,更优选为0.1mol/L以上,此外优选为1mol/L以下,更优选为0.7mol/L以下,进一步优选为0.6mol/L以下。

[0073] 在准备将成为有机配体的有机化合物完全溶解而得到的溶液A、溶液B或溶液X的情况下,这些溶液中的有机化合物相对于溶剂的比率(有机化合物/溶剂)都优选为0.01mol/L以上,更优选为0.02mol/L以上,进一步优选为0.04mol/L以上,此外优选为1mol/L以下,更优选为0.7mol/L以下,进一步优选为0.5mol/L以下。

[0074] 此外,在成为无机配体的无机化合物包含于溶液A、溶液B或溶液X中的情况下,这些溶液中的无机化合物相对于溶剂的比率(无机化合物/溶剂)都优选为0.05mol/L以上,此外优选为1mol/L以下。

[0075] 关于含有金属离子的金属化合物与成为有机配体的有机化合物的摩尔比,金属化合物中的金属原子的摩尔量相对于有机化合物的摩尔量的比率只要按照与上述的金属离子相对于有机配体的摩尔比变得相等的方式进行调整即可。

[0076] 在上述的滴加结束后,在室温(例如25℃)～200℃的温度下进行5分钟～100小时左右的回流、搅拌及静置中的至少任一者是重要的,更具体而言在室温～低于100℃的情况下以72小时以上、在100℃以上且低于130℃的情况下以20小时以上、在130℃以上的情况下

以15小时以上使金属化合物与有机化合物反应是重要的。通过将所得到的反应产物通过离心分离或过滤等从溶剂中分离,并进行洗涤、干燥,能够得到目标MOF。

[0077] 本申请主张基于2022年10月31日申请的日本专利申请第2022-174075号及2022年10月31日申请的日本专利申请第2022-174076号的优先权。2022年10月31日申请的日本专利申请第2022-174075号及2022年10月31日申请的日本专利申请第2022-174076号的说明书的全部内容为了参考而被援引于本申请中。

[0078] 实施例

[0079] 以下,列举出实施例对本发明更具体地进行说明。本发明不受以下的实施例的限制,当然也可以在可适合于上述、后述的主旨的范围内适当加以变更而实施,它们都包含在本发明的技术范围内。

[0080] 实施例1

[0081] 在100mL的茄型烧瓶中,将富马酸5.00mmol与DMF10mL与甲酸3.5mL在25℃下混合,使其完全溶解,取得溶液A。另外制备将氧氯化锆八水合物4.97mmol与DMF10mL与甲酸3.5mL在25℃下混合并使其完全溶解而得到的溶液B,在25℃下用1小时将溶液B滴下添加到溶液A中。在溶液A中,富马酸相对于溶剂的比率为0.370mol/L,在溶液B中,氧氯化锆八水合物相对于溶剂的比率为0.368mol/L,氧氯化锆八水合物的滴加速度为0.0828mmol/分钟。之后,在130℃下静置1天,得到悬浮液。将所得到的沉淀固态物用20mL的DMF实施3次洗涤过滤,之后用20mL的异丙醇实施3次洗涤过滤,将所得到的滤饼用真空干燥炉减压干燥120℃×24小时,得到1.00g生成物质(收率84.2%)。

[0082] 实施例2

[0083] 在1L的茄型烧瓶中,将氯化钴(II)六水合物3.05mmol、2,2'-二硫代二苯甲酸10.42mmol、叠氮化钠10.40mmol与DMF150mL在25℃下混合,使其完全溶解,取得溶液A。另外制备将三羧酸苯3.08mmol、4,4'-双吡啶3.10mmol与乙醇150ml混合并完全溶解而得到的溶液B,在25℃下用3小时将溶液B滴下添加到溶液A中。在溶液A中,氯化钴(II)六水合物相对于溶剂的比率为0.0203mol/L,2,2'-二硫代二苯甲酸相对于溶剂的比率为0.0695mol/L,在溶液B中,三羧酸苯及4,4'-双吡啶的合计相对于溶剂的比率为0.0412mol/L。此外,三羧酸苯及4,4'-双吡啶的合计量的滴加速度为0.0343mmol/分钟。之后,在25℃下搅拌4天,得到悬浮液。将所得到的沉淀固态物用30mL的DMF实施3次洗涤过滤,将所得到的滤饼用真空干燥炉减压干燥120℃×24小时,得到1.16g生成物质(收率90.0%)。

[0084] 实施例3

[0085] 在100mL的SUS-304制耐压容器(包含特氟隆(注册商标)内筒管)中,将对苯二甲酸0.50mmol与甲醇20mL混合,使其完全溶解,得到溶液A。将在其中将3.69mmol的$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$与甲醇20mL混合并使其完全溶解而得到的溶液B在25℃下用30分钟滴下添加到溶液A中,添加1.57g的2M NaOH in MeOH(0.2g/2.5ml),放入搅拌子搅拌5分钟。在溶液A中,对苯二甲酸相对于溶剂的比率为0.0250mol/L,在溶液B中,$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$相对于溶剂的比率为0.185mol/L,$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$的滴加速度为0.123mmol/分钟。之后,在125℃下静置20小时。将所得到的沉淀固态物用30mL的甲醇实施3次洗涤过滤,将所得到的滤饼用真空干燥炉减压干燥120℃×24小时、150℃×24小时,得到0.12g生成物质(收率70.0%)。

[0086] 实施例4

[0087] 在50mL的茄型烧瓶中,将5.04mmol的2,5-呋喃二羧酸与10.59mmol的NaOH与15mL的离子交换水混合,使其完全溶解,得到溶液A。将使5.04mmol的$AlCl_3 \cdot 6H_2O$与10mL的离子交换水混合并完全溶解而得到的溶液B在25℃下用30分钟滴下添加到溶液A中。在溶液A中,2,5-呋喃二羧酸相对于溶剂的比率为0.336mol/L,在溶液B中,$AlCl_3 \cdot 6H_2O$相对于溶剂的比率为0.504mol/L,$AlCl_3 \cdot 6H_2O$的滴加速度为0.168mmol/分钟。之后,在100℃下回流24小时,得到悬浮液。将所得到的沉淀固态物用50mL的水实施3次离心分离洗涤,将所得到的滤饼用真空干燥炉干燥80℃×24小时,得到0.67g生成物质(收率67%)。

[0088] 比较例1

[0089] 在50mL的SUS-304制耐压容器(包含特氟隆(注册商标)内筒管)中,将2-氨基对苯二甲酸3.0mmol完全溶解于将二甲基甲酰胺(DMF)与MeOH以1/1(体积比)混合而成的25mL中,得到溶液A。在25℃下向其中一次性添加1.518mmol的$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$,放入搅拌子搅拌5分钟。之后,在150℃下静置16小时。将所得到的沉淀固态物用10mL的DMF实施3次洗涤过滤,将所得到的滤饼用真空干燥炉减压干燥120℃×24小时、150℃×24小时,得到0.62g生成物质(收率89.4%)。

[0090] 比较例2

[0091] 在100mL的SUS-304制耐压容器(包含特氟隆(注册商标)内筒管)中,将对苯二甲酸7.483mmol完全溶解于将二甲基甲酰胺(DMF)与MeOH以9/1(体积比)混合而成的25mL中,得到溶液A。在25℃下将该溶液A一次性滴加到4.523mmol的$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$中并混合,放入搅拌子搅拌5分钟。之后,在150℃下静置16小时。将所得到的沉淀固态物用10mL的DMF实施3次洗涤过滤,将所得到的滤饼用真空干燥炉减压干燥120℃×24小时、150℃×24小时,得到0.35g生成物质(收率24.6%)。

[0092] 比较例3

[0093] 在100mL的SUS-304制耐压容器(包含特氟隆(注册商标)内筒管)中,将1H-1,2,3-三唑3.178mmol和2,5-噻吩二羧酸1.521mmol溶解于二甲基甲酰胺(DMF)56.64g中,得到溶液A。在25℃下向该溶液A中一次性添加5.268mmol的$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$并混合,放入搅拌子搅拌20分钟。之后,进一步将对苯二甲酸1.522mmol在25℃下混合,放入搅拌子搅拌20分钟,在100℃下搅拌48小时,得到悬浮液。将所得到的沉淀固态物用30mL的DMF实施3次洗涤过滤,将所得到的滤饼用真空干燥炉减压干燥120℃×24小时,得到0.65g生成物质(收率66.2%)。

[0094] 比较例4

[0095] 将溶液B滴下添加到溶液A中之后,在25℃下回流18小时,除此以外,进行与实施例4相同的操作,得到生成物质。

[0096] (1)空隙率的测定

[0097] 对实施例及比较例中生成的物质以下述条件进行XRD测定,取得cif文件,用Mercury这样的软件读入cif文件,在所得到的数据中输入为Void contact surface(空隙接触面)的probe Radius(探头半径)1.5Å、Approx.Grid Spacing(近似网格间距):0.7Å,求出空隙率。

[0098] 装置:Rigaku公司制SmartLab

[0099] 射线源:Cu

[0100] 测定范围:2θ＝3～40°

[0101] 步长:0.01°

[0102] 扫描速度:3°/min

[0103] 测定温度:室温(25℃)

[0104] (2)最大孔径L及最小孔径S的测定

[0105] 由在上述的空隙率测定时得到的Mercury的制图,得到包含细孔尺寸及细孔形状的晶体结构,按照上述的步骤(a1)～(a3),确定最大孔径L及最小孔径S。

[0106] (3)分解开始温度的测定

[0107] 将得到的MOF在调湿为25℃、相对湿度50％的空气气氛下保持12小时而进行前处理后,在氮气流下以升温速度:5℃/分钟进行升温,升温至500℃时,在该区间(25～500℃)中,在JIS K0129的热分析通用规则中规定的DTA测定中,将见到分解行为的点作为分解开始温度。

[0108] (4)相对压力(P/P_0)(P为水蒸汽压、P_0为饱和水蒸汽压)＝0.1时的吸水量的测定

[0109] 前处理条件:

[0110] (i)将样品从100℃加热至比各自的MOF的分解开始温度低50℃的温度,实施12小时减压干燥。

[0111] (ii)与前处理装置(BELPREP VACII)连接,将试样管内的空气排气后,导入N_2气(纯度99.999％以上)至大气压。

[0112] (iii)之后,将试样管从前处理装置卸下,用精密天平(小数点以下4位数以上表示)测定3次重量,得到其平均(W1)。在使用精密天平时,为了排除静电的影响,利用离子发生器。

[0113] (iv)量取想要测定的样品约50mg,使用长脚漏斗在标准试样管的下部的球体部分直接放入样品。

[0114] (v)将玻璃棒返回至试样管内,用快速密封塞上之后测量1次整体的重量,临时确认添加样品量,将装有样品的试样管与前处理装置连接,将试样管内进行排气。

[0115] (vi)在试样管内充分成为低压之后,开始加热(抽真空继续)。

[0116] 测定装置:MicrotracBEL株式会社制BELSORP-max

[0117] 测定条件:

[0118] (i)以重量百分率(wt％)计水的吸附量通过在测定软件中输入样品重量、测定温度下的水的信息(饱和蒸气压等),设定想要测定的测定相对压力等而开始测定,从而作为(水吸附量/(测定样品的量)×100)进行计算。

[0119] (ii)作为吸附物质的超纯水被放入溶剂积存部中并与装置连接后,进行最低3次脱泡处理(将溶剂积存部浸渍于充满于杜瓦瓶中的液氮中,使超纯水冻结。

[0120] (iii)确认充分冻结之后,打开溶剂积存部上部的阀而将溶剂积存部设定为真空。关闭溶剂积存部上部的阀,将冻结后的水融化,将超纯水内包含的空气作为气体取出),完成吸附物质的准备。

[0121] (iv)在测定软件中输入样品重量、测定温度下的水的信息(饱和蒸气压等),设定想要测定的测定相对压力等并按下测定开始按钮。

[0122] (v)之后按照软件的指示,设置充满液氮的杜瓦瓶或进行样品试样管的设置,进行

测定。

[0123] (vi)由所得到的结果导出相对压力(P/P0)(P为水蒸汽压、P0为饱和水蒸汽压)＝0.1时的吸水量。

[0124] 将结果示于表1中。

[0125]

表1

	金属离子	有机配体	金属离子/有机配体（摩尔比）	最大孔径L（Å）	最小孔径S（Å）	最大孔径L/最小孔径S	分解开始温度(℃)	P/P_0=0.1时的吸水量(ml／g)
实施例1	Zr	富马酸	0.99	7.31	5.66	1.29	250	150
实施例2	Co	三羧酸苯 2,2'-二硫代二苯甲酸 4,4'-双吡啶	0.18	3.70	3.16	1.17	250	54
实施例3	Al	对苯二甲酸	7.38	6.57	5.96	1.10	250	79
实施例4	Al	2,5-呋喃二羧酸	1.00	3.76	3.18	1.18	220	53
比较例1	Ti	2-氨基对苯二甲酸	0.51	4.54	4.09	1.11	200	32
比较例2	Ti	对苯二甲酸	0.60	4.37	4.02	1.09	200	26
比较例3	Zn	2,5-噻吩二羧酸 对苯二甲酸 三唑	0.85	13.75	4.87	2.82	200	21
比较例4	Al	2,5-呋喃二羧酸	1.00	没有确认到晶体				

[0126] 在实施例1～4中,得到最大孔径L/最小孔径S为1.0～2.0、分解开始温度超过200℃的结晶性的MOF,与此相对,比较例1～3的MOF不满足最大孔径L/最小孔径及分解开始温度中的至少任一个要件,此外在比较例4中由于将溶液B滴下添加到溶液A中之后的回流条件不适宜,因此通过利用XRD测定的测定无法确认结晶性物质。需要说明的是,实施例2、实

施例3、比较例1、比较例2及比较例3中观察到的贯通孔P_{max}与其他的贯通孔交叉。

[0127] 产业上的可利用性

[0128] 本发明的MOF例如可适宜地用于气体、有机分子的吸附及除去。作为气体,例如可列举出水(水蒸汽)、二氧化碳、氢、一氧化碳、氧、氮、碳数1～4的烃、稀有气体、硫化氢、氨、硫氧化物、氮氧化物、硅氧烷等。作为有机分子,例如可列举出碳数5～8的烃、碳数1～8的醇、碳数1～8的醛、碳数1～8的羧酸、碳数1～8的酮、碳数1～8的胺、碳数1～8的酯、碳数1～8的酰胺等。需要说明的是,上述有机分子也可以包含芳香环。

[0129] 附图标记说明

[0130] 11内接圆

[0131] 21截面

[0132] 22贯通孔P_{max}

[0133] 23a、23b贯通孔P_{max}的外周

[0134] 24贯通孔P_{max}的中心轴

[0135] 25最大孔径L

[0136] 26最小孔径S

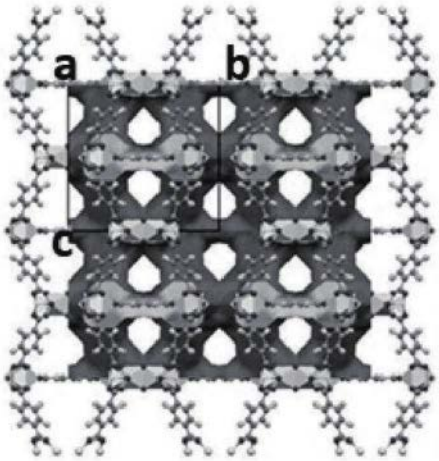


图1

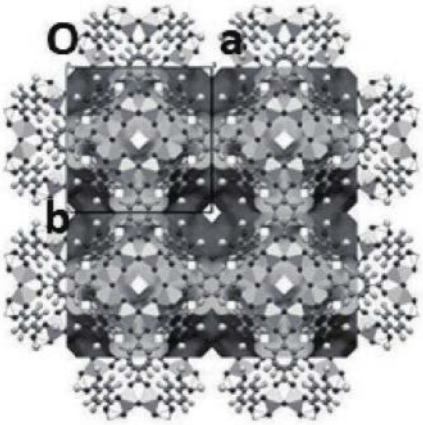


图2

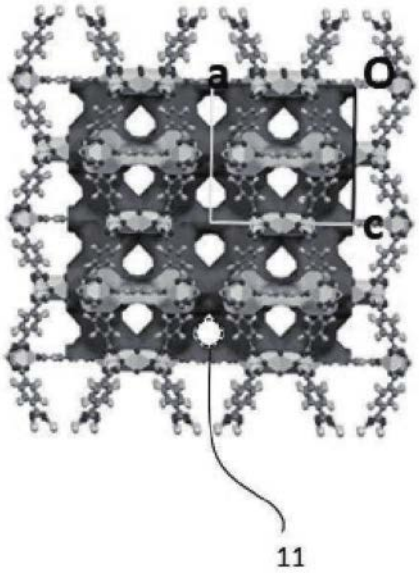


图3

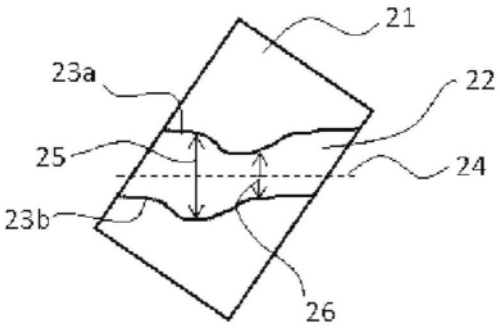


图4