

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 02806061. X

[51] Int. Cl.

C07F 1/08 (2006.01)

C07F 3/06 (2006.01)

C07F 19/00 (2006.01)

B01J 31/22 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 2 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1240703C

[22] 申请日 2002.3.7 [21] 申请号 02806061. X

[30] 优先权

[32] 2001. 3. 8 [33] DE [31] 10111230.0

[86] 国际申请 PCT/EP2002/002523 2002.3.7

[87] 国际公布 WO2002/070526 德 2002.9.12

[85] 进入国家阶段日期 2003.9.5

[71] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 U·米勒 M·黑塞 L·洛贝雷

M·赫尔茨勒 J-D·阿恩特

P·鲁道夫

审查员 陈 宁

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

有机金属骨架材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种制备有机金属骨架材料的方法，包括使包含金属盐和至少一种能与金属离子配位的至少二齿有机化合物的流体混合物在至少一种碱和溶剂存在下反应，其中所述溶剂含有至少一种环状酰胺(内酰胺)和/或至少一种环状酯(内酯)。

1. 一种制备有机金属骨架材料的方法，包括使包含金属盐和至少一种能与金属离子配位的至少二齿有机化合物的流体混合物在至少一种碱和溶剂存在下反应，其中所述溶剂包含至少一种环状酰胺和/或至少一种环状酯，并且其中所述骨架材料根据 Langmuir 法测定的比表面积 $>50\text{m}^2/\text{g}$ 。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述金属选自锌、铜、钴、镍、钯、铂、钨、铑的金属盐及其两种或更多种的混合物。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中所述碱选自有机胺类。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中所述有机化合物选自取代和未取代的单环和多环芳族二羧酸以及含有至少一个杂原子的取代和未取代的单环和多环芳族二羧酸。

5. 一种有机金属微孔骨架材料，该材料包含金属离子和至少一种与其配位连接的至少二齿有机化合物，该材料可通过根据权利要求 1-4 中任一项的方法制备。

6. 如权利要求 5 所述的有机金属骨架材料，其由 Langmuir 法测定的比表面积 $>500\text{m}^2/\text{g}$ 。

7. 如权利要求 5 或 6 所述的有机金属骨架材料作为催化剂、吸附剂、干燥剂、阻燃剂、活性物质的储藏材料或储存材料、传感器材料、颜料或电子元件的用途。

8. 一种使至少一种有机化合物反应的方法，其中使该有机化合物与至少一种如权利要求 7 所述的催化剂接触。

9. 如权利要求 8 所述的方法，其中所述反应选自氧化、还原、开环反应、C-C 偶联反应、环氧化、加成反应、胺化、水合、醚化、烷氧基化、脱羧、脱羧、脱水、脱氢、氢化、异构化、C-C 键断裂、重整、异构化、低聚、聚合；废气和废水的催化提纯、光催化。

有机金属骨架材料及其制备方法

本发明涉及新的有机金属骨架材料、一种制备它们的方法以及它们作为吸附剂、干燥剂、阻燃剂、活性物质的储藏材料或储存材料或催化剂的用途。

有机金属骨架材料本身已知。关于该主题，我们参见科学出版物—Yaghi 等人，*J. Solid State Chem.*(固态化学杂志)，第 152 卷(1)，3-20，该文献总结了该技术领域迄今为止的发展。EP-A 0 790 253 中描述了一种制备这类材料的方法。该专利要求保护的制备微孔材料的方法包括将包含至少一种其中所定义金属离子的溶液与具有含有多齿官能团的亚结构的配体在其中所定义模板化合物存在下混合。作为这类材料的应用，该出版物提及一种从气体和液体中除去杂质的方法。在该出版物中，既没提及也没建议所述材料的其它用途。所述方法(该方法用非常少的量来进行)得到对于这类材料的工业规模生产而言不令人满意的产率，例如对于对苯二甲酸锌骨架，产率低于 70%。该文献和其它现有技术都没有描述例如对于使用有机骨架材料作为催化剂的、提供所需高产率的、工业上相关的制备方法。

本发明的目的是提供一种制备这类骨架材料的方法，该方法首先可以以工业规模和高产率制备这类材料，其次还导致原则上是新的材料。

我们发现该目的通过使用 N-甲基吡咯烷酮作为溶剂或溶剂组分来制备有机金属骨架材料而实现。以此方式，骨架材料可以以高产率来生产。

因此，本发明

提供一种制备有机金属骨架材料的方法，该方法包括使包含金属盐和至少一种能与金属离子配位的至少二齿有机化合物的流体混合物，例如溶液或悬浮体在至少一种碱和溶剂存在下反应，其中所述溶剂包含至少一种环状酰胺(内酰胺)和/或至少一种环状酯(内酯)，例如 N-甲基吡咯烷酮；

提供一种有机金属微孔骨架材料，该材料包含金属离子和至少一种与其配位连接的至少二齿有机化合物，该材料可通过包括使包含金属盐和至

少一种能与金属离子配位的至少二齿有机化合物的流体混合物，例如溶液或悬浮体在至少一种碱和溶剂存在下反应的方法制备，其中所述溶剂包含至少一种环状酰胺(内酰胺)和/或至少一种环状酯(内酯)，例如 N-甲基吡咯烷酮；以及

提供所述有机金属骨架材料作为催化剂、吸附剂、干燥剂、阻燃剂、储藏材料、活性物质的储存材料、传感器材料、颜料或电子元件的用途。

本发明所用金属盐中的可能金属成分是元素周期表第 Ia、IIa、IIIa、IVa-VIIIa 和 Ib-VIb 族元素，其中特别优选锌、铜、镍、钯、铂、钨、铼和钴。

作为能与金属离子配位的至少二齿有机化合物，原则上可使用适于该目的且满足上述条件的所有化合物。该有机化合物尤其必须具有至少两个可与金属盐的金属离子、尤其是与上述 Ia、IIa、IIIa、IVa-VIIIa 和 Ib-VIb 族金属形成键的中心。这些有机化合物可尤其选自如下物质：

取代和未取代的单环和多环芳族二羧酸以及含有至少一个杂原子的取代和未取代的单环和多环芳族二羧酸。

具体实例是：

苯、萘、吡啶或喹啉的二羧酸。

本发明方法中使用的溶剂是包含单独的环状酰胺和/或环状酯或还与适合的共溶剂一起的溶剂。适合的共溶剂原则上是所有能溶解所述至少二齿有机化合物的质子和/或非质子有机溶剂。可提及的实例是：

芳族溶剂，例如苯、氯苯、甲苯或二甲苯，或卤代烃，例如氯仿。

可使用的碱是所有能使上述二齿化合物脱质子的有机碱。具体实例是：

三乙胺，氢氧化四烷基铵，例如氢氧化四丙基铵。

因此，本发明还涉及一种上述其中所述碱选自有机胺类的方法。

本发明有机金属骨架材料的制备例如按如下进行：首先将有机化合物溶解在一种溶剂或溶剂混合物中，之后优选在连续搅拌下加入金属盐。所述金属盐的加入可通过任何所需方法进行。

当所述溶液一变均匀，就开始添加碱。

通过过滤、离心分离或喷雾干燥，将反应之后得到的包含有机金属骨

架材料的沉淀从反应混合物的母液中分离出来。为了除去附着的溶剂和残留碱,可将以此方式分离出来的骨架材料进行干燥步骤。在该干燥步骤中,优选将压力降低,以使有机金属骨架材料的孔至少部分变空。

上述顺序的工艺步骤也可以以本领域熟练技术人员公知的方式进行改变,或者所述步骤也可按其它顺序进行。

因此,本发明还涉及一种包含金属离子和至少一种与其配位连接的至少二齿有机化合物的有机金属微孔骨架材料,该材料可通过包括使包含金属盐和至少一种能与金属离子配位的至少二齿有机化合物的流体混合物,例如溶液或悬浮体在至少一种碱和溶剂存在下反应的方法制备,其中所述溶剂包含至少一种环状酰胺(内酰胺)和/或至少一种环状酯(内酯)。

根据本发明得到的有机金属骨架材料含有微孔,按照 Pure Applied Chem(纯应用化学). 45, 第 71 页及以下、尤其是第 79 页(1976)的定义,这些微孔对本发明而言是直径为 2nm 或以下的孔。微孔的存在可由根据 DIN 66131、66134 的确定有机金属骨架材料在 77K 下的氮气保留能力的吸着测量结果看出。此处,具有 I 型形状的典型等温线表明存在微孔。

根据 Langmuir 模型(DIN 66131, 66134)计算的比表面积优选高于 $5\text{m}^2/\text{g}$,更优选高于 $50\text{m}^2/\text{g}$,尤其高于 $500\text{m}^2/\text{g}$,并且可延伸到高于 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 的范围。

本发明的有机金属骨架材料尤其用作吸附剂、干燥剂、阻燃剂、活性物质的储藏材料或储存材料、传感器材料、颜料、电子元件或催化剂,尤其是用作可广泛应用的催化剂。

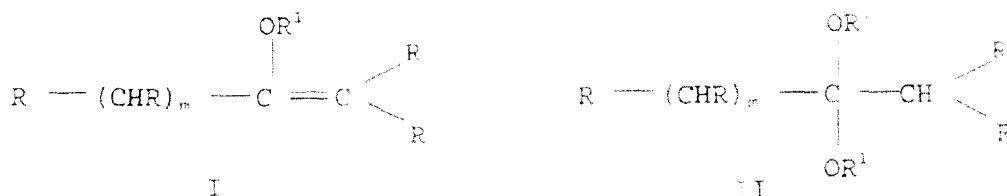
催化剂的应用领域尤其是:

氧化,还原,开环反应,C-C 偶联反应和环氧化,C-C 键的形成如烷基化、酰化;加成反应如羰基化、胺化、水合、醚化、烷氧基化;消去反应如脱羧、脱羧、脱水;脱氢和氢化,异构化,C-C 键断裂如裂化和氢化裂化;重整;低聚,聚合;废气和废水的催化提纯,光催化。

因此,本发明还涉及一种使至少一种有机化合物反应的方法,其中使该有机化合物与根据本发明的至少一种催化剂接触。

当本发明的有机金属骨架材料用作催化剂时特别有利,因为它们的催

化剂性能可通过改变金属和/或能与金属离子配位的至少二齿有机化合物而改变或调节。因此,例如 C-C 叁键的反应可通过本发明的含锌有机金属骨架材料来催化。本发明的催化剂适用于制备式 I 或 II 的化合物的方法:



其中 R^1 是氢或脂族、脂环族、芳脂族、芳族或杂环基团或酰基,其中各取代基可含有不与炔属物质或丙二烯系物质反应的其它取代基,基团 R 相互独立地是氢或可相互连接形成环的脂族、脂环族、芳脂族、芳族或杂环基团,以及 m 是 0 或 1,所述方法通过在气相、液相或超临界相中在升高的温度下将式 III 化合物



加成到式 IV 或 V 的炔属物质或丙二烯系物质上而进行,



其中 R^1 和 R 定义如上。

适合的反应原料是任何炔烃、丙二烯系物质或其混合物。然而,一般使用工业上容易获得的具有 2-8 个碳原子或 3-8 个碳原子的炔属物质和丙二烯系物质。特别优选丙炔和丙二烯,尤其是其中存在这些物质的烃料流。

含有羟基的化合物 R^1OH 可以是水、任何醇、酚或羧酸。一般而言,优选醇,尤其是具有 1-16 个碳原子的链烷醇,单环酚类和低分子量羧酸,例如具有 1-16 个碳原子的那些。特别优选低级醇,尤其是甲醇。

含有羟基的化合物的加成反应在多相催化剂存在下,在气相、液相或超临界相中,在固定床上或在流化床中,于 25-400℃、优选 100-250℃、特别优选 120-200℃ 的温度下,在取决于所用原料一般为 0.1-100 巴、尤其是 0.8-20 巴的压力(或者是基于原料的各分压总和的压力)下进行。

因此,例如丙炔或丙二烯与甲醇的反应可取决于反应条件而选择性地

生成 2-甲氧基丙烯或 2,2-二甲氧基丙烷。可由本发明得到的式 I 烯醇醚和式 II 二烷氧基化合物是制备活性化合物和香料的有价值的中间体。这些烯醇醚尤其是例如用于制备作为制备异植醇用的中间体的 γ,δ -不饱和酮的广受欢迎的原料。

若尤其要得到所述烯醇醚，则通过消去 1 摩尔 R^1OH ，可将式 II 化合物以本身公知的方式转变成相应的式 I 烯醇醚。用于该目的的许多方法见于 DE-A-35 35 128、DE-A-37 22 891、DE-A-38 04 162、Chemical Abstracts(化学文摘)，第 94 卷(19)；156 241 及以后和 DE-A-19544450。

有关制备上述化合物的其它细节可见于 EP-A 1 050 510，本申请此处全面引入其相关内容作为参考。

同样，乙烯基酯可由相应的酸和乙炔来制备，使得一般可通过本领域熟练技术人员公知的方法来活化取代的炔属物质或丙二烯系物质。

其它金属，例如 Cu、Pd、Au、Ru、Ni、Rh、Co 和 Pt 可催化氢化反应和脱氢反应，包括例如燃料电池应用中甲醇向氢气的转化。

由于有机金属骨架材料的广泛可变性，若选定的作为骨架成分的金属是其氧化态可容易改变的金属，例如已知的许多过渡金属，则它们一般也可用于氧化、环氧化和还原反应。

除改变骨架金属成分之外，其催化行为也可通过改变有机成分来控制。若例如将羧酸、磺酸、三氟磺酸或其它酸性基团引入有机成分中，则所得有机金属骨架材料可用作异构化、酯化、醚化、烷氧基化、水合、脱水、闭环反应和开环反应或 C-C 偶联反应中的多相固体酸。

可提及的其它反应是：

C-C 键形成反应，例如烷基化、酰化；加成反应，例如羰基化、胺化、水合；消去反应，例如脱羧、脱羧；脱氢和氢化；C-C 键断裂，例如裂化和氢化裂化；重整；氧化和环氧化；低聚、聚合；废气和废水的催化提纯、光催化。

若有机成分带有胺基，或者例如将吡啶的二羧酸酯用作有机成分，则这些材料可用于碱催化。

若将烷基取代的芳族二羧酸用作有机成分，则可制备随后适于借助空

气在该烷基链上形成氢过氧化物的有机金属骨架材料，以将这些过氧化物用于烯烃的多相催化选择性环氧化。

作为有机金属骨架材料的高表面积和它们的孔隙率的结果，也可将它们用作吸附剂、干燥剂、阻燃剂、药物缓释用储藏材料和储存材料。

此外，由于这些材料的高孔隙率和表面积，它们也可例如在气体检测或诸如“化学芯片”应用领域中用作传感器或用于传感器。

也可将这些化合物用于或用作电子元件或功能材料。

取决于具体应用，本发明的有机金属骨架材料可以在反应器中以粉末形式使用或成型为挤出物、丸粒、颗粒、环形等或施用于载体上，例如作为由金属或聚合物制成的蒸馏填料或蜂窝体和编织筛上的涂料。这些反应取决于具体应用可在液相、气相或超临界相中进行。

此外，可使用塑料领域中已知的所有成型和加工方法，例如挤出、共挤出和掺入共混聚合物中。

下列实施例将解释本发明。

实施例

实施例 1

在反应烧瓶中，将 24.9g 对苯二甲酸溶解在 43.6g 1-甲基-2-吡咯烷酮与 8.6g 氯苯和 24.9g 二甲基甲酰胺的混合物中，并将所得混合物在搅拌下升温至 70℃。向该溶液中加入 52.2g 硝酸锌。一小时后，同样在 70℃下，向该悬浮体中加入 30g 三乙胺。将所得溶液在 70℃下搅拌另外 2 小时。将沉淀的白色对苯二甲酸锌骨架材料滤出，并在室温下干燥，随后在 200℃下烘焙。由两个干燥步骤产生的重量损失为 23wt%。基于锌的用量。产率为 87%。

比表面积的测定使用 Micromeritics 的仪器(ASAP 2000)通过容量分析来进行，根据 Langmuir 模型的计算值为 1063m²/g。

实施例 2

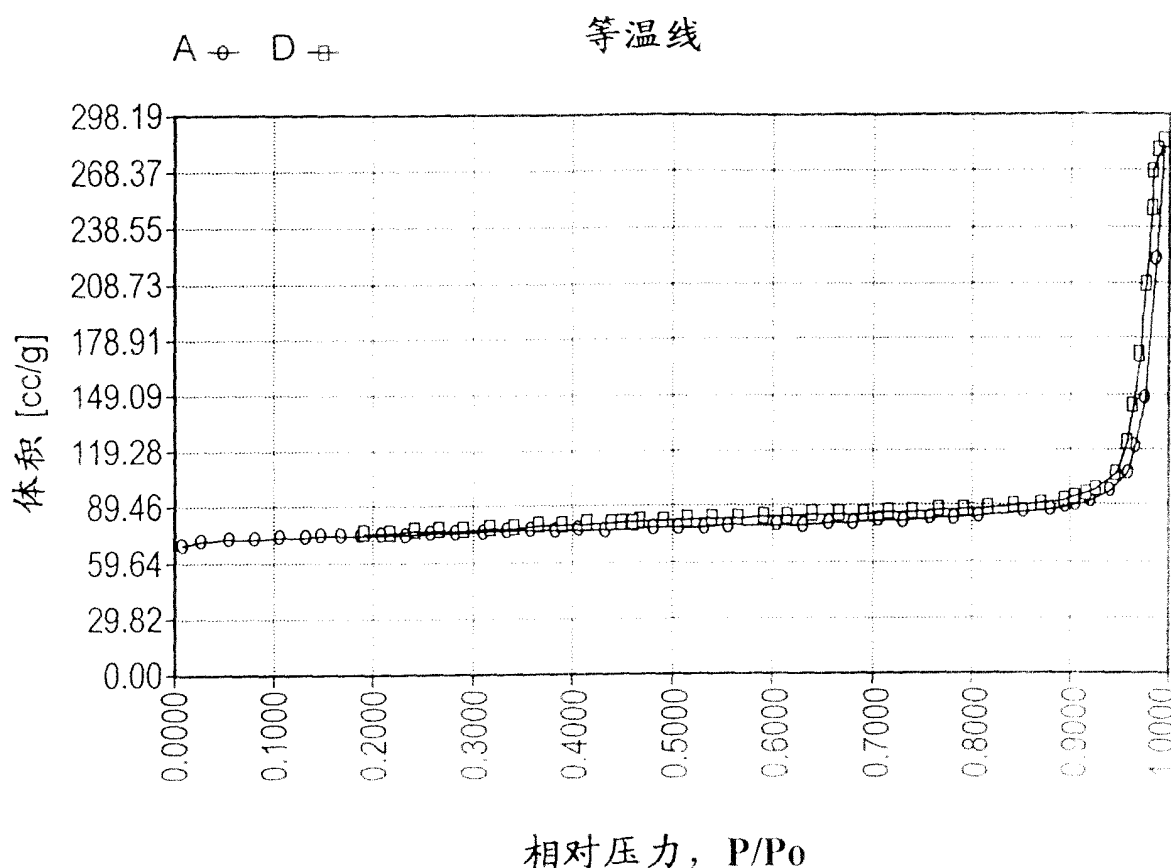
将 1320g 1-甲基-2-吡咯烷酮置于反应烧瓶中，在 30 分钟内与 64.2g 对

苯二甲酸混合。在连续搅拌下在 1 小时内向该溶液中加入 87.6g 硝酸铜，并使混合物均化。最后，在 2 小时内加入 81g 三乙胺，并将该混合物搅拌另外 1 小时。

将产物滤出，用约 2 升水洗涤，并在真空干燥箱中于 150℃ 下干燥。

基于铜的用量，产率为 88%。

在 77K 下的氮气等温线的记录(见图)表明微孔材料的典型 I 型等温线达到 $p/p^0 < 0.9$ 。



由该图计算的 Langmuir 比表面积为 334m²/g。

实施例 3(4-叔丁基苯甲酸乙烯酯的制备)

将 2.5g 实施例 1 中制备的催化剂与 100g 1-甲基-2-吡咯烷酮一起置于高压釜中，并与 40g 4-叔丁基苯甲酸混合。在对高压釜施加 5 巴的氮气后，加热至 180℃，随后引入 20 巴的乙炔，并通过引入额外量的乙炔以将该压力保持 24 小时。将所得反应混合物通过 GC 进行分析，表明所用酸的转化率为 94%，4-叔丁基苯甲酸乙烯酯的选择性为 83%。

实施例 4(2-甲氧基丙烯的制备)

将 55g 按实施例 1 所述制备的催化剂以丸粒形式安装于差式循环反应器中。借助 HPLC 泵以 1.5g/h 供入液体料流(甲醇/环己烷的 10:1 混合物)。在 250℃下将丙炔以 6g/h 的气体流速引入。丙炔的转化率为 30%，2-甲氧基丙烯的选择性为 80%。

当不用催化剂重复该实验时，没有观察到丙炔发生反应。