(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117377528 A
(43)申请公布日 2024.01.09

(21)申请号 202280036262.6

(22)申请日 2022.05.20

(30)优先权数据
63/191,579 2021.05.21 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.11.20

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2022/030183 2022.05.20

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/246150 EN 2022.11.24

(71)申请人 埃克森美孚技术与工程公司
地址 美国新泽西州

(72)发明人 C·W·艾布尼 J·J·谢奥 M·T·卡佩列夫斯基 D·A·祖罗 J·M·福尔科夫斯基

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
专利代理师 林柏楠 刘金辉

(51)Int.Cl.
B01J 20/30(2006.01)

权利要求书3页 说明书15页 附图23页

(54)发明名称

金属-有机骨架Cu(Qc)2的制备方法和规模化

(57)摘要

本发明提供制备金属-有机骨架的方法,其产率为在金属-有机骨架材料中的至少约50体积%金属-有机骨架/升合成溶液和/或在金属-有机骨架材料中的约75摩尔%金属-有机骨架。本发明还提供在水溶液中制备MOF $Cu(Qc)_2$的方法,其中将含有小于约30体积%水的溶剂组合物与缓冲剂和多种试剂合并以提供合成溶液。

CN 117377528 A

1.一种制备金属-有机骨架的方法,其包括以下步骤:

将乙醇、至少一种溶剂、乙酸金属盐和喹啉-5-羧酸混合以提供合成溶液,其中所述溶剂是有机溶剂,并且所述合成溶液是非水性的,且具有至少0.04至0.4摩尔的喹诺酮-5-羧酸/升合成溶液的浓度;

将所述合成溶液加热到反应温度;和

降低反应温度以获得金属-有机骨架材料,其具有至少约50体积%金属-有机骨架/升合成溶液的体积产率。

2.一种制备金属-有机骨架的方法,其包括以下步骤:

提供包含至少一种溶剂的溶剂组合物;

将所述溶剂组合物与多种固体试剂合并以提供合成溶液,其中所述多种固体试剂包含乙酸金属盐和至少0.04至0.4摩尔的喹诺酮-5-羧酸/升合成溶液;

将所述合成溶液加热到至少80℃或更高的反应温度;和

降低反应温度以获得金属-有机骨架材料,其中金属有机骨架材料包含约75摩尔%的金属-有机骨架。

3.权利要求2所述的制备金属-有机骨架的方法,其中所述溶剂组合物是非水性的。

4.权利要求2或3所述的制备金属-有机骨架的方法,其中所述溶剂选自二甲基甲酰胺和/或四氢呋喃。

5.权利要求1或2所述的制备金属-有机骨架的方法,其中乙酸金属盐在合成溶液中的浓度是约0.16至0.24摩尔/升溶剂。

6.前述权利要求中任一项所述的制备金属-有机骨架的方法,其中金属-有机骨架具有约9.0至约12.7体积%的溶剂包藏率。

7.一种制备金属-有机骨架的方法,其包括以下步骤:

将乙醇、乙酸金属盐和喹啉-5-羧酸混合以提供合成溶液,其中所述合成溶液是非水性的,且具有至少0.04至0.4摩尔的喹诺酮-5-羧酸/升合成溶液的浓度;

将所述合成溶液加热到反应温度;和

降低反应温度以获得金属-有机骨架材料,其中金属有机骨架材料包含75摩尔%产率的金属-有机骨架/升合成溶液。

8.前述权利要求中任一项所述的制备金属-有机骨架的方法,其中将合成溶液加热至少约24至约72小时的时间。

9.前述权利要求中任一项所述的制备金属-有机骨架的方法,其中反应温度以约0.1至约10℃/小时的速率降低。

10.前述权利要求中任一项所述的制备金属-有机骨架的方法,其中金属-有机骨架材料包含MOF $Cu(Qc)_2$。

11.权利要求10所述的制备金属-有机骨架的方法,其中MOF $Cu(Qc)_2$具有在约474纳米的波长处的吸附最大值(λmax)。

12.金属-有机骨架MOF $Cu(Qc)_2$,其具有在约474纳米的波长处的吸附最大值(λmax),并且具有约9.0至约12.7体积%的溶剂包藏率,其中金属-有机骨架通过包括以下步骤的方法制备:

将乙醇、二甲基甲酰胺、乙酸铜水合物和喹啉-5-羧酸混合以提供合成溶液,其中所述

合成溶液具有约0.04摩尔的喹诺酮-5-羧酸/升合成溶液的浓度;

将所述合成溶液加热到至少80℃的反应温度;和

降低反应温度以获得金属-有机骨架材料,其包含至少75摩尔%的金属-有机骨架MOF $Cu(Qc)_2$。

13.一种制备MOF $Cu(Qc)_2$的方法,其包括以下步骤:

提供溶剂组合物,其中所述溶剂组合物包含小于约30体积%的水;

将所述溶剂组合物与缓冲剂和多种试剂合并以提供合成溶液,其中所述试剂包含一种或多种金属盐和一种或多种连接体;和

将所述合成溶液加热到至少85℃或更高的反应温度达到至少4小时以获得MOF $Cu(Qc)_2$。

14.权利要求13所述的制备MOF $Cu(Qc)_2$的方法,其中金属盐是乙酸金属盐。

15.权利要求13所述的制备MOF $Cu(Qc)_2$的方法,其中连接体是喹诺酮-5-羧基。

16.权利要求13所述的制备MOF $Cu(Qc)_2$的方法,其中缓冲剂包含由烷基桥连的吗啉和磺酸。

17.权利要求13所述的制备MOF $Cu(Qc)_2$的方法,其中缓冲剂包含布朗斯台德酸及其共轭碱,或布朗斯台德碱及其共轭酸。

18.权利要求13所述的制备MOF $Cu(Qc)_2$的方法,其中缓冲剂是碳酸氢盐或碳酸钠。

19.权利要求13所述的制备MOF $Cu(Qc)_2$的方法,其中缓冲剂是MOPS、Na MOPS或$NaHCO_3$。

20.权利要求13、14、15、16、17、18或19所述的制备MOF $Cu(Qc)_2$的方法,其中所述合成溶液在约100℃和约160℃之间加热。

21.权利要求13、14、15、16、17、18、19或20所述的制备MOF $Cu(Qc)_2$的方法,其中所述溶剂组合物包含水、醇和/或四氢呋喃。

22.权利要求21所述的制备MOF $Cu(Qc)_2$的方法,其中所述醇选自正丙醇、异丙醇、甲醇、乙醇、正丁醇。

23.权利要求13、14、15、16、17、18、19、20或21所述的制备MOF $Cu(Qc)_2$的方法,其中所述溶剂组合物通过评估汉森溶解度参数进行选择。

24.权利要求13、14、15、16、17、18、19、20、21、22或23所述的制备MOF $Cu(Qc)_2$的方法,其中所述合成溶液在静态、转动或搅拌条件下加热。

25.权利要求13所述的制备MOF $Cu(Qc)_2$的方法,其中所述溶剂组合物包含水和丙酮。

26.前述权利要求中任一项所述的方法,其中MOF $Cu(Qc)_2$具有约0.5微米至约755微米的粒度。

27.前述权利要求中任一项所述的方法,其中MOF $Cu(Qc)_2$具有约200至约300m^2/克的BET表面积。

28.前述权利要求中任一项所述的方法,其中MOF $Cu(Qc)_2$具有在0.5巴和195°K下约40至约90立方厘米/克的CO_2容量。

29.前述权利要求中任一项所述的方法,其中MOF $Cu(Qc)_2$具有在0.5巴和195°K下约60立方厘米/克的CO_2容量。

30.前述权利要求中任一项所述的方法,其中MOF $Cu(Qc)_2$具有在303°K下约1.8至约2.6毫摩尔/克的乙烷吸附容量。

31.前述权利要求中任一项所述的方法,其中MOF $Cu(Qc)_2$具有约2.0至约2.4的乙烷吸附容量。

32.前述权利要求中任一项所述的方法,还包括过滤金属-有机骨架材料的步骤。

33.前述权利要求中任一项所述的方法,还包括洗涤金属-有机骨架材料的步骤。

34.前述权利要求中任一项所述的方法,还包括在溶剂中研制金属-有机骨架材料的步骤。

35.前述权利要求中任一项所述的方法,其中将权利要求28、29和30所述的步骤重复至少一次。

36.前述权利要求中任一项所述的方法,其中金属-有机骨架显示在约10°和约15°之间的2θ值处的粉末x-射线衍射峰,对于经干燥的金属-有机骨架$Cu(Qc)_2$而言显示在约25°和约30°之间的2θ值处的粉末x-射线衍射峰。

37.前述权利要求中任一项所述的方法,其中MOF $Cu(Qc)_2$显示在与通过传统合成制得的金属-有机骨架$Cu(Qc)_2$相等的2θ值处的粉末x-射线衍射峰。

金属-有机骨架Cu(Qc)2的制备方法和规模化

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2021年5月21日提交的美国临时申请No.63/191579的优先权和权益，将其全部内容引入本文以供参考。

[0003] 领域

[0004] 本申请总体涉及制备金属-有机骨架的方法以提供提高的产率和在金属-有机骨架材料中的更高摩尔百分比的金属-有机骨架，更尤其提供提高的产率和更高摩尔百分比的MOF $Cu(Qc)_2$，其作为乙烷选择性吸附剂用于气体分离应用。

[0005] 背景

[0006] 金属-有机骨架(“MOF”)是由金属和多位(multi-topic)有机连接体组成的材料，其可自组装形成配位网络。MOF可以具有用于不同应用的各种用途，包括气体储存、气体分离、催化、传感和环境保护。通过调节孔尺寸和通过使用提供强静电的无机连接体，已经达到新的选择性水准。有时不能达到分子筛分水准，这是因为难以将孔尺寸控制在3至4埃的范围内，该范围大部分与气体分子的分离相关。即使当显示孔尺寸可调节时，反应合成的产率也可以很低。所以，无法大量生产适用于工业规模化的金属-有机骨架(“MOF”)材料。

[0007] 概述

[0008] 本发明提供制备方法以获得在金属-有机骨架材料中的至少约50体积％金属-有机骨架/升合成溶液的产率。制备金属-有机骨架的方法包括将乙醇、至少一种溶剂、乙酸金属盐和喹啉-5-羧酸混合以提供合成溶液。所述至少一种溶剂是有机溶剂。所述合成溶液是非水性的，且具有至少0.04至0.4摩尔的喹诺酮-5-羧酸/升合成溶液的浓度。将合成溶液加热到反应温度。降低反应温度以获得金属-有机骨架材料，其具有至少约50体积％金属-有机骨架的体积产率。在一方面，在合成溶液中的乙酸金属盐的浓度是约0.16至约0.24摩尔/升溶剂。在一方面，金属-有机骨架具有约9.0至约12.7体积％的溶剂包藏率(solvent inclusion)。在一方面，将所述合成溶液加热至少约24至约72小时的时间。在一方面，反应温度以约0.1至约10℃/小时的速率降低。在一方面，金属-有机骨架材料包含MOF $Cu(Qc)_2$。在一方面，MOF $Cu(Qc)_2$具有在约474纳米的波长处的吸附最大值(λmax)。

[0009] 本发明还提供制备在金属-有机骨架材料中的约75摩尔％金属-有机骨架的方法。这些制备75摩尔％金属-有机骨架的方法包括提供包含至少一种溶剂的溶剂组合物。将溶剂组合物与多种固体试剂合并以提供合成溶液。将合成溶液加热到至少80℃或更高的反应温度。降低反应温度以获得金属-有机骨架材料，其中75摩尔％的金属-有机骨架材料是金属-有机骨架。所述多种固体试剂包含乙酸金属盐和至少0.04至0.4摩尔的喹诺酮-5-羧酸/升合成溶液。在一方面，溶剂组合物是非水性的。在一方面，溶剂选自二甲基甲酰胺和/或四氢呋喃。在一方面，金属-有机骨架具有约9.0至约12.7体积％的溶剂包藏率。在一方面，金属-有机骨架具有约9.0至约12.7体积％的溶剂包藏率。在一方面，将所述合成溶液加热至少约24至约72小时的时间。在一方面，反应温度以约0.1至约10℃/小时的速率降低。在一方面，金属-有机骨架材料包含MOF $Cu(Qc)_2$。在一方面，MOF $Cu(Qc)_2$具有在约474纳米的波长处的吸附最大值(λmax)。

[0010] 本发明还提供制备75摩尔%产率的金属-有机骨架/升合成溶液的方法。在该方法中,将乙醇、乙酸金属盐和喹啉-5-羧酸混合以提供合成溶液。将合成溶液加热到反应温度。降低反应温度以获得金属-有机骨架材料,其包含75摩尔%产率的金属-有机骨架/升合成溶液。在这些方法中,合成溶液是非水性的,并具有至少0.04至0.4摩尔的喹诺酮-5-羧酸/升合成溶液的浓度。在一方面,将所述合成溶液加热至少约24至约72小时的时间。在一方面,反应温度以约0.1℃至约10℃/小时的速率降低。在一方面,金属-有机骨架材料包含MOF Cu(Qc)$_2$。在一方面,MOF Cu(Qc)$_2$具有在约474纳米的波长处的吸附最大值(λmax)。

[0011] 本发明还提供金属-有机骨架,即MOF Cu(Qc)$_2$,其具有在约474纳米的波长处的吸附最大值(λmax),并具有约9.0至约12.7体积%的溶剂包藏率。该金属-有机骨架通过包括以下步骤的方法制备:将乙醇、二甲基甲酰胺、乙酸铜水合物和喹啉-5-羧酸混合以提供合成溶液。该合成溶液具有约0.04摩尔的喹诺酮-5-羧酸/升合成溶液的浓度。将合成溶液加热到至少80℃的反应温度,并降低反应温度以获得具有至少75摩尔%金属-有机骨架MOF Cu(Qc)$_2$的金属-有机骨架材料。

[0012] 本发明还提供在水溶液中制备MOF Cu(Qc)$_2$的方法。该方法包括提供包含小于约30体积%水的溶剂组合物。将该溶剂组合物与缓冲剂和多种试剂合并以提供合成溶液。将合成溶液加热到至少80℃或更高的反应温度达到至少4小时以获得MOF Cu(Qc)$_2$。所述试剂包括一种或多种金属盐和一种或多种连接体。在一方面,金属盐是乙酸金属盐。在一方面,连接体是5-羧基喹啉。在一方面,缓冲剂包含由烷基桥连的吗啉和磺酸。在一方面,缓冲剂包含布朗斯台德酸及其共轭碱,或布朗斯台德碱及其共轭酸。在一方面,缓冲剂是碳酸氢盐或碳酸钠。在一方面,缓冲剂是MOPS、Na MOPS或$NaHCO_3$。在一方面,所述溶剂组合物通过评估汉森(Hansen)溶解度参数进行选择。

[0013] 本文公开的这些和其它特征和优点以及它们的有利应用和/或用途将通过下文的详述显现。

[0014] 附图简述

[0015] 为了帮助本领域的技术人员制备和使用本发明的主题材料,参考以下附图,其中:

[0016] 图1是显示合成制得的MOF Cu(Qc)$_2$的热重分析结果的图表,其中显示9-12.7%的溶剂包藏率。

[0017] 图2A、图2B、图2C和图2D显示本发明合成材料的粉末x-射线衍射图案。

[0018] 图3是在试验1中使用本发明方法合成的MOF Cu(Qc)$_2$材料(晶体)在3.0kV 8.8mm x 2.00k SE(L)下获取的SEM图像。

[0019] 图4是在试验1中使用本发明方法合成的MOF Cu(Qc)$_2$材料在3.0kV8.8mm x 400SE(L)下获取的SEM图像。

[0020] 图5是在试验1中使用本发明方法合成的MOF Cu(Qc)$_2$材料在3.0kV8.7mm x 10.0k SE(L)下获取的SEM图像。

[0021] 图6是在试验1中使用本发明方法合成的MOF Cu(Qc)$_2$材料在3.0kV8.7mm x 2.00k SE(L)下获取的SEM图像。

[0022] 图7是在试验1中使用本发明方法合成的MOF Cu(Qc)$_2$材料在3.0kV8.7mm x 400SE(L)下获取的SEM图像。

[0023] 图8显示使用现有技术合成方法制得的MOF Cu(Qc)$_2$材料以及使用本发明方法制

得的MOF Cu(Qc)$_2$材料的吸附最大值(垂直虚线)和UV-Vis。

[0024] 图9显示在600mL和2L规模下用Cu(OAc)$_2$合成的MOF Cu(Qc)$_2$在195°K下的CO_2吸附等温线。

[0025] 图10显示实施例1的MOF Cu(Qc)$_2$材料在195°K下的CO_2吸附数据。

[0026] 图11显示使用替代溶剂(与二甲基甲酰胺不同)合成的MOF Cu(Qc)$_2$的粉末x-射线衍射图案。

[0027] 图12是使用现有技术方法合成的对比MOF Cu(Qc)$_2$材料在3.0kV8.4mm x 10.0k SE(L)下获取的SEM图像。

[0028] 图13是使用现有技术方法合成的对比MOF Cu(Qc)$_2$材料在3.0kV8.4mm x 2.00k SE(L)下获取的SEM图像。

[0029] 图14是使用现有技术方法合成的对比MOF Cu(Qc)$_2$材料在3.0kV8.4mm x 2.00k SE(L)下获取的SEM图像。

[0030] 图15是使用现有技术方法合成的对比MOF Cu(Qc)$_2$材料在3.0kV8.5mm x 2.00k SE(L)下获取的SEM图像。

[0031] 图16是使用现有技术方法合成的对比MOF Cu(Qc)$_2$材料在3.0kV8.5mm x 400k SE(L)下获取的SEM图像。

[0032] 图17显示在实施例3中使用不同溶剂组合物合成的MOF Cu(Qc)$_2$材料的粉末x-射线衍射图案。

[0033] 图18显示使用含水溶剂组合物合成的MOF Cu(Qc)$_2$材料的粉末x-射线衍射图案,该含水溶剂组合物包含相对于有机连接体和金属总量计的1.2当量浓度的缓冲剂。

[0034] 图19是显示使用实施例3的试验-11、-12、-13和-14中的含水溶剂组合物合成的MOF Cu(Qc)$_2$材料的热重分析结果的图表。

[0035] 图20A和图20B是实施例3的试验-11的MOF Cu(Qc)$_2$材料(晶体)在2.0kV 13.4mm x 4.50k SE(L)和2.0kV 13.4mm x 3.50k SE(L)下获取的SEM图像。

[0036] 图21A和图21B是实施例3的试验-12的MOF Cu(Qc)$_2$材料在2.0kV13.2mm x 22.0k SE(L)和2.0kV 13.2mm x 4.50k SE(L)下获取的SEM图像。

[0037] 图22A和图22B是实施例3的试验-13的MOF Cu(Qc)$_2$材料在2.0kV13.1mm x 20.0k SE(L)和2.0kV 13.1mm x 4.50k SE(L)下获取的SEM图像。

[0038] 图23A和图23B是实施例3的试验-14的MOF Cu(Qc)$_2$材料在2.0kV13.1mm x 10.0k SE(L)和2.0kV 13.1mm x 5.00k SE(L)下获取的SEM图像。

[0039] 图24显示在实施例3的试验-1和试验-2中通过丙酮/水合成法制得的MOF Cu(Qc)$_2$材料的粉末x-射线衍射图案。

[0040] 图25是显示在实施例3的试验-1和试验-2的丙酮/水合成法中在各种温度下的本体(Mass)$Cu(BF_4)_2\ 6H_2O$的热重分析的图表。

[0041] 图26A和图26B是实施例3的试验-1的MOF Cu(Qc)$_2$材料在2.0kV13.6mm x 19.2k SE(L)和2.0kV 13.6mm x 5.00k SE(L)下获取的SEM图像。

[0042] 图27A和图27B是实施例3的试验-2的MOF Cu(Qc)$_2$材料在2.0kV13.3mm x 25.0k SE(L)和2.0kV 13.3mm x 4.50k SE(L)下获取的SEM图像。

[0043] 详述

[0044] 在公开和描述本发明的方法和装置之前,应理解的是除非另有说明,本发明不限于特定的化合物、组分、组合物、反应物、反应条件、配体、催化剂结构、茂金属结构等;除非另有说明,它们可能会有所不同。还应理解,本文中使用的术语仅用于描述具体实施方案的目的,并不旨在进行限制。

[0045] 就本公开而言,适用以下定义:

[0046] 如本文所用,本文所用的术语冠词和定冠词应理解为包括复数和单数。

[0047] 如本文所用,术语“元素周期表”是指2015年12月International Union of Pure and Applied Chemistry(IUPAC)的元素周期表。

[0048] 如本文所用,“等温线”是指当体系温度保持恒定时,吸附物的吸附随着浓度的变化。

[0049] 术语“盐”包括通过酸或碱的中和而制备的化合物的盐,这取决于在本文所述化合物上发现的特定配体或取代基。当本发明化合物含有相对酸性的官能团时,可以通过使这些化合物的中性形式与足量的所需碱接触,无论是纯的还是在合适的惰性溶剂中,由此获得碱加合盐。碱加合盐的实例包括钠盐、钾盐、钙盐、铵盐、有机氨基盐或镁盐,或类似的盐。酸加合盐的实例包括衍生自无机酸如盐酸、氢溴酸、硝酸、碳酸、一氢碳酸、磷酸、一氢磷酸、二氢磷酸、硫酸、一氢硫酸、氢碘酸或亚磷酸等的那些,以及衍生自相对无毒有机酸如乙酸、丙酸、异丁酸、丁酸、马来酸、苹果酸、丙二酸、苯甲酸、琥珀酸、辛二酸、富马酸、乳酸、扁桃酸、邻苯二甲酸、苯磺酸、对甲苯磺酸、柠檬酸、酒石酸、甲磺酸等的盐。本公开的某些特定化合物同时包含碱性和酸性官能团,这使得化合物能够转化为碱加合盐或酸加合盐。还包括盐的水合物。

[0050] 术语“溶剂”表示和包括用于溶解分子以形成溶液的体系,其中溶剂是溶液的主要组分,被溶解的分子包含次要组分或溶质。

[0051] 术语“试剂”表示和包括分子、化合物或混合物,其添加到体系中以引起化学反应或检测是否发生反应,这些物质在反应过程中可以消耗或转变,或没有消耗或转变。

[0052] 术语“汉森(Hansen)溶解度参数”表示任何分子的内聚能密度分解成三个部分,大致是分散力、永久偶极-永久偶极力、以及分子氢键合力。在两个不同分子之间的相应汉森溶解度参数的相似性表示溶解度的高相似性。相反,具有显著不同的汉森溶解度参数的分子不太容易溶解。在Charles M.汉森的“Hansen Solubility Parameters:A User's Handbook,2nd Ed.”中提供完全且充分的定义和解释。

[0053] 术语“粉末X-射线衍射”或PXPD表示使用X射线的衍射提供对材料的结构表征的科学技术。在材料中的对称排序且具有规则周期性的那些原子将导致散射x-射线的结构干扰,在这里,路径长度的差异是波长的整数倍,根据Bragg法则产生衍射最大值。

[0054] 应当理解,在本文所述的具有一个或多个手性中心的任何化合物中,如果没有明确指出绝对立体化学,则各中心可以独立地具有R-构型或S-构型或其混合物。因此,本文提供的化合物可以是对映体纯的,或是立体异构体混合物。此外,应理解,在本文所述的具有一个或多个双键以产生可定义为E或Z的几何异构体的任何化合物中,各双键可独立地为E或Z或其混合物。同样,应理解,在任何所述化合物中,也意在包括所有互变异构形式。

[0055] 此外,本文提供的化合物还可以在构成此类化合物的一个或多个原子处包含非天然比例的原子同位素。例如,化合物可以用放射性同位素例如氚(^{3}H)、碘-125(^{125}I)或碳-14

(^{14}C)进行放射性标记。主题化合物的所有同位素变体,无论是否具有放射性,都旨在包含在本公开的范围内。

[0056] 在本文的详细描述和权利要求中的所有数值表示用“约”或“大约”修饰的指定值,并考虑试验误差和本领域技术人员可预期的变化。

[0057] 金属-有机骨架(“MOF”或复数形式“MOFs”)是由金属和多位(multi-topic)有机连接体组成的材料,其自组装形成配位网络。如本文所用,“金属有机骨架”可以是如美国专利申请No.62/839,261中所述的混合金属有机骨架,或金属-有机骨架体系,或混合金属混合有机骨架体系。

[0058] MOF具有在许多不同应用领域中的广泛潜在用途,包括气体储存、气体分离、催化、传感和环境保护。金属-有机骨架MOF Cu(Qc)$_2$(Qc是喹诺酮-5-羧基)具有在从链烷烃分离烯烃方面的潜在应用,特别是从乙烯分离乙烷。

[0059] 乙烷和乙烯是轻质烃,它们用作光化学工业中的化学原料。从天然气分离和回收这些分子通常使用低温蒸馏进行,这是一种高能耗方法。近期已经发现吸附是另一种有效的分离方法。吸附可以在室温下操作,这显著节省能量。但是,吸附剂必须是有效且稳定的。发现金属-有机骨架是有效的。另外,金属-有机骨架可以在较低的成本下提供高吸附率。但是,与低温蒸馏方法相比,金属-有机骨架可以具有略低的选择性,和在稳定性方面存在问题。

[0060] 关于用于石油工业的气体吸附,金属-有机骨架分成两类:乙烯选择性吸附剂和乙烷选择性吸附剂。对于商业应用,使用乙烷选择性吸附剂从典型裂解气(C_2H_6/C_2H_4 1:12-15体积:体积)分离乙烯,通常比乙烯选择性吸附剂更有效,尤其获得纯度为99.8%的聚合级乙烯。乙烷选择性吸附剂通常需要仅仅一个周期的吸收工艺以得到聚合级乙烯,参见Liang等,2018。这些乙烷选择性MOF吸附剂包括金属-有机骨架Cu(Qc)$_2$(“MOF Cu(Qc)$_2$”),参见Chen等,“调节在正方形-晶格配位网络中的孔尺寸用于CO_2的尺寸选择性筛分”,Chem.Int.Ed.,55,10268-10272,2016;Lin等,“在具有铁-过氧点位的金属有机骨架中的乙烷/乙烯分离”,Science362,2018。与乙烯相比,MOF Cu(Qc)$_2$通过范德华力优先吸附乙烷。在其它乙烷选择性MOF中,MOF Cu(Qc)$_2$具有对于从天然气(“NG”)分离乙烷的高选择性,这是由于其具有分子尺寸的超级微孔结构。

[0061] 如Chen等在supra,2016中所述,为了获得金属-有机骨架材料,网状结构化学可以用于控制孔尺寸和分子化学,这是难以在其它类别多孔材料中实现的。在混杂的超级微孔材料中,孔尺寸可以通过短的有机连接体实现。另外,具有比孔分子筛分更大的动力学直径的分子可以被排除,这能在允许较小分子通过的同时达到超高的选择性。不幸的是,分子筛分难以实现气体分子的分离,这是因为在3-4埃(“Å”)范围内的孔尺寸对控制提出挑战。此外,观察到在低温下的摄取差异大,这可以来源于孔收缩、较慢的气体扩散速率或减少的热运动。实际上,这些动力学行为是在筛分材料时不期望的,因为它们会诱发开门效应和损失筛分能力。

[0062] Chen等在supra,2016中也报道了仅仅知道几种分子筛用于在环境条件或接近环境条件下从CH_4和/或N_2分离CO_2。在几个这些实例中,未表征的活化结构对观察到的分子筛分起作用。配位网络总是显示对于CO_2更优先于N_2和/或CH_4,这是由于吸附物-吸附剂的相互作用弱。

[0063] 但是,Chen等在supra,2016中报道了精细调节孔尺寸能得到超分子异构,即,产生具有相同化学组成、但具有不同拓扑结构的网络。实例是式[M(喹啉-5-羧基)$_2$]$_n$的五个配位网络,Qc-5-M-dia(M=Co、Ni、Zn和Cu,dia=双重,3D钻石形网络)和Qc-5-Cu-sql-α(sql=2D正方形晶格网络),它们通过溶剂热方式从喹啉-5-羧酸及其相应的金属盐合成。

[0064] 还发现Qc-5-M-dia和Qc-5-Cu-sql-α是超分子异构体。该材料然后通过单组分气体吸着、气体混合物的动态突破、温度程序化解吸("TPD")和分子模型进行研究。在该过程中,Qc-5-Cu-sql-α在去溶剂化成Qc-5-Cu-sql-β时经历不可逆的相变,后者是Qc-5-Cu-sql-α的更稳定的多态形式。即使在试图在水中加热或浸泡21天以进行再溶剂化之后,b-相也不会转变返回a-相。有趣的是,Qc-5-Cu-sql-β在293K和1atm下吸附中等量的CO_2,但是在相同条件下吸附极少量的CH_4或N_2,这反映出筛分作用。Qc-5-M-dia作为在四面体空间群中的双重互穿dia网络进行结晶,而Qc-5-Cu-sql-α在单斜空间群$P2_1/c$中结晶。在金属阳离子周围的配位几何形状是扭曲的八面体:每个金属配位到四个氧原子(来自两个羧酸基团)和两个氮原子(来自两个喹啉环)。连接体配体的不同取向使得能在Qc-5-Cu中出现超分子异构现象。Qc-5-Cu-dia和Qc-5-Cu-sql-α显示分别具有**4.8 Å**和**3.8 Å**直径的1D通道,以及分别34.7%和23.5%的网络空隙空间。

[0065] 随着报道的这些前景,MOF Cu(Qc)$_2$目前面临的挑战是生产成本高和/或水蒸气不稳定性,这些问题必须在这些金属-有机骨架投入商业应用之前得到解决。需要在不损失性能的情况下简单快速地合成MOF。为了进一步降低MOF Cu(Qc)$_2$的成本,已经研究不同的合成方法。另外,已经建议后合成或预合成的改进方式以提高MOF的水蒸气稳定性且不损失性能。例如,已经考察在室温下合成铜基Cu(Qc)$_2$的简易方法,及其对于乙烷/乙烯分离的性能和从天然气回收乙烷的性能。参见Tang,Y.等,"Cu(Qc)$_2$的室温合成及其用于从轻质烃捕集乙烷的应用",Chem.Eng.Sci.,213,2020。在发现本发明方法之前,该材料仅仅以少量制得。

[0066] 本发明方法提供在制备金属-有机骨架材料和金属-有机骨架方面的多种改进:(1)改变合成条件(包括不同的金属盐)以制备具有与先前技术不同的微晶形态和不同的CO_2容量的金属-有机骨架材料;(2)改变合成的浓度以提高所制得的金属-有机骨架的体积产率;和(3)金属-有机骨架的合成进行规模化以达到较大的规模(由于合成条件的其它改变)。

[0067] 传统合成

[0068] 传统上,金属-有机骨架通过预合成或市售的连接体与金属离子的反应制备。在被称为"原位连接体合成"的替代性方法中,可由原材料在反应介质中原位生成指定的有机连接体(连接体)。在金属-有机骨架的合成中,有机分子不仅是结构导向剂,而且是要作为骨架结构的一部分并入的反应物。考虑到这一点,在常规合成中通常使用升高的反应温度。最近还已经提出溶剂热反应条件、结构导向剂、矿化剂以及微波辅助合成或蒸汽辅助转化。

[0069] 如本文提到,传统合成通常是通过常规电加热进行的反应,且没有任何平行反应。在传统合成中,反应温度是金属-有机骨架合成的主要参数,并通常区分两个温度范围,溶剂热和非溶剂热,这决定所用反应设置的种类。溶剂热反应通常在封闭容器中在自生压力下在所用溶剂的沸点附近进行。非溶剂热反应是在环境压力下在低于或等于沸点处发生,这简化了合成要求。非溶剂热反应可进一步分类为室温或升高的温度。

[0070] 金属-有机骨架的传统合成是在溶剂中在室温至大约250℃的温度下进行。热量从

热源、炉、经由对流传递。或者,可通过电势、电磁辐射、机械波(超声波)或以机械方式引入能量。能量源与持续时间、压力和引入系统的每分子的能量密切相关,并且这些参数各自可对形成的金属-有机骨架及其形态具有强烈影响。

[0071] 如本文所述,制备MOF Cu(Qc)$_2$的原始合成方法包括溶剂热方法,其中需要高温(105℃)和长反应时间(48小时)。在Chen等2016.中,通过溶剂热方式从HQc(喹啉-5-羧酸)及其相应的金属盐合成了式[M(喹啉-5-羧基)$_2$]$_n$的五个配位网络,Qc-5-M-dia(M=Co、Ni、Zn和Cu,dia=双重,3D钻石形网络)和Qc-5-Cu-sql-α(sql=2D正方形晶格网络)。

[0072] 但是此后,近期已经开发了MOF Cu(Qc)$_2$的室温合成。参见例如Tang,Y.等,supra,2020。其中,将ZnO(23.49mg,0.29mmol)和Cu(BF$_4$)$_2$·6H$_2$O水溶液(0.44g,0.58mmol)分散在12mL乙醇中,并在环境温度下超声处理10分钟以得到(Zn,Cu)羟基复盐[(Zn,Cu)(OH)BF$_4$],这是中间体溶液。然后加入HQc(0.10g,0.58mmol)的DMF溶液(12mL)。同时,该混合物进行搅拌,并使合成反应进行1-12小时。然后,通过过滤收集作为紫色粉末的RT-Cu(Qc)$_2$,随后用DMF洗涤,并在乙醇中浸泡1天。将样品在真空中在393K下干燥8小时。发现将ZnO加入Cu(BF$_4$)$_2$·6H$_2$O溶液对于促进Cu(Qc)$_2$的室温合成而言是重要的。在溶液中的ZnO和Cu(BF$_4$)$_2$形成(Zn,Cu)羟基复盐作为中间体,据报道其具有优异的阴离子交换能力(Zhao等,2015;Li等,2017;Wu等,2019),并且在环境条件下促进来自[(Zn,Cu)(OH)BF$_4$]的OH$^-$和BF$_4^-$与Qc$^-$的快速交换。

[0073] 本发明的制备金属有机骨架的方法

[0074] 本发明方法涉及合成大量的金属-有机骨架MOF Cu(Qc)$_2$和该材料随后在吸附分离应用中的用途,特别是用于乙烷和乙烯的分离。由于具有小的孔尺寸,MOF Cu(Qc)$_2$材料也具有用于其它分离应用的前景用途。

[0075] 使用本发明方法制得的MOF Cu(Qc)$_2$显示可用于乙烷/乙烯混合物的吸附分离。本发明方法提供改进的规模化合成金属-有机骨架材料,该材料的性能与在文献中报道的原始合成得到的材料不同。乙酸金属盐可以用于得到具有与先前合成的材料相比相当/改进的品质的金属-有机骨架材料。金属盐的改变允许浓度显著增加,这改进了产品的体积产率且不会损失质量。与使用较低浓度/不同金属盐的合成方法相比,本发明产品显示不同的晶体尺寸和形态。显示金属-有机骨架材料发生改变,例如UV-Vis光谱所示。

[0076] 如下文中进一步描述的实例所示,本发明的制备金属-有机骨架的方法能获得在金属-有机骨架材料中的至少约50体积%的金属-有机骨架/升合成溶液。本发明方法包括将乙醇、至少一种溶剂、乙酸金属盐和喹啉-5-羧酸混合以提供合成溶液。在一个具体方案中,溶剂是有机溶剂。合成溶液是非水性的,且具有至少0.04至0.4摩尔的喹诺酮-5-羧酸/升合成溶液的浓度。将该合成溶液加热到反应温度。降低反应温度以获得金属-有机骨架材料,其具有至少约50体积%金属-有机骨架的体积产率。

[0077] 根据此方法的各个方面,乙酸金属盐在合成溶液中的浓度是约0.16至约0.24摩尔/升溶剂。另外,金属-有机骨架可以具有约9.0至约12.7体积%的溶剂包藏率。在一方面,将合成溶液加热至少约24至约72小时的时间。在一方面,反应温度以约0.1至约10℃/小时的速率降低。在一方面,金属-有机骨架材料是MOF Cu(Qc)$_2$。在一方面,MOF Cu(Qc)$_2$具有在约474纳米的波长处的吸附最大值(λmax)。

[0078] 本发明还提供制备在金属-有机骨架材料中的约75摩尔%产率的金属-有机骨架

的方法。这些制备金属-有机骨架的方法使用具有至少一种溶剂的溶剂组合物。将溶剂组合物与多种固体试剂合并以产生合成溶液。将合成溶液加热到至少80℃或更高的反应温度。降低反应温度以得到金属-有机骨架材料,其中约75摩尔%的金属-有机骨架材料是金属-有机骨架。此方法使用多种固体试剂,包括乙酸金属盐和至少0.04至0.4摩尔的喹诺酮-5-羧酸/升合成溶液。在一方面,溶剂组合物是非水性的。在一方面,溶剂选自二甲基甲酰胺和/或四氢呋喃。在一方面,金属-有机骨架具有约9.0至约12.7体积%的溶剂包藏率。在一方面,金属-有机骨架具有约9.0至约12.7体积%的溶剂包藏率。在一方面,将合成溶液加热至少约24至约72小时的时间。在一方面,反应温度以约0.1至约10℃/小时的速率降低。在一方面,金属-有机骨架材料包含MOF Cu(Qc)$_2$。在一方面,MOF Cu(Qc)$_2$具有在约474纳米的波长处的吸附最大值(λmax)。

[0079] 本发明方法还可以提供75摩尔%产率的金属-有机骨架/升合成溶液。在该方法中,将乙醇、乙酸金属盐和喹啉-5-羧酸混合以提供合成溶液。合成溶液是非水性的,并具有至少0.04至0.4摩尔的喹诺酮-5-羧酸/升合成溶液的浓度。将合成溶液加热到反应温度。降低反应温度以获得金属-有机骨架材料,其包含75摩尔%产率的金属-有机骨架/升合成溶液。在一方面,将合成溶液加热至少约24至约72小时的时间。在一方面,反应温度以约0.1至约10℃/小时的速率降低。在一方面,金属-有机骨架材料包含MOF Cu(Qc)$_2$。在一方面,MOF Cu(Qc)$_2$具有在约474纳米的波长处的吸附最大值(λmax)。

[0080] 本发明还提供金属-有机骨架MOF Cu(Qc)$_2$,其具有在约474纳米的波长处的吸附最大值(λmax),和具有约9.0至约12.7体积%的溶剂包藏率。该金属-有机骨架通过包括以下步骤的方法制备:将乙醇、二甲基甲酰胺、乙酸铜水合物和喹啉-5-羧酸混合以提供合成溶液。为了获得MOF Cu(Qc)$_2$,该合成溶液具有约0.04摩尔的喹诺酮-5-羧酸/升合成溶液的浓度,并将该合成溶液加热到至少80℃的反应温度。然后降低反应温度以得到金属-有机骨架材料,其包含至少75摩尔%的金属-有机骨架MOF Cu(Qc)$_2$。

[0081] 在实例中还描述了制备MOF Cu(Qc)$_2$的其它新方法,其中使用本文提供的含水溶液。在这些方法中,将溶剂组合物与缓冲剂和多种试剂合并以提供合成溶液。所述试剂包含一种或多种金属盐和一种或多种连接体。溶剂组合物包含小于约30体积%的水。在该方法的一方面中,溶剂组合物可以通过评估汉森溶解度参数进行选择。在一方面,溶剂组合物包含水和丙酮。将合成溶液加热到至少85℃或更高的反应温度达到至少4小时以获得MOF Cu(Qc)$_2$。在一方面,可以在静态、转动或搅拌的条件下加热合成溶液。

[0082] 此外,根据此方法的一个实施方案,金属盐是乙酸金属盐,并且连接体是5-羧基喹啉。使用乙酸盐制得的材料显示具有相同的结构和相同的(若非更大的)表面积和分离性能。缓冲剂可以是由烷基桥连的吗啉和磺酸。缓冲剂可以是布朗斯台德酸及其共轭碱,或布朗斯台德碱及其共轭酸。另外,缓冲剂可以是碳酸氢盐或碳酸钠,例如MOPS、Na MOPS或$NaHCO_3$。

[0083] 根据本文所述的任一种本发明方法的一个实施方案,MOF Cu(Qc)$_2$可以具有约0.5微米至约755微米的粒度。另外,在一方面,MOF Cu(Qc)$_2$可以具有约200至约300m^2/克的BET表面积。在一方面,MOF Cu(Qc)$_2$具有在0.5巴和195°K下约40至约90立方厘米/克的CO_2容量。如本文描述的方法所提供,MOF Cu(Qc)$_2$可以具有在0.5巴和195°K下约60立方厘米/克的CO_2容量。在一方面,MOF Cu(Qc)$_2$可以具有在303°K下约1.8至约2.6毫摩尔/克的乙烷吸附容

量。在一方面,MOF Cu(Qc)$_2$具有约2.0至约2.4的乙烷吸附容量。

[0084] 本文所述的任一种本发明方法还可以包括过滤金属-有机骨架材料的步骤。另外,该方法可以包括洗涤金属-有机骨架材料和/或研制金属-有机骨架材料的任选步骤。过滤、洗涤和研制可以重复至少一次。

[0085] 另外,本文所述的任一种本发明方法可以提供金属-有机骨架,其显示在约10°和约15°之间的2θ值处的粉末x-射线衍射峰,对于经干燥的金属-有机骨架Cu(Qc)$_2$而言显示在约25°和约30°之间的2θ值处的粉末x-射线衍射峰。另外,本发明方法可以获得MOF Cu(Qc)$_2$,其显示在与通过传统合成制得的金属-有机骨架Cu(Qc)$_2$相等的2θ值处的粉末x-射线衍射峰。

[0086] 金属-有机骨架材料的规模化合成可以提供具有与在文献中报道的原始合成不同的性能的金属-有机骨架。MOF Cu(Qc)$_2$显示可用于乙烷/乙烯混合物的吸附分离。本发明方法使用乙酸金属盐或相似的金属盐,以获得具有与先前合成的那些材料相比相当/改进的品质的金属-有机骨架材料。在下文所述的试验中,我们发现乙酸金属盐允许浓度的显著增加,这改进了金属-有机骨架产物的体积产率且不会损害品质。另外,获得了与在使用较低浓度/不同金属盐的合成方法时不同的晶体尺寸和形态,并发现材料本身发生改变,例如在UV-Vis光谱中所示的那样。

[0087] 本发明方法改进了金属-有机骨架材料及其合成方法。首先,合成条件的改进(包括不同的金属盐)提供了具有不同微晶形态的金属-有机骨架,使得该材料适用于达到在现有技术方法中无法实现的CO_2容量。第二,调整了反应合成的浓度,从而提高了体积产率。第三,由于合成条件的其它选择,反应合成的规模化使得能以较大的规模生产金属-有机骨架材料。

[0088] 本发明方法提高了MOF Cu(Qc)$_2$的产量(其中Qc是喹诺酮-5-羧基(quinolone-5-carboxylate)),测试了该材料并随后在乙烷/乙烯的吸附分离应用中使用MOF。该材料具有小的孔尺寸,所以也在其它分离应用中具有应用前景。

实施例

[0089] 以下非限制性实施例描述本发明的特征。

[0090] 实施例1:提高工艺产率和吸附容量

[0091] 使用本发明方法进行两个反应。在一个反应中,通过在600mL不锈钢高压釜中混合240毫升(“mL”)乙醇、240mL二甲基甲酰胺、8.40克(“g”)乙酸铜水合物[Cu(OAc)$_2$·xH$_2$O]和16.0g喹啉-5-羧酸来合成MOF Cu(Qc)$_2$。将反应器密封,在250rpm下搅拌,并加热到105℃反应温度达到72小时(“h”)。将合成溶液以6℃/小时的速率在搅拌下冷却,然后当合成溶液达到室温时打开反应器。过滤金属-有机骨架材料,并回收紫色固体。金属-有机骨架材料用300mL二甲基甲酰胺、300mL乙醇进行洗涤,然后在600mL二甲基甲酰胺中在60℃下搅拌的同时进行研制,过滤,在600mL乙醇中在60℃下研制3小时,过滤,在600mL甲醇中在60℃下研制12小时,并过滤得到13.13克的紫色粉末。如图1所示,热重分析(“TGA”)显示该粉末含有12.7%溶剂,得到最终Cu(Qc)$_2$产量为11.46g(61%)。其它样品也具有极少的9-10%溶剂。

[0092] 在较大规模下,通过将800mL乙醇、800mL二甲基甲酰胺、28.0g乙酸铜水合物[Cu(OAc)$_2$·xH$_2$O]和53.33克的喹啉-5-羧酸(按照该顺序)在配备桨式顶空搅拌器的2升(“L”)

不锈钢高压釜中混合来合成Cu(Qc)$_2$。将反应器密封,在250rpm下搅拌,并加热到105℃反应温度达到72小时。将合成溶液以6℃/小时的速率在搅拌下冷却,然后当合成溶液达到室温时打开反应器。过滤金属-有机骨架材料以回收紫色固体。该固体用300mL二甲基甲酰胺、300mL乙醇进行洗涤,然后在600mL二甲基甲酰胺中在60℃下搅拌的同时进行研制,过滤,在600mL乙醇中在60℃下研制3小时,过滤,在600mL甲醇中在60℃下研制12小时,并过滤得到48.6克(通过热重分析检测,排除计算的在孔中的溶剂之后)的紫色粉末。合成制得的材料的粉末x-射线衍射图案如图2A、图2B、图2C和图2D所示。

[0093] 本发明方法与现有技术方法之间的多个明显区别如表1所示。Cu盐已从现有技术方法所用的Cu(BF$_4$)$_2$或Cu(BF$_4$)$_2$·6H$_2$O改为Cu(OAc)$_2$·xH$_2$O。另外,金属的浓度从0.024mol/L Cu增加到0.096mol/L Cu。

[0094] 表1

[0095]

样品	EtOH (mL)	DMF (mL)	Cu盐	Cu盐的量 (mol)	Qc的量(mol)	MIDAS
1	240	240	$Cu(OAc)_2 \cdot xH_2O$	0.0462 (无水基础)	0.0924	19-38258
2	800	800	$Cu(OAc)_2 \cdot xH_2O$	0.154 (无水基础)	0.308	20-5558
3	240	240	$Cu(BF_4)_2 \cdot xH_2O$	0.0462	0.0924	19-25648
4	240	240	$Cu(OAc)_2 \cdot xH_2O$	0.0924	0.185	19-72162
5	240	240	$Cu(OAc)_2 \cdot xH_2O$	0.0462	0.0924	19-72163
对比1	2	2	$Cu(BF_4)_2$	0.0001	0.0002	
对比2	6	6	$Cu(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$	0.00029	0.00058	

[0096] 如图3至图7所示,在该合成中得到的微晶的形态对于确定如何配制材料而言是重要的。为此,获取这些微晶的SEM图像。如图3、图4、图5和图6所示,观察到10至150微米的正方形棱柱杆,其中方形的尺寸比长度尺寸更小。

[0097] 在195K下检测CO_2吸附性能,这可以用于确定材料的表面积和作为替代品用于确定乙烷/乙烯分离的容量。测得所制得的MOF Cu(Qc)$_2$具有在1巴下2.30mmol/g的CO_2容量。从该CO_2吸附容量确定的BET表面积是229m^2/g,并且孔体积是0.10cm^3/g。

[0098] 为了进行比较,重现Chen,K.等人在“调节在正方形-晶格配位网络中的孔尺寸用于CO_2的尺寸选择性筛分”,Angew.Chem.Int.Ed.,55,10268-10272,2018(对比1)和Lin,W.等在“在同网状(Isoreticular)超微孔金属-有机骨架内促进乙烷/乙烯的分离”,J.Am.Chem.Soc.,140,12940-12946,2018(对比2)中描述的合成方法,以与本发明方法合成得到的数据进行比较。图12至图16是使用现有技术方法合成的对比MOF Cu(Qc)$_2$材料的SEM图像。如下表2所示,证明得到显著不同的粒度,其中与现有技术的样品相比,本发明方法得到的样品具有更高数量级的平均粒度,同时还具有显著更大(更加多分散的)范围的粒度。

[0099] 表2

[0100]

	现有技术的样品 (19-115038)	本发明合成的样品 (20-005558)
平均粒度 (微米)	14.293	303.970
中值粒度 D50 (微米)	14.453	226.461
粒度的模式(Mode) (微米)	16.193	555.706
D10粒度 (微米)	4.747	2.476
D90粒度 (微米)	22.612	753.080
样品或对比	对比	样品

[0101] 另外,如图8所示,从UV-Vis光谱可见,不同的材料显示颜色差异。其它材料显示在458nm处的最大吸收。如图8所示,使用本发明方法制得的金属-有机骨架材料显示在474nm处的最大吸收。

[0102] 如图9和图10所示,在195K下检测多个样品的CO_2摄取以确定材料的整体孔隙率(因为它们在77K下对N_2而言不是多孔的,这通常用于检测材料的表面积)。金属-有机骨架材料的CO_2容量高于在文献中的那些,证明是具有较高表面积的优异材料。参见例如Tengjiao,H.等,“用于从C_2H_4料流高度选择性吸附CO_2的超微孔金属-有机骨架Qc-5-Cu”,Ind.Eng.Chem.Res.59,7,3153-3161,2020。

[0103] 实施例2:使用替代溶剂组合物制备MOF Cu(Qc)2

[0104] 在替代溶剂组合物中合成MOF Cu(Qc)$_2$,从而代替在传统合成中的毒性二甲基甲酰胺。反应参数如下表3所示。

[0105] 表3

[0106]

THF (mL)	ACN (mL)	水 (mL)	Cu盐	Cu盐的量 (mol)	Qc的量 (mol)
240	120	120	$Cu(OAc)_2 \cdot xH_2O$	0.014 (无水基础)	0.028

[0107] 该替代溶剂组合物获得MOF Cu(Qc)$_2$,其显示如图11所示的粉末X-射线衍射图案。本发明的制备MOF Cu(Qc)$_2$的方法是十分实用的,因为使用更温和的和可能更便宜的溶剂代替毒性和有害的二甲基甲酰胺。

[0108] 实施例3:在含水溶剂组合物中制备MOF Cu(Qc)2

[0109] 在本实施例中描述在不使用极性非质子溶剂的情况下制备MOF Cu(Qc)$_2$的方法。如本文所述,制备金属-有机骨架的传统合成方法通常涉及使用有害和昂贵的极性非质子溶剂,最特别是二甲基甲酰胺(“DMF”)。通过采用汉森溶解度参数和经由引入便宜的商品缓冲剂来提供pH的匹配,替代性的溶剂配制剂(“溶剂组合物”)不需要使用有害和/或昂贵的极性非质子溶剂。所用的方式是使用具有碳酸钠/碳酸氢钠缓冲剂的水/丙酮体系,从而降低在DMF中和/或使用其它极性非质子溶剂时制备金属-有机骨架的成本。

[0110] 我们使用以下工艺通过传统方法合成MOF Cu(Qc)$_2$:将500mg的5-羧基喹啉(CAS 7250-53-5)和500mg的Cu(BF4)$_2$(MIDAS18-084608-0;CAS15684-35-2)在30mL的1:1DMF/甲醇溶液中混合。然后,将合成溶液加热至105℃下持续过夜。将这些试剂在圆底烧瓶中合并,并用夹套式冷凝器回流。

[0111] 考虑对于1:1DMF/甲醇溶液的汉森溶解度参数,这提供了不同的选择范围。重复进行上述制备过程,其中用上述溶剂组合物代替DMF/甲醇。所述溶剂组合物如下表4所示。一种合成在85℃下进行。用于制备MOF Cu(Qc)$_2$的传统合成是在DMF/MeOH中在105℃下进行,作为对照品。

[0112] 表4

[0113]

编号	溶剂组合物	pH
-1	41%MeOH,11%水,21%MeCN,27%吡啶	9.15
-2	43%丙酮,27%水,16%MeCN,14%吡啶	8.85
-3	61%丙酮,28%水,11%吡啶	8.72
-4	37%THF,26%水,36%MeCN	8.86
-5*(85℃)	62%MeOH,19%MeCN,19%吡啶	9.05
对照品	50%MeOH,50%DMF	9.35

[0114] 图17显示这些合成所得的粉末x-射线衍射(“PXRD”)数据。Cu(Qc)$_2$对照品与预期不同。观察到在替代性溶剂中合成得到的材料显示与对照品相似的峰。

[0115] 虽然知道pH在MOF合成有作用,但是在表4所示的合成中没有控制pH。这可以解释溶剂组合物的表现差的原因。但是,这没有提供关于对照试验结果的深入理解。

[0116] 所以,随后的试验包括弱酸/碱对(即,缓冲剂)以尝试控制合成方式和达到预期的阶段。缓冲剂的性能由溶解它们的溶剂本身来表示。已知大多数缓冲剂仅仅用于水溶液。因此,对于在下表5中所示的额外合成,将水的最小体积比例设定为25%。

[0117] 一种溶剂组合物确认为25%水、5%正丙醇、33%四氢呋喃、37%乙腈(表5),另一种溶剂组合物确认为73%丙酮、27%水(表6),这些溶剂组合物随着MOF Cu(Qc)$_2$合成进行考察。合成中包含浓度为1.25当量(“eq”)的缓冲剂,相对于有机连接体和金属的总和计。图18和19显示表5所示的组合物的PXRD数据。

[0118] 表5

[0119]

试验	溶剂组合物	Na_2CO_3:$NaHCO_3$	pH (理论 (theo))	pH (试验(exp)no L)
-11	25%水, 5%n-PrOH, 33%THF, 37%MeCN	30:70	9.5	11.49
-12	25%水, 5%n-PrOH, 33%THF, 37%MeCN	55:45	10	11.85
-13	25%水, 5%n-PrOH, 33%THF, 37%MeCN	80:20	10.5	12.35
-14	25%水, 5%n-PrOH, 33%THF, 37%MeCN	100:0	11	12.72

[0120] 如图18所示,粉末x-射线衍射分析显示达到共同的阶段,这与对于Cu(Qc)$_2$的预期相似。如图19所示,热重分析数据显示共同的分解温度和在样品中一致的无机含量。图20A、

图20B、图21A、图21B、图22A、图22B、图23A和图23B的SEM图像显示得到复杂的形态,从合理明确的交互生长封端的几何棱形柱到主要线状的聚集体,随着合成中的pH而变化。

[0121] 对于丙酮/水合成法,寻求的条件如下表6所示。表征数据如图24和图25所示,相应的SEM图像如图26A、图26B、图27A和图27B所示。样品2在较高的金属含量下进行以测试初始制备是用无水金属或用水合金属进行,因为Cu的摩尔体积将变化。结果表明金属含量在这种合成中不是明显的影响因素。

[0122] 表6

[0123]

样品	本体$Cu(BF_4)_2.6H_2O$	溶剂组合物	Na_2CO_3:$NaHCO_3$	pH
-1	167mg	73%丙酮,27%水	80:20	12.83
-2	225mg(167mg等于无水形式)	73%丙酮,27%水	80:20	12.83

[0124] 当在本文中提到数值上限和数值下限时,考虑从任何下限到任何上限的范围。虽然上文具体描述了示例性实施方案,但是应理解,本领域技术人员可以在不偏离本公开主旨和范围的情况下显然知晓和进行各种其他修改。因此,所附的权利要求的范围不应当受限于这些实施例和描述,而是理解为涵盖在本公开范围内的具备专利新颖性的全部特征,包括本领域技术人员理解为本公开内容的等同形式的全部特征。

[0125] 另外或作为替代,本发明涉及以下方案:

[0126] 实施方案1:一种制备金属-有机骨架的方法,其包括以下步骤:

[0127] (a)将乙醇、至少一种溶剂、乙酸金属盐和喹啉-5-羧酸混合以提供合成溶液,其中所述溶剂是有机溶剂,并且所述合成溶液是非水性的,且具有至少0.04至0.4摩尔的喹诺酮-5-羧酸/升合成溶液的浓度;

[0128] (b)将所述合成溶液加热到反应温度;和

[0129] (c)降低反应温度以获得金属-有机骨架材料,其具有至少约50体积%金属-有机骨架/升合成溶液的体积产率。

[0130] 实施方案2:一种制备金属-有机骨架的方法,其包括以下步骤:

[0131] (a)提供包含至少一种溶剂的溶剂组合物;

[0132] (b)将所述溶剂组合物与多种固体试剂合并以提供合成溶液,其中所述多种固体试剂包含乙酸金属盐和至少0.04至0.4摩尔的喹诺酮-5-羧酸/升合成溶液;

[0133] (c)将所述合成溶液加热到至少80℃或更高的反应温度;和

[0134] (d)降低反应温度以获得金属-有机骨架材料,其中金属有机骨架材料包含约75摩尔%的金属-有机骨架。

[0135] 实施方案3:根据实施方案2所述的制备金属-有机骨架的方法,其中所述溶剂组合物是非水性的。

[0136] 实施方案4:根据实施方案2或3所述的制备金属-有机骨架的方法,其中所述溶剂选自二甲基甲酰胺和/或四氢呋喃。

[0137] 实施方案5:根据实施方案1或2所述的制备金属-有机骨架的方法,其中乙酸金属盐在合成溶液中的浓度是约0.16至0.24摩尔/升溶剂。

[0138] 实施方案6:根据前述实施方案中任一项所述的制备金属-有机骨架的方法,其中金属-有机骨架具有约9.0至约12.7体积%的溶剂包藏率。

[0139] 实施方案7:一种制备金属-有机骨架的方法,其包括以下步骤:

[0140] (a)将乙醇、乙酸金属盐和喹啉-5-羧酸混合以提供合成溶液,其中所述合成溶液是非水性的,且具有至少0.04至0.4摩尔的喹诺酮-5-羧酸/升合成溶液的浓度;

[0141] (b)将所述合成溶液加热到反应温度;和

[0142] (c)降低反应温度以获得金属-有机骨架材料,其中金属有机骨架材料包含75摩尔%产率的金属-有机骨架/升合成溶液。

[0143] 实施方案8:根据前述实施方案中任一项所述的制备金属-有机骨架的方法,其中将合成溶液加热至少约24至约72小时的时间。

[0144] 实施方案9:根据前述实施方案中任一项所述的制备金属-有机骨架的方法,其中反应温度以约0.1至约10℃/小时的速率降低。

[0145] 实施方案10:根据前述实施方案中任一项所述的制备金属-有机骨架的方法,其中金属-有机骨架材料包含MOF $Cu(Qc)_2$。

[0146] 实施方案11:根据实施方案10所述的制备金属-有机骨架的方法,其中MOF $Cu(Qc)_2$具有在约474纳米的波长处的吸附最大值(λmax)。

[0147] 实施方案12:金属-有机骨架MOF $Cu(Qc)_2$,其具有在约474纳米的波长处的吸附最大值(λmax),并且具有约9.0至约12.7体积%的溶剂包藏率,其中金属-有机骨架通过包括以下步骤的方法制备:

[0148] (a)将乙醇、二甲基甲酰胺、乙酸铜水合物和喹啉-5-羧酸混合以提供合成溶液,其中所述合成溶液具有约0.04摩尔的喹诺酮-5-羧酸/升合成溶液的浓度;

[0149] (b)将所述合成溶液加热到至少80℃的反应温度;和

[0150] (c)降低反应温度以获得金属-有机骨架材料,其包含至少75摩尔%的金属-有机骨架MOF $Cu(Qc)_2$。

[0151] 实施方案13:一种制备MOF $Cu(Qc)_2$的方法,其包括以下步骤:

[0152] (a)提供溶剂组合物,其中所述溶剂组合物包含小于约30体积%的水;

[0153] (b)将所述溶剂组合物与缓冲剂和多种试剂合并以提供合成溶液,其中所述试剂包含一种或多种金属盐和一种或多种连接体;和

[0154] (c)将所述合成溶液加热到至少85℃或更高的反应温度达到至少4小时以获得MOF $Cu(Qc)_2$。

[0155] 实施方案14:根据实施方案13所述的制备MOF $Cu(Qc)_2$的方法,其中金属盐是乙酸金属盐。

[0156] 实施方案15:根据实施方案13所述的制备MOF $Cu(Qc)_2$的方法,其中连接体是喹诺酮-5-羧基(quinolone-5-carboxylate)。

[0157] 实施方案16:根据实施方案13所述的制备MOF $Cu(Qc)_2$的方法,其中缓冲剂包含由烷基桥连的吗啉和磺酸。

[0158] 实施方案17:根据实施方案13所述的制备MOF $Cu(Qc)_2$的方法,其中缓冲剂包含布朗斯台德酸及其共轭碱,或布朗斯台德碱及其共轭酸。

[0159] 实施方案18:根据实施方案13所述的制备MOF $Cu(Qc)_2$的方法,其中缓冲剂是碳酸氢盐或碳酸钠。

[0160] 实施方案19:根据实施方案13所述的制备MOF $Cu(Qc)_2$的方法,其中缓冲剂是MOPS、Na MOPS或$NaHCO_3$。

[0161] 实施方案20:根据实施方案13、14、15、16、17、18或19所述的制备MOF Cu(Qc)$_2$的方法,其中所述合成溶液在约100℃和约160℃之间加热。

[0162] 实施方案21:根据实施方案13、14、15、16、17、18、19或20所述的制备MOF Cu(Qc)$_2$的方法,其中所述溶剂组合物包含水、醇和/或四氢呋喃。

[0163] 实施方案22:根据实施方案21所述的制备MOF Cu(Qc)$_2$的方法,其中所述醇选自正丙醇、异丙醇、甲醇、乙醇、正丁醇。

[0164] 实施方案23:根据实施方案13、14、15、16、17、18、19、20或21所述的制备MOF Cu(Qc)$_2$的方法,其中所述溶剂组合物通过评估汉森溶解度参数进行选择。

[0165] 实施方案24:根据实施方案13、14、15、16、17、18、19、20、21、22或23所述的制备MOF Cu(Qc)$_2$的方法,其中所述合成溶液在静态、转动或搅拌条件下加热。

[0166] 实施方案25:根据实施方案13所述的制备MOF Cu(Qc)$_2$的方法,其中所述溶剂组合物包含水和丙酮。

[0167] 实施方案26:根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中MOF Cu(Qc)$_2$具有约0.5微米至约755微米的粒度。

[0168] 实施方案27:根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中MOF Cu(Qc)$_2$具有约200至约300m^2/克的BET表面积。

[0169] 实施方案28:根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中MOF Cu(Qc)$_2$具有在0.5巴和195°K下约40至约90立方厘米/克的CO_2容量。

[0170] 实施方案29:根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中MOF Cu(Qc)$_2$具有在0.5巴和195°K下约60立方厘米/克的CO_2容量。

[0171] 实施方案30:根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中MOF Cu(Qc)$_2$具有在303°K下约1.8至约2.6毫摩尔/克的乙烷吸附容量。

[0172] 实施方案31:根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中MOF Cu(Qc)$_2$具有约2.0至约2.4毫摩尔/克的乙烷吸附容量。

[0173] 实施方案32:根据前述实施方案中任一项所述的方法,还包括过滤金属-有机骨架材料的步骤。

[0174] 实施方案33:根据前述实施方案中任一项所述的方法,还包括洗涤金属-有机骨架材料的步骤。

[0175] 实施方案34:根据前述实施方案中任一项所述的方法,还包括在溶剂中研制金属-有机骨架材料的步骤。

[0176] 实施方案35:根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中将实施方案28、29和30所述的步骤重复至少一次。

[0177] 实施方案36:根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中金属-有机骨架显示在约10°和约15°之间的2θ值处的粉末x-射线衍射峰,对于经干燥的金属-有机骨架Cu(Qc)$_2$而言显示在约25°和约30°之间的2θ值处的粉末x-射线衍射峰。

[0178] 实施方案37:根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中MOF Cu(Qc)$_2$显示在与通过传统合成制得的金属-有机骨架Cu(Qc)$_2$相等的2θ值处的粉末x-射线衍射峰。

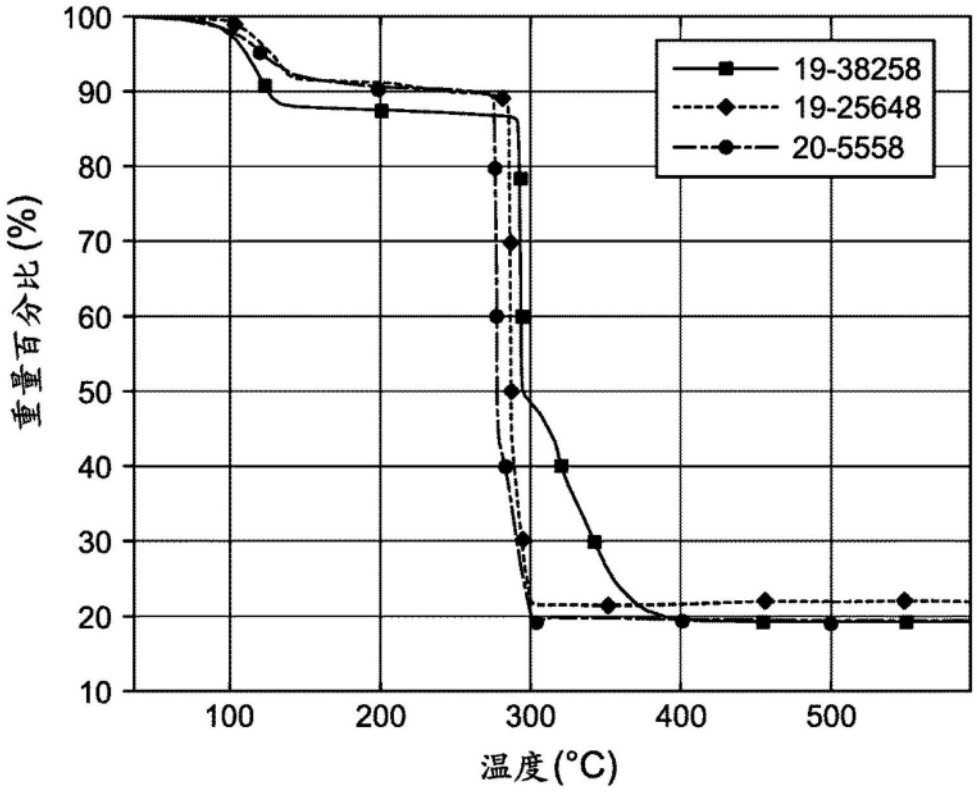

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
重量百分比(%)
100
200
300
400
500
温度(°C)
19-38258
19-25648
20-5558

图1

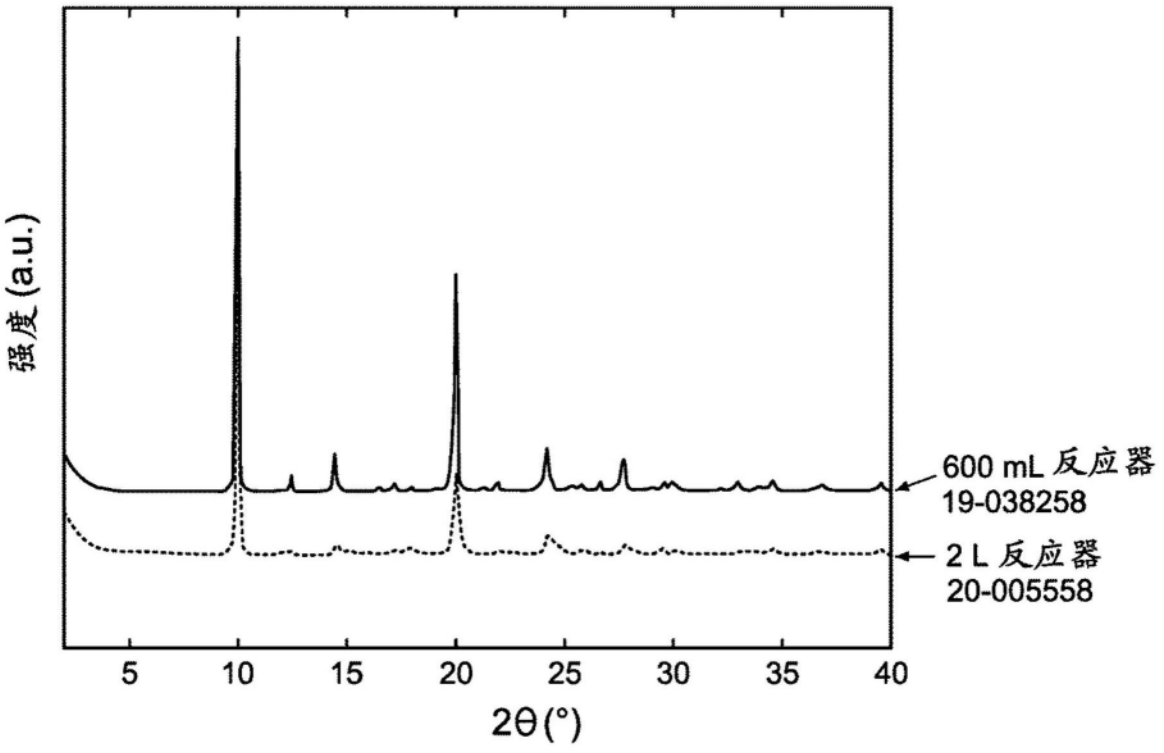

强度(a.u.)
5
10
15
20
25
30
35
40
2θ(°)
600 mL 反应器
19-038258
2 L 反应器
20-005558

图2A

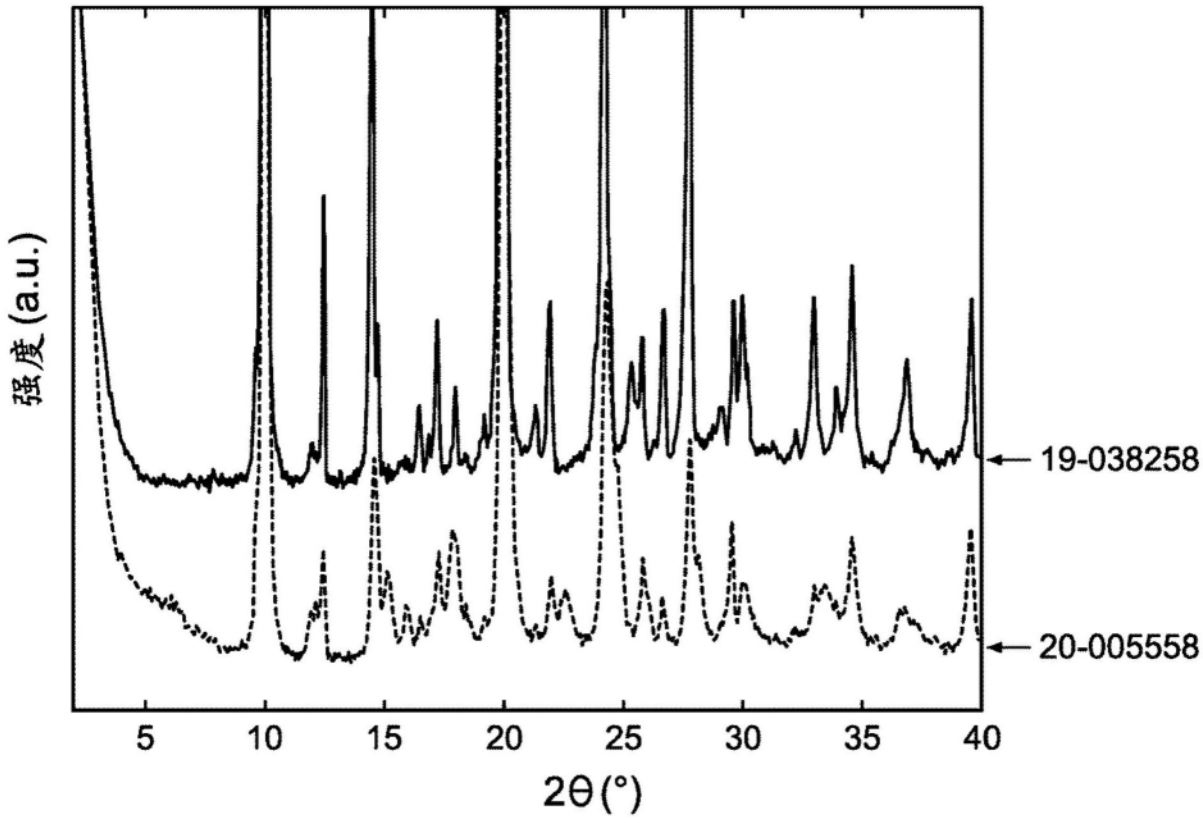


图2B

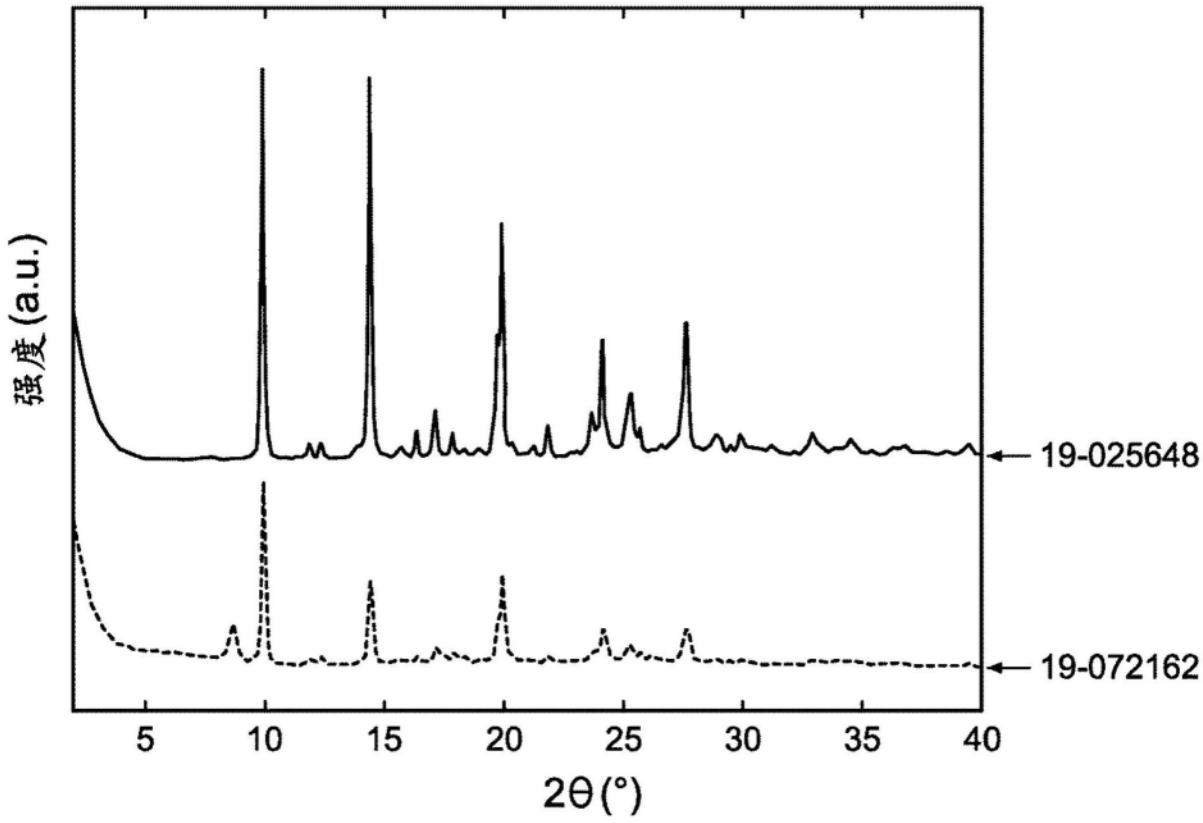


图2C

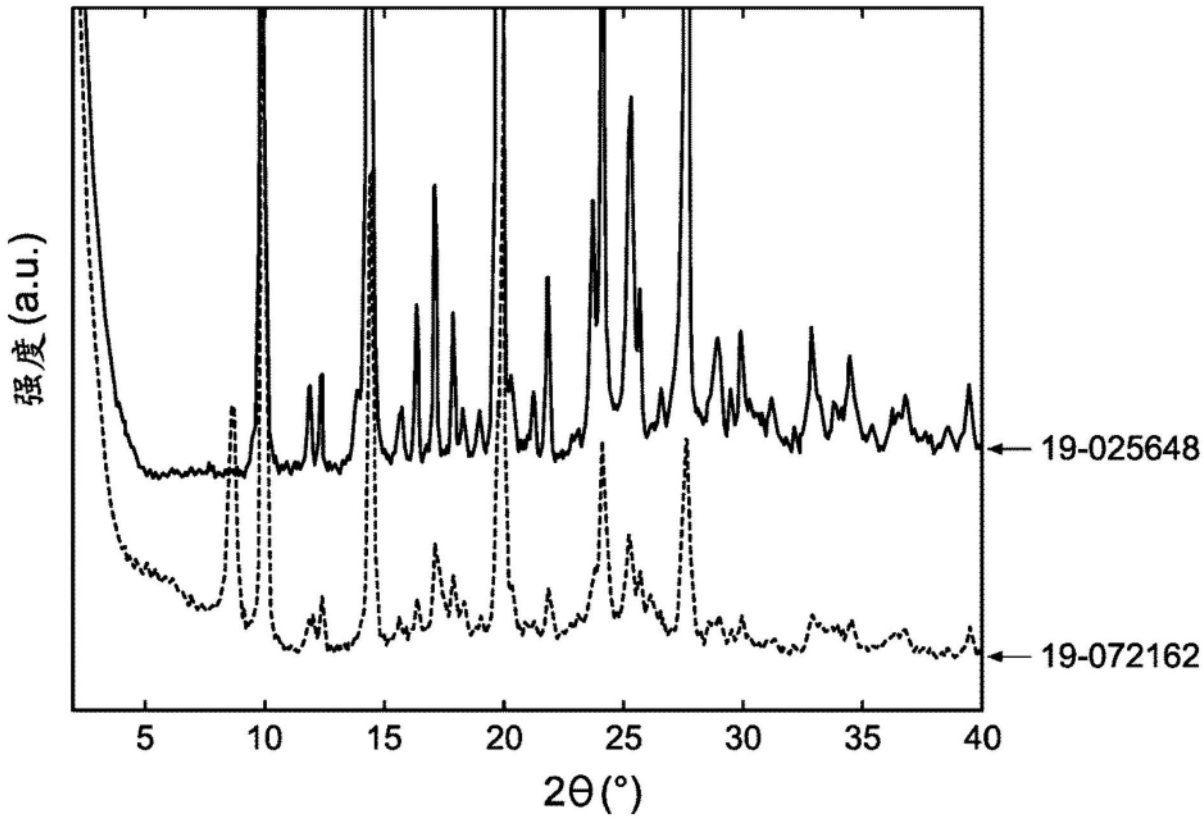

强度(a.u.)
19-025648
19-072162
5
10
15
20
25
30
35
40
2θ(°)

图2D

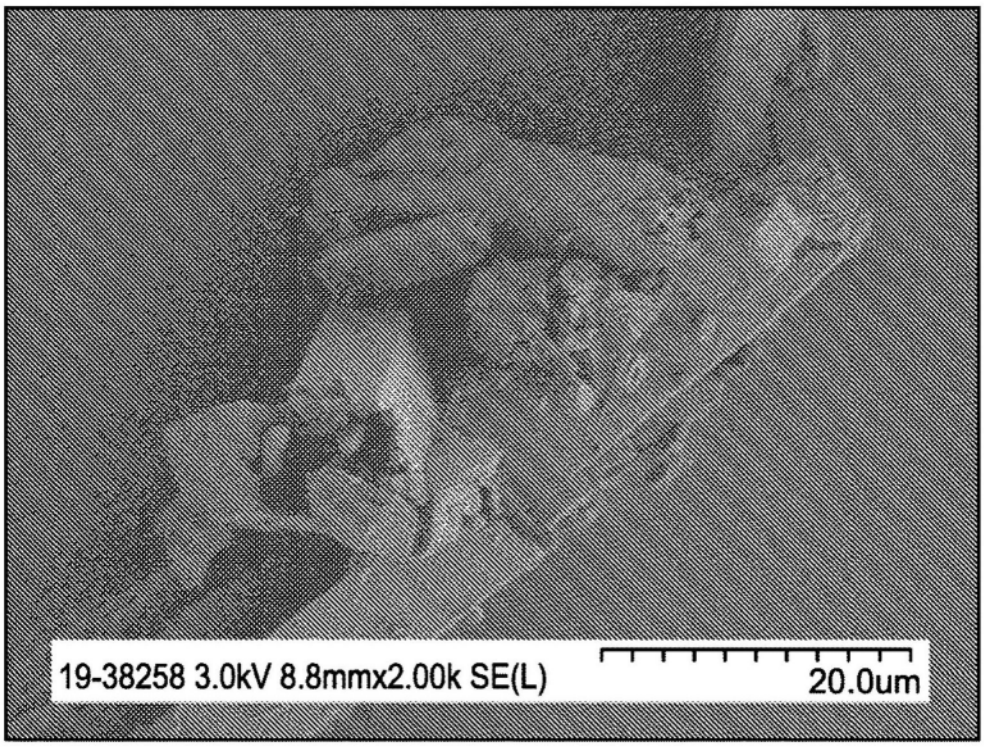

19-38258 3.0kV 8.8mmx2.00k SE(L)
20.0um

图3

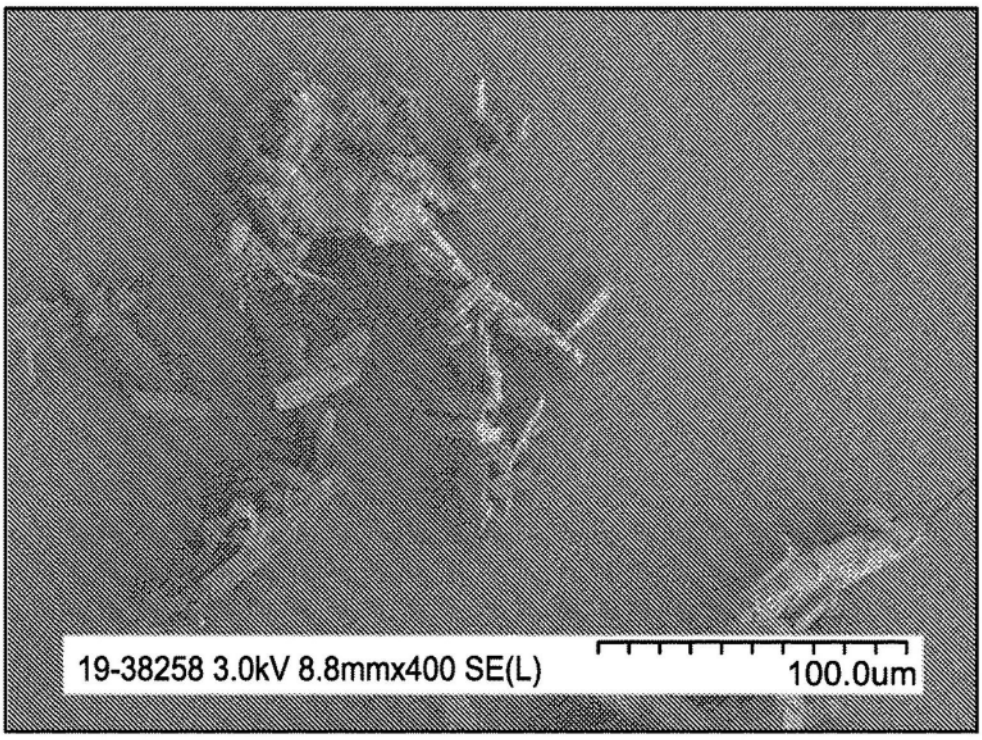

19-38258 3.0kV 8.8mmx400 SE(L)
100.0um

图4

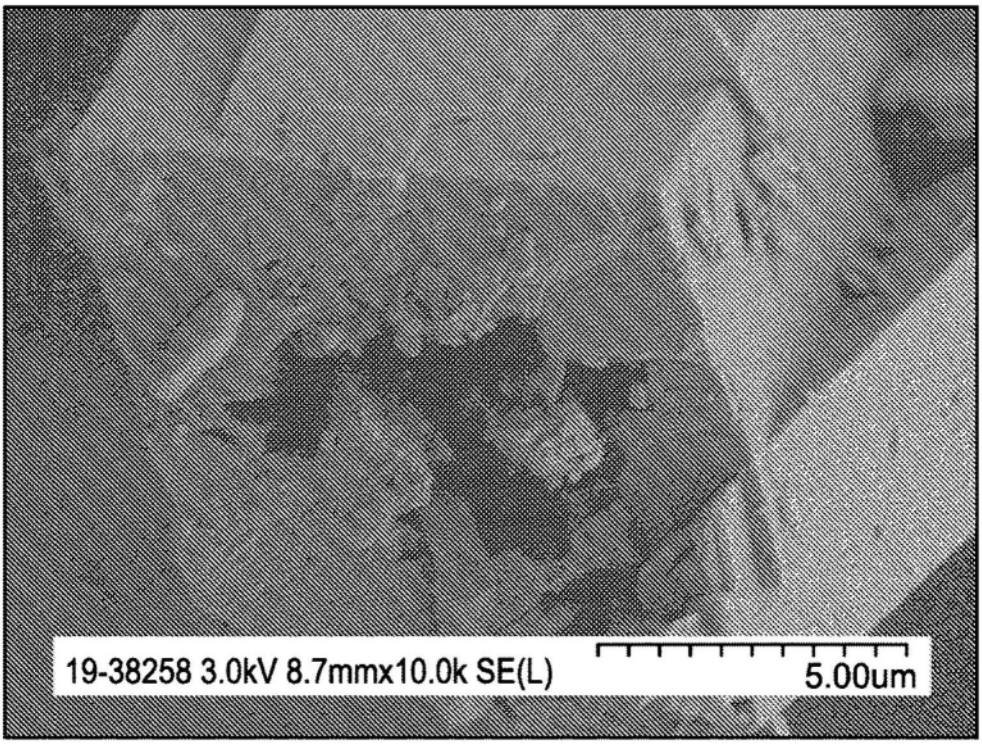

19-38258 3.0kV 8.7mmx10.0k SE(L)
5.00um

图5

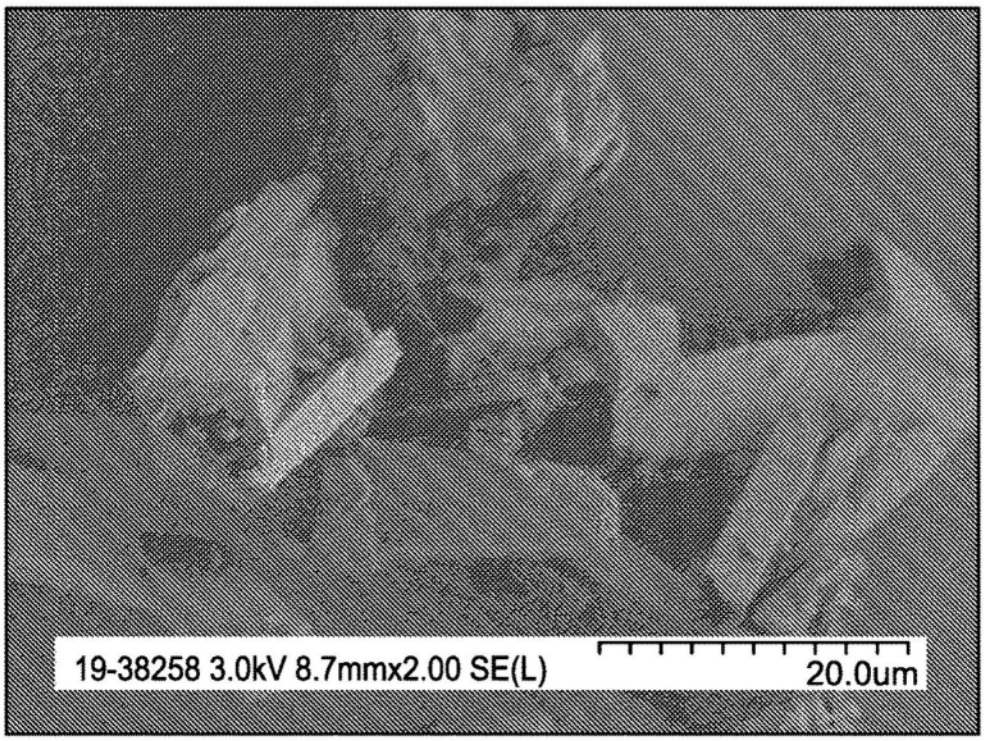

19-38258 3.0kV 8.7mmx2.00 SE(L)
20.0um

图6

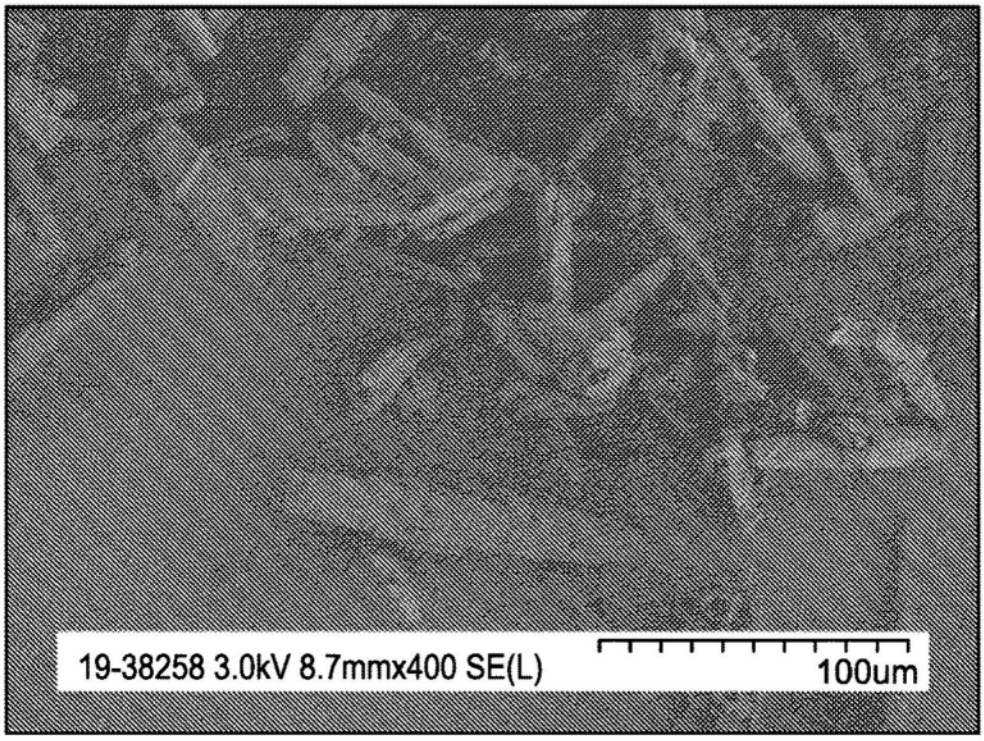

19-38258 3.0kV 8.7mmx400 SE(L)
100um

图7

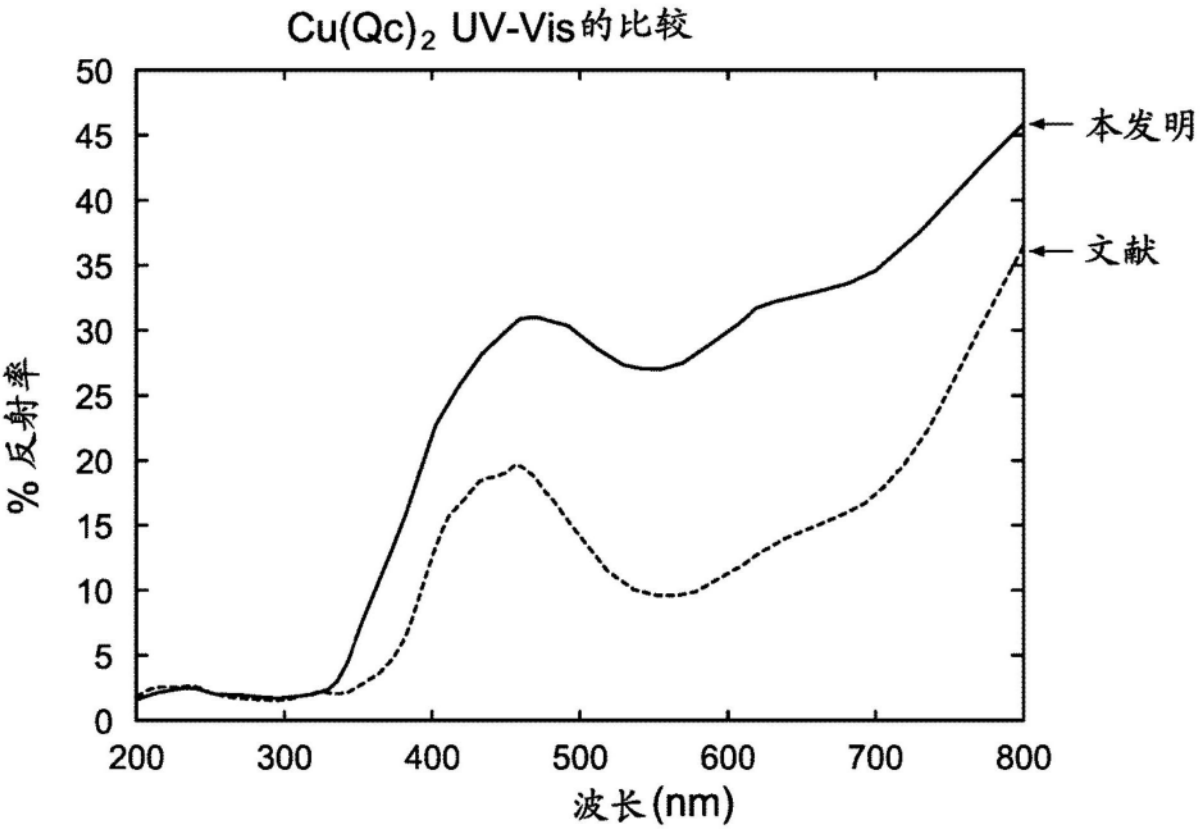

Cu(Qc)2 UV-Vis的比较
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
% 反射率
200
300
400
500
600
700
800
波长(nm)
本发明
文献

图8

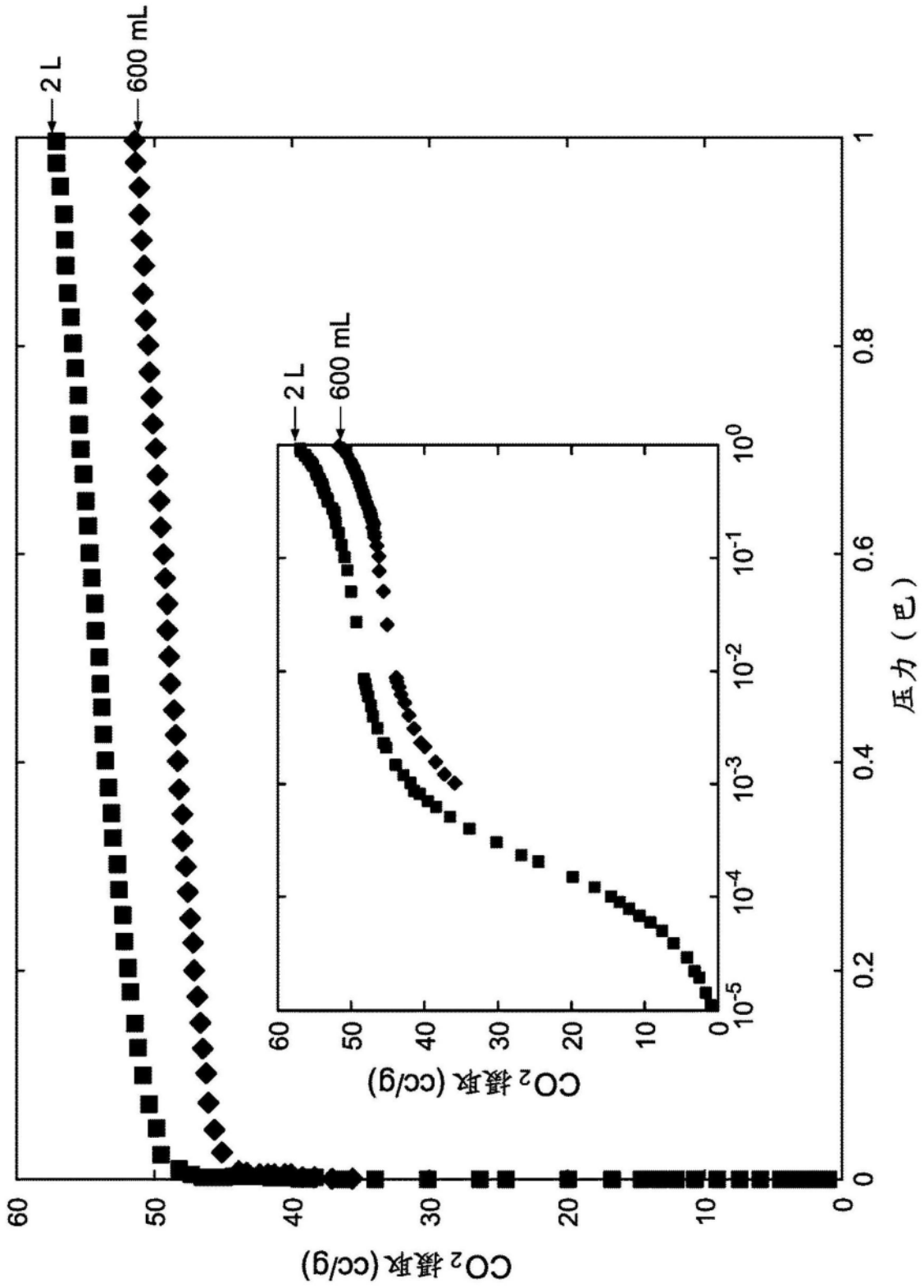

2 L
600 mL
CO2 摄取 (cc/g)
压力（巴）
0
10
20
30
40
50
60
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
10-5
10-4
10-3
10-2
10-1
100

图9

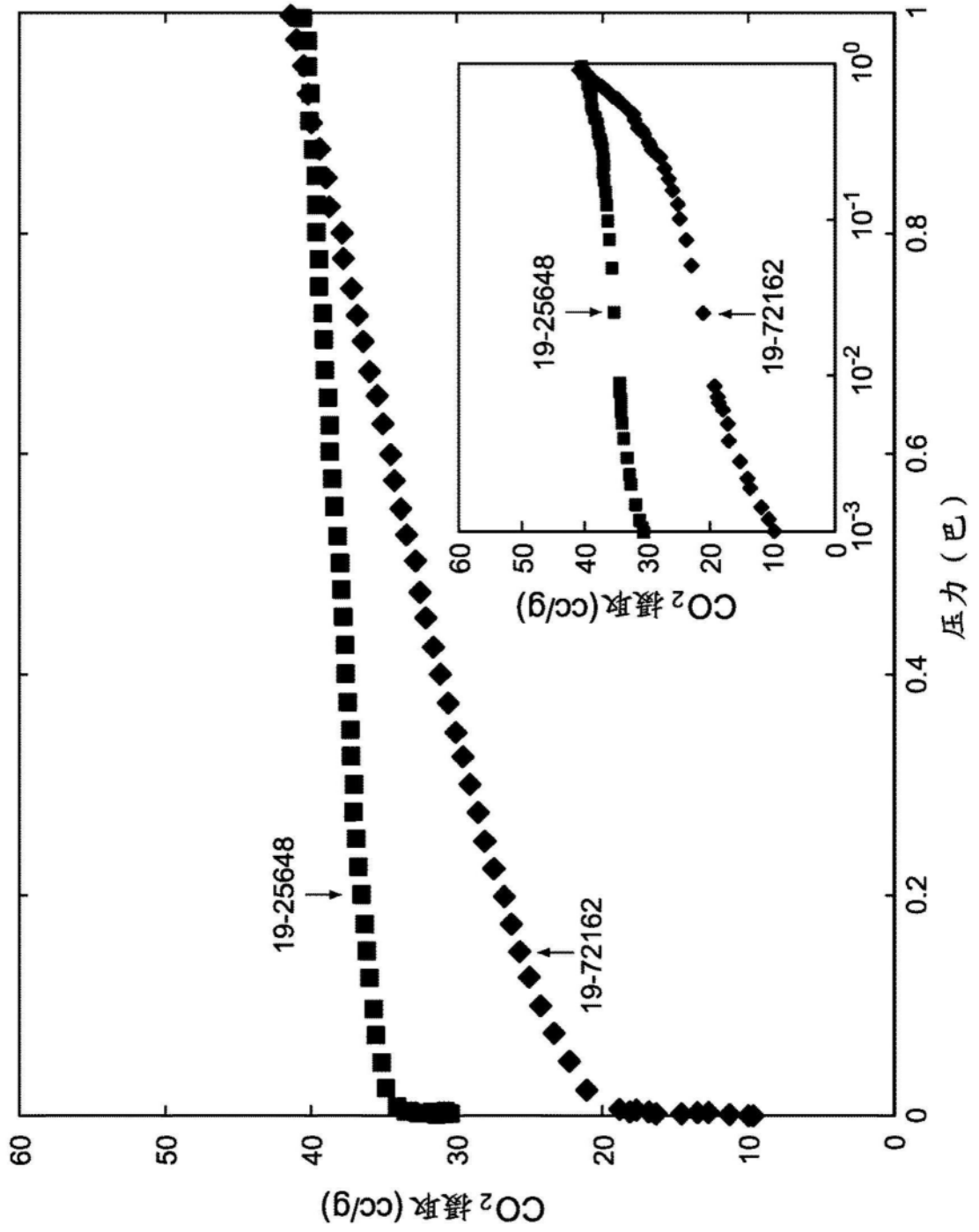

CO2 摄取 (cc/g)
压力 (巴)
19-25648
19-72162
0
10
20
30
40
50
60
0.2
0.4
0.6
0.8
1
10-3
10-2
10-1
100

图10

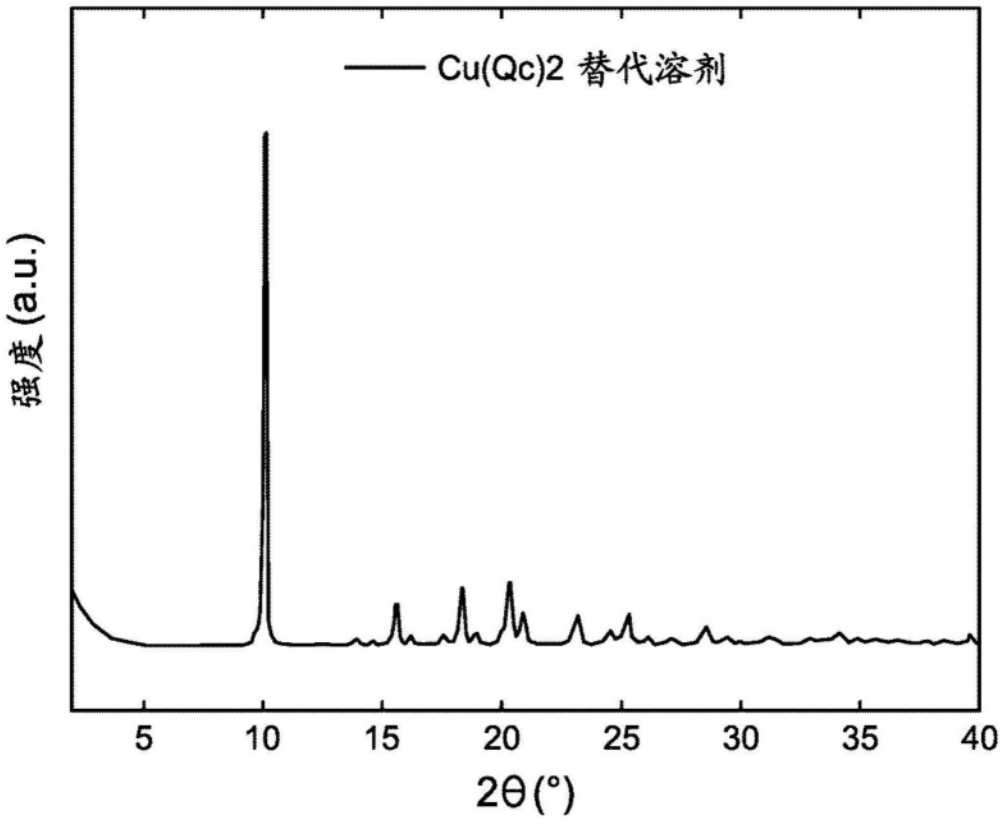

Cu(Qc)2 替代溶剂
强度 (a.u.)
5
10
15
20
25
30
35
40
2θ(°)

图11

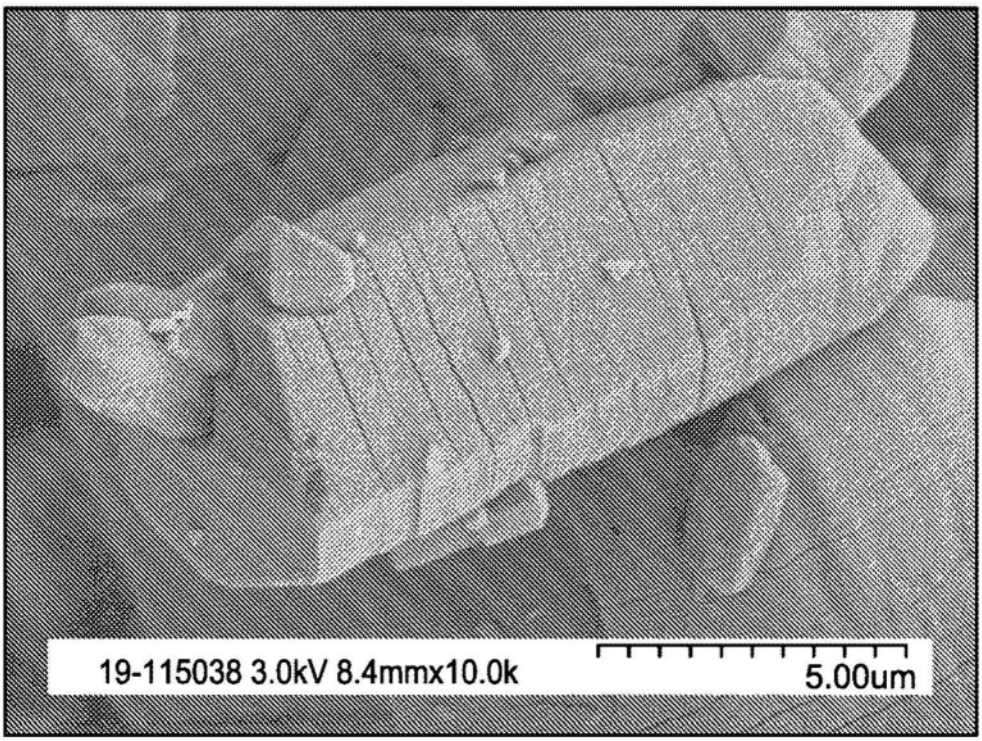

19-115038 3.0kV 8.4mmx10.0k
5.00um

图12

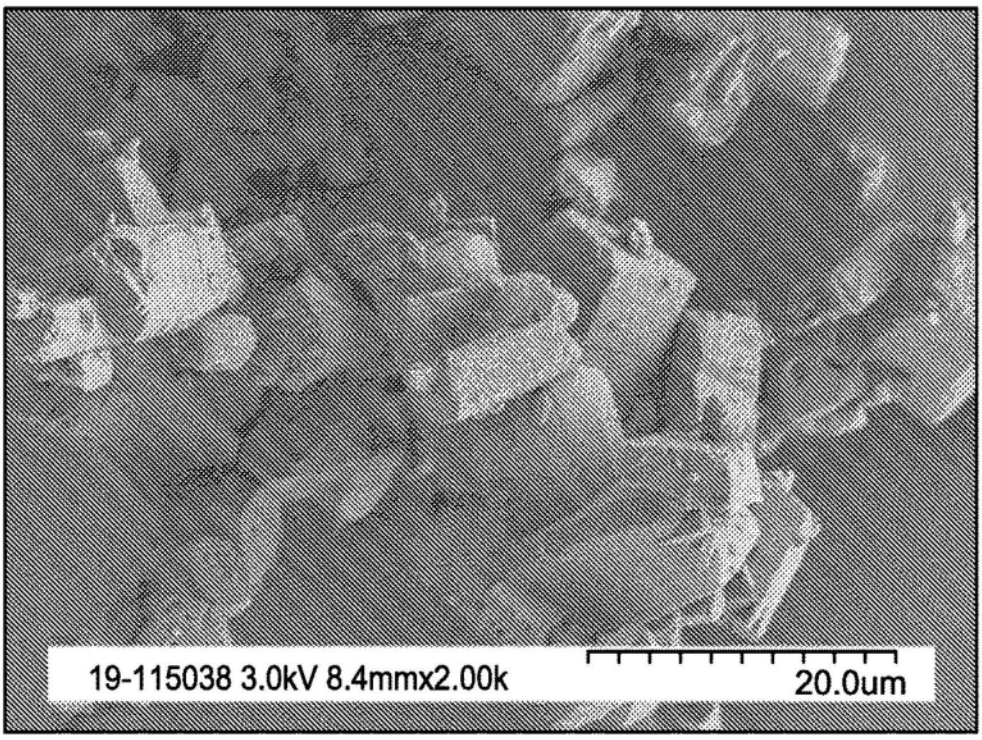

19-115038 3.0kV 8.4mmx2.00k
20.0um

图13

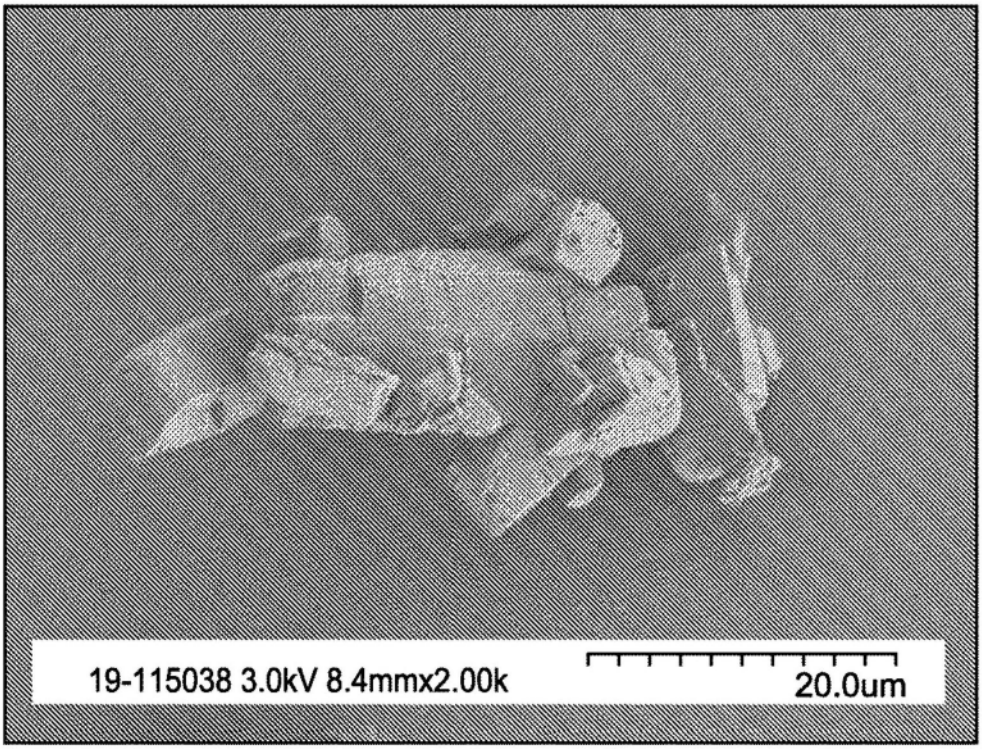

19-115038 3.0kV 8.4mmx2.00k
20.0um

图14

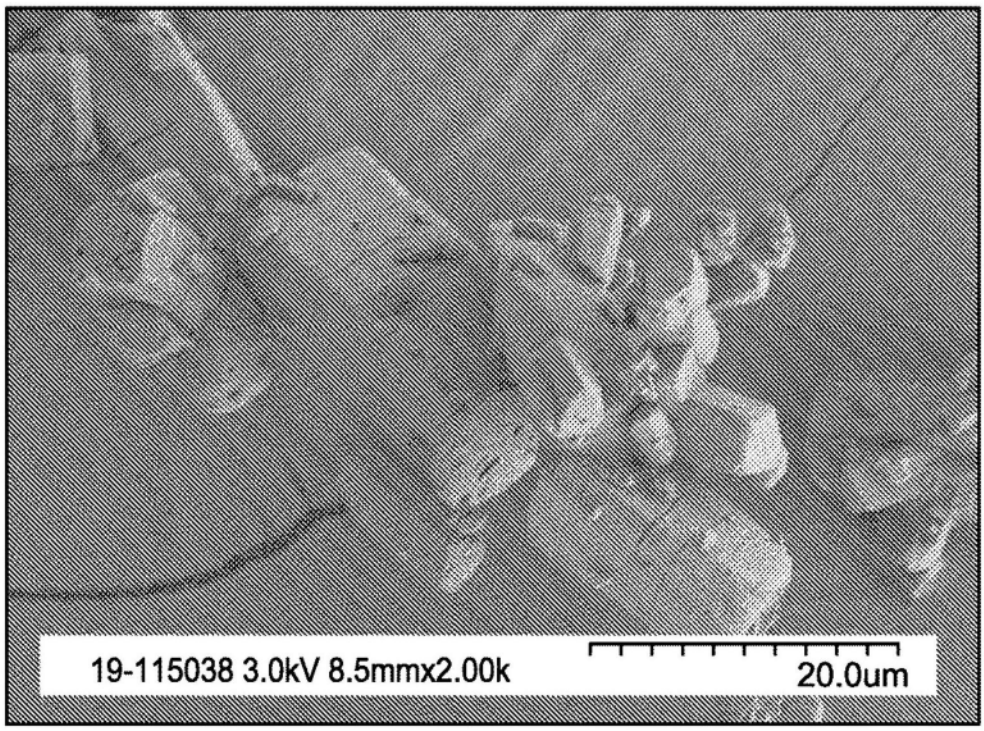

19-115038 3.0kV 8.5mmx2.00k
20.0um

图15

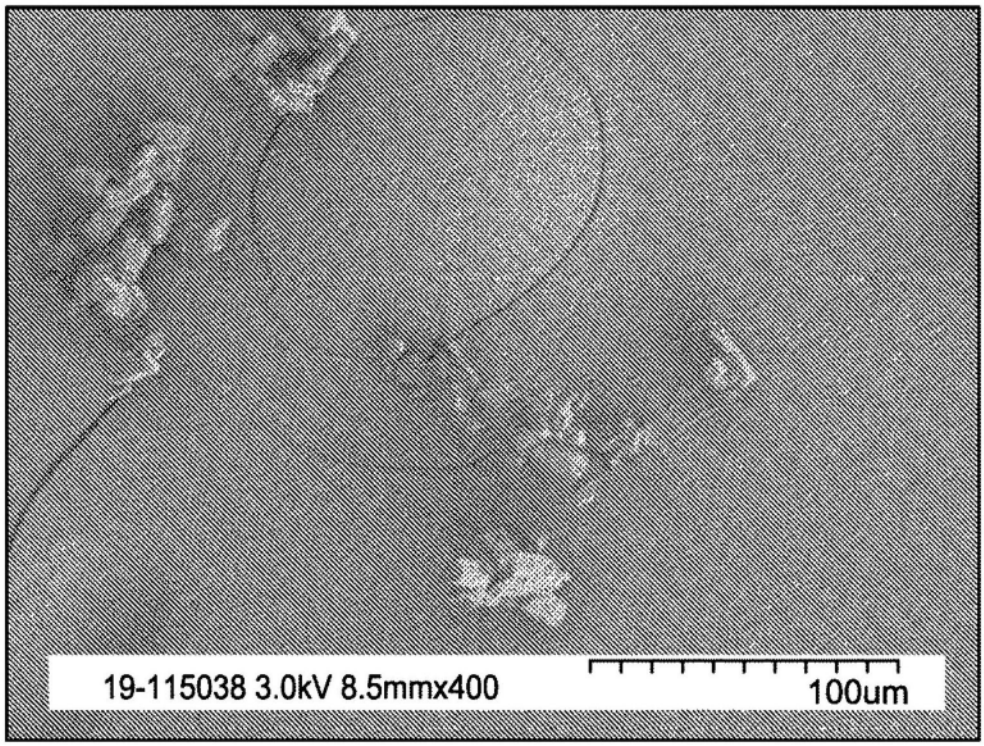

19-115038 3.0kV 8.5mmx400
100um

图16

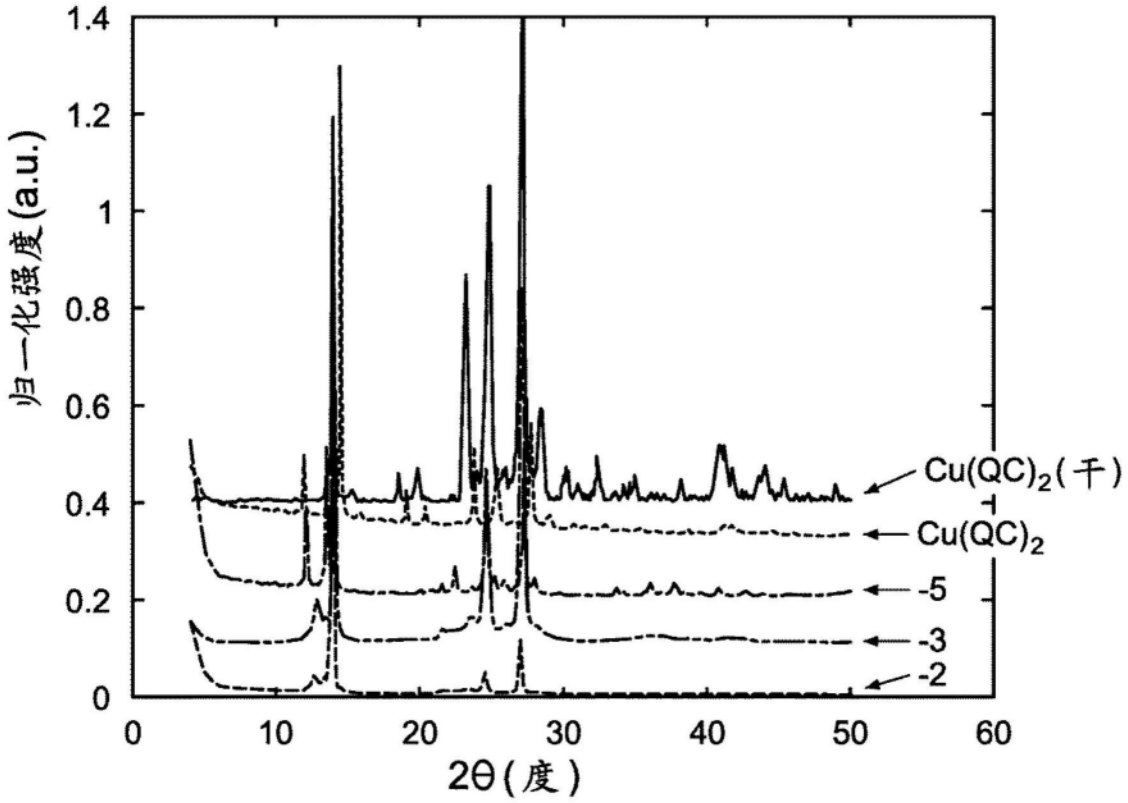

1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
归一化强度(a.u.)
0
10
20
30
40
50
60
2θ(度)
Cu(QC)2(干)
Cu(QC)2
-5
-3
-2

图17

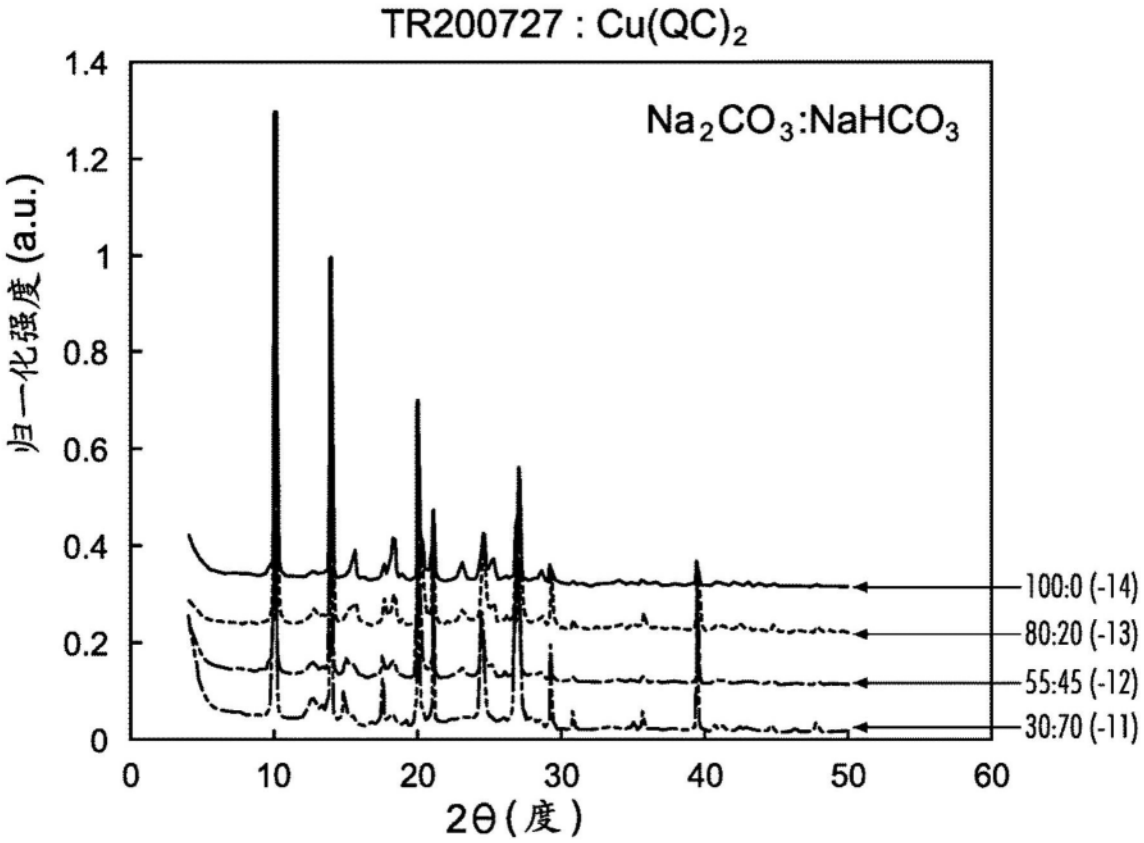

TR200727 : Cu(QC)2
Na2CO3:NaHCO3
归一化强度(a.u.)
2θ(度)
100:0 (-14)
80:20 (-13)
55:45 (-12)
30:70 (-11)
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
1.4
0
10
20
30
40
50
60

图18

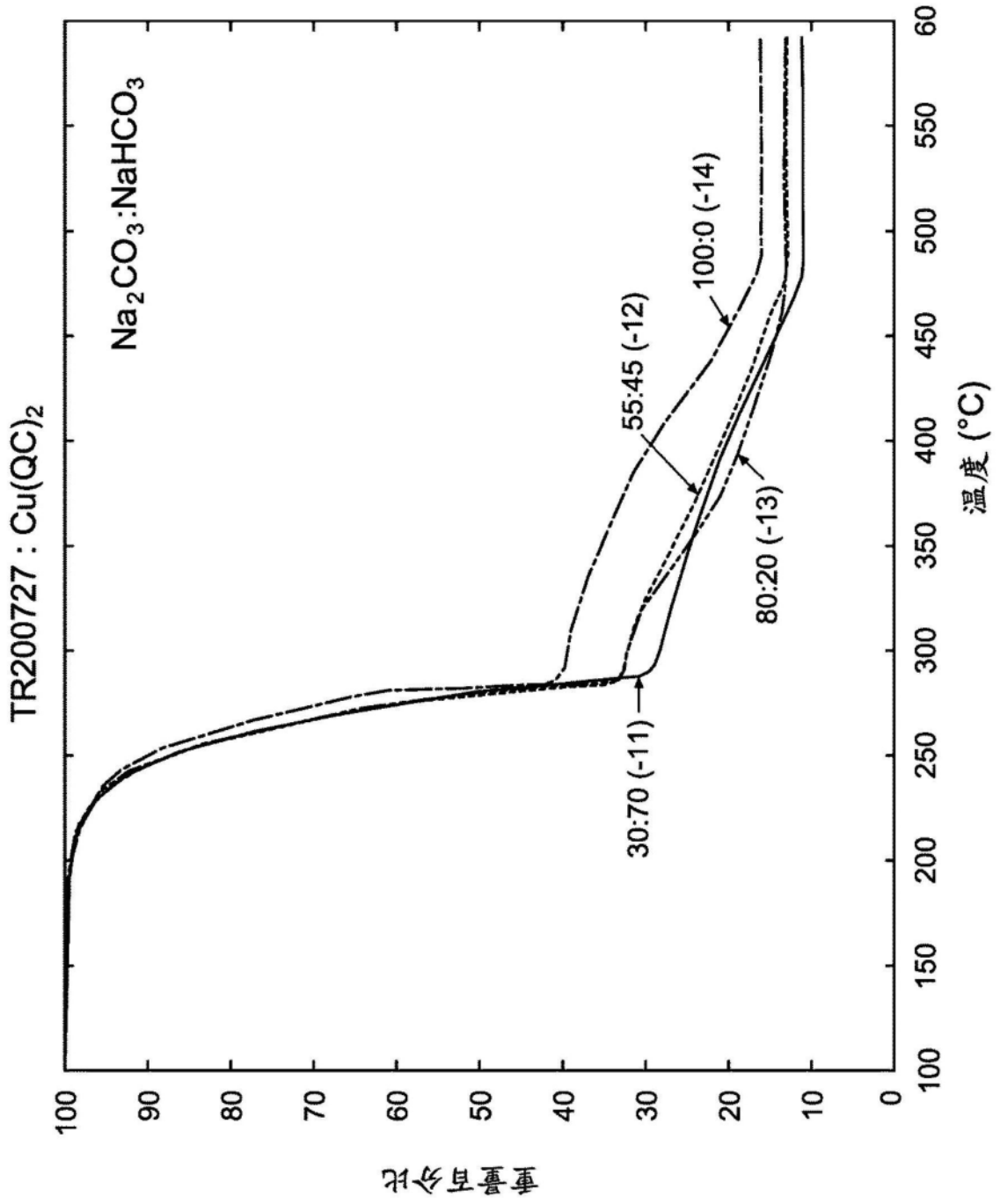

TR200727 : Cu(QC)2
Na2CO3:NaHCO3
100:0 (-14)
55:45 (-12)
80:20 (-13)
30:70 (-11)
重量百分比
温度 (°C)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550
600

图19

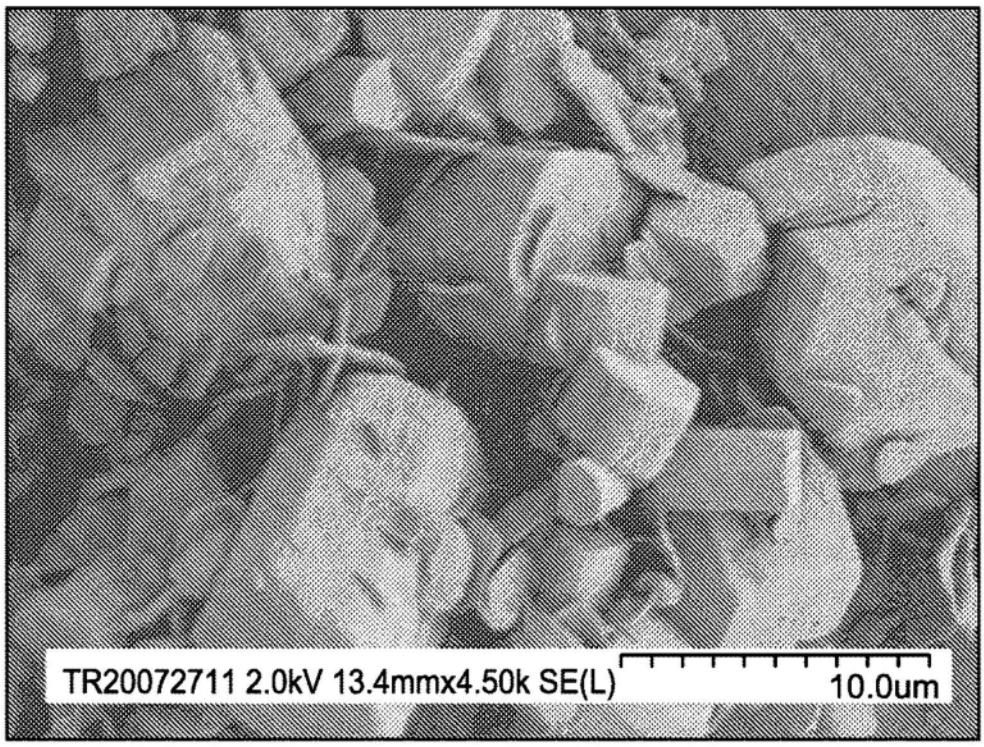

TR20072711 2.0kV 13.4mmx4.50k SE(L)
10.0um

图20A

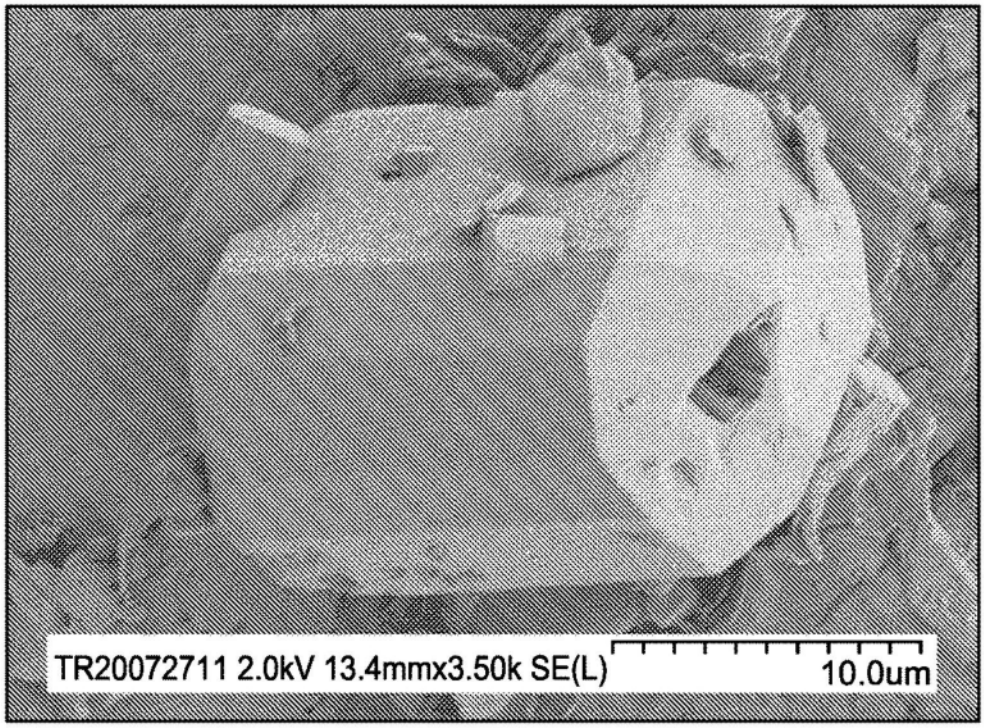

TR20072711 2.0kV 13.4mmx3.50k SE(L)
10.0um

图20B

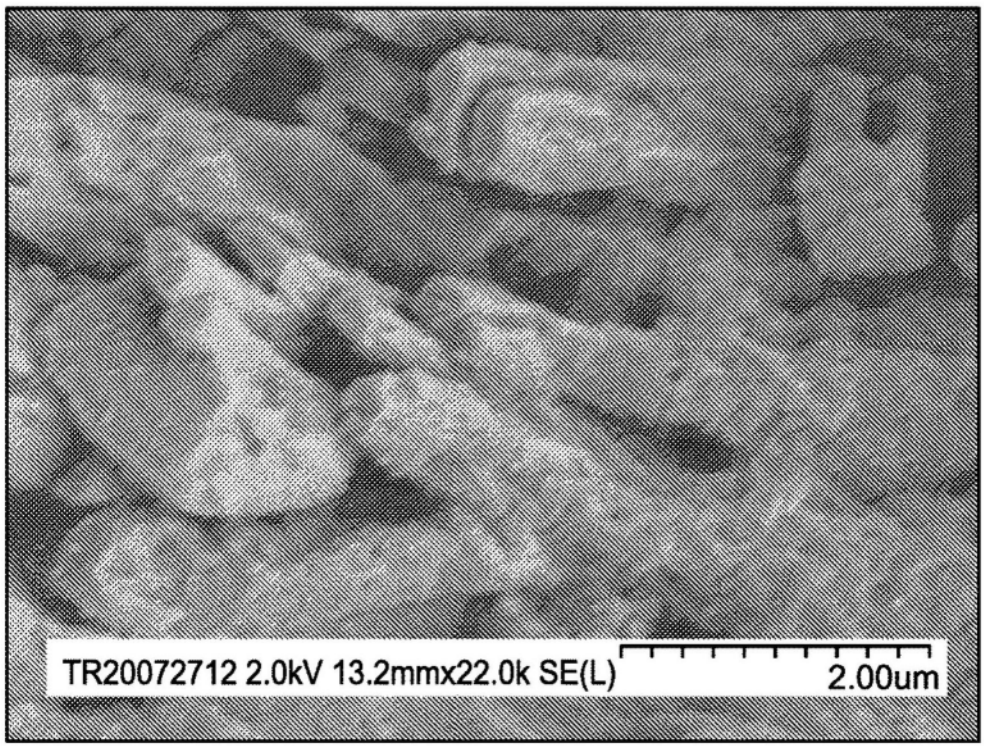

TR20072712 2.0kV 13.2mmx22.0k SE(L)
2.00um

图21A

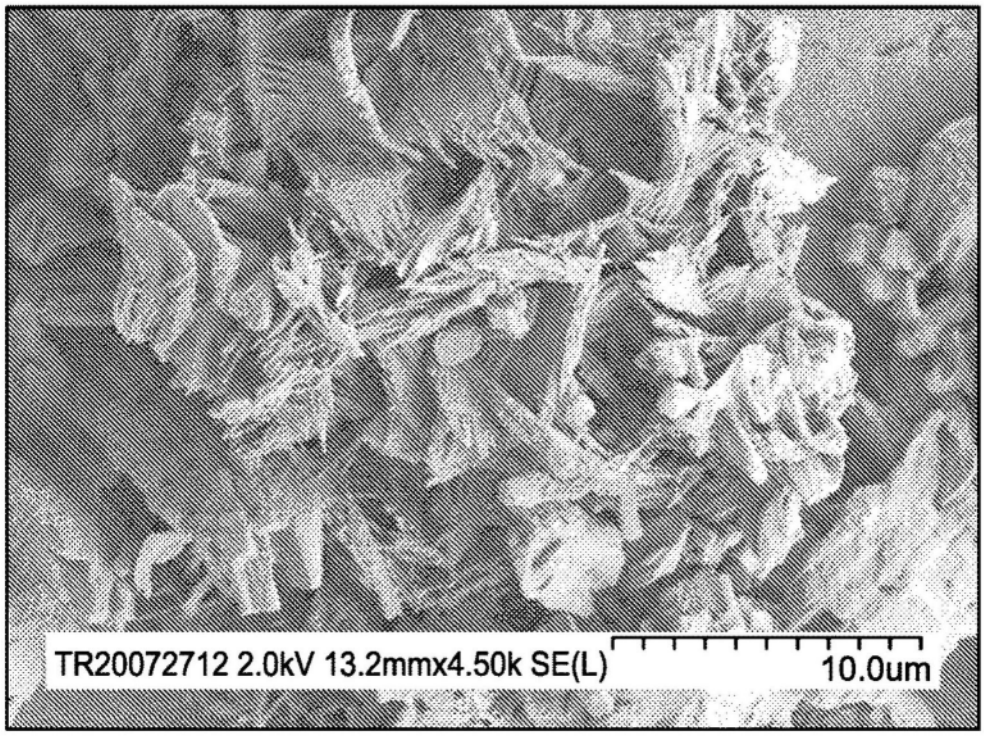

TR20072712 2.0kV 13.2mmx4.50k SE(L)
10.0um

图21B

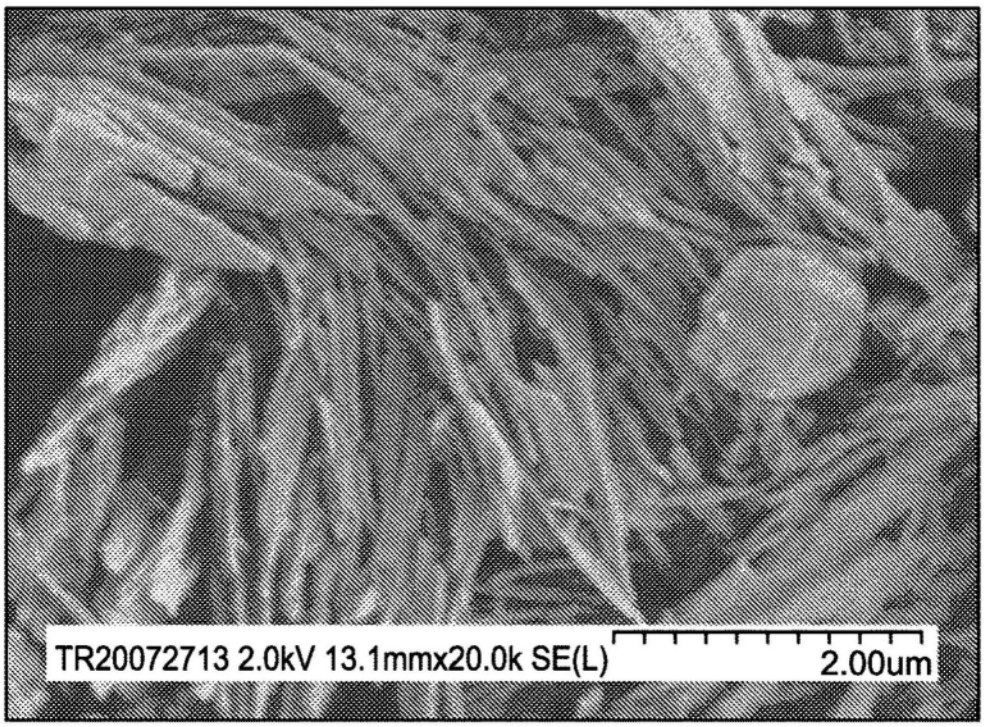

TR20072713 2.0kV 13.1mmx20.0k SE(L)
2.00um

图22A

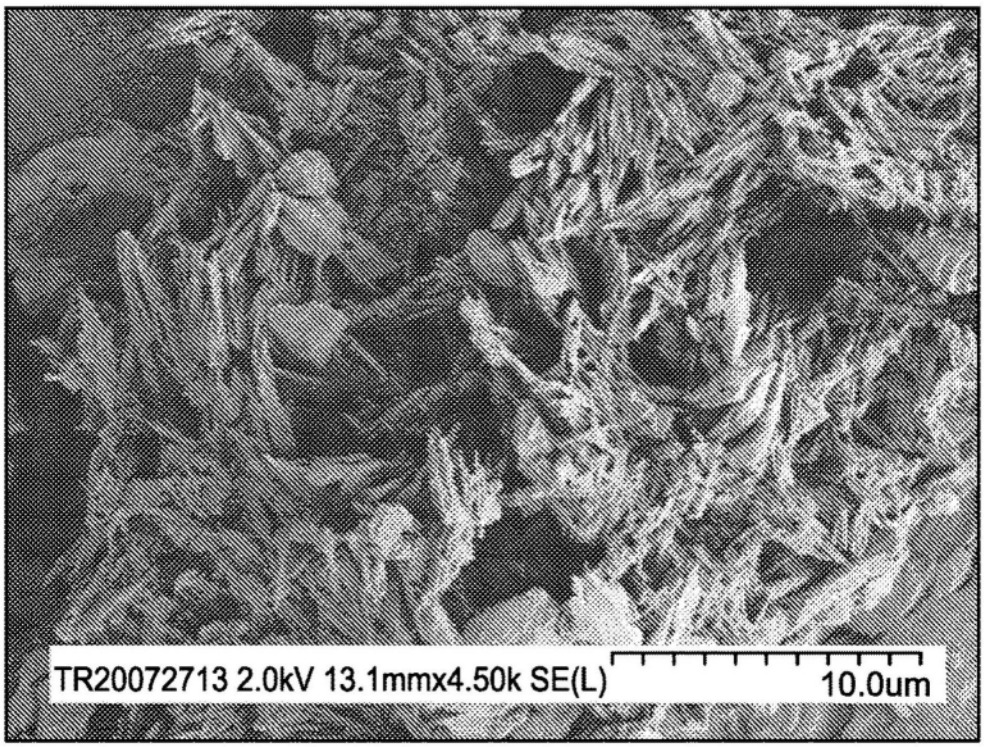

TR20072713 2.0kV 13.1mmx4.50k SE(L)
10.0um

图22B

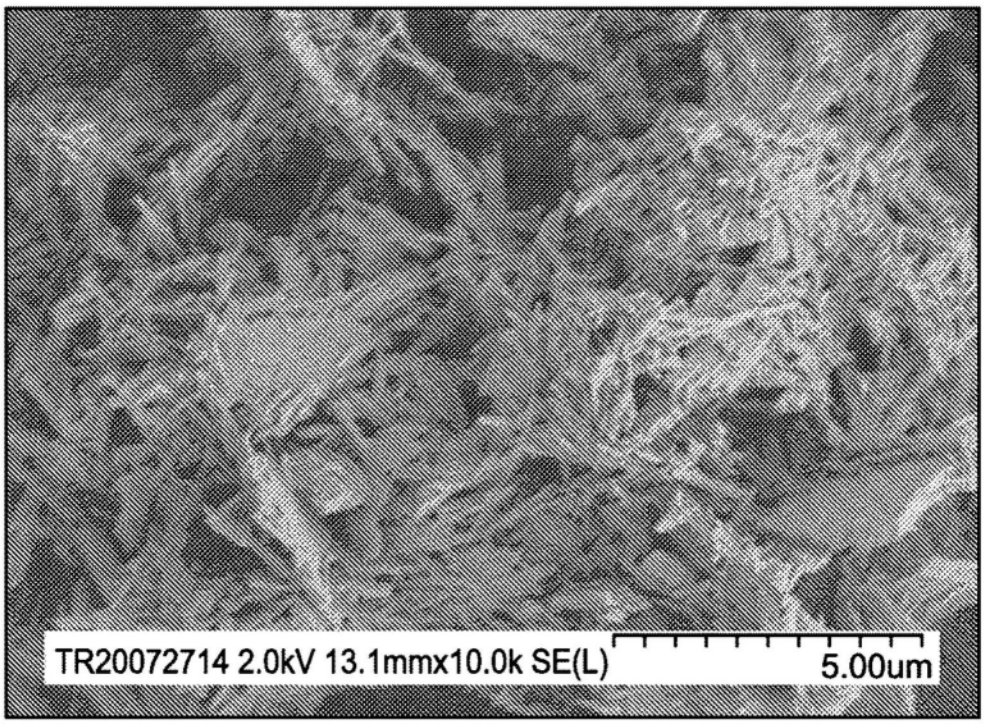

TR20072714 2.0kV 13.1mmx10.0k SE(L)
5.00um

图23A

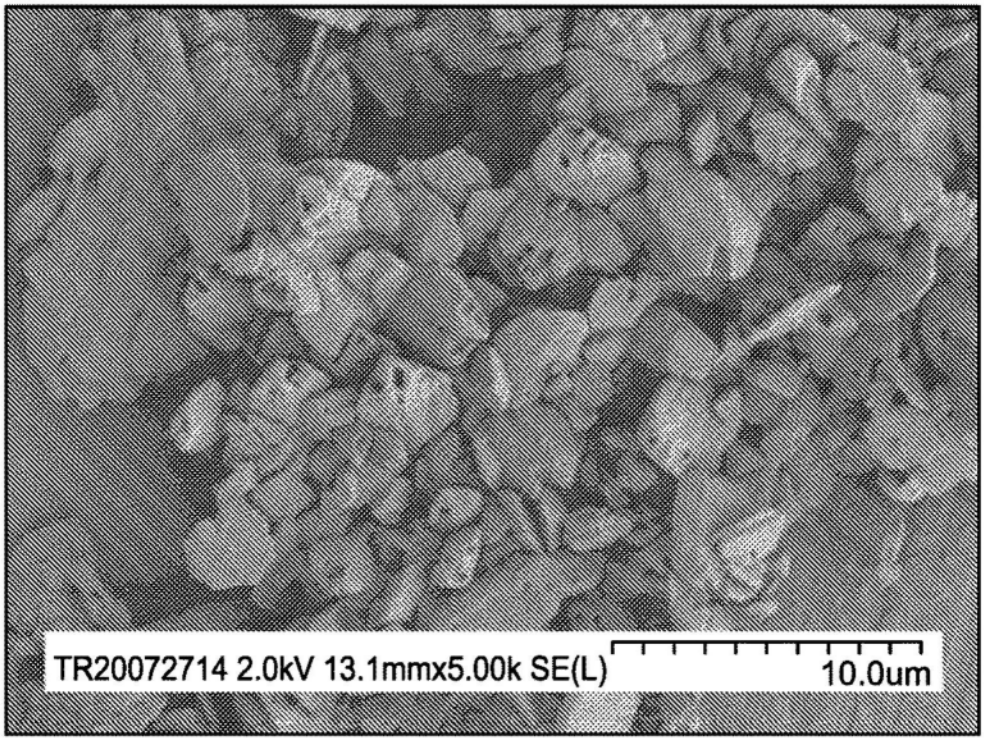

TR20072714 2.0kV 13.1mmx5.00k SE(L)
10.0um

图23B

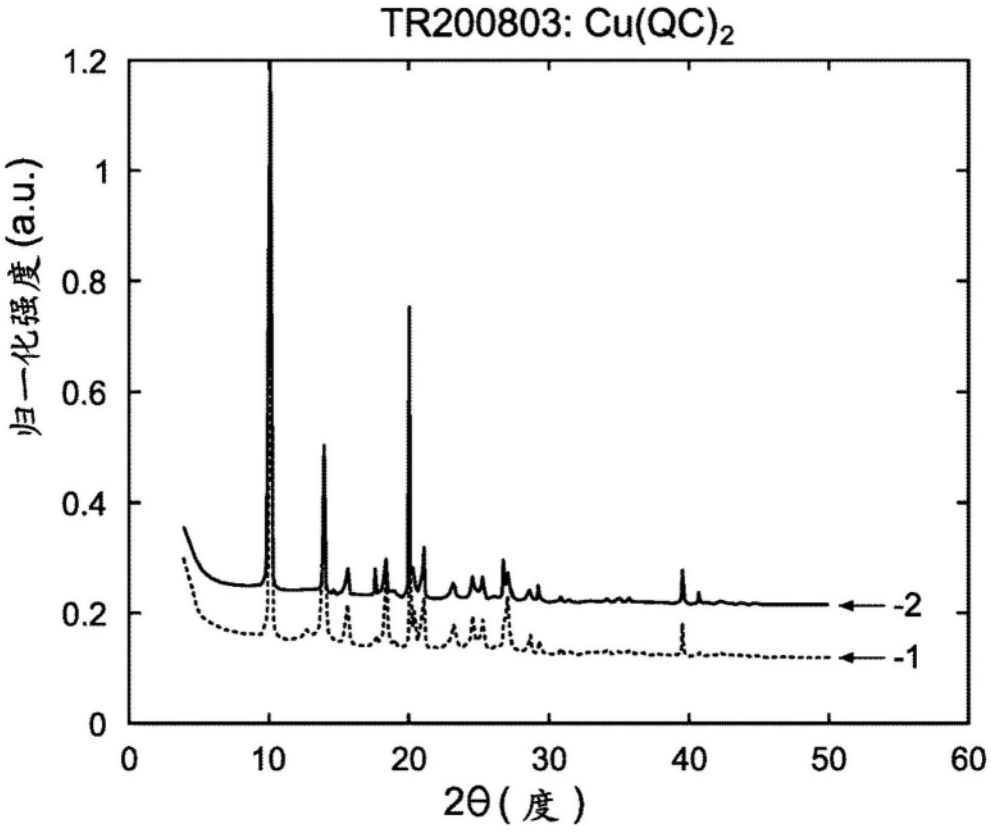

TR200803: Cu(QC)2
归一化强度(a.u.)
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0
10
20
30
40
50
60
2θ(度)
-2
-1

图24

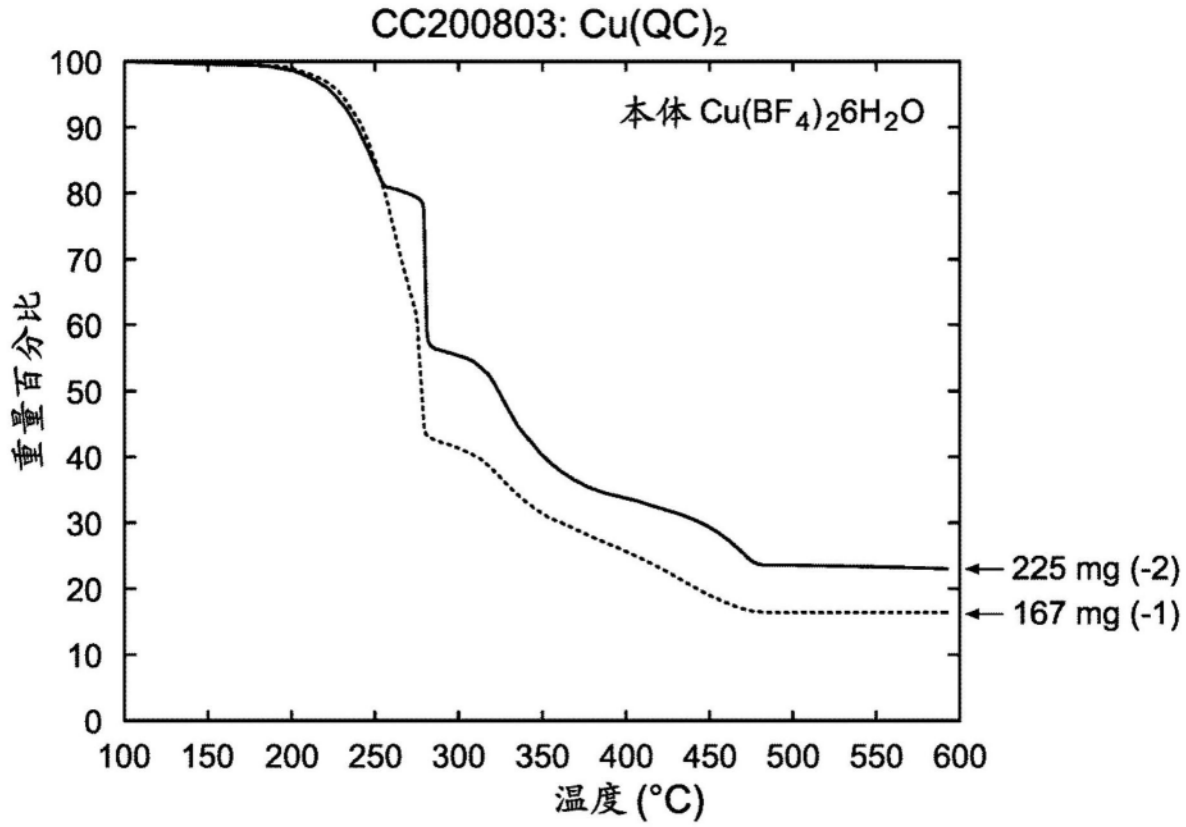

CC200803: Cu(QC)2
本体 Cu(BF4)26H2O
重量百分比
温度 (°C)
225 mg (-2)
167 mg (-1)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
100 150 200 250 300 350 400 450 500 550 600

图25

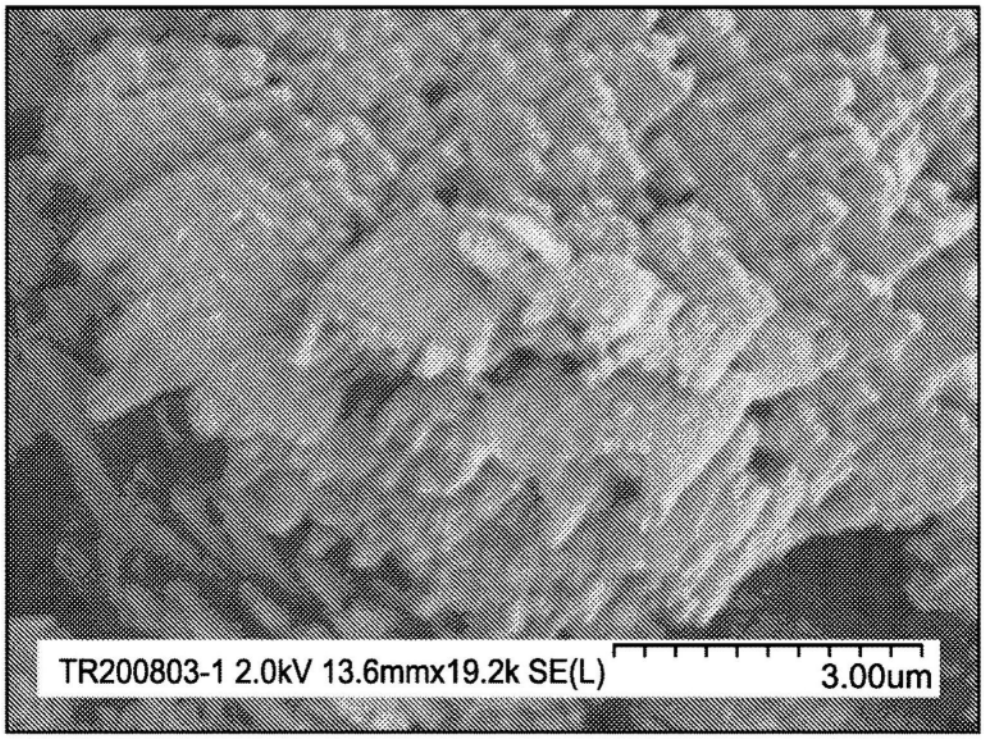

TR200803-1 2.0kV 13.6mmx19.2k SE(L)
3.00um

图26A

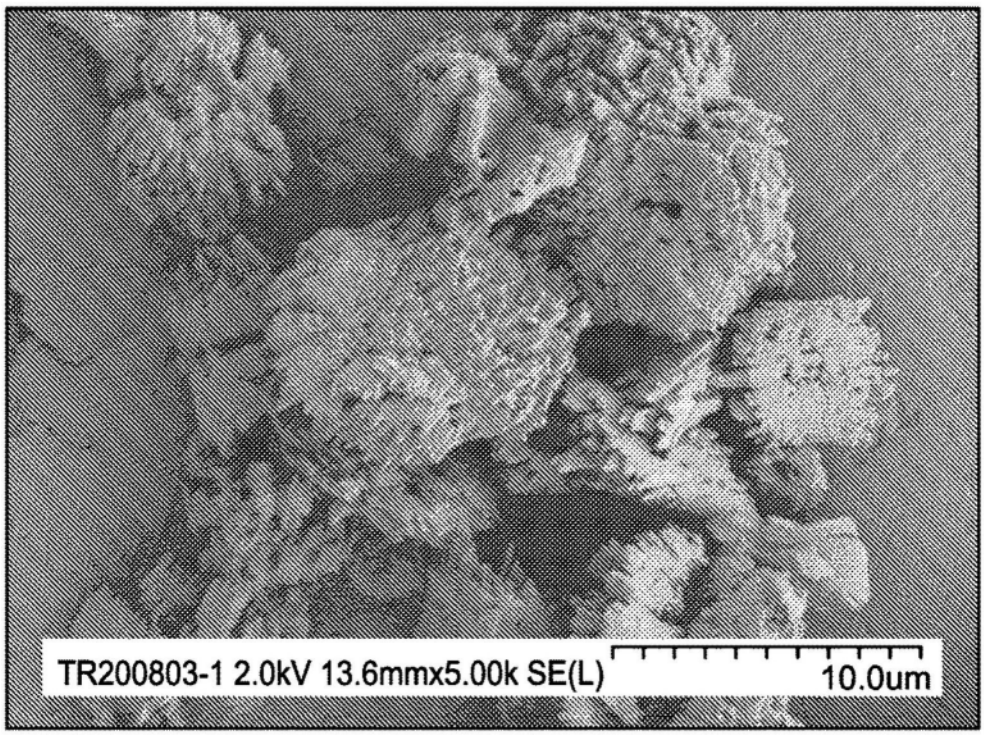

TR200803-1 2.0kV 13.6mmx5.00k SE(L)
10.0um

图26B

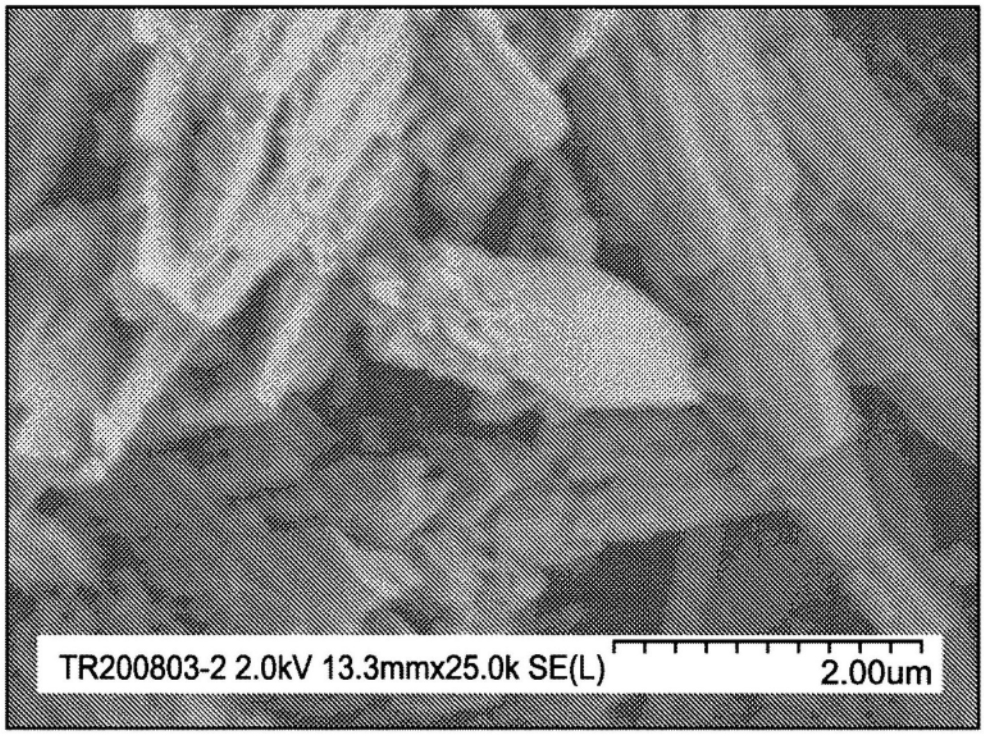

TR200803-2 2.0kV 13.3mmx25.0k SE(L)
2.00um

图27A

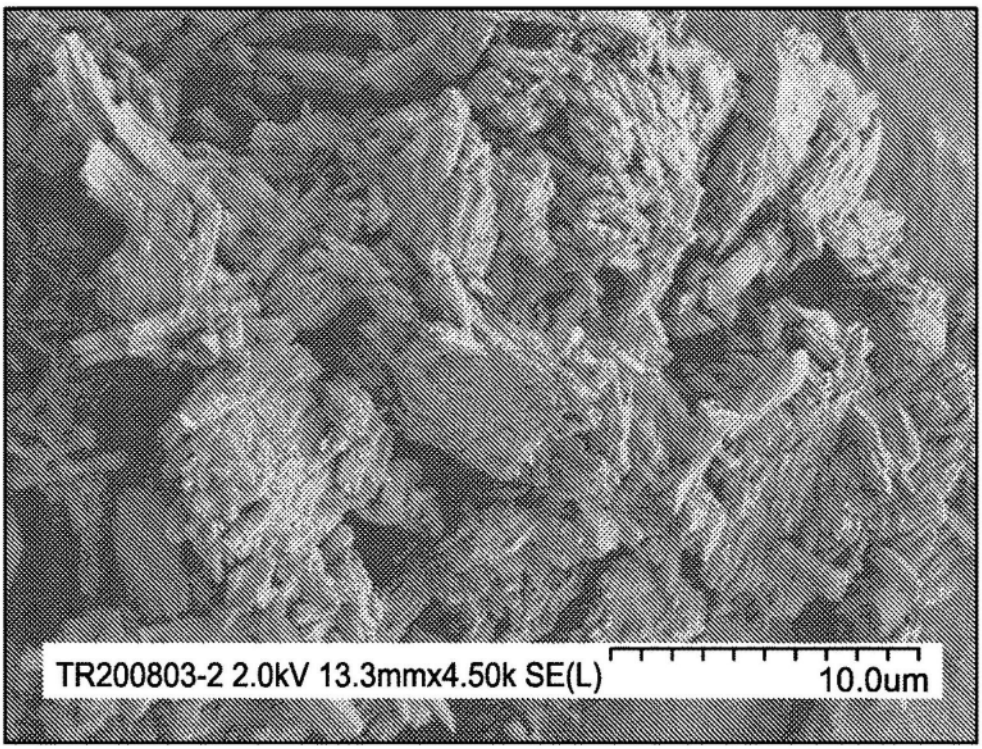


图27B