



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106916046 A

(43)申请公布日 2017. 07. 04

(21)申请号 201710141021.9

(22)申请日 2013.09.03

(30)优先权数据

1215693.1 2012.09.03 GB

(62)分案原申请数据

201380056814.0 2013.09.03

(71)申请人 利物浦大学

地址 英国利物浦

(72)发明人 马修·J·罗塞因斯基

凯瑟琳·G·珀金斯

约翰·爱德华·沃伦

吉姆·伊丽莎白·杰尔夫斯

保罗·博俊

(74)专利代理机构 北京安信方达知识产权代理有限公司 11262

代理人 胡秋玲 郑霞

(51)Int.Cl.

C07C 7/12(2006.01)

C07C 15/08(2006.01)

C08G 83/00(2006.01)

权利要求书3页 说明书42页 附图11页

(54)发明名称

金属有机骨架

(57)摘要

本申请涉及金属有机骨架。本发明涉及能够形成金属有机骨架(MOF)、特别地从组分的混合物(例如间/对二甲苯混合物)中选择性地吸着一种组分(例如对二甲苯)的f区金属MOF的化合物。本发明还涉及生产和使用所述化合物的方法。

1. 一种从组分的混合物中分离期望的组分的方法,所述方法包括:

通过使所述组分的混合物与吸着剂材料接触以将所述期望的组分选择性地吸着在所述吸着剂材料内/选择性地吸着至所述吸着剂材料以产生吸着络合物来从所述组分的混合物中选择性地吸着期望的组分;

除去任何未被吸着的组分以不与所述吸着络合物接触;以及

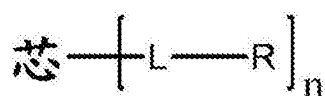
任选地从所述吸着络合物回收所述期望的组分;

其中所述组分的混合物包含对二甲苯和间二甲苯;并且

其中所述吸着剂材料包含金属有机骨架(MOF),所述金属有机骨架包括含有以下的化合物:

f区金属离子(M);以及

多齿配体(LIG),其能够与M配位以提供金属有机骨架(MOF)结构;其中所述LIG基团通过式A(或其合适的离子化的形式)定义:



(式 A)

其中:

n是在1和6之间的整数,使得n个单独的并且被独立地定义的-L-R基团(即 $L_1-R_1 \cdots L_n-R_n$)附接于芯;

芯包含一个或更多个芳香族或杂芳香族的体系;

每个L基团是相同或不同的,每个独立地是不存在的或是选自包括以下的组的连接基:
(1-3C)亚烷基、(2-3C)亚烯基、(2-3C)亚炔基、O、S、SO、SO₂、N(R'_a)、CO、CH(OR'_a)、CON(R'_a)、N(R'_a)CO、N(R'_a)CON(R'_a)、SO₂N(R'_a)、N(R'_a)SO₂、OC(R'_a)₂、SC(R'_a)₂和N(R'_a)C(R'_b)₂,其中R'_a和R'_b各自独立地是氢或(1-8C)烷基;

每个R基团是相同或不同的,每个独立地选自含有能够与M配位的孤对电子或被含有能够与M配位的孤对电子的基团取代的芳基或杂芳基;

其中芯或任何R基团任选地还被选自以下的一个或更多个基团取代:卤素、三氟甲基、三氟甲氧基、氰基、异氰基、硝基、羟基、巯基、氨基、甲酰基、羧基(包括羧酸)、氨基甲酰基、脒基、磺酰基(包括磺酸)、磷酰基(包括磷酸)、(1-8C)烷基、(2-8C)烯基、(2-8C)炔基、(1-8C)烷氧基、(2-8C)烯氧基、(2-8C)炔氧基、(1-8C)烷基硫代、(1-8C)烷基亚磺酰基、(1-8C)烷基磺酰基、(1-8C)烷基氨基、二-[(1-8C)烷基]氨基、(1-8C)烷氧基羰基、N-(1-8C)烷基氨基甲酰基、N,N-二-[(1-8C)烷基]氨基甲酰基、(2-8C)烷酰基、(2-8C)烷酰氧基、(2-8C)烷酰氨基、N-(1-8C)烷基-(2-8C)烷酰氨基、(3-6C)烯酰氨基、N-(1-6C)烷基-(3-6C)烯酰氨基、(3-6C)炔酰氨基、N-(1-6C)烷基-(3-6C)炔酰氨基、N'-(1-6C)烷基脒基、N',N'-二-[(1-6C)烷基]脒基、N-(1-6C)烷基脒基、N,N'-二-[(1-6C)烷基]脒基、N,N',N'-三-[(1-6C)烷基]脒基、N-(1-6C)烷基氨磺酰基、N,N-二-[(1-6C)烷基]氨磺酰基、(1-6C)烷磺酰基氨基和N-(1-6C)烷基-(1-6C)烷磺酰基氨基;

或其(可接受的)盐和/或溶剂化物。

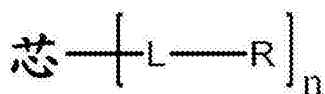
2. 如权利要求1所述的方法,其中对二甲苯是所述期望的组分。

3. 一种化合物, 包含:

f区金属离子(M); 以及

多齿配体(LIG), 其能够与M配位以提供金属有机骨架(MOF) 结构;

其中所述LIG基团通过式A (或其合适的离子化的形式) 定义:



(式 A)

其中:

n是在1和6之间的整数, 使得n个单独的并且被独立地定义的-L-R基团 (即 $L_1-R_1 \cdots L_n-R_n$) 附接于芯;

芯包含一个或更多个芳香族或杂芳香族的体系;

每个L基团是相同或不同的, 每个独立地是不存在的或是选自包括以下的组的连接基:
(1-3C) 亚烷基、(2-3C) 亚烯基、(2-3C) 亚炔基、O、S、SO、SO₂、N(R'_a)、CO、CH(OR'_a)、CON(R'_a)、N(R'_a)CO、N(R'_a)CON(R'_a)、SO₂N(R'_a)、N(R'_a)SO₂、OC(R'_a)₂、SC(R'_a)₂和N(R'_a)C(R'_b)₂, 其中R'_a和R'_b各自独立地是氢或(1-8C) 烷基;

每个R基团是相同或不同的, 每个独立地选自含有能够与M配位的孤对电子或被含有能够与M配位的孤对电子的基团取代的芳基或杂芳基;

其中芯或任何R基团任选地还被选自以下的一个或更多个基团取代: 卤素、三氟甲基、三氟甲氧基、氰基、异氰基、硝基、羟基、巯基、氨基、甲酰基、羧基 (包括羧酸)、氨基甲酰基、脲基、磺酰基 (包括磺酸)、磷酰基 (包括膦酸)、(1-8C) 烷基、(2-8C) 烯基、(2-8C) 炔基、(1-8C) 烷氧基、(2-8C) 烯氧基、(2-8C) 炔氧基、(1-8C) 烷基硫代、(1-8C) 烷基亚磺酰基、(1-8C) 烷基磺酰基、(1-8C) 烷基氨基、二-[(1-8C) 烷基]氨基、(1-8C) 烷氧基羰基、N-(1-8C) 烷基氨基甲酰基、N,N-二-[(1-8C) 烷基]氨基甲酰基、(2-8C) 烷酰基、(2-8C) 烷酰氧基、(2-8C) 烷酰氨基、N-(1-8C) 烷基-(2-8C) 烷酰氨基、(3-6C) 烯酰氨基、N-(1-6C) 烷基-(3-6C) 烯酰氨基、(3-6C) 炔酰氨基、N-(1-6C) 烷基-(3-6C) 炔酰氨基、N'-(1-6C) 烷基脲基、N', N'-二-[(1-6C) 烷基]脲基、N-(1-6C) 烷基脲基、N, N'-二-[(1-6C) 烷基]脲基、N, N', N'-三-[(1-6C) 烷基]脲基、N-(1-6C) 烷基氨磺酰基、N,N-二-[(1-6C) 烷基]氨磺酰基、(1-6C) 烷磺酰基氨基和N-(1-6C) 烷基-(1-6C) 烷磺酰基氨基;

或其 (可接受的) 盐和/或溶剂化物。

4. 如任一前述权利要求所述的化合物或方法, 其中所述f区金属离子(M) 是镧系元素金属离子。

5. 如权利要求4所述的化合物或方法, 其中所述f区金属离子选自镧、铈、镨、钕、钐、或铕离子。

6. 如权利要求5所述的化合物或方法, 其中所述f区金属离子是铈离子。

7. 如任一前述权利要求所述的化合物或方法, 其中所述f区金属离子呈3+氧化态。

8. 如任一前述权利要求所述的化合物或方法, 其中所述f区金属离子是铈(III) - 即Ce³⁺。

9. 如任一前述权利要求所述的化合物或方法, 其中所述LIG基团包含一个或更多个离

子化的基团以从而提供一个或更多个阴离子。

10. 如任一前述权利要求所述的化合物或方法, 其中n是4, 使得4个单独的并且被独立地定义的-L-R基团附接于芯。

金属有机骨架

[0001] 本申请是申请日为2013年09月03日,申请号为201380056814.0,发明名称为“金属有机骨架”的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及能够形成金属有机骨架(MOF)、特别地从组分的混合物(例如间/对二甲苯混合物)中选择性地吸着一种组分(例如对二甲苯)的MOF的某些化合物。本发明还涉及生产和使用所述化合物的方法。

背景技术

[0003] 存在对高纯度二甲苯的广泛的需求并且因此存在对制造其的有效的、实际的并且成本效益好的方法的需求。高纯度的混合二甲苯在化学品制造、农业喷雾、粘合剂、涂料和涂层中被用作溶剂。二甲苯也是航空燃料和汽油中的成分,并且在化学工业、塑料工业和合成纤维工业中被用作进料材料。二甲苯的异构体在制造多种聚合物中使用。作为进料,邻二甲苯在制造邻苯二甲酸酐(PA)中使用;间二甲苯用于间苯二甲酸;并且对二甲苯被专门用于制造对苯二甲酸二甲酯和对苯二甲酸(DMT/TPA),所述对苯二甲酸二甲酯和对苯二甲酸(DMT/TPA)是被用于制造被用于聚酯纤维、模制塑料、膜和吹制饮料瓶的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的原材料⁴。

[0004] 目前,从混合二甲苯—间二甲苯、邻二甲苯、对二甲苯和乙基苯的混合物中分离高纯度的对二甲苯通过以下的方法中的一个被进行:(1)结晶、(2)吸附、或(3)混合式结晶/吸附工艺⁵。由于对二甲苯和乙基苯之间的仅2℃的沸点差(导致具有高回流比的柱和大数量的托盘),不使用蒸馏。

[0005] 基于结晶的工艺利用对二甲苯和混合物中的剩下的组分之间的大的凝固点差。对二甲苯的回收值受限于低共熔点,即第二组分开始结晶的温度。对于具有约20wt%的对二甲苯的进料流,典型的用于回收的值在60–65wt%之间⁶。当加工具有低浓度的对二甲苯的进料时,这个限制是结晶的主要缺点中的一个⁷。此外,低温结晶方法具有其他的严重的缺点,包括用于冷却需要的大量能量、以及当固体对二甲苯涂覆被冷却的结晶容器的内壁时出现的热传递问题。

[0006] 更最近的趋势已经是设计包括基于吸附的第一阶段和基于结晶的第二阶段的混合式工艺。经常地,沸石在二甲苯异构体的分离中被用作吸附剂,但沸石具有其本身的缺点,因为其需要非常特定的操作条件例如最优的水合水平,以便确保峰值性能。

[0007] 更最近地,可选择的吸附剂已经被开发^{1,2,3,7,9,10}。例如,UOP LLC已经开发作为用于二甲苯的吸附剂的金属有机骨架(MOF)。US2011042077⁹描述在其广泛使用的模拟移动床技术中MOF Cr-MIL-101和Al-MIL-53作为用于吸附对二甲苯的吸附剂以及Zn-MOF-5用于邻二甲苯的用途。然而,现有技术的MOF的吸附选择性(特别地当被用于纯化二甲苯混合物时)有时是不足够的或不一致的。

发明内容

[0008] 本发明的目的是提供可选择的化合物以充当MOF。

[0009] 本发明的另外的目的是提供用于纯化二甲苯混合物的可选择的MOF。

[0010] 本发明的另外的目的是提供具有改进的吸着选择性 (特别地关于二甲苯混合物) 的MOF。

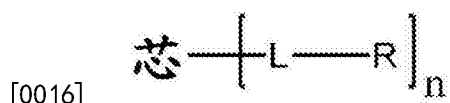
[0011] 本发明的另外的目的是提供纯化混合物例如二甲苯混合物的改进的方法。

[0012] 根据本发明的第一方面, 提供了化合物, 所述化合物包含:

[0013] f区金属离子 (M); 以及

[0014] 多齿配体 (LIG), 其能够与M配位以提供金属有机骨架 (MOF) 结构;

[0015] 其中LIG基团通过式A (或其合适的离子化的形式) 定义:



(式 A)

[0017] 其中:

[0018] n是在1和6之间的整数, 使得n个单独的并且被独立地定义的-L-R基团 (即L₁-R₁... L_n-R_n) 联接于芯;

[0019] 芯包含一个或更多个芳香族或杂芳香族的体系;

[0020] 每个L基团是相同或不同的, 每个独立地是不存在的或是选自包括以下的组的连接基: (1-3C) 亚烷基、(2-3C) 亚烯基、(2-3C) 亚炔基、O、S、SO、SO₂、N(R'_a)、CO、CH(OR'_a)、CON(R'_a)、N(R'_a)CO、N(R'_a)CON(R'_a)、SO₂N(R'_a)、N(R'_a)SO₂、OC(R'_a)₂、SC(R'_a)₂和N(R'_a)C(R'_b)₂, 其中R'_a和R'_b各自独立地是氢或(1-8C)烷基;

[0021] 每个R基团是相同或不同的, 每个独立地选自含有能够与M配位的孤对电子或被含有能够与M配位的孤对电子的基团取代的芳基或杂芳基; 其中芯或任何R基团任选地还被选自以下的一个或更多个基团取代: 卤素、三氟甲基、三氟甲氧基、氰基、异氰基、硝基、羟基、巯基、氨基、甲酰基、羧基 (包括羧酸)、氨基甲酰基、脒基、磺酰基 (包括磺酸)、磷酰基 (包括膦酸)、(1-8C) 烷基、(2-8C) 烯基、(2-8C) 炔基、(1-8C) 烷氧基、(2-8C) 烯氧基、(2-8C) 炔氧基、(1-8C) 烷基硫代、(1-8C) 烷基亚磺酰基、(1-8C) 烷基磺酰基、(1-8C) 烷基氨基、二-[(1-8C) 烷基] 氨基、(1-8C) 烷氧基羰基、N-(1-8C) 烷基氨基甲酰基、N,N-二-[(1-8C) 烷基] 氨基甲酰基、(2-8C) 烷酰基、(2-8C) 烷酰氧基、(2-8C) 烷酰氨基、N-(1-8C) 烷基-(2-8C) 烷酰氨基、(3-6C) 烯酰氨基、N-(1-6C) 烷基-(3-6C) 烯酰氨基、(3-6C) 炔酰氨基、N-(1-6C) 烷基-(3-6C) 炔酰氨基、N'-(1-6C) 烷基脒基、N',N'-二-[(1-6C) 烷基] 脒基、N-(1-6C) 烷基脒基、N,N'-二-[(1-6C) 烷基] 脒基、N,N',N'-三-[(1-6C) 烷基] 脒基、N-(1-6C) 烷基氨磺酰基、N,N-二-[(1-6C) 烷基] 氨磺酰基、(1-6C) 烷磺酰基氨基和N-(1-6C) 烷基-(1-6C) 烷磺酰基氨基;

[0022] 或其 (可接受的) 盐和/或溶剂化物。

[0023] 根据本发明的第二方面, 提供了包含第一方面的化合物的金属有机骨架 (MOF)。

[0024] 根据本发明的第三方面, 提供了包含第二方面的金属有机骨架 (MOF) 的吸着剂材料。

[0025] 根据本发明的第四方面,提供了制造第一方面的化合物的方法,所述方法包括使f区金属离子(M)与能够与M配位的如本文定义的多齿配体(LIG)缔合以提供金属有机骨架(MOF)结构。

[0026] 根据本发明的第五方面,提供了制造第二方面的MOF的方法,所述方法包括提供以固体形式的第一方面的化合物。

[0027] 根据本发明的第六方面,提供了制造第三方面的吸着剂材料的方法,所述方法包括提供第二方面的MOF,所述第二方面的MOF任选地在与一种或更多种辅助性的吸着剂物质和/或一种或更多种载体物质的掺合物中。

[0028] 根据本发明的第七方面,提供了从组分的混合物中选择性地吸着期望的组分的方法,所述方法包括使组分的混合物与第三方面的吸着剂材料接触以将期望的组分选择性地吸着在吸着剂材料内/吸着至吸着剂材料。

[0029] 根据本发明的第八方面,提供了从组分的混合物中分离期望的组分的方法,所述方法包括:

[0030] 根据第七方面的方法从组分的混合物中选择性地吸着期望的组分以产生吸着络合物(即包含被吸着到吸着剂材料内/被吸着至吸着剂材料的期望的组分);

[0031] 除去任何未被吸着的组分以不与吸着络合物接触;以及

[0032] 任选地从吸着络合物回收期望的组分。

[0033] 根据本发明的第九方面,提供了纯化的产物,所述纯化的产物包含(或由以下组成):通过第八方面的方法可获得的、获得的或直接地获得的期望的组分。

[0034] 根据本发明的第十方面,提供了从二甲苯的混合物中分离对二甲苯的方法,所述方法包括:

[0035] 通过使二甲苯的混合物与第三方面的吸着剂材料接触以将对二甲苯选择性地吸着在吸着剂材料内以产生吸着剂材料和对二甲苯之间的吸着络合物来从二甲苯的混合物中选择性地吸着对二甲苯;

[0036] 除去任何未被吸着的二甲苯以不与吸着络合物接触;

[0037] 任选地从吸着络合物回收对二甲苯。

[0038] 根据本发明的第十一方面,提供了通过第八方面的方法可获得的、获得的或直接地获得的对二甲苯。

[0039] 根据本发明的第十二方面,提供了第一方面的化合物、第二方面的MOF或第三方面的吸着剂材料用于从组分的混合物(例如二甲苯的混合物)中分离期望的组分(例如对二甲苯)的用途。

[0040] 根据本发明的第十三方面,提供了使初始地包含期望的组分和非期望的组分的混合物富集非期望的组分(相对于期望的组分)的方法,所述方法包括:

[0041] i) 通过使混合物与第三方面的吸着剂材料接触以将期望的组分选择性地吸着在吸着剂材料内/吸着至吸着剂材料以产生吸着络合物(即包含被吸着到吸着剂材料内/被吸着至吸着剂材料的期望的组分)和非期望的组分富集的混合物来从混合物中选择性地吸着期望的组分;

[0042] ii) 使非期望的组分富集的混合物与吸着络合物分离;

[0043] iii) 任选地对步骤ii)的非期望的组分富集的混合物上重复步骤i);

[0044] iv) 任选地分离非期望的组分；

[0045] v) 任选地从吸着络合物回收期望的组分。

[0046] 根据本发明的第十四方面，提供了纯化的产物，所述纯化的产物包含(或由以下组成)：通过第十三方面的方法可获得的、获得的或直接地获得的非期望的组分。

[0047] 根据本发明的第十五方面，提供了从包含对二甲苯和间二甲苯的二甲苯混合物中分离间二甲苯的方法，所述方法包括：

[0048] i) 通过使混合物与第三方面的吸着剂材料接触以将对二甲苯选择性地吸着在吸着剂材料内/吸着至吸着剂材料以产生吸着络合物(即包含被吸着到吸着剂材料内/被吸着至吸着剂材料的对二甲苯)和间二甲苯富集的混合物来从混合物中选择性地吸着对二甲苯；

[0049] ii) 使间二甲苯富集的混合物与吸着络合物分离；

[0050] iii) 任选地对步骤ii)的间二甲苯富集的混合物上重复步骤i)；

[0051] iv) 任选地从间二甲苯富集的混合物中分离间二甲苯；

[0052] v) 任选地从吸着络合物回收对二甲苯。

[0053] 根据本发明的第十六方面，提供了通过第十五方面的方法可获得的、获得的或直接地获得的间二甲苯。

[0054] 本申请还涉及以下内容：

[0055] 1) 一种从组分的混合物中分离期望的组分的方法，所述方法包括：

[0056] 通过使所述组分的混合物与吸着剂材料接触以将所述期望的组分选择性地吸着在所述吸着剂材料内/选择性地吸着至所述吸着剂材料以产生吸着络合物来从所述组分的混合物中选择性地吸着期望的组分；

[0057] 除去任何未被吸着的组分以不与所述吸着络合物接触和任选地分离所述未被吸着的组分；以及

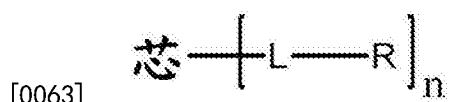
[0058] 任选地从所述吸着络合物回收所述期望的组分；

[0059] 其中所述组分的混合物包含对二甲苯和间二甲苯；并且

[0060] 其中所述吸着剂材料包含金属有机骨架(MOF)，所述金属有机骨架包括含有以下的化合物：

[0061] f区金属离子(M)；以及

[0062] 多齿配体(LIG)，其能够与M配位以提供金属有机骨架(MOF)结构；其中所述LIG基团通过式A(或其合适的离子化的形式)定义：



(式 A)

[0064] 其中：

[0065] n是在1和6之间的整数，使得n个单独的并且被独立地定义的-L-R基团(即L₁-R₁...L_n-R_n) 联接于芯；

[0066] 芯包含一个或更多个芳香族或杂芳香族的体系；

[0067] 每个L基团是相同或不同的，每个独立地是不存在的或是选自包括以下的组的连

接基：(1-3C) 亚烷基、(2-3C) 亚烯基、(2-3C) 亚炔基、O、S、SO、SO₂、N(R'_a)、CO、CH(OR'_a)、CON(R'_a)、N(R'_a)CO、N(R'_a)CON(R'_a)、SO₂N(R'_a)、N(R'_a)SO₂、OC(R'_a)₂、SC(R'_a)₂和N(R'_a)C(R'_b)₂，其中R'_a和R'_b各自独立地是氢或(1-8C)烷基；

[0068] 每个R基团是相同或不同的，每个独立地选自含有能够与M配位的孤对电子或被含有能够与M配位的孤对电子的基团取代的芳基或杂芳基；

[0069] 其中芯或任何R基团任选地还被选自以下的一个或多个基团取代：卤素、三氟甲基、三氟甲氧基、氰基、异氰基、硝基、羟基、巯基、氨基、甲酰基、羧基、包括羧酸、氨基甲酰基、脲基、磺酰基、磺酸、磷酸、(1-8C)烷基、(2-8C)烯基、(2-8C)炔基、(1-8C)烷氧基、(2-8C)烯氧基、(2-8C)炔氧基、(1-8C)烷基硫代、(1-8C)烷基亚磺酰基、(1-8C)烷基磺酰基、(1-8C)烷基氨基、二-[(1-8C)烷基]氨基、(1-8C)烷氧基羰基、N-(1-8C)烷基氨基甲酰基、N,N-二-[(1-8C)烷基]氨基甲酰基、(2-8C)烷酰基、(2-8C)烷酰氧基、(2-8C)烷酰氨基、N-(1-8C)烷基-(2-8C)烷酰氨基、(3-6C)烯酰氨基、N-(1-6C)烷基-(3-6C)烯酰氨基、(3-6C)炔酰氨基、N-(1-6C)烷基-(3-6C)炔酰氨基、N'-(1-6C)烷基脲基、N',N'-二-[(1-6C)烷基]脲基、N-(1-6C)烷基脲基、N,N'-二-[(1-6C)烷基]脲基、N,N',N'-三-[(1-6C)烷基]脲基、N-(1-6C)烷基氨磺酰基、N,N-二-[(1-6C)烷基]氨磺酰基、(1-6C)烷磺酰基氨基和N-(1-6C)烷基-(1-6C)烷磺酰基氨基；

[0070] 或其可接受的盐和/或溶剂化物。

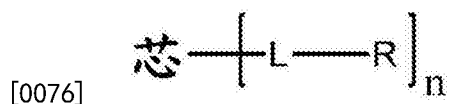
[0071] 2) 如1)所述的方法，其中对二甲苯是所述期望的组分。

[0072] 3) 一种化合物，包含：

[0073] f区金属离子(M)；以及

[0074] 多齿配体(LIG)，其能够与M配位以提供金属有机骨架(MOF)结构；

[0075] 其中所述LIG基团通过式A或其合适的离子化的形式定义：



(式 A)

[0077] 其中：

[0078] n是在1和6之间的整数，使得n个单独的并且被独立地定义的-L-R基团(即L₁-R₁...L_n-R_n) 联接于芯；

[0079] 芯包含一个或多个芳香族或杂芳香族的体系；

[0080] 每个L基团是相同或不同的，每个独立地是不存在的或是选自包括以下的组的连接基：(1-3C) 亚烷基、(2-3C) 亚烯基、(2-3C) 亚炔基、O、S、SO、SO₂、N(R'_a)、CO、CH(OR'_a)、CON(R'_a)、N(R'_a)CO、N(R'_a)CON(R'_a)、SO₂N(R'_a)、N(R'_a)SO₂、OC(R'_a)₂、SC(R'_a)₂和N(R'_a)C(R'_b)₂，其中R'_a和R'_b各自独立地是氢或(1-8C)烷基；

[0081] 每个R基团是相同或不同的，每个独立地选自含有能够与M配位的孤对电子或被含有能够与M配位的孤对电子的基团取代的芳基或杂芳基；

[0082] 其中芯或任何R基团任选地还被选自以下的一个或多个基团取代：卤素、三氟甲基、三氟甲氧基、氰基、异氰基、硝基、羟基、巯基、氨基、甲酰基、羧基、羧酸、氨基甲酰基、脲基、磺酰基、磺酸、磷酸、(1-8C)烷基、(2-8C)烯基、(2-8C)炔基、(1-8C)烷氧基、(2-

8C) 烯氧基、(2-8C) 炔氧基、(1-8C) 烷基硫代、(1-8C) 烷基亚磺酰基、(1-8C) 烷基磺酰基、(1-8C) 烷基氨基、二-[(1-8C) 烷基] 氨基、(1-8C) 烷氧基羰基、N-(1-8C) 烷基氨基甲酰基、N,N-二-[(1-8C) 烷基] 氨基甲酰基、(2-8C) 烷酰基、(2-8C) 烷酰氧基、(2-8C) 烷酰氨基、N-(1-8C) 烷基-(2-8C) 烷酰氨基、(3-6C) 烯酰氨基、N-(1-6C) 烷基-(3-6C) 烯酰氨基、(3-6C) 炔酰氨基、N-(1-6C) 烷基-(3-6C) 炔酰氨基、N'-(1-6C) 烷基脲基、N',N'-二-[(1-6C) 烷基] 脲基、N-(1-6C) 烷基脲基、N,N'-二-[(1-6C) 烷基] 脲基、N,N',N'-三-[(1-6C) 烷基] 脲基、N-(1-6C) 烷基氨磺酰基、N,N-二-[(1-6C) 烷基] 氨磺酰基、(1-6C) 烷磺酰基氨基和N-(1-6C) 烷基-(1-6C) 烷磺酰基氨基；

[0083] 或其可接受的盐和/或溶剂化物。

[0084] 4) 如任一前述项所述的化合物或方法，其中所述f区金属离子(M) 是镧系元素金属离子。

[0085] 5) 如4) 所述的化合物或方法，其中所述f区金属离子选自镧、铈、镨、钕、钐、或铕离子。

[0086] 6) 如5) 所述的化合物或方法，其中所述f区金属离子选自铈离子，或钕(III)-即Nd³⁺。

[0087] 7) 如任一前述项所述的化合物或方法，其中所述f区金属离子呈3+氧化态。

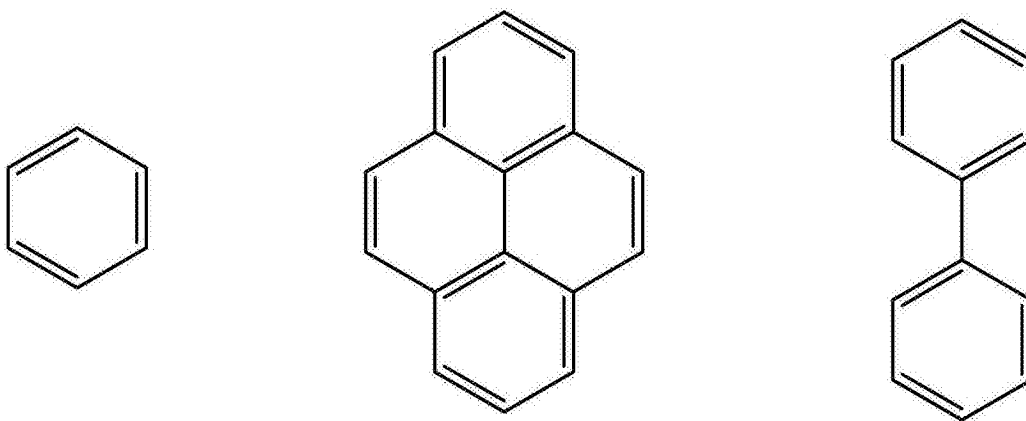
[0088] 8) 如任一前述项所述的化合物或方法，其中所述f区金属离子选自铈(III)-即Ce³⁺，或钕(III)-即Nd³⁺。

[0089] 9) 如任一前述项所述的化合物或方法，其中所述LIG基团包含一个或更多个离子化的基团以从而提供一个或更多个阴离子。

[0090] 10) 如任一前述项所述的化合物或方法，其中n是4，使得4个单独的并且被独立地定义的-L-R基团附接于芯。

[0091] 11) 如任一前述项所述的化合物或方法，其中芯是通过以下中的任何一个定义的芳香族体系：

[0092]

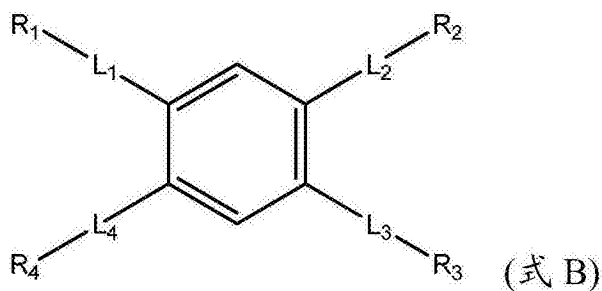


[0093] 所述芳香族体系如在任一前述项中定义地任选地被取代。

[0094] 12) 如11) 所述的化合物或方法，其中芯是苯环，所述苯环如在任一前述项中定义地任选地被取代。

[0095] 13) 如12) 所述的化合物或方法，其中所述LIG基团通过式B(或其合适的离子化的形式) 定义，任选地还如在任一前述项中定义地被取代：

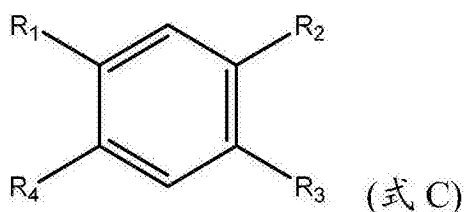
[0096]



[0097] 其中所述L基团和所述R基团(即 L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 和 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4)如在任一前述项中所定义。

[0098] 14) 如13)所述的化合物或方法,其中所述LIG基团通过式C(或其合适的离子化的形式)定义,任选地还如在任一前述项中定义地被取代:

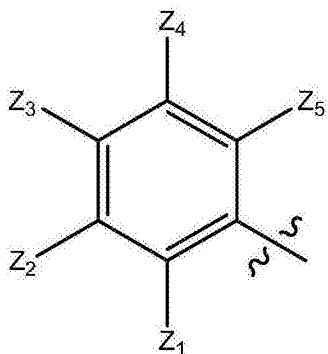
[0099]



[0100] 其中所述R基团(R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4)如在任一前述项中所定义。

[0101] 15) 如任一前述项所述的化合物或方法,其中每个R基团通过下式定义:

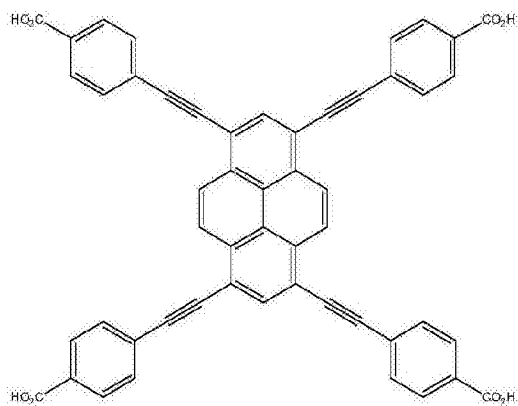
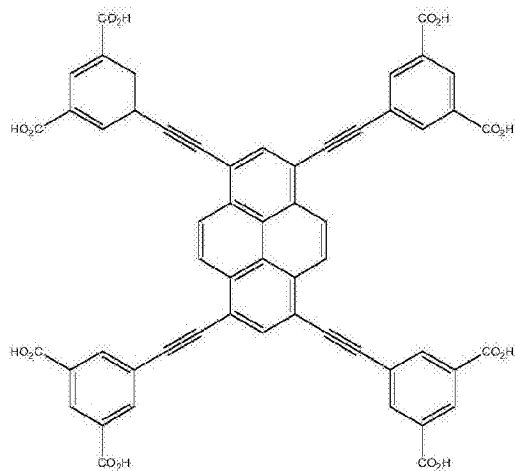
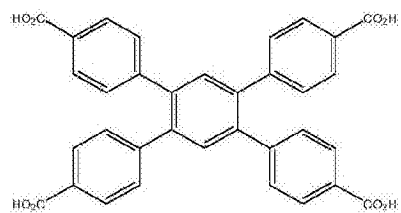
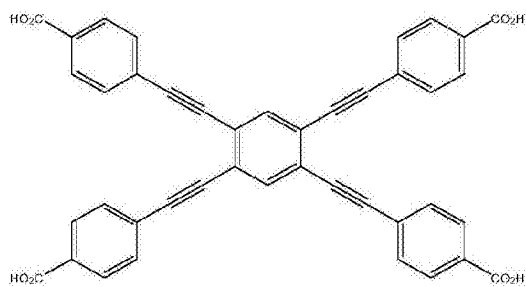
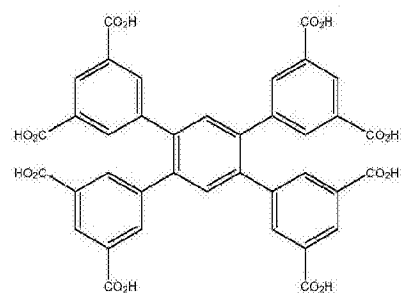
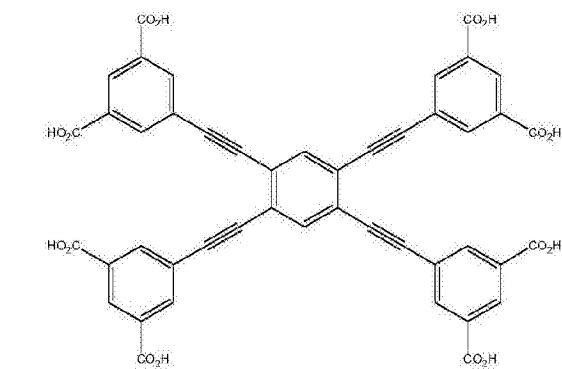
[0102]



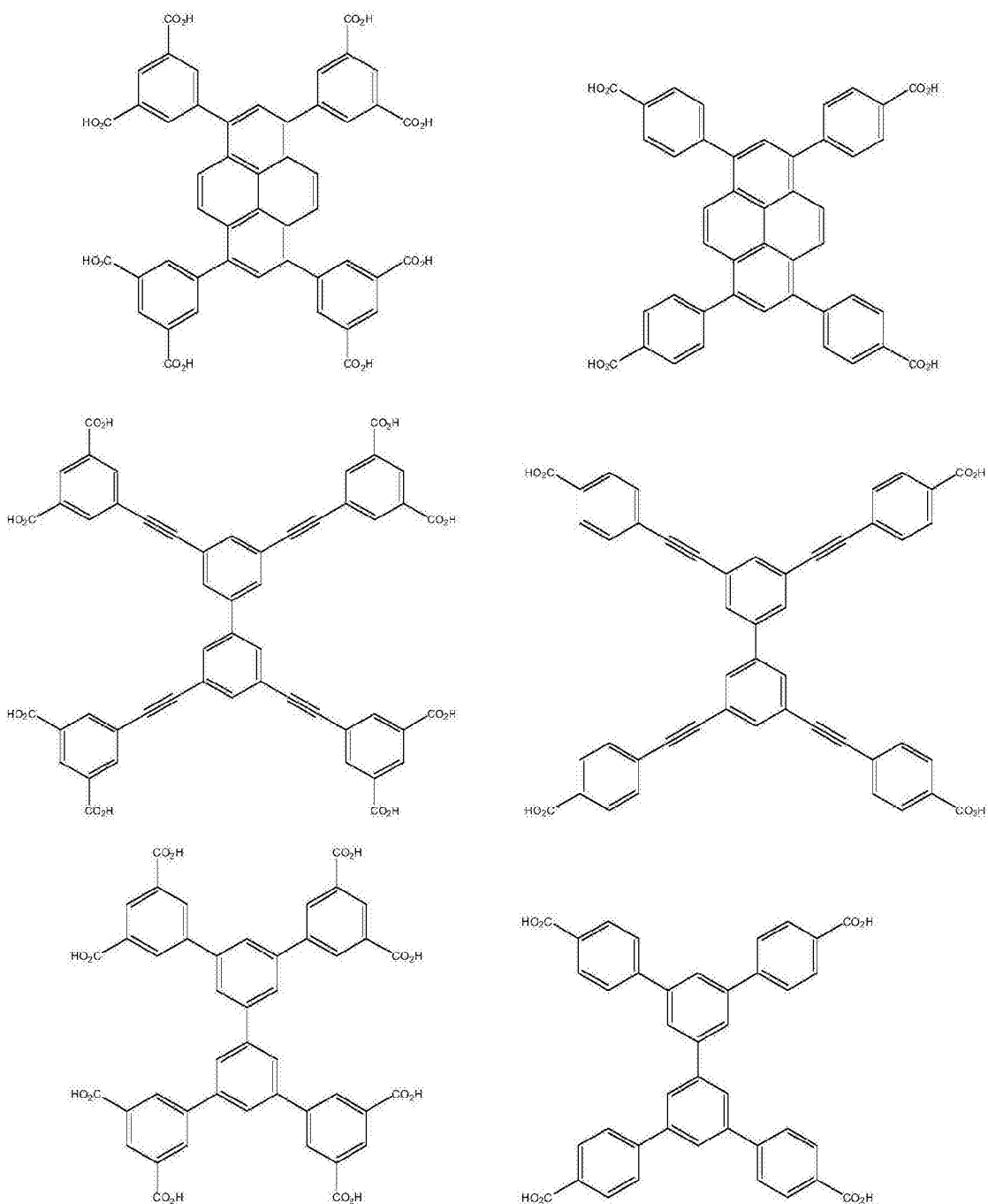
[0103] 其中 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 和 Z_5 中的至少一个是如在任一前述项中定义的含有能够与M配位的孤对电子的基团,而 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 和 Z_5 中的其他各自独立地是氢或在关于R基团的任一前述项中定义的任何任选的取代基。

[0104] 16) 如任一前述项所述的化合物或方法,其中所述LIG基团选自以下或其合适的离子化的形式中的任何一个:

[0105]



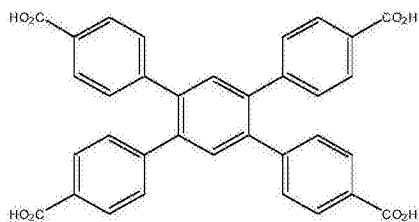
[0106]



[0107] 所述LIG基团任选地还如在任一前述项中定义地被取代。

[0108] 17) 如任一前述项所述的化合物或方法,其中所述LIG基团是以下或其合适的离子化的形式:

[0109]



[0110] 所述LIG基团任选地还如在任一前述项中定义地被取代。

[0111] 18) 如任一前述项所述的化合物或方法,所述化合物还通过式I定义:

[0112] $[M]_x [LIG]_y$

[0113] (式I)

[0114] 其中:

[0115] M是如在任一前述项中定义的f区金属离子;

[0116] LIG是如在任一前述项中的多齿配体;

[0117] x和y分别指示M和LIG的相对化学计量,x和y二者都大于零;或其(可接受的)盐和/或溶剂化物。

[0118] 19) 如18)所述的化合物或方法,其中x/y比率使得金属离子的总电荷被所述多齿配体(LIG)的总电荷中和至少70%。

[0119] 20) 如任一前述项所述的化合物或方法,包含小于20wt%溶剂化物。

[0120] 21) 如20)所述的化合物或方法,其中所述化合物基本上不含溶剂化物。

[0121] 22) 一种金属有机骨架(MOF),包含3)至21)中任一项所述的化合物。

[0122] 23) 一种吸着剂材料,包含22)所述的金属有机骨架(MOF)。

[0123] 24) 如23)所述的吸着剂材料,包含22)所述的MOF,其在与一种或更多种另外的22)的MOF和/或一种或更多种辅助性的吸着剂物质,例如沸石和任选地一种或更多种载体物质的掺合物中。

[0124] 25) 一种制造如3)至21)中任一项所述的化合物的方法,所述方法包括使f区金属离子(M)与如3)至21)中任一项定义的多齿配体(LIG)缔合。

[0125] 26) 如25)所述的方法,其中所述方法包括使所述f区金属离子(M)的盐与多齿配体(LIG)在溶剂体系中反应,其中所述溶剂体系包含醇。

[0126] 27) 如26)所述的方法,其中所述溶剂体系包含乙醇和水。

[0127] 28) 如25)至27)中任一项所述的方法,其中所述f区金属离子(M)的盐与所述多齿配体(LIG)(或其合适的离子化的形式)以至少1.5:1的化学计量过量反应。

[0128] 29) 如25)至28)中任一项所述的方法,其中所述方法包括干燥和去溶剂化步骤。

[0129] 30) 一种从组分的混合物中选择性地吸着期望的组分的方法,所述方法包括使所述组分的混合物与如23)所述的吸着剂材料接触以将所述期望的组分选择性地吸着在所述吸着剂材料内/吸着至所述吸着剂材料以产生吸着络合物;

[0130] 其中所述组分的混合物包含对二甲苯和间二甲苯。

[0131] 31) 如30)所述的方法,其中对二甲苯是所述期望的组分。

[0132] 32) 一种纯化的产物,包含通过1)、2)、或4)至21)中任一项所述的方法可获得的所述期望的组分。

[0133] 33) 3)至21)中任一项所述的化合物、22)所述的MOF或23)所述的吸着剂材料用于从二甲苯的混合物中分离特定的期望的二甲苯的用途。

[0134] 除非另有规定,否则本发明的任何特定的方面的特征,包括任选的、合适的和优选的特征,也是本发明的任何其他方面的特征,包括任选的、合适的和优选的特征。

附图说明

[0135] 现在,为了较好地理解本发明并且为了示出本发明的实施方案如何被实施,通过实施例的方式参照附图,在附图中:

[0136] 图1示出以 $11.25\times$ 放大率的化合物1的两个光学显微镜图像。

[0137] 图2示出化合物1的晶体的四个SEM图像。

[0138] 图3示出化合物1的PXRD曲线。最终观察到的(蓝色)、计算出的(红色)和差异(灰色)X射线粉末衍射曲线使用用于1的Le Bail精修的被密封的0.5mm毛细管在 $0.825054\text{\AA}$ 的同步加速器辐射下以透射几何学(transmission geometry)测量($R_{wp}=11.427\%$, $R_{exp}=4.566\%$, $\chi^2=2.503$; $a=10.69480(14)$, $b=10.70195(11)$, $c=16.91349(15)\text{\AA}$, $\alpha=76.56960(77)$, $\beta=83.24766(99)$, $\gamma=68.83849(91)$ 。P-1)。反射位置被标记。

[0139] 图4示出化合物1的TGA曲线。

[0140] 图5示出化合物1和2的IR光谱,这示出存在C=O羰基(1690cm^{-1})、若干共轭的C-O环境($1620\text{--}1550\text{cm}^{-1}$)和单一的C-O键(1400cm^{-1}),强调在结构内存在质子化的羧酸基团。

[0141] 图6示出(a)在77K下收集的化合物2的 N_2 等温线;以及(b)在 100°C 下在 10^{-5} 毫巴下活化1过夜后在295K下收集的化合物2的 H_2O 等温线。

[0142] 图7示出(a)在 100°C 下在 10^{-5} 毫巴下活化1过夜后的在195K下收集的化合物2的 CO_2 等温线; (b)用于表面积测定的BET标绘图;以及(c)基于195K等温线的用于计算孔体积的Dubnin-Radushevich标绘图。

[0143] 图8涉及化合物2的等比容热(Q_{st})测定并且示出(a)在273K和298K下收集的 CO_2 和 CH_4 等温线;以及(b) CO_2 和 CH_4 Q_{st} 。

[0144] 图9示出分别地被pX和mX负载的2的TGA曲线。

[0145] 图10示出(a)在关于化合物2的二甲苯摄取实验后负载的材料的粉末X射线衍射曲线;以及(b)在关于化合物2的二甲苯摄取实验后被负载的材料的TGA曲线。

[0146] 图11示出在pXmX选择性实验的时间过程期间化合物2(浅灰色区域和虚线)和被二甲苯负载的化合物2PM(深灰色区域和点线)的相对的分析。

[0147] 图12示出具有增加的pX摄取的2的选择性 α_{pXmX} 。

具体实施方式

[0148] 定义

[0149] 在本文中,术语“金属有机骨架(MOF)”在本领域中是熟知的,并且通常指的是其中金属离子(或其他的团簇)配位至(大体上)刚性的有机分子的结晶化合物。通常,本发明的MOF形成多孔结构。通常,本发明的MOF是3维结构。

[0150] 在本文中,术语“吸着(sorb)”、“吸着(sorption)”、“吸着剂(sorbent)”、“吸着物(sorbate)”涉及将某些化合物(吸着物)吸着在特定的固体结构(吸着剂)的孔内/吸着至特定的固体结构(吸着剂)的孔的过程,例如其中“吸着剂材料”从组分混合物中吸着期望的组分。这些术语“吸着”、“吸着”、“吸着剂”、“吸着物”涵盖“吸收(absorb)”、“吸收(absorption)”、“吸收剂(absorbent)”、和“吸收物(absorbate)”,其中吸着物被吸着在吸着剂的主体内。此外,“吸着”、“吸着”、“吸着剂”、“吸着物”还涵盖“吸附(adsorb)”、“吸附(adsorption)”、“吸附剂”、和“吸附物”,其中吸着物被吸着至吸着剂的表面。在某些实施方案中,术语“吸着”意指“吸收”。在某些实施方案中,术语“吸着”意指“吸附”。

[0151] 在本文中,术语“选择性地吸着”指的是其中吸着剂(即多孔固体材料)优先于是相同的原始的混合物中的一部分的其他的组分或潜在的吸着物而摄取一种吸着物的过程。

[0152] 在本文中,术语“组分的混合物”通常指的是一种特定的组分将从其中优先地分离(例如通过吸着到吸着剂材料内/吸着至吸着剂材料)的不同化合物的混合物。

[0153] 在本文中,术语“期望的组分”指的是被意图用于选择性提取的混合物的特定的组分。

[0154] 在本文中,术语“f区金属离子”是本领域的术语,其指的是位于元素周期表的“f区”的金属的离子化的形式。f区由镧系元素(La-Yb)和锕系元素(Ac-No)组成,并且所有的这样的金属的离子被术语“f区金属离子”涵盖。

[0155] 在本文中,术语“多齿配体”指的是包含能够在配位络合物中结合中心f区金属离子的两个或更多个原子的配体。这与其中仅一个原子可以配位(例如根据溶剂例如H₂O或EtOH)的单齿配体相对照。

[0156] 在本文中,如果组分的量作为重量百分数(wt%)给出,除非另有规定,否则这指的是其相对于材料(或分子)的总重量的重量百分数,组分形成所述材料(或分子)的组成部分。

[0157] 在本说明书中,术语“烷基”包括直链和支链的烷基二者。提到的单独的烷基例如“丙基”特定用于仅仅直链版本并且提到的单独的支链烷基例如“异丙基”特定用于仅仅支链版本。例如,“(1-6C)烷基”包括(1-4C)烷基、(1-3C)烷基、丙基、异丙基和叔丁基。相似的惯例适用于其他的基团,例如“苯基(1-6C)烷基”包括苯基(1-4C)烷基、苄基、1-苯基乙基和2-苯基乙基。

[0158] 单独地或作为前缀使用的术语“(m-nC)”或“(m-nC)基团”指的是具有m至n个碳原子的任何基团。

[0159] “亚烷基”、“亚烯基”、或“亚炔基”是位于两个其他的化学基团之间并且用来连接两个其他的化学基团的烷基、烯基、或炔基。因此,“(1-6C)亚烷基”意指一至六个碳原子的直链的饱和的二价烃基或三至六个碳原子的支链的饱和的二价烃基,例如,亚甲基、亚乙基、亚丙基、2-甲基亚丙基、亚戊基、以及类似物。

[0160] “(2-6C)亚烯基”意指含有至少一个双键的二至六个碳原子的直链的二价烃基或三至六个碳原子的支链的二价烃基,例如,如在亚乙烯基、2,4-亚戊二烯基、以及类似物中。

[0161] “(2-6C)亚炔基”意指含有至少一个三键的二至六个碳原子的直链的二价烃基或三至六个碳原子的支链的二价烃基,例如,如在亚乙炔基、亚丙炔基、和亚丁炔基以及类似物中。

[0162] “(3-8C)环烷基”意指含有从3至8个碳原子的烃环,例如,环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基或双环[2.2.1]庚基。

[0163] “(3-8C)环烯基”意指含有至少一个双键的烃环,例如,环丁烯基、环戊烯基、环己烯基或环庚烯基,例如3-环己烯-1-基、或环辛烯基。

[0164] “(3-8C)环烷基-(1-6C)亚烷基”意指共价地附接于(1-6C)亚烷基的(3-8C)环烷基,其二者都在本文中定义。

[0165] 术语“卤素(halo)”或“卤素(halogeno)”指的是氟、氯、溴和碘。

[0166] 术语“杂环基”、“杂环的”或“杂环”意指非芳香族的饱和的或部分地饱和的单环的、稠合的、桥接的、或螺双环的杂环环体系。术语杂环基包括单价物质和二价物质二者。单环的杂环含有从约3至12(合适地从3至7)个环原子,在环中具有从1至5(合适地1、2或3)个

选自氮、氧或硫的杂原子。双环的杂环在环中含有从7至17个原子、合适地从7至12个原子。双环的杂环含有从约7至约17个环原子、合适地从7至12个环原子。双环的杂环可以是稠环体系、螺环体系或桥环体系。杂环基团的实例包括环醚例如环氧乙基、氧杂环丁烷基、四氢呋喃基、二氧六环基、和被取代的环醚。含有氮的杂环包括例如氮杂环丁烷基、吡咯烷基、哌啶基、哌嗪基、四氢三嗪基、四氢吡唑基、和类似物。典型的含有硫的杂环包括四氢噻吩基、二氢-1,3-二硫醇(dihydro-1,3-dithiol)、四氢-2H-噻喃、以及六氢硫杂卓(hexahydrothiepine)。其他的杂环包括二氢-氧杂硫醇(dihydro-oxathiolyl)、四氢噁唑基、四氢噁二唑基、四氢二噁唑基、四氢-氧杂噻唑基、六氢三嗪基、四氢噁嗪基、吗啉基、硫代吗啉基、四氢嘧啶基、间二氧杂环戊烯基(dioxoliny1)、八氢苯并呋喃基、八氢苯并咪唑基、和八氢苯并噻唑基。对于含有硫的杂环,含有SO或SO₂基团的被氧化的硫杂环也被包括。实例包括四氢噻吩基和硫代吗啉基的亚砷形式和砷形式,例如四氢噻吩1,1-二氧化物和硫代吗啉1,1-二氧化物。用于含有1或2个氧代(=O)或硫代(=S)取代基的杂环基的合适的值是例如2-氧代吡咯烷基、2-硫代吡咯烷基、2-氧代咪唑烷基、2-硫代咪唑烷基、2-氧代哌啶基、2,5-二氧代吡咯烷基、2,5-二氧代咪唑烷基或2,6-二氧代哌啶基。特定的杂环基是含有1、2或3个选自氮、氧或硫的杂原子的饱和的单环的3元至7元杂环基,例如氮杂环丁烷基、四氢呋喃基、四氢吡喃基、吡咯烷基、吗啉基、四氢噻吩基、四氢噻吩基-1,1-二氧化物、硫代吗啉基、硫代吗啉基1,1-二氧化物、哌啶基、高哌啶基、哌嗪基或高哌嗪基。如技术人员将理解,任何杂环可以经由任何合适的原子(例如经过碳或氮原子)连接到另外的基团。然而,在本文中提到的哌啶基或吗啉基指的是经由环氮连接的哌啶-1-基环或吗啉-4-基环。

[0167] 通过“桥环体系”意指其中两个环共享多于两个原子的环体系,见例如Advanced Organic Chemistry, Jerry March, 第4版, Wiley Interscience, 第131页-第133页, 1992。桥接的杂环基环体系的实例包括氮杂-双环[2.2.1]庚烷、2-氧杂-5-氮杂双环[2.2.1]庚烷、氮杂-双环[2.2.2]辛烷、氮杂-双环[3.2.1]辛烷和奎宁环。

[0168] “杂环基(1-6C)烷基”意指共价地附接于(1-6C)亚烷基的杂环基,其二者都在本文中被定义。

[0169] 术语“杂芳基”或“杂芳香族”意指包含一个或更多个(例如1-4,特别是1、2或3)选自氮、氧或硫的杂原子的芳香族的单环、双环或多环。术语杂芳基包括单价物质和二价物质二者。杂芳基的实例是含有从五至十二个环成员并且更通常地从五至十个环成员的单环基团和双环基团。杂芳基可以是例如5或6元单环或9或10元双环,例如由稠合的五元环和六元环或两个稠合的六元环形成的双环结构。每个环可以含有至多约四个通常选自氮、硫和氧的杂原子。通常,杂芳基环将含有至多3个杂原子,更通常地至多2个杂原子,例如单个杂原子。在一个实施方案中,杂芳基环含有至少一个环氮原子。杂芳基环中的氮原子可以是碱性的(如在咪唑或吡啶的情况下)、或实质上非碱性的(如在吡咯或吡咯氮的情况下)。通常,在杂芳基(包括环的任何氨基取代基)中存在的碱性氮原子的数目将小于五。

[0170] 杂芳基的实例包括呋喃基、吡咯基、噻吩基、噁唑基、异噁唑基、咪唑基、吡唑基、噻唑基、异噻唑基、噁二唑基、噻二唑基、三唑基、四唑基、吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、1,3,5-三氮烯基、苯并呋喃基、吡啶基、异吡啶基、苯并噻吩基、苯并噁唑基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、苯并噻唑基、吡唑基、嘌呤基、苯并呋喃基、喹啉基、异喹啉基、喹唑啉基、喹喔啉基、噌啉基、蝶啶基、萘啶基、呋唑基、吩嗪基、苯并异喹啉基、吡啶并吡嗪基、噻吩并[2,3-b]呋

喃基、2H-呋喃并[3,2-b]吡喃基、5H-吡啶并[2,3-d]邻噁嗪基、1H-吡唑并[4,3-d]噁唑基、4H-咪唑并[4,5-d]噻唑基、吡嗪并[2,3-d]哒嗪基、咪唑并[2,1-b]噻唑基、咪唑并[1,2-b][1,2,4]三嗪基。“杂芳基”还覆盖部分地芳香族的双环或多环的环体系,其中至少一个环是芳香族环并且其他的环中的一个或更多个是非芳香族的饱和的或部分地饱和的环,条件是至少一个环含有一个或更多个选自氮、氧或硫的杂原子。部分地芳香族的杂芳基的实例包括例如四氢异喹啉基、四氢喹啉基、2-氧代-1,2,3,4-四氢喹啉基、二氢苯并噻吩基、二氢苯并呋喃基、2,3-二氢-苯并[1,4]二噁英基、苯并[1,3]间二氧杂环戊烯基、2,2-二氧代-1,3-二氢-2-苯并噻吩基、4,5,6,7-四氢苯并呋喃基、二氢吡啶基、1,2,3,4-四氢-1,8-萘啶基、1,2,3,4-四氢吡啶并[2,3-b]吡嗪基和3,4-二氢-2H-吡啶并[3,2-b][1,4]噁嗪基。

[0171] 五元杂芳基的实例包括但不限于吡咯基、呋喃基、噻吩基、咪唑基、呋咱基、噁唑基、噁二唑基、噁三唑基、异噁唑基、噻唑基、异噻唑基、吡唑基、三唑基和四唑基。

[0172] 六元杂芳基的实例包括但不限于吡啶基、吡嗪基、哒嗪基、嘧啶基和三嗪基。

[0173] 双环杂芳基可以是例如选自以下的基团:

[0174] 稠合于含有1、2或3个环杂原子的5或6元环的苯环;

[0175] 稠合于含有1、2或3个环杂原子的5或6元环的吡啶环;

[0176] 稠合于含有1或2个环杂原子的5或6元环的嘧啶环;

[0177] 稠合于含有1、2或3个环杂原子的5或6元环的吡咯环;

[0178] 稠合于含有1或2个环杂原子的5或6元环的吡唑环;

[0179] 稠合于含有1或2个环杂原子的5或6元环的吡嗪环;

[0180] 稠合于含有1或2个环杂原子的5或6元环的咪唑环;

[0181] 稠合于含有1或2个环杂原子的5或6元环的噁唑环;

[0182] 稠合于含有1或2个环杂原子的5或6元环的异噁唑环;

[0183] 稠合于含有1或2个环杂原子的5或6元环的噻唑环;

[0184] 稠合于含有1或2个环杂原子的5或6元环的异噻唑环;

[0185] 稠合于含有1、2或3个环杂原子的5或6元环的噻吩环;

[0186] 稠合于含有1、2或3个环杂原子的5或6元环的呋喃环;

[0187] 稠合于含有1、2或3个环杂原子的5或6元杂芳香族环的环己基环;以及

[0188] 稠合于含有1、2或3个环杂原子的5或6元杂芳香族环的环戊基环。

[0189] 含有稠合于五元环的六元环的双环杂芳基的特定的实例包括但不限于苯并呋喃基、苯并噻吩基、苯并咪唑基、苯并噁唑基、苯并异噁唑基、苯并噻唑基、苯并异噻唑基、异苯并呋喃基、吡啶基、异吡啶基、吡嗪基、二氢吡啶基、异二氢吡啶基、嘌呤基(例如,腺嘌呤基、鸟嘌呤基)、吡唑基、苯并间二氧杂环戊烯基、和吡唑并吡啶基。

[0190] 含有两个稠合的六元环的双环杂芳基的特定的实例包括但不限于喹啉基、异喹啉基、色满基、硫代色满基、色烯基、异色烯基、色满基、异色满基、苯并二氧六环基、喹啉基、苯并噁嗪基、苯并二嗪基、吡啶并吡啶基、喹喔啉基、喹唑啉基、噌啉基、酞嗪基、萘啶基和蝶啶基。

[0191] “杂芳基(1-6C)烷基”意指共价地附接于(1-6C)亚烷基的杂芳基,其二者都在本文中被定义。杂芳烷基的实例包括吡啶-3-基甲基、3-(苯并呋喃-2-基)丙基、和类似物。

[0192] 术语“芳基”或“芳香族”意指具有从5至16个碳原子的环状的或多环的芳香族环。

术语芳基包括单价物质和二价物质二者。芳基的实例包括但不限于苯基、联苯基、萘基和类似物。在特定的实施方案中，芳基是苯基。

[0193] 术语“芳基(1-6C)烷基”意指共价地附接于(1-6C)亚烷基的芳基，其二者都在本文中被定义。芳基-(1-6C)烷基的实例包括苄基、苯基乙基、和类似物。

[0194] 本说明书还利用若干复合的术语以描述包括多于一种官能性的基团。这样的术语将被本领域的技术人员理解。例如杂环基(m-nC)烷基包括被杂环基取代的(m-nC)烷基。

[0195] 术语“任选地被取代”是指被取代的基团、结构或分子和不被取代的那些。

[0196] 在任选的取代基选自“一个或多个”基团的情况下，将理解的是，此定义包括所有的取代基选自指定的基团中的一个或取代基选自指定的基团中的两个或多个。

[0197] 措辞“本发明的化合物”意指在本文中一般地和特别地公开的那些化合物。这样的化合物可以包括其可接受的盐或溶剂化物。此外，通过式(例如 $[M]_x[LIG]_y$)定义的化合物合适地包括包含任选地与另外的物质或单元缔合的所述式的物质或单元的化合物。然而，在某些实施方案中所述式精确地定义化合物，使得所述化合物由所述式的物质或单元组成(即其中所述化合物基本上不含另外的物质或单元)。

[0198] 本发明的一般的方法和优点

[0199] 本发明提供用于从混合物中选择性地提取和分离特定的期望的组分的新的类别的MOF。这些MOF在从二甲苯混合物中选择性地提取/分离对二甲苯上是特别有效的，然而本发明的MOF的固有的柔性使其适用性的范围变宽。

[0200] 通过使本发明的MOF(或从其形成的吸着剂材料)与液体混合物接触，一种或更多种组分(优选地一种)将相对于混合物中的其他的组分被选择性地提取。此过程获得包含MOF和被提取的组分的固相吸着络合物以及还有在剩下的未被提取的组分中富集的“母液”。然后，固相吸着络合物可以从母液中分离，之后，然后处理吸着络合物以从MOF(即吸着剂)回收被吸着的组分(即吸着物)。以这种方式，期望的组分可以从混合物中分离，然而混合物本身富集任何剩下的组分。

[0201] 虽然本发明的MOF被认为在没有对多个吸着/分离循环的需求的情况下是有效的，但设想的是，本领域中已知的建立的“模拟移动床”技术^{11,12}可以被利用以最佳地利用本发明的MOF。

[0202] 有利地，本发明的MOF提供优良的吸着选择性，特别是关于从二甲苯混合物中选择性地吸着对二甲苯。本发明的MOF通常在底物吸着选择性的方面上胜过现有技术的MOF和沸石。

[0203] 本发明的MOF的另外的优点是其在一系列的溶剂化状态上仍然是高效率的和选择性的。

[0204] 本发明的MOF的另外的优点是其允许液相提取(特别是关于二甲苯)，因此避免固相组分的有问题的操作。

[0205] 本发明的MOF的另外的优点是其允许直接回收被吸着在其中/至其的底物。

[0206] 本发明的MOF的另外的优点是其通常能够在吸着/提取过程中被连续地再使用。

[0207] 此外，本发明的MOF在储存时是高度稳定的，并且可以经受侵略性的制造条件，例如高温干燥步骤。此外，本发明的MOF在湿气和液体水的存在下是大体上稳定的，这在实际应用中可以是关键的。

[0208] 已经观察到,通过结晶学的方式,本发明的MOF结构是高度柔性的。不希望被任何特定的理论束缚,似乎本发明的MOF在期望的组分被吸着到其中/至其时改变结构。认为的是,由本发明的MOF提供的较大的选择性至少部分地是由于这种固有的柔性,这似乎允许MOF在其选择性地吸着期望的组分时采取较低能量的结构构型。这种另外的能量因素可以解释特定的组分相对于混合物中的其他的组分的增加的辨别。

[0209] 最后,发现呈现出这样的惊人的水平的结构柔性的MOF的类别使可以使用MOF被纯化的化合物混合物的范围显著地变宽。例如,通过变化配体和/或金属离子,MOF可以被调节以从多种不同的混合物中选择性地吸着一系列的不同的底物。同样地,本发明的MOF的类别比之前发现的任何MOF是更广泛地可适用的和可定制的。

[0210] 化合物

[0211] 根据本发明的第一方面,提供了如本文定义的化合物。

[0212] M和LIG合适地分别地以x:y的摩尔比在化合物中存在。x和y合适地分别地指示化合物内的M和LIG的相对化学计量,x和y二者都大于零。

[0213] 本发明的化合物合适地是MOF化合物,即能够采取以结晶形式的MOF结构。本发明的MOF化合物的晶体结构通过本领域中已知的方法例如结晶学被容易地测定。

[0214] 在特定的实施方案中,本发明提供通过式I定义的MOF化合物:

[0215] $[M]_x [LIG]_y$

[0216] (式I)

[0217] 其中:

[0218] M是f区金属离子;

[0219] LIG是如本文定义的多齿配体;

[0220] x和y分别地指示M和LIG的相对化学计量,x和y二者都大于零;

[0221] 或其(可接受的)盐和/或溶剂化物。

[0222] 本发明的化合物实质上包括金属-配体络合物。合适地多齿配体(LIG)配位至在络合物中存在的金属离子(M)的某些或全部。在特定的实施方案中,MOF化合物包括其中f区金属离子具有至少6、合适地9的配位数(如通过结晶学可辨别的)的络合物。对于每个金属-配体组合,配位齿合度可以不同,并且单独的配体在某些情况下可以在金属离子之间桥接。金属-配体络合物合适地是中性的。

[0223] 虽然金属离子(M)和多齿配体(LIG)合适地构成MOF化合物的分子量的主要部分(即超过50%),但其他的物质例如溶剂化物和/或辅助性的反离子(无论金属离子的反离子还是配体的反离子),也可以在络合物中存在。

[0224] MOF化合物可以作为其盐被提供。例如,在金属-配体络合物带正电荷(例如如果在络合物内具有不足够的带负电荷的多齿配体物质以中和带正电荷的金属离子)的情况下,MOF化合物可以作为与合适的阴离子的盐(例如卤化物)被提供。可选择地,在金属-配体络合物带负电荷(例如如果配体的负电荷数量上超过金属离子的正电荷)的情况下,MOF化合物可以作为与合适的阳离子(例如金属离子,无论f区金属还是其他的)的盐被提供。在特定的实施方案中,MOF化合物是(大体上)中性的,即配体电荷与金属离子电荷平衡。

[0225] 在特定的实施方案中,M和LIG的各自的氧化(或离子化)态具有(大体上)相等的量级但相反的极性,最合适地分别为3⁺和3⁻。同样地,x和y可以是大体上相等的并且金属-配

络合物可以是大体上中性的。

[0226] MOF化合物可以作为其溶剂化物被提供。在这样的情况下,溶剂化物合适地包含被直接地配位至金属离子(M)的溶剂分子。可选择地,MOF化合物可以(大体上)不含溶剂化物。

[0227] 溶剂化物的存在可以影响MOF的结构,但通常将不影响金属离子(M)和多齿配体(LIG)之间的相对化学计量,假定所述溶剂化物是不带电荷的。

[0228] 然而,辅助性的反离子(例如卤化物,例如氯化物)的存在可以影响金属离子(M)和多齿配体(LIG)之间的相对化学计量。这可以取决于这样的辅助性的反离子是与络合物的外层还是内配位层(即与金属离子直接地配位)缔合。辅助性的反离子可以是在用于形成MOF化合物的原始的物质中存在的那些。

[0229] 化学计量

[0230] 金属离子(M)与多齿配体(LIG)的相对化学计量取决于多种因素,包括用于形成MOF化合物的金属离子和多齿配体的相对的量、金属离子的氧化态、配体的离子化态、辅助性的反离子的存在、溶剂化物的存在。

[0231] M和LIG以x:y的摩尔比合适地分别地在化合物中存在。同样地,化合物可以被认为包括通过式 $[M]_x [LIG]_y$ 定义的物质,其中x和y分别地指示化合物内的M和LIG的相对化学计量,x和y二者都大于零。

[0232] 在某些实施方案中,MOF化合物可以是多齿配体缺乏的,即,以便金属离子的配位层相对于配体是不饱和的。在另一方面,在其他的实施方案中,MOF化合物可以是多齿配体过饱和的,例如,使得更多个配体参与金属离子之间的桥接。在其他的实施方案中,MOF化合物在这两个极端之间的某处。金属离子与配体的比例可以影响从MOF化合物形成的MOF的结构和/或孔径。

[0233] 金属离子(M)与多齿配体(LIG)的比率被表示为x:y或x/y。如上文所提到,反映金属离子(M)和多齿配体(LIG)之间的相对化学计量的此比率可以取决于多种因素变化,并且在某些实施方案中可以被预定用于最优的效果。合适地,比率x:y在10:1至1:10之间,合适地在5:1至1:5之间,更合适地在2:1至1:2之间,并且最合适地大体上1:1。合适地,x/y比率使得金属离子的总电荷被多齿配体的总电荷中和至少70%,更合适地中和至少90%,最合适地中和至少95%。未被多齿配体中和的在金属离子上的任何电荷合适地被辅助性的配体或反离子中和。在特定的实施方案中,金属离子的总电荷被多齿配体的电荷中和(大体上)100%。

[0234] 在某些实施方案中,本发明的MOF化合物包含多个不同的配体和/或辅助性的反离子。

[0235] 如本文所定义,MOF化合物可以包含多个不同的多齿配体。例如,LIG基团可以实际上由多个不同的LIG基团组成,每个独立地如关于LIG基团描述的本文被定义。同样地,LIG基团可以作为 $[LIG_1]_{y1} [LIG_2]_{y2} \cdots [LIG_n]_{yn}$ 被代表,使得MOF化合物通过式 $[M]_x [LIG_1]_{y1} [LIG_2]_{y2} \cdots [LIG_n]_{yn}$ 定义。在这样的实施方案中,y是单独的配体的化学计量的总数,即 $y = y1 + y2 + \cdots + yn$ 。MOF化合物可以包含其他的辅助性的配体,例如单齿配体和类似物。以这种方式,MOF络合物可以被认为是“被掺杂的”,以便影响结构和/或孔径以提供用于给定的环境的最优的MOF。

[0236] 同样地,本发明的MOF化合物可以还包含多个不同的金属离子,只要至少一个f区

金属离子(M)存在。合适地,在MOF化合物中存在的总的金属离子的至少10wt%是f区金属离子,合适地至少50wt%,更合适地至少90wt%,最合适地至少95wt%。在特定的实施方案中,在MOF化合物中存在的所有的金属离子都是f区金属离子。

[0237] f区金属离子

[0238] M是f区金属离子,即来自元素周期表的“f区”。

[0239] 在特定的实施方案中,f区金属离子(M)是镧系元素金属离子。同样地,f区金属离子合适地选自镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镱、镱、铟、铊、铋、镱、或铋离子。在特定的实施方案中,f区金属离子选自镧、铈、镨、钕、钐、或铕离子。在特定的实施方案中,f区金属离子选自镧、铈、镨、钕、或钐离子。在特定的实施方案中,f区金属离子是铈离子。在特定的实施方案中,f区金属离子选自镧、铈、镨、钕或钐离子。在特定的实施方案中,f区金属离子是钕。

[0240] f区金属离子合适地是阳离子的,并且合适地具有2+、3+、或4+的氧化态。在特定的实施方案中,f区金属离子呈3+氧化态。

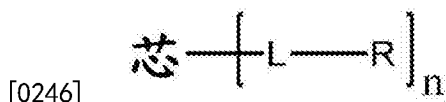
[0241] 在特定的实施方案中,f区金属离子是铈(III)-即 Ce^{3+} 。在特定的实施方案中,f区金属离子是钕(III)-即 Nd^{3+} 。

[0242] 配体

[0243] 多齿配体(LIG)能够与M配位以提供金属有机骨架(MOF)结构。同样地,LIG包含配位官能性,即具有能够与M配位的孤对电子的官能团。

[0244] 在某些实施方案中,LIG基团可以包括多个不同的LIG基团。同样地,LIG可以作为 $[LIG_1]_{y1} [LIG_2]_{y2} \cdots [LIG_n]_{yn}$ 被代表。

[0245] 所述或每个LIG基团通过式A(或其合适的离子化的形式)定义:



(式 A)

[0247] 其中:

[0248] n是在1和6之间的整数,使得n个单独的并且被独立地定义的-L-R基团(即 $L_1-R_1 \cdots L_n-R_n$) 附接于芯;

[0249] 芯包含一个或更多个芳香族或杂芳香族的体系;

[0250] 每个L基团是相同或不同的,每个独立地是不存在的或是选自包括以下的组的连接基:(1-3C)亚烷基、(2-3C)亚烯基、(2-3C)亚炔基、O、S、SO、SO₂、N(R'_a)、CO、CH(OR'_a)、CON(R'_a)、N(R'_a)CO、N(R'_a)CON(R'_a)、SO₂N(R'_a)、N(R'_a)SO₂、OC(R'_a)₂、SC(R'_a)₂和N(R'_a)C(R'_b)₂,其中R'_a和R'_b各自独立地是氢或(1-8C)烷基;

[0251] 每个R基团是相同或不同的,每个独立地选自含有能够与M配位的孤对电子或被含有能够与M配位的孤对电子的基团取代的芳基或杂芳基;其中芯或任何R基团任选地还被选自以下的一个或更多个基团取代:卤素、三氟甲基、三氟甲氧基、氰基、异氰基、硝基、羟基、巯基、氨基、甲酰基、羧基(包括羧酸)、氨基甲酰基、脒基、磺酰基(包括磺酸)、磷酰基(包括磷酸)、(1-8C)烷基、(2-8C)烯基、(2-8C)炔基、(1-8C)烷氧基、(2-8C)烯氧基、(2-8C)炔氧基、(1-8C)烷基硫代、(1-8C)烷基亚磺酰基、(1-8C)烷基磺酰基、(1-8C)烷基氨基、二-(1-

8C) 烷基] 氨基、(1-8C) 烷氧基羰基、N-(1-8C) 烷基氨基甲酰基、N,N'-二-[(1-8C) 烷基] 氨基甲酰基、(2-8C) 烷酰基、(2-8C) 烷酰氧基、(2-8C) 烷酰氨基、N-(1-8C) 烷基-(2-8C) 烷酰氨基、(3-6C) 烯酰氨基、N-(1-6C) 烷基-(3-6C) 烯酰氨基、(3-6C) 炔酰氨基、N-(1-6C) 烷基-(3-6C) 炔酰氨基、N'-(1-6C) 烷基脲基、N',N'-二-[(1-6C) 烷基] 脲基、N-(1-6C) 烷基脲基、N,N'-二-[(1-6C) 烷基] 脲基、N,N',N'-三-[(1-6C) 烷基] 脲基、N-(1-6C) 烷基氨磺酰基、N,N'-二-[(1-6C) 烷基] 氨磺酰基、(1-6C) 烷磺酰基氨基和N-(1-6C) 烷基-(1-6C) 烷磺酰基氨基。

[0252] 关于LIG基团的本文的任何定义可以合适地涵盖其任何可接受的离子化的形式。例如,提到的LIG基团取代基例如羧酸还可以包括其共轭碱,即羧酸盐阴离子。

[0253] 多齿配体合适地与f区金属离子直接地络合(即在内配位层内)。

[0254] 多齿配体(LIG)可以是中性物质,例如,其中辅助性的反离子用来中和f区金属离子的电荷。然而,在优选的实施方案中,LIG包含一个或更多个离子化的基团以从而提供一个或更多个阴离子。然后,这样的阴离子可以充当f区金属离子的反离子以及金属-配体络合物内的配位基团。在特定的实施方案中,LIG包含被表征为酸的共轭碱的一个或更多个离子化的基团(例如羧酸盐基团)。

[0255] 在某些实施方案中,LIG包含离子化的和/或可离子化的基团(例如羧酸盐和羧酸基团)两者。合适地,离子化的基团与可离子化的基团的比率可以被选择性地变化,例如,通过变化pH。LIG内的离子化的基团与可离子化的基团的比率可以被调整,以便提供(大体上)中性的金属-配体络合物。例如,LIG可以包含4个配位基团,其中的3个是离子化的基团(例如羧酸盐)并且其中的1个是未离子化的可离子化的基团(例如羧酸)以便给出能够中和f区金属离子上的3+电荷的总的3-电荷。

[0256] 合适地,LIG包含4个或更多个离子化的和/或可离子化的基团。合适地,LIG包含4个或更多个羧基和/或羧酸盐基团。合适地,LIG包含4个羧基和/或羧酸盐基团。

[0257] 合适的配体的芯基团具有被直接地附接于芳香族和/或杂芳香族的体系的合适的位置(优选地在不同的位置处)的n个单独的并且被独立地定义的-L-R基团,其中n大于1。合适地,-L-R基团围绕芯基团并置以使得能够与M多齿配位,并且任选地还在M单元之间桥接。

[0258] 在本发明的MOF化合物中的合适的特定的LIG基团包括例如式A的化合物或其合适地离子化的形式,其中,除非另有规定,否则芯、n、L基团、和R基团中的每个具有在上文或在下文的段落(1)至(23)中的任何中定义的含义中的任何:-

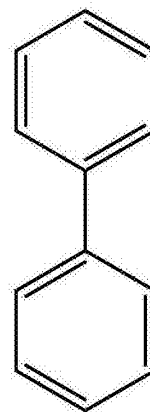
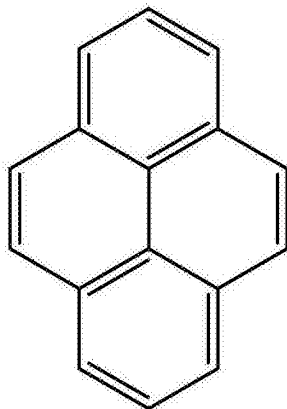
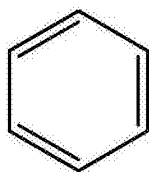
[0259] (1) n是在2和4之间的整数。

[0260] (2) n是4,使得4个单独的并且被独立地定义的-L-R基团(即L₁-R₁、L₂-R₂、L₃-R₃、L₄-R₄)附接于芯。

[0261] (3) 芯包含如本文定义地任选地被取代的一个或更多个芳香族体系。

[0262] (4) 芯是被以下中的任何一个定义的芳香族体系:

[0263]



[0264] 所述芳香族体系如本文定义地任选地被取代。

[0265] (5) 芯是如本文定义地任选地被取代的苯环。

[0266] (6) 芯是苯环并且n是4,使得苯环在1位、2位、4位、和5位中被4个如本文定义的-L-R基团(即L₁-R₁、L₂-R₂、L₃-R₃、L₄-R₄)取代,其中苯环任选地还如本文定义地被取代。

[0267] (7) 每个L基团是相同或不同的,每个独立地是不存在的或是(2-3C)亚炔基连接基。

[0268] (8) 所有的L基团都是相同的。

[0269] (9) 一个或多个L基团是不存在的。

[0270] (10) 所有的L基团都是不存在的。

[0271] (11) 每个R基团是相同或不同的,每个独立地选自被含有能够与M配位的孤对电子的基团取代的芳基,其中每个R基团任选地还如本文定义地被取代。

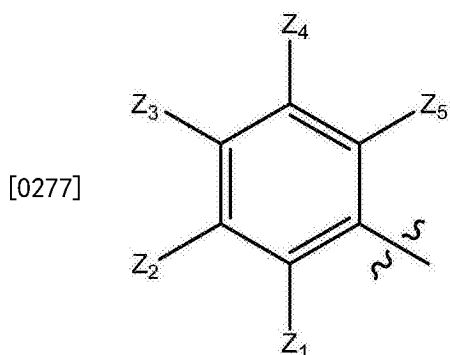
[0272] (12) 每个R基团是相同的。

[0273] (13) 每个R基团是被选自以下的含有能够与M配位的孤对电子的基团取代的芳基:

[0274] 氰基、硝基、羟基、氨基、甲酰基、羧基(包括羧酸)、氨基甲酰基、脒基、磺酰基(包括磺酸)、磷酰基(包括膦酸)、(1-8C)烷氧基、(2-8C)烯氧基、(2-8C)炔氧基、1-8C)烷基氨基、二-[(1-8C)烷基]氨基、(1-8C)烷氧基羰基、N-(1-8C)烷基氨基甲酰基、N,N-二-[(1-8C)烷基]氨基甲酰基、(2-8C)烷酰基、(2-8C)烷酰氧基、(2-8C)烷酰氨基、N-(1-8C)烷基-(2-8C)烷酰氨基、(3-6C)烯酰氨基、N-(1-6C)烷基-(3-6C)烯酰氨基、(3-6C)炔酰氨基、N-(1-6C)烷基-(3-6C)炔酰氨基、N'-(1-6C)烷基脒基、N',N'-二-[(1-6C)烷基]脒基、N-(1-6C)烷基脒基、N,N'-二-[(1-6C)烷基]脒基、N,N',N'-三-[(1-6C)烷基]脒基、N-(1-6C)烷基氨磺酰基、N,N-二-[(1-6C)烷基]氨磺酰基、(1-6C)烷磺酰基氨基和N-(1-6C)烷基-(1-6C)烷磺酰基氨基;

[0275] 其中每个R基团任选地还如本文定义地被取代。

[0276] (14) 每个R基团被以下定义:



[0278] 其中 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、和 Z_5 中的至少一个是如本文定义的含有能够与M配位的孤对电子的基团,而 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、和 Z_5 中的其他各自独立地是氢或在关于R基团的本文中定义的任何任选的取代基。

[0279] (15) 每个R基团是被羧基(包括羧酸)基团取代的芳基,其中每个R基团任选地还如本文定义地被取代。

[0280] (16) 每个R基团是被羧酸盐或羧酸基团取代的芳基,其中每个R基团任选地还如本文定义地被取代。

[0281] (17) 苈或任何R基团任选地还被选自以下的一个或更多个基团取代:卤素、氰基、氨基、羧基(包括羧酸)、氨基甲酰基、(1-8C)烷基、(1-8C)烷氧基、(1-8C)烷基磺酰基、(1-8C)烷基氨基、二-[(1-8C)烷基]氨基、(1-8C)烷氧基羰基、(2-8C)烷酰氧基、(2-8C)烷酰氨基、N-(1-8C)烷基-(2-8C)烷酰氨基、(3-6C)烯酰氨基、N-(1-6C)烷基-(3-6C)烯酰氨基。

[0282] (18) 苈或任何R基团任选地还被选自以下的一个或更多个基团取代:卤素、氰基、氨基、羧基(包括羧酸)、氨基甲酰基、(1-4C)烷基、(1-4C)烷氧基、(1-4C)烷基磺酰基、(1-4C)烷基氨基、二-[(1-4C)烷基]氨基、(1-4C)烷氧基羰基、(2-4C)烷酰氧基、(2-4C)烷酰氨基、N-(1-4C)烷基-(2-4C)烷酰氨基、(3-4C)烯酰氨基、N-(1-4C)烷基-(3-4C)烯酰氨基。

[0283] (19) 苈或任何R基团任选地还被选自以下的一个或更多个基团取代:卤素、氰基、氨基、羧基(包括羧酸)、(1-4C)烷基、(1-4C)烷氧基、(1-4C)烷基磺酰基、(1-4C)烷基氨基、二-[(1-4C)烷基]氨基、(1-4C)烷氧基羰基、(2-4C)烷酰氨基。

[0284] (20) 苈或任何R基团任选地还被选自以下的一个或更多个基团取代:氟、氯、溴、碘、甲基、(1-8C)烷基、氨基、(1-8C)烷基氨基、二-[(1-8C)烷基]氨基、(2-8C)烷酰氨基、羧基(包括羧酸、羧酸盐、或羧基酯)、羟基、(1-8C)烷氧基、(1-4C)烷基磺酰基、或氰基。

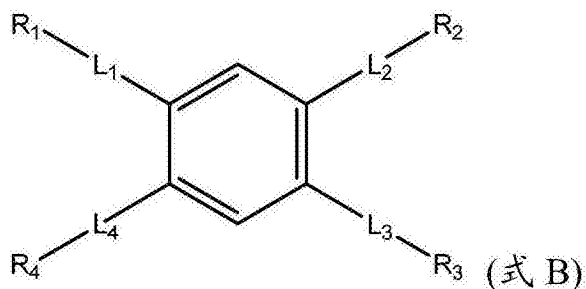
[0285] (21) 苈不含任选的另外的取代基。

[0286] (22) 用于任何R基团的任选的另外的取代基本身可以是含有能够与M配位的孤对电子的基团(如本文所定义)。

[0287] (23) 所有的R基团都不含任选的另外的取代基。

[0288] 在特定的实施方案中,LIG基团通过式B(或其合适的离子化的形式)定义,任选地还如本文定义地被取代:

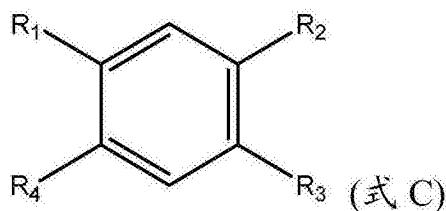
[0289]



[0290] 其中L基团和R基团(即 L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 和 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4)如本文所定义。

[0291] 在特定的实施方案中,LIG基团通过式C(或其合适的离子化的形式)定义,任选地还如本文定义地被取代:

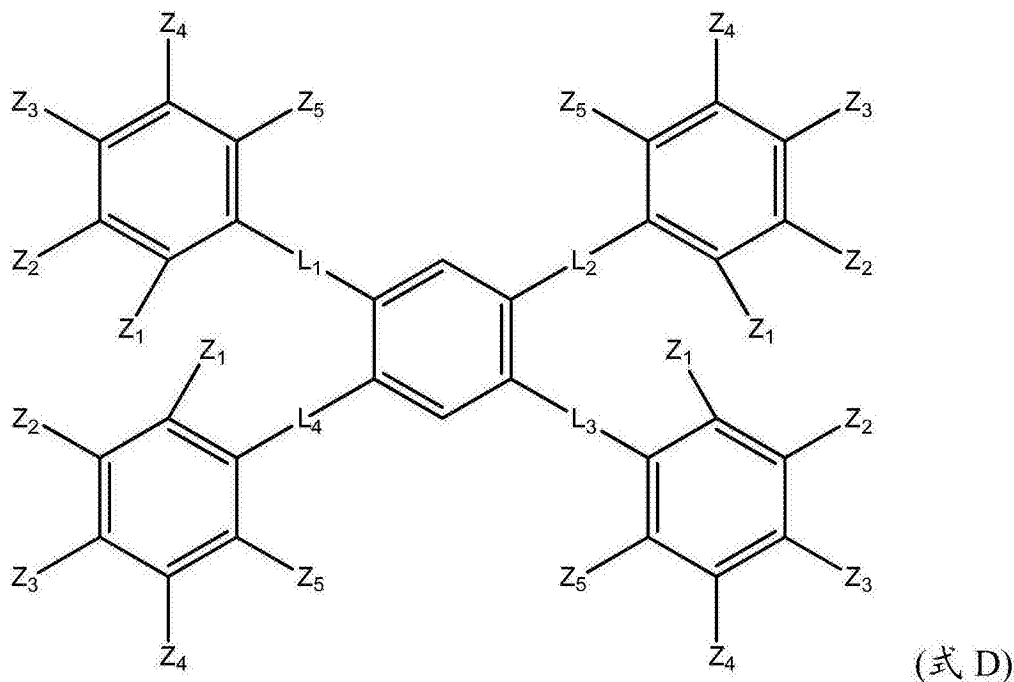
[0292]



[0293] 其中R基团(R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4)如本文所定义。

[0294] 在特定的实施方案中,LIG基团通过式D(或其合适的离子化的形式)定义,任选地还如本文定义地被取代:

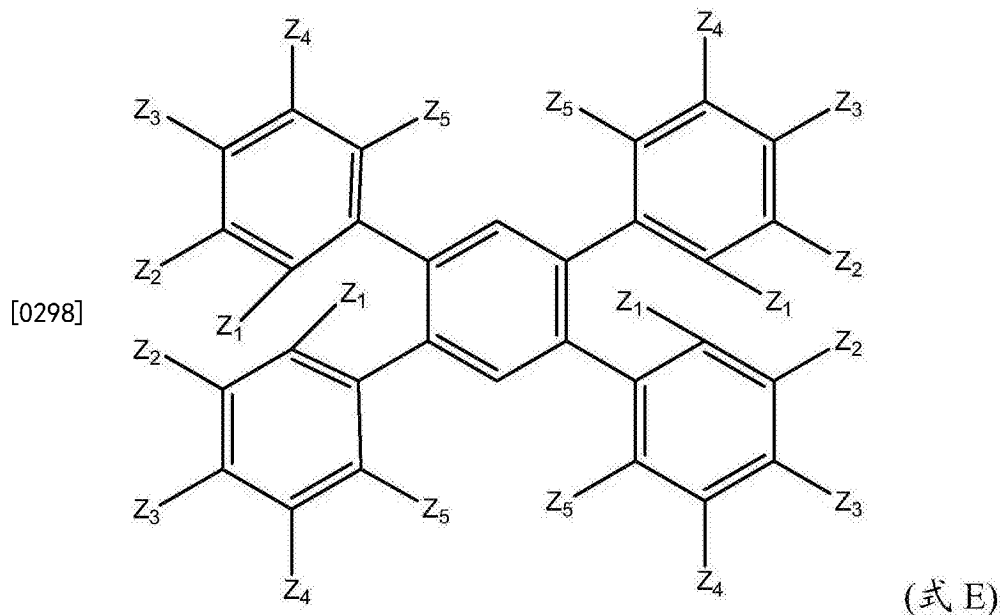
[0295]



[0296] 其中 L_1 、 L_2 、 L_3 、和 L_4 各自独立地如本文所定义,并且其中 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、和 Z_5 中的至少一个是如本文定义的含有能够与M配位的孤对电子的基团,而 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、和 Z_5 中的其他各自独立地是氢或在关于R基团的本文中定义的任何任选的取代基。在特定的实施方案中, Z_1 和 Z_5 是氢。在另一个实施方案中, Z_1 、 Z_3 、和 Z_5 是氢,然而 Z_2 和 Z_4 是除了氢之外的如本文定义的基团(最合适地二者都是羧酸盐或羧酸基团)。在另一个实施方案中, Z_1 、 Z_2 、 Z_4 、和 Z_5 是氢,然而 Z_3 是除了氢之外的如本文定义的基团(最合适地羧酸盐或羧酸基团)。

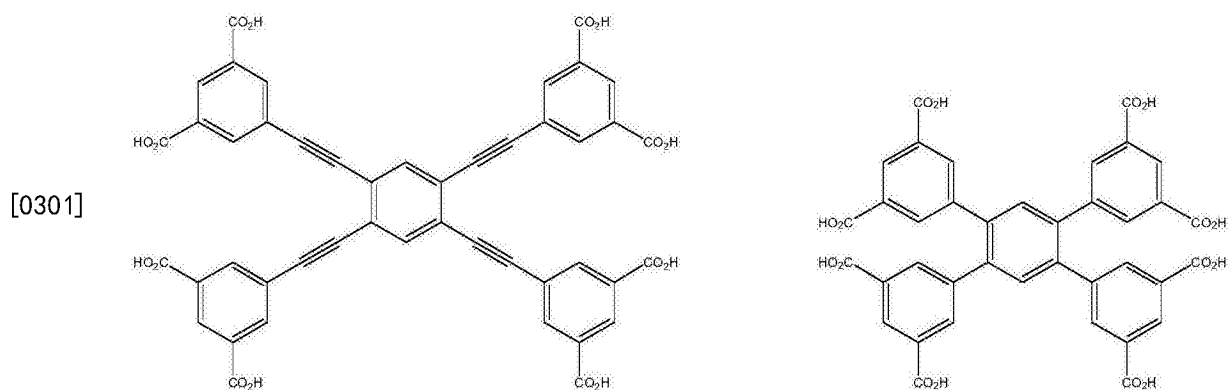
[0297] 在特定的实施方案中,LIG基团通过式E(或其合适的离子化的形式)定义,任选地

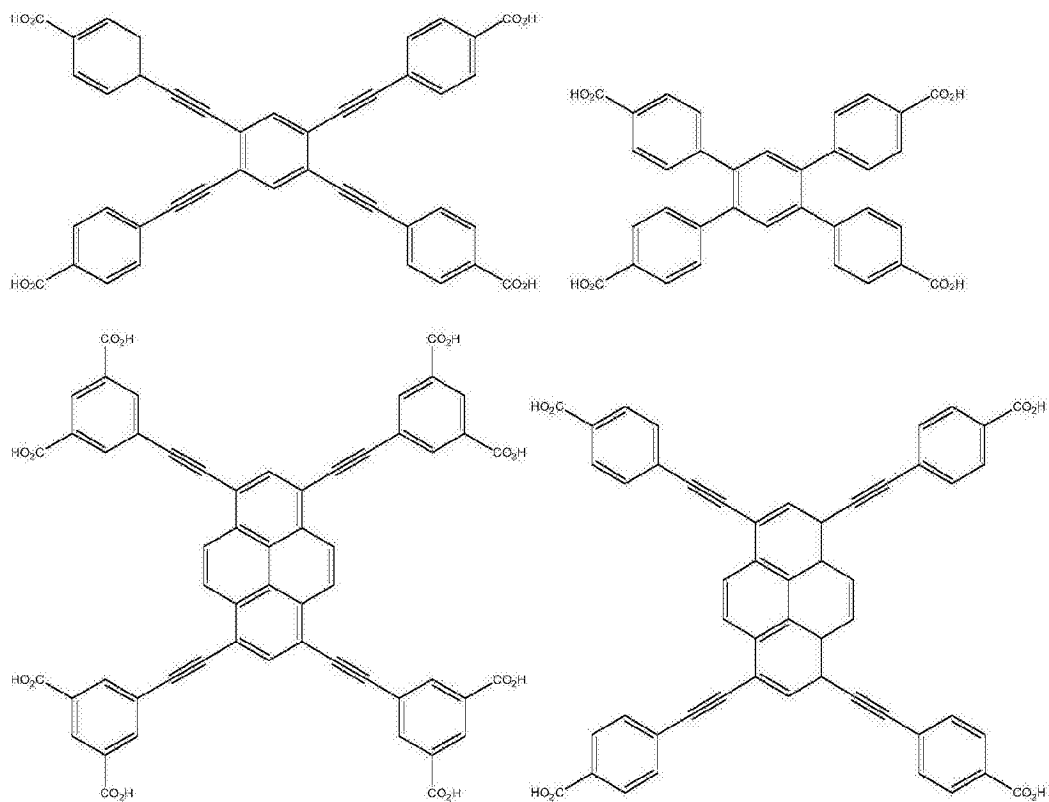
还如本文定义地被取代：



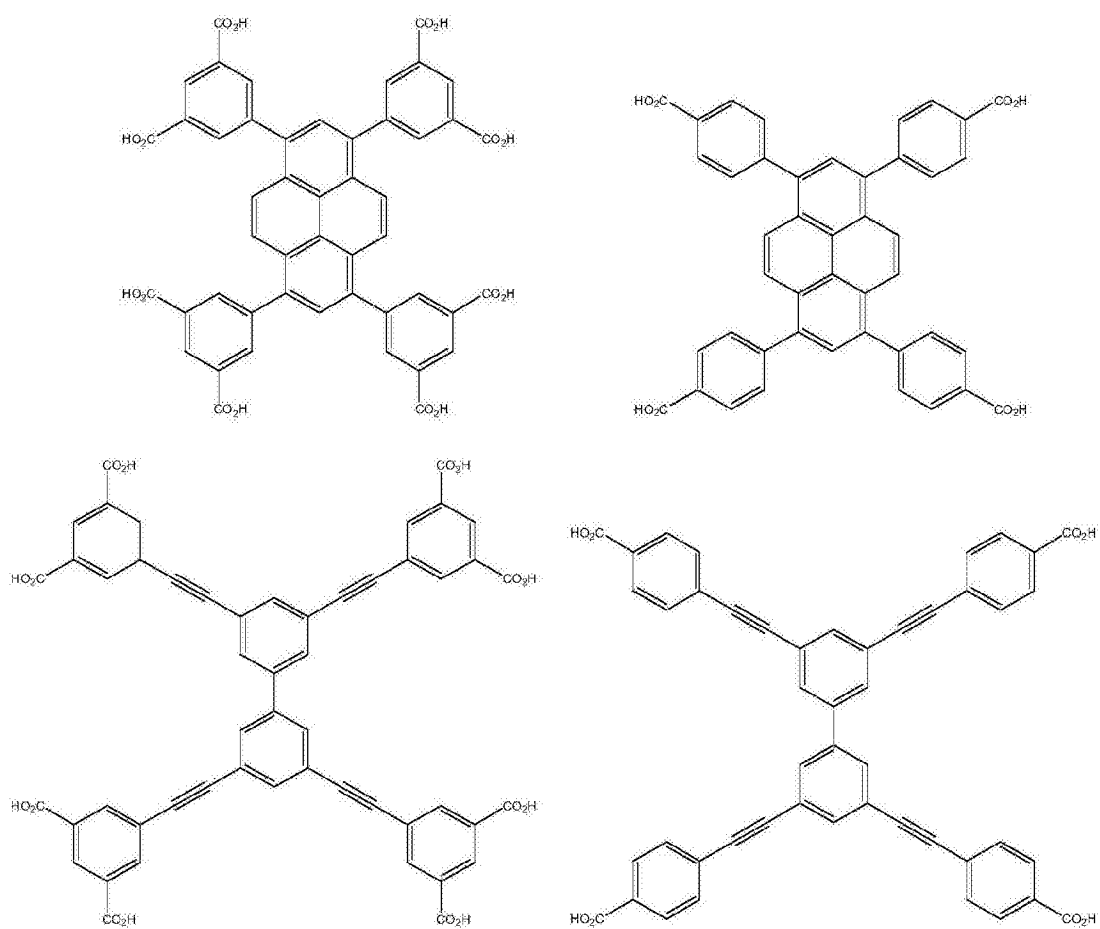
[0299] 其中 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、和 Z_5 中的至少一个是如本文定义的含有能够与M配位的孤对电子的基团,而 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、和 Z_5 中的其他各自独立地是氢或在关于R基团的本文中定义的任何任选的取代基。在特定的实施方案中, Z_1 和 Z_5 是氢。在另一个实施方案中, Z_1 、 Z_3 、和 Z_5 是氢,然而 Z_2 和 Z_4 是除了氢之外的如本文定义的基团(最合适地二者都是羧酸盐或羧酸基团)。在另一个实施方案中, Z_1 、 Z_2 、 Z_4 、和 Z_5 是氢,然而 Z_3 是除了氢之外的如本文定义的基团(最合适地羧酸盐或羧酸基团)。

[0300] 在特定的实施方案中,LIG基团选自以下(或其合适的离子化的形式)中的任何一个:

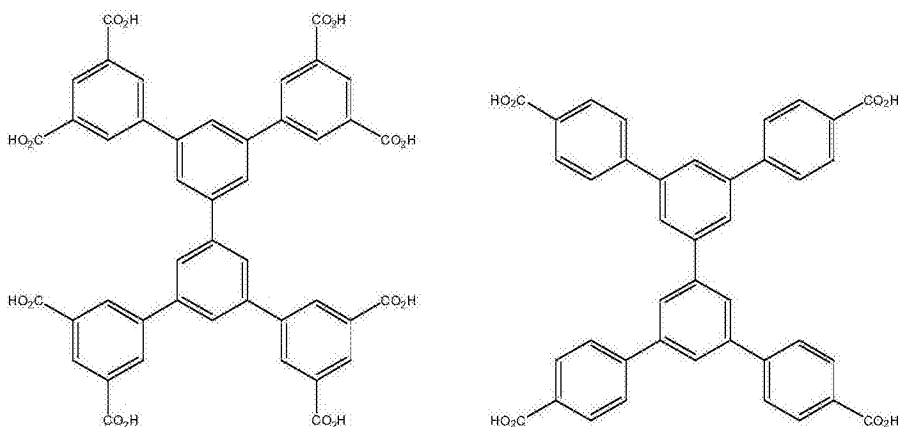




[0302]



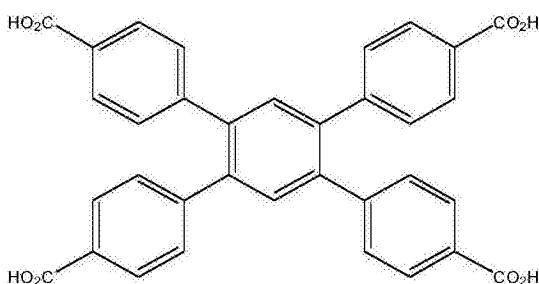
[0303]



[0304] 所述LIG基团任选地还如本文定义地被取代。

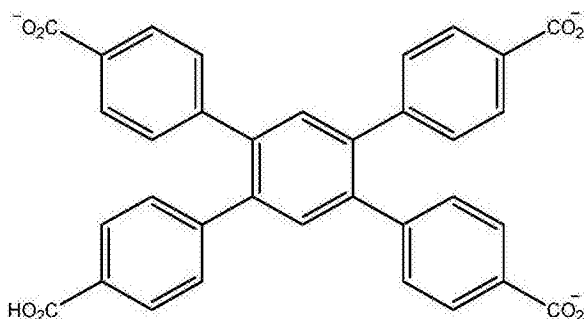
[0305] 在特定的实施方案中,LIG基团是以下(或其合适的离子化的形式):

[0306]

[0307] 所述LIG基团任选地还如本文定义地被取代。这样的LIG基团被称为4',5'-双(4-羧基苯基)-[1,1':2',1''-三联苯]-4,4''-二羧酸,并且以其他方式在本领域中被称为四(4-羧基苯基)苯(H₄TCPB或HTCPB)。

[0308] 在特定的实施方案中,LIG基团是:

[0309]



[0310] 所述LIG基团任选地还如本文定义地被取代。

[0311] 溶剂化物

[0312] 本文定义的MOF化合物的溶剂化形式也落在本发明的范围内。这包括在外配位层中及在内配位层内(例如被直接络合于f区金属)的溶剂化物。

[0313] MOF化合物可以包含一种或更多种溶剂化物。溶剂化物可以包括任何合适的溶剂化分子,然而最通常地溶剂化物中的一个或更多个具有能够与M配位的孤对电子。同样地,溶剂化物通常包含杂原子,例如氮或氧。合适地,溶剂化物是质子溶剂,例如水或醇。在实施方案中,溶剂化物是水和/或乙醇。在特定的实施方案中,溶剂化物是水和乙醇二者。

[0314] 典型的溶剂化物包括[M]_x[LIG]_y(EtOH)_a(H₂O)_b,其中x和y在0.1和1之间,a是在0和0.5之间的数字(合适地0.1和0.3)并且b是在0和3之间(合适地在1和2.8之间)的数字。在特定的实施方案中,特别地其中M是铈(III),LIG是HTCPB,并且x和y大体上等于1,溶剂化物是

$[M]_x [LIG]_y (H_2O)_{2.75} (EtOH)_{0.28}$ 、 $[M]_x [LIG]_y$ 、或 $[M]_x [LIG]_y (H_2O)_{1.8}$ 。

[0315] 在特定的实施方案中,MOF化合物包含小于20wt%、合适地小于10wt%、合适地小于5wt%、合适地小于2wt%的溶剂化物。在特定的实施方案中,MOF化合物(大体上)不含溶剂化物。

[0316] 溶剂化状态通常影响MOF的3维结构,特别是孔径和/或孔的通道的大小和/或形状。通常,在MOF或MOF化合物中存在的溶剂化物越少,MOF可以从二甲苯的混合物中越多选择性地吸着对二甲苯。然而,本发明的MOF可以被合适地调节。

[0317] 金属有机骨架(MOF)

[0318] 本发明提供包含如本文定义的化合物的金属有机骨架(MOF)。MOF本身通常涉及MOF化合物的分离的固体形式。本发明的MOF通常是多孔的,并且合适地包含底物可以被吸着(无论被吸收还是被吸附)到其中或经过其的孔和/或通道。本发明的MOF的类别在从组分混合物中选择性地吸着一种组分、特别是从二甲苯的混合物中选择性地吸着对二甲苯上是特别地有效的。这是由于允许在混合物的组分之间辨别的呈现的有利的孔/通道结构。

[0319] 虽然在本文中提到的MOF本身涉及MOF化合物的分离的固体形式,但在关于MOF化合物的本文中描述的特征(例如溶剂化物和溶剂化物含量)可以同样地适用于MOF本身。

[0320] 在特定的实施方案中,MOF(大体上)不含溶剂化物。

[0321] 合适地,MOF是其中孔中的至少某些对于二甲苯是可进入(即不被其他的客体占据)的多孔材料。这通常是MOF的“活性”形式。

[0322] 合适地,本发明的MOF大体上物理地由多孔结晶材料组成,并且基本上不含无定形的和/或非多孔的材料。物理3-D结构合适地通过粉末x射线衍射和/或扫描电子显微镜被测定。MOF合适地由在这些技术的极限内即>99%的多孔结晶材料组成。

[0323] 本发明的MOF合适地以结晶形式被提供,合适地作为粉末被提供。

[0324] 吸着剂材料

[0325] 本发明提供包含如本文定义的金属有机骨架(MOF)的吸着剂材料。

[0326] 吸着剂材料可以是吸收剂(absorbant)、吸附剂或二者。在特定的实施方案中,吸着剂材料是吸收剂。

[0327] 吸着剂材料可以以多种固体物理形式被提供。最合适地,吸着剂材料作为粉末、最合适地结晶粉末被提供。吸着剂材料合适地作为移动的固体形式被提供,例如,使得其可以与“模拟移动床”技术联合使用。

[0328] 吸着剂材料可以包含本发明的MOF与一种或更多种另外的本发明的MOF和/或一种或更多种辅助性的吸着剂物质和任选地一种或更多种载体物质的掺合物。另外的MOF可以包括落在本发明的范围内的其他的MOF或现有技术的其他的MOF。辅助性的吸着剂物质可以包括本领域中已知的一系列的物质,例如沸石。

[0329] 包含另外的MOF或辅助性的吸着剂物质可以增加吸着过程的选择性或总效率。

[0330] 包含另外的载体物质可以改进吸着剂材料的实际操作。合适地,在吸着剂材料内使用的任何载体物质是惰性的,至少相对于吸着剂材料被意图被用于的混合物是惰性的。

[0331] 在特定的实施方案中,吸着剂材料包含至少70wt%、合适地至少80%、合适地至少95%的本发明的MOF。在特定的实施方案中,吸着剂材料由本发明的MOF组成。

[0332] 制造本发明的化合物的方法

[0333] 本发明提供制造第一方面的化合物的方法,包括使f区金属离子(M)与多齿配体(LIG)缔合,如本文所定义。合适地,方法包括使f区金属离子(M)的盐与多齿配体(LIG)或其合适的离子化的形式反应。在某些实施方案中,使f区金属离子(M)的盐与多齿配体(LIG)(或其合适的离子化的形式)反应,且M在至少1.5:1、合适地至少1.8:1、合适地至少2:1的化学计量过量中,合适地以确保配体的大部分或全部反应。在实施方案中,f区金属离子(M)和多齿配体(LIG)以要求的化学计量比例缔合以获得包括通过式 $[M]_x[LIG]_y$ 定义的物质的化合物。在特定的实施方案中,方法包括f区金属离子(M)的盐与多齿配体(LIG)的溶剂热组合。溶剂热合成在本领域中是熟知的。溶剂热组合合适地包括在有机溶剂(合适地醇,例如乙醇)的存在下、任选地在水的存在下将成分一起加热。溶剂热组合合适地包括在70℃和150℃之间、合适地在110℃和130℃之间的温度下、在使得溶剂中的至少某些在反应条件下仍然是液体或超临界流体的压力下加热。

[0334] 方法合适地包括使f区金属离子(M)的盐与多齿配体(LIG)在溶剂体系中反应。溶剂体系可以包含一种或更多种溶剂。溶剂体系可以包含两种或更多种溶剂,最合适地两种溶剂。

[0335] 合适地,溶剂体系的溶剂中的至少一种含有能够与f区金属离子(M)配位的孤对电子。合适地,溶剂体系的溶剂中的至少一种是质子溶剂。溶剂体系合适地包含醇,最合适地乙醇。溶剂体系可以包含水。

[0336] 在特定的实施方案中,溶剂体系包含乙醇和水。溶剂体系中的乙醇与水的比率合适地按体积计在10:1和1:10之间、合适地按体积计在5:1和1:5之间、更合适地按体积计在2:1和1:2之间、最合适地按体积计1:1。

[0337] 在反应中被用于形成MOF化合物的特定的溶剂和其比例可以对形成的MOF的产生的3维结构具有重要的影响。例如,水的存在更通常辅助反应,利于增溶以及其他。然而,醇特别是乙醇的存在被发现(特别是在f区金属离子是铈(III)的情况下)影响MOF的最终的结构形式,在某些情况下减轻无定形固体的形成。

[0338] 方法可以合适地包括从溶剂体系中分离MOF化合物。这可以包括从溶剂体系中过滤MOF。在特定的实施方案中,MOF化合物从反应溶剂体系中直接分离。

[0339] 获得的MOF化合物初始地可以是溶剂化物。这样的溶剂化物在确定原始的3D晶体结构上可以是重要的(如上文解释的),之后,溶剂化物任选地随后被除去。

[0340] 方法可以任选地包括另外的重结晶步骤,例如,以提供第一例子中的正确的MOF溶剂化物。

[0341] 方法可以还包括干燥和/或去溶剂化步骤。合适地,去溶剂化包括使产生的MOF化合物暴露于70℃或更大的温度持续适合于获得MOF化合物的期望的形式的时间段(无论被部分地去溶剂化还是被完全地去溶剂化)。合适地,去溶剂化包括使MOF化合物暴露于95℃或更大、更合适地150℃或更大的、最合适地250℃或更大的温度,持续适合于达到去溶剂化的期望的水平的时段。

[0342] MOF化合物的样品可以在去溶剂化过程期间采取并且分析(例如使用结晶学技术)以确定是否应当停止去溶剂化,例如,以获得期望的被部分地去溶剂化的化合物。

[0343] 通常,在本发明的MOF下,完全的去溶剂化被发现不可逆地提供稳定的被去溶剂化的结构。

[0344] 本发明的方面提供通过制造本文描述的化合物的方法可获得的、获得的或直接地获得的MOF化合物。

[0345] 制造本发明的MOF化合物的方法

[0346] 本发明提供制造MOF的方法,包括提供以固体形式的如本文定义的MOF化合物。

[0347] 在多个实施方案中,从反应中直接地(合适地从其反应溶剂体系中直接地)提供MOF以产生MOF化合物,。

[0348] 然而,如果被视为是必需的,MOF可以被进一步处理和/或纯化。例如,MOF可以在合适的溶剂体系(任选地与上文描述的反应溶剂体系相同)中被重结晶。这可以提供作为合适的溶剂化物的MOF,之后,其然后被干燥/去溶剂化,如上文所描述。

[0349] 通常,MOF在其被使用之前被完全地去溶剂化。

[0350] 制造本发明的吸着剂材料的化合物的方法

[0351] 本发明提供制造吸着剂材料的方法,包括提供任选地在与一种或更多种辅助性的吸着剂物质和/或一种或更多种载体物质的掺合物中的如本文定义的MOF。

[0352] 吸着剂材料可以仅是MOF本身,并且同样地仅通过提供MOF被形成。然而,在某些实施方案中,MOF还与一种或更多种辅助性的吸着剂物质和/或一种或更多种载体物质混合。例如,吸着剂材料可以另外包含二氧化硅,特别是多孔二氧化硅。在特定的实施方案中,吸着剂材料包含缔合于(或附接于)载体、特别是(多孔)二氧化硅载体的MOF。在这样的情况下,MOF可以在载体上生长。在这样的情况下,均匀的混合物合适地通过彻底混合被形成。

[0353] 本发明的化合物、MOF和吸着剂材料的使用方法

[0354] 本发明提供如本文定义的MOF化合物、MOF或吸着剂材料用于从组分的混合物(例如二甲苯的混合物)中分离期望的组分(例如对二甲苯)的用途。

[0355] 本发明提供从组分的混合物中选择性地吸着期望的组分的方法,所述方法包括使组分的混合物与吸着剂材料接触以将期望的组分选择性地吸着在吸着剂材料内/吸着至吸着剂材料。

[0356] 本发明提供从组分的混合物中分离期望的组分的方法,所述方法包括:

[0357] 通过使组分的混合物与吸着剂材料接触以将期望的组分选择性地吸着在吸着剂材料内/吸着至吸着剂材料以产生吸着络合物(即包含被吸着到吸着剂材料内/被吸着至吸着剂材料的期望的组分)来从组分的混合物中选择性地吸着期望的组分;以及

[0358] 除去任何未被吸着的组分以不与吸着络合物接触;

[0359] 任选地从吸着络合物回收期望的组分。

[0360] 在本发明的特定的方面中,提供了从二甲苯的混合物中分离对二甲苯的方法,所述方法包括:

[0361] 通过使二甲苯的混合物与吸着剂材料接触以将对二甲苯选择性地吸着在吸着剂材料内/吸着至吸着剂材料以产生吸着剂材料和对二甲苯之间的吸着络合物来从二甲苯的混合物中选择性地吸着对二甲苯;

[0362] 除去任何未被吸着的二甲苯以不与吸着络合物接触;

[0363] 任选地从吸着络合物回收对二甲苯。

[0364] 在使用之前,吸着剂材料(或MOF)可以被活化,例如,通过暴露于热(例如至少70℃、或至少95℃、或至少150℃、或至少250℃的温度)持续足以去溶剂化的时间。

[0365] 在特定的实施方案中,MOF选自Ce (HTCPB)、Ce (HTCPB) (H₂O)_{2.75} (EtOH)_{0.28}、Ce (HTCPB) (H₂O)_{2.75} (EtOH)_{0.28}、Ce (HTCPB) (H₂O)_{1.8},其合适地被用于从二甲苯的混合物(合适地至少对/间二甲苯的混合物)中分离对二甲苯(期望的组分)。

[0366] 底物混合物和期望的组分

[0367] 从其中吸着期望的组分的混合物在标准的环境温度和压力(SATP)即25℃和100kPa下合适地是液体混合物。合适地,期望的组分本身在SATP下是液体。

[0368] 在某些实施方案中,液体混合物是期望的组分的溶液。然而,在优选的实施方案中,混合物(大体上)没有溶剂(特别是具有小于100℃的沸点的溶剂)。

[0369] 从其中吸着期望的组分的混合物合适地是两种或更多种组分的混合物,即期望的组分和至少一种其他的组分合适地至少一种其他的相似的组分的混合物。

[0370] 在实施方案中,混合物包含期望的组分和至少一种是期望的组分的异构体的其他的组分。合适地,异构体是结构异构体(如与立体异构体相反)。

[0371] 在另一个实施方案中,混合物包含期望的组分和至少一种在结构上与期望的组分相同(除了不同的饱和度之外)的其他的组分(即期望的组分可以是不饱和的并且至少一种其他的组分可以是饱和的,并且反之亦然)。

[0372] 在特定的实施方案中,混合物包含芳香族的期望的组分和至少一种其他的芳香族的组分。在特定的实施方案中,混合物包含两种或更多种苯衍生物,合适地两种或更多种不同的(1-8C)二烷基苯,其中的一个是期望的组分。

[0373] 在特定的实施方案中,混合物包含对二甲苯和间二甲苯。合适地对二甲苯是期望的组分。混合物可以另外包含对二甲苯的其他的结构异构体。

[0374] 在另一个实施方案中,混合物包含丙烷和丙烯,其中的一个是期望的组分。

[0375] 选择性的吸着

[0376] 吸着可以包括吸收(在主体内)和/或吸附(在表面处)。在特定的实施方案中,吸着(主要地)是吸收。

[0377] 从组分的混合物中选择性地吸着期望的组分包括使混合物与吸着剂材料接触持续适合于允许期望的组分被选择性地吸着在吸着剂材料内/被选择性地吸着至吸着剂材料的时间。

[0378] 使混合物与吸着剂材料接触可以包括用混合物洗脱吸着剂材料(例如比如在柱色谱法中)。以这种方式,吸着剂材料是固定相,然而混合物是流动相。在特定的实施方案中,使混合物与吸着剂材料的模拟移动床接触并且因此被洗脱。

[0379] 可选择地,接触可以包括使混合物和吸着剂材料任选地在搅动条件下简单混合。在特定的实施方案中,没有搅动。

[0380] 合适地,吸着剂材料(特别是MOF的总量)和组分的混合物(特别是期望的组分)的相对的负载被选择用于最优的吸着选择性。这样的选择性可以通过以下被建立:在不同的负载下进行大量的实验并且检查被吸着的产物的组成以确定哪个负载组合提供最优的选择性。在实施方案中,相对的负载参照吸着剂材料中的MOF的比例和底物混合物中的期望的组分的比例被计算。

[0381] 合适地,在接触步骤期间,吸着剂材料和混合物之间的重量比是从1:100至100:1、合适地从1:30至10:1、合适地从1:20至1:1。在特定的实施方案中,吸着剂材料和混合物之

间的重量比在1:10至1:9之间。

[0382] 合适地,在接触步骤期间,吸着剂材料中的MOF和混合物中的期望的组分之间的重量比是从1:50至50:1、合适地从1:15至5:1、合适地从1:10至2:1。在特定的实施方案中,吸着剂材料和混合物之间的重量比在1:5和1:4之间。

[0383] 接触时间合适地是至少30秒、合适地至少1分钟、更合适地至少10分钟、并且任选地至少24小时。接触时间合适地是小于14日,合适地小于8日,并且可以小于48小时。

[0384] 从母液中分离吸着络合物

[0385] 吸着络合物是期望的组分和吸着剂材料(特别是其中含有的MOF)之间的络合物。在吸着期望的组分之后,剩下的母液可以通过在关于从液体中分离固体的领域中熟知的方法与吸着络合物分离。在特定的实施方案中分离方法包括过滤的形式。在接触步骤实质上包括用混合物(流动相)洗脱吸着剂材料(固定相)的情况下,母液可以简单地被允许从吸着剂材料排放或以其他方式从吸着剂材料被泵走或以其他方式在抽吸下被除去。这实质上是过滤的形式,因为固定相保持在原位,然而液体离开。

[0386] 任选地,吸着络合物例如用合适的溶剂(例如溶解母液或与母液可混溶的溶剂)洗涤以除去与吸着络合物相关的剩下的任何过量的母液。例如,在原始的混合物是二甲苯混合物的情况下,二氯甲烷或另外的合适的有机溶剂可以被用于洗涤吸着络合物。

[0387] 吸着络合物可以任选地被进一步干燥,例如,通过抽吸干燥。

[0388] 从吸着络合物回收吸着物

[0389] 吸着络合物可以被进一步处理以从其中提取期望的组分。这样的处理可以包括化学处理(例如以分解吸着剂材料以释放期望的组分)或物理处理(例如高温)。

[0390] 在特定的实施方案中,吸着络合物被化学地处理以分解MOF(即通过使MOF的3维结构解体,例如,通过溶解多齿配体(LIG))以便释放期望的组分。然后,期望的组分合适地从分解的MOF和在吸着剂材料内的任何其他组分中分离以分离期望的组分。

[0391] 在特定的实施方案中,吸着络合物被含水的碱(例如含水的氢氧化钠)处理以分解MOF(例如Ce(HTCPB))以释放期望的组分(例如对二甲苯)。产生的混合物任选地被过滤(以除去任何多余的固体),之后,从水相中分离期望的组分。在期望的组分是水不混溶的组分例如二甲苯的情况下,此过程是直接的,因为二甲苯和水相将在相边界处分开。这样的水不混溶的组分可以与水相分离,并且水相任选地还用有机溶剂进一步洗涤以从水层中提取更多的期望的组分。

[0392] 从组分的混合物中分离期望的组分的总过程合适地提供大于4.5、合适地大于4.8的用于期望的组分相对于非期望的组分的“选择性”。选择性通过参照有关的GC痕迹被计算出,GC痕迹产生用于具有被指定至其的浓度的pX和mX的峰值。选择性(α)从文献中使用的式 $\alpha_{AB} = (Y_A/Y_B) / (X_A/X_B)$ 计算,其中 Y_A 和 Y_B 是被吸收的相的摩尔分数并且 X_A 和 X_B 分别是初始相A和B的摩尔分数¹³。

[0393] 提取过程的产物

[0394] 根据本发明的第九方面,提供了纯化的产物,所述纯化的产物包含(或由以下组成):通过第八方面的方法可获得的、获得的或直接地获得的期望的组分。

[0395] 根据本发明的第十一方面,提供了通过第八方面的方法可获得的、获得的或直接地获得的对二甲苯。

[0396] 特定的实施方案

[0397] 在特定的实施方案中,MOF化合物被以下定义:

[0398] -M是Ce(III);

[0399] -LIG是H₄TCPB(或其离子化的形式,特别是相应的三羧酸盐三阴离子);

[0400] -比率x:y在0.9:1和1.1:1之间。

[0401] 在特定的实施方案中,MOF化合物被完全地或大体上去溶剂化。

[0402] 在特定的实施方案中,MOF化合物用于从二甲苯混合物中分离对二甲苯。

[0403] 实施例

[0404] 设备和材料

[0405] 试剂和溶剂从Sigma-Aldrich购买并且如接收到的被使用而没有另外纯化。

[0406] 在使用以0.825054Å的波长的同步加速器辐射的Diamond Light Source(金刚石光源)(同步加速器XRD)站I11上以透射几何学或使用Cu Bruker D8 Advance粉末衍射仪(实验室XRD)在毛细管中以透射几何学收集PXRD数据。样品被旋转以最小化优先取向的影响并且因此改进数据的质量。

[0407] 元素分析(C和H)使用Thermo EA1112 Flash CHNS-O分析器获得。

[0408] 对于单晶XRD,单晶直接地在双级毛细管纤维上的母液被安装在Fomblin重油中并且被转移至Rigaku AFC12κ3圆测角仪的冷气流(100K)。单晶衍射数据使用以0.7107247Å的Rigaku Mo-007HF旋转阳极源和Rigaku Saturn724+(2×2二进制模式)被收集。数据的低效率的实心球以1.0°扫描宽度和10秒不相关的曝光时间被收集。初始的晶胞使用CrystalClear-SM Expert 2.0r测定¹⁴。数据使用FS-Process加工¹⁵。缩放和吸收修正使用SADABS 2008/4进行¹⁶。最终的结构使用Olex2¹⁷SHELXS-97解决并且使用SHELXL-97¹⁸精修。

[0409] TGA使用SDT500分析器、使用空气作为载气进行。

[0410] CO₂和CH₄气体吸着等温线使用来自Hiden的Intelligent Gravimetric Analyser(IGA)测量。制造的样品在使用之前用水和乙醇洗涤并且任其风干。1的样品在100℃下在动态真空(10⁻⁵毫巴)下被除气直到达到恒定的质量损失。对于Brunauer-Emmett-Teller(BET)表面积测量,样品借助于含有干冰的杜瓦瓶容器被冷却至195K。等温线被测量至1巴的绝对的CO₂压力。对于在273K和298K下的测量,样品分别使用含有冰和水以及单独地水的杜瓦瓶容器被冷却。样品在这些情况下被测量至5巴的CO₂压力。

[0411] GC测量使用ZB-Wax毛细管柱进行。在DCM中制备0.1%(w/v)的溶液用于注射到GC中。所有的分离使用以下的条件进行:载气,50kPa He;柱温程序,在40℃下的等温线;检测器,300℃;注射器,250℃。

[0412] 实施例1-铈四(4-羧基苯基)苯(H₄TCPB)金属有机骨架

[0413] 四(4-羧基苯基)苯(H₄TCPB)配体的制备

[0414] 以下的反应使用Radley's Carousel平行地运行6次并且所有的6个反应被合并以用于后处理和分离:

[0415] 将1,2,4,5-四溴苯(3.15g,8mmol)、对甲苯基硼酸(6.53g,48mmol)和碳酸钾(8.85g,64mmol)装载至圆底烧瓶,随后是甲苯(120mL)、甲醇(40mL)和去离子水(32mL)。使氮气鼓泡经过反应混合物持续5min,然后装载四(三苯基膦)钯(0)并且将混合物在回流下

在氮气气氛下加热4日。将6个两相反应混合物冷却至环境温度、合并并且分离各层。有机层用1M HCl (250mL)、水(2×250mL)洗涤,经MgSO₄干燥并且过滤。将滤液在旋转蒸发仪上浓缩直到剩下大约50mL的溶剂。悬浮液用50mL的丙酮稀释并且过滤以提供16.0g的粗材料。将固体溶解在热甲苯中,将少量的不可溶解的材料通过过滤除去并且将滤液浓缩至50ml的体积。允许悬浮液冷却至环境温度并且通过过滤收集固体。滤饼用甲苯(10ml)洗涤并且在真空下干燥以提供14.5g (69%收率) 作为白色固体的1,2,4,5-四-对甲苯基-苯。¹H NMR (CDCl₃): 7.47 (2H, s, Ar-H), 7.12 (8H, d, Ar-H), 7.04 (8H, d, Ar-H), 2.32 (12H, s, 4×CH₃)。然后,这使用被报道的氧化步骤氧化以获得最终产物1,2,4,5-四(4-羧基苯基)-苯¹⁹。

[0416] 铈(III)四(4-羧基苯基)苯(H₄TCPB) MOF (化合物1) 的制备

[0417] Ce(NO₃)₃·6H₂O和H₄TCPB的溶剂热组合已经产生以无色的单晶的形式的具有式Ce(HTCPB)(EtOH)_{0.28}(H₂O)_{2.75}(1)的中性骨架(图1和2)。图1示出以11.25×放大率的化合物1的两个光学显微镜图像。图2示出化合物1的微晶的四个SEM图像。

[0418] 在本实施例中,溶剂热组合包括将Ce(NO₃)₃·6H₂O (20mg) 和H₄TCPB (10mg) 添加到在12mL硼硅酸盐玻璃小瓶中的EtOH (3mL) 和H₂O (3mL) 中并且密封小瓶。以2°C/min加热至120°C持续48小时然后以0.2°C/min冷却降回室温(25°C)。在此阶段,产物以无色的单晶的形式存在于母液中,通过真空过滤将所述单晶从母液中分离并且用EtOH和H₂O洗涤以获得纯的化合物。批次还以3×规模(在40mL玻璃小瓶中在3×溶剂中的3×试剂) 被生产。这些放大的批次被用于下文的选择性测试。

[0419] 通过在100°C下在真空下加热过夜而活化化合物1,这产生具有式Ce(HTCPB)的被去溶剂化的化合物2。

[0420] 分析数据

[0421] 生长的化合物1的相纯度通过粉末X射线衍射(同步加速器XRD,见图3)、热重分析(TGA,见图4)和CHN微量分析(见表1)确认。

[0422] 图3示出化合物1的PXRD曲线。最终观察到的(蓝色)、计算出的(红色)和差异(灰色)X射线粉末衍射曲线使用用于1的Le Bail精修的被密封的0.5mm毛细管在0.825054Å的同步加速器辐射下以透射几何学测量(R_{wp}=11.427%, R_{exp}=4.566%, x²=2.503; a=10.69480(14), b=10.70195(11), c=16.91349(15)Å, α=76.56960(77), β=83.24766(99), γ=68.83849(91)。P-1)。反射位置被标记。

[0423] 图4示出化合物1的TGA曲线。

[0424] 表1:化合物1和2的CHN微量分析。

式	理论 /%	实测/%	来自 CHN 的 溶剂含 量/%	来自 TGA 的 溶剂含 量/%	来自 CHN 的最终 CeO ₂ /%	来自 TGA 的最终 CeO ₂ /%
[0425] Ce(HTCPB)(H ₂ O) _{2.75} (EtOH) _{0.28} (1)	C: 54.76 H: 3.37	C: 54.76 H: 3.48	9.80	11.00	20.59	20.00
[0426] Ce(HTCPB) (2)	C: 58.70 H: 2.75	C:58.20 H: 2.66	-	-	-	-

[0427] 对于1,在120℃下在达到平稳段 (plateau) 之前由于客体 and 配位的EtOH和H₂O分子的损失观察到的11%的重量改变与从微量分析计算出的值良好地一致。在600℃下加热之后,20.1%的最终的质量百分数对应于1当量的CeO₂。

[0428] 紫外-可见光谱示出在260nm和350nm下的吸收。在350nm的激发之后,1显示基于配体的荧光,所述荧光在配位至金属后被猝灭,然而没有观察到金属向配体的电荷转移。

[0429] 化合物1的结构

[0430] 化合物1是具有通过沿着a轴延伸的通道形成的1D孔隙度的3D骨架。不对称单元含有一个具有9的配位数的晶体学上独特的Ce (III) 离子和一个单质子化的HTCPB配体,留下具有式Ce (HTCPB) (H₂O) 2.75 (EtOH) 0.28的总体中性的骨架。

[0431] 结构基于被HTCPB配体保持在3D结构中的被分离的Ce₂二聚体。每个Ce₂二聚体被两个Ce-O-C-O-Ce双齿桥和两个Ce-μ²-O-C-O-Ce三齿桥桥接,填充Ce的配位层中的九个位点中的五个。两个单齿羧酸盐 (一个是质子化的并且一个是非质子化的) 还在Ce₂二聚体的轴向位置处配位至每个Ce。配位层中的最终的两个位点通过将H₂O和一个EtOH原子配位至被定向到通道中的每个Ce来填充。在属于每个HTCPB配体的四个羧酸盐基团中,两个经由单齿配位配位至Ce,第三个经由双齿羧酸盐桥配位至两个Ce并且第四个经由与μ²-O的双齿桥配位至两个Ce。这留下含有在三个维度中经由HTCPB配体连接的Ce₂二聚体的骨架。如提到的,单齿羧酸盐基团中的一个被质子化,这可以从分别地1.227Å和1.301Å的不对称的(Ce-) O17-C16-O18 (-H) 键长看出,这与在非质子化的羧酸盐基团中看到的1.248Å和1.253Å的更均匀的(Ce-) O28-C26-O27相比。预期的是,C=O将具有比C-O更短的键长,然而共轭的C-O键将具有在C=O和C-O中间的某处的长度。这也在结构内的氢键的口袋中强调,其中来自两个单独的配体的质子化和非质子化的羧酸盐基团在3D结构内彼此相互作用并且还与被Ce配位的EtOH的OH相互作用。

[0432] 图5示出化合物1和2的IR光谱,这示出存在C=O羰基 (1690cm⁻¹)、若干共轭的C-O环境 (1620-1550cm⁻¹) 和单一的C-O键 (1400cm⁻¹),强调在结构内存在质子化的羧酸盐基团。

[0433] 1的IR (根据图5) 示出在材料内有三个羧酸盐结合环境。特征的羧酸盐频率包括C=O羰基羧酸盐 (1684cm⁻¹)、共轭的C-O (1607-1521cm⁻¹) 和C-O单键 (1258cm⁻¹),这指示在MOF内存在质子化 (O=C (R) -OH) 和非质子化 (共轭的O-C (R) -O⁻) 的羧酸盐基团二者。因此,质子化的单齿羧酸盐经由羰基氧的孤对电子与Ce相互作用 (Ce-O18=C-O17H)。

[0434] 在除去通道溶剂和不对称单元中的配位的H₂O和EtOH分子之后,骨架可以通过1.4Å、0.9Å和0.5Å的球形探针半径分别地沿着a、b和c轴穿透,且最大的球形空隙在直径上是4.4Å,这给出54.26%的堆积指数。在在室温下在空气中静置后,已经从其母液中被除去并且被留下在玻璃载片上用于蒸发任何残余的溶剂持续7日的时期的1的单晶已经被发现在空气中是稳定的。这些晶体的结构分析示出在此时间期间,配位的EtOH已经开始与来自空气的H₂O交换,然而在纯的H₂O中的合成获得无定形的产物,这示出EtOH和H₂O二者都理想地存在于合成此结晶MOF。

[0435] 化合物2的结构

[0436] 化合物2是化合物1的被去溶剂化的形式,其中通道溶剂和配位的H₂O和EtOH分子二者已经从每个Ce中心除去。这允许形成在Ce₂二聚体之间的双齿羧酸盐桥,所述Ce₂二聚体

形成平行于c轴增长的Ce-羧酸盐链。这种改变不影响维度,因为其仍然是3D骨架,但形成的羧酸盐桥(其中EtOH和H₂O已经从Ce中心除去)占据总的配位数的从9向下至8。配位至每个Ce的非质子化的单齿羧酸盐单元的非配位的O68原子结合到邻近的Ce₂二聚体中的Ce',这意味着在1中的Ce₂之间最初没有连接性的情况下,现在存在两个双齿羧酸盐桥;Ce-O67/O67'-C66/C66'-O68/O68'-Ce'('表示对称产生的元素)。在2中,骨架可以通过2.1Å、0.6Å和0.3Å的球形探针半径分别地沿着a、b和c轴穿透,且最大的球形空隙在直径上是4.6Å,具有56.17%的堆积指数。

[0437] 化合物2具有存在的两个不同的通道。‘蓝色’通道是两个通道中的较小的并且在形状上是正方形的。其位于HTCPB配体的中心芳香族环的1-/2-和4-/5-位之间,使侧羧基苯基引导至排成通道的Ce。反演中心在通道的中部中并且在蓝色通道、质子化的O17-C16-O18(-H)羧酸盐单元内存在。较大的‘绿色’通道位于HTCPB配体的相同的中心芳香族环的2-/4-和5-/1-位之间。在这种情况下,羧基苯基也排成通道,然而由于侧基之间的较大的距离,通道在形状上是更矩形的。反演中心再次在通道的中心处,这意味着两个通道是对称的,但由于其相对于配体的位置,蓝色通道是正方形的并且绿色是矩形的。(在1中,通道溶剂被着色,这取决于通道名称指定;H₂O在蓝色通道中被发现并且EtOH在1的绿色通道中被发现。

[0438] 2的总的溶剂可进入体积是405Å³,这对应于使用Olex2计算出的晶胞的总体积的24.9%。这可以被分解为两个通道:蓝色通道负责此空隙空间的11.4%,具有186.2Å³每晶胞的体积。绿色通道占据空隙空间的剩下的13.5%,具有218.8Å³的体积。

[0439] 孔隙度

[0440] 2对N₂、CO₂、CH₄和H₂O的孔隙度通过在使用在10⁻⁵毫巴下100℃过夜的条件活化1之后收集完全的等温线来研究。在所有的情况下,10%的初始的重量损失随着配位和客体的EtOH和H₂O的损失被观察到以给出2,这比得上在TGA数据中观察到的溶剂损失(根据图4)。

[0441] 图6示出(a)在77K下收集的化合物2的N₂等温线;以及(b)在100℃下在10⁻⁵毫巴下活化1过夜后在295K下收集的化合物2的H₂O等温线。

[0442] 图7示出(a)在100℃下在10⁻⁵毫巴下活化1过夜后在195K下收集的化合物2的CO₂等温线;(b)用于表面积测定的BET标绘图;以及(c)基于195K等温线的用于计算孔体积的Dubnin-Radushevich标绘图。

[0443] 图8涉及化合物2的等比容热(Q_{st})测定并且示出(a)在273K和298K下收集的CO₂和CH₄等温线;以及(b)CO₂和CH₄的Q_{st}。

[0444] I型等温线示出2在295K和25毫巴下对H₂O是永久地多孔的(图6(b))。骨架在等温线测量后在结构上是稳定的。其对浸入水中和随后的客体除去也是稳定的。

[0445] 可逆的I型等温线示出2在195K和1巴下对CO₂是永久地多孔的(图7(a))。CO₂等温线是微孔材料特有的I型²⁰。在p/p₀=0.02-0.22上应用的BET模型给出327m²g⁻¹的表面积(图7(b))。与来自单晶数据的刚性宿主结构的0.208cm³g⁻¹的孔体积相比(图7(c)),2的从CO₂吸附分支计算出的Dubinin-Radushkevich²¹(DR)孔体积是0.198cm³g⁻¹。台阶等温线示出2在77K和1巴下对N₂是永久地多孔的(图6(a))。等温线示出在50毫巴和200毫巴之间的吸附中的台阶,这也在相同范围上的曲线解吸中是明显的,然而在解吸中看到某些迟滞现象。这些因素表明N₂的吸附可以具有相改变。

[0446] 孔径分布借助于在标准的温度和压力下的Ar等温线被计算,示出 $10\text{\AA}$ 的最大孔径。这与从单晶结构测量的孔距离良好地一致,其中两个通道中的较小的是大约 $8.9\times 7.9\text{\AA}$ 并且较大的是 $7.0\times 10.4\text{\AA}$ 。

[0447] 对于2,还在273K和298K下收集 CO_2 和 CH_4 等温线(图8(a))。用于 CO_2 和 CH_4 的等比容吸附热 Q_{st} 从被拟合至在273K和298K下测量的等温线的吸附分支的维里型表达式导出(图8(b))。2和 CO_2 之间的相互作用的强度从在零覆盖下的 18kJmol^{-1} 增加至在高负载下的 22kJmol^{-1} 。2和 CH_4 之间的相互作用从在零覆盖下的 21.5kJmol^{-1} 减小至在高负载下的 18kJmol^{-1} 。

[0448] MOF从二甲苯混合物中选择性地提取对二甲苯的用途

[0449] 构型偏移巨正则蒙特卡罗(Configurational bias Grand Canonical Monte Carlo, GCMC) 计算预测,如果2的结构是刚性的,2应当偏向pX和EB而不是mX和oX。GCMC模拟先前已经被用于理解在沸石^{22,23}和包含MIL-47²⁴的MOF中的二甲苯吸着。更最近地,这些模拟已经被用于尝试预测在用于传感器²⁵和分离应用²⁶二者的MOF中的可能的二甲苯选择性。考虑到已经测定2的单晶结构,运行巨正则蒙特卡罗(GCMC)模拟并且随后使用Materials Studio Adsorption Locator将pX和mX吸着到2的晶体结构中以建立它们是否将适合到被去溶剂化的结构的通道中。这些预测pX将适合到2中,但mX将不,这暗示2对pX应当是选择性的并且可以被用于从来自pX和mX异构体二者的混合物中分离。

[0450] 初始的一组实验在所有的异构体上分别地进行(pX、mX、oX和EB)以确定骨架是否将摄取每种异构体。100mg的1在 100°C 下在真空下活化过夜,在此时间之后在 N_2 下分别添加1mL的pX、mX、oX、或EB并且留置持续24小时。

[0451] 图9示出分别被pX和mX负载的2的TGA曲线。

[0452] 表2:用于被二甲苯负载的2的CHN和TGA数据。

实验	式	理论 /%	实测 /%	来自 CHN 的溶剂含量 /%	来自 TGA 的溶剂含量 /%
[0453]	mX 24 小 时 $\text{Ce}(\text{HTCPB})_2 \cdot 0.42(\text{mX}) \cdot 0.37(\text{CH}_2\text{Cl}_2) \cdot 1.47(\text{H}_2\text{O})$	C:	C:	12.84	12.05
		56.78	56.76		
		H:	H:		
		3.39	3.36		
	pX 24 小时 $\text{Ce}(\text{HTCPB})_2 \cdot 0.65(\text{pX}) \cdot 0.37(\text{CH}_2\text{Cl}_2) \cdot 2.10(\text{H}_2\text{O})$	C:	C:	13.50	13.00
		57.58	57.59		
		H:	H:		
		3.73	3.80		

[0454] TGA和CHN分析(见图9和表2)示出分别地用于pX、mX、oX和EB的65.5%、42.3%、95.7%和65.5%的负载(基于 $405\text{\AA}^3$ 的来自2的单晶结构的每晶胞的总的溶剂可进入体积和 $204\text{\AA}^3$ 的二甲苯分子的已知体积结合从CHN和TGA计算的存在的二甲苯的量的值),这我们将预期两种二甲苯被每个晶胞摄取考虑在内;在每个通道中一个(每式单位一个)。根据这些实验,似乎进入2的优先顺序落入顺序 $\text{oX} > \text{pX} = \text{EB} > \text{mX}$ 中。

[0455] 为了测试2对4种 C_8 异构体的选择性,方案被设置用于筛选二甲苯分离。100mg的1在 100°C 下在真空下在Schlenk管中活化过夜以给出2。然后,1mL的等摩尔溶液在 N_2 下被添加到2中并且留置持续24小时,在此时间之后它们被过滤并且用二氯甲烷洗涤。所有的被负载的骨架通过TGA(图10(b))和CHN微量分析(表3)被表征为二甲苯摄取。

[0456] 图10示出 (a) 在关于化合物2的二甲苯摄取实验后负载的材料的粉末X射线衍射曲线;以及 (b) 在关于化合物2的二甲苯摄取实验后负载的材料的TGA曲线。

[0457] 表3:被二甲苯负载的2的样品的CHN微量分析。

[0458]	时间/ 式	理论 (%)	实测 (%)	来自 CHN 的溶剂含 量(%)	来自 TGA 的溶剂含 量(%)
	1 分钟 Ce(HTCPB) (C ₈ H ₁₀) _{0.39} (H ₂ O) _{0.20} (CH ₂ Cl ₂) _{0.08}	C: 56.33 H: 3.10	C: 56.33 H: 3.07	9.0	7.5
[0459]	10 分钟 Ce(HTCPB) (C ₈ H ₁₀) _{0.46} (H ₂ O) _{1.25} (CH ₂ Cl ₂) _{0.41}	C: 57.06 H: 3.38	C: 57.06 H: 3.35	10.5	10.1
	24 小时 Ce(HTCPB) (C ₈ H ₁₀) _{0.65} (H ₂ O) _{0.68} (CH ₂ Cl ₂) _{0.05}	C: 60.36 H: 3.43	C: 60.35 H: 3.48	13.9	13.5
	7 日 Ce(HTCPB) (C ₈ H ₁₀) _{0.70} (H ₂ O) _{0.61} (CH ₂ Cl ₂) _{0.07}	C: 60.55 H: 3.50	C: 60.51 H: 3.48	13.6	13.5

[0460] 被负载的骨架然后用1M NaOH溶液分解并且过滤,留下配体 (Na₃TCPBH) 和二甲苯的水溶液。然后将二甲苯通过用二氯甲烷洗涤三次来提取,用MgSO₄干燥并且过滤,准备好用于GC分析。对每个产物溶液计算选择性 (α_{AB})。所有产生的二甲苯溶液相对于A和B的标准的等摩尔溶液运行,这取决于在研究下的混合物 (表4)。

[0461] 表4:2对pX、mX、oX和EB的混合物的选择性。

[0462]	B	A			
		oX	mX	pX	EB
	oX	-	1.224	0.177	0.643
	mX	0.817	-	0.223	0.420
	pX	5.652	4.481	-	2.380
	EB	1.559	2.380	0.420	-

[0463] 选择性 (α) 计算出 $\alpha_{AB} = (Y_A/Y_B) / (X_A/X_B)$, 其中 Y_A 和 Y_B 是被吸收的相的摩尔分数并且 X_A 和 X_B 分别是初始相A和B的摩尔分数。

[0464] 被进行以确保没有程序部分影响选择性结果的对照包括使pX和mX的等摩尔的混合物经受在2不存在下的相同的程序。此实验示出二甲苯混合物在实验之后具有与在实验之前相同的pX:mX组成,这指示方案不影响观察到的选择性。这意味着在二甲苯分离实验中观察到的选择性完全是由于MOF的存在。为了确保DCM对骨架没有影响,单独的实验被进行,其中2被暴露于DCM,留置持续24小时并且然后过滤,这示出骨架保持未改变,这通过PXRD表征。

[0465] 这些批量测量示出具有记录4.481的 α_{pXmX} 、5.65的 α_{pXoX} 和2.4的 α_{pXEB} 的以顺序pXoX>pXmX>EBmX=pXEB>oXmX>mXoX>mXEB=EBpX>mXpX>oXpX的选择性。这些值可以与在二甲苯分离中最好地表现的沸石KBaY相比,这示出分别地3.75和2.1的 α_{pXmX} 和 α_{pXEB} 。这些值可以与在二甲苯分离中最好地表现的MOF和沸石相比 (见下文的表7)。

[0466] 关于这些吸着络合物的获得的另外的分析数据在下文中详细描述:

[0467] Ce (HTCPB) • (pXEB)_{0.75} (DCM)_{0.22} (H₂O)_{0.16} 计算C:60.63H:3.45; 观察C:60.62H:3.32; TGA质量损失:预期12.70%; 实测12.75%。

[0468] Ce (HTCPB) • (pXmX)_{0.74} (DCM)_{0.16} (H₂O)_{0.11} 计算C:60.95H:3.45; 观察C:60.95H:

3.36; TGA质量损失: 预期11.92%; 实测12.25%。

[0469] Ce (HTCPB) • (pXoX)_{0.75} (DCM)_{0.13} (H₂O)_{0.10} 计算C: 61.16H: 3.45; 观察C: 61.13H:

3.39; TGA质量损失: 预期11.73%; 实测12.04%。

[0470] Ce (HTCPB) • (mXEB)_{0.55} (DCM)_{0.15} (H₂O)_{0.23} 计算C: 60.06H: 3.30; 观察C: 60.06H:

3.31; TGA质量损失: 预期9.76%; 实测9.18%。

[0471] Ce (HTCPB) • (mXoX)_{0.55} (DCM)_{0.11} (H₂O)_{0.62} 计算C: 59.72H: 3.38; 观察C: 59.71H:

3.36; TGA质量损失: 预期10.19%; 实测9.85%。

[0472] Ce (HTCPB) • (oXEB)_{0.38} (DCM)_{0.33} (H₂O)_{0.44} 计算C: 58.15H: 3.18; 观察C: 58.14H:

3.15; TGA质量损失: 预期9.88%; 实测9.16%。

[0473] 因为在此领域中的研究的主要的目的是关于pX和mX的分离, 我们另外研究关于2对这两种异构体的选择性的时间依赖性。被选择用于此组实验的时间是1分钟、10分钟和7日(表2)。使用的程序与用于先前的批量实验的是相同的, 并且使用来自先前的实验的用于24小时的值。

[0474] 表5. 在时间段 [a] 之后2对pX和mX的等摩尔的混合物的选择性。

时间, 天	选择性, α_{pXmX}	负载, %
1 分钟	3.280	8.4
10 分钟	3.723	29.3
24 小时	4.481	68.1
7 日	4.912	73.3

[0476] ^[b] 使用以下等式计算出的选择性: $\alpha_{pm} = (Y_p/Y_m) / (X_p/X_m)$, 其中 Y_p 和 Y_m 是被吸收的相的摩尔分数并且 X_p 和 X_m 是初始相的摩尔分数。

[0477] ^[c] 通过使每式单位存在的二甲苯分子的数量(从CHN和TGA计算出的)乘以从2的单晶结构测定的总的可进入体积计算出的负载。

[0478] 结果示出2对pX是立即地高度地选择性的, 在仅一分钟之后具有3.280的 α_{pXmX} 。此值随着更长的时间增加直到在7日之后的甚至更高的记录4.912的 α_{pXmX} (表5)。TGA(图10(b)) 和CHN微量分析(表3) 示出负载的程度随时间增加, 具有在1分钟之后的8.4% (0.39) 直到在7日之后的73.3% (0.7) 的负载, 这伴随着选择性的增加。

[0479] 与原始的被去溶剂化的相相比, 被负载的材料相对于这些时间段的PXRD分析(图10(a)) 示出结构中的变化。

[0480] 图11示出化合物2(浅灰色区域和虚线) 和被二甲苯负载的化合物2PM(深灰色区域和点线) 的相对的量随pXmX选择性实验的时间过程的分析。

[0481] 相2在1分钟之后仍然以约30%存在, 伴随着具有比2更大的晶胞体积的‘被负载的’相2PM。在10分钟之后, 2的量已经被减少至20%并且经过24小时已经完全地消失。2的晶胞体积在1分钟和10分钟之间稍微地增加, 这是由于在转变成2PM之前的材料的负载。相2PM在整个实验中始终存在, 然而晶胞体积随着时间减小。这可以是由于二甲苯分子在通道内的排序; 初始地在1分钟存在大量的无序, 所以结构具有较大的晶胞体积, 但当二甲苯变得更有序并且与通道壁形成相互作用时, 晶胞体积减小(图11)。

[0482] 在另外的实验中, 2的pX/mX选择性使用具有变化的pX/mX比率(从0.196至3.581) 的初始的溶液测定以便研究2的选择性。使用50mg的2使用在章节5.3.2中描述的相同的方案进行这些实验持续24小时。上清液中的pX/mX比率在这些实验期间不改变, 这通过直接的

GC分析确认。取决于pX/mX比率的选择性 $\alpha_{pX/mX}$ 在图12中示出。图12示出2的具有增加的pX摄取的选择性 $\alpha_{pX/mX}$ 。

[0483] 当更多的pX被负载到2中时具有用于pX的增强的pX/mX选择性。这与预测2P比2M更有选择性的GCMC计算一致,所以当更多的pX被引入至骨架时,其变得对pX更有选择性。

[0484] 进行一组单晶衍射实验以确定被二甲苯负载的材料的结构以用于与GCMC计算相比。对于被二甲苯负载的2,单晶在100°C下在真空下活化过夜,在此时间之后pX和mX被分别地添加到单独的样品中。然后,在24小时之后对在100K下的每个样品收集数据。数据示出形成两个新的相-在被pX负载的材料中的2P和在被mX负载的材料中的2M。表6示出2、2P和2M的晶胞尺寸。

[0485] 表6:具有被包含的二甲苯的2的晶胞尺寸

	晶胞尺寸						
	a/Å	b/Å	c/Å	α°	β°	γ°	V/Å ³
[0486] 2	9.989(11)	11.4163(13)	15.2492(17)	93.756(5)	90.263(6)	93.814(6)	1611.7(3)
2P	9.5603(4)	12.1386(5)	15.9458(10)	88.455(10)	74.417(10)	70.233(10)	1673.27(12)
2M	9.7441(6)	12.3318(7)	15.7737(9)	88.979(2)	77.299(2)	69.498(2)	1729.02(18)

[0487] 2P的结构分析示出芯结构与2是相同的但具有较大的晶胞体积(由于将pX包含到骨架中);2具有1632.08Å³的晶胞体积,其在2P中增加至1673.27Å³。在使二甲苯被除去的2P中的空隙空间的分析给出448.9Å³的总的可进入体积,这对应于晶胞体积的26.8%(与2中的分别地405Å³和24.9%相比)。蓝色和绿色通道的分析分别地示出来自2的二者尺寸的增加,且蓝色通道现在是206.4 Å³并且绿色是242.5Å³(与在2中的分别地186.2Å³和218.8Å³相比)。这示出空隙空间从2至2P的总体的膨胀,这是将pX包含到骨架中的结果。在2P的结构内,两个晶体学上独特的pX分子在被称为绿色和蓝色的两个独立的通道内存在(如对于2讨论的),其二者精修至100%占据。两个二甲苯沿着a轴沿着通道排列,并且在蓝色通道内,pX的中心芳香族环与HTCPB配体的H原子形成 $\pi \cdots H-C$ 相互作用。在绿色通道中,由于通道是较大的,这样的相互作用是较不明显的,然而来自2的结构的偏差允许pX分子在两个通道中精确地适合。这与预测pX可以进入2的通道空间的100%的计算一致,并且pX分子在通道内的取向也与GCMC计算中的最低能量对接位点一致。然而,在将2的样品在pX中浸泡24小时之后,2P的TGA和CHN分析示出68.1%的负载。骨架在实验过程内的负载暗示二甲苯扩散到骨架中的动力学是相对慢的,且在7日之后从在24小时的负载仅稍微增加至73.3%的负载,并且这可以解释在2P的单晶中的较低观察到的pX负载(与整个的主体样品相比)。

[0488] 与原始的被去溶剂化的相相比,在这些时间段内被负载的材料PXRD分析示出结构中的改变。相2是在1分钟之后仍然以约30%存在,伴随着具有比2更大的晶胞体积的‘被负载的’相2PM。在10分钟之后,2的量已经减少至20%并且在24小时内已经完全地消失。2的晶胞体积在1分钟至10分钟之间稍微地增加,这是由于在转变成2PM之前的材料的负载。相2PM在整个实验中始终存在,然而,晶胞体积随着时间减小。

[0489] 此外,2M的单晶结构具有与2相同的结构,但其具有1729.02Å³的比2和2P二者甚至更大的晶胞体积。在使二甲苯被除去的2M中的空隙空间的分析给出501.8Å³的总的可进入体积,这对应于晶胞体积的29.0%(与在2中的分别地405Å³和24.9%以及在2P中的分别

地448.9和24.9%相比)。蓝色和绿色通道的分析分别地示出来自2和2P的二者尺寸的增加,且蓝色通道现在是 $218.2\text{\AA}^3$ 并且绿色是 $283.6\text{\AA}^3$ (与在2中的分别地 $186.2\text{\AA}^3$ 和 $218.8\text{\AA}^3$ 和在2P中的分别地 $206.4\text{\AA}^3$ 和 $242.5\text{\AA}^3$ 相比)。骨架在2M的情况下已经必须在较大的程度上扭曲,这是由于包含较大的mX和其在两个通道内的无序存在。在蓝色通道中,分子围绕中心芳香族环是无序的,并且在沿着1D通道的隔离的‘夹点’处占据 $125\text{\AA}^3$ 的总体积。在绿色通道中,mX在跨越反演中心的两个位置上是无序的,占据 $135\text{\AA}^3$,并且整个无序的分子在整个通道长度中是无序的。然而,两个mX分子在蓝色和绿色通道中的相对的占据分别是100%和50%,给出75% mX每式单位的平均量(与在2P中的pX的100%占据相比)。

[0490] 2M的整体分析示出42.3%的负载,这低于在单晶结构中观察到的负载,如在2P的情况下看到的。这再次地可以是由于在主体样品内的扩散,这限制多少变成被二甲苯完全地负载。来自2的较大的扭曲必须发生以达到2M而不是2P,所以在主体样品内,这将以比用于2P更慢的用于2M速率发生,因此这是在24小时之后看到比在2P中的pX更低的用于2M中的mX的负载的原因。

[0491] GCMC计算预测没有mX将适合到2中,然而,在2和2M之间的晶胞体积的大的膨胀将解释这样的摄取。在使所有的二甲苯分子被除去的2M上再运行的计算示出将mX摄取到较大的绿色通道中但没有摄取到较小的蓝色通道中,这意味着在理论上基于这种结构我们可以预期50% mX的最大负载。

[0492] 计算出的摄取小于在2是刚性的情况下观察到的摄取。然而,被暴露于mX和pX的2的结构测量示出来自2的晶胞体积的增加和扭曲,这在mX的情况下是较大的(由于其较大的动力学直径)。在绿色和蓝色通道中看到不同的膨胀;通道空间取决于客体的结构变成不同的,这允许摄取比用于刚性宿主的更多的客体但在高于任何其他材料中的水平上保留分离能力。在2中绿色和蓝色通道二者都可以摄取pX但两者都不可以摄取mX。但在2P和2M中两个通道通过膨胀被进入同时保留高选择性:通道足够大以在膨胀之后允许二甲苯但足够特定的以分离它们。

[0493] 与现有技术的MOF相比的铈MOF的选择性

[0494] 表7示出如与现有技术的MOF相比的本发明的铈MOF的二甲苯选择性性能。

[0495] 表7:对于各种MOF的二甲苯分离选择性的比较

MOF	pX 摄取 (wt%)	mX 摄取 (wt%)	选择性 ²⁷ (α_{pm})	被吸收的体积 $V_a(\text{cm}^3\text{g}^{-1})$	选择性(α_{ij})		
					α_{pXmX}	α_{pXoX}	α_{pXEB}
Ce(HTCPB)	11.32	8.67	4.912	0.09			
NaY				0.284 ²⁸			
KY				0.271 ²⁸	4.5		
KBaY	15	3.2	4.0	0.238 ²⁸	4.0		2.1
MIL-125(Ti)-NH ₂	12 ^(a)	4 ^(a)	4.41 ^(a)		3.5	2.2	
CAU-1(Al)-NH ₂			2.81 ^(a)				
MIL-125(Ti)			3.51 ^(a)				
MIL-47 (高压力)			2.073 ^(b)		2.9	0.7	9.7
MIL-49			2.92 ^(c)				
MIL-53(Al)ht (高压力)	37 ²⁹	36 ²⁹	0.82 ^(c)		0.8	0.3	3.1
HKUST-1			0.92 ^(c)		0.9	1.4	1.2

[0497] (a) 液体:在庚烷中的0.028M溶液二甲苯; (b) 蒸气相; (c) 在己烷中实现的液相分

离。

[0498] 已经被示出以在蒸气相或液相中以使用式 $\alpha_{AB} = (Y_A/Y_B) / (X_A/X_B)$ (其中 Y_A 和 Y_B 是被吸收的相的摩尔分数并且 X_A 和 X_B 分别是初始相A (pX) 和B (mX) 的摩尔分数) 的以与用于Ce (HTCPB) 讨论的相同的方式引用的选择性从pX和mX的混合物中分离pX的其他的材料是:

[0499] 具有 $\alpha_{AB}=4$ 的沸石KBaY²⁷、具有 $\alpha_{AB}=4.4$ 的MIL-125 (Ti) -NH₂、具有 $\alpha_{AB}=2.8$ 的CAU-1 (Al) -NH₂、具有 $\alpha_{AB}=3.5$ 的MIL-125 (Ti) 、具有 $\alpha_{AB}=2.07$ 的MIL-47 (高压力) 、具有 $\alpha_{AB}=2.9$ 的MIL-49、具有 $\alpha_{AB}=0.82$ 的MIL-53ht (高压力) 和具有 $\alpha_{AB}=0.92$ 的HKUST-1。

[0500] 实施例2-另外的镧系元素MOF

[0501] 镧系元素MOF的制备

[0502] 符合通式Ln (HTCPB) 的多种镧系元素MOF (其中Ln代表镧系元素3+离子) 使用与用于在实施例1中的Ce (HTCPB) 相同的实验程序合成。同样地, 20mg Ln (III) (NO₃)₃·6H₂O、在EtOH (3mL) 和H₂O (3mL) 中的10mg H₄TCPB被混合并且加热至120℃持续48小时, 获得MOF的单晶。

[0503] 镧系元素MOF在对二甲苯提取中的性能

[0504] 然后, 用于不同的镧系元素MOF的相对的二甲苯选择性以根据实施例1的相同的方式测试, 获得在表8中示出的结果。

[0505] 表8: 用于一系列镧系元素的二甲苯选择性

CHN		式	选择性($\alpha_{pX/mX}$)
理论: C 59.64 H 3.45	实测: C 59.64 H 3.48	La(HTCPB)(C ₈ H ₁₀) _{0.80} (CH ₂ Cl ₂) _{0.50} (H ₂ O) _{0.10}	5.085
C 59.54 H 3.47	C 59.54 H 3.37	Ce(HTCPB)(C ₈ H ₁₀) _{0.81} (CH ₂ Cl ₂) _{0.49} (H ₂ O) _{0.10}	6.010
C 58.79 H 3.43	C 58.79 H 3.34	Pr(HTCPB)(C ₈ H ₁₀) _{0.83} (CH ₂ Cl ₂) _{0.70} (H ₂ O) _{0.03}	6.359
C 59.83 H 3.49	C 59.83 H 3.46	Nd(HTCPB)(C ₈ H ₁₀) _{0.87} (CH ₂ Cl ₂) _{0.44} (H ₂ O) _{0.09}	6.202
C 56.77 H 3.39	C 56.77 H 3.16	Sm (HTCPB) (C ₈ H ₁₀) _{0.88} (CH ₂ Cl ₂) _{1.08} (H ₂ O) _{0.01}	6.109
C 56.24 C 3.82	C 56.24 H 3.86	Eu(HTCPB)(C ₈ H ₁₀) _{0.90} (CH ₂ Cl ₂) _{0.55} (H ₂ O) _{2.33}	3.460

[0507] 如对于Ce (HTCPB) , 使用式 $\alpha_{AB} = (Y_A/Y_B) / (X_A/X_B)$ 计算选择性, 其中 Y_A 和 Y_B 是被吸收的相的摩尔分数并且 X_A 和 X_B 分别是初始相A (pX) 和B (mX) 的摩尔分数。

[0508] 表8的铈物质类似于在实施例1中描述的那种 (仅具有不同的微晶尺寸)。实施例1的Ce (HTCPB) 经由在实施例1中描述的3×放大工艺作为纯相但以具有范围从2-20μm的粒度的微晶形式生产。在表8中使用的Ce (HTCPB) 使用实施例1的非放大工艺合成, 其中具有约50μm的粒度的大的单晶被生产。

[0509] 如与现有技术相比, 本文呈现的选择性结果证实铈-MOF的优越的选择性, 并且还证实其他的镧系元素-MOF表现得大体上与铈-MOF一样好。

[0510] 等结构的Ln (HTCPB) MOF的另外的pX/mX吸着选择性研究被进行, 其中Ln=La、Pr、Nd和Sm。Ln (HTCPB) MOF (与化合物2等结构的) 的选择性使用如关于对化合物2的选择性测试的上文描述的相同的批量液体吸着程序测定。在24小时之后, 选择性是最高的, 且Ln=Nd (见下文的表9), 这与预测3-Ce应当是更选择性的刚性晶格GCMC计算相反。

[0511] 表9:被表示为3-Ln的一组等结构的Ln (HTCPB) 化合物的 α_{pXmX} 选择性。

[0512]

Ln	选择性 α_{pXmX}
3-La	4.48 (7)
3-Ce (2)	4.55 (6)
3-Pr	6.15 (3)
3-Nd	6.33 (3)
3-Sm	6.08 (4)

[0513] 参考文献

[0514] 1.Vermoortele,F, Maes,M, Moghadam,P, Lennox,M, Ragon,F, Boulhout,M, Biswas,S, Laurier,K, Beurroies,I, Denoyel,R, Roefsaers,M, Stock,N, Duren,T, Serre,C, &De Vos,D未注明出版日期的, 'p-Xylene-Selective Metal-Organic Frameworks:A Case of Topology Directed Selectivity', Journal Of The American Chemical Society,133, 46,第18526页-第18529页, Science Citation Index, EBSCO host, 于2012年3月5日查阅。

[0515] 2.Alaerts,L, Kirschhock,C, Maes,M, van der Veen,M, Finsy,V, Depla,A, Martens,J, Baron,G, Jacobs,P, Denayer,J, &De Vos,D 2007, Selective adsorption and separation of xylene isomers and ethylbenzene with the microporous vanadium (IV) terephthalate MIL-47, Angewandte Chemie-International Edition, 46, 23, 第4293页-第4297页, Science Citation Index, EBSCOhost, 于2012年3月5日查阅。

[0516] 3.Finsy等人, 'Pore-filling-dependent selectivity effects in the vapor-phase separation of xylene isomers on the metal-organic framework MIL-47', Journal Of The American Chemical Society, 130, 22, 第7110页-第7118页, Science Citation Index, EBSCOhost, 于2012年3月5日查阅。

[0517] 4.US EPA1994. [在线] 在:<http://www.epa.gov/ttnchie1/le/xylene.pdf>. [于2012年1月10日访问] 可用。

[0518] 5.Lima R, Grossmann I. Optimal Synthesis of p-Xylene Separation Processes Based on Crystallization Technology. Aiche Journal [网上期刊]. 2009年2月; 55 (2): 354-373. 从: Computers&Applied Sciences Complete, Ipswich, MA 可获得. 于2012年1月3日访问。

[0519] 6.Cannella W. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第Xylenes and ethylbenzene章. John Wiley&Sons. 2001。

[0520] 7.Lima R, Grossmann I. Optimal Synthesis of p-Xylene Separation Processes Based on Crystallization Technology. Aiche Journal [网上期刊]. 2009年2月; 55 (2): 354-373. 从: Computers&Applied Sciences Complete, Ipswich, MA 可获得. 于2012年1月3日访问。

[0521] 8.Wantanachaisaeng等人, 2007, Capturing Opportunities for Para-xylene Production [在线] 在:<http://www.uop.com/wp-content/uploads/2010/12/UOP-aromatics-paraxylene-capture-paper1.pdf>. 可用 [于2012年1月03日访问]。

[0522] 9.美国专利公布第20110420779号 (UOP LLC)。

- [0523] 10. Yang, C., & Yan, X. 未注明出版日期, 'Metal-Organic Framework MIL-101 (Cr) for High-Performance Liquid Chromatographic Separation of Substituted Aromatics', *Analytical Chemistry*, 83, 18, 第7144页-第7150页, Science Citation Index, EBSCOhost, 于2012年3月5日查阅。
- [0524] 11. Moreira 等人, "Reverse Shape Selectivity in the Liquid-Phase Adsorption of Xylene Isomers in Zirconium Terephthalate MOF UiO-66", *Langmuir*, 2012, 28, 5715-5723。
- [0525] 12. Chin, C.Y. & Wang N-H.L., *Separation and Purification Reviews*, 第33卷, 第2期, 第77页-第155页, 2004。
- [0526] 13. Alaerts, de Vos, *Angewandte Chemie International Edition*, 第46卷, 第23期, 第4293页-第4297页, 2007年6月4日。
- [0527] 14. CrystalClear-SM Expert 2.0r5-Rigaku, 2010。
- [0528] 15. FS Process-T Higashi, 2001。
- [0529] 16. SADABS 2008/4-Bruker, 2010。
- [0530] 17. Olex2-0. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard and H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.*, 2009, 42, 339-341。
- [0531] 18. Shelxl-G. M., Sheldrick *Acta Cryst.*, 2008, A64, 112-122。
- [0532] 19. Farha, O. K.; Malliakas, C. D.; Kanatzidis, M. G.; Hupp, J. T.; *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 950。
- [0533] 20. Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K., *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, London, 1999。
- [0534] 21. Tovbin, Y. K., *Russ. Chem. Bull.*, 1998, 47, 637。
- [0535] 22. Lachet, V.; Boutin, A.; Tavittian, B.; Fuchs, A. H., *Langmuir*, 1999, 15, 8678。
- [0536] 23. Chempath S.; Snurr, R. Q.; Low, J. J., *AIChE*, 2004, 50, 463。
- [0537] 24. Castillo, J. M.; Vlugt, T. J. H.; Calero, S., *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 20869。
- [0538] 25. Greathouse, J. A.; Ockwig, N. W.; Criscenti, L. J.; Guilinger, T. R.; Pohl, P.; Allendorf, M. D., *PCCP*, 2010, 12, 12621。
- [0539] 26. Krishna, R.; van Baten, J. M., *PCCP*, 2011, 13, 10593。
- [0540] 27. A. Methivier in *Zeolites for Cleaner Technologies*, Catalytic Science Series-第3卷 (编辑: M. Guisnet, J. P. Gilson), Imperial College Press, London, 2002, 第209页-第221页。
- [0541] 28. Bellat, *Zeolites* 15:1995, 219-227, 224。
- [0542] 29. "Metal Organic Frameworks", David Farrusseng, Wiley-VCH, 第一版, 2011, 第185页。

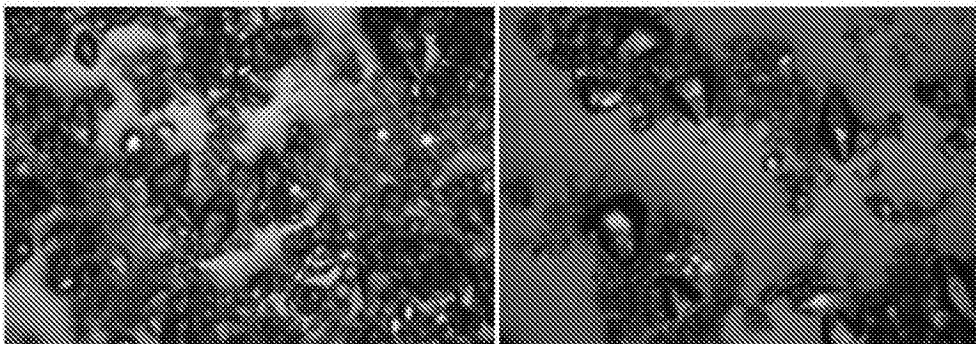


图 1

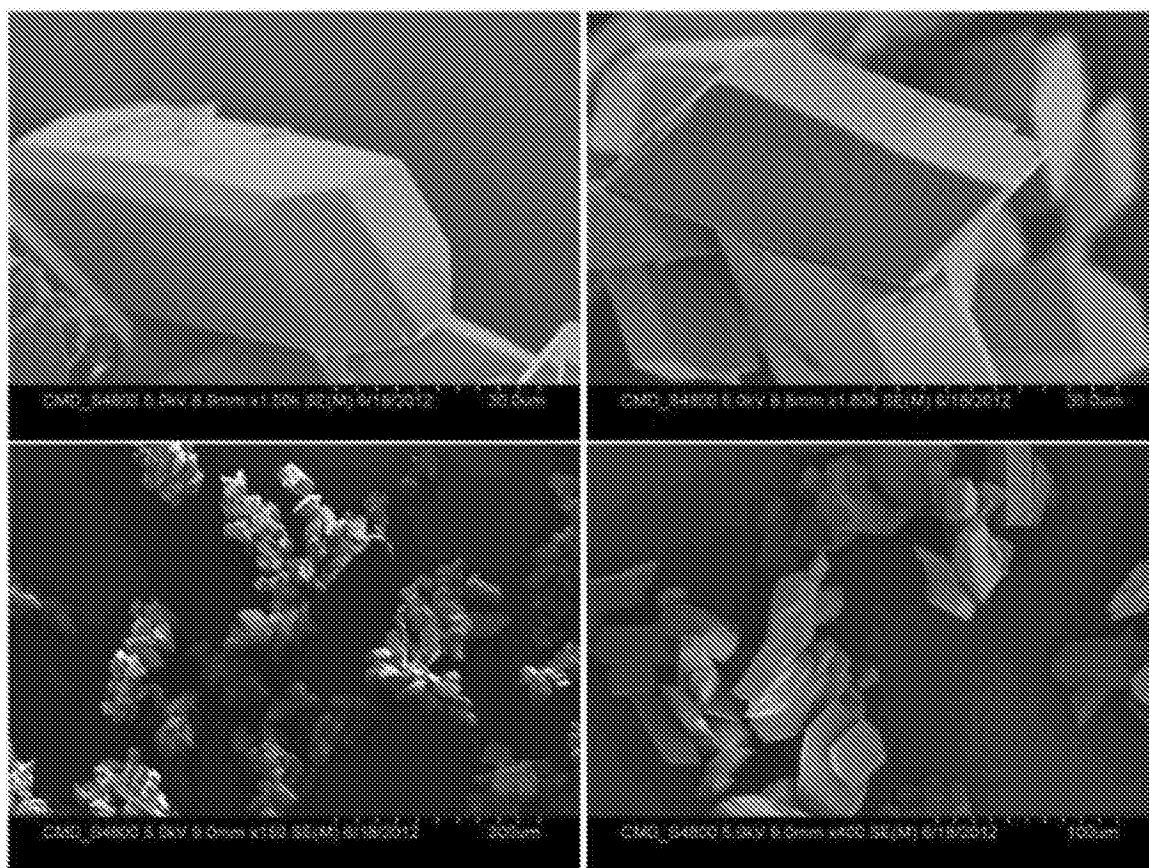


图2

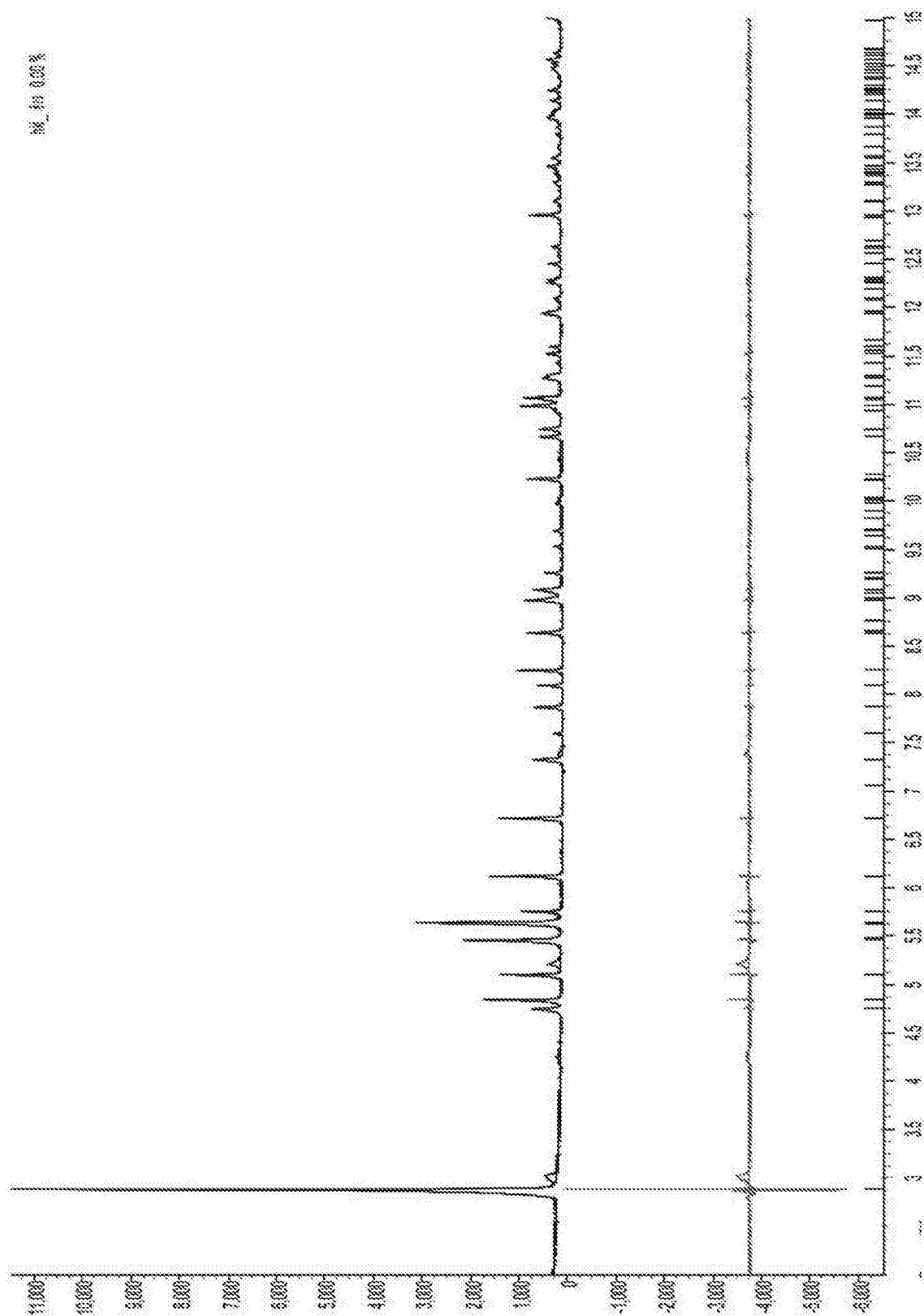


图3

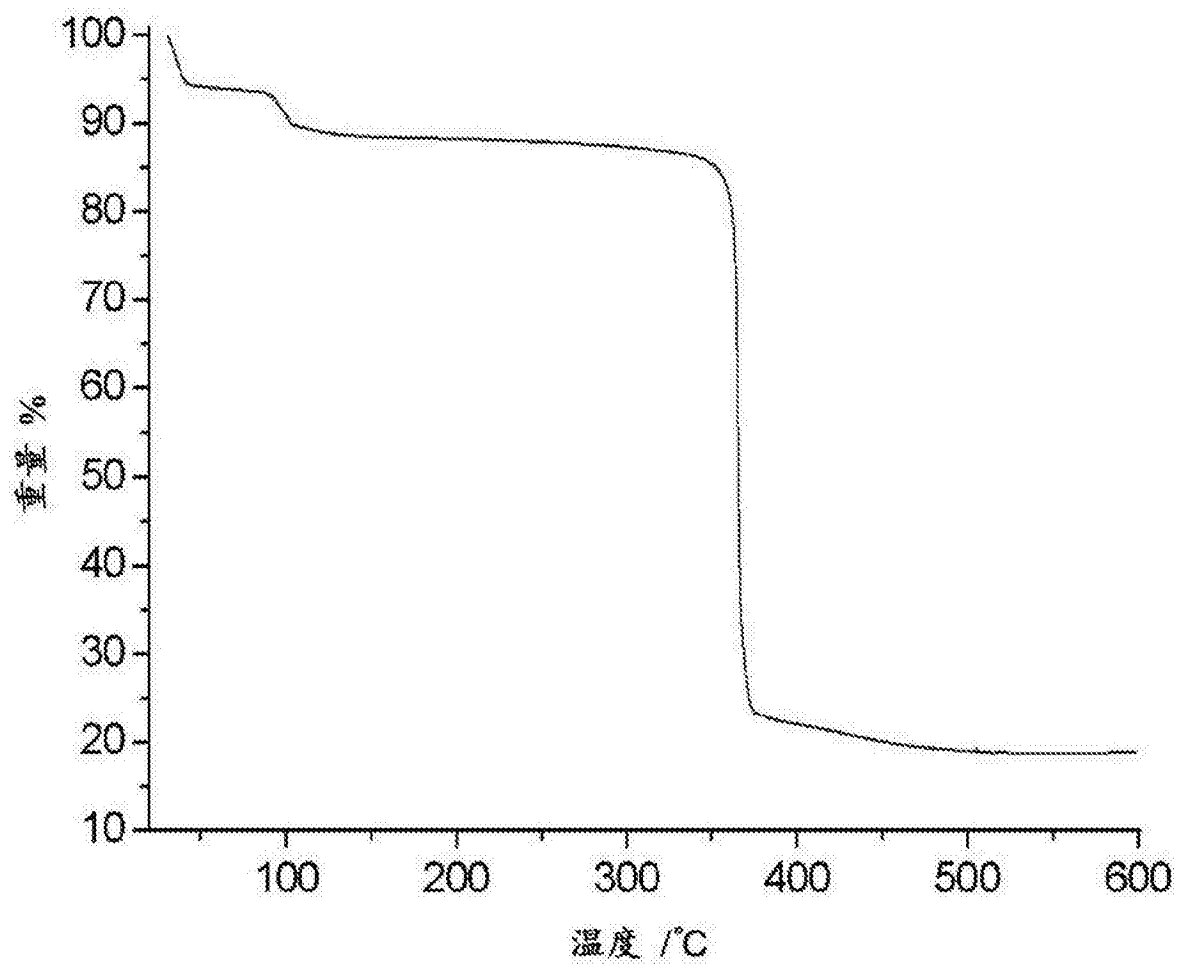


图4

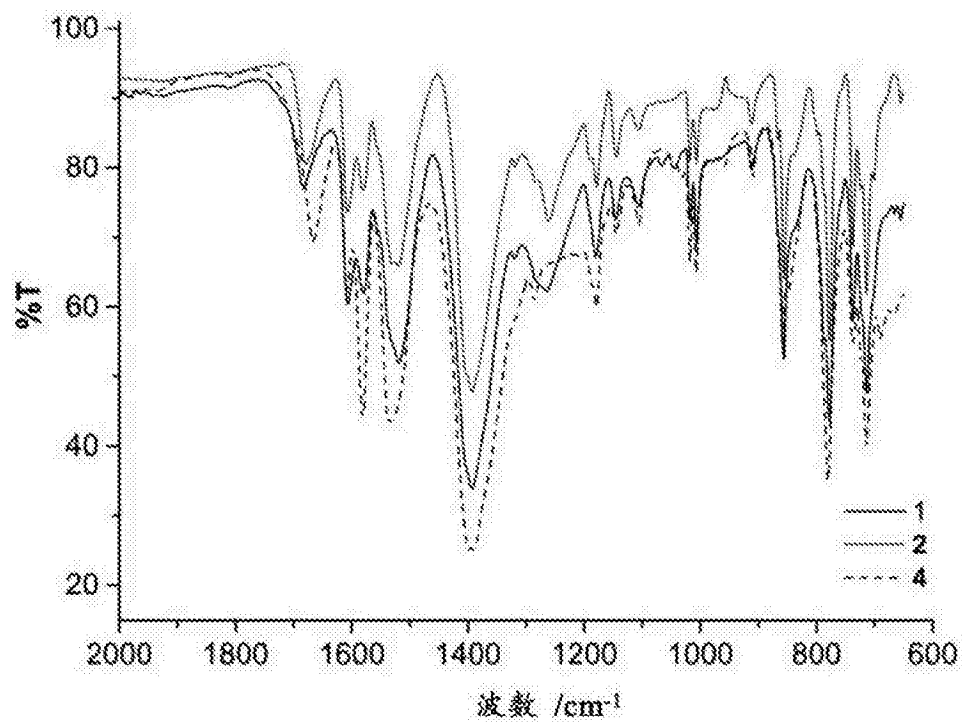


图5

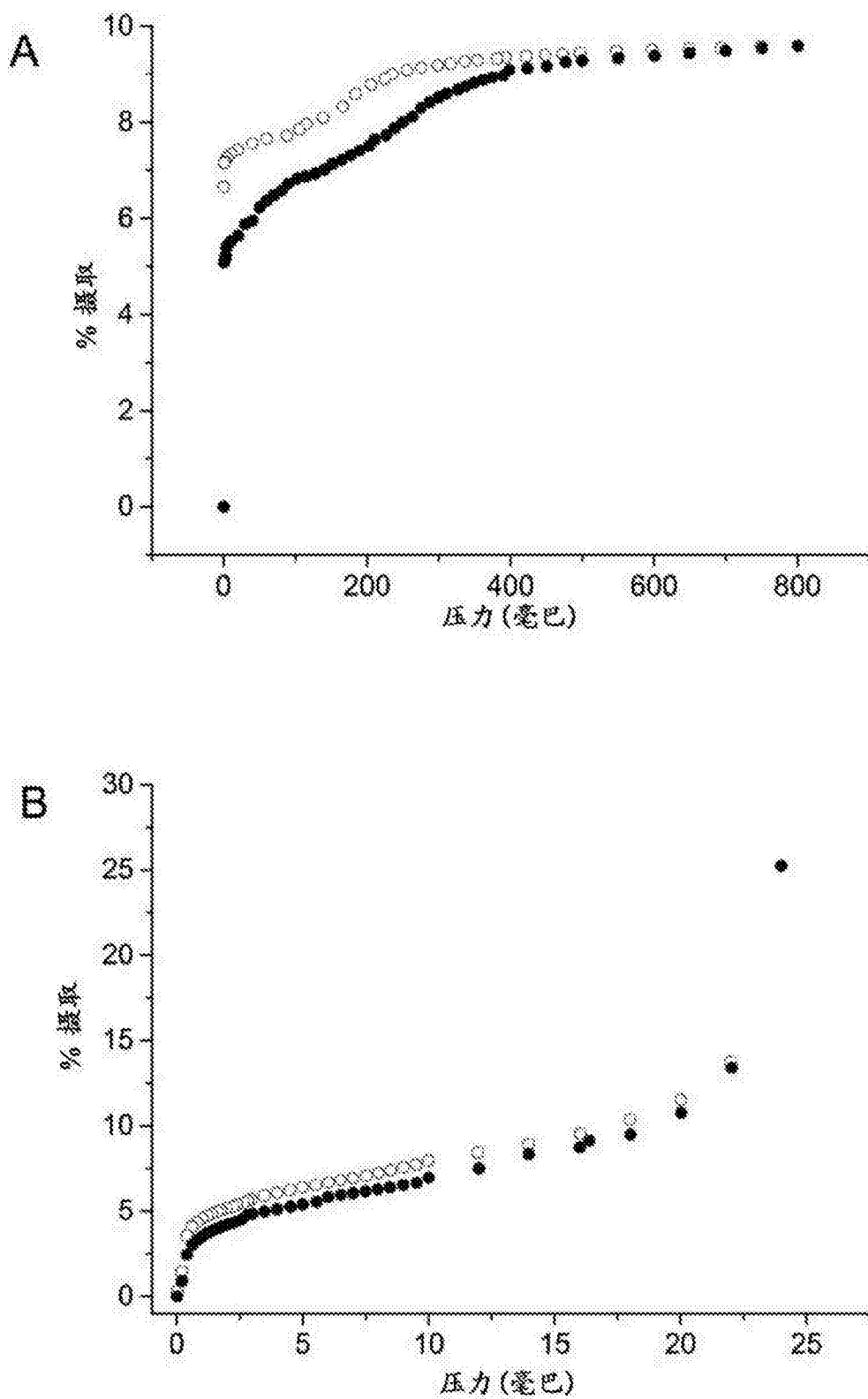


图6

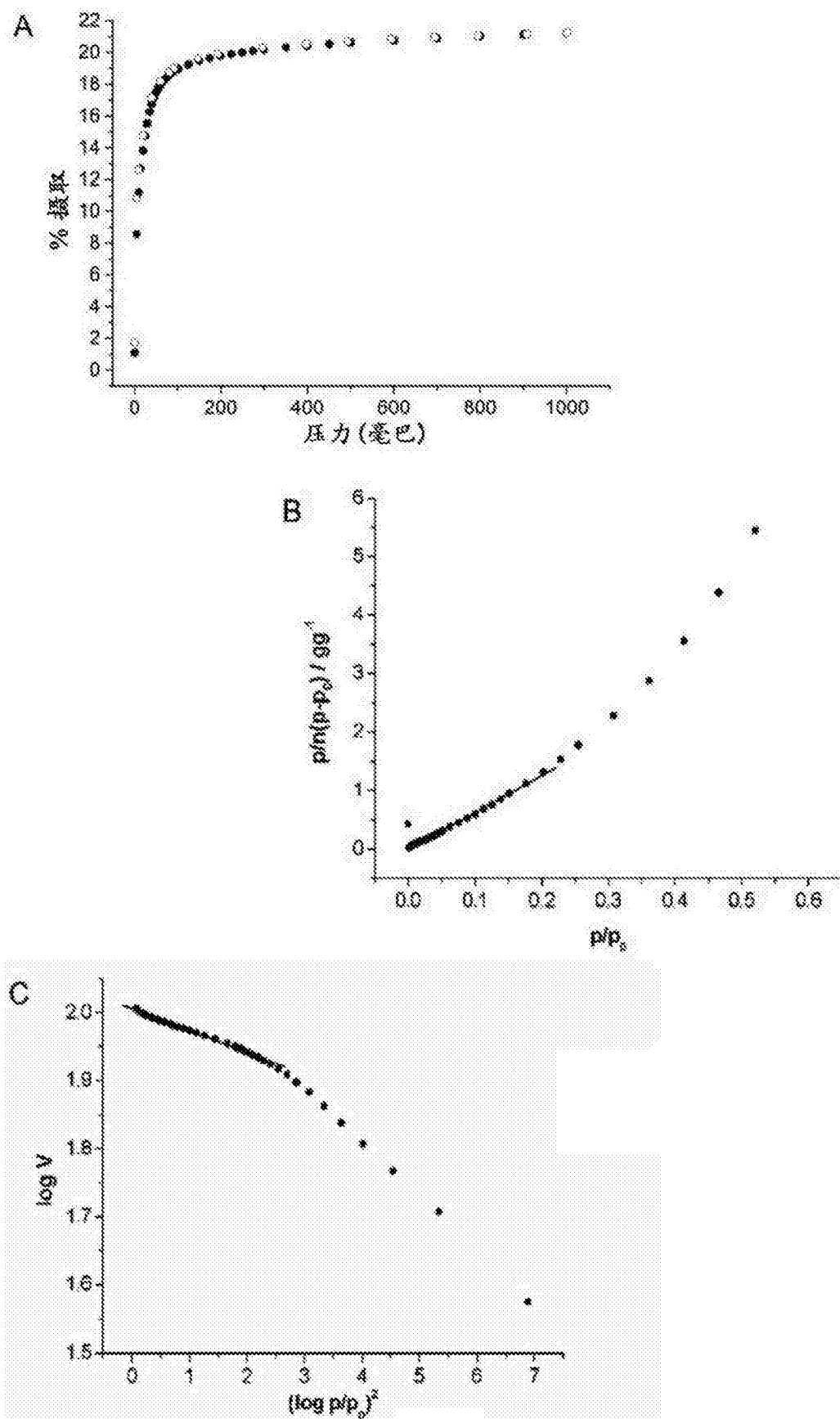


图7

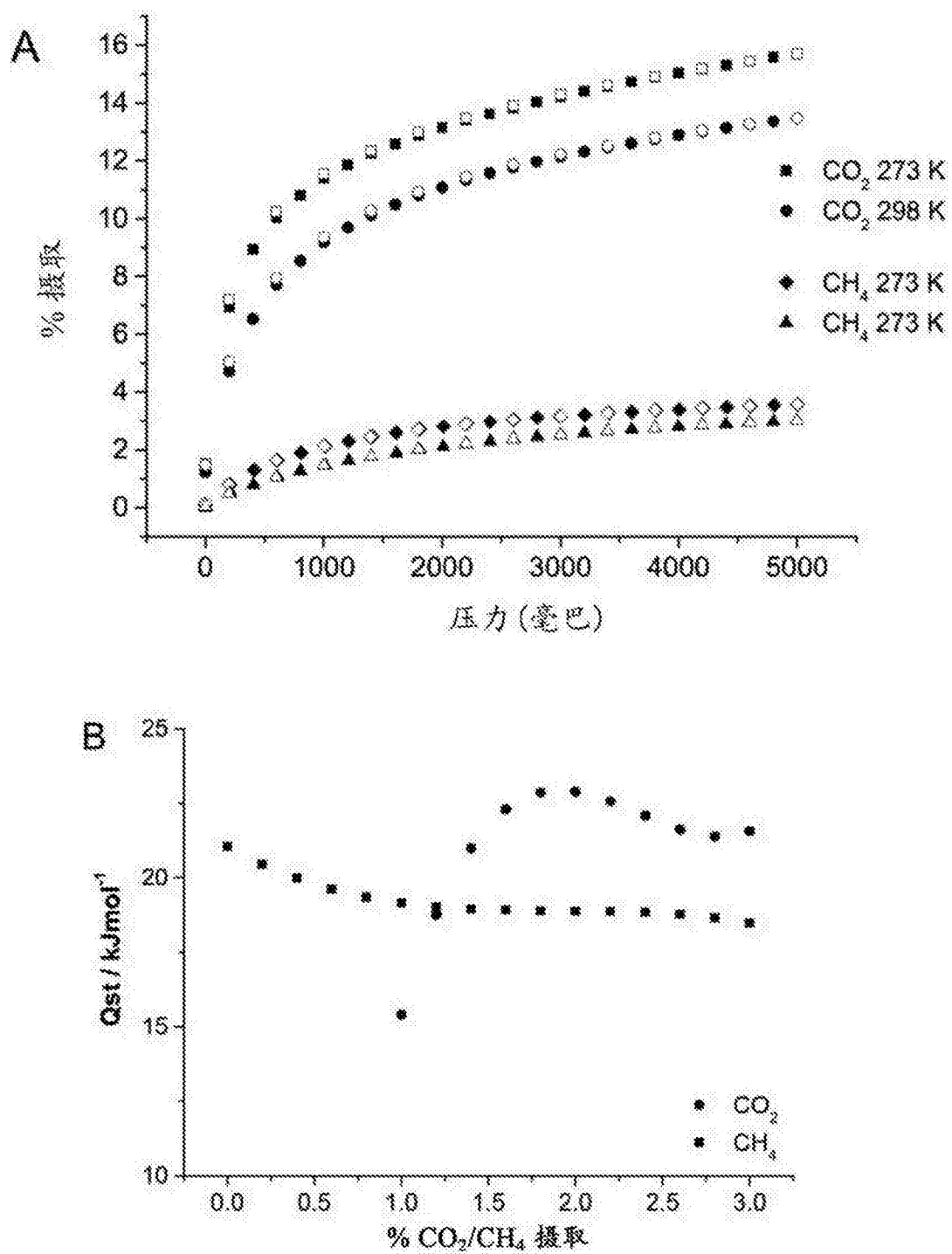


图8

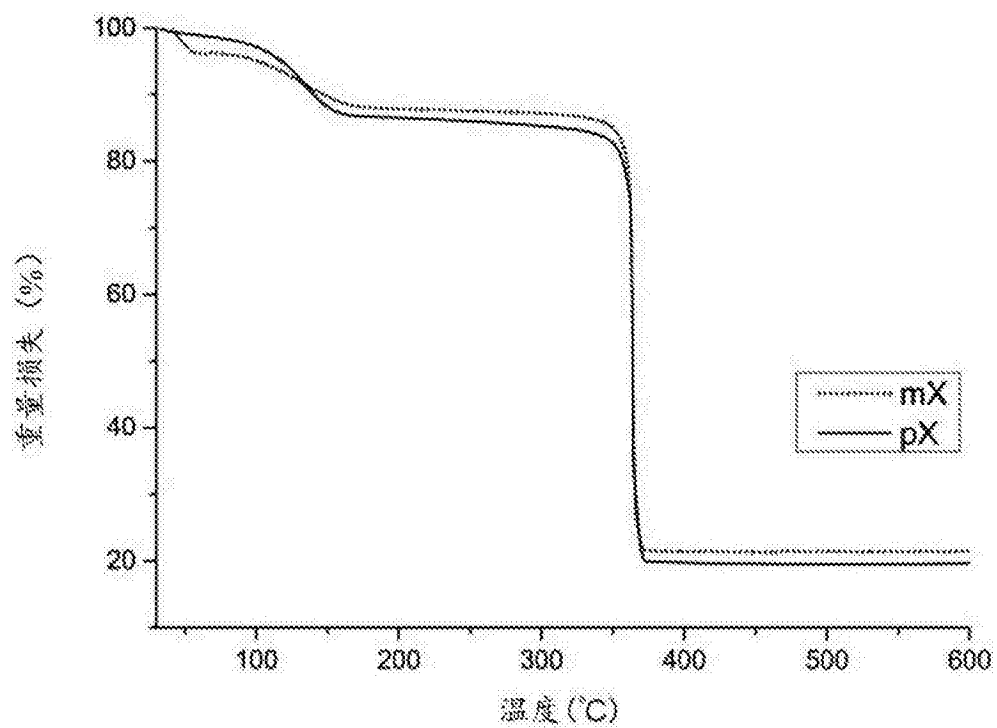


图9

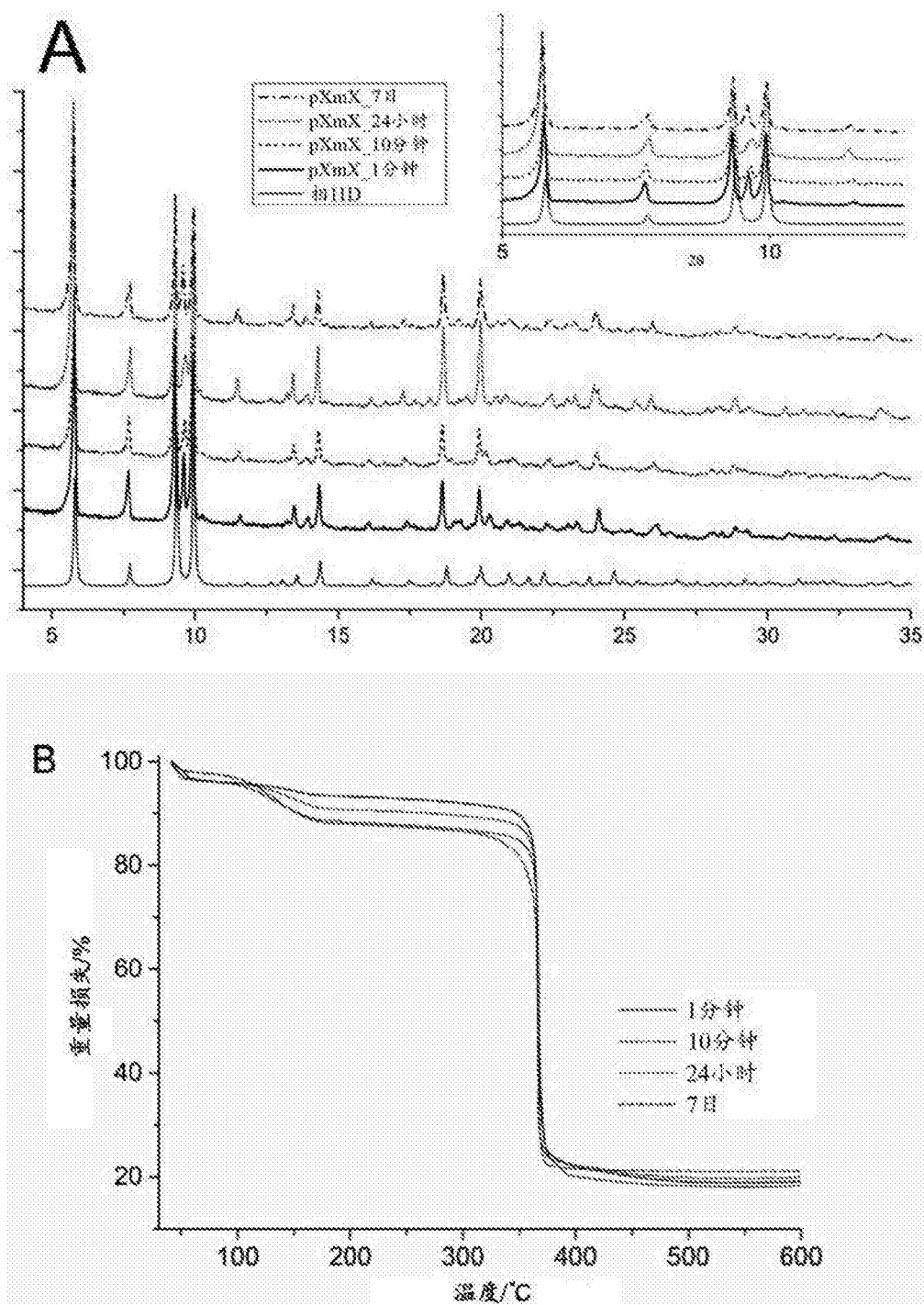


图10

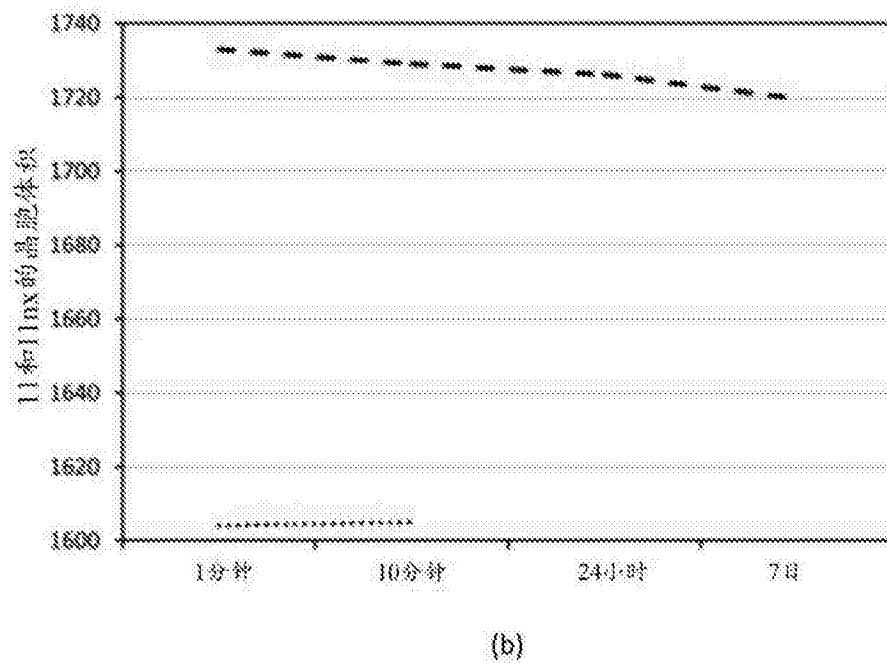
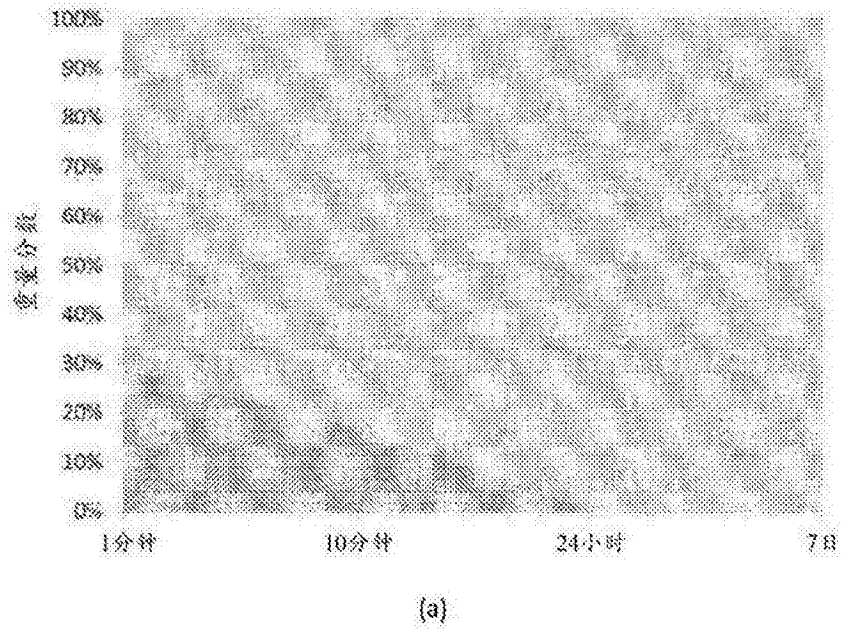


图11

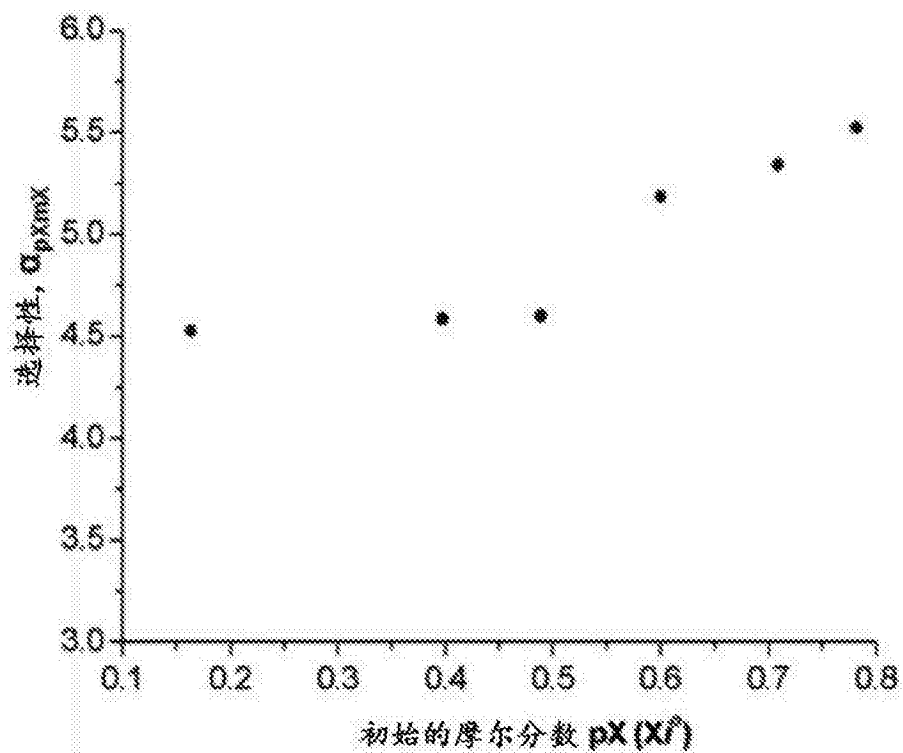


图12