



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102838636 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 15

(21) 申请号 201210319880. X

(22) 申请日 2012. 08. 31

(73) 专利权人 大连理工大学

地址 116024 辽宁省大连市凌工路 2 号

(72) 发明人 张永春 陈恒 陈绍云

(74) 专利代理机构 大连理工大学专利中心

21200

代理人 梅洪玉

(51) Int. Cl.

C07F 11/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102268044 A, 2011. 12. 07, 参见说明书实施例 1、5.

US 7637983 B1, 2009. 12. 29, 全文.

CN 102408447 A, 2012. 04. 11, 全文.

US 20100075123 A1, 2010. 03. 25, 全文.

Rahul Banerjee 等, .Control of Pore Size and Functionality in Isoreticular Zeolitic Imidazolate Frameworks and their Carbon

Dioxide Selective Capture Properties. 《J. AM. CHEM. SOC. 》. 2009, 第 131 卷 (第 11 期), 第 3875-3877 页.

Stephan Bernt 等, .Direct covalent post-synthetic chemical modification of Cr-MIL-101 using nitrating acid. 《Chem. Commun. 》. 2011, 第 47 卷第 2838-2840 页.

崔科会. 对苯二甲酸铈系列多孔配位聚合物的合成与表征. 《辽宁师范大学硕士学位论文》. 2011, 参见第 13 页第 3 段.

审查员 解肖鹏

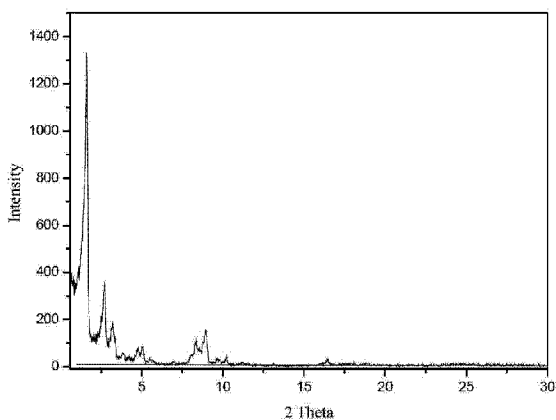
权利要求书1页 说明书7页 附图4页

(54) 发明名称

一种利用氮杂环化合物合成 MIL-101 铬金属有机骨架的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种利用氮杂环化合物合成 MIL-101 铬金属有机骨架材料的方法。该方法采用氮杂环化合物作为添加剂加入水中, 搅拌, 然后加入有机配体对苯二甲酸, 搅拌, 最后加入水溶性金属铬盐, 搅拌至金属铬盐溶解, 得到的混合物移入带聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜或带聚四氟乙烯内衬的高压搅拌反应釜中 150℃ 恒温晶化 24 小时, 得到产物 MIL-101 铬金属有机骨架材料的收率为 60%-90%。本发明合成温度低, 纯净度高, 收率高。



1. 一种利用氮杂环化合物合成 MIL-101 铬金属有机骨架的方法, 其特征在于, 该合成过程包括以下步骤

(1) 将氮杂环化合物加入去离子水中, 充分搅拌后加入对苯二甲酸, 再搅拌;

(2) 将水溶性铬盐加入到步骤 (1) 得到的混合物中, 搅拌至铬盐溶解;

(3) 将步骤 (2) 得到的混合物装入反应釜, 恒温晶化; 晶化结束后降温至室温, 过滤洗涤, 干燥得到产品 MIL-101 铬金属有机骨架;

所述的氮杂环化合物为 4- 硝基咪唑、6- 硝基苯并咪唑、2- 甲基咪唑、4- 甲基咪唑、2- 乙基 -4- 甲基咪唑、2- 氨基嘧啶中的一种, 氮杂环化合物与水溶性铬盐的摩尔比为 0.1-1; 水溶性铬盐为硝酸铬和氯化铬中的一种。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 去离子水与水溶性铬盐的摩尔比为 280:1, 对苯二甲酸与水溶性铬盐的摩尔比为 1。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于, 晶化温度为不低于 150°C, 晶化时间不少于 4 小时。

一种利用氮杂环化合物合成 MIL-101 铬金属有机骨架的方法

技术领域

[0001] 本发明属于金属有机骨架合成方法,涉及一种利用氮杂环化合物合成 MIL-101 铬金属有机骨架的方法。

背景技术

[0002] 金属有机骨架(Metal-organic framework)又称金属有机配合物或有机-无机杂化材料,是一种有金属盐与有机配体自组装而形成的一类多孔材料,在最近几十年间由于一些性能优异的金属有机骨架材料的出现,该类材料成为多孔材料研究的热点之一。金属有机骨架类材料具有高空隙率、高比表面积和功能可调变性,使其在催化、气体存储、气体分离、药物运输以及发光材料等多方面具有应用研究价值和可观的应用前景,受到越来越多科研工作者的青睐。

[0003] 铬金属有机骨架 MIL-101 在 2005 年由 Gérard Férey 等首次合成,是金属有机骨架类材料优异性能的典型代表,由铬离子和对苯二甲酸基团相互连接构成,在 220℃ 的条件下,加热硝酸铬的水溶液、对苯二甲酸和氢氟酸的混合物 8 小时制得,产物中有大量对苯二甲酸重结晶的棒状晶体存在,要除去这些杂晶通常还需要经过 N,N-二甲基甲酰胺溶解,热乙醇溶解和氟化铵溶解三个步骤的活化。MIL-101 合成以来关于它的应用研究工作已经有不少报道,但这些报道中所合成的 MIL-101 均不如首次报道出的材料物化性能好,所以科研人员开始致力于 MIL-101 的合成研究。

[0004] 以下专利和公开文献报道了 MIL-101 的合成研究。

[0005] 专利 CN 102268044 披露了一步法合成纯净金属有机骨架 MIL-101 的方法。其特征是:采用醋酸盐作为矿化剂 160-240℃ 条件下水热处理 8-48 小时。

[0006] 专利 CN102408447A 披露了一种憎水性 MIL-101 铬金属有机骨架材料的制备方法。其特征是以硝酸铬和 1,4-萘二羧酸连接,以氢氟酸和乙酸活化,水为溶剂,210-220℃ 水热处理 10-12 小时,得到的产物 MIL-101 比表面积为 2086m²/g, 无收率报道。

[0007] 公开文献 Science2005(309):2040-2042 首次报道了 MIL-101 的合成,其特征是:220℃ 水热处理 8 小时,收率为 50%。

[0008] 公开文献 Chemistry of materials 2012(24):1664-1675 报道了不加氢氟酸合成 MIL-101 和微波辅助合成 MIL-101. 其特征是:合成条件为 218℃ 下水热合成 18 小时或 220℃ 微波处理 15 分钟,收率 64% 或 55%。

[0009] 公开文献 European Journal of Inorganic Chemistry, 2010:1043-1048 报道了 MIL-101 合成过程中水和酸度的影响,其特征是:高水含量和低酸度有利于 MIL-101 的形成。

[0010] 公开文献 Chemical Engineering Journal 2011(166):1152-1157 报道了纳米 MIL-101 的合成,其特征是:加氢氧化钠调节 pH 值道 4.2,在 210℃ 微波处理 15 分钟可以得到 50 纳米的 MIL-101,收率小与 50%。

[0011] 公开文献 Cryst Eng Comm**** 报道了纳米 MIL-101 的合成,其特征是:加入有机羧酸,180℃水热处理 4 小时可以得到小于 100 纳米的 MIL-101,收率为 49%。

[0012] 公开文献 Microporous and Mesoporous Materials 2010(130):174-179 报道了 MIL-101 在 TMAOH-Cr(NO₃)₃-H₂BDC-H₂O 体系中的合成,其特征是:180℃水热处理 24 小时,收率为 88%。

[0013] 公开文献 Advance Materials 2007(19):121-124 报道了微波辐射合成 MIL-101.其特征是:210℃下微波处理 60 分钟。无收率报道。

[0014] 公开文献功能材料 2010(41)6:961-968 报道了微波辐射合成 MIL-101 多空材料,其特征是:210℃下微波处理 60 分钟,所的产品 MIL-101 比表面积 2089m²/g,无收率报道。

[0015] 公开文献 Angewandte Chemie International Edition 2009(48):3791-3794 报道了一种用 2,6-萘二甲酸做配体合成 MIL-101,其特征是:硝酸铬与 2,6-二甲酸相互连接,以水做溶剂,乙酸做活化剂,合成温度为 200℃,产品 MIL-101 NDC 比表面积 2100m²/g。

[0016] 公开文献 Journal of The American Chemical Society 2009(139):14261-14263 报道了一种改变金属中心合成 MIL-101 的方法。其特征是:以 FeCl₃ 中的铁离子为金属中心与对苯二甲酸想连接,以 N,N-二甲基甲酰胺为溶剂,150℃下微波处理。产品 MIL-101 收率为 20%。

[0017] 公开文献 Chemistry of Materials 2011(23):2565-2572 报道了改变金属中心改变配体合成 MIL-101 的方法。其特征是:以铝离子为金属中心,2-氨基对苯二甲酸为配体, N,N-二甲基甲酰胺为溶剂,130℃热处理 72 小时或微波热处理 6 小时。

[0018] 公开文献 Chinese Journal of Inorganic Chemistry 2011(27):951-956 报道了以改变金属中心合成 MIL-101。其特征是以钪离子为金属中心,以对苯二甲酸为配体, N,N-二甲基甲酰胺为溶剂,90℃热处理 24 小时,无收率报道。

[0019] 以上公开专利和公开文献通过研究影响因素,改变配体或金属中心研究了 MIL-101 的合成方法。综观这些报道存在的共同特点是,合成温度较高(大于 180℃),高于大多数金属有机骨架材料的合成温度。所合成的材料中有大量重结晶的对苯二甲酸晶体,收率较低,多数小于 50%。这样的合成特征限制了 MIL-101 的应用前景。

[0020] 本发明的目的就是引入含氮杂环化合物、降低铬金属有机骨架 MIL-101 的合成温度,提高纯净度,提高收率。

发明内容

[0021] 本发明提供了一种氮杂环化合物合成 MIL-101 铬金属有机骨架的方法。

[0022] 本发明的技术方案如下:

[0023] MIL-101 铬金属有机骨架的合成过程包括以下步骤:

[0024] (1) 将氮杂环化合物加入去离子水中,充分搅拌后加入对苯二甲酸,再搅拌;

[0025] (2) 将水溶性铬盐加入到步骤(1)得到的混合物中,搅拌至铬盐溶解;

[0026] (3) 将步骤(2)得到的混合物装入反应釜,恒温晶化;晶化结束后降温至室温,过滤洗涤,干燥得到产品 MIL-101 铬金属有机骨架。

[0027] 其中的氮杂环化合物为 4-硝基咪唑、6-硝基苯并咪唑、2-甲基咪唑、4-甲基咪唑、

2-乙基-4-甲基咪唑、2-氨基嘧啶中的一种。

[0028] 本发明所述的 MIL-101 铬金属有机骨架的合成方法,其中水溶性铬盐为硝酸铬和氯化铬中的一种。

[0029] 本发明所述的 MIL-101 铬金属有机骨架的合成方法中去离子水与水溶性铬盐的摩尔比为 280 :1,对苯二甲酸与水溶性铬盐的摩尔比为 1,氮杂环化合物与水溶性铬盐的摩尔比为 0.1-1。

[0030] 本发明所述的铬金属有机骨架 MIL-101 的合成方法中晶化温度为不低于 150℃,晶化时间不少于 4 小时。

[0031] 本发明与现有技术相比,具有以下有益效果:

[0032] (1) 本发明采用的合成方法可使 MIL-101 铬金属有机骨架的合成温度最低降至 150℃,为所有报道的 MIL-101 铬金属有机骨架中的最低合成温度。

[0033] (2) 本发明所合成的 MIL-101 铬金属有机骨架收率为 60%-90%,较大多数 MIL-101 合成方法中的收率高。

[0034] (3) 本发明所合成的 MIL-101 铬金属有机骨架纯净度高,无对苯二甲酸重结晶晶体。

附图说明

[0035] 图 1 为实施例 2 中 MIL-101 铬金属有机骨架材料的 XRD 谱图。

[0036] 图 2 为实施例 5 中 MIL-101 铬金属有机骨架材料的 XRD 谱图。

[0037] 图 3 为实施例 6 中 MIL-101 铬金属有机骨架材料的 XRD 谱图。

[0038] 图 4 为实施例 10 中 MIL-101 铬金属有机骨架材料的 XRD 谱图。

[0039] 图 5 为实施例 14 中 MIL-101 铬金属有机骨架材料的 XRD 谱图。

[0040] 图 6 为实施例 16 中 MIL-101 铬金属有机骨架材料的 XRD 谱图。

[0041] 图 7 为实施例 21 中 MIL-101 铬金属有机骨架材料的 XRD 谱图。

[0042] 图 8 为实施例 3 中 MIL-101 铬金属有机骨架材料的 FT-IR 谱图。

具体实施方式

[0043] 下面通过具体是实施例对本发明采用的技术及其效果做进一步说明,但本发明要求保护的范围并不局限于此。

[0044] 一般性说明如下:

[0045] (1) 产物收率计算

[0046] 产物收率按照铬元素在产物 MIL-101 铬金属有机骨架中的比例除以原料金属铬盐中铬元素的比例计算。

[0047] (2) 晶体结构性质表征

[0048] 采用日本理学 Dm/Xa-2400 型粉末 X 射线衍射仪对本发明实施例 1-9 合成的 MIL-101 铬金属有机骨架材料的晶体机构分别进行 X 射线衍射(XRD)表征, CuK α 射线,管流 100mA,管压 40kV,扫描速度为 2° /min,扫面范围为 0.6° -30° ,步长 0.02° 。

[0049] (3) 骨架结构性质表征

[0050] 采用德国 Burker 公司的 EQUINOX-55 型红外光谱仪(FT-IR)对本发明实施例 1-9 合

成的 MIL-101 铬金属有机骨架材料的骨架结构进行表征, 扫描范围为 4000cm^{-1} - 400cm^{-1} , 采用 KBr 压片法, 将材料与 KBr 以一定比例混合, 充分研磨后压片, 放入检测池记录红外光谱数据。

[0051] 实施例 1

[0052] 将 0.1809g 4-硝基咪唑加入 80ml 去离子水中, 置于磁力搅拌器上搅拌 15min, 然后在加入 2.6581g 对苯二甲酸, 搅拌 15min, 最后加入 6.4024g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 继续搅拌至硝酸铬溶解。将混合溶液移入 110ml 带聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中。将反应釜置于鼓风干燥箱中, 升温至 150°C 并保持 24h, 降至室温后, 将产物从釜中取出, 去离子水洗, 抽滤, 100°C 干燥, 得到产物 0.8g, 收率为 15%。

[0053] 实施例 2

[0054] 将 0.9046g 4-硝基咪唑加入 80ml 去离子水中, 置于磁力搅拌器上搅拌 15min, 然后在加入 2.6581g 对苯二甲酸, 搅拌 15min, 最后加入 6.4024g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 继续搅拌至硝酸铬溶解。将混合溶液移入 110ml 带聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中。将反应釜置于鼓风干燥箱中, 升温至 150°C 并保持 24h, 降至室温后, 将产物从釜中取出, 去离子水洗, 抽滤, 100°C 干燥, 得到产物 2.9g, 收率为 59%。XRD 谱图中无对苯二甲酸晶体特征峰。

[0055] 实施例 3

[0056] 将 1.2665g 4-硝基咪唑加入 80ml 去离子水中, 置于磁力搅拌器上搅拌 15min, 然后在加入 2.6581g 对苯二甲酸, 搅拌 15min, 最后加入 6.4024g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 继续搅拌至硝酸铬溶解。将混合溶液移入 110ml 带聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中。将反应釜置于鼓风干燥箱中, 升温至 150°C 并保持 24h, 降至室温后, 将产物从釜中取出, 去离子水洗, 抽滤, 100°C 干燥, 得到产物 3.8g, 收率为 74%。XRD 谱图中无对苯二甲酸晶体特征峰

[0057] 实施例 4

[0058] 将 1.8093g 4-硝基咪唑加入 80ml 去离子水中, 置于磁力搅拌器上搅拌 15min, 然后在加入 2.6581g 对苯二甲酸, 搅拌 15min, 最后加入 6.4024g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 继续搅拌至硝酸铬溶解。将混合溶液移入 110ml 带聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中。将反应釜置于鼓风干燥箱中, 升温至 150°C 并保持 24h, 降至室温后, 将产物从釜中取出, 去离子水洗, 抽滤, 100°C 干燥, 得到产物 4.7g, 收率为 88%。XRD 谱图中无对苯二甲酸晶体特征峰

[0059] 实施例 5

[0060] 将 0.9046g 4-硝基咪唑加入 80ml 去离子水中, 置于磁力搅拌器上搅拌 15min, 然后在加入 2.6581g 对苯二甲酸, 搅拌 15min, 最后加入 6.4024g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 继续搅拌至硝酸铬溶解。将混合溶液移入 110ml 带聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中。将反应釜置于鼓风干燥箱中, 升温至 180°C 并保持 24h, 降至室温后, 将产物从釜中取出, 去离子水洗, 抽滤, 100°C 干燥, 得到产物 4.65g, 收率为 87%。XRD 谱图中无对苯二甲酸晶体特征峰。

[0061] 实施例 6

[0062] 将 0.9046g 4-硝基咪唑加入 80ml 去离子水中, 置于磁力搅拌器上搅拌 15min, 然后在加入 2.6581g 对苯二甲酸, 搅拌 15min, 最后加入 6.4024g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 继续搅拌至硝酸铬溶解。将混合溶液移入 110ml 带聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中。将反应釜置于鼓风干燥箱中, 升温至 220°C 并保持 4h, 降至室温后, 将产物从釜中取出, 去离子水洗, 抽滤, 100°C 干燥, 得到产物 2.65g, 收率为 87%。XRD 谱图中无对苯二甲酸晶体特征峰。

[0063] 实施例 7

[0064] 将 1.1308g 4-硝基咪唑加入 50ml 去离子水中,置于磁力搅拌器上搅拌 15min,然后在加入 1.6613g 对苯二甲酸,搅拌 15min,最后加入 4.0015g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,继续搅拌至硝酸铬溶解。将混合溶液移入 100ml 带聚四氟乙烯搅拌桨的高压搅拌反应釜中,调节搅拌速度为 200r/min,升温至 150℃并保持 24h,降至室温后,将产物从釜中取出,去离子水洗,抽滤,100℃干燥,得到产物 3.6g,收率为 85%。XRD 谱图中无对苯二甲酸晶体特征峰。

[0065] 实施例 8

[0066] 将 1.1308g 4-硝基咪唑加入 50ml 去离子水中,置于磁力搅拌器上搅拌 15min,然后在加入 1.6613g 对苯二甲酸,搅拌 15min,最后加入 2.6648g $\text{CrCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,继续搅拌至氯化铬溶解。将混合溶液移入 100ml 带聚四氟乙烯搅拌桨的高压搅拌反应釜中,调节搅拌速度为 200r/min,升温至 180℃并保持 24h,降至室温后,将产物从釜中取出,去离子水洗,抽滤,100℃干燥,得到产物 2g,收率为 87%。XRD 谱图中无对苯二甲酸晶体特征峰。

[0067] 实施例 9

[0068] 将 0.1361g 2-甲基咪唑加入 80ml 去离子水中,置于磁力搅拌器上搅拌 15min,然后在加入 2.6581g 对苯二甲酸,搅拌 15min,最后加入 6.4024g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,继续搅拌至硝酸铬溶解。将混合溶液移入 110ml 带聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中。将反应釜置于鼓风干燥箱中,升温至 150℃并保持 24h,降至室温后,将产物从釜中取出,去离子水洗,抽滤,100℃干燥,得到产物 0.6g,收率为 10%。

[0069] 实施例 10

[0070] 将 0.6568g 2-甲基咪唑加入 80ml 去离子水中,置于磁力搅拌器上搅拌 15min,然后在加入 2.6581g 对苯二甲酸,搅拌 15min,最后加入 6.4024g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,继续搅拌至硝酸铬溶解。将混合溶液移入 110ml 带聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中。将反应釜置于鼓风干燥箱中,升温至 150℃并包成 24h,降至室温后,将产物从釜中取出,去离子水洗,抽滤,100℃干燥,得到产物 4.4g,收率为 82%。XRD 谱图中无对苯二甲酸晶体特征峰。

[0071] 实施例 11

[0072] 将 1.3616g 2-甲基咪唑加入 80ml 去离子水中,置于磁力搅拌器上搅拌 15min,然后在加入 2.6581g 对苯二甲酸,搅拌 15min,最后加入 6.4024g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,继续搅拌至硝酸铬溶解。将混合溶液移入 110ml 带聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中。将反应釜置于鼓风干燥箱中,升温至 150℃并保持 24h,降至室温后,将产物从釜中取出,去离子水洗,抽滤,100℃干燥,得到产物 4.7g,收率为 87%。XRD 谱图中无对苯二甲酸晶体特征峰。

[0073] 实施例 12

[0074] 将 0.6568g 2-甲基咪唑加入 80ml 去离子水中,置于磁力搅拌器上搅拌 15min,然后在加入 2.6581g 对苯二甲酸,搅拌 15min,最后加入 6.4024g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,继续搅拌至硝酸铬溶解。将混合溶液移入 110ml 带聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中。将反应釜置于鼓风干燥箱中,升温至 180℃并保持 24h,降至室温后,将产物从釜中取出,去离子水洗,抽滤,100℃干燥,得到产物 4.65g,收率为 87%。XRD 谱图中无对苯二甲酸晶体特征峰。

[0075] 实施例 13

[0076] 将 0.6568g 2-甲基咪唑加入 80ml 去离子水中,置于磁力搅拌器上搅拌 15min,然后在加入 2.6581g 对苯二甲酸,搅拌 15min,最后加入 6.4024g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,继续搅拌至

硝酸铬溶解。将混合溶液移入 110ml 带聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中。将反应釜置于鼓风干燥箱中,升温至 220℃并保持 4h,降至室温后,将产物从釜中取出,去离子水洗,抽滤,100℃干燥,得到产物 4.8g,收率为 87%。XRD 谱图中无对苯二甲酸晶体特征峰。

[0077] 实施例 14

[0078] 将 0.6568g 4-甲基咪唑加入 80ml 去离子水中,置于磁力搅拌器上搅拌 15min,然后在加入 2.6581g 对苯二甲酸,搅拌 15min,最后加入 6.4024g Cr(N03)₃·9H₂O,继续搅拌至硝酸铬溶解。将混合溶液移入 110ml 带聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中。将反应釜置于鼓风干燥箱中,升温至 150℃并包成 24h,降至室温后,将产物从釜中取出,去离子水洗,抽滤,100℃干燥,得到产物 5.15g,收率为 90%。XRD 谱图中无对苯二甲酸晶体特征峰。

[0079] 实施例 15

[0080] 将 0.1763g 2-乙基-4-甲基咪唑加入 80ml 去离子水中,置于磁力搅拌器上搅拌 15min,然后在加入 2.6581g 对苯二甲酸,搅拌 15min,最后加入 6.4024g Cr(N03)₃·9H₂O,继续搅拌至硝酸铬溶解。将混合溶液移入 110ml 带聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中。将反应釜置于鼓风干燥箱中,升温至 150℃并包成 24h,降至室温后,将产物从釜中取出,去离子水洗,抽滤,100℃干燥,得到产物 0.5g,收率为 10%。

[0081] 实施例 16

[0082] 将 0.8813g 2-乙基-4-甲基咪唑加入 80ml 去离子水中,置于磁力搅拌器上搅拌 15min,然后在加入 2.6581g 对苯二甲酸,搅拌 15min,最后加入 6.4024g Cr(N03)₃·9H₂O,继续搅拌至硝酸铬溶解。将混合溶液移入 110ml 带聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中。将反应釜置于鼓风干燥箱中,升温至 150℃并包成 24h,降至室温后,将产物从釜中取出,去离子水洗,抽滤,100℃干燥,得到产物 5.2g,收率为 90%。XRD 谱图中无对苯二甲酸晶体特征峰。

[0083] 实施例 17

[0084] 将 1.7626g 2-乙基-4-甲基咪唑加入 80ml 去离子水中,置于磁力搅拌器上搅拌 15min,然后在加入 2.6581g 对苯二甲酸,搅拌 15min,最后加入 6.4024g Cr(N03)₃·9H₂O,继续搅拌至硝酸铬溶解。将混合溶液移入 110ml 带聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中。将反应釜置于鼓风干燥箱中,升温至 150℃并包成 24h,降至室温后,将产物从釜中取出,去离子水洗,抽滤,100℃干燥,得到产物 5.1g,收率为 89%。XRD 谱图中无对苯二甲酸晶体特征峰。

[0085] 实施例 18

[0086] 将 0.8813g 2-乙基-4-甲基咪唑加入 80ml 去离子水中,置于磁力搅拌器上搅拌 15min,然后在加入 2.6581g 对苯二甲酸,搅拌 15min,最后加入 6.4024g Cr(N03)₃·9H₂O,继续搅拌至硝酸铬溶解。将混合溶液移入 110ml 带聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中。将反应釜置于鼓风干燥箱中,升温至 180℃并包成 24h,降至室温后,将产物从釜中取出,去离子水洗,抽滤,100℃干燥,得到产物 5.0g,收率为 89%。XRD 谱图中无对苯二甲酸晶体特征峰。

[0087] 实施例 19

[0088] 将 0.8813g 2-乙基-4-甲基咪唑加入 80ml 去离子水中,置于磁力搅拌器上搅拌 15min,然后在加入 2.6581g 对苯二甲酸,搅拌 15min,最后加入 6.4024g Cr(N03)₃·9H₂O,继

续搅拌至硝酸铬溶解。将混合溶液移入 110ml 带聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中。将反应釜置于鼓风干燥箱中,升温至 220℃并包成 4h,降至室温后,将产物从釜中取出,去离子水洗,抽滤,100℃干燥,得到产物 4.6g,收率为 87%。XRD 谱图中无对苯二甲酸晶体特征峰。

[0089] 实施例 20

[0090] 将 0.1522g 2-氨基嘧啶加入 80ml 去离子水中,置于磁力搅拌器上搅拌 15min,然后在加入 2.6581g 对苯二甲酸,搅拌 15min,最后加入 6.4024g Cr(NO₃)₃·9H₂O,继续搅拌至硝酸铬溶解。将混合溶液移入 110ml 带聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中。将反应釜置于鼓风干燥箱中,升温至 150℃并包成 24h,降至室温后,将产物从釜中取出,去离子水洗,抽滤,100℃干燥,得到产物 0.4g,收率为 8%。

[0091] 实施例 21

[0092] 将 0.7608g 2-氨基嘧啶加入 80ml 去离子水中,置于磁力搅拌器上搅拌 15min,然后在加入 2.6581g 对苯二甲酸,搅拌 15min,最后加入 6.4024g Cr(NO₃)₃·9H₂O,继续搅拌至硝酸铬溶解。将混合溶液移入 110ml 带聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中。将反应釜置于鼓风干燥箱中,升温至 150℃并包成 24h,降至室温后,将产物从釜中取出,去离子水洗,抽滤,100℃干燥,得到产物 4.5g,收率为 80%。XRD 谱图中无对苯二甲酸晶体特征峰。

[0093] 实施例 22

[0094] 将 1.3314g 2-氨基嘧啶加入 80ml 去离子水中,置于磁力搅拌器上搅拌 15min,然后在加入 2.6581g 对苯二甲酸,搅拌 15min,最后加入 6.4024g Cr(NO₃)₃·9H₂O,继续搅拌至硝酸铬溶解。将混合溶液移入 110ml 带聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中。将反应釜置于鼓风干燥箱中,升温至 150℃并包成 24h,降至室温后,将产物从釜中取出,去离子水洗,抽滤,100℃干燥,得到产物 4.3g,收率为 78%。XRD 谱图中无对苯二甲酸晶体特征峰。

[0095] 实施例 23

[0096] 将 0.7608g 2-氨基嘧啶加入 80ml 去离子水中,置于磁力搅拌器上搅拌 15min,然后在加入 2.6581g 对苯二甲酸,搅拌 15min,最后加入 6.4024g Cr(NO₃)₃·9H₂O,继续搅拌至硝酸铬溶解。将混合溶液移入 110ml 带聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中。将反应釜置于鼓风干燥箱中,升温至 180℃并包成 24h,降至室温后,将产物从釜中取出,去离子水洗,抽滤,100℃干燥,得到产物 4.7g,收率为 87%。XRD 谱图中无对苯二甲酸晶体特征峰。

[0097] 实施例 24

[0098] 将 0.7608g 2-氨基嘧啶加入 80ml 去离子水中,置于磁力搅拌器上搅拌 15min,然后在加入 2.6581g 对苯二甲酸,搅拌 15min,最后加入 6.4024g Cr(NO₃)₃·9H₂O,继续搅拌至硝酸铬溶解。将混合溶液移入 110ml 带聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中。将反应釜置于鼓风干燥箱中,升温至 220℃并包成 24h,降至室温后,将产物从釜中取出,去离子水洗,抽滤,100℃干燥,得到产物 4.2g,收率为 76%。XRD 谱图中无对苯二甲酸晶体特征峰。

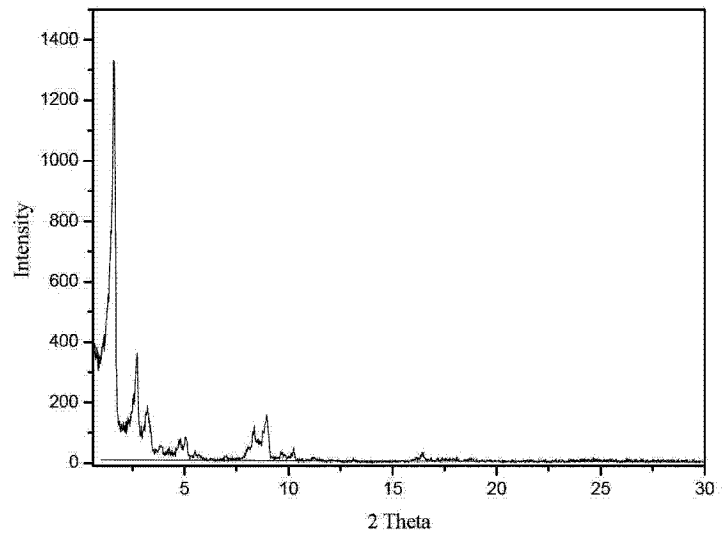


图 1

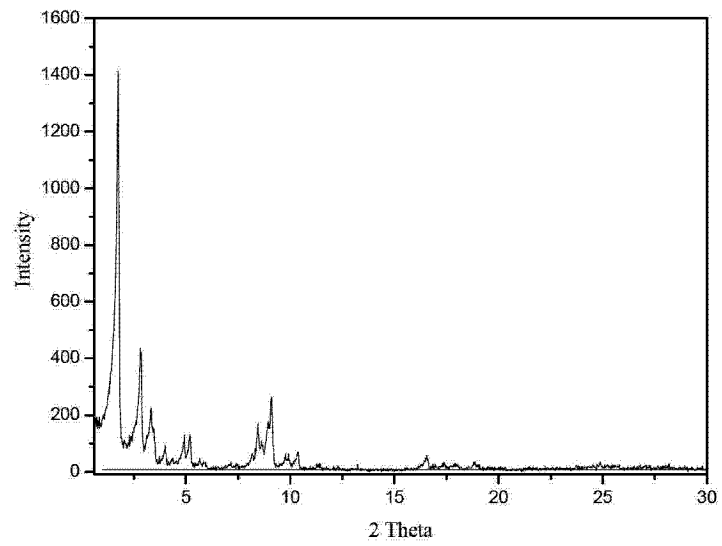


图 2

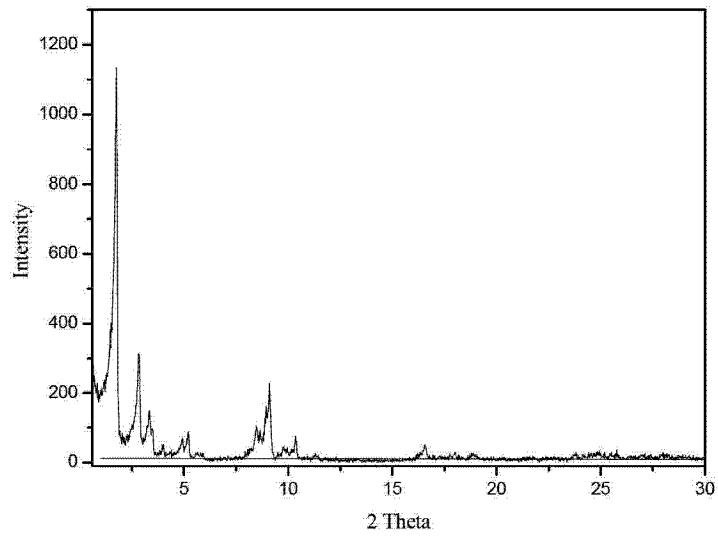


图 3

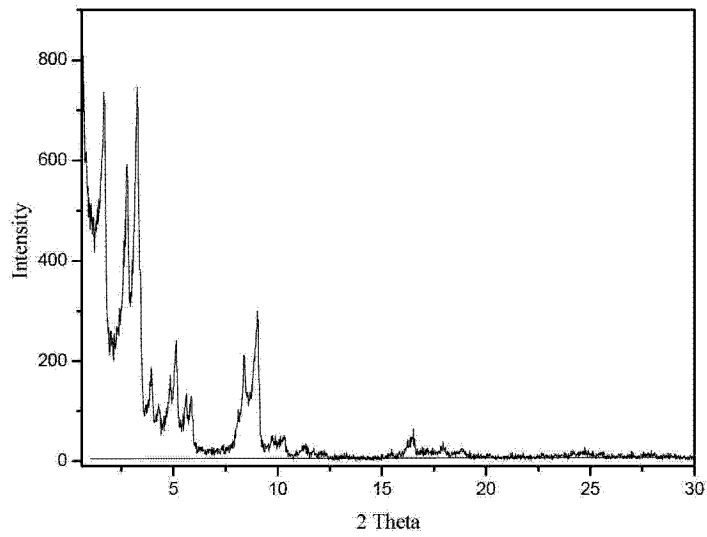


图 4

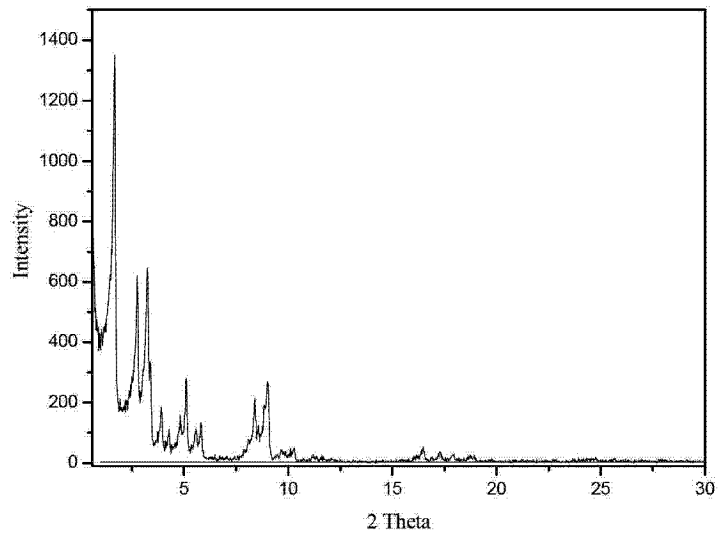


图 5

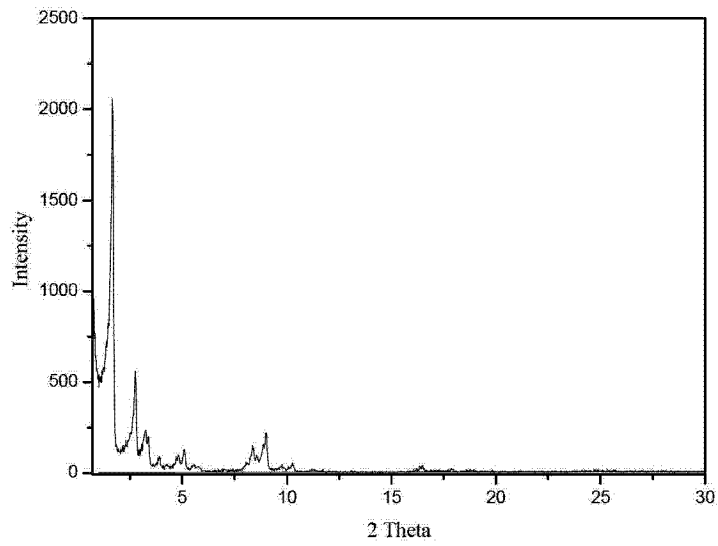


图 6

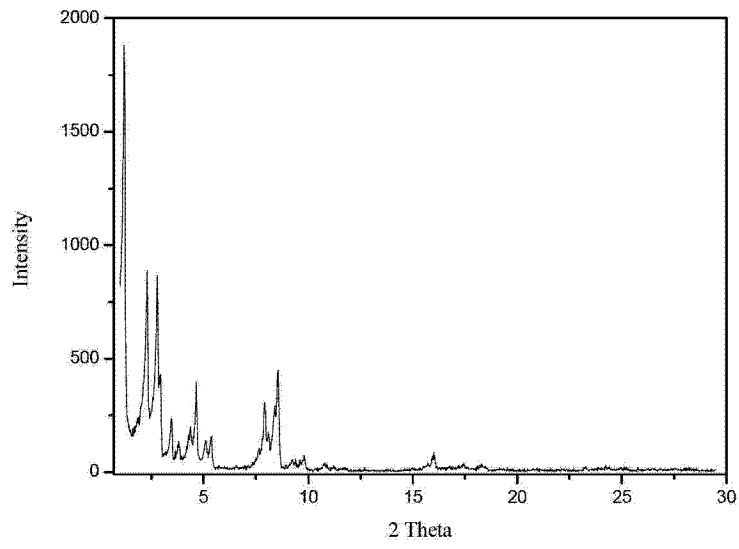


图 7

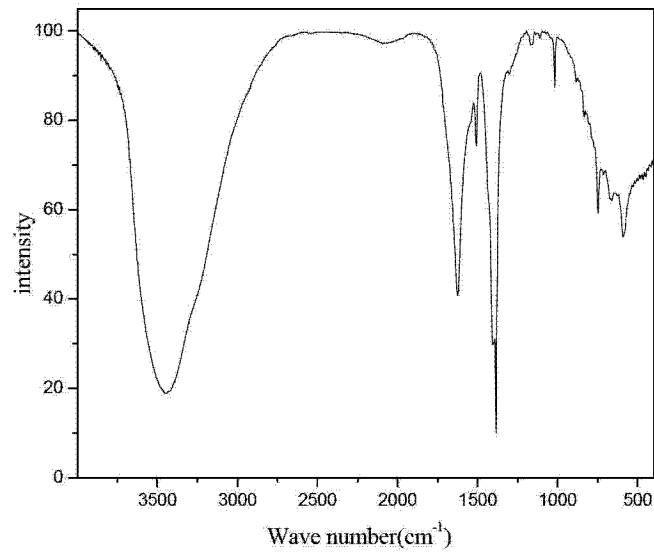


图 8