



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103249738 A

(43) 申请公布日 2013. 08. 14

(21) 申请号 201180058698. 7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 12. 05

*C07F 5/06* (2006. 01)

(30) 优先权数据

*C07F 3/06* (2006. 01)

10193902. 3 2010. 12. 07 EP

*C07F 3/04* (2006. 01)

*C07F 3/02* (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 06. 06

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IB2011/055446 2011. 12. 05

(87) PCT申请的公布数据

W02012/077030 EN 2012. 06. 14

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 M·加布 A·韦伯 M·克斯特

U·穆勒

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书1页 说明书22页

(54) 发明名称

用多孔金属有机骨架涂覆载体表面的方法

(57) 摘要

本发明涉及用包含与至少一种金属离子配位的至少一种至少二齿有机化合物的多孔金属有机骨架涂覆至少部分载体表面的方法,其包括如下步骤:(a) 将至少一部分载体表面用包含至少一种金属离子的第一溶液喷雾;(b) 将至少一部分载体表面用包含至少一种至少二齿有机化合物的第二溶液喷雾,其中步骤(b)在步骤(a)以前、以后或同时进行以形成多孔金属有机骨架层。

1. 用包含与至少一种金属离子配位的至少一种至少二齿有机化合物的多孔金属有机骨架涂覆至少部分载体表面的方法,其包括如下步骤:

(a) 将至少一部分载体表面用包含至少一种金属离子的第一溶液喷雾;

(b) 将至少一部分载体表面用包含至少一种至少二齿有机化合物的第二溶液喷雾,其中步骤 (b) 在步骤 (a) 以前、以后或同时进行以形成多孔金属有机骨架层。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中将所述层干燥。

3. 根据权利要求 2 的方法,其中将所述层在至少 150℃下干燥。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中用第一、第二或用两种溶液喷雾在喷雾鼓中进行。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其中第一、第二或两种溶液在室温下。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项的方法,其中第一、第二或两种溶液为水溶液。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法,其中载体表面为纤维或泡沫表面。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项的方法,其中所述至少一种金属离子选自 Mg、Ca、Al 和 Zn。

9. 根据权利要求 1-8 中任一项的方法,其中所述至少一种至少二齿有机化合物衍生自二羧酸、三羧酸或四羧酸。

10. 根据权利要求 1-9 中任一项的方法,其中所述多孔金属有机骨架层具有 0.1-100g/m<sup>2</sup> 的质量。

## 用多孔金属有机骨架涂覆载体表面的方法

- [0001] 本发明涉及用多孔金属有机骨架 (“MOF”) 涂覆至少部分载体表面的方法。
- [0002] 用金属有机骨架涂覆的方法描述于现有技术中。
- [0003] W02009/056184A1 例如描述了将包含金属有机骨架的悬浮液喷雾在材料如无纺布上。
- [0004] DE102006031311A1 提出将吸附材料如金属有机骨架通过粘结或其它固定方法应用于载体材料上。
- [0005] 通过借助自组装单层结合于金表面上而形成 MOF 层描述于 S. Hermes 等人, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005), 13744-13745 (还参见 S. Hermes 等人, Chem. Mater. 19 (2007), 2168-2173 ;D. Zacher 等人, J. Mater. Chem. 17 (2007), 2785-2792 ;O. Shekhah 等人, J. Am. Chem. Soc. 129 (2007), 15118-15119 ;A. Schroedel 等人, Angew. Chem. Int. Ed. 49 (2010), 7225-7228) 中。
- [0006] 聚硅氧烷载体上的 MOF 层描述于 G. Lu, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010), 7832-7833 中。
- [0007] 聚丙烯腈载体上的 MOF 层描述于 A. Centrone 等人, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010), 15687-15691 中。
- [0008] 铜膜上的铜 - 苯三甲酸酯 MOF 描述于 H. Guo 等人, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009), 1646-1647 中。
- [0009] 通过浸渍和晶体生长而在铝载体上产生 MOF 层描述于 Y. -S. Li 等人, Angew. Chem. Int. Ed. 49 (2010), 548-551 中。类似的主题描述于 J. Gascon 等人, Microporous and Mesoporous Materials 113 (2008), 132-138 和 A. Demessence 等人, Chem. Commun. 2009, 7149-7151 以及 P. Ksge 等人, Advanced Engineering Materials 11 (2009), 93-95 中。
- [0010] MOF 膜的电沉积描述于 A. Domnech 等人, Electrochemistry Communications 8 (2006), 1830-1834 中。
- [0011] MOF 层还用于涂覆毛细管 (N. Chang 等人, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010), 13645-13647)。
- [0012] 尽管用多孔金属有机骨架涂覆载体表面的方法由现有技术已知, 但需要改进的方法。
- [0013] 本发明的目的是提供改进方法。
- [0014] 该目的通过用包含与至少一种金属离子配位的至少一种至少二齿有机化合物的多孔金属有机骨架涂覆至少部分载体表面的方法实现, 所述方法包括步骤:
- [0015] (a) 将至少一部分载体表面用包含至少一种金属离子的第一溶液喷雾;
- [0016] (b) 将至少一部分载体表面用包含至少一种至少二齿有机化合物的第二溶液喷雾,
- [0017] 其中步骤 (b) 在步骤 (a) 以前、以后或同时进行以形成多孔金属有机骨架层。
- [0018] 已发现将第一和第二溶液喷雾导致在载体表面上金属有机骨架以层的形式自发形成。此处, 特别有利的是得到均匀层。喷雾能赋予比浸渍方法更快进行的制备方法。粘附可提高, 使得可以省去粘合剂。

[0019] 步骤 (a) 可在步骤 (b) 以前进行。步骤 (a) 也可在步骤 (b) 以后进行。步骤 (a) 和步骤 (b) 也可同时进行。

[0020] 可优选将所得多孔金属有机骨架层干燥。如果步骤 (a) 和 (b) 不同时进行, 则在两个步骤之间还可进行干燥步骤。

[0021] 所得多孔金属有机骨架层的干燥特别可通过加热和 / 或借助降低的压力进行。加热例如在 120–300℃ 的温度下进行。优选将所述层在至少 150℃ 下干燥。

[0022] 喷雾可通过已知的喷雾技术进行。用第一、第二或用第一和第二溶液喷雾优选在喷雾鼓中进行。

[0023] 溶液可在不同的温度或相同的温度下。这可以为室温以上或以下。同样适用于载体表面。第一溶液或第二溶液或者第一和第二溶液优选在室温 (22℃) 下。

[0024] 第一和第二溶液可包含相同或不同的溶剂。优选使用相同溶剂。可能的溶剂为现有技术已知的溶剂。第一溶液或第二溶液或者第一和第二溶液优选为水溶液。

[0025] 载体表面可以为金属或非金属、任选改性表面。优选纤维或泡沫表面。

[0026] 特别优选包含或由天然纤维和 / 或合成纤维 ( 化学纤维 ) 组成的片状织物结构, 其中天然纤维特别选自羊毛纤维、棉纤维 (CO) 以及特别是纤维素, 和 / 或合成纤维特别选自聚酯 (PES); 聚烯烃, 特别是聚乙烯 (PE) 和 / 或聚丙烯 (PP); 聚氯乙烯 (CLF); 聚偏二氯乙烯 (CLF); 乙酸酯 (CA); 三乙酸酯 (CTA); 聚丙烯酸类 (PAN); 聚酰胺 (PA), 特别是芳族, 优选抗燃聚酰胺; 聚乙烯醇 (PVAL); 聚氨酯; 聚乙烯酯; ( 甲基 ) 丙烯酸酯; 聚乳酸 (PLA); 活性炭; 及其混合物。

[0027] 特别优选用于密封和绝缘的泡沫、声学泡沫、用于包装的硬泡沫和由如下组分组成的耐燃泡沫: 聚氨酯、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、PVC、粘胶、泡沫橡胶及其混合物。非常特别优选由三聚氰胺树脂组成的泡沫 (Basotect)。

[0028] 特别合适的载体材料为过滤材料 ( 包括装饰材料、棉布、卷烟过滤嘴、滤纸, 如例如可商业上获得用于实验室用途的 )。

[0029] 第一溶液包含至少一种金属离子。这可作为金属盐使用。第二溶液包含至少一种至少二齿有机化合物。这可优选为其盐的溶液。

[0030] 至少一种金属离子和至少一种至少二齿有机化合物通过两种溶液在载体表面上直接接触以形成层而形成多孔金属有机骨架。可这样产生的金属有机骨架是现有技术中已知的。

[0031] 这类金属有机骨架 (MOF) 例如描述于 US5,648,508, EP-A-0790253, M. O' Keefe 等人, J. Sol. State Chem., 152 (2000), 第 3–20 页, H. Li 等人, Nature 402, (1999), 第 276 页, M. Eddaoudi 等人, Topics in Catalysis 9, (1999), 第 105–111 页, B. Chen 等人, Science 291, (2001), 第 1021–1023 页, DE-A-10111230, DE-A102005053430, WO-A2007/054581, WO-A2005/049892 和 WO-A2007/023134 中。

[0032] 作为一组具体这些金属有机骨架, 新近文献中描述了“有限”骨架, 其中由于有机化合物的具体选择, 骨架不能无限延长, 而是形成多面体。A. C. Sudik 等人, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005), 7110–7118 描述了这类具体骨架。然而, 它们被描述为金属有机多面体 (MOP) 以区别它们。

[0033] 另一组具体多孔金属有机骨架包括其中作为配体的有机化合物为衍生自至少一

种选自吡咯、 $\alpha$ -吡啶酮和  $\gamma$ -吡啶酮的杂环且具有至少两个环氮的单环、双环或多环体系的那些。这类骨架的电化学制备描述于 WO-A2007/131955 中。

[0034] 通常适于吸收气体和液体的金属有机骨架例如描述于 WO-A2005/003622 和 EP-A1702925 中。

[0035] 这些具体组特别适于本发明的目的。

[0036] 本发明金属有机骨架包含孔,特别是微孔和 / 或中孔。微孔定义为直径为 2nm 或更小的孔,中孔由 2-50nm 的直径定义,每种情况下根据 Pure&Applied Chem. 57(1983), 603-619,特别是第 606 页上给出的定义。微孔和 / 或中孔的存在可通过吸附测量检查,其根据 DIN66131 和 / 或 DIN66134 测定 MOF 在 77K 下对氮气的吸收容量。

[0037] 根据朗缪尔模型 (DIN66131, 66134) 计算的 MOF 的比表面积优选大于  $10\text{m}^2/\text{g}$ ,更优选大于  $20\text{m}^2/\text{g}$ ,更优选大于  $50\text{m}^2/\text{g}$ 。取决于 MOF,还可实现大于  $100\text{m}^2/\text{g}$ ,更优选大于  $150\text{m}^2/\text{g}$ ,特别优选大于  $200\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0038] 本发明骨架中的金属组分优选选自第 Ia、IIa、IIIa、IVa-VIIIa 和 Ib-VIb 族。特别优选 Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Ln、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb 和 Bi,其中 Ln 为镧系元素。

[0039] 镧系元素为 La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb。

[0040] 关于这些元素的离子,可特别提到  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sc}^{3+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$ 、 $\text{Ln}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{Hf}^{4+}$ 、 $\text{V}^{4+}$ 、 $\text{V}^{3+}$ 、 $\text{V}^{2+}$ 、 $\text{Nb}^{3+}$ 、 $\text{Ta}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Mo}^{3+}$ 、 $\text{W}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Re}^{3+}$ 、 $\text{Re}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ru}^{3+}$ 、 $\text{Ru}^{2+}$ 、 $\text{Os}^{3+}$ 、 $\text{Os}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Rh}^{2+}$ 、 $\text{Rh}^{+}$ 、 $\text{Ir}^{2+}$ 、 $\text{Ir}^{+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{+}$ 、 $\text{Pd}^{2+}$ 、 $\text{Pd}^{+}$ 、 $\text{Pt}^{2+}$ 、 $\text{Pt}^{+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{+}$ 、 $\text{Ag}^{+}$ 、 $\text{Au}^{+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{In}^{3+}$ 、 $\text{Tl}^{3+}$ 、 $\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{Si}^{2+}$ 、 $\text{Ge}^{4+}$ 、 $\text{Ge}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{4+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{As}^{5+}$ 、 $\text{As}^{3+}$ 、 $\text{As}^{+}$ 、 $\text{Sb}^{5+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Sb}^{+}$ 、 $\text{Bi}^{5+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{Bi}^{+}$ 。

[0041] 非常特别优选 Mg、Ca、Al、Y、Sc、Zr、Ti、V、Cr、Mo、Fe、Co、Cu、Ni、Zn、Ln。更优选 Mg、Ca、Al、Mo、Y、Sc、Mg、Fe、Cu 和 Zn。特别优选 Mg、Ca、Sc、Al、Cu 和 Zn。此处可非常特别地提到 Mg、Ca、Al 和 Zn,特别是 Al。

[0042] 表述“至少二齿有机化合物”指包含至少一个能与给定金属离子形成至少两个配位键和 / 或与两个或更多个,优选两个金属原子中每一个形成一个配位键的官能团的有机化合物。

[0043] 作为形成上述配位键的官能团,可特别提到例如以下官能团:  $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CS}_2\text{H}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{B}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{Si}(\text{OH})_3$ 、 $-\text{Ge}(\text{OH})_3$ 、 $-\text{Sn}(\text{OH})_3$ 、 $-\text{Si}(\text{SH})_4$ 、 $-\text{Ge}(\text{SH})_4$ 、 $-\text{Sn}(\text{SH})_3$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}$ 、 $-\text{AsO}_3\text{H}$ 、 $-\text{AsO}_4\text{H}$ 、 $-\text{P}(\text{SH})_3$ 、 $-\text{As}(\text{SH})_3$ 、 $-\text{CH}(\text{RSH})_2$ 、 $-\text{C}(\text{RSH})_3$ 、 $-\text{CH}(\text{RNH}_2)_2$ 、 $-\text{C}(\text{RNH}_2)_3$ 、 $-\text{CH}(\text{ROH})_2$ 、 $-\text{C}(\text{ROH})_3$ 、 $-\text{CH}(\text{RCN})_2$ 、 $-\text{C}(\text{RCN})_3$ ,其中 R 例如优选为具有 1、2、3、4 或 5 个碳原子的亚烷基,例如亚甲基、亚乙基、正亚丙基、异亚丙基、正亚丁基、异亚丁基、叔亚丁基或正亚戊基,或包含一个或两个芳环如两个  $\text{C}_6$  环的芳基,其可任选稠合且每种情况下可相互独立地被至少一个取代基适当地取代和 / 或每种情况下可相互独立地包含至少一个杂原子如 N、O 和 / 或 S。在同样优选的实施方案中,可提到其中不存在上述基团 R 的官能团。就这点而言,可尤其提到  $-\text{CH}(\text{SH})_2$ 、 $-\text{C}(\text{SH})_3$ 、 $-\text{CH}(\text{NH}_2)_2$ 、 $-\text{C}(\text{NH}_2)_3$ 、 $-\text{CH}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{C}(\text{OH})_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CN})_2$  或  $-\text{C}(\text{CN})_3$ 。

[0044] 然而,官能团也可作为杂环的杂原子。这里可特别提到氮原子。

[0045] 所述至少两个官能团原则上可键合在任何合适的有机化合物上,条件是它确保带

有这些官能团的有机化合物能够形成配位键并能够产生骨架。

[0046] 包含至少两个官能团的有机化合物优选衍生自饱和或不饱和脂族化合物或芳族化合物或脂族和芳族化合物。

[0047] 脂族化合物或脂族和芳族化合物的脂族部分可以为线性和 / 或支化和 / 或环状的, 其中每个化合物具有多个环也是可能的。脂族化合物或脂族和芳族化合物的脂族部分更优选包含 1-15 个, 更优选 1-14 个, 更优选 1-13 个, 更优选 1-12 个, 更优选 1-11 个, 特别优选 1-10 个碳原子, 例如 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10 个碳原子。此处特别优选甲烷、金刚烷、乙炔、乙烯或丁二烯。

[0048] 芳族化合物或芳族和脂族化合物的芳族部分可具有一个或多个环, 例如 2、3、4 或 5 个环, 其中环能够相互独立地存在和 / 或至少两个环能够以耦合形式存在。芳族化合物或脂族和芳族化合物的芳族部分特别优选具有 1、2 或 3 个环, 其中一个或两个环是特别优选的。此外, 所述化合物的各个环可独立地包含至少一个杂原子如 N、O、S、B、P、Si、Al, 优选 N、O 和 / 或 S。芳族化合物或芳族和脂族化合物的芳族部分更优选包含一个或两个 C<sub>6</sub> 环, 其中两个环相互独立地或以耦合形式存在。特别可提到苯、萘和 / 或联苯和 / 或联吡啶和 / 或吡啶作为芳族化合物。

[0049] 至少二齿有机化合物更优选为具有 1-18 个, 优选 1-10 个, 特别是 6 个碳原子且还具有仅 2、3 或 4 个羧基作为官能团的脂族或芳族、无环或环状烃。

[0050] 至少一种至少二齿有机化合物优选衍生自二羧酸、三羧酸或四羧酸。

[0051] 例如, 至少二齿有机化合物衍生自二羧酸, 例如草酸、琥珀酸、酒石酸、1, 4- 丁烷二甲酸、1, 4- 丁烯二甲酸、4- 氧代吡喃 -2, 6- 二甲酸、1, 6- 己烷二甲酸、癸烷二甲酸、1, 8- 十七烷二甲酸、1, 9- 十七烷二甲酸、十七烷二甲酸、乙炔二甲酸、1, 2- 苯二甲酸、1, 3- 苯二甲酸、2, 3- 吡啶二甲酸、吡啶 -2, 3- 二甲酸、1, 3- 丁二烯 -1, 4- 二甲酸、1, 4- 苯二甲酸、对 - 苯二甲酸、咪唑 -2, 4- 二甲酸、2- 甲基喹啉 -3, 4- 二甲酸、喹啉 -2, 4- 二甲酸、喹啉 -2, 3- 二甲酸、6- 氯喹啉 -2, 3- 二甲酸、4, 4'- 二氨基苯基甲烷 -3, 3'- 二甲酸、喹啉 -3, 4- 二甲酸、7- 氯 -4- 羟基喹啉 -2, 8- 二甲酸、二酰亚胺二甲酸、吡啶 -2, 6- 二甲酸、2- 甲基咪唑 -4, 5- 二甲酸、噻吩 -3, 4- 二甲酸、2- 异丙基咪唑 -4, 5- 二甲酸、四氢吡喃 -4, 4- 二甲酸、二萘嵌苯 -3, 9- 二甲酸、二萘嵌苯二甲酸、Pluriol E200- 二甲酸、3, 6- 二氧杂辛烷二甲酸、3, 5- 环己二烯 -1, 2- 二甲酸、辛烷二甲酸、戊烷 -3, 3- 二甲酸、4, 4'- 二氨基 -1, 1'- 联苯 -3, 3'- 二甲酸、4, 4'- 二氨基联苯 -3, 3'- 二甲酸、联苯胺 -3, 3'- 二甲酸、1, 4- 双 ( 苯基氨基 ) 苯 -2, 5- 二甲酸、1, 1'- 联萘二甲酸、7- 氯 -8- 甲基喹啉 -2, 3- 二甲酸、1- 苯胺基蒽醌 -2, 4'- 二甲酸、聚四氢呋喃 250- 二甲酸、1, 4- 双 ( 羧甲基 ) 哌嗪 -2, 3- 二甲酸、7- 氯喹啉 -3, 8- 二甲酸、1-(4- 羧基 ) 苯基 -3-(4- 氯 ) 苯基吡唑啉 -4, 5- 二甲酸、1, 4, 5, 6, 7, 7- 六氯 -5- 降冰片烯 -2, 3- 二甲酸、苯基茚满二甲酸、1, 3- 二苄基 -2- 氧代咪唑啉 -4, 5- 二甲酸、1, 4- 环己烷二甲酸、萘 -1, 8- 二甲酸、2- 苯甲酰基苯 -1, 3- 二甲酸、1, 3- 二苄基 -2- 氧代咪唑啉 -4, 5- 顺 - 二甲酸、2, 2'- 联喹啉 -4, 4'- 二甲酸、吡啶 -3, 4- 二甲酸、3, 6, 9- 三氧杂十一烷二甲酸、羟基二苯甲酮二甲酸、Pluriol E300- 二甲酸、Pluriol E400- 二甲酸、Pluriol E600- 二甲酸、吡唑 -3, 4- 二甲酸、2, 3- 吡嗪二甲酸、5, 6- 二甲基 -2, 3- 吡嗪二甲酸、4, 4'- 二氨基 ( 二苯醚 ) 二酰亚胺二甲酸、4, 4'- 二氨基二苯基甲烷二酰亚胺二甲酸、4, 4'- 二氨基 ( 二苯砜 ) 二酰亚胺二甲酸、1, 4- 萘二甲酸、

2,6-萘二甲酸、1,3-金刚烷二甲酸、1,8-萘二甲酸、2,3-萘二甲酸、8-甲氧基-2,3-萘二甲酸、8-硝基-2,3-萘二甲酸、8-磺基-2,3-萘二甲酸、蒽-2,3-二甲酸、2',3'-二苯基-对-联三苯-4,4''-二甲酸、(二苯醚)-4,4'-二甲酸、咪唑-4,5-二甲酸、4(1H)-氧代硫色素-2,8-二甲酸、5-叔丁基-1,3-苯二甲酸、7,8-喹啉二甲酸、4,5-咪唑二甲酸、4-环己烯-1,2-二甲酸、三十六烷二甲酸、十四烷二甲酸、1,7-庚烷二甲酸、5-羟基-1,3-苯二甲酸、2,5-二羟基-1,4-二甲酸、吡嗪-2,3-二甲酸、呋喃-2,5-二甲酸、1-壬烯-6,9-二甲酸、二十碳烯二甲酸、4,4'-二羟基二苯基甲烷-3,3'-二甲酸、1-氨基-4-甲基-9,10-二氧代-9,10-二氢蒽-2,3-二甲酸、2,5-吡啶二甲酸、环己烯-2,3-二甲酸、2,9-二氯荧光环-4,11-二甲酸、7-氯-3-甲基喹啉-6,8-二甲酸、2,4-二氯二苯甲酮-2',5'-二甲酸、1,3-苯二甲酸、2,6-吡啶二甲酸、1-甲基吡咯-3,4-二甲酸、1-苄基-1H-吡咯-3,4-二甲酸、蒽醌-1,5-二甲酸、3,5-吡唑二甲酸、2-硝基苯-1,4-二甲酸、庚烷-1,7-二甲酸、环丁烷-1,1-二甲酸、1,14-十四烷二甲酸、5,6-脱氢降茛烷-2,3-二甲酸、5-乙基-2,3-吡啶二甲酸或樟脑二甲酸。

[0052] 此外,至少二齿有机化合物更优选为这样通过以上实例提到的二羧酸中的一种。

[0053] 至少二齿有机化合物可例如衍生自三羧酸,例如:

[0054] 2-羟基-1,2,3-丙烷三甲酸、7-氯-2,3,8-喹啉三甲酸、1,2,3-、1,2,4-苯三甲酸、1,2,4-丁烷三甲酸、2-膦基-1,2,4-丁烷三甲酸、1,3,5-苯三甲酸、1-羟基-1,2,3-丙烷三甲酸、4,5-二氢-4,5-二氧-1H-吡咯并[2,3-F]喹啉-2,7,9-三甲酸、5-乙酰基-3-氨基-6-甲基苯-1,2,4-三甲酸、3-氨基-5-苯甲酰基-6-甲基苯-1,2,4-三甲酸、1,2,3-丙烷三甲酸或金精三甲酸。

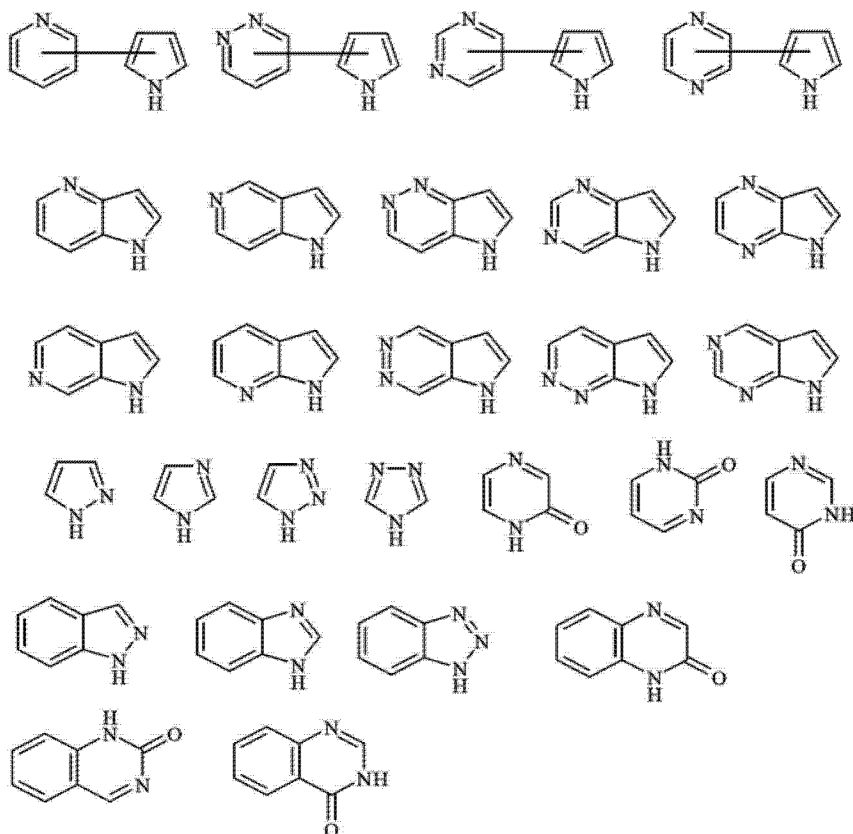
[0055] 此外,至少二齿有机化合物更优选为这样通过以上实例提到的三羧酸中的一种。

[0056] 衍生自四羧酸的至少二齿有机化合物的实例为:1,1-二氧代二萘嵌苯[1,12-BCD]噻吩-3,4,9,10-四甲酸、二萘嵌苯四甲酸如二萘嵌苯-3,4,9,10-四甲酸或(二萘嵌苯-1,12-砜)-3,4,9,10-四甲酸、丁烷四甲酸如1,2,3,4-丁烷四甲酸或间-1,2,3,4-丁烷四甲酸、癸烷-2,4,6,8-四甲酸、1,4,7,10,13,16-六氧杂环十八烷-2,3,11,12-四甲酸、1,2,4,5-苯四甲酸、1,2,11,12-十二烷四甲酸、1,2,5,6-己烷四甲酸、1,2,7,8-辛烷四甲酸、1,4,5,8-萘四甲酸、1,2,9,10-癸烷四甲酸、二苯甲酮四甲酸、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸、四氢呋喃四羧酸或环戊烷四羧酸如环戊烷-1,2,3,4-四甲酸。

[0057] 此外,至少二齿有机化合物更优选为这样通过以上实例提到的四羧酸中的一种。

[0058] 其中配位键经由环杂原子形成的优选作为至少二齿有机化合物的杂环为以下取代或未被取代的环体系:

[0059]



[0060] 非常特别优选可具有 1、2、3、4 或更多环的任选至少单取代芳族二羧酸、三羧酸或四羧酸，其中各个环能够包含至少一个杂原子且两个或更多个环能够包含相同或不同的杂原子。例如优选单环二羧酸、单环三羧酸、单环四羧酸、双环二羧酸、双环三羧酸、双环四羧酸、三环二羧酸、三环三羧酸、三环四羧酸、四环二羧酸、四环三羧酸和 / 或四环四羧酸。合适的杂原子例如为 N、O、S、B、P，优选的杂原子为 N、S 和 / 或 O。这里合适的取代基尤其是 -OH、硝基、氨基或烷基或烷氧基。

[0061] 特别优选的至少二齿有机化合物为咪唑酸酯如 2-甲基咪唑酸酯、乙炔二甲酸 (ADC)、樟脑二甲酸、富马酸、琥珀酸、苯二甲酸如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸 (BDC)、氨基对苯二甲酸、三亚乙基二胺 (TEDA)、甲基甘氨酸二乙酸 (MGDA)、萘二甲酸 (NDC)、联苯二甲酸如 4,4'-联苯二甲酸 (BPDC)、吡嗪二甲酸如 2,5-吡嗪二甲酸、联吡啶二甲酸如 2,2'-联吡啶二甲酸如 2,2'-联吡啶-5,5'-二甲酸、苯三甲酸如 1,2,3-、1,2,4-苯三甲酸或 1,3,5-苯三甲酸 (BTC)、苯四甲酸、金刚烷四甲酸 (ATC)、金刚烷二苯甲酸酯 (ADB)、苯三苯甲酸酯 (BTB)、甲烷四苯甲酸酯 (MTB)、金刚烷四苯甲酸酯或二羟基对苯二甲酸如 2,5-二羟基对苯二甲酸 (DHBDC)、四氢茈-2,7-二甲酸 (HPDC)、联苯四甲酸 (BPTC)、1,3-双(4-吡啶基)丙烷 (BPP)。

[0062] 尤其非常特别优选使用 2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、1,4-萘二甲酸、1,5-萘二甲酸、1,2,3-苯三甲酸、1,2,4-苯三甲酸、1,3,5-苯三甲酸、1,2,4,5-苯四甲酸、aminoBDC、TEDA、富马酸、联苯二甲酸酯、1,5-和 2,6-萘二甲酸、叔丁基间苯二甲酸、二羟基苯甲酸、BTB、HPDC、BPTC、BPP。

[0063] 除这些至少二齿有机化合物外，金属有机骨架还可包含一个或多个单齿配体和 / 或一个或多个不是衍生自二羧酸、三羧酸或四羧酸的至少二齿配体。



[0064] 除这些至少二齿有机化合物外,金属有机骨架还可包含一个或多个单齿配体。

[0065] 优选的至少二齿有机化合物为甲酸、乙酸,或者脂族二羧酸或多羧酸,例如丙二酸、富马酸等,特别是富马酸,或者衍生自这些。

[0066] 就本发明而言,术语“衍生”意指至少一种至少二齿有机化合物以部分或完全去质子化形式存在。此外,术语“衍生”意指至少一种至少二齿有机化合物可具有其它取代基。因此,二羧酸或多羧酸不仅具有羧酸官能,而且具有一个或多个独立的取代基如氨基、羟基、甲氧基、卤素或甲基。优选不存在其它取代基。就本发明而言,术语“衍生”还意指羧酸官能可作为硫类似物存在。硫类似物为  $-C(=O)SH$  及其互变体和  $-C(S)SH$ 。

[0067] 适于制备金属有机骨架的溶剂尤其是乙醇、二甲基甲酰胺、甲苯、甲醇、氯苯、二乙基甲酰胺、二甲亚砜、水、过氧化氢、甲胺、氢氧化钠溶液、N-甲基吡咯烷酮、醚、乙腈、苄基氯、三乙胺、乙二醇及其混合物。其它金属离子、至少二齿有机化合物和制备 MOF 的溶剂尤其描述于 US-A5,648,508 或 DE-A10111230 中。

[0068] 金属有机骨架的孔径大小可通过合适配体和 / 或至少二齿有机化合物的选择控制。通常,有机化合物越大,孔径大小越大。孔径大小基于结晶材料优选为 0.2-30nm,特别优选 0.3-3nm。

[0069] 下面给出金属有机骨架的实例。除骨架的名称外,还显示金属和至少二齿配体、溶剂和晶胞参数 (以  $\Delta$  表示的角  $\alpha$ 、 $\beta$  和  $\gamma$  和尺寸 A、B 和 C)。后者通过 X 射线衍射测定。

[0070]

| MOF-n | 组分摩尔比<br>M+L                                                        | 溶剂          | $\alpha$ | $\beta$ | $\gamma$ | a      | b      | c      | 空间群           |
|-------|---------------------------------------------------------------------|-------------|----------|---------|----------|--------|--------|--------|---------------|
| MOF-0 | $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$<br>$H_3(BTC)$                              | 乙醇          | 90       | 90      | 120      | 16.711 | 16.711 | 14.189 | P6(3)/<br>Mcm |
| MOF-2 | $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$<br>(0.246 毫摩尔)<br>$H_2(BDC)$<br>0.241 毫摩尔) | DMF<br>甲苯   | 90       | 102.8   | 90       | 6.718  | 15.49  | 12.43  | P2(1)/n       |
| MOF-3 | $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$<br>(1.89 毫摩尔)<br>$H_2(BDC)$<br>(1.93 毫摩尔)  | DMF<br>MeOH | 99.72    | 111.11  | 108.4    | 9.726  | 9.911  | 10.45  | P-1           |
| MOF-4 | $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$<br>(1.00 毫摩尔)<br>$H_3(BTC)$<br>(0.5 毫摩尔)   | 乙醇          | 90       | 90      | 90       | 14.728 | 14.728 | 14.728 | P2(1)3        |
| MOF-5 | $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$<br>(2.22 毫摩尔)                              | DMF<br>氯苯   | 90       | 90      | 90       | 25.669 | 25.669 | 25.669 | Fm-3m         |

[0071]

|               |                                                                                                                              |                         |           |           |           |               |               |              |             |
|---------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-----------|-----------|-----------|---------------|---------------|--------------|-------------|
|               | <b>H<sub>2</sub>(BDC)</b><br><b>(2.17 毫摩尔)</b>                                                                               |                         |           |           |           |               |               |              |             |
| <b>MOF-38</b> | <b>Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O</b><br><b>(0.27 毫摩尔)</b><br><b>H<sub>3</sub>(BTC)</b><br><b>(0.15 毫摩尔)</b> | <b>DMF</b><br><b>氯苯</b> | <b>90</b> | <b>90</b> | <b>90</b> | <b>20.657</b> | <b>20.657</b> | <b>17.84</b> | <b>I4cm</b> |

[0072]

|                                             |                                                                                                                          |                                                                            |              |               |              |               |               |               |                |
|---------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|--------------|---------------|--------------|---------------|---------------|---------------|----------------|
| <b>MOF-31</b><br><b>Zn(ADC)<sub>2</sub></b> | <b>Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O</b><br><b>0.4 毫摩尔</b><br><b>H<sub>2</sub>(ADC)</b><br><b>0.8 毫摩尔</b>   | <b>乙醇</b>                                                                  | <b>90</b>    | <b>90</b>     | <b>90</b>    | <b>10.821</b> | <b>10.821</b> | <b>10.821</b> | <b>Pn(-3)m</b> |
| <b>MOF-12</b><br><b>Zn<sub>2</sub>(ATC)</b> | <b>Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O</b><br><b>0.3 毫摩尔</b><br><b>H<sub>4</sub>(ATC)</b><br><b>0.15 毫摩尔</b>  | <b>乙醇</b>                                                                  | <b>90</b>    | <b>90</b>     | <b>90</b>    | <b>15.745</b> | <b>16.907</b> | <b>18.167</b> | <b>Pbca</b>    |
| <b>MOF-20</b><br><b>ZnNDC</b>               | <b>Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O</b><br><b>0.37 毫摩尔</b><br><b>H<sub>2</sub>NDC</b><br><b>0.36 毫摩尔</b>   | <b>DMF</b><br><b>氯苯</b>                                                    | <b>90</b>    | <b>92.13</b>  | <b>90</b>    | <b>8.13</b>   | <b>16.444</b> | <b>12.807</b> | <b>P2(1)/c</b> |
| <b>MOF-37</b>                               | <b>Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O</b><br><b>0.2 毫摩尔</b><br><b>H<sub>2</sub>NDC</b><br><b>0.2 毫摩尔</b>     | <b>DEF</b><br><b>氯苯</b>                                                    | <b>72.38</b> | <b>83.16</b>  | <b>84.33</b> | <b>9.952</b>  | <b>11.576</b> | <b>15.556</b> | <b>P-1</b>     |
| <b>MOF-8</b><br><b>Tb<sub>2</sub>(ADC)</b>  | <b>Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O</b><br><b>0.10 毫摩尔</b><br><b>H<sub>2</sub>ADC</b><br><b>0.20 毫摩尔</b>   | <b>DMSO</b><br><b>MeOH</b>                                                 | <b>90</b>    | <b>115.7</b>  | <b>90</b>    | <b>19.83</b>  | <b>9.822</b>  | <b>19.183</b> | <b>C2/c</b>    |
| <b>MOF-9</b><br><b>Tb<sub>2</sub>(ADC)</b>  | <b>Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O</b><br><b>0.08 毫摩尔</b><br><b>H<sub>2</sub>ADB</b><br><b>0.12 毫摩尔</b>   | <b>DMSO</b>                                                                | <b>90</b>    | <b>102.09</b> | <b>90</b>    | <b>27.056</b> | <b>16.795</b> | <b>28.139</b> | <b>C2/c</b>    |
| <b>MOF-6</b>                                | <b>Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O</b><br><b>0.30 毫摩尔</b><br><b>H<sub>2</sub>(BDC)</b><br><b>0.30 毫摩尔</b> | <b>DMF</b><br><b>MeOH</b>                                                  | <b>90</b>    | <b>91.28</b>  | <b>90</b>    | <b>17.599</b> | <b>19.996</b> | <b>10.545</b> | <b>P21/c</b>   |
| <b>MOF-7</b>                                | <b>Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O</b><br><b>0.15 毫摩尔</b><br><b>H<sub>2</sub>(BDC)</b><br><b>0.15 毫摩尔</b> | <b>H<sub>2</sub>O</b>                                                      | <b>102.3</b> | <b>91.12</b>  | <b>101.5</b> | <b>6.142</b>  | <b>10.069</b> | <b>10.096</b> | <b>P-1</b>     |
| <b>MOF-69A</b>                              | <b>Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O</b><br><b>0.083 毫摩尔</b><br><b>4,4'-BPDC</b><br><b>0.041 毫摩尔</b>        | <b>DEF</b><br><b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b><br><b>MeNH<sub>2</sub></b> | <b>90</b>    | <b>111.6</b>  | <b>90</b>    | <b>23.12</b>  | <b>20.92</b>  | <b>12</b>     | <b>C2/c</b>    |

[0073]

|                                       |                                                                                                       |                                                           |    |       |     |        |        |        |                                               |
|---------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|----|-------|-----|--------|--------|--------|-----------------------------------------------|
| MOF-69B                               | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>0.083 毫摩尔<br>2,6-NCD<br>0.041 毫摩尔             | DEF<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>MeNH <sub>2</sub> | 90 | 95.3  | 90  | 20.17  | 18.55  | 12.16  | C2/c                                          |
| MOF-11<br>Cu <sub>2</sub> (ATC)       | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O<br>0.47 毫摩尔<br>H <sub>2</sub> ATC<br>0.22 毫摩尔  | H <sub>2</sub> O                                          | 90 | 93.86 | 90  | 12.987 | 11.22  | 11.336 | C2/c                                          |
| MOF-11<br>Cu <sub>2</sub> (ATC)<br>无水 |                                                                                                       |                                                           | 90 | 90    | 90  | 8.4671 | 8.4671 | 14.44  | P42/<br>mmc                                   |
| MOF-14<br>Cu <sub>3</sub> (BTB)       | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O<br>0.28 毫摩尔<br>H <sub>3</sub> BTB<br>0.052 毫摩尔 | H <sub>2</sub> O<br>DMF<br>EtOH                           | 90 | 90    | 90  | 26.946 | 26.946 | 26.946 | Im-3                                          |
| MOF-32<br>Cd(ATC)                     | Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O<br>0.24 毫摩尔<br>H <sub>4</sub> ATC<br>0.10 毫摩尔    | H <sub>2</sub> O<br>NaOH                                  | 90 | 90    | 90  | 13.468 | 13.468 | 13.468 | P(-4)3m                                       |
| MOF-33<br>Zn <sub>2</sub> (ATB)       | ZnCl <sub>2</sub><br>0.15 毫摩尔<br>H <sub>4</sub> ATB<br>0.02 毫摩尔                                       | H <sub>2</sub> O<br>DMF<br>EtOH                           | 90 | 90    | 90  | 19.561 | 15.255 | 23.404 | Imma                                          |
| MOF-34<br>Ni(ATC)                     | Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>0.24 毫摩尔<br>H <sub>4</sub> ATC<br>0.10 毫摩尔    | H <sub>2</sub> O<br>NaOH                                  | 90 | 90    | 90  | 10.066 | 11.163 | 19.201 | P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> |
| MOF-36<br>Zn <sub>2</sub> (MTB)       | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O<br>0.20 毫摩尔<br>H <sub>4</sub> MTB<br>0.04 毫摩尔    | H <sub>2</sub> O<br>DMF                                   | 90 | 90    | 90  | 15.745 | 16.907 | 18.167 | Pbca                                          |
| MOF-39<br>Zn <sub>3</sub> O(HBTB)     | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O<br>0.27 毫摩尔<br>H <sub>3</sub> BTB<br>0.07 毫摩尔    | H <sub>2</sub> O<br>DMF<br>EtOH                           | 90 | 90    | 90  | 17.158 | 21.591 | 25.308 | Pnma                                          |
| NO305                                 | FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O<br>5.03 毫摩尔<br>甲酸<br>86.90 毫摩尔                                   | DMF                                                       | 90 | 90    | 120 | 8.2692 | 8.2692 | 63.566 | R-3c                                          |

[0074]

|        |                                                  |     |    |    |    |            |            |            |      |
|--------|--------------------------------------------------|-----|----|----|----|------------|------------|------------|------|
| NO306A | FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O<br>5.03 毫摩尔 | DEF | 90 | 90 | 90 | 9.936<br>4 | 18.37<br>4 | 18.37<br>4 | Pbcn |
|--------|--------------------------------------------------|-----|----|----|----|------------|------------|------------|------|

[0075]

|  |                 |  |  |  |  |  |  |  |  |
|--|-----------------|--|--|--|--|--|--|--|--|
|  | 甲酸<br>86.90 毫摩尔 |  |  |  |  |  |  |  |  |
|--|-----------------|--|--|--|--|--|--|--|--|

[0076]

|                                                   |                                                                                                                                                 |            |         |        |        |        |        |        |         |
|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
| NO29<br>MOF-0 类<br>似物                             | Mn(Ac) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O<br>0.46 毫摩尔<br>H <sub>3</sub> BTC<br>0.69 毫摩尔                                                            | DMF        | 120     | 90     | 90     | 14.16  | 33.521 | 33.521 | P-1     |
| BPR48<br>A2                                       | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>0.012 毫摩尔<br>H <sub>2</sub> BDC<br>0.012 毫摩尔                                            | DMSO<br>甲苯 | 90      | 90     | 90     | 14.5   | 17.04  | 18.02  | Pbca    |
| BPR69<br>B1                                       | Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O<br>0.0212 毫摩尔<br>H <sub>2</sub> BDC<br>0.0428 毫摩尔                                          | DMSO       | 90      | 98.76  | 90     | 14.16  | 15.72  | 17.66  | Cc      |
| BPR92<br>A2                                       | Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>0.018 毫摩尔<br>H <sub>2</sub> BDC<br>0.018 毫摩尔                                            | NMP        | 106.3   | 107.63 | 107.2  | 7.5308 | 10.942 | 11.025 | P1      |
| BPR95<br>C5                                       | Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O<br>0.012 毫摩尔<br>H <sub>2</sub> BDC<br>0.36 毫摩尔                                             | NMP        | 90      | 112.8  | 90     | 14.460 | 11.085 | 15.829 | P2(1)/n |
| Cu C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>   | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O<br>0.370 毫摩尔<br>H <sub>2</sub> BDC(OH) <sub>2</sub><br>0.37 毫摩尔                          | DMF<br>氯苯  | 90      | 105.29 | 90     | 15.259 | 14.816 | 14.13  | P2(1)/c |
| M(BTC)<br>MOF-0 类<br>似物                           | Co(SO <sub>4</sub> )·H <sub>2</sub> O<br>0.055 毫摩尔<br>H <sub>3</sub> BTC<br>0.037 毫摩尔                                                           | DMF        | 如 MOF-0 |        |        |        |        |        |         |
| Tb(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ) | Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O<br>0.370 毫摩尔<br>H <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> )<br>0.56 毫摩尔 | DMF<br>氯苯  | 104.6   | 107.9  | 97.147 | 10.491 | 10.981 | 12.541 | P-1     |
| Zn(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )                | ZnCl <sub>2</sub><br>0.370 毫摩尔<br>草酸<br>0.37 毫摩尔                                                                                                | DMF<br>氯苯  | 90      | 120    | 90     | 9.4168 | 9.4168 | 8.464  | P(-3)1m |
| Co(CHO)                                           | Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O<br>0.043 毫摩尔<br>甲酸<br>1.60 毫摩尔                                                             | DMF        | 90      | 91.32  | 90     | 11.328 | 10.049 | 14.854 | P2(1)/n |

[0077]

|                                                         |                                                                                           |                                                   |           |               |           |               |               |               |             |
|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------|---------------|-----------|---------------|---------------|---------------|-------------|
| <b>Cd(CHO)</b>                                          | <b>Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O</b><br>0.185 毫摩尔<br>甲酸<br>0.185 毫摩尔     | <b>DMF</b>                                        | <b>90</b> | <b>120</b>    | <b>90</b> | <b>8.5168</b> | <b>8.5168</b> | <b>22.674</b> | <b>R-3c</b> |
| <b>Cu(C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)</b>      | <b>Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O</b><br>0.043 毫摩尔<br>丙二酸<br>0.192 毫摩尔  | <b>DMF</b>                                        | <b>90</b> | <b>90</b>     | <b>90</b> | <b>8.366</b>  | <b>8.366</b>  | <b>11.919</b> | <b>P43</b>  |
| <b>Zn<sub>6</sub>(NDC)<sub>5</sub></b><br><b>MOF-48</b> | <b>Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O</b><br>0.097 毫摩尔<br>14 NDC<br>0.069 毫摩尔 | <b>DMF</b><br>氯苯<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | <b>90</b> | <b>95.902</b> | <b>90</b> | <b>19.504</b> | <b>16.482</b> | <b>14.64</b>  | <b>C2/m</b> |

[0078]

|                                        |                                                                                                                                         |                                                   |           |              |            |                |               |               |                  |
|----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------|--------------|------------|----------------|---------------|---------------|------------------|
| <b>MOF-47</b>                          | <b>Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O</b><br>0.185 毫摩尔<br>H <sub>2</sub> (BDC[CH <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> )<br>0.185 毫摩尔 | <b>DMF</b><br>氯苯<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | <b>90</b> | <b>92.55</b> | <b>90</b>  | <b>11.303</b>  | <b>16.029</b> | <b>17.535</b> | <b>P2(1)/c</b>   |
| <b>MO25</b>                            | <b>Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O</b><br>0.084 毫摩尔<br>BPhDC<br>0.085 毫摩尔                                              | <b>DMF</b>                                        | <b>90</b> | <b>112.0</b> | <b>90</b>  | <b>23.880</b>  | <b>16.834</b> | <b>18.389</b> | <b>P2(1)/c</b>   |
| <b>Cu-Thio</b>                         | <b>Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O</b><br>0.084 毫摩尔<br>噻吩<br>二甲酸<br>0.085 毫摩尔                                          | <b>DEF</b>                                        | <b>90</b> | <b>113.6</b> | <b>90</b>  | <b>15.4747</b> | <b>14.514</b> | <b>14.032</b> | <b>P2(1)/c</b>   |
| <b>CIBDC1</b>                          | <b>Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O</b> 0.084 毫摩尔<br>H <sub>2</sub> (BDCC <sub>12</sub> )<br>0.085 毫摩尔                  | <b>DMF</b>                                        | <b>90</b> | <b>105.6</b> | <b>90</b>  | <b>14.911</b>  | <b>15.622</b> | <b>18.413</b> | <b>C2/c</b>      |
| <b>MOF-101</b>                         | <b>Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O</b><br>0.084 毫摩尔<br>BrBDC<br>0.085 毫摩尔                                              | <b>DMF</b>                                        | <b>90</b> | <b>90</b>    | <b>90</b>  | <b>21.607</b>  | <b>20.607</b> | <b>20.073</b> | <b>Fm3m</b>      |
| <b>Zn<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub></b> | <b>ZnCl<sub>2</sub></b><br>0.033 毫摩尔<br>H <sub>3</sub> BTC<br>0.033 毫摩尔                                                                 | <b>DMF</b><br>EtOH<br>加入<br>碱                     | <b>90</b> | <b>90</b>    | <b>90</b>  | <b>26.572</b>  | <b>26.572</b> | <b>26.572</b> | <b>Fm-3m</b>     |
| <b>MOF-j</b>                           | <b>Co(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O</b><br>(1.65 毫摩尔)<br>H <sub>3</sub> (BZC)<br>(0.95 毫摩尔)                 | <b>H<sub>2</sub>O</b>                             | <b>90</b> | <b>112.0</b> | <b>90</b>  | <b>17.482</b>  | <b>12.963</b> | <b>6.559</b>  | <b>C2</b>        |
| <b>MOF-n</b>                           | <b>Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>                                                                                   | <b>乙醇</b>                                         | <b>90</b> | <b>90</b>    | <b>120</b> | <b>16.711</b>  | <b>16.711</b> | <b>14.189</b> | <b>P6(3)/mcm</b> |

[0079]

|               |                                                                                                                |                           |    |       |     |         |        |        |                |
|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|----|-------|-----|---------|--------|--------|----------------|
|               | <b>H<sub>3</sub>(BTC)</b>                                                                                      |                           |    |       |     |         |        |        |                |
| <b>PbBDC</b>  | <b>Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b><br>(0.181 毫摩尔)<br><b>H<sub>2</sub>(BDC)</b><br>(0.181 毫摩尔)               | <b>DMF</b><br>乙醇          | 90 | 102.7 | 90  | 8.3639  | 17.991 | 9.9617 | <b>P2(1)/n</b> |
| <b>Znhex</b>  | <b>Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O</b><br>(0.171 毫摩尔)<br><b>H<sub>3</sub>BTB</b><br>(0.114 毫摩尔) | <b>DMF</b><br>对-二甲苯<br>乙醇 | 90 | 90    | 120 | 37.1165 | 37.117 | 30.019 | <b>P3(1)c</b>  |
| <b>AS16</b>   | <b>FeBr<sub>2</sub></b><br>0.927 毫摩尔<br><b>H<sub>2</sub>(BDC)</b><br>0.927 毫摩尔                                 | 无水<br><b>DMF</b>          | 90 | 90.13 | 90  | 7.2595  | 8.7894 | 19.484 | <b>P2(1)c</b>  |
| <b>AS27-2</b> | <b>FeBr<sub>2</sub></b><br>0.927 毫摩尔<br><b>H<sub>3</sub>(BDC)</b><br>0.464 毫摩尔                                 | 无水<br><b>DMF</b>          | 90 | 90    | 90  | 26.735  | 26.735 | 26.735 | <b>Fm3m</b>    |
| <b>AS32</b>   | <b>FeCl<sub>3</sub></b><br>1.23 毫摩尔<br><b>H<sub>2</sub>(BDC)</b><br>1.23 毫摩尔                                   | 无水<br><b>DMF</b><br>乙醇    | 90 | 90    | 120 | 12.535  | 12.535 | 18.479 | <b>P6(2)c</b>  |

[0080]

|                                             |                                                                                                            |                      |    |        |     |         |        |        |                         |
|---------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|----|--------|-----|---------|--------|--------|-------------------------|
| <b>AS54-3</b>                               | <b>FeBr<sub>2</sub></b><br>0.927<br><b>BPDC</b><br>0.927 毫摩尔                                               | 无水 <b>DMF</b><br>正丙醇 | 90 | 109.98 | 90  | 12.019  | 15.286 | 14.399 | <b>C2</b>               |
| <b>AS61-4</b>                               | <b>FeBr<sub>2</sub></b><br>0.927 毫摩尔<br><b>m-BDC</b><br>0.927 毫摩尔                                          | 无水吡啶                 | 90 | 90     | 120 | 13.017  | 13.017 | 14.896 | <b>P6(2)c</b>           |
| <b>AS68-7</b>                               | <b>FeBr<sub>2</sub></b><br>0.927 毫摩尔<br><b>m-BDC</b><br>1.204 毫摩尔                                          | 无水 <b>DMF</b><br>吡啶  | 90 | 90     | 90  | 18.3407 | 10.036 | 18.039 | <b>Pca2<sub>1</sub></b> |
| <b>Zn(ADC)</b>                              | <b>Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O</b><br>0.37 毫摩尔<br><b>H<sub>2</sub>(ADC)</b><br>0.36 毫摩尔 | <b>DMF</b><br>氯苯     | 90 | 99.85  | 90  | 16.764  | 9.349  | 9.635  | <b>C2/c</b>             |
| <b>MOF-12</b><br><b>Zn<sub>2</sub>(ATC)</b> | <b>Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O</b><br>0.30 毫摩尔<br><b>H<sub>4</sub>(ATC)</b><br>0.15 毫摩尔 | 乙醇                   | 90 | 90     | 90  | 15.745  | 16.907 | 18.167 | <b>Pbca</b>             |
| <b>MOF-20</b>                               | <b>Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>                                                      | <b>DMF</b>           | 90 | 92.13  | 90  | 8.13    | 16.444 | 12.807 | <b>P2(1)/c</b>          |

[0081]

|                                      |                                                                                                       |                                  |       |        |        |        |        |        |      |
|--------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|------|
| ZnNDC                                | 0.37 毫摩尔<br>H <sub>2</sub> NDC<br>0.36 毫摩尔                                                            | 氯苯                               |       |        |        |        |        |        |      |
| MOF-37                               | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>0.20 毫摩尔<br>H <sub>2</sub> NDC<br>0.20 毫摩尔    | DEF<br>氯苯                        | 72.38 | 83.16  | 84.33  | 9.952  | 11.576 | 15.556 | P-1  |
| Zn(NDC)<br>(DMSO)                    | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>H <sub>2</sub> NDC                            | DMSO                             | 68.08 | 75.33  | 88.31  | 8.631  | 10.207 | 13.114 | P-1  |
| Zn(NDC)                              | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>H <sub>2</sub> NDC                            |                                  | 90    | 99.2   | 90     | 19.289 | 17.628 | 15.052 | C2/c |
| Zn(HPDC)                             | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O<br>0.23 毫摩尔<br>H <sub>2</sub> (HPDC)<br>0.05 毫摩尔 | DMF<br>H <sub>2</sub> O          | 107.9 | 105.06 | 94.4   | 8.326  | 12.085 | 13.767 | P-1  |
| Co(HPDC)                             | Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>0.21 毫摩尔<br>H <sub>2</sub> (HPDC)<br>0.06 毫摩尔 | DMF<br>H <sub>2</sub> O/乙醇       | 90    | 97.69  | 90     | 29.677 | 9.63   | 7.981  | C2/c |
| Zn <sub>3</sub> (PDC) <sub>2.5</sub> | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O<br>0.17 毫摩尔<br>H <sub>2</sub> (HPDC)<br>0.05 毫摩尔 | DMF/CIBz<br>H <sub>2</sub> O/TEA | 79.34 | 80.8   | 85.83  | 8.564  | 14.046 | 26.428 | P-1  |
| Cd <sub>2</sub> (TPDC) <sub>2</sub>  | Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O<br>0.06 毫摩尔<br>H <sub>2</sub> (HPDC)<br>0.06 毫摩尔 | 甲醇/CHP<br>H <sub>2</sub> O       | 70.59 | 72.75  | 87.14  | 10.102 | 14.412 | 14.964 | P-1  |
| Tb(PDC) <sub>1.5</sub>               | Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O<br>0.21 毫摩尔<br>H <sub>2</sub> (PDC)<br>0.034 毫摩尔 | DMF<br>H <sub>2</sub> O/乙醇       | 109.8 | 103.61 | 100.14 | 9.829  | 12.11  | 14.628 | P-1  |

[0082]

|                        |                                                                                           |                                                  |    |        |    |       |        |       |       |
|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|----|--------|----|-------|--------|-------|-------|
| ZnDBP                  | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>0.05 毫摩尔<br>二苄基磷酸酯<br>0.10 毫摩尔    | MeOH                                             | 90 | 93.67  | 90 | 9.254 | 10.762 | 27.93 | P2/n  |
| Zn <sub>3</sub> (BPDC) | ZnBr <sub>2</sub><br>0.021 毫摩尔<br>4,4'-BPDC<br>0.005 毫摩尔                                  | DMF                                              | 90 | 102.76 | 90 | 11.49 | 14.79  | 19.18 | P21/n |
| CdBDC                  | Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O<br>0.100 毫摩尔<br>H <sub>2</sub> (BDC) | DMF<br>Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (含<br>水) | 90 | 95.85  | 90 | 11.2  | 11.11  | 16.71 | P21/n |

[0083]

|                            |                                                                                                               |                                                                            |    |       |     |         |        |        |              |
|----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|----|-------|-----|---------|--------|--------|--------------|
|                            | 0.401 毫摩尔                                                                                                     |                                                                            |    |       |     |         |        |        |              |
| <b>Cd-mBDC</b>             | <b>Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O</b><br>0.009 毫摩尔<br><b>H<sub>2</sub>(mBDC)</b><br>0.018 毫摩尔 | <b>DMF</b><br><b>MeNH<sub>2</sub></b>                                      | 90 | 101.1 | 90  | 13.69   | 18.25  | 14.91  | <b>C2/c</b>  |
| <b>Zn<sub>4</sub>OBNDc</b> | <b>Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O</b><br>0.041 毫摩尔<br><b>BNDc</b>                             | <b>DEF</b><br><b>MeNH<sub>2</sub></b><br><b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b> | 90 | 90    | 90  | 22.35   | 26.05  | 59.56  | <b>Fmmm</b>  |
| <b>Eu(TCA)</b>             | <b>Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O</b><br>0.14 毫摩尔<br><b>TCA</b><br>0.026 毫摩尔                  | <b>DMF</b><br><b>氯苯</b>                                                    | 90 | 90    | 90  | 23.325  | 23.325 | 23.325 | <b>Pm-3n</b> |
| <b>Tb(TCA)</b>             | <b>Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O</b><br>0.069 毫摩尔<br><b>TCA</b><br>0.026 毫摩尔                 | <b>DMF</b><br><b>氯苯</b>                                                    | 90 | 90    | 90  | 23.272  | 23.272 | 23.372 | <b>Pm-3n</b> |
| <b>Formate</b>             | <b>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O</b><br>0.138 毫摩尔<br><b>甲酸</b><br>0.43 毫摩尔                   | <b>H<sub>2</sub>O</b><br><b>乙醇</b>                                         | 90 | 90    | 120 | 10.668  | 10.667 | 4.107  | <b>R-3m</b>  |
|                            | <b>FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O</b><br>5.03 毫摩尔<br><b>甲酸</b><br>86.90 毫摩尔                                 | <b>DMF</b>                                                                 | 90 | 90    | 120 | 8.2692  | 8.2692 | 63.566 | <b>R-3c</b>  |
|                            | <b>FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O</b><br>5.03 毫摩尔<br><b>甲酸</b><br>86.90 毫摩尔                                 | <b>DEF</b>                                                                 | 90 | 90    | 90  | 9.9364  | 18.374 | 18.374 | <b>Pbcn</b>  |
|                            | <b>FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O</b><br>5.03 毫摩尔<br><b>甲酸</b><br>86.90 毫摩尔                                 | <b>DEF</b>                                                                 | 90 | 90    | 90  | 8.335   | 8.335  | 13.34  | <b>P-31c</b> |
| <b>NO330</b>               | <b>FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O</b><br>0.50 毫摩尔<br><b>甲酸</b><br>8.69 毫摩尔                                  | <b>甲酰胺</b>                                                                 | 90 | 90    | 90  | 8.7749  | 11.655 | 8.3297 | <b>Pnna</b>  |
| <b>NO332</b>               | <b>FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O</b><br>0.50 毫摩尔<br><b>甲酸</b><br>8.69 毫摩尔                                  | <b>DIP</b>                                                                 | 90 | 90    | 90  | 10.0313 | 18.808 | 18.355 | <b>Pbcn</b>  |

[0084]



|              |                                                            |            |           |           |           |                |               |               |             |
|--------------|------------------------------------------------------------|------------|-----------|-----------|-----------|----------------|---------------|---------------|-------------|
| <b>NO333</b> | <b>FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O</b><br><b>0.50 毫摩尔</b> | <b>DBF</b> | <b>90</b> | <b>90</b> | <b>90</b> | <b>45.2754</b> | <b>23.861</b> | <b>12.441</b> | <b>Cmcm</b> |
|--------------|------------------------------------------------------------|------------|-----------|-----------|-----------|----------------|---------------|---------------|-------------|

[0085]

|                                                                           |                                                                                                        |                           |     |        |    |         |        |        |         |
|---------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|-----|--------|----|---------|--------|--------|---------|
|                                                                           | 甲酸<br>8.69 毫摩尔                                                                                         |                           |     |        |    |         |        |        |         |
| NO335                                                                     | FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O<br>0.50 毫摩尔<br>甲酸<br>8.69 毫摩尔                                     | CHF                       | 90  | 91.372 | 90 | 11.5964 | 10.187 | 14.945 | P21/n   |
| NO336                                                                     | FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O<br>0.50 毫摩尔<br>甲酸<br>8.69 毫摩尔                                     | MFA                       | 90  | 90     | 90 | 11.7945 | 48.843 | 8.4136 | Pbcm    |
| NO13                                                                      | Mn(Ac) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O<br>0.46 毫摩尔<br>苯甲酸<br>0.92 毫摩尔<br>联吡啶<br>0.46 毫摩尔               | 乙醇                        | 90  | 90     | 90 | 18.66   | 11.762 | 9.418  | Pbcn    |
| NO29<br>MOF-0 类似物                                                         | Mn(Ac) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O<br>0.46 毫摩尔<br>H <sub>3</sub> BTC<br>0.69 毫摩尔                   | DMF                       | 120 | 90     | 90 | 14.16   | 33.521 | 33.521 | P-1     |
| Mn(hfac) <sub>2</sub><br>(O <sub>2</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) | Mn(Ac) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O<br>0.46 毫摩尔<br>Hfac<br>0.92 毫摩尔<br>联吡啶<br>0.46 毫摩尔              | 醚                         | 90  | 95.32  | 90 | 9.572   | 17.162 | 14.041 | C2/c    |
| BPR43G2                                                                   | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>0.0288 毫摩尔<br>H <sub>2</sub> BDC<br>0.0072 毫摩尔 | DMF<br>CH <sub>3</sub> CN | 90  | 91.37  | 90 | 17.96   | 6.38   | 7.19   | C2/c    |
| BPR48A2                                                                   | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>0.012 毫摩尔<br>H <sub>2</sub> BDC<br>0.012 毫摩尔   | DMSO<br>甲苯                | 90  | 90     | 90 | 14.5    | 17.04  | 18.02  | Pbca    |
| BPR49B1                                                                   | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>0.024 毫摩尔<br>H <sub>2</sub> BDC<br>0.048 毫摩尔   | DMSO<br>甲醇                | 90  | 91.172 | 90 | 33.181  | 9.824  | 17.884 | C2/c    |
| BPR56E1                                                                   | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>0.012 毫摩尔<br>H <sub>2</sub> BDC<br>0.024 毫摩尔   | DMSO<br>正丙醇               | 90  | 90.096 | 90 | 14.5873 | 14.153 | 17.183 | P2(1)/n |
| BPR68D10                                                                  | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O                                                   | DMSO                      | 90  | 95.316 | 90 | 10.0627 | 10.17  | 16.413 | P2(1)/c |

[0086]

|         |                                                                                                        |      |    |       |    |       |       |       |    |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|----|-------|----|-------|-------|-------|----|
|         | 0.0016 毫摩尔<br>H <sub>3</sub> BTC<br>0.0064 毫摩尔                                                         | 苯    |    |       |    |       |       |       |    |
| BPR69B1 | Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O<br>0.0212 毫摩尔<br>H <sub>2</sub> BDC<br>0.0428 毫摩尔 | DMSO | 90 | 98.76 | 90 | 14.16 | 15.72 | 17.66 | Cc |

[0087]

|                                                |                                                                                                          |            |       |        |        |         |        |        |         |
|------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|-------|--------|--------|---------|--------|--------|---------|
| BPR73E4                                        | Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O<br>0.006 毫摩尔<br>H <sub>2</sub> BDC<br>0.003 毫摩尔     | DMSO<br>甲苯 | 90    | 92.324 | 90     | 8.7231  | 7.0568 | 18.438 | P2(1)/n |
| BPR76D5                                        | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>0.0009 毫摩尔<br>H <sub>2</sub> BzPDC<br>0.0036 毫摩尔 | DMSO       | 90    | 104.17 | 90     | 14.4191 | 6.2599 | 7.0611 | Pc      |
| BPR80B5                                        | Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O<br>0.018 毫摩尔<br>H <sub>2</sub> BDC<br>0.036 毫摩尔     | DMF        | 90    | 115.11 | 90     | 28.049  | 9.184  | 17.837 | C2/c    |
| BPR80H5                                        | Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O<br>0.027 毫摩尔<br>H <sub>2</sub> BDC<br>0.027 毫摩尔     | DMF        | 90    | 119.06 | 90     | 11.4746 | 6.2151 | 17.268 | P2/c    |
| BPR82C6                                        | Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O<br>0.0068 毫摩尔<br>H <sub>2</sub> BDC<br>0.202 毫摩尔    | DMF        | 90    | 90     | 90     | 9.7721  | 21.142 | 27.77  | Fdd2    |
| BPR86C3                                        | Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>0.0025 毫摩尔<br>H <sub>2</sub> BDC<br>0.075 毫摩尔    | DMF        | 90    | 90     | 90     | 18.3449 | 10.031 | 17.983 | Pca2(1) |
| BPR86H6                                        | Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>0.010 毫摩尔<br>H <sub>2</sub> BDC<br>0.010 毫摩尔     | DMF        | 80.98 | 89.69  | 83.412 | 9.8752  | 10.263 | 15.362 | P-1     |
|                                                | Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O                                                     | NMP        | 106.3 | 107.63 | 107.2  | 7.5308  | 10.942 | 11.025 | P1      |
| BPR95A2                                        | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>0.012 毫摩尔<br>H <sub>2</sub> BDC<br>0.012 毫摩尔     | NMP        | 90    | 102.9  | 90     | 7.4502  | 13.767 | 12.713 | P2(1)/c |
| CuC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> O <sub>4</sub> | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O<br>0.370 毫摩尔                                      | DMF<br>氯苯  | 90    | 98.834 | 90     | 10.9675 | 24.43  | 22.553 | P2(1)/n |

[0088]

|                                                                    |                                                                                                                           |                                       |           |               |           |                |               |               |                |
|--------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|-----------|---------------|-----------|----------------|---------------|---------------|----------------|
|                                                                    | <b>H<sub>2</sub>BDC(OH)<sub>2</sub></b><br>0.37 毫摩尔                                                                       |                                       |           |               |           |                |               |               |                |
| 甲酸铁                                                                | <b>FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O</b><br>0.370 毫摩尔<br>甲酸<br>0.37 毫摩尔                                                    | <b>DMF</b>                            | <b>90</b> | <b>91.543</b> | <b>90</b> | <b>11.495</b>  | <b>9.963</b>  | <b>14.48</b>  | <b>P2(1)/n</b> |
| 甲酸镁                                                                | <b>Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O</b><br>0.370 毫摩尔<br>甲酸<br>0.37 毫摩尔                                      | <b>DMF</b>                            | <b>90</b> | <b>91.359</b> | <b>90</b> | <b>11.383</b>  | <b>9.932</b>  | <b>14.656</b> | <b>P2(1)/n</b> |
| <b>MgC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub></b>                   | <b>Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O</b><br>0.370 毫摩尔<br><b>H<sub>2</sub>BDC(OH)<sub>2</sub></b><br>0.37 毫摩尔 | <b>DMF</b>                            | <b>90</b> | <b>96.624</b> | <b>90</b> | <b>17.245</b>  | <b>9.943</b>  | <b>9.273</b>  | <b>C2/c</b>    |
| <b>Zn</b><br><b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>BDC</b><br><b>MOF-38</b> | <b>ZnCl<sub>2</sub></b><br>0.44 毫摩尔<br><b>CBBDC</b><br>0.261 毫摩尔                                                          | <b>DMF</b>                            | <b>90</b> | <b>94.714</b> | <b>90</b> | <b>7.3386</b>  | <b>16.834</b> | <b>12.52</b>  | <b>P2(1)/n</b> |
| <b>MOF-49</b>                                                      | <b>ZnCl<sub>2</sub></b><br>0.44 毫摩尔<br><b>m-BDC</b><br>0.261 毫摩尔                                                          | <b>DMF</b><br><b>CH<sub>3</sub>CN</b> | <b>90</b> | <b>93.459</b> | <b>90</b> | <b>13.509</b>  | <b>11.984</b> | <b>27.039</b> | <b>P2/c</b>    |
| <b>MOF-26</b>                                                      | <b>Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O</b><br>0.084 毫摩尔<br><b>DCPE</b><br>0.085 毫摩尔                            | <b>DMF</b>                            | <b>90</b> | <b>95.607</b> | <b>90</b> | <b>20.8797</b> | <b>16.017</b> | <b>26.176</b> | <b>P2(1)/n</b> |

[0089]

|                |                                                                                                                      |                         |           |               |            |                |               |               |                |
|----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-----------|---------------|------------|----------------|---------------|---------------|----------------|
| <b>MOF-112</b> | <b>Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O</b><br>0.084 毫摩尔<br><b><i>o</i>-Br-<i>m</i>-BDC</b><br>0.085 毫摩尔 | <b>DMF</b><br><b>乙醇</b> | <b>90</b> | <b>107.49</b> | <b>90</b>  | <b>29.3241</b> | <b>21.297</b> | <b>18.069</b> | <b>C2/c</b>    |
| <b>MOF-109</b> | <b>Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O</b><br>0.084 毫摩尔<br><b>KDB</b><br>0.085 毫摩尔                      | <b>DMF</b>              | <b>90</b> | <b>111.98</b> | <b>90</b>  | <b>23.8801</b> | <b>16.834</b> | <b>18.389</b> | <b>P2(1)/c</b> |
| <b>MOF-111</b> | <b>Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O</b><br>0.084 毫摩尔<br><b><i>o</i>-BrBDC</b><br>0.085 毫摩尔           | <b>DMF</b><br><b>乙醇</b> | <b>90</b> | <b>102.16</b> | <b>90</b>  | <b>10.6767</b> | <b>18.781</b> | <b>21.052</b> | <b>C2/c</b>    |
| <b>MOF-110</b> | <b>Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O</b><br>0.084 毫摩尔<br><b>噻吩二甲酸</b><br>0.085 毫摩尔                    | <b>DMF</b>              | <b>90</b> | <b>90</b>     | <b>120</b> | <b>20.0652</b> | <b>20.065</b> | <b>20.747</b> | <b>R-3/m</b>   |

[0090]

|                   |                                                                                                                  |                             |       |        |        |         |        |        |         |
|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|-------|--------|--------|---------|--------|--------|---------|
| MOF-107           | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$<br>0.084 毫摩尔<br>噻吩二甲酸<br>0.085 毫摩尔                        | DEF                         | 104.8 | 97.075 | 95.206 | 11.032  | 18.067 | 18.452 | P-1     |
| MOF-108           | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$<br>0.084 毫摩尔<br>噻吩二甲酸<br>0.085 毫摩尔                        | DBF/<br>甲醇                  | 90    | 113.63 | 90     | 15.4747 | 14.514 | 14.032 | C2/c    |
| MOF-102           | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$<br>0.084 毫摩尔<br>$\text{H}_2(\text{BDCCl}_2)$<br>0.085 毫摩尔 | DMF                         | 91.63 | 106.24 | 112.01 | 9.3845  | 10.794 | 10.831 | P-1     |
| Clbdc1            | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$<br>0.084 毫摩尔<br>$\text{H}_2(\text{BDCCl}_2)$<br>0.085 毫摩尔 | DEF                         | 90    | 105.56 | 90     | 14.911  | 15.622 | 18.413 | P-1     |
| Cu(NMOP)          | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$<br>0.084 毫摩尔<br>NBDC<br>0.085 毫摩尔                         | DMF                         | 90    | 102.37 | 90     | 14.9238 | 18.727 | 15.529 | P2(1)/m |
| Tb(BTC)           | $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$<br>0.033 毫摩尔<br>$\text{H}_3\text{BTC}$<br>0.033 毫摩尔         | DMF                         | 90    | 106.02 | 90     | 18.6986 | 11.368 | 19.721 |         |
| Zn3(BTC)2<br>Honk | $\text{ZnCl}_2$<br>0.033 毫摩尔<br>$\text{H}_3\text{BTC}$<br>0.033 毫摩尔                                              | DMF<br>乙醇                   | 90    | 90     | 90     | 26.572  | 26.572 | 26.572 | Fm-3m   |
| Zn4O(NDC)         | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$<br>0.066 毫摩尔<br>14NDC<br>0.066 毫摩尔                          | DMF<br>乙醇                   | 90    | 90     | 90     | 41.5594 | 18.818 | 17.574 | aba2    |
| CdTDC             | $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$<br>0.014 毫摩尔<br>噻吩<br>0.040 毫摩尔<br>DABCO<br>0.020 毫摩尔       | DMF<br>$\text{H}_2\text{O}$ | 90    | 90     | 90     | 12.173  | 10.485 | 7.33   | Pmma    |
| IRMOF-2           | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$<br>0.160 毫摩尔<br>o-Br-BDC<br>0.60 毫摩尔                        | DEF                         | 90    | 90     | 90     | 25.772  | 25.772 | 25.772 | Fm-3m   |
| IRMOF-3           | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$                                                             | DEF                         | 90    | 90     | 90     | 25.747  | 25.747 | 25.747 | Fm-3m   |

[0091]

|          |                                                                                                                                      |     |    |    |    |        |        |        |       |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|----|----|----|--------|--------|--------|-------|
|          | 0.20 毫摩尔<br>H <sub>2</sub> N-BDC<br>0.60 毫摩尔                                                                                         | 乙醇  |    |    |    |        |        |        |       |
| IRMOF-4  | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O<br>0.11 毫摩尔<br>[C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O] <sub>2</sub> -BDC<br>0.48 毫摩尔  | DEF | 90 | 90 | 90 | 25.849 | 25.849 | 25.849 | Fm-3m |
| IRMOF-5  | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O<br>0.13 毫摩尔<br>[C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O] <sub>2</sub> -BDC<br>0.50 毫摩尔 | DEF | 90 | 90 | 90 | 12.882 | 12.882 | 12.882 | Pm-3m |
| IRMOF-6  | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O<br>0.20 毫摩尔<br>[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ]-BDC<br>0.60 毫摩尔                 | DEF | 90 | 90 | 90 | 25.842 | 25.842 | 25.842 | Fm-3m |
| IRMOF-7  | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O<br>0.07 毫摩尔<br>1,4NDC<br>0.20 毫摩尔                                               | DEF | 90 | 90 | 90 | 12.914 | 12.914 | 12.914 | Pm-3m |
| IRMOF-8  | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O<br>0.55 毫摩尔<br>2,6NDC<br>0.42 毫摩尔                                               | DEF | 90 | 90 | 90 | 30.092 | 30.092 | 30.092 | Fm-3m |
| IRMOF-9  | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O<br>0.05 毫摩尔<br>BPDC<br>0.42 毫摩尔                                                 | DEF | 90 | 90 | 90 | 17.147 | 23.322 | 25.255 | Pnnm  |
| IRMOF-10 | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O<br>0.02 毫摩尔<br>BPDC<br>0.012 毫摩尔                                                | DEF | 90 | 90 | 90 | 34.281 | 34.281 | 34.281 | Fm-3m |
| IRMOF-11 | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O<br>0.05 毫摩尔<br>HPDC<br>0.20 毫摩尔                                                 | DEF | 90 | 90 | 90 | 24.822 | 24.822 | 56.734 | R-3m  |
| IRMOF-12 | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O<br>0.017 毫摩尔<br>HPDC<br>0.12 毫摩尔                                                | DEF | 90 | 90 | 90 | 34.281 | 34.281 | 34.281 | Fm-3m |

[0092]

|          |                                                                          |     |    |    |    |        |        |        |      |
|----------|--------------------------------------------------------------------------|-----|----|----|----|--------|--------|--------|------|
| IRMOF-13 | Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O<br>0.048 毫摩尔<br>PDC | DEF | 90 | 90 | 90 | 24.822 | 24.822 | 56.734 | R-3m |
|----------|--------------------------------------------------------------------------|-----|----|----|----|--------|--------|--------|------|

[0093]

|                 |                                                                                                              |                          |           |           |           |               |               |               |              |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-----------|-----------|-----------|---------------|---------------|---------------|--------------|
|                 | <b>0.31 毫摩尔</b>                                                                                              |                          |           |           |           |               |               |               |              |
| <b>IRMOF-14</b> | <b>Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O</b><br><b>0.17 毫摩尔</b><br><b>PDC</b><br><b>0.12 毫摩尔</b>    | <b>DEF</b>               | <b>90</b> | <b>90</b> | <b>90</b> | <b>34.381</b> | <b>34.381</b> | <b>34.381</b> | <b>Fm-3m</b> |
| <b>IRMOF-15</b> | <b>Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O</b><br><b>0.063 毫摩尔</b><br><b>TPDC</b><br><b>0.025 毫摩尔</b> | <b>DEF</b>               | <b>90</b> | <b>90</b> | <b>90</b> | <b>21.459</b> | <b>21.459</b> | <b>21.459</b> | <b>Im-3m</b> |
| <b>IRMOF-16</b> | <b>Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O</b><br><b>0.0126 毫摩尔</b><br><b>TPDC</b><br><b>0.05 毫摩尔</b> | <b>DEF</b><br><b>NMP</b> | <b>90</b> | <b>90</b> | <b>90</b> | <b>21.49</b>  | <b>21.49</b>  | <b>21.49</b>  | <b>Pm-3m</b> |

[0094] ADC 乙炔二甲酸

[0095] NDC 萘二甲酸

[0096] BDC 苯二甲酸

[0097] ATC 金刚烷四甲酸

[0098] BTC 苯三甲酸

[0099] BTB 苯三苯甲酸

[0100] MTB 甲烷四苯甲酸

[0101] ATB 金刚烷四苯甲酸

[0102] ADB 金刚烷二苯甲酸

[0103] 其它金属有机骨架为 MOF-2 至 4、MOF-9、MOF-31 至 36、MOF-39、MOF-69 至 80、MOF103 至 106、MOF-122、MOF-125、MOF-150、MOF-177、MOF-178、MOF-235、MOF-236、MOF-500、MOF-501、MOF-502、MOF-505、IRMOF-1、IRMOF-61、IRMOP-13、IRMOP-51、MIL-17、MIL-45、MIL-47、MIL-53、MIL-59、MIL-60、MIL-61、MIL-63、MIL-68、MIL-79、MIL-80、MIL-83、MIL-85、CPL-1 至 2、SZL-1，其描述于文献中。

[0104] 特别优选的金属有机骨架为 MIL-53、Zn-tBu- 间苯二甲酸、Al-BDC、MOF-5、MOF-177、MOF-505、IRMOF-8、IRMOF-11、Cu-BTC、Al-NDC、Al-AminoBDC、Cu-BDC-TEDA、Zn-BDC-TEDA、Al-BTC、Cu-BTC、Al-NDC、Mg-NDC、富马酸铝、2- 甲基咪唑锌、2- 氨基咪唑锌、联苯二甲酸铜 -TEDA、MOF-74、Cu-BPP、对苯二甲酸铈。更优选对苯二甲酸铈、Al-BDC 和 Al-BTC。然而，因为它们的环境友好性，特别优选甲酸镁、乙酸镁及其混合物。特别优选富马酸铝。

[0105] 多孔金属有机骨架的层优选具有 0.1-100g/m<sup>2</sup>，更优选 1-80g/m<sup>2</sup>，甚至更优选 3-50g/m<sup>2</sup> 的质量。

## 实施例

[0106] 以下实施例表明通过直接合成用富马酸铝 MOF 涂覆滤纸的各种方法。

[0107] 对于所有实施例，如下所述制备两种溶液：

[0108] 溶液 1 :将去离子水 (72.7g) 放入容器中并将  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$  (16.9g, 25.5 毫摩尔) 溶于其中,同时搅拌。

[0109] 溶液 2 :将去离子水 (87.3g) 放入容器中并将 NaOH (6.1g, 152.7 毫摩尔) 溶于其中,同时搅拌。随后加入富马酸 (5.9g, 50.9 毫摩尔),同时搅拌,并搅拌混合物直至形成清澈溶液。

[0110] 对于实施例 1,使用来自 Macherey-Nagel 的过滤器 ( $d=150\text{mm}$ )。来自 Schleicher&Schuell 的滤纸 ( $d=90-110\text{mm}$ ) 用于实施例 2。未处理滤纸的表面积为  $\sim 1-2\text{m}^2/\text{g}$  (通过朗缪尔方法 (LSA) 测定的比表面积)。涂覆纸的表面积使用小的过滤器试样 ( $\sim 100\text{mg}$ ) 测定。

[0111] 在所有实施例中,室温为  $22^\circ\text{C}$ 。

[0112] 实施例 1 :通过在室温下在旋转喷雾鼓中将溶液喷雾而涂覆滤纸

[0113] 实验方法 :

[0114] 将滤纸通过胶带固定在喷雾鼓中并在室温和鼓的旋转下借助具有喷头的泵用溶液 1 喷雾。在简单的干燥以后或者在潮湿状态下,在室温下借助泵喷雾溶液 2。随后将滤纸在室温下在滚筒中在压缩空气射流中干燥。得到边缘具有少许絮片的均匀涂层。过滤物的质量提高为 1.2-2.3g。将干燥的纸在吸滤器上在轻微水泵真空下用每次 10ml 的  $\text{H}_2\text{O}$  洗涤 4 次,并再次在室温下干燥。将所得过滤物在真空干燥箱中在  $150^\circ\text{C}$  下活化 16 小时。所选择的试样的 XRD 分析显示出 Ibeta 纤维素外,在  $102^\circ$  处的弱峰,其可指定为富马酸铝 MOF。相应的表面积为  $51\text{m}^2/\text{g}$  LSA。

[0115] 实施例 2 :通过同时喷雾溶液 1 和 2 而涂覆滤纸

[0116] 实验方法 :

[0117] 使滤纸悬浮并用至多 1ml 的两种溶液同时喷雾 (Eco-Spray 喷雾器和 Desaga SG-1 喷雾器)。将处理的滤纸在室温下在空气中干燥,同时悬浮。得到具有少许小絮片的均匀层。提高的过滤物质量为 80-290mg。随后将纸用每次 10ml 的  $\text{H}_2\text{O}$  洗涤 4 次,并在直接干燥箱中在  $100^\circ\text{C}$  下干燥 16 小时。然后在滤纸上检测到 31-279mg。这相当于  $4.9-42\text{g}/\text{m}^2$ 。所选择的试样的 XRD 分析显示出 Ibeta 纤维素外,在  $102^\circ$  处的强峰 (结晶度  $\sim 3000$ ),其可指定为富马酸铝 MOF。

[0118] 实施例 3 :其它载体表面的涂覆

[0119] 将茶布 (90% 棉,10% 亚麻) A、棉手套 B、纤维素布 (**Zewa<sup>®</sup>**) C、绷带废物 (粘胶) D 和 Basotect E (三聚氰胺树脂泡沫) 的  $10 \times 10\text{cm}$  片以与实施例 2 中的滤纸相同的方式处理。在喷雾和干燥以后吸收的质量为 770-500mg。在用水洗涤试样 A-D 并随后在室温下干燥以后,得到 440-580mg 的涂层。这相当于  $4.4-5.8\text{g}/\text{m}^2$ 。所有试样的分析显示,除各材料的信号外,在  $10^\circ$  ( $2-\theta$ ) 处的峰,其可指定为富马酸铝 MOF。处理材料的表面积为  $17-22\text{m}^2/\text{g}$  LSA。