



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114349975 A

(43) 申请公布日 2022.04.15

(21) 申请号 202210163581.5

(22) 申请日 2022.02.22

(71) 申请人 国科大杭州高等研究院

地址 310024 浙江省杭州市西湖区转塘街
道象山支弄1号

(72) 发明人 孙清 史亚利 徐琳 蔡亚岐

(74) 专利代理机构 北京睿智保诚专利代理事务
所(普通合伙) 11732

代理人 刘晓静

(51) Int. Cl.

C08G 83/00 (2006.01)

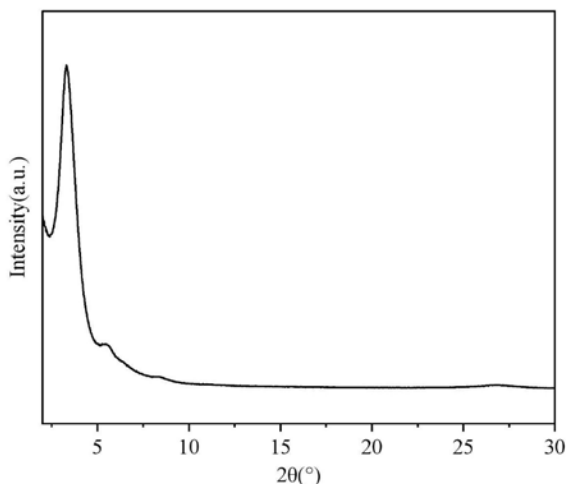
权利要求书2页 说明书10页 附图10页

(54) 发明名称

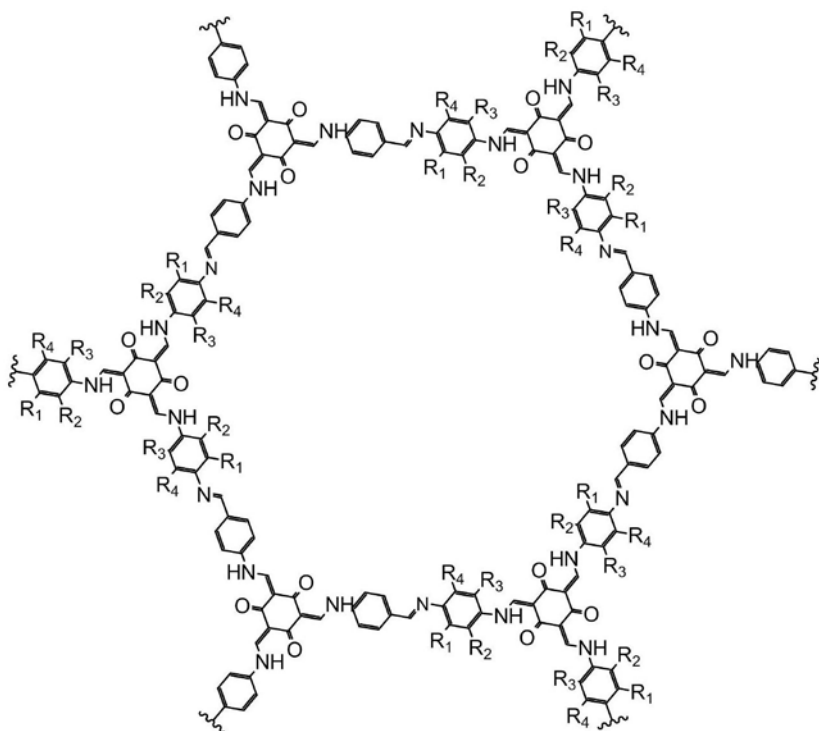
一种同时含有亚胺键和 β 酮烯胺键的共价有机框架材料及其制备方法与应用

(57) 摘要

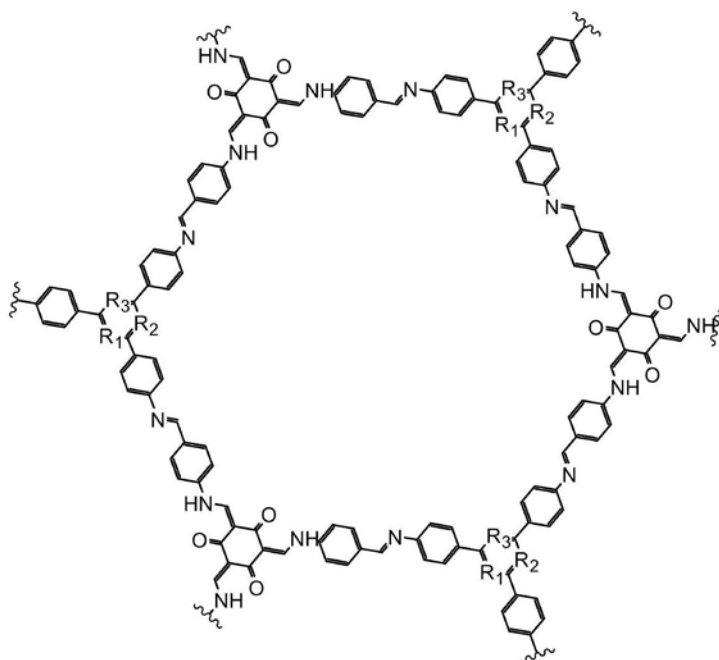
本发明属于有机功能性材料制备技术领域,本发明公开了一种同时含有亚胺键和 β 酮烯胺键的共价有机框架材料及其制备方法与应用。本发明所得共价有机框架材料结构中同时含有亚胺键和 β 酮烯胺键,可以形成孔道更大、比表面积更好的共价有机框架材料。本发明还提供了所述同时含有亚胺键和 β 酮烯胺键的共价有机框架材料的制备方法,反应时间更短,清洗更方便,产物结构更稳定。本发明还提供了所述同时含有亚胺键和 β 酮烯胺键的共价有机框架材料的应用,为发展原料简单易得,且形成孔道更大、比表面积更高的共价有机框架材料奠定了基础。



1. 一种同时含有亚胺键和 β 酮烯胺键的共价有机框架材料,其特征在于,包括结构单元 I 或结构单元 II:



结构单元 I



结构单元 II

所述结构单元 I 中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 独立的为 H、 CH_3 、OH、 OCH_3 中的一种;

所述结构单元 II 中, R_1 、 R_2 、 R_3 独立的为 CH、N 中的一种。

2. 根据权利要求 1 所述的同时含有亚胺键和 β 酮烯胺键的共价有机框架材料,其特征在于,所述结构单元 I 中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 独立的为 H、 CH_3 、OH 中的一种。

3. 权利要求1或2所述同时含有亚胺键和 β 酮烯胺键的共价有机框架材料的制备方法, 其特征在于, 包括如下步骤:

将1,3,5-三醛基间苯三酚、4-氨基苯甲醛、苯胺反应物、溶剂、催化剂混合反应, 得同时含有亚胺键和 β 酮烯胺键的共价有机框架材料。

4. 根据权利要求3所述同时含有亚胺键和 β 酮烯胺键的共价有机框架材料的制备方法, 其特征在于, 所述苯胺反应物为对苯二胺、2,5-二甲基对苯二胺、2,4,6-三(4-氨基苯基)-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(4-氨基苯基)苯中的一种; 所述溶剂为1,4-二氧六环和均三甲苯混合溶剂、乙醇和均三甲苯混合溶剂、乙醇和邻二氯苯混合溶剂中的一种; 所述催化剂为甲酸、乙酸、亚磷酸、三氟甲烷磺酸铈中的至少一种溶于水而成。

5. 根据权利要求4所述同时含有亚胺键和 β 酮烯胺键的共价有机框架材料的制备方法, 其特征在于, 所述1,3,5-三醛基间苯三酚、4-氨基苯甲醛、苯胺反应物的摩尔比为1:1.5~6:1~1.5; 所述1,3,5-三醛基间苯三酚与溶剂的质量体积比为10~50mg:1mL; 所述催化剂的浓度为1~9mol/L, 催化剂的添加量为溶剂总体积的0.01~0.5。

6. 根据权利要求4或5所述同时含有亚胺键和 β 酮烯胺键的共价有机框架材料的制备方法, 其特征在于, 所述溶剂中, 1,4-二氧六环和均三甲苯的体积比为1:9~9:1; 乙醇和均三甲苯的体积比为1:9~9:1; 乙醇和邻二氯苯的体积比为1:9~9:1。

7. 根据权利要求3所述同时含有亚胺键和 β 酮烯胺键的共价有机框架材料的制备方法, 其特征在于, 所述反应温度为80~150 $^{\circ}$ C, 反应时间为24~72h。

8. 根据权利要求3所述同时含有亚胺键和 β 酮烯胺键的共价有机框架材料的制备方法, 其特征在于, 所述反应在反应容器中进行, 反应前需要进行前处理, 前处理包括如下步骤: 将反应容器放置于液氮中冷冻, 抽真空, 火焰密封反应容器的开放口。

9. 根据权利要求3或8所述同时含有亚胺键和 β 酮烯胺键的共价有机框架材料的制备方法, 其特征在于, 所述反应后需要进行后处理, 后处理包括如下步骤:

a、反应结束后, 将反应产物用有机溶剂洗涤2~6次, 得洗涤处理后的产物;

b、洗涤处理后的产物在真空条件下80~120 $^{\circ}$ C干燥处理8~24h得到同时含有亚胺键和 β 酮烯胺键的共价有机框架材料。

10. 权利要求1或2所述同时含有亚胺键和 β 酮烯胺键的共价有机框架材料的应用, 其特征在于, 所述同时含有亚胺键和 β 酮烯胺键的共价有机框架材料在气体的吸附储存与分离、水的吸附储存与分离、催化、传感、能量存储与转换、药物递送中的应用。

一种同时含有亚胺键和 β 酮烯胺键的共价有机框架材料及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及有机功能性材料制备技术领域,尤其涉及一种同时含有亚胺键和 β 酮烯胺键的共价有机框架材料及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 共价有机框架材料(covalent organic frameworks, COFs)是一类具有周期性孔道结构的框架晶体材料,通常是由一个或两个构建单元通过共价键连接形成,具有良好的化学稳定性和热稳定性;材料由轻质元素组成,密度较低;作为晶体材料,结构整齐,孔道均一,比表面积大,这些性质使得COFs在气体吸附、催化、光电和能量储存等诸多方面得到广泛应用。

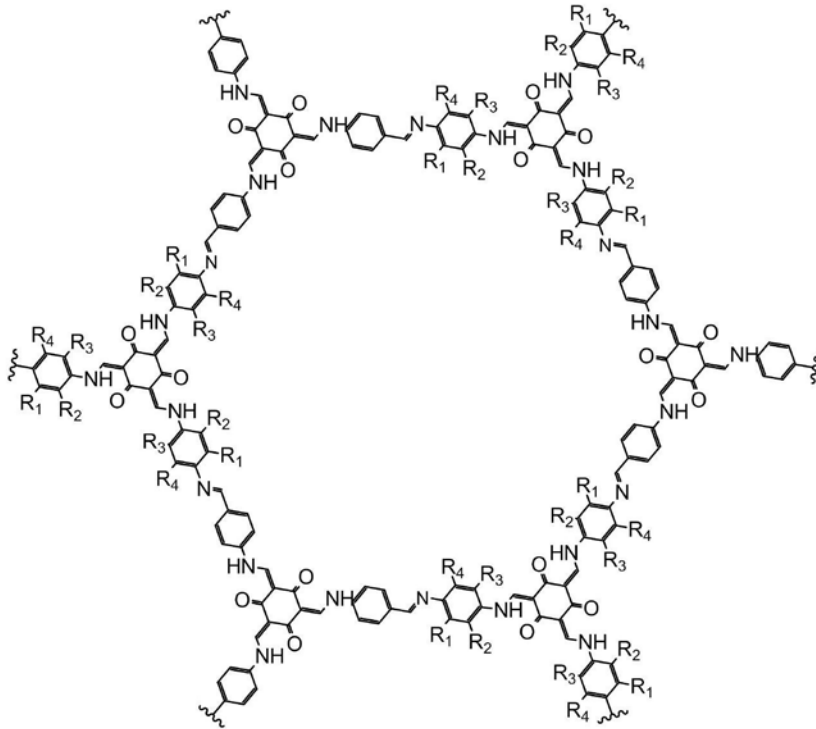
[0003] 现有共价有机框架材料的合成多以两种单体反应为主,产物多样性受限,而开发新的单体也并不容易。虽然目前也有多组分合成的方法发表,但多以4-甲酰基苯硼酸作为连接单体,又或者是加入2~3种不同长度的单体。前者所得的产物中含硼氧键和亚胺键两种连接键,硼氧键对水不稳定,因此,产物稳定性受影响;后者所需不同长度的连接单体通常并不容易获得,并且产物只含有一种类型的连接键,对于吸附或挂载金属离子没有改善效果。因此,发展原料简单易得,且形成孔道更大、比表面积更高的共价有机框架材料成为本领域亟需。

发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明提供了一种同时含有亚胺键和 β 酮烯胺键的共价有机框架材料及其制备方法与应用,以解决现有多组分共价有机框架材料的合成方法存在的所得产物稳定性差,原料不易获得,且产物只含有一种类型的连接键,对于吸附或挂载金属离子没有改善效果的问题。

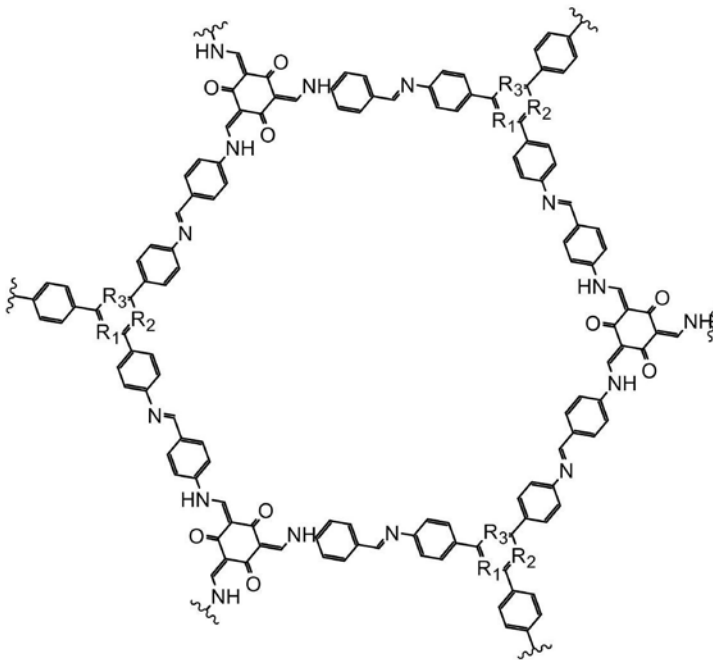
[0005] 为了达到上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0006] 本发明提供一种同时含有亚胺键和 β 酮烯胺键的共价有机框架材料,包括结构单元I或结构单元II:



[0007]

结构单元 I



结构单元 II

[0008] 所述结构单元 I 中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 独立的为 H、 CH_3 、OH、 OCH_3 中的一种;

[0009] 所述结构单元 II 中, R_1 、 R_2 、 R_3 独立的为 CH、N 中的一种。

[0010] 作为优选, 所述结构单元 I 中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 独立的为 H、 CH_3 、OH 中的一种。

[0011] 本发明还提供了所述同时含有亚胺键和 β 酮烯胺键的共价有机框架材料的制备方法, 包括如下步骤:

[0012] 将 1, 3, 5-三醛基间苯三酚、4-氨基苯甲醛、苯胺反应物、溶剂、催化剂混合反应, 得同时含有亚胺键和 β 酮烯胺键的共价有机框架材料。

[0013] 作为优选,所述苯胺反应物为对苯二胺、2,5-二甲基对苯二胺、2,4,6-三(4-氨基苯基)-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(4-氨基苯基)苯中的一种;所述溶剂为1,4-二氧六环和均三甲苯混合溶剂、乙醇和均三甲苯混合溶剂、乙醇和邻二氯苯混合溶剂中的一种;所述催化剂为甲酸、乙酸、亚磷酸、三氟甲烷磺酸铈中的至少一种溶于水而成。

[0014] 作为优选,所述1,3,5-三醛基间苯三酚、4-氨基苯甲醛、苯胺反应物的摩尔比为1:1.5~6:1~1.5;所述1,3,5-三醛基间苯三酚与溶剂的质量体积比为10~50mg:1mL;所述催化剂的浓度为1~9mol/L,催化剂的添加量为溶剂总体积的0.01~0.5。

[0015] 作为优选,所述溶剂中,1,4-二氧六环和均三甲苯的体积比为1:9~9:1;乙醇和均三甲苯的体积比为1:9~9:1;乙醇和邻二氯苯的体积比为1:9~9:1。

[0016] 作为优选,所述反应温度为80~150℃,反应时间为24~72h。

[0017] 作为优选,所述反应在反应容器中进行,反应前需要进行前处理,前处理包括如下步骤:将反应容器放置于液氮中冷冻,抽真空,火焰密封反应容器的开放口。

[0018] 作为优选,所述反应后需要进行后处理,后处理包括如下步骤:

[0019] a、反应结束后,将反应产物用有机溶剂洗涤2~6次,得洗涤处理后的产物;

[0020] b、洗涤处理后的产物在真空条件下80~120℃干燥处理8~24h得到同时含有亚胺键和β酮烯胺键的共价有机框架材料。

[0021] 本发明还提供了所述同时含有亚胺键和β酮烯胺键的共价有机框架材料在气体的吸附储存与分离、水的吸附储存与分离、催化、传感、能量存储与转换、药物递送中的应用。

[0022] 经由上述的技术方案可知,与现有技术相比,本发明有益效果如下:

[0023] 1、本发明利用可容易获得的4-氨基苯甲醛作为连接单体,与1,3,5-三醛基间苯三酚和苯胺反应物反应后可以形成孔道更大、比表面积更好的共价有机框架材料,大大扩展共价有机框架材料的结构复杂性及多样性,有利于共价有机框架材料的应用发展,并且反应时间更短,清洗更方便,产物结构更稳定;

[0024] 2、本发明的共价有机框架材料具有较大的比表面积及规则的孔道结构,可应用于气体的吸附储存与分离、水的吸附储存与分离、催化、传感、能量存储与转换、药物递送领域。

附图说明

[0025] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据提供的附图获得其他的附图。

[0026] 图1为本发明实施例1所得Tp-ABA-Pa-1的X射线衍射图谱;

[0027] 图2为本发明实施例1所得Tp-ABA-Pa-1的固体核磁谱图;

[0028] 图3为本发明实施例1所得Tp-ABA-Pa-1的红外谱图;

[0029] 图4为本发明实施例1所得Tp-ABA-Pa-1的氮气吸脱附曲线以及孔径分布曲线,其中,左图为Tp-ABA-Pa-1的氮气吸脱附曲线,右图为Tp-ABA-Pa-1的孔径分布曲线;

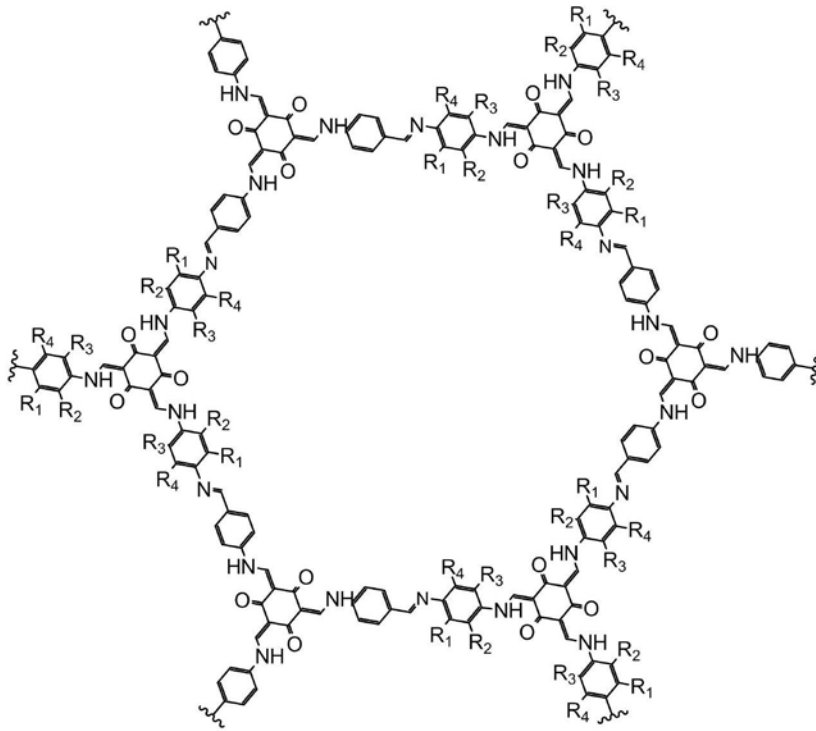
[0030] 图5为本发明实施例1所得Tp-ABA-Pa-1的热重曲线;

[0031] 图6为本发明实施例2所得Tp-ABA-Pa-2的X射线衍射图谱;

- [0032] 图7为本发明实施例2所得Tp-ABA-Pa-2的固体核磁谱图；
- [0033] 图8为本发明实施例2所得Tp-ABA-Pa-2的红外谱图；
- [0034] 图9为本发明实施例2所得Tp-ABA-Pa-2的氮气吸脱附曲线以及孔径分布曲线，其中，左图为Tp-ABA-Pa-2的氮气吸脱附曲线，右图为Tp-ABA-Pa-2的孔径分布曲线；
- [0035] 图10为本发明实施例2所得Tp-ABA-Pa-2的热重曲线；
- [0036] 图11为本发明实施例3所得Tp-ABA-TAPT的X射线衍射图谱；
- [0037] 图12为本发明实施例3所得Tp-ABA-TAPT的固体核磁谱图；
- [0038] 图13为本发明实施例3所得Tp-ABA-TAPT的红外谱图；
- [0039] 图14为本发明实施例3所得Tp-ABA-TAPT的氮气吸脱附曲线以及孔径分布曲线，其中，左图为Tp-ABA-TAPT的氮气吸脱附曲线，右图为Tp-ABA-TAPT的孔径分布曲线；
- [0040] 图15为本发明实施例3所得Tp-ABA-TAPT的热重曲线；
- [0041] 图16为本发明实施例4所得Tp-ABA-TAPB的X射线衍射图谱；
- [0042] 图17为本发明实施例4所得Tp-ABA-TAPB的固体核磁谱图；
- [0043] 图18为本发明实施例4所得Tp-ABA-TAPB的红外谱图；
- [0044] 图19为本发明实施例4所得Tp-ABA-TAPB的氮气吸脱附曲线以及孔径分布曲线，其中，左图为Tp-ABA-TAPB的氮气吸脱附曲线，右图为Tp-ABA-TAPB的孔径分布曲线；
- [0045] 图20为本发明实施例4所得Tp-ABA-TAPB的热重曲线。

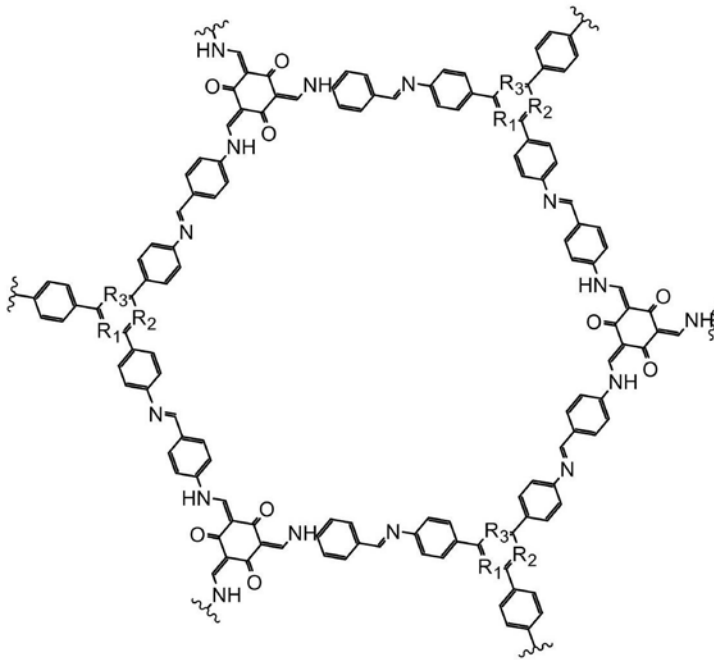
具体实施方式

[0046] 本发明提供一种同时含有亚胺键和 β 酮烯胺键的共价有机框架材料，包括结构单元I或结构单元II：



[0047]

结构单元 I



结构单元 II

[0048] 所述结构单元 I 中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 独立的为 H、 CH_3 、OH、 OCH_3 中的一种;

[0049] 所述结构单元 II 中, R_1 、 R_2 、 R_3 独立的为 CH、N 中的一种。

[0050] 在本发明中, 所述结构单元 I 中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 独立的优选为 H、 CH_3 、OH 中的一种, 进一步优选为 H 或 CH_3 。

[0051] 本发明还提供了所述同时含有亚胺键和 β 酮烯胺键的共价有机框架材料的制备方法, 包括如下步骤:

[0052] 将 1, 3, 5-三醛基间苯三酚、4-氨基苯甲醛、苯胺反应物、溶剂、催化剂混合反应, 得

同时含有亚胺键和β酮烯胺键的共价有机框架材料。

[0053] 在本发明中,所述苯胺反应物为对苯二胺、2,5-二甲基对苯二胺、2,4,6-三(4-氨基苯基)-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(4-氨基苯基)苯中的一种;

[0054] 进一步地,当所述苯胺反应物为对苯二胺或2,5-二甲基对苯二胺时,所得同时含有亚胺键和β酮烯胺键的共价有机框架材料包括结构单元I;

[0055] 当所述苯胺反应物为2,4,6-三(4-氨基苯基)-1,3,5-三嗪或1,3,5-三(4-氨基苯基)苯时,所得同时含有亚胺键和β酮烯胺键的共价有机框架材料包括结构单元II。

[0056] 在本发明中,所述溶剂优选为1,4-二氧六环和均三甲苯混合溶剂、乙醇和均三甲苯混合溶剂、乙醇和邻二氯苯混合溶剂中的一种,进一步优选为1,4-二氧六环和均三甲苯混合溶剂或乙醇和邻二氯苯混合溶剂。

[0057] 在本发明中,所述催化剂优选为甲酸、乙酸、亚磷酸、三氟甲烷磺酸铈中的至少一种溶于水而成,进一步优选为乙酸和亚磷酸溶液。

[0058] 在本发明中,所述1,3,5-三醛基间苯三酚、4-氨基苯甲醛、苯胺反应物的摩尔比优选为1:1.5~6:1~1.5,进一步优选为1:1.5~3:1~1.2;所述1,3,5-三醛基间苯三酚与溶剂的质量体积比优选为10~50mg:1mL,进一步优选为21~28mg:1mL;所述催化剂的浓度优选为1~9mol/L,进一步优选为3~6mol/L;催化剂的添加量优选为溶剂总体积的0.01~0.5,进一步优选为溶剂总体积的0.1~0.4。

[0059] 在本发明中,所述溶剂中,1,4-二氧六环和均三甲苯的体积比优选为1:9~9:1,进一步优选为3:7~8:2;乙醇和均三甲苯的体积比优选为1:9~9:1,进一步优选为2:7~5:3;乙醇和邻二氯苯的体积比优选为1:9~9:1,进一步优选为5:7~8:6。

[0060] 在本发明中,所述反应温度优选为80~150℃,进一步优选为100~130℃;反应时间优选为24~72h,进一步优选为30~65h。

[0061] 在本发明中,所述反应在反应容器中进行,反应前需要进行前处理,前处理包括如下步骤:将反应容器放置于液氮中冷冻,抽真空,火焰密封反应容器的开放口。

[0062] 在本发明中,所述反应后需要进行后处理,后处理包括如下步骤:

[0063] a、反应结束后,将反应产物用有机溶剂洗涤2~6次,得洗涤处理后的产物;

[0064] b、洗涤处理后的产物在真空条件下80~120℃干燥处理8~24h得到同时含有亚胺键和β酮烯胺键的共价有机框架材料。

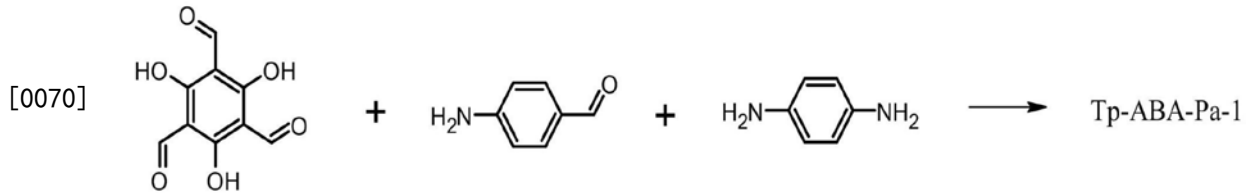
[0065] 在本发明中,所述步骤a中,洗涤用有机溶剂优选为丙酮或四氢呋喃,进一步优选为丙酮;所述步骤b中,干燥处理温度优选为80~120℃,进一步优选为90~110℃,干燥处理时间优选为8~24h,进一步优选为10~16h。

[0066] 本发明还提供了所述同时含有亚胺键和β酮烯胺键的共价有机框架材料在气体的吸附储存与分离、水的吸附储存与分离、催化、传感、能量存储与转换、药物递送中的应用。

[0067] 下面结合实施例对本发明提供的技术方案进行详细的说明,但是不能把它们理解为对本发明保护范围的限定。

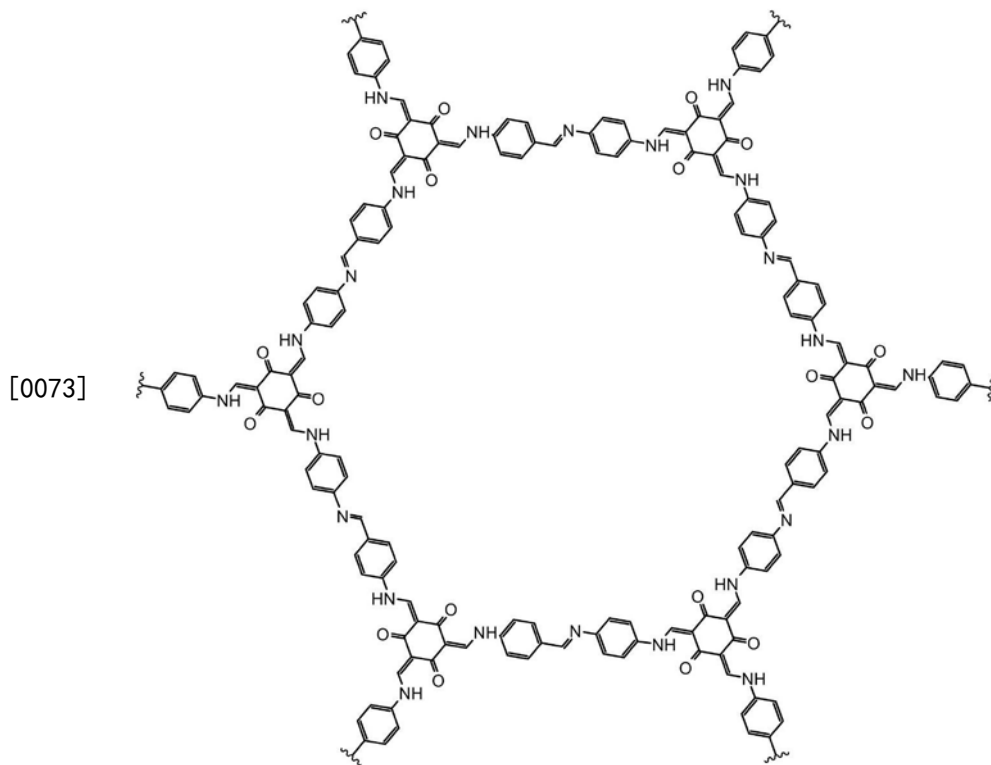
[0068] 实施例1

[0069] Tp-ABA-Pa-1的制备:



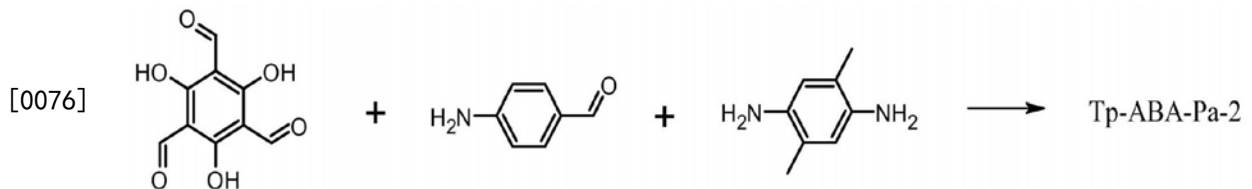
[0071] 将63mg的1,3,5-三醛基间苯三酚,54mg的4-氨基苯甲醛以及48mg的对苯二胺加入到10mL的石英玻璃管中,加入1mL的1,4-二氧六环,2mL的均三甲苯,再加入0.5mL 3M乙酸溶液,混合均匀,将玻璃管放置于液氮中冷冻,待溶液凝固后抽真空,火焰密封玻璃管的开放口。将玻璃管置于120℃的油浴锅中,反应48h。反应结束后,将玻璃管中的固体转移至50mL离心管中,用15mL丙酮离心洗涤3次。将固体在100℃的真空干燥箱中干燥过夜,得到红色固体Tp-ABA-Pa-1,质量124mg,收率75%。

[0072] 红色固体Tp-ABA-Pa-1的结构为:



[0074] 实施例2

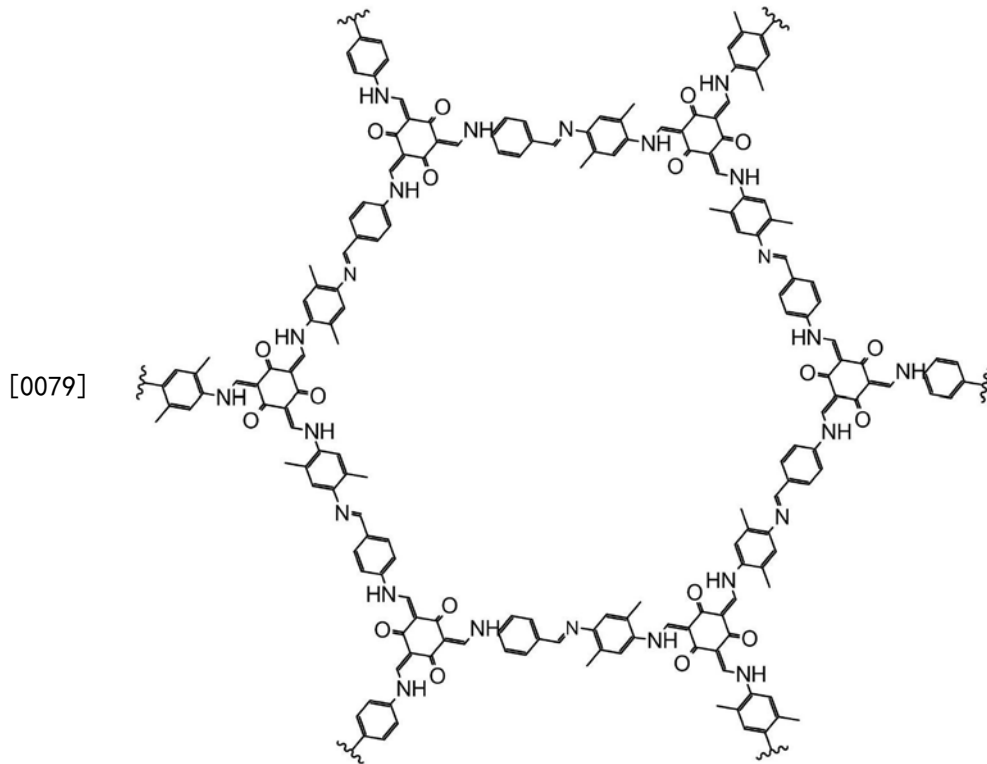
[0075] Tp-ABA-Pa-2的制备:



[0077] 将63mg的1,3,5-三醛基间苯三酚,54mg的4-氨基苯甲醛以及61mg的2,5-二甲基对苯二胺加入到10mL的石英玻璃管中,加入1mL的1,4-二氧六环,2mL的均三甲苯,再加入0.5mL 3M乙酸溶液,混合均匀,将玻璃管放置于液氮中冷冻,待溶液凝固后抽真空,火焰密封玻璃管的开放口。将玻璃管置于120℃的油浴锅中,反应48h。反应结束后,将玻璃管中的固体转移至50mL离心管中,用15mL丙酮离心洗涤3次。将固体在100℃的真空干燥箱中干燥

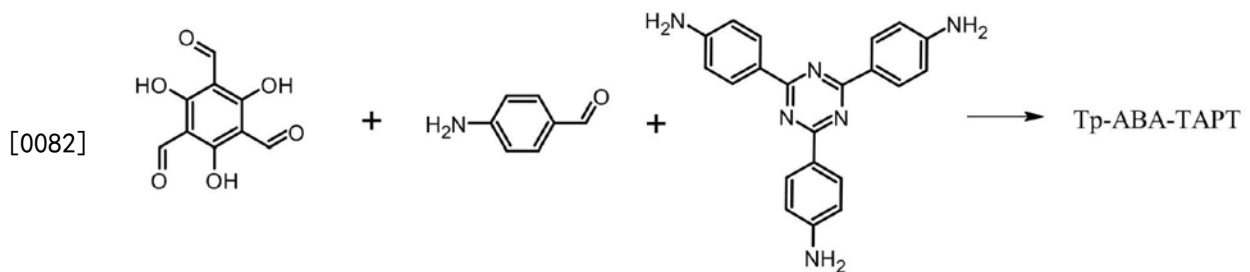
过夜,得到红色固体Tp-ABA-Pa-2,质量140mg,收率79%。

[0078] 红色固体Tp-ABA-Pa-2的结构为:



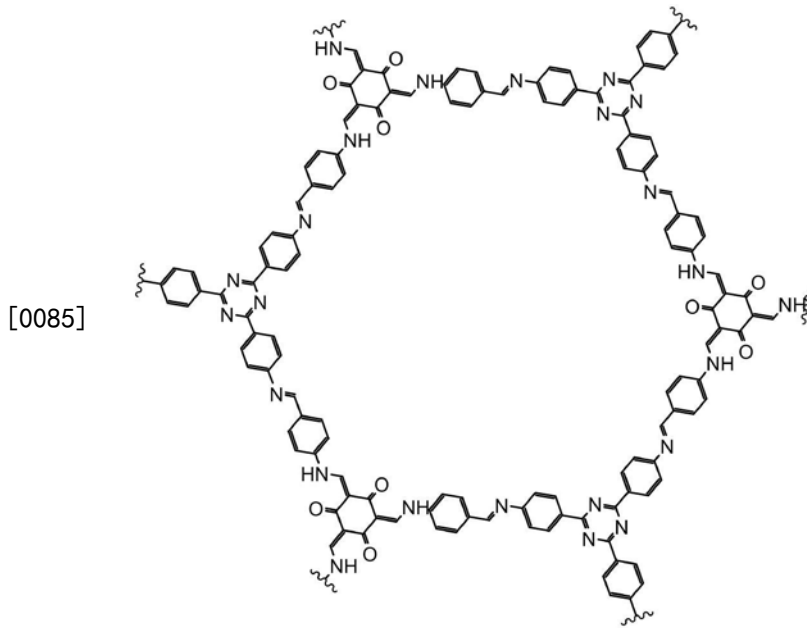
[0080] 实施例3

[0081] Tp-ABA-TAPT的制备:



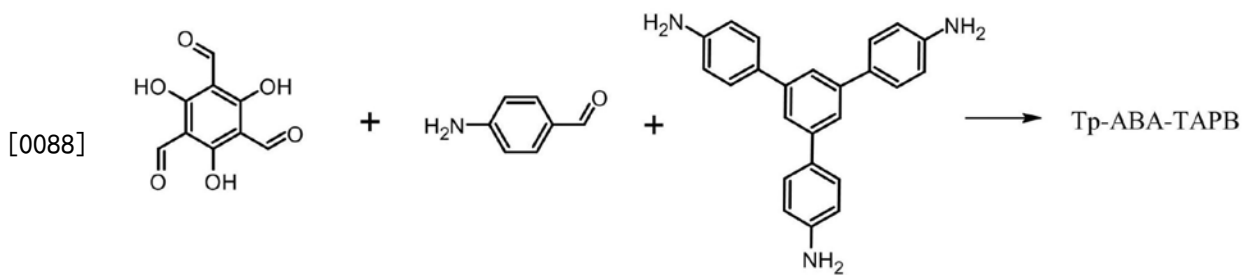
[0083] 将42mg的1,3,5-三醛基间苯三酚,73mg的4-氨基苯甲醛以及71mg的2,4,6-三(4-氨基苯基)-1,3,5-三嗪加入到10mL的石英玻璃管中,加入1mL的1,4-二氧六环,2mL的均三甲苯,再加入0.5mL 3M乙酸溶液,混合均匀,将玻璃管放置于液氮中冷冻,待溶液凝固后抽真空,火焰密封玻璃管的开口。将玻璃管置于120℃的油浴锅中,反应48h。反应结束后,将玻璃管中的固体转移至50mL离心管中,用15mL丙酮离心洗涤3次。将固体在100℃的真空干燥箱中干燥过夜,得到红色固体Tp-ABA-TAPT,质量140mg,收率75%。

[0084] 红色固体Tp-ABA-TAPT的结构为:



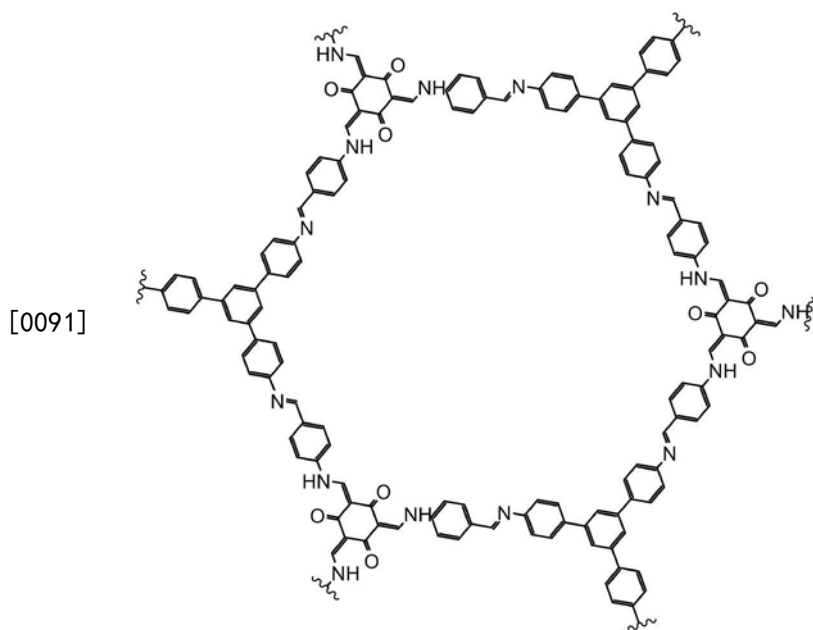
[0086] 实施例4

[0087] Tp-ABA-TAPB的制备:



[0089] 将42mg的1,3,5-三醛基间苯三酚,73mg的4-氨基苯甲醛以及70mg的1,3,5-三(4-氨基苯基)苯加入到10mL的石英玻璃管中,加入1mL的1,4-二氧六环,2mL的均三甲苯,再加入0.5mL 3M乙酸溶液,混合均匀,将玻璃管放置于液氮中冷冻,待溶液凝固后抽真空,火焰密封玻璃管的开口。将玻璃管置于120℃的油浴锅中,反应48h。反应结束后,将玻璃管中的固体转移至50mL离心管中,用15mL丙酮离心洗涤3次。将固体在100℃的真空干燥箱中干燥过夜,得到红色固体Tp-ABA-TAPB,质量137mg,收率74%。

[0090] 红色固体Tp-ABA-TAPB的结构为:



[0092] 由图1、6、11、16可知,本发明获得了稳定的同时含有亚胺键和 β 酮烯胺键的共价有机框架材料;

[0093] 由图4、9、14、19可知,本发明所述同时含有亚胺键和 β 酮烯胺键的共价有机框架材料具有较大的比表面积和规则的孔道结构,可应用于气体的吸附储存与分离、水的吸附储存与分离、催化、传感、能量存储与转换、药物递送领域。

[0094] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

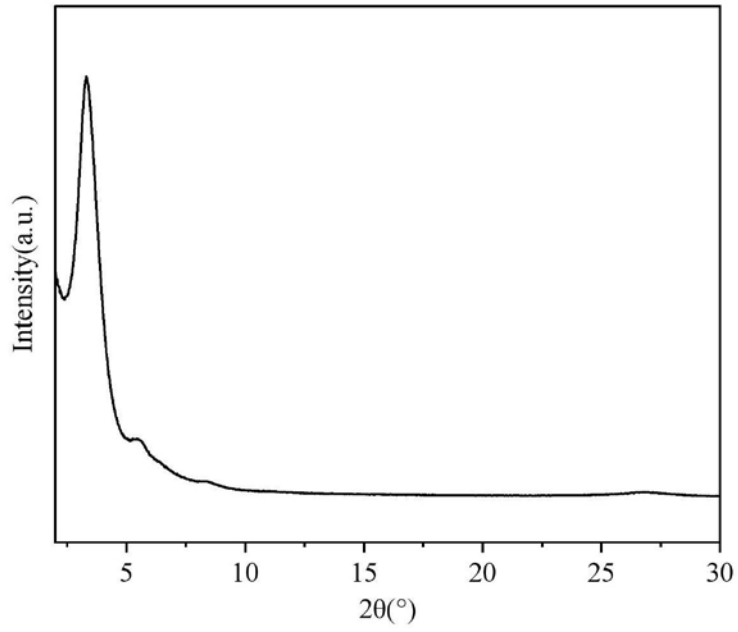


图1

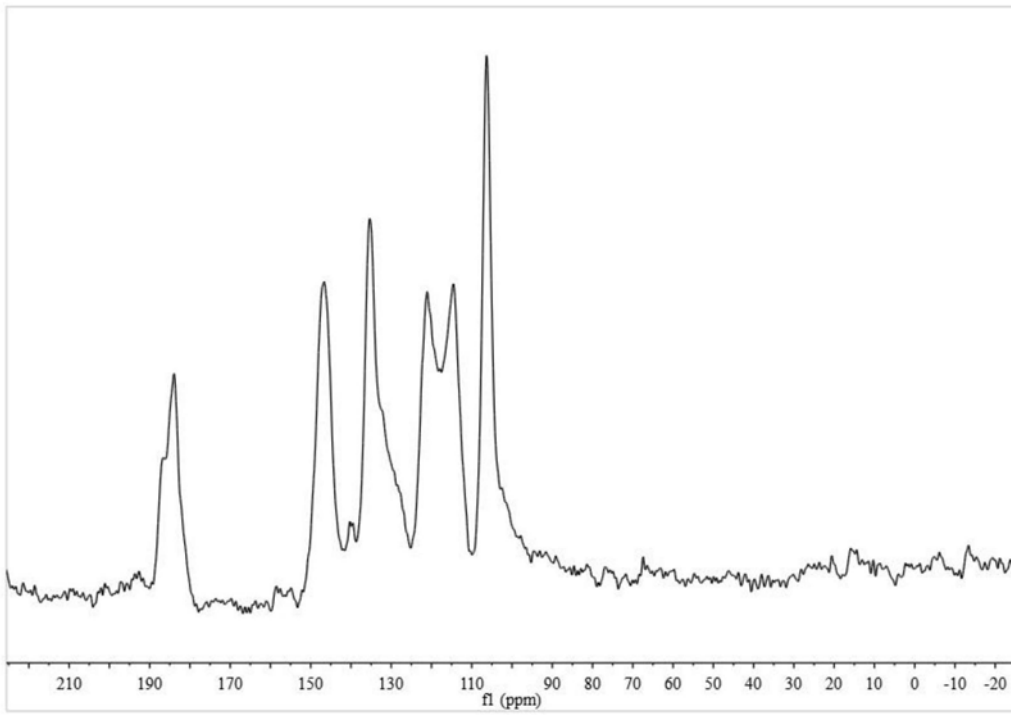


图2

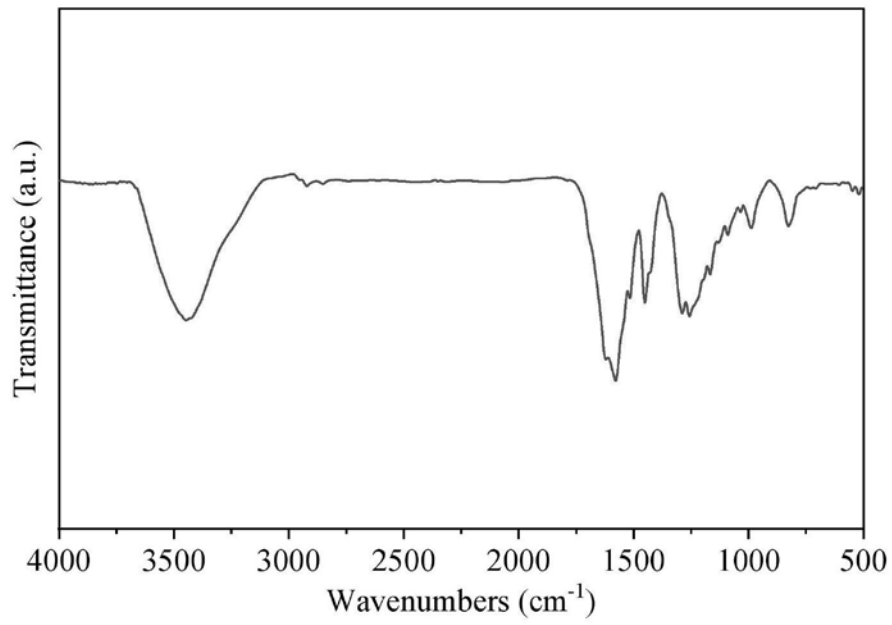


图3

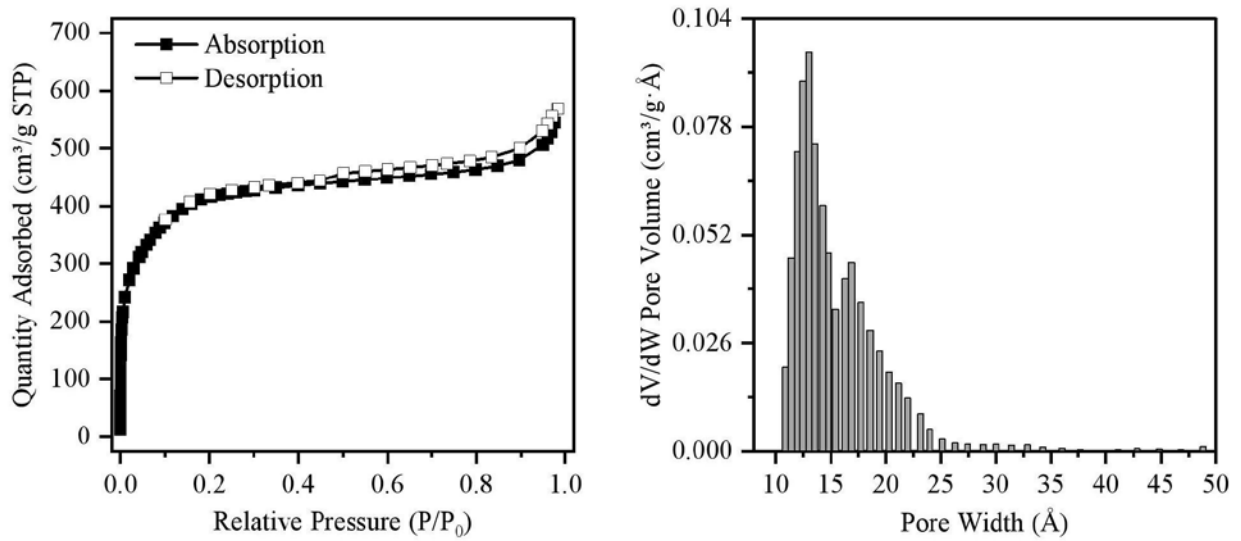


图4

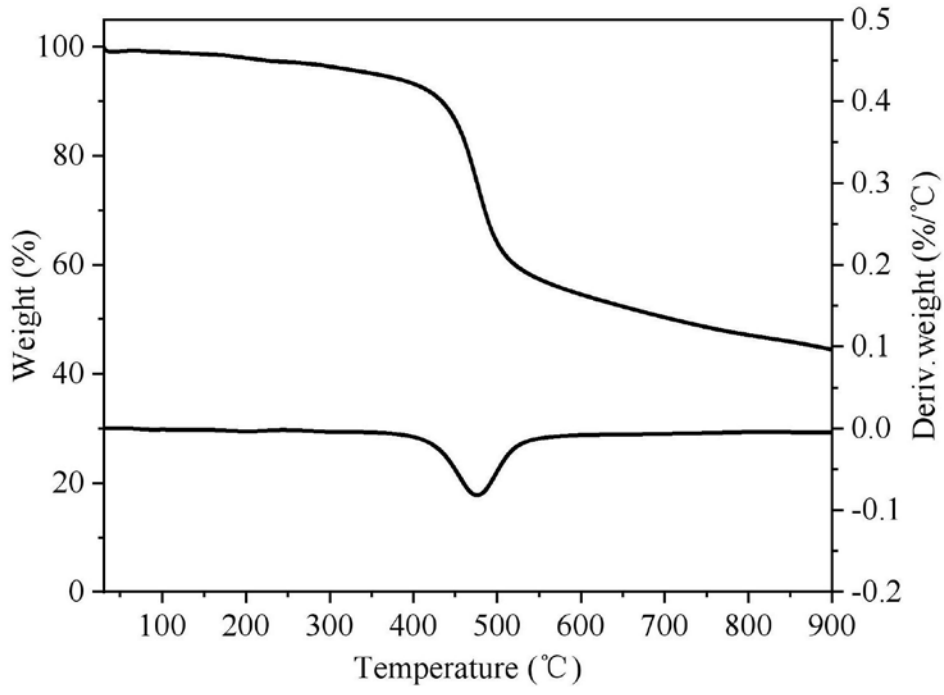


图5

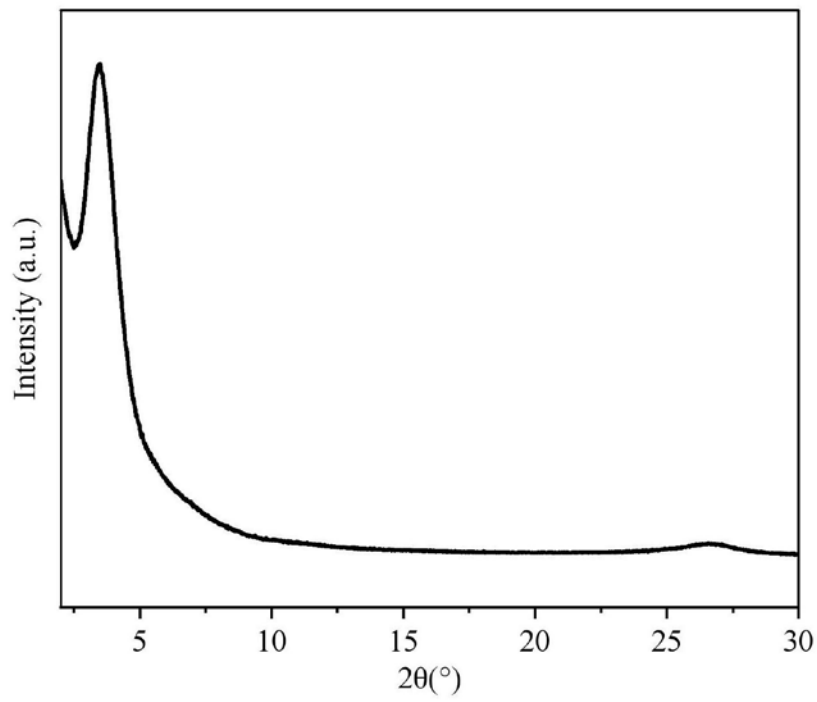


图6

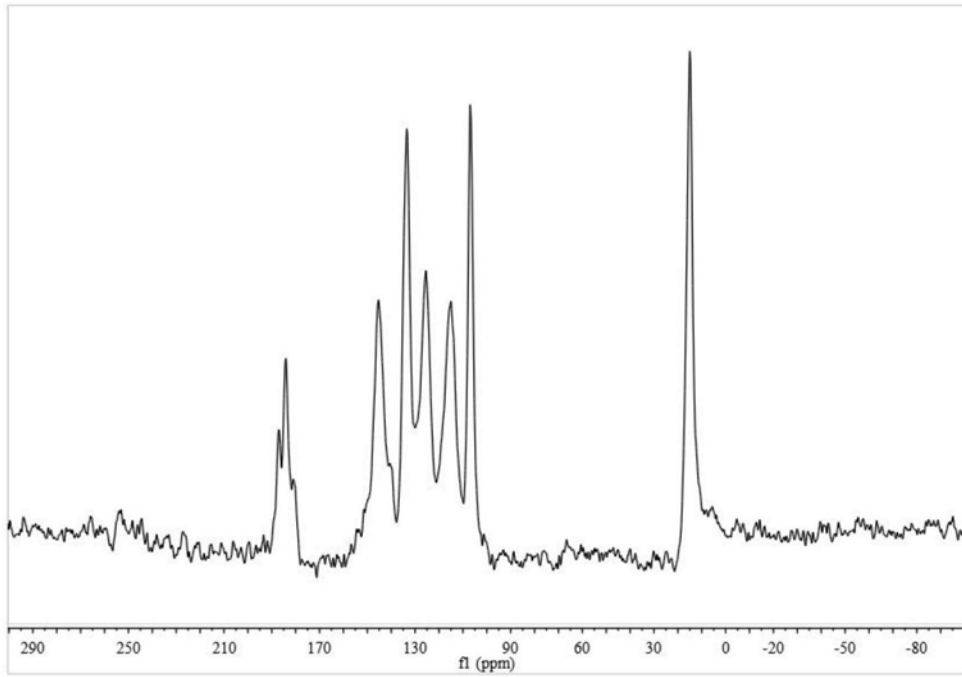


图7

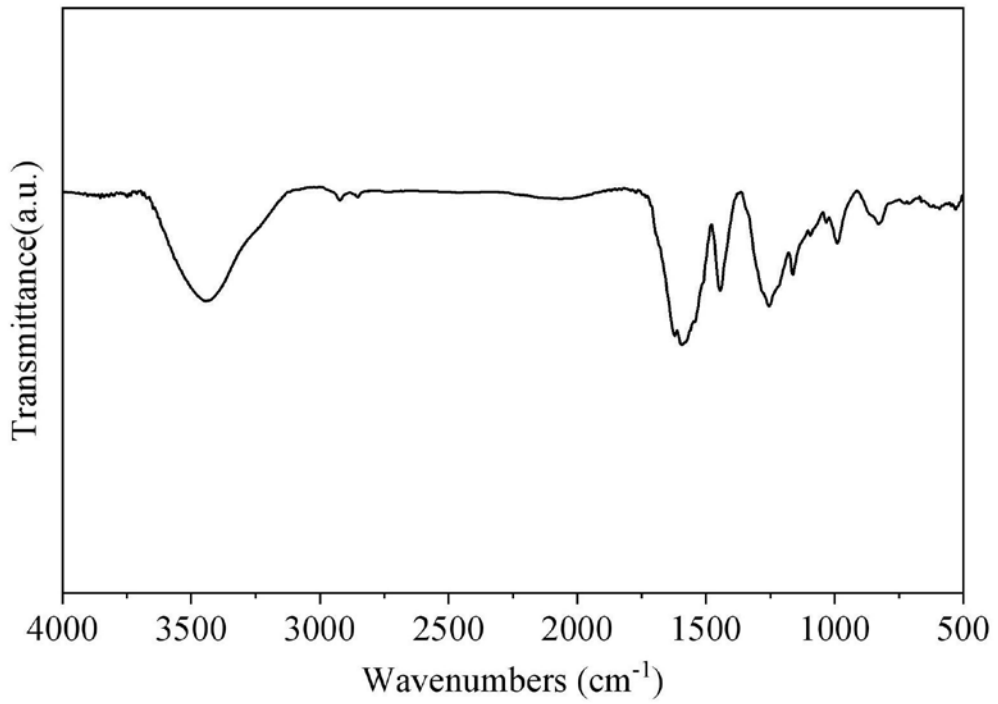


图8

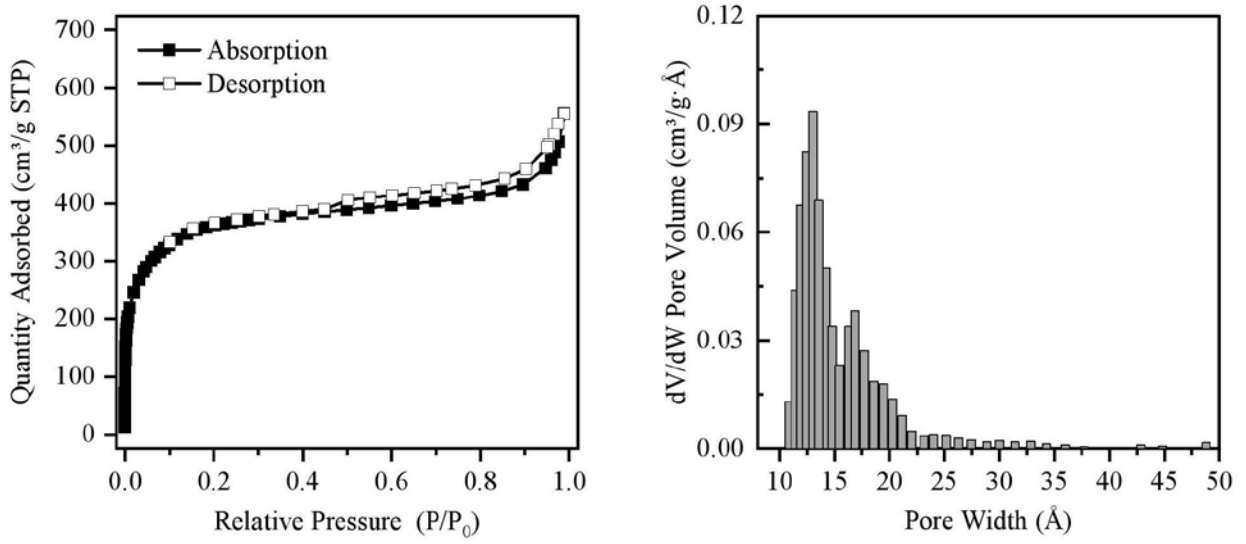


图9

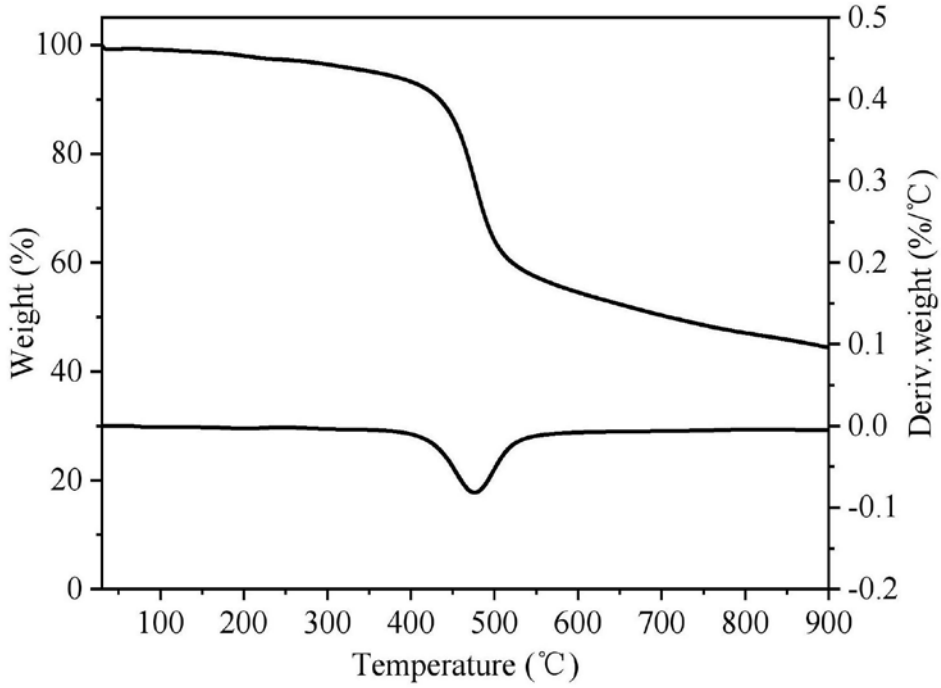


图10

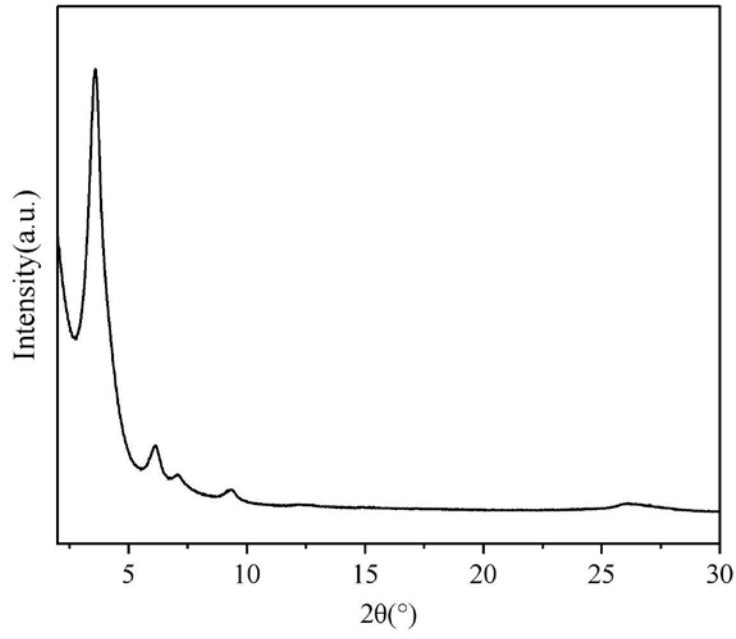


图11

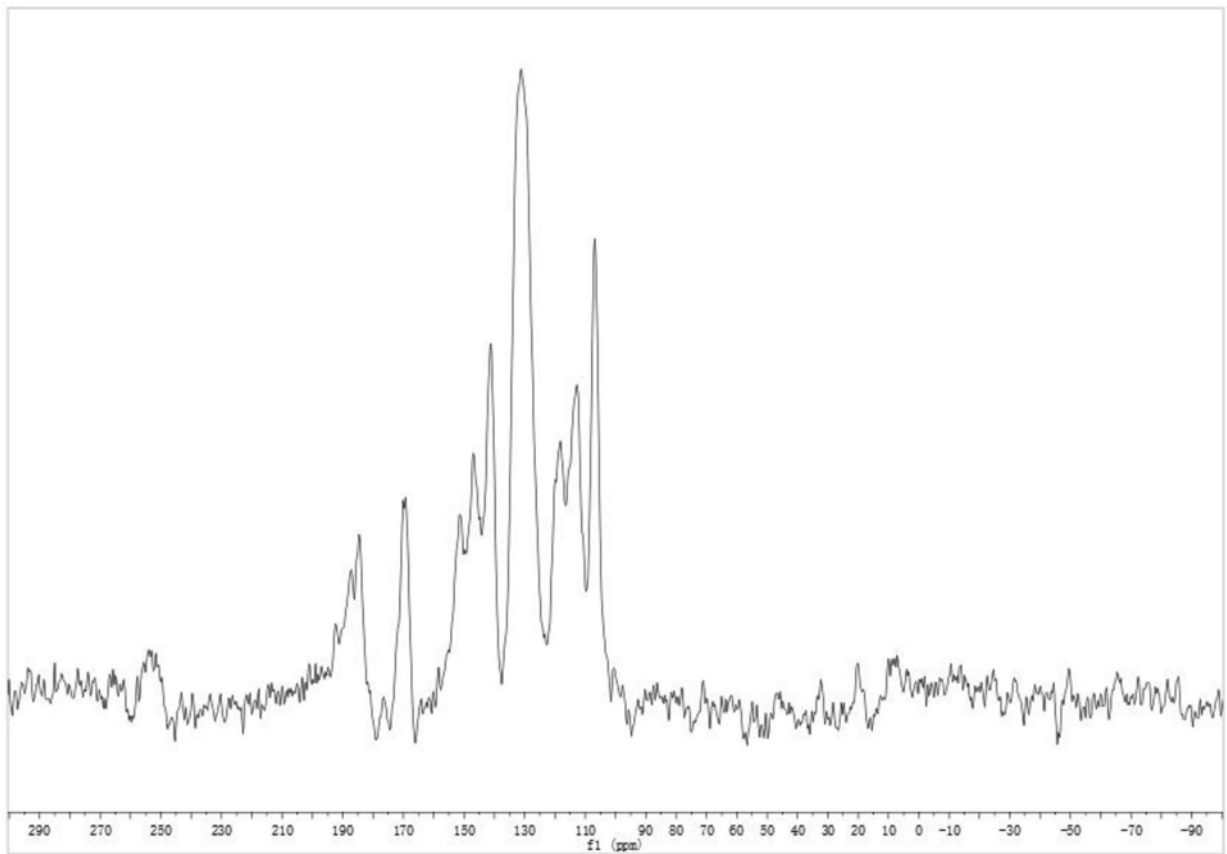


图12

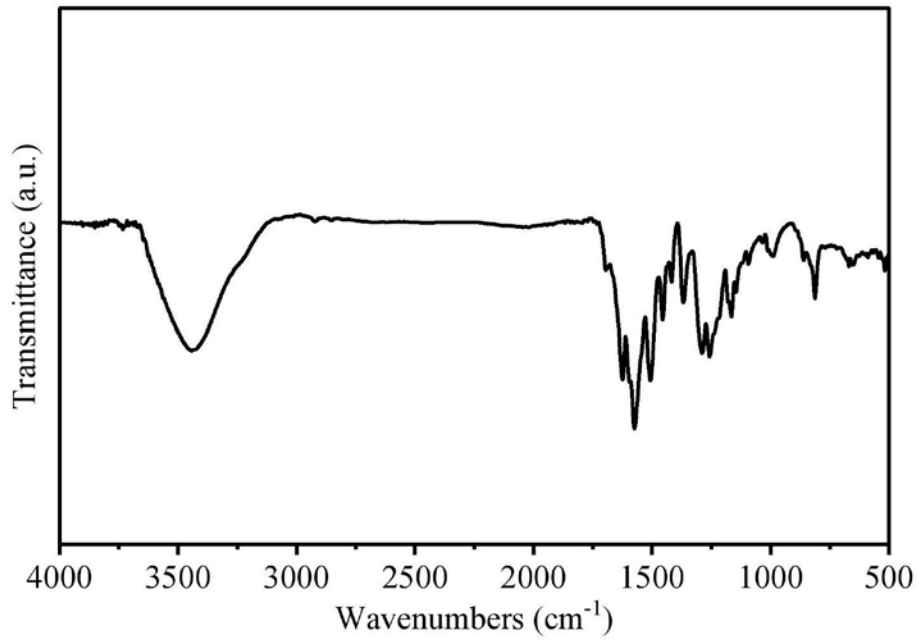


图13

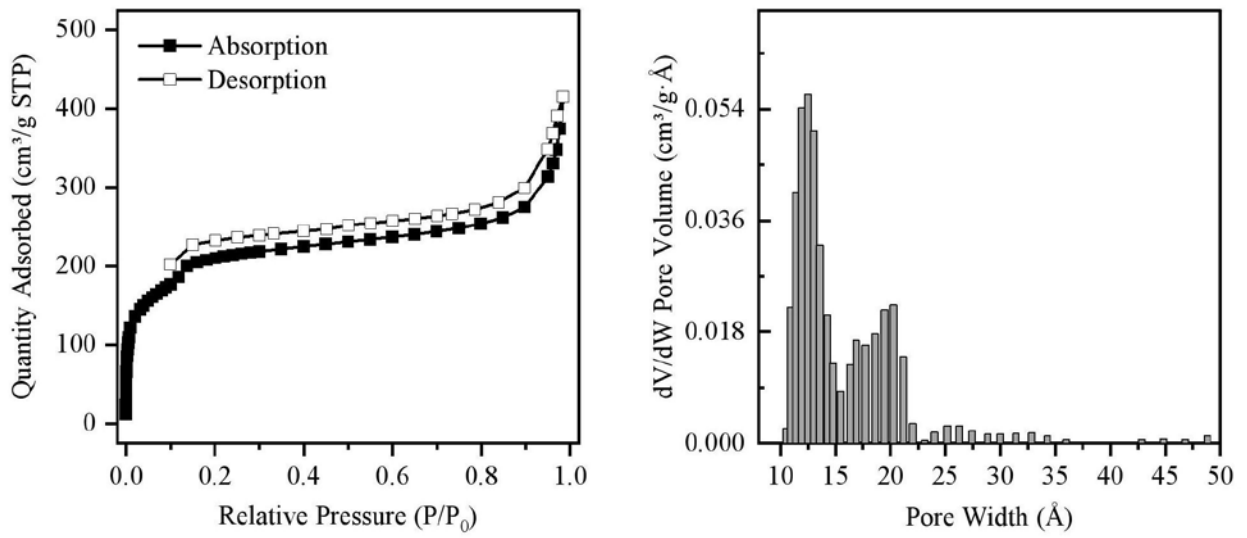


图14

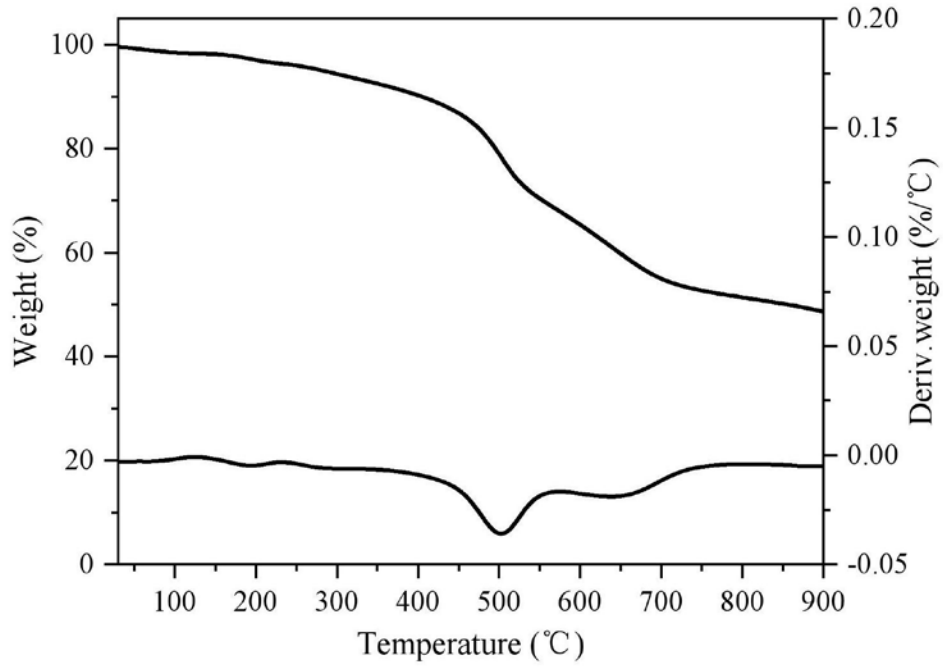


图15

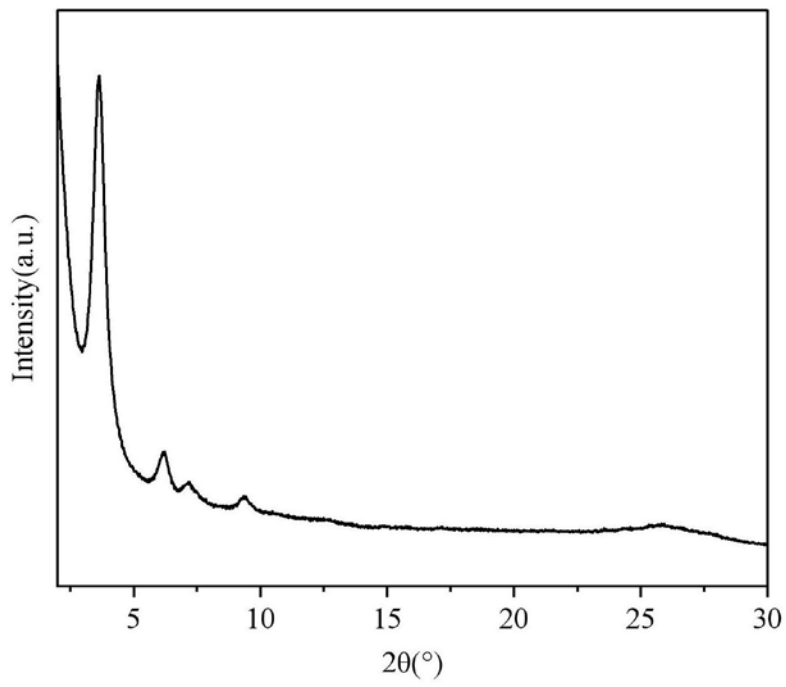


图16

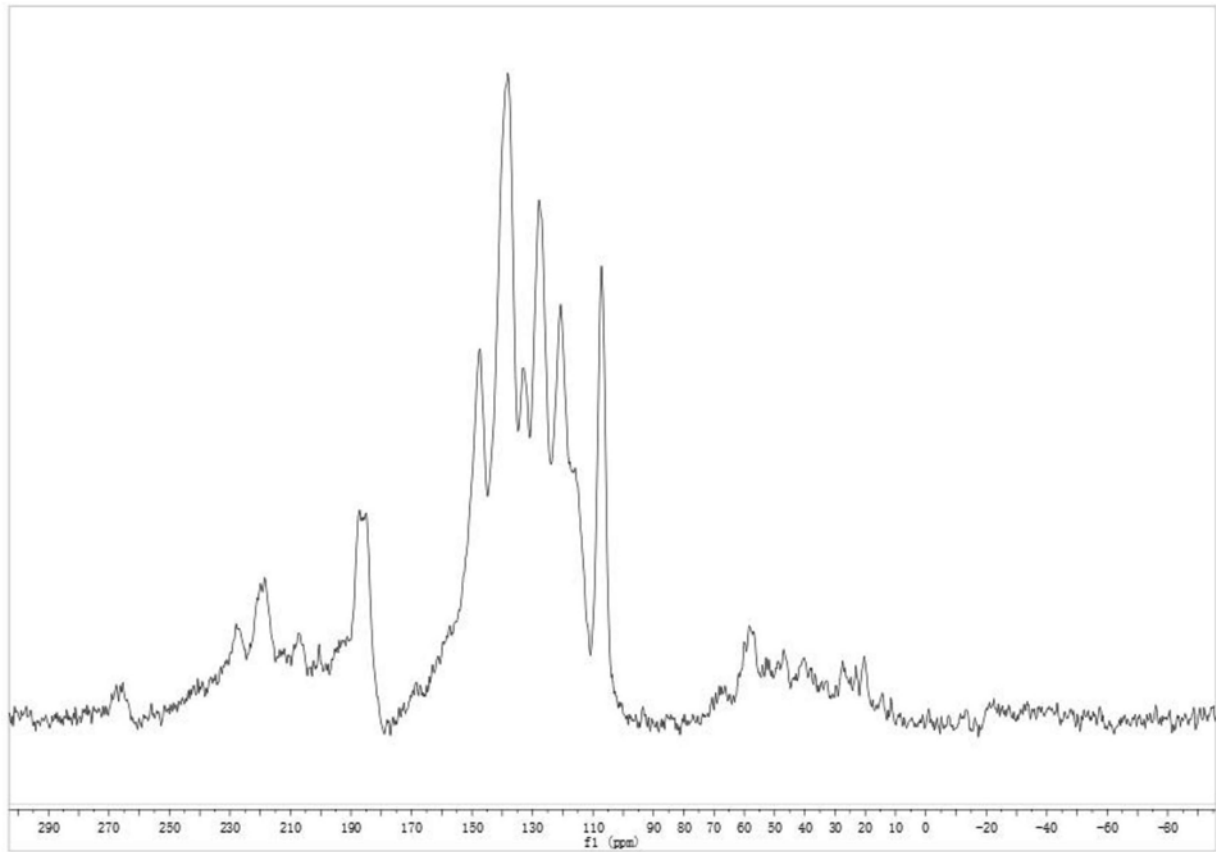


图17

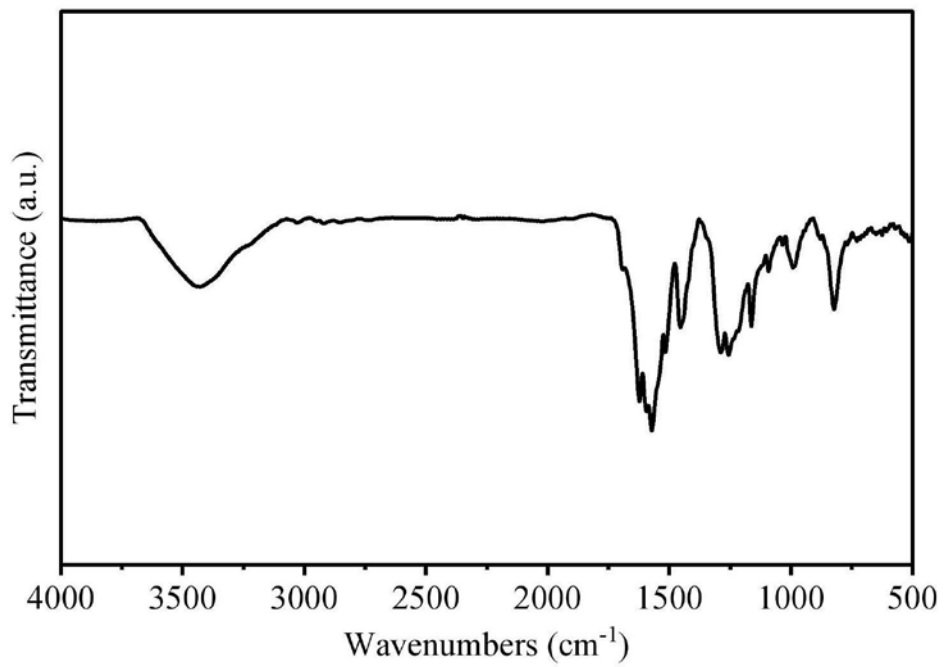


图18

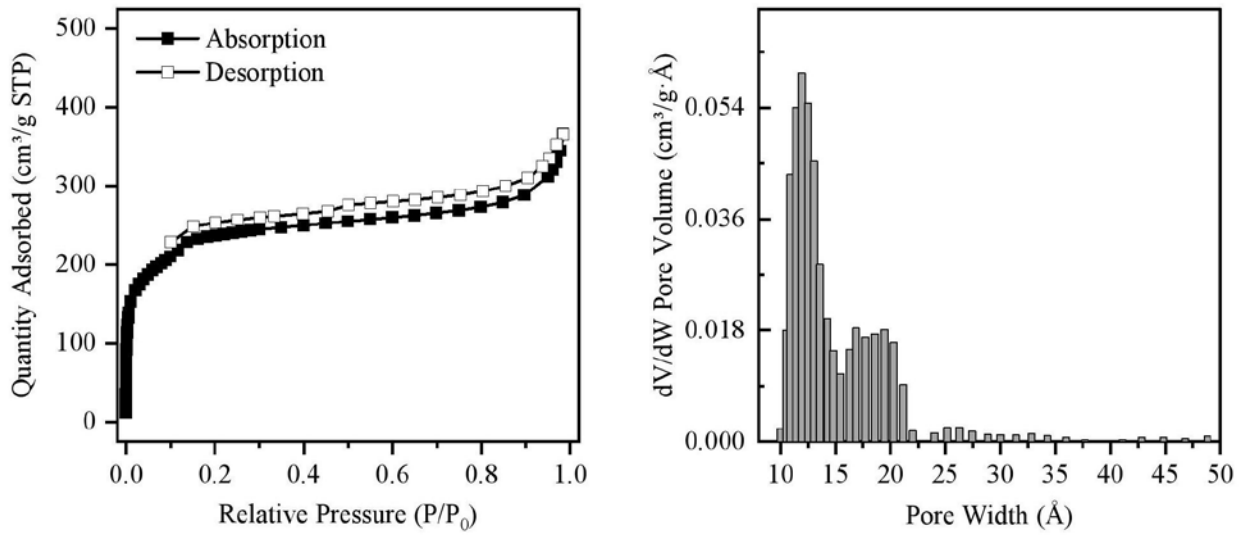


图19

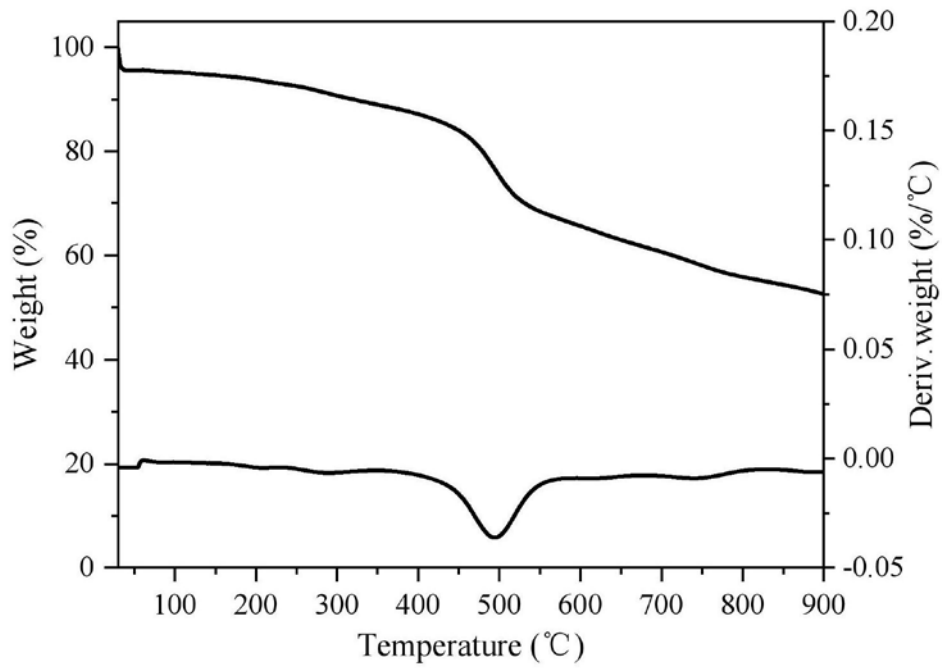


图20