

MULTIVARIADOS Y OTROS MARCOS METALORGÁNICOS Y USOS DE LOS MISMOS

REFERENCIA CRUZADA A LA APLICACIÓN RELACIONADA

[1] Esta solicitud reivindica la prioridad de la Solicitud de Patente Provisional de Estados Unidos No. 62 / 771,537 , presentada el 26 de noviembre de 2018 , que se incorpora aquí como referencia en su totalidad .

CAMPO

[2] La presente divulgación se refiere en general a la recolección de agua , y más específicamente a los sistemas y métodos para recolectar agua del aire circundante utilizando varios tipos de estructuras organometálicas .

ANTECEDENTES

[3] La escasez de agua ha sido indicada como uno de los principales riesgos globales en evolución por el Foro Económico Mundial en el reciente Informe de Riesgos Globales 2018. ¹ Aproximadamente dos tercios de la población mundial se enfrenta a la escasez de agua durante al menos un mes del año. ² Se espera que la crisis del suministro de agua se agrave con la población en aumento y el cambio climático en curso. ³ Así, se propusieron e implementaron diferentes estrategias para enfrentar este desafío global. ⁴

[4] Un ámbito de posibles soluciones se basa en el uso de la humedad atmosférica como un recurso hídrico omnipresente. ⁵ Esto incluye la recolección de niebla ⁶, la recolección de agua a través del rocío ⁷ o la concentración de vapor de agua mediante desecantes . ⁸ Sin embargo, estas tecnologías requieren la ocurrencia de una humedad relativa muy alta (HR 100%) o una alta inversión energética para la regeneración del sorbente empleado.

⁹

[5] Solo recientemente, se descubrió que las estructuras organometálicas (MOF) eran una clase prometedora de materiales que evitaban los desafíos descritos anteriormente de la recolección de agua del aire. ⁹ En particular, los MOF exhiben propiedades deseables para aplicaciones de recolección de agua en condiciones áridas, *es decir* . adsorción de grandes

cantidades de agua atmosférica a baja humedad relativa y desorción sucesiva con eficiencia energética sin pérdida de porosidad .

[6] Mientras que el empleo práctico de MOF para la recogida de agua se ha realizado recientemente , ¹⁰ Sólo se informan unos MOF para ser adecuado para la recogida de agua en condiciones áridas. ¹¹ Esta invención proporciona una guía para ajustar y mejorar las propiedades de absorción de agua mediante el empleo de estructuras organometálicas construidas a partir de una combinación de dos o más bloques de construcción , que generalmente se denominan MOF multivariantes (MTV) . ¹² Este enfoque no solo expandirá drásticamente la variedad de sistemas de recolección de agua, sino que también permitirá el ajuste de las propiedades de absorción de agua para la aplicación respectiva .

BREVE RESUMEN

[7] La invención proporciona estructuras multivariadas y otras estructuras organometálicas (MOF) para la recolección de agua y otros usos . En algunas variaciones, las estructuras organometálicas multivariadas (MTV-MOF) pueden tener metales mixtos en las unidades de construcción secundaria y / o ligandos orgánicos mixtos.

[8] En algunos aspectos, se proporciona un MOF que comprende núcleos repetidos, en los que los núcleos comprenden unidades de construcción secundaria (SBU) conectadas a ligandos orgánicos. En algunas variaciones, las unidades de construcción secundaria comprenden uno o más metales o complejos que contienen metales. En una variación, las unidades de construcción secundarias forman cadenas 1D en forma de varillas o grupos de metales multinucleares distintos. En ciertas variaciones, los ligandos orgánicos comprenden uno o más restos ditópicos lineales, restos ditópicos en forma de V, restos tritópicos trigonales, restos tetratópicos cuadrados o rectangulares o restos tetratópicos tetraédricos. En una variación, tales restos comprenden anillos de 5 o 6 miembros sustituidos con al menos dos grupos carboxilato.

[9] En un aspecto, la invención proporciona una estructura organometálica multivariante (MTV- MOF) de grupos de metales inorgánicos (unidades de construcción secundaria, SBU) y una combinación de dos o más unidades orgánicas / ligandos (enlazadores) diferentes.

[10] En otro aspecto, se proporciona un MOF formado por unidades de construcción secundarias y un tipo de ligando orgánico.

[11] En algunas realizaciones de lo anterior, los ligandos orgánicos son ditópicos lineales, ditópicos en forma de V, tritópicos trigonales, tetratópicos cuadrados o rectangulares o tetratópicos tetraédricos. En una variación, al menos uno de los ligandos orgánicos tiene forma de V como se describe en el presente documento.

[12] En algunas variaciones, las unidades de construcción secundaria son grupos de metal o comprenden un metal o un complejo que contiene metal. En ciertas variaciones, las unidades de construcción secundarias forman cadenas 1D en forma de varillas o grupos de metales multinucleares distintos.

[13] En algunas realizaciones, el metal en la unidad de construcción secundaria se selecciona de circonio, níquel, hierro, cobre, manganeso y aluminio, y / o de magnesio, calcio, estroncio, bario, titanio, zinc, indio, cadmio, hafnio. , plomo, cobalto y cromo.

[14] En un aspecto, la invención proporciona un dispositivo tal como un recolector de agua, que comprende una unidad de absorción de humedad que comprende uno o más de los MOF descritos en el presente documento.

[15] En un aspecto, la invención proporciona un método para usar uno o más de los MOF descritos en este documento, que comprende contener, almacenar y / o extraer de la composición un gas o fluido predeterminado, como CO_2 , H_2O , H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , etc.

[16] En un aspecto, la invención proporciona un método para usar uno o más de los MOF descritos en el presente documento, que comprende utilizar la composición para aplicaciones de recolección de agua o purificación de agua.

[17] En otro aspecto, la invención proporciona un recolector de agua que comprende una unidad de sorción de humedad que comprende un MOF de fórmula $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-PyIDC})$, en el que 2,5-PyIDC es 2,5- pirroledicarboxilato.

[18] En un aspecto, la invención proporciona un método de uso del recolector de agua que comprende aplicaciones de recolección o purificación de agua.

[19] La invención abarca todas las combinaciones de las realizaciones particulares enumeradas en este documento, como si cada combinación se hubiera enumerado laboriosamente.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

[20] La presente solicitud puede entenderse por referencia a la siguiente descripción tomada junto con las figuras adjuntas .

[21] FIG . S. **1 A** y **1B** representan una lista no exhaustiva de compuestos que pueden usarse para formar ligandos orgánicos conectados a unidades de construcción secundarias en los MOF descritos en este documento . T enlazadores stos pueden también ser combinados de sistemas de recolección de agua para expandir el ámbito de los materiales MOF para la recogida de agua.

[22] FIG . S. **2** y **3** representan como modelo estructural de Al (OH) (2,5-PyIDC) . HIGO. **2** muestra la vista s a lo largo del eje a y del eje c. HIGO. **3** muestra un extracto de las unidades de construcción secundarias del MOF . O xygen átomos están situados en los vértices del octaedro, coordinar a un aluminio átomo en el centro del octaedro.

[23] FIG. **4** representa ac omparaci ó n de los datos de polvo de rayos x de difracción (PXRD) de la experimentalmente alcanzado MOF Al (OH) (2,5-PyIDC) y su modelo estructural propuesto .

[24] FIG. **5** representa un n análisis itrogen sorción en Al (OH) (2,5-PyIDC) llevado a cabo en 77 K (área de superficie BET = 1051 m ²/ g).

[25] FIG. **6** representa un w de isothermas de sorción ater de Al (OH) (2,5-PyIDC) llevado a cabo en 25 ° C.

[26] FIG. 7 representa como modelo estructural de Al (OH) (2,4-PyIDC): vista a lo largo del eje a (izquierda) y el eje c (derecha) . O xygen átomos están situados en los vértices del octaedro, coordinar a un aluminio átomo en el centro del octaedro.

[27] FIG. 8 representa una comparación de los datos de difracción de rayos X en polvo (PXRD) del MOF Al (OH) (2,4-PyIDC) obtenido experimentalmente y su modelo estructural propuesto .

[28] FIG. 9 representa un n análisis itrogen sorción en Al (OH) (2,4-PyIDC) conducte d a 77 K (área de superficie BET = 912 m ²/ g).

[29] FIG. 10 representa un w de isothermas de sorción ater de Al (OH) (2,4-PyIDC) llevado a cabo en 25 ° C.

[30] FIG. 11 representa como modelo estructural de Al (OH) (2,4-TDC) : vista a lo largo del eje a (izquierda) y el eje c (derecha) . O xygen átomos están situados en los vértices del octaedro, coordinar a un aluminio átomo en el centro del octaedro.

[31] FIG. 12 representa una comparación de los datos de difracción de rayos X en polvo (PXRD) del MOF Al (OH) (2,4-TDC) obtenido experimentalmente y su modelo estructural propuesto .

[32] FIG. 13 representa un n análisis itrogen sorción en Al (OH) (2,4-TDC) llevado a cabo en 77 K (área de superficie BET = 1101 m ²/ g).

[33] FIG. 14 representa una w ater isoterma de sorción de Al (OH) (2,4-TDC) llevado a cabo en 25 ° C.

[34] F IG . 15 representa estructuras químicas de ácido 2,5-furandicarboxílico (H ₂(2,5-FDC)) y ácido 2,4-tiofenodicarboxílico (H ₂(2,4-TDC)).

[35] F IG . 16 representa ac omparaci ó n de la p owder de difracción de rayos X (PXRD) analys e s a cabo en Al (OH) (2,5-FDC) , MTV-MOFAl (OH) (2,5-FDC) _{0.5} (2,4-TDC) _{0.5} y MOF-323 .

[36] FIG. 17 representa un ^1H - nuclear resonancia magnética análisis (RMN) realizado sobre los enlazadores $\text{H}_2(2,5\text{-FDC})$ (arriba) y $\text{H}_2(2,4\text{-TDC})$ (parte inferior), así como en el digerido (*es decir* , tratado como se describe en el Ejemplo 4 a continuación) MTV-MOF Al (OH) (2,5-FDC)_{0,5}(2,4-TDC)_{0,5} (centro) . Los números indican las intensidades de señal relativas de los respectivos picos determinados mediante integración.

[37] FIG. 18 representa una micrografía representativa de microscopía electrónica de barrido (SEM) del MTV-MOF Al (OH) (2,5-FDC)_{0,5}(2,4-TDC)_{0,5} .

[38] FIG S. 19 A-E representan diversos representante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) micrografía s y espectroscopia de dispersión de rayos X de energía (EDS) analys e s del MTV-MOF Al (OH) (2,5-FDC)_{0,5}(2,4-TDC)_{0,5} .

[39] FIG. 20 representa un w ater sorción analys e s sobre Al (OH) (2,5-FDC) , la MTV-MOF Al (OH) (2,5-FDC)_{0,5}(2,4-TDC)_{0,5}, y MOF- 323 a 25 ° C (P: presión de vapor parcial, P_{sat} : presión de vapor de saturación a 25 ° C).

[40] FIG. 21 representa una región de baja presión de la w ater sorción analys e s o n Al (OH) (2,5-FDC) , la MTV-MOF Al (OH) (2,5-FDC)_{0,5}(2,4-TDC)_{0,5}y MOF-323 a 25 ° C (P: presión de vapor parcial, P_{sat} : presión de vapor de saturación a 25 ° C).

[41] FIG. 22 representa estructuras químicas de ácido isoftálico (H_2IPA) y ácido 3,5-piridindicarboxílico ($\text{H}_2(3,5\text{-PynDC})$).

[42] FIG. 23 representa ac omparaci ó n de la difracción de rayos X en polvo (PXRD) análisis realizados sobre Al (OH) (3,5-PynDC) , la MTV-MOF Al (OH) (3,5-PynDC)_{0,56}(IPA)_{0,44} , y Al (OH) IPA .

[43] FIG. 24 representa un ^1H - N uclear resonancia magnética (RMN) análisis realizado sobre los enlazadores $\text{H}_2(3,5\text{-PynDC})$ (arriba) y H_2IPA (inferior), así como en el digerido (*es decir* , tratado como se describe en el Ejemplo 5 abajo) MTV-MOF Al (OH) (3,5-PynDC)_{0,56}(IPA)_{0,44} . Los números indican las intensidades de señal relativas de los respectivos picos determinados mediante integración.

[44] FIG. 25 representa un micrografía representante microscopía electrónica de barrido (SEM) de la MTV-MOF Al (OH) (3,5-PynDC)_{0,56} (IPA)_{0,44}.

[45] FIG. 26 A E- representan representante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) micrografía y la energía dispersiva de rayos X espectroscopia (EDS) análisis de la MTV-MOF Al (OH) (3,5-PynDC)_{0,56} (IPA)_{0,44}.

[46] FIG. 27 representa un water sorción análisis en Al (OH) (3,5-PynDC) , la MTV-MOF Al (OH) (3,5-PynDC)_{0,56} (IPA)_{0,44}, y Al (OH) IPA a 25 ° C (P: presión de vapor parcial, P_{sat}: presión de vapor de saturación a 25 ° C).

[47] FIG. 28 representa una región de baja presión de la water sorción análisis en Al (OH) (3,5-PynDC) , la MTV-MOF Al (OH) (3,5-PynDC)_{0,56} (2,4-TDC)_{0,44}, y Al (OH) IPA a 25 ° C (P: presión parcial de vapor, P_{sentó}: presión de vapor de saturación a 25 ° C).

DESCRIPCIÓN DETALLADA

[48] La siguiente descripción expone métodos, parámetros y similares ejemplares. Debe reconocerse, sin embargo, que dicha descripción no pretende ser una limitación del alcance de la presente divulgación, sino que se proporciona como una descripción de realizaciones ejemplares.

[49] A menos que esté contraindicado o se indique lo contrario, en estas descripciones y en toda esta especificación, los términos "un" y "una" significan uno o más, el término "o" significa y / o. Se entiende que los ejemplos y realizaciones descritos en este documento son solo para fines ilustrativos y que se sugerirán diversas modificaciones o cambios a la luz de los mismos a los expertos en la técnica y se incluirán dentro del espíritu y alcance de esta solicitud y alcance de las reclamaciones adjuntas.

[50] En un aspecto , aquí se proporcionan materiales híbridos orgánicos-inorgánicos, en particular estructuras metal-orgánicas (MOF), construidas a partir de uno o más bloques de construcción orgánicos, particularmente para aplicaciones de recolección de agua. Se ha demostrado que los MOF exhiben propiedades deseables para aplicaciones de recolección de agua en condiciones áridas. Por ejemplo, los MOF se pueden usar para adsorber grandes

cantidades de agua atmosférica a baja humedad relativa y desorción sucesiva con eficiencia energética sin pérdida de porosidad. Esta invención identifica MOFs reportados así como nuevos que son particularmente adecuados para la recolección de agua en condiciones áridas. Además, la invención proporciona tecnología para ajustar y mejorar las propiedades de recolección de agua mediante el empleo de MOF multivariados (MTV). Tales estructuras organometálicas se pueden construir a partir de una combinación de dos o más unidades / ligandos orgánicos.

[51] El enfoque descrito para ajustar las propiedades de absorción de agua se puede aplicar en dispositivos de recolección de agua basados en MOF. El agua recolectada se puede utilizar para consumo humano o riego de cultivos.

[52] Además, el ajuste de las propiedades de absorción de agua mediante el empleo de los MOF descritos en este documento se puede utilizar en otras aplicaciones basadas en la absorción de agua, como en bombas de calor, deshumidificadores, refrigeradores de adsorción, sistemas de enfriamiento solar, secadores, dispositivos emisores de luz orgánica y dispositivos de batería secundaria.

[53] La siguiente descripción describe varios tipos de MOF, incluidos los MOF de un solo enlazador y los MTV-MOF, para aplicaciones de sorción de agua, en particular la recolección de agua.

[54] En algunos aspectos, se proporciona un MOF que comprende núcleos repetidos, en los que los núcleos comprenden unidades de construcción secundarias conectadas a ligandos orgánicos.

[55] En algunas realizaciones, los ligandos orgánicos comprenden uno o más restos ditópicos lineales, restos ditópicos en forma de V, restos tritópicos trigonales, restos tetratópicos cuadrados o rectangulares o restos tetratópicos tetraédricos. En una variación, los ligandos orgánicos comprenden restos ditópicos en forma de V.

[56] En algunas variaciones de los ligandos orgánicos, tales restos comprenden anillos de 5 o 6 miembros sustituidos con al menos dos grupos carboxilato. En una variación, tales

restos comprenden anillos de 5 o 6 miembros sustituidos con dos grupos carboxilato.

[57] En ciertas variaciones, los ligandos orgánicos comprenden uno o más restos de Fórmula I- IX :

(I), en la que X^1 es NH, O o S, y cada uno de R^a y R^b es independientemente H o alquilo;

(II), en el que X^3 es NH, O o S, y cada uno de R^a y R^c es independientemente H o alquilo;

(III), donde X^2 es NH , O o S , y R^c es H o alquilo;

(IV), en el que X^1 es NH , O o S , y R^{un} es H o alquilo;

(V), en el que X^3 es NH, O o S, y R^{un} es H o alquilo;

(V I), en el que X^1 es NH, O o S ;

(VI I), en el que Y^1 , Y^2 e Y^3 son independientemente CH o N;

(VI I I), en el que X^3 es NH, O o S; y

(IX), donde Y^1 e Y^2 son independientemente CH o N.

[58] En una variación del resto de Fórmula (III), X^2 es NH u O, y R^c es H o alquilo.

[59] En una variante del resto de fórmula (IV), X^1 es NH o O, y R^{un} es H o alquilo.

[60] En una variante del resto de fórmula (V), X^1 es NH o O, y R^{un} es H o alquilo.

[61] En una variante del resto de fórmula (V I), X^1 es NH o O.

[62] En ciertas variaciones, los ligandos orgánicos comprenden uno o más restos de Fórmula (X), (X I) o (XI I):

o alquilo; (X), en el que cada uno de R^d , R^e y R^f es independientemente H

(X I), donde uno de Y^1 e Y^4 es N, y el resto de Y^4 e Y^1 es CH, o ambos Y^1 e Y^4 son N, y cada uno de R^d y R^e son independientemente H o alquilo; y

(X I I), en la que Y^1 es CH o N.

[63] En algunas variaciones de lo anterior, R^a , R^b , R^c , R^d , R^e y R^f son cada uno H.

[64] En algunos variación s , comprende cada ligando orgánicos . En otra variación de lo anterior, cada unidad de construcción secundaria comprende hidróxido de aluminio. Por

ejemplo, en una variación, el MOF es MOF-313.

[65] En algunas variaciones, cada ligando orgánico comprende . En otra variación de lo anterior, cada unidad de construcción secundaria comprende hidróxido de aluminio. Por

ejemplo, en una variación, el MOF es MOF- 314 .

[66] En algunas variaciones, cada ligando orgánico comprende . En otra variación de lo anterior, cada unidad de construcción secundaria comprende hidróxido de aluminio. Por

ejemplo, en una variación, el MOF es MOF- 323 .

[67] En algunas variaciones, el ligando orgánico s comprenden y . En otra variación de lo anterior, cada unidad de construcción secundaria comprende hidróxido de aluminio. Por ejemplo, en una variación, el MTV-MOF es $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})(2,4\text{-TDC})$. En ciertas variaciones, el MTV-MOF es $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})_w(2,4\text{-TDC})_v$, donde $w + v = 1$. En una cierta variación, el MTV-MOF es $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})_{0.5}(2,4\text{-TDC})_{0.5}$.

.

[68] En algunas variaciones, el ligando orgánico s comprenden y . En otra variación de lo anterior, cada unidad de construcción secundaria comprende hidróxido de aluminio. Por ejemplo, en una variación, el MTV-MOF es $\text{Al}(\text{OH})(3,5\text{-PynDC})(\text{IPA})$. En ciertas variaciones, el MTV-MOF es $\text{Al}(\text{OH})(3,5\text{-PynDC})_m(\text{IPA})_n$, donde $m + n = 1$. En una cierta variación, el MTV-MOF es $\text{Al}(\text{OH})(3,5\text{-PynDC})_{0.56}(\text{IPA})_{0.44}$.

.

[69] FIG. S. 1 A y 1B proporciona una lista no exhaustiva de compuestos que pueden usarse para formar ligandos orgánicos conectados a unidades de construcción secundarias en los MOF descritos en este documento. Los enlazadores s pueden también ser combinados de sistemas de recolección de agua para expandir el ámbito de los materiales MOF para la recogida de agua de forma espectacular.

[70] En otras realizaciones, las unidades de construcción secundaria comprenden uno o más metales o complejos que contienen metales. En algunas variaciones, las unidades de construcción secundaria forman cadenas en forma de varilla 1D o grupos de metales multinucleares distintos. En una variación, cada unidad de construcción secundaria comprende un metal o un complejo que contiene metal.

[71] En determinadas variaciones, cada unidad de construcción secundaria comprende circonio, níquel, hierro, cobre, manganeso, aluminio, magnesio, calcio, estroncio, bario, titanio, zinc, indio, cadmio, hafnio, plomo, cobalto o cromo, o un complejo de los mismos. En una variación, cada unidad de construcción secundaria comprende aluminio o un complejo que contiene aluminio.

[72] Como resultado de la naturaleza cooperativa de la condensación de agua en MOF, el uso de los MOF descritos en este documento, incluidos los MTV-MOF, podría permitir el cambio del valor de P/P_0 en el que se observa un paso pronunciado en el isoterma de sorción de vapor de agua. Además, la absorción total de agua de un MOF con ligandos voluminosos puede ser mejorado por “dopaje” con ligandos menos voluminosos debido al aumento resultante en el volumen de poros del MTV-sistema. También, enlazadores de otro modo que no forma un MOF pueden ser incluidos en un MTV-MOF, ampliando así el campo de los materiales de cosecha de agua enormemente.

[73] El enfoque puede ser empleado para la puesta a punto de un sistema de tal manera que las propiedades óptimas para una aplicación de sorción de agua deseada se puede lograr. Por lo tanto, el descrito invento habilita la síntesis de materiales de recolección de agua en la demanda.

[74] En algunas variaciones, proporcionada en este documento son de Al-MOF expositores 1D en forma de varilla SBUs construye a partir de moléculas en forma de V. Tal enfoque MTV también se puede emplear para otros sistemas de recolección de agua basados en MOF contruidos a partir de otros cationes metálicos y enlazadores con otras geometrías.

[75] En ciertas variaciones, las unidades de construcción secundaria están conectadas a los ligandos orgánicos a través de los átomos de oxígeno de los grupos carboxilato en los ligandos orgánicos a través de una geometría de octaedros compartidos por bordes cis o una geometría de octaedros compartidos por bordes trans.

[76] En otros aspectos, se proporcionan métodos para producir los MOF descritos en este documento. En algunas realizaciones, el método comprende combinar uno o más de los

compuestos expuestos en la FIG . S. **1 A** y **1B** con una solución metálica en condiciones básicas, a temperaturas elevadas. En algunas variaciones, la solución de metal comprende cualquiera de los metales descritos en este documento para los MOF. En otras variaciones, los compuestos de la FIG . S. **1 A** y **1B** y la solución de metal se combinan con una solución básica, como hidróxido de sodio. Se obtiene un sólido de la mezcla de reacción y se aísla. El producto aislado a continuación, se puede caracterizar usando cualquiera de los métodos o técnicas adecuadas conocidas en la técnica, incluyendo, por ejemplo, por difracción de rayos X (*por ejemplo* , polvo de difracción de rayos X).

[77] En otros aspectos más, se proporcionan métodos y sistemas para la recolección de agua utilizando uno o más de los MOF descritos en este documento. En un aspecto, se proporciona un método de recolección de agua, que comprende: un d sorción de agua de la atmósfera ambiente usando un sistema de recogida de aguas, en el que el sistema de captación de agua comprende uno o más de los MOF descrito aquí; desorber vapor de uno o más MOF; y recolectando agua del vapor. En otro aspecto, se proporciona un sistema de recolección de agua, que comprende una capa adsorbente que comprende uno o más de los MOF descritos en el presente documento. En algunas variaciones de los métodos y sistemas anteriores para la recolección de agua, los MOF utilizados son MTV-MOF.

[78] En algunas variaciones de lo anterior, el sistema de recolección de agua es un dispositivo pasivo, en el que la desorción de agua impulsada por la luz solar conduce a la saturación en un ambiente cerrado que, en consecuencia, conduce a la condensación del agua. En otras variaciones, el sistema de recolección de agua es un dispositivo activo, en el que se necesita un condensador para recolectar el agua. El condensador puede estar , por ejemplo, adyacente a la capa adsorbente en el sistema de recolección de agua.

REALIZACIONES ENUMERADAS

[79] Las siguientes realizaciones enumeradas son representativas de algunos aspectos de la invención.

1. Una composición que comprende una estructura organometálica multivariante (MTV-MOF) de grupos de metales inorgánicos (unidades de construcción secundaria, SBU) y una combinación de dos o más unidades orgánicas diferentes (enlazadores).

2. La composición de la realización 1, en la que los enlazadores se seleccionan entre enlazadores en forma de V, trigonales o tritópicos; o enlazadores tetratópicos de forma cuadrada / rectangular; o enlazadores tetratópicos tetraédricos.
3. La composición de la realización 1, en la que al menos uno de los enlazadores es un enlazador en forma de V descrito en el presente documento.
4. La composición de la realización 1, en la que los grupos de metales son cadenas infinitas en forma de varillas 1D o grupos de metales multinucleares distintos.
5. La composición de una cualquiera de realización s 1 a 4, en donde el metal MOF se selecciona de entre circonio, níquel, hierro, cobre, manganeso y aluminio, y / o de magnesio, calcio, estroncio, bario, titanio, zinc, indio, cadmio, hafnio, plomo, cobalto y cromo.
6. Un dispositivo, tal como un recolector de agua, que comprende una unidad de absorción de humedad que comprende la composición de una cualquiera de realización s 1 a 5.
7. Un método para usar la composición de una cualquiera de realización s 1 a 6, que comprende que contiene en, el almacenamiento y / o de extracción de la composición de un gas o predeterminada de fluido, tal como CO_2 , H_2O , H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , etc.
8. Un método de usar la composición de una cualquiera de realización s 1 a 6, que comprende la utilización de la composición para la recogida de agua o aplicación de purificación de agua s.
9. Un recolector de agua que comprende una unidad de absorción de humedad que comprende un MOF de fórmula $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-PyIDC})$, en el que 2,5-PyIDC es 2,5-pirrolledicarboxilato.
10. Un método de uso del recolector de la realización 9, para aplicaciones de recolección o purificación de agua.

11. Una estructura organometálica (MOF), que comprende núcleos repetidos, donde los núcleos comprenden unidades de construcción secundaria conectadas a ligandos orgánicos,

en el que las unidades de construcción secundaria comprenden uno o más metales o complejos que contienen metal es ,

En este documento, los ligandos orgánicos comprenden uno o más restos ditópicos lineales, restos ditópicos en forma de V, restos tritópicos trigonales, restos tetratópicos cuadrados o rectangulares o restos tetratópicos tetraédricos, en los que los restos comprenden anillos de 5 o 6 miembros sustituidos con al menos al menos dos grupos carboxilato, y

en el que las unidades de construcción secundaria están conectadas a los ligandos orgánicos a través de los átomos de oxígeno de los grupos carboxilato en los ligandos orgánicos.

12. El MOF de la realización 11, en el que las unidades de construcción secundarias forman cadenas en forma de varilla 1D o agrupaciones metálicas multinucleares distintas .

13. El MOF de la realización 11 o 12 , en el que los ligandos orgánicos comprenden uno o más restos de Fórmula (I) - (XI I) :

(I), en la que X^1 es NH, O o S, y cada uno de R^a y R^b es independientemente H o alquilo;

(II), en el que X^3 es NH, O o S, y cada uno de R^a y R^c es independientemente H o alquilo;

(III), donde X^2 es NH, O o S, y R^c es H o alquilo;

(IV), en el que X^1 es NH, O o S, y R^{un} es H o alquilo;

(V), en el que X^3 es NH, O o S, y R^{un} es H o alquilo;

(V I), en el que X^1 es NH, O o S;

(VI I), en el que Y^1 , Y^2 e Y^3 son independientemente CH o N;

(VI I I), en el que X^3 es NH, O o S;

(IX), donde Y^1 e Y^2 son independientemente CH o N.

(X), en el que cada uno de R^d , R^e y R^f es independientemente H o alquilo;

(XI), donde uno de Y^1 e Y^4 es N, y el resto de Y^4 e Y^1 es CH, o ambos Y^1 e Y^4 son N, y cada uno de R^d y R^e son independientemente H o alquilo; y

(XII), en la que Y^1 es CH o N.

14. El MOF de la realización 13, en el que los ligandos orgánicos comprenden uno o más restos de Fórmula (I) - (VII).

15. El MOF de la realización 13, en el que los ligandos orgánicos comprenden uno o más restos de Fórmula (VIII) o (IX).

16. El MOF de la realización 13, en el que los ligandos orgánicos comprenden uno o más restos de Fórmula (X), (XI) o (XII).

17. El MOF de una cualquiera de realización s 13 a 16, en el que R^a , R^b , R^c , R^d , R^e y R^f son cada uno H.

18. El MOF de la realización 11 o 12 , en el que los ligandos orgánicos comprenden uno o más restos:

’ ’ ’

’ ’ ’

’ ’

’ ’ ’

’ ’

’ ’ ’

‘ ‘ ‘

‘ ‘ ‘ ‘ ‘

‘ ‘ ‘ ‘ ‘

‘ ‘ ‘ ‘ ‘

19. El MOF de la realización 11 o 12, en el que los ligandos orgánicos comprenden uno o más restos:

,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

, , ,

, , O .

20. El MOF de la realización 11 o 12, en el que los ligandos orgánicos comprenden uno o más restos:

, , , , , , O .

21. Las MOF de una cualquiera de las realizaciones 18 a 20 , en las que los ligandos orgánicos comprenden un resto.

22. Las MOF de una cualquiera de las realizaciones 18 a 20, en las que los ligandos orgánicos comprenden dos restos.

23. Las MOF de una cualquiera de las realizaciones 18 a 20, en las que los ligandos orgánicos comprenden una pluralidad de restos.

24. El MOF de una cualquiera de realizaciones 11 a 17, en el que cada ligando orgánico comprende un resto de fórmula (I) - (XI), y el MOF es un armazón organometálico de un solo enlazador.

25. El MOF de la realización 24, en el que cada ligando orgánico comprende un resto de Fórmula (I) - (VI), y el MOF es una estructura organometálica de un solo enlazador.

26. El MOF de la realización 24 en el que cada ligando orgánico comprende:

, , ,

, , ,

, ,

, , ,

, , O .

27. El MOF de la realización 24 , en el que cada ligando orgánico

comprende .

28. El MOF de la realización 27 , en el que cada unidad de construcción secundaria comprende hidróxido de aluminio.

29. El MOF de la realización 28, en el que el MOF es MOF-313.

30. El MOF de la realización 24, en el que cada ligando orgánico

comprende .

31. El MOF de la realización 30 , en el que cada edificio secundario unitario comprende hidróxido de aluminio.

32. El MOF de la realización 31, en el que el MOF es MOF- 314 .

33. El MOF de la realización 24, en el que cada ligando orgánico

comprende .

34. El MOF de la realización 33 , en el que cada edificio secundario unitario comprende hidróxido de aluminio.

35. El MOF de la realización 34, en el que el MOF es MOF- 323 .

36. El MOF de una cualquiera de realizaciones 11 a 20, en el que el MOF es un multivariante almacén organometálico (MTV- MOF).

37. El MOF de la realización 36, en el que los ligandos orgánicos comprenden una pluralidad de restos de Fórmula (I) - (VI).

38. El MOF de la realización 36, en el que los ligandos orgánicos comprenden dos restos de Fórmula (I) - (VI).

39. El MOF de la realización 36, en el que los ligandos orgánicos comprenden una pluralidad de restos de Fórmula (I) - (XII).

40. El MOF de la realización 36, en el que los ligandos orgánicos comprenden dos restos de Fórmula (I) - (XII).

41. El MOF de la realización 36, en el que el ligando orgánico s

comprenden y.

42. El MOF de la realización 41, en el que cada edificio secundario unit comprende hidróxido de aluminio.

43. El MOF de la realización 42, en el que el MOF es $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})(2,4\text{-TDC})$; o $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})_w(2,4\text{-TDC})_v$, en el que $w + v = 1$; o $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})_{0,5}(2,4\text{-TDC})_{0,5}$.

44. El MOF de la realización 36, en el que el ligando orgánico s

comprenden y.

45. El MOF de la realización 44 , en el que cada unidad de construcción secundaria comprende hidróxido de aluminio .
46. El MOF de la realización 45, en el que el MOF es $\text{Al}(\text{OH})(3,5\text{-PynDC})(\text{IPA})$, u opcionalmente $\text{Al}(\text{OH})(3,5\text{-PynDC})_m(\text{IPA})_n$, donde $m + n = 1$; o $\text{Al}(\text{OH})(3,5\text{-PynDC})_{0.56}(\text{IPA})_{0.44}$.
47. El MOF de una cualquiera de realización s 1 a 46 , en el que cada unidad de construcción secundaria comprende zirconio, níquel, hierro, cobre, manganeso, aluminio, magnesio, calcio, estroncio, bario, titanio, zinc, indio, cadmio, hafnio, plomo, cobalto o cromo o un complejo de los mismos.
48. El MOF de una cualquiera de realización s 11 a 47 , en el que cada unidad comprende edificio secundario de aluminio o de una aleación de aluminio que contiene complejo .
49. El MOF de una cualquiera de realización s 11 a 48 , en el que las unidades de construcción secundarias forman 1D en forma de varilla cadenas, y los ligandos orgánicos comprenden uno o más restos ditópicas en forma de v.
50. El MOF de la realización 49 , en el que las unidades de construcción secundarias están conectadas a los ligandos orgánicos a través de los átomos de oxígeno de los grupos carboxilato en los ligandos orgánicos mediante una geometría de octaedros compartidos por bordes cis o una geometría de octaedros compartidos por bordes trans.
51. Un método de recolección de agua, que comprende:
adsorción de agua de la atmósfera ambiente usando un sistema de recogida de aguas, en el que el sistema de captación de agua comprende uno o más MOF de una cualquiera de realización s 11 a 50 ;
desorber vapor de uno o más MOF; y
recolectando agua del vapor.
52. El método de la realización 51 , en el que el agua se recoge del vapor usando un condensador.

53. Un sistema de captación de agua, que comprende una capa de adsorbente que comprende uno o más MOF de una cualquiera de realizaciones 11 a 50.
54. El sistema de la realización 53, que comprende además un condensador adyacente a la capa adsorbente.
55. El sistema de la realización 53, en el que el sistema es un sistema de recogida de agua pasivo.
56. A MOF de una cualquiera de realizaciones 11 a 50 para su uso en la captación de agua o la purificación de agua.
57. A MOF de una cualquiera de realizaciones 11 a 50 para su uso en bombas de calor, deshumidificadores, refrigeradores de adsorción, los sistemas de refrigeración solares, secadoras, dispositivos orgánicos emisores de luz, o dispositivos de baterías secundarias.
58. Un método de usar el MOF de una cualquiera de realizaciones 11 a 50, que comprende que contiene en, el almacenamiento en y / o extraer de la MOF un gas predeterminado o fluido.
59. El método de la realización 58, en el que el gas o fluido es CO_2 , H_2O , H_2 , CH_4 , C_2H_4 o C_2H_2 , o cualquier combinación de los mismos.

EJEMPLOS

[80] Los siguientes ejemplos son meramente ilustrativos y no pretenden limitar ningún aspecto de la presente divulgación de ninguna manera.

Ejemplo 1

Síntesis y caracterización de MOF-313

[81] Para ilustrar una manera ejemplar de sintetizar MOFs basados en SBU tipo varilla 1D, la síntesis y caracterización de $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-PyIDC})$ ($2,5\text{-PyIDC} = 2,5\text{-}$

pirrolledicarboxilato), un MOF adecuado para aplicaciones de sorción de agua, se describe aquí. Este compuesto también se conoce como MOF-313.

Síntesis:

[82] Se disolvieron 77,5 mg de ácido 2,5- pirrolledicarboxílico (0,5 mmol) en 4,5 ml de solución acuosa de NaOH (0,139 M) con calentamiento. Entonces, 500 l acuosa AlCl_3 solución (1 se añadió M). La precipitación resultante se disolvió calentando y la solución se colocó en un horno precalentado a 100°C . Después de dos horas, la precipitación se separó por filtración. El sólido se lavó cinco veces con agua durante un día y cinco veces con metanol durante otro día. La eliminación del disolvente a presión reducida dio como resultado 15 mg $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-PyIDC})$.

Caracterización PXRD :

[83] La estructura (figura S . 2 y 3) de la MOF sintetizado se verificó base de polvo de difracción de rayos X (PXRD) de análisis (Fig. 4). Se demostró que la estructura estaba construida a partir de SBU en forma de varilla 1D conectadas por ligandos enlazadores de 2,5-pirrolledicarboxilato.

Porosidad y superficie:

[84] Para analizar la porosidad y el área superficial de la estructura organometálica, se recogió una isoterma de nitrógeno a 77 K (Figura 5). Con base en el modelo BET, la superficie se estimó en $1051 \text{ m}^2/\text{g}$.

Propiedades de sorción de agua:

[85] La isoterma de sorción de agua de exposiciones ed un paso empinado en P/P_0 = 0,12 (figura 6) . Agua vapor captación comienzan ed a estabilizarse en P/P_0 = 0,15 y Reache d aproximadamente $480 \text{ cm}^3/\text{g}$ (STP) a plena saturación del material. Es importante destacar que solo se observó una histéresis mínima o, en el caso óptimo, sin histéresis .

Ejemplo 2

Síntesis y caracterización de MOF-314

[86] para ilustrar un n ejemplar manera de sintetizar 1D en forma de varilla MOF basados SBU, la síntesis y caracterización de $\text{Al}(\text{OH})(2,4\text{-PyIDC})$ ($2,4\text{-PyIDC} = 2,4\text{-pyrroledicarboxyl comió}$), un MOF adecuado para aplicaciones de sorción de agua, se describe aquí. Este compuesto también se conoce como MOF-314.

Síntesis:

[87] 2,4-PyrR ácido oledicarboxylic [$\text{H}_2(2,4\text{-PyIDC})$; 75,0 mg] se disolvió completamente en una solución acuosa de NaOH (0,43 M, 14,517 ml). Luego, se añadió una solución acuosa de AlCl_3 (1 M, 0,483 ml) que dio como resultado una precipitación blanca. La suspensión resultante se calentó a 100°C en un horno precalentado y la solución se volvió transparente después de unos pocos minutos. La reacción se detuvo después de 6 horas. El sólido blanquecino resultante se filtró y lavó tres veces con H_2O y tres veces con metanol durante un periodo de un día de cada. Después de calentar a 120°C al vacío ($\sim 10^{-3}$ mbar) durante 6 horas, se activó MOF-314 [$\text{Al}(\text{OH})(2,4\text{-PyIDC})$; 35 mg].

Caracterización PXRD :

[88] La estructura (Figura 7) del MOF sintetizado se verificó basándose en el análisis de difracción de rayos X en polvo (PXRD) (Figura 8). Se demostró que la estructura estaba construida a partir de SBU en forma de varilla 1D conectadas por ligandos enlazadores de 2,4 - pirroledicarboxilato.

Porosidad y superficie:

[89] Para analizar la porosidad y el área superficial de la estructura organometálica, se recogió una isoterma de nitrógeno a 77 K (Figura 9). Con base en el modelo BET, la superficie se estimó en $912\text{ m}^2/\text{g}$.

Propiedades de sorción de agua:

[90] La isoterma de sorción de agua de exposiciones en un paso empinado en $P / P_0 = 0,1$ (Fig. 10) . Agua vapor captación comienzan a estabilizarse en $P / P_0 = 0.2$ y Reache d aproximadamente $535 \text{ cm}^3/\text{g}$ (STP) a plena saturación del material. Es importante destacar que solo se observó una histéresis mínima o, en el caso óptimo, sin histéresis .

Ejemplo 3

Síntesis y caracterización de MOF-323

[91] para ilustrar un n ejemplar manera de sintetizar 1D en forma de varilla MOF basados SBU, la síntesis y caracterización de Al (OH) (2,4-TDC) (2,4-TDC = 2,4-thiophenedicarboxylate) , una MOF adecuado para aplicaciones de sorción de agua , se describe aquí. Este compuesto también se conoce como MOF-323.

Síntesis:

[92] ácido 2,4-tiofendicarboxílico ($\text{H}_2(2,4\text{-TDC})$; 98,9 mg) se disolvió en solución de KOH (0,139 M, 6,187 ml) y etanol (3,239 ml). Entonces, acuosa AlCl_3 Se añadió una solución (1 M, 0,574 ml). La solución transparente resultante se calentó a 100°C en un horno precalentado. Después de 24 horas, el precipitado blanco resultante se filtró y se lavó tres veces con H_2O y tres veces con metanol durante un periodo de un día de cada. Después de calentar a 60°C al vacío ($\sim 10^{-3} \text{ mbar}$) durante 6 horas, se obtuvo MOF-323 activado (Al (OH) (2,4-TDC) ; 60 mg).

Caracterización PXRD :

[93] La estructura (Figura 11) del MOF sintetizado se verificó basándose en el análisis de difracción de rayos X en polvo (PXRD) (Figura 12). La estructura ha demostrado ser construido a partir de 1D en forma de varilla SBUs conectado por 2,4-thiophenedicarboxyl comieron ligandos enlazador.

Porosidad y superficie:

[94] Para analizar la porosidad y el área superficial de la estructura organometálica, se recogió una isoterma de nitrógeno a 77 K (Figura 13). Con base en el modelo BET, la superficie se estimó en $1101 \text{ m}^2/\text{g}$.

Propiedades de sorción de agua:

[95] La isoterma de sorción de agua de exposiciones en un paso empinado en $P / P_0 = 0.16$ (Fig. 14). Agua vapor captación comienzan a estabilizarse en $P / P_0 = 0.21$ y Reache d aproximadamente $470 \text{ cm}^3/\text{g}$ (STP) a plena saturación del material. Es importante destacar que solo se observó una histéresis mínima o, en el caso óptimo, sin histéresis.

Ejemplo 4

Síntesis y caracterización de MTV-MOF

[96] Para ilustrar una manera ejemplar de sintetizar un sistema MTV-MOF ejemplar, la síntesis y caracterización de $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})_{0.5}(2,4\text{-TDC})_{0.5}$ ($2,5\text{-FDC} = 2,5\text{-furandicarboxylate}$; $2,4\text{-TDC} = 2,4\text{-thiophenedicarboxylate}$; Fig. 15), un MTV-MOF adecuado para aplicaciones de sorción de agua, se describe aquí.

Síntesis del MTV-MOF:

[97] Se disolvieron ácido 2,5-furandicarboxílico ($\text{H}_2(2,5\text{-FDC})$; 44,9 mg) y ácido 2,4-tiofenodicarboxílico ($\text{H}_2(2,4\text{-TDC})$; 49,5 mg) en una solución acuosa de KOH. (0,139 M, 6,187 ml) y etanol (3,239 ml) (Figura 15). Entonces, acuosa AlCl_3 Se añadió una solución (1 M, 0,574 ml). La solución resultante se calentó a 100°C en un horno precalentado. Después de 24 horas, el precipitado blanco resultante se filtró y se lavó tres veces con H_2O y tres veces con metanol durante un periodo de un día de cada. Después de calentar a 120°C al vacío ($\sim 10^{-3} \text{ mbar}$) durante 6 horas, se obtuvo el MTV-MOF $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})_{0.5}(2,4\text{-TDC})_{0.5}$ (35 mg) activado.

Síntesis de los MOF de un solo enlazador utilizados para la comparación:

[98] $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})$ (también conocido como MIL-160) se sintetizó disolviendo $\text{H}_2(2,5\text{-FDC})$ (78,0 mg) en solución acuosa de KOH (0,079 M, 9,5 ml) y añadiendo acuosa AlCl_3 solución (1 M, 0,5 ml). La solución resultante se calentó a 100°C durante la noche. El precipitado blanco resultante se filtró y se lavó tres veces con H_2O y tres veces con metanol durante un periodo de un día de cada. Después de calentar a 120°C al vacío (~ 10

⁻³mbar) durante 6 horas, se obtuvo Al (OH) (2,5-FDC) activado (40 mg). Se sintetizó Al (OH) (2,4-TDC) (MOF-323) como se describió anteriormente.

Caracterización de PXRD c :

[99] El MTV- MOF sintetizado se verificó basándose en el análisis de difracción de rayos X en polvo (PXRD) y se comparó con Al (OH) (2,5-FDC) y MOF-323 (Figura **16**).

Análisis de RMN:

[100] Las muestras lavadas y activadas se sometieron a una solución de NaOD (5% en D₂ O) antes del análisis de resonancia magnética nuclear (RMN). En estas condiciones, el MTV-MOF de aluminio se disolvió en sus componentes y se empleó el análisis de ¹H-RMN basado en solución para analizar su composición de molécula enlazadora (Figura **17**) .

Micrografía de microscopía electrónica de barrido (SEM):

[101] La forma y morfología general del cristal en una micrografía SEM de MTV-MOF Al (OH) (2,5-FDC)_{0,5}(2,4-TDC)_{0,5}(Figura **18**) indicó pureza de fase.

Micrografía de microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS):

[102] Una micrografía SEM y un análisis EDS del MTV-MOF Al (OH) (2,5-FDC)_{0,5}(2,4-TDC)_{0,5}(FIG . S. **19 A-E**) indicó una distribución uniforme de los elementos carbono (C), oxígeno (O), aluminio (Al) y azufre (S) en todos los cristales. Junto con los datos de RMN, esto indicó que ambos enlazadores están presentes y distribuidos uniformemente en todos los cristales.

Propiedades de absorción de agua :

[103] Water sorción análisis sobre Al (OH) (2,5-FDC) , la MTV-MOF Al (OH) (2,5-FDC)_{0,5}(2,4-TDC)_{0,5}, y MOF-323 en 25 ° C (Fig S . 20 y 21) indicaron que MTV-sistemas se pueden utilizar para ajustar las propiedades de adsorción de agua de MOF.

Ejemplo 5

Síntesis y caracterización de MTV-MOF

[104] Para ilustrar un n ejemplar forma de sintetizar un tro ejemplar sistema de MTV-MOF, la síntesis y caracterización de Al (OH) (3,5-PynDC)_{0,56}(IPA)_{0,44}(3,5-PynDC = 3,5-piridindicarboxilato; IPA = isoftalato; Figura 22) , un MTV- MOF adecuado para aplicaciones de sorción de agua , se describe aquí.

Síntesis del MTV-MOF:

[105] Se disolvieron ácido isoftálico (H₂IPA; 41,5 mg) y ácido 3,5-piridindicarboxílico (H₂(3,5-PynDC) ; 41,8 mg) en H₂O (4 ml) y etanol (5 ml). (FIGURA 22) . Entonces, acuosa AlCl₃se añadieron (1 M, 0,5 ml) y solución acuosa de urea (2 M, 0,5 ml). La solución resultante se calentó a 100 ° C en un horno precalentado. Después de 24 horas, el precipitado blanco resultante se filtró y se lavó tres veces con H₂O y tres veces con metanol durante un periodo de un día de cada. Después de calentar a 120 ° C bajo vacío (~ 10⁻³mbar) durante 6 horas, se obtuvo el MTV-MOF Al (OH) (3,5-PynDC)_{0,56}(IPA)_{0,44}(70 mg) activado . .

Síntesis de los MOF de un solo enlazador utilizados para la comparación:

[106] Para sintetizar Al (OH) (3,5-PynDC) (también conocido como CAU-10-piridina), ácido 3,5-piridindicarboxílico (H₂(3,5-PynDC) ; 83,5 mg) se disolvió en H₂O (4 ml) y etanol (5 ml). Entonces, acuosa AlCl₃se añadió (1 M, 0,5 ml) y solución acuosa de urea (2 M, 0,5 ml). La solución resultante se calentó a 100 ° C en un horno precalentado. Después de 24 horas, el precipitado blanco resultante se filtró y se lavó tres veces con H₂O y tres veces con metanol durante un periodo de un día de cada. Después de calentar a 120 ° C al vacío (~ 10⁻³mbar) durante 6 horas, se obtuvo Al (OH) (3,5-PynDC) (70 mg). El Al (OH)

IPA (también conocido como CAU-10) se sintetizó basándose en un procedimiento informado anteriormente .^{dieciséis}

Caracterización de PXRD c :

[107] El MTV- MOF sintetizado se verificó basándose en análisis de difracción de rayos X en polvo (PXRD) y se comparó con Al (OH) (3,5-PynDC) y Al (OH) IPA (Figura **23**).

Análisis de RMN:

[108] Las muestras lavadas y activadas se sometieron a una solución de NaOD (5% en D₂ O) antes del análisis de resonancia magnética nuclear (RMN). En estas condiciones, el aluminio MTV-MOF disolvió en sus componentes, de manera que a base de solución¹ análisis de H-RMN se podría emplear para analizar su composición molécula de enlace (Fig. **24**).

Micrografía de microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS):

[109] Una micrografía SEM y análisis EDS del MTV-MOF Al (OH) (3,5-PynDC)_{0.56} (IPA)_{0.44} (FIG . S. **25** y **26 A-E**) indicó una distribución uniforme de los elementos carbono (C), oxígeno (O), aluminio (Al) y azufre (S) en todos los cristales. Junto con los datos de RMN, esto indicó que ambos enlazadores están presentes y distribuidos uniformemente en todos los cristales.

Propiedades de absorción de agua :

[110] Water sorción análisis sobre Al (OH) (3,5-PynDC) , la MTV-MOF Al (OH) (3,5-PynDC)_{0.56} (IPA)_{0.44}, y Al (OH) IPA a 25 ° C (Fig S . **27** y **28**) indicaron que MTV-sistemas se pueden utilizar para ajustar las propiedades de adsorción de agua de MOF.

[111] Referencias

- (1) Foro Económico Mundial. *The Global Risks Report 2018, 13a edición* ; 2018.
- (2) Mekonnen, MM; Hoekstra, AY Cuatro mil millones de personas se enfrentan a una grave escasez de agua. *Sci. Adv.* **2016** , 2 (2), e1500323 – e1500323.
- (3) Vorosmarty, CJ Global Water Resources: Vulnerability from Climate Change and Population Growth. *Ciencia (80-.)*. **2000** , 289 (5477), 284–288.
- (4) Wada, Y .; Gleeson, T .; Esnault, L. Wedge Approach to Water Stress. *Nat. Geosci.* **2014** , 7 (9), 615–617.
- (5) Wahlgren, RV Atmospheric Water Vapor Processor Designs for Potable Water Production: A Review. *Agua Res.* **2001** , 35 (1), 1–22.
- (6) Klemm, O .; Schemenauer, RS; Lummerich, A .; Cereceda, P .; Marzol, V .; Corell, D .; Van Heerden, J .; Reinhard, D .; Gherezghiher, T .; Olivier, J .; et al. La niebla como recurso de agua dulce: descripción general y perspectivas. *Ambio* **2012** , 41 (3), 221 - 234.
- (7) Tomaszekiewicz, M .; Abou Najm, M .; Beysens, D .; Alameddine, I .; El-Fadel, M. Dew como recurso hídrico no convencional sostenible: una revisión crítica. *Reinar. Rev.* **2015** , 23 (4) 425 - 442.
- (8) Células, BS; Johansson, MB; Johansson, E. Artículo aceptado. No. Iv.
- (9) Furukawa, H .; Gándara, F .; Zhang, Y.-B .; Jiang, J .; Queen, WL; Hudson, MR; Yaghi, OM Adsorción de agua en metales porosos : estructuras orgánicas y materiales relacionados. *Mermelada. Chem. Soc.* **2014** , 136 (11), 4369 - 4381.
- (10) Fathieh, F .; Kalmutzki, MJ; Kapustin, EA; Waller, PJ; Yang, J .; Yaghi, OM Práctica producción de agua a partir del aire del desierto. *Sci. Adv.* **2018** , 4 (6), eaat3198.
- (11) Kalmutzki, MJ; Diercks, CS; Yaghi, OM Metal-Organic Frameworks for Water Harvesting from Air. *Adv. Mater.* **2018** , 1704304 , 1704304.
- (12) Deng, H .; Doonan, CJ; Furukawa, H .; Ferreira, RB; Towne, J .; Knobler, CB; Wang, B .; Yaghi, OM Múltiples grupos funcionales de relaciones variables en marcos metal-orgánicos. *Ciencia (80-.)*. **2010** , 327 (5967), 846 - 850.
- (13) Reinsch, H .; Van Der Veen, MA; Gil, B .; Marszalek, B .; Verbiest, T .; De Vos, D .; Stock, N. Estructuras, características de sorción y propiedades ópticas no lineales de una

nueva serie de MOF de aluminio altamente estables. *Chem. Mater.* **2013** , 25 (1), 17 - 26.

(14) Cadiau, A .; Lee, JS; Damasceno Borges, D .; Fabry, P .; Devic, T .; Wharmby, MT; Martineau, C .; Foucher, D .; Taulelle, F .; Jun, CH; et al. Diseño de adsorbentes de agua de estructura orgánica de metal hidrófilo para reasignación de calor. *Adv. Mater.* **2015** , 27 (32), 4775 - 4780.

(15) Tschense, CBL; Reimer, N .; Hsu, CW; Reinsch, H .; Siegel, R .; Chen, WJ; Lin, CH; Cadiau, A .; Serre, C .; Senker, J .; et al. Nuevos derivados del grupo 13 MIL-53 basados en ácido 2,5-tiofenodicarboxílico. *Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie* **2017** , 643 (21), 1600 - 1608 .

(16) Lenzen, D .; Bendix, P .; Reinsch, H .; Fröhlich, D .; Kummer, H .; Möllers, M .; Hügenell, PC; Gläser, R .; Henninger, S .; Stock, N .; Síntesis ecológica escalable y prueba a escala completa del marco metal-orgánico CAU-10-H para su uso en enfriadores impulsados por adsorción. *Adv. Mater.* **30** , 1705869 (2018) .

REIVINDICACIONES

Lo reivindicado es:

1. Una estructura organometálica (MOF), que comprende núcleos repetidos, donde los núcleos comprenden unidades de construcción secundaria conectadas a ligandos orgánicos, en el que las unidades de construcción secundaria comprenden uno o más metales o complejos que contienen metales ,
En este documento, los ligandos orgánicos comprenden uno o más restos ditópicos lineales, restos ditópicos en forma de V, restos tritópicos trigonales, restos tetratópicos cuadrados o rectangulares o restos tetratópicos tetraédricos, en los que los restos comprenden anillos de 5 o 6 miembros sustituidos con al menos al menos dos grupos carboxilato, y en el que las unidades de construcción secundaria están conectadas a los ligandos orgánicos a través de los átomos de oxígeno de los grupos carboxilato en los ligandos orgánicos.
2. El MOF de la reivindicación 1, en el que las unidades de construcción secundarias forman cadenas 1D en forma de varilla o agrupaciones de metales multinucleares distintos .
3. El MOF de la reivindicación 1 o 2 , en el que los ligandos orgánicos comprenden uno o más restos de Fórmula (I) - (XII) :

(I), en la que X^1 es NH, O o S, y cada uno de R^a y R^b es independientemente H o alquilo;

(II), en el que X^3 es NH, O o S, y cada uno de R^a y R^c es independientemente H o alquilo;

(III), donde X^2 es NH, O o S, y R^c es H o alquilo;

(IV), en el que X^1 es NH, O o S, y R^{un} es H o alquilo;

(V), en el que X^3 es NH, O o S, y R^{un} es H o alquilo;

(VI I), en el que X^1 es NH, O o S;

(VI I), en el que Y^1 , Y^2 e Y^3 son independientemente CH o N;

(VII I), en el que X^3 es NH, O o S;

(IX), en el que Y^1 e Y^2 son independientemente CH o N;

(X), en el que cada uno de R^d , R^e y R^f es independientemente H o

alquilo;

(XI), donde uno de Y^1 e Y^4 es N, y el resto de Y^4 e Y^1 es CH, o ambos Y^1 e Y^4 son N, y cada uno de R^a y R^e son independientemente H o alquilo; y

(XII), en la que Y^1 es CH o N.

4. El MOF de la reivindicación 3, en el que R^a , R^b , R^c , R^d , R^e y R^f son cada uno H.
5. El MOF de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que los ligandos orgánicos comprenden uno o más restos:

‘ ‘ ‘

‘ ‘ ‘

‘ ‘ ‘

‘ ‘ ‘

,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

,

6. 6. El MOF de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 , en el que el MOF es una estructura organometálica de un solo enlazador.

7. El MOF de la reivindicación 6 , en el que cada ligando orgánico comprende:

, , ,

, , ,

, , ,

, , ,

, , O .

8. 8. El MOF de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 , en el que cada unidad de construcción secundaria comprende hidróxido de aluminio.

9. 8. El MOF de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el MOF es MOF-313, MOF-314 o MOF-323.

10. 6. El MOF de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 , en el que el MOF es una estructura organometálica multivariada (MTV-MOF).

11. 11. MOF según la reivindicación 10 , en el que los ligandos orgánicos comprenden una pluralidad de restos de Fórmula (I) - (XI I).

12. 12. MOF según la reivindicación 11 , en el que los ligandos orgánicos comprenden dos restos de Fórmula (I) - (XI I).
13. 6. El MOF de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el MOF es $\text{Al}(\text{OH})(2,5\text{-FDC})_w(2,4\text{-TDC})_v$, en el que $w + v = 1$; o $\text{Al}(\text{OH})(3,5\text{-PynDC})_m(\text{IPA})_n$, en el que $m + n = 1$.
14. 14. El MOF de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 , en el que cada unidad de construcción secundaria comprende circonio, níquel, hierro, cobre, manganeso, aluminio, magnesio, calcio, estroncio, bario, titanio, zinc, indio, cadmio, hafnio, plomo, cobalto. , o cromo, o un complejo de los mismos.
15. 14. MOF según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 , en el que cada unidad de construcción secundaria comprende aluminio o un complejo que contiene aluminio.
16. 16. MOF según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 , en el que las unidades de construcción secundarias forman cadenas 1D en forma de varilla, y los ligandos orgánicos comprenden uno o más restos ditópicos en forma de v.
17. 17. MOF según la reivindicación 16 , en el que las unidades de construcción secundarias están conectadas a los ligandos orgánicos a través de los átomos de oxígeno de los grupos carboxilato en los ligandos orgánicos mediante una geometría de octaedros compartidos por bordes cis o una geometría de octaedros compartidos por bordes trans.
18. Un método de recolección de agua, que comprende:
adsorber agua de la atmósfera ambiental usando un sistema de recolección de agua, en el que el sistema de recolección de agua comprende uno o más MOF de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17 ;
desorber vapor de uno o más MOF; y
recolectando agua del vapor.
19. 19. El método de la reivindicación 18 , en el que el agua se recoge del vapor usando un condensador.
20. 18. Un sistema de recolección de agua, que comprende una capa adsorbente que comprende uno o más MOF de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17 .

21. 21. El sistema de la reivindicación 20 , que comprende además un condensador adyacente a la capa adsorbente.
22. 21. El sistema de la reivindicación 20 , en el que el sistema es un sistema de recolección de agua pasivo.
23. 18. Un MOF de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17 para uso en la recolección o purificación de agua.
24. 17. MOF según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 para su uso en bombas de calor, deshumidificadores, refrigeradores de adsorción, sistemas de refrigeración solar, secadores, dispositivos emisores de luz orgánica o dispositivos de batería secundaria.
25. 17. Un método para usar el MOF de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 , que comprende contener, almacenar y / o extraer del MOF un gas o fluido predeterminado.
26. 25. El método de la reivindicación 24 , en el que el gas o fluido es CO_2 , H_2 , O , H_2 , CH_4 , C_2H_4 o C_2H_2 , o cualquier combinación de los mismos.

RESUMEN

Las composiciones que comprenden estructuras organometálicas multivariadas y otras estructuras organometálicas de un solo enlazador se utilizan para contener y almacenar un gas o fluido o para aplicaciones de recolección de agua o purificación de agua .

1

sf-4118120