

**博 士 学 位 论 文**

基于吡唑/咪唑类配体 d10 金属功能配合物的合成、结

题 目

英文题目

构与性质研究 **Syntheses, Structures and Properties of Functional Coordination Polymers Based on Pyrazole/Imidazole Derivative Ligands and d10 Metal Ions**

姓 名 王 俊 豪 学 号 21108012 所在学院 理学院 导师姓名 李丹 专 业 Th物化学与分子Th物学

入学日期 2008 年 9 月 答辩日期 2014 年 5 月 31 日

学位论文原创性声明

本论文是我个人在导师指导下进行的工作研究及取得的研究成果。论文中除了特别加以标注和致谢的地方外，不包含其他人或其它机构已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出贡献的个人和集体，均已在论文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律责任由本人承担。

作者签名： 日期： 年 月 日

学位论文使用授权声明

本人授权汕头大学保存本学位论文的电子和纸质文档，允许论文被查阅和借阅；学校可将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其它复制手段保存和汇编论文；学校可以向国家有关部门或机构送交论文并授权其保存、借阅或上网公布本学位论文的全部或部分内容。对于保密的论文，按照保密的有关规定和程序处理。

作者签名： 导师签名：

日期： 年 月 日 日期： 年 月 日

汕头大学 2014 届博士学位论文

基于吡唑/咪唑类配体d10 金属功能配合物的合成、结构与性质研究

Syntheses, Structures and Properties of Functional Coordination Polymers Based on Pyrazole/Imidazole Derivative Ligands and d10 Metal Ions

博士研究生：王俊豪

导 师：李丹 教授

答辩委员会(签名)：

主席：

委员：

答辩日期：

目 录

[摘 要](#_Toc68623782) 4

[Abstract](#_Toc68623783) 6

[第一章 绪 论](#_Toc68623784) 6

[1.1 引言](#_Toc68623785) 6

[1.2 金属有机骨架(MOFs)的设计以及功能化](#_Toc68623786) 7

[1.2.1 金属有机骨架的设计](#_Toc68623787) 7

[1.2.2 金属有机骨架的功能化](#_Toc68623788) 8

[1.3 金属有机骨架(MOFs)的应用](#_Toc68623789) 9

[1.3.1 MOFs在气体吸附和分离方面的应用](#_Toc68623790) 9

[1.3.2 发光MOFs在传感方面的应用](#_Toc68623791) 10

[1.3.3 MOFs对于有机小分子的分离应用](#_Toc68623792) 12

[1.3.4 吡唑/咪唑类配体d10金属配合物的特征以及我们的工作](#_Toc68623793) 13

[1.4 选题意义及研究内容](#_Toc68623794) 15

[1.4.1 选题意义](#_Toc68623795) 15

[1.4.2 研究内容](#_Toc68623796) 15

[参考文献](#_Toc68623797) 16

[第二章 客体分子响应的荧光柔性三维金属有机骨架的合成及其在挥发性有机蒸气检测方面的应用](#_Toc68623798) 21

[2.1 引言](#_Toc68623799) 21

[2.2 实验试剂和测试仪器](#_Toc68623800) 21

[2.3 配体和配合物的合成及表征](#_Toc68623801) 22

[2.4 结果与讨论](#_Toc68623802) 38

[2.4.1 单晶结构分析](#_Toc68623803) 38

[2.4.2 配合物的结构柔性以及稳定性](#_Toc68623804) 39

[2.4.3 配合物的荧光性质以及对挥发性有机物的定性检测](#_Toc68623805) 41

[2.4.4 配合物](#_Toc68623806)**[2](#_Toc68623806)**[对挥发性有机物的定量检测](#_Toc68623806) 43

[2.5 本章小结](#_Toc68623807) 44

[参考文献](#_Toc68623808) 45

[参考文献](#_Toc68623809) 45

[第三章 温度响应的双发射二元铜簇合物的设计、合成与性质研究](#_Toc68623810) 45

[3.1 引言](#_Toc68623811) 45

[3.2 实验试剂和测试仪器](#_Toc68623812) 46

[2.6.1. 程序15获得。](#_Toc68623813) 47

[3.3 配体和配合物的合成及表征](#_Toc68623814) 47

[3.4 结果与讨论](#_Toc68623815) 59

[3.4.1 单晶结构分析](#_Toc68623816) 59

[3.4.2 配合物的光物理性质](#_Toc68623817) 60

[3.4.3 配合物的稳定性](#_Toc68623818) 66

[3.5 本章小结](#_Toc68623819) 67

[参考文献](#_Toc68623820) 67

[本章附录](#_Toc68623821) 68

[第四章 具有高稳定性以及疏水孔道的双吡唑铜(I)金属有机骨架的设计、合成及其在去除有机污染物方面的应用](#_Toc68623822) 77

[4.1 引言](#_Toc68623823) 77

[4.2 实验试剂和测试仪器](#_Toc68623824) 77

[4.3 配体和配合物的合成及表征](#_Toc68623825) 78

[4.4 结果与讨论](#_Toc68623826) 83

[4.4.1 单晶结构分析](#_Toc68623827) 83

[4.4.2 配合物](#_Toc68623828)**[6](#_Toc68623828)**[的稳定性分析](#_Toc68623828) 83

[4.4.3 配合物6的吸附性质](#_Toc68623829) 84

[4.4.4 配合物去除水中C6-C8苯系污染物的性质研究](#_Toc68623830) 85

[4.4.5 配合物](#_Toc68623831)**[6](#_Toc68623831)**[的发光性质](#_Toc68623831) 87

[4.5 本章小结](#_Toc68623832) 87

[参考文献](#_Toc68623833) 87

[参考文献](#_Toc68623834) 87

[第五章 阳离子交换修饰的阴离子金属有机骨架及其在选择性分离、敏化镧系金属离子发光方面的应用](#_Toc68623835) 89

[第五章 阳离子交换修饰的阴离子金属有机骨架及其在选择性分离、敏化镧系金属离子发光方面的应用](#_Toc68623836) 89

[5.1 引言](#_Toc68623837) 89

[5.2 实验试剂和测试仪器](#_Toc68623838) 89

[5.2.1 实验试剂](#_Toc68623839) 89

[5.2.2 测试方法](#_Toc68623840) 90

[5.2.3 等量吸附焓和气体吸附选择性的计算](#_Toc68623841) 90

[5.3 配合物合成方法及表征](#_Toc68623842) 94

[5.4 结果与讨论](#_Toc68623843) 95

[5.4.1 配合物NH4@](#_Toc68623844)**[7](#_Toc68623844)**[的结构分析](#_Toc68623844) 95

[5.4.2 配合物A@](#_Toc68623845)**[7](#_Toc68623845)**[的稳定性分析](#_Toc68623845) 95

[5.4.3 配合物A@](#_Toc68623846)**[7](#_Toc68623846)**[的气体吸附性能分析](#_Toc68623846) 95

[5.4.4 配合物A@](#_Toc68623847)**[7](#_Toc68623847)**[分离苯和环己烷](#_Toc68623847) 97

[5.4.5 配合物A@](#_Toc68623848)**[7](#_Toc68623848)**[对镧系金属离子的敏化效应](#_Toc68623848) 98

[5.5 本章小结](#_Toc68623849) 98

[参考文献](#_Toc68623850) 99

[参考文献](#_Toc68623851) 99

[本章附录](#_Toc68623852) 101

[第六章 具有cha拓扑结构的类沸石咪唑框架的合成及性质研究](#_Toc68623853) 112

[6.1 引言](#_Toc68623854) 112

[6.2 实验试剂和测试仪器](#_Toc68623855) 112

[6.2.1 实验试剂](#_Toc68623856) 112

[6.2.2 测试方法](#_Toc68623857) 112

[6.2.3 等量吸附焓和气体吸附选择性的计算](#_Toc68623858) 113

[6.3 配合物合成方法及表征](#_Toc68623859) 116

[6.4 结果与讨论](#_Toc68623860) 117

[6.4.1 单晶结构分析](#_Toc68623861) 117

[6.4.2 配合物](#_Toc68623862)**[8](#_Toc68623862)**[和8′的稳定性分析](#_Toc68623862) 117

[6.4.3 配合物](#_Toc68623863)**[8](#_Toc68623863)**[和8′的气体吸附性能分析](#_Toc68623863) 117

[6.5 本章小结](#_Toc68623864) 118

[参考文献](#_Toc68623865) 119

[本章附录](#_Toc68623866) 119

[第七章 总结与展望](#_Toc68623867) 123

[已发表和待发表科研成果](#_Toc68623868) 125

ii

摘 要

金属有机骨架是一种新型的多孔材料，在荧光传感、气体存储和有机小分子的吸附分离等方面具有潜在的应用价值，目前已成为化学科学和材料科学的研究热点和前沿。在本论文工作中，我们主要着眼于金属有机骨架结构的功能化及性质研究，通过设计和合成一系列基于咪唑/吡唑的刚性和半柔性有机配体，在溶剂热条件下与具有d10电子构型的金属离子(Cu+和Zn2+)反应合成出一系列功能配位聚合物，并从结构和功能之间的相互关系出发，研究了它们在荧光传感、气体吸附和分离以及有机小分子吸附分离方面的应用。

利用所设计的基于吡唑的半柔性配体与Cu+盐反应，构筑出具有动态结构的三维多孔发光配位聚合物**1**・guest和具有双发射功能的小分子铜簇合物**4**。

**1**・guest中的主体框架是二重穿插的结构，它在吸附了不同的客体分子之后呈现明显的结构柔性，并伴随有发光的变化，伴随着这种发光的变化，我们不仅可以利用活化后的**1**(标记为**2**)定性地检测一系列的有机挥发性溶剂，而且可以对它们的蒸气进行定量的检测。研究表明，客体分子可以诱导主体框架中两个网络之间发生滑移，并导致穿插的两个网络之间以及主体客体之间的弱作用发生明显的改变，而这种弱作用的改变正是导致发光变化的原因。

**4**（活化后为**4′**）由两个经典的铜簇发光单元Cu2I2和(Cu3(Pz) 3) 2 (HPz =吡唑)组成，并具有基于它们的双发射现象。通过与单独的(Cu3(Pz) 3) 2（**3**）和Cu2I2（**5**）簇合物的发光比较，并结合理论计算，我们发现Cu2I2和(Cu3(Pz) 3) 2的性质在**4′**中得到了很好的保持。此外，这两个发射的发光强度随温度的变化具有不同的变化趋势，呈现出热致变色效应，它们的强度比在120 K-450 K的温度范围内与温度之间具有一定的函数关系，基于这种关系，**4′**可以作为比率分子发光温度计实现对温度的检测。

利用带有乙基的双吡唑刚性配体与Cu2+反应，原位生成了该配体与Cu+构筑的配位聚合物**6**，**6**具有很强的热稳定性和化学稳定性尤其是水稳定性，结果表明，**6**不但可以在气相中而且也可以在水相中吸附非极性有机小分子，在水体净化，石油泄漏处理等方面具有潜在的应用价值。

利用吡唑羧酸和2-硝基咪唑/咪唑-4-甲醛混合配体与Zn2+盐反应，我们分别构筑出了阴离子骨架结构NH4@**7**和具有cha拓扑网络的咪唑沸石框架结构**8**。

我们可以通过合成后骨架外阳离子交换来调节主体骨架**7**的孔道性质，结果表明，离子交换后的NH4@**7**可以改变孔道的性质和窗口的尺寸，不仅能够调节对CO2吸附的容量、

I

吸附热和吸附选择性以及对有机小分子的吸附选择性，而且可以敏化镧系金属离子的发光。我们也可以对**8**进行合成后修饰（**8′**）来调节孔洞的性质，**8**和**8′**都可以选择性的吸附

CO2/N2和CO2/CH4混合气体中的CO2，研究结果表明，在273 K时，**8′**对CO2的吸附选择性比**8**高，这主要是由于**8′**的CO2等量吸附热比**8**高导致的，而在303 K时，**8′**对CO2的吸附选择性比**8**低，这主要是由它们吸附CO2的熵效应不同引起的。

关键词：动态柔性结构； 二元发射； 热致变色； 疏水孔洞； 阳离子交换； 合成后修饰

II

Abstract

Metal-organic frameworks (MOFs) are a novel class of hybrid crystalline materials with defined and uniform pores and have attracted much attention for their potential applications in luminescence sensing, gas storage and adsorption of small organic molecules, which have now deservedly lied at the forefront of chemical and material science. We mainly focused on the functionalization of MOFs and properties therein. In this dissertation, we designed and synthesized a series of functional MOFs and coordination compounds under solvothermal reaction conditions by using designed rigid or semi-rigid ligands based on pyrazole or imidazole and transition metal ions with d10 configurations (Cu+ and Zn2+) and investigated their structures and applications in sensing, gas or small organic molecules storage, separation and the relationships between them.

A dynamic, luminescent and entangled MOF (**1•**guest) and a dual-emissive copper cluster complex (**4**) with thermochromism have been synthesized by using semi-rigid bipyrazole ligands and Cu+ salts under solvothermal reaction conditions.

**1•**Guest is a new luminescent entangled MOF with srs topology and two-fold interpenetration and shows structural dynamics upon adsorption of various volatile organic solvent molecules, accompanying with reversible guest responsive colour changes of the fluorescence emission. Activated **1** (denoted as **2**) not only exhibits qualitative solvate-optical sensing applications but also can detect organic vapour by using a real-time monitoring device. The results show that the inclusion of guest molecules could induce sliding between the interpenetrated netwoks and alter the weak interactions between host and host, host and guest which are the main reasons for the luminescence chromism.

**4** (denoted as **4′**after activation) is a well-resolved dual-emissive complex incorprating two classical metal clusters, (Cu3(Pz) 3) 2 (**3**) and Cu2I2 (**5**). The results show that luminescence properties of **3** and **5** are well maintained in **4′**. The dual emissive intensities and ratios between them varied differently upon increasing temperature and showed thermochromism and thus can be used as luminescent molecular thermometer.

A new and robust MOF (**6**) with hydrophobic nanopores, which exhibits exceptionally thermal, chemical and air stability, especially in water and even under acidic and basic

III

2014届汕头大学博士毕业论文

Conditions, has been synthesized by using the rigid bipyrazole ligands with ethyl groups and Cu2+ ions as Cu+ resource under solvothermal reaction conditions. The results show that **6** can be used as an effective adsorbent for the capture of hazardous organic compounds from vapour or in water and promise the practical applications of this new MOF material for water purification, removal of organic pollutants from oil spills or ambient humid air, hydrocarbon storage and transportation, etc.

We synthesized a new anionic MOF (NH4@**7**) and a new zeolite imidazole framework (**8**) with cha topology by using 4-pyrazolecarboxylic acid and 2-nitroimidazole/1H-imidazole-4-carbaldehyde mixed ligands and Zn2+ salts under solvothermal reaction conditions, respectively. Pores of NH4@**7** can be modulated by means of post-synthetic cation exchange process of the extra-framework ions. The results show that extra-framework cation exchange process of NH4@**7** leads to profound changes in the properties of the pore surface and windows and results in the tuning of the isosteric heat, selectivity, and uptake capacity of CO2 adsorption and in the adsorption selectivity of benzene/cyclohexane. Besides, upon exchanging with lanthanide ions, NH4@**7** can also be used as as antenna for sensitizing lanthanide ions.

We can also obtain **8′**upon post-modification of **8** through reactions between the labile aldehyde groups and 4-amino-4H-1, 2, 4-triazole. They can both adsorb CO2 selectively in CO2/N2 and CO2/CH4 mixtures. The results show that, at 273 K, **8′**exhibits higher selectivity for adsorption of CO2 than **8** due to its higher *Q*st and lower selectivity at 303 K due to different entropy effects of them upon adsorption of CO2.

**Keywords**: dynamic structures; Dual emission; Thermochromism; Hydrophobic nanopores; Extra-framework cation exchange; Post-synthetic reactions

IV

# 第一章 绪 论

## 1.1 引言

多孔材料具有规则而均匀的孔道结构，是20世纪发展起来的一类崭新的材料体系，以沸石和活性碳材料为代表，他们具有丰富的孔隙，大的比表面积以及表面酸碱性，因而作为气体储存、吸附分离、催化材料在石油化工、精细化工、环境保护以及生物医药等领域得到广泛的应用1-6。然而由于传统多孔材料自身的一些缺点和不足，如合成条件相对单一，可控性差，难以进行特殊的功能化等，很难满足迅速发展的工业生产需要。因此，开发新的更具应用价值的多孔材料成为目前的研究热点。

金属有机骨架(metal-organic frameworks, MOFs)材料或多孔配位聚合物(porous coordination polymers)材料是近十几年来学术界广泛重视的一类新型多孔材料，是指有机配体和无机金属或金属簇中心通过配位键连接起来构筑出的具有周期性网络结构的晶态材料7-10. MOFs的研究和大量学科融合在一起，它不仅与化学中的无机化学，有机化学，分析化学，物理化学等基础学科相互关联，相互渗透，而且与材料科学、生命科学以及生物医药等其他学科的关系也越来越密切。MOFs的设计、合成以及性能研究，对于相关的多个学科的发展都有推动的作用11-13。尽管MOFs的研究历史不过短短数十年，凭借着其自身丰富、漂亮、简单的拓扑结构，独特的光、电、磁等性质，已经引起了国内外研究人员的广泛关注14-17。

金属有机骨架材料是在配位聚合物材料的基础上发展起来的。尽管配位聚合物的概念可以追溯到1916年18，但直到1989年澳大利亚的Robson小组报道了具有三维金刚石网状结构的配位聚合物后19，该领域才引起各国化学家的兴趣并得到迅速发展，大量研究论文随之涌现。金属有机骨架这个名词最早是由美国学者O. M. Yaghi在1995年提出的20, 21，一开始并没有明确的定义，伴随着学科的发展以及大量论文的发表，这一概念逐渐确定下来。IUPAC建议将金属有机骨架定义为“具有多孔结构的有机配位聚合物”(a coordination network with organic ligands containing potential voids) 22。根据这一概念，一些由纯的无机基团连接而成的配位聚合物如普鲁士蓝和氰化亚铜类化合物则被排除在外。尽管该定义明确指出要求具有孔洞，但实际上MOFs一词被广泛地用于各种维度的有孔和非孔的配位聚合物。

1

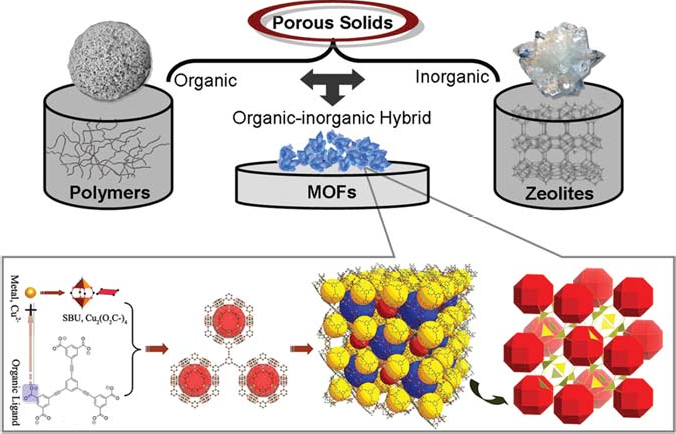


图1.1 多孔固体材料的一般分类(上)和MOFs材料的典型构筑方法(下)

Fig. 1.1 Schematic representations of the general classification of porous solids(top) and a typical construction procedure of MOFs (bottom)

图1.1给出了多孔材料的一般分类23。很明显，与传统的高分子聚合物、无机聚合物及碳基材料相比，金属有机骨架材料至少具有以下几个优点：一，数量庞大，金属有机骨 架由无机金属离子或簇和有机配体组成，无论是有机配体还是金属离子，它们都具有丰富的类型和结构，由它们组合而构成的金属有机骨架当然是种类繁多；二，金属有机骨架是晶体化合物，高度有序，结构很容易通过X射线衍射手段获得，规整的结构和孔洞有助于我们探究结构和性质之间的关系，并为我们设计新的具有特定功能的金属有机骨架提供依据；三，金属有机骨架可设计且具有高度的可调控性，通过合理选择具有特定构型的有机配体和金属离子，我们可以构筑具有特定结构和功能的目标材料；四，容易功能化，在金 属有机骨架结构中，我们可以很方便地通过合成后修饰手段对有机配体和金属离子进行修饰，从而改变孔道和表面的性质，使其能够满足选择性吸附、催化等应用条件；五，合成 方法经济、简单、快捷，到目前为止绝大部分金属有机骨架都可以通过较低温度（低于200度）下的水热、溶剂热方法合成；六，金属有机骨架不仅具有有机和无机材料的特点，还显示出其他独特的性质，如磁性和光学性质等；此外，金属有机骨架材料也具有良好的热稳定性和化学稳定性。正是由于金属有机骨架的这些优点和特点，使它们在气体存储和纯化24-27、发光14, 15, 28、传感29, 30、催化31-33、有机小分子的吸附分离23, 34, 35、生物医药3b以及

其他16, 17, 36-46领域中具有潜在的应用价值。

2

## 1.2 金属有机骨架(MOFs)的设计以及功能化

### 1.2.1 金属有机骨架的设计

金属有机骨架材料是金属离子（簇）和有机配体通过可逆的配位键组装而成的。相对于一般的超分子作用如氢键，疏水作用，π-π堆积而言，配位键的强度和方向性都要大的多，因此金属有机骨架在一定程度上是可以设计合成的。迄今为止，化学家们已经报道了大量具有有趣结构和优异性能的金属有机骨架，并在此基础上提出了基于网络拓扑结构的设计方法。

金属有机骨架是由有机配体和金属离子组装而成的高度有序的结构，可以简化为一系列几何构型为节点相互连接的网络拓扑结构，并通过符号来描述，这种简化方式是A. F.

Wells47在20世纪50年代中期开始在描述无机聚合物的结构发展起来并由Robson19教授引入到配位聚合物中的，目前，RCSR等网络数据库收录了大量的各种周期性网络拓扑类型48-51 。



图1.2 配位聚合物的构筑模块原理

Fig. 1.2 The building block, or‘modular’, principle behind forming coordination polymers

在拓扑简化中，MOFs中的金属离子（簇），有机配体及其之间的配位键可以被简化为具有特定对称性的连节点(node)和连接体(linker)，我们可以根据目标物的网络结构特点，选用适当配位数和配位构型的金属离子或簇和配体作为节点和连接子，采用合理的组装方式从而构筑具有目标结构和功能的金属有机骨架。如图1.2所示52，将金属离子作为节点，多齿配体作为连接体，通过合理的组合，分别可以组装出一维、二维和三维的配位聚合物。

3

#### 1.2.1.1 节点

尽管网络拓扑策略提供了合理设计和合成多孔金属有机骨架的蓝图，但是考虑到配位离子和有机配体配位方式的灵活多变，实际上在MOFs的合成条件下，尤其是水热/溶剂热反应中，形成所预期的结构仍然是比较难控制的。因此使用已知的配位化学原理和晶体工程知识选择合适的构筑单元，结合实验条件的摸索，是成功合成目标物的前提条件。这就要求我们充分了解各种分子构筑单元的配位特点，形成MOFs的节点类型就是我们首先考虑的因素，在MOFs的发展中，主要有三种节点类型：1）单金属节点，2）多核金属离子簇节点，3）金属有机多面体节点。

1）基于单金属节点的网络



图1.3 线形连接器和不同配位构型的节点可以构筑出的结构框架

Fig. 1.3 Structural frameworks that can be constructed by using different connectors and linear linkers

不同种类的金属离子由于离子半径，电荷以及电子分布情况不同，往往具有不同的配位数和配位构型，例如，同为d10构型的金属离子，Cu（I）可以形成二配位的线形结构，三配位的平面三角形结构和四配位的四面体构型结构，而Zn(II)则更倾向于形成四配位的四面体结构和六配位的八面体结构。因此构筑特定连接方式的网络，必须选择具有合适配位结构的金属离子，如图1.3所示53，以线形配体作为连接体，不同配位构型的金属离子作为节点，则可能构筑出不同的网络结构。

2）基于金属簇节点的网络

在金属有机骨架的合成中，金属离子和配位的官能团可以组装成一些特别稳定的多核配合物，这些多核金属簇合物具有刚性的结构，合成条件也比较确定，以它们来组装MOFs

4

具有相当高的可设计性。这些金属簇节点被Yaghi等人定义为二级构筑单元(secondary building units, SBUs) 54, 55，常见的SBUs如图1.4所示56。基于这些SBUs，一系列著名的

MOFs被合成出来，如Yaghi课题组为代表的IRMOF系列57, 58，香港科技大学Williams

等合成的HKUST-159, 法国凡尔赛大学Férey研究组合成的MIL系列60-64，日本京都大学

Kitagawa课题组合成的CPL系列65，66，美国德克萨斯A& M大学Zhou Hong-Cai小组的PCN

系列67, 68以及基于金属锆的UIO系列材料69-72等。



图1.4 常见的无机二级构筑单元



Fig. 1.4 Inorganic secondary building units3）基于金属有机多面体的网络

图1.5 常见的用于构筑配位聚合物的金属有机多面体

Fig. 1.5 Metal-organic polyhedra used in construction of MOFs

金属有机多面体73有高的对称性和高的连结性，本身又具有大的空腔且体积较大，一方面有助于抑制结构的穿插，另一方面，即使穿插，也仍旧存在高的孔隙，在设计具有高 对称性，高连结性和高孔隙率的MOFs方面具有独特的作用。常见的用于构筑MOFs的金

5

属有机多面体如图1.5所示74, 75。

#### 1.2.1.2 有机配体

有机桥连配体76, 77是金属有机骨架中的另一个重要组成部分。当节点一定时，有机配体的构象和构型，配位原子和修饰基团则直接影响到MOFs材料的结构和功能。目前使用的有机配体种类很多，从与金属离子直接配位的配位原子来说可以分为含氮配体，含氧配体和含氮氧混合配体，从配体的构象来说可以分为刚性配体和柔性配体，从是否具有旋光活性出发则又可以分为手性配体和非手性配体等。不同类型的配体在构筑MOFs方面有不同的优势，例如含氧配体（包括有机羧酸类配体，有机磷酸类配体，有机磺酸类配体）种类多，结构多变，容易对配体的结构进行控制和调节，可以和大部分的过渡金属形成稳定的结构，是目前使用最广泛的一类配体；含氮配体（主要是芳香含氮杂环配体）具有更强的碱性，与金属离子配位的键能往往也更高，单独使用或与含氧配体混合使用在构筑化学稳定性和热稳定性更高的MOFs方面则有独特的作用；刚性结构的配体，构型变化小，与金属离子作用时目标产物构型易于调控，而柔性配体则灵活多变，具有多种空间构型和配位模式，利用柔性配体常常可以得到一些柔性的MOFs和用刚性配体得不到的一些拓扑结构。实际上这些配体的分类互相交叉，在选用配体方面，我们应该根据研究目的，综合考虑，例如刚性含氧手性配体，柔性含氮配体等等。常用的一些有机配体如图1.6所示。



图1.6 常见的有机配体类型

Fig. 1.6 Examples of linkers used in MOFs

除有机配体外，在构筑MOFs方面还有一类重要的配体，即金属配合物配体(图1.7) 78。金属配合物配体即这样一类化合物：1)首先是由有机配体和金属作用形成配合物，2)在形成配合物后仍有两个或两个以上的可以和其他金属离子配位的配位点。金属配合物配体在构筑功能MOFs方面有独特的优势，可以通过形成配合物配体引入一些独特的功能，如手性，发光，催化等。常见的配合物配体79如图1.8所示。

6



图1.7 配合物配体构筑金属有机骨架

Fig. 1.7 The metalloligand approach to construct mixed metal–organic frameworks(M′MOFs)



图1.8 可用于构筑MOFs的一些常见的金属配合物配体

Fig. 1.8 MLs available as building blocks for the construction of MOFs

### 1.2.2 金属有机骨架的功能化

经过二十多年的发展，科研工作者已经合成并报道了数万种新结构，除了极大的丰富了MOFs的拓扑研究之外，关于功能型MOFs的研究也取得了丰硕的成果。MOFs的功能化主要体现在两个方面，第一，对孔洞进行修饰，一方面可以有效改善框架化合物的孔洞性质以及对气体的吸附方式，另一方面也可以引入新的功能位点，赋予其催化以及客体分子的识别分离等性质；第二，MOFs本身的多功能化，例如通过引入特定的有机配体或金属离子赋予其光、电、磁等方面的性质。

7

构筑功能化MOFs的方法目前主要有两种，一种是前合成方法，一种是后合成方法。所谓前合成方法即直接引入具有特定性质的配体（包括有机配体和金属配合物配体）和金属离子来构筑MOFs，从而实现特殊的功能。如日本的Kitagawa课题组在配体中引入酰胺基团可以催化一系列的knoevenagel缩合反应，他们通过改变底物分子的尺寸发现，随着底物尺寸的增大，产率急剧降低直到没有产物检出，证明该催化反应是在孔道内部发生的，且催化位点是酰胺基团80。随后他们又在对苯二甲酸配体上引入磺酸基团，合成出磺酸基功能化的MIL-101，同没有功能化的MIL-101相比，该MOF具有明显的催化分解木质素的能力，同常规的强酸分解木质素相比也表现出更高的对产物的选择性81。



图1.9 配合物合成后修饰的方法

Fig. 1.9 Generic schemes for(a) covalent PSM, (b) dative PSM, and (c) PSD

后合成82, 83，也叫合成后修饰(Post-synthetic modification, PSM)，是在金属有机骨架化合物合成以后利用有机基团与框架化合物的活性基团反应，从而达到改变化合物孔洞性质的目的。这种方法具有以下几个优点：1)克服了水热溶剂热合成条件下不易引入功能基团的缺陷，2)合成简单，避免了由于有机配体过大或不稳定难于合成框架化合物的缺点，同时也不会改变框架化合物的拓扑构型，3)同没有活性基团的母体相比，带有活性基团的有机配体体积更大，有利于抑制网络穿插。第一例关于配位聚合物合成后修饰的文献报道于

1995年84，但由于当时金属有机骨架的发展刚刚起步，大家主要还是关注合成方法以及新结构，所以并没有引起广泛的注意。随着MOFs的发展，人们渐渐从关注结构转移到关注功能上来，作为一种重要的功能化MOFs的方法，合成后修饰开始引起注意，从2007年开始82, 83，大量的关于后合成的工作开始报道出来。

目前主要提出了三种合成后修饰的方法，如图1.9所示83，其中共价修饰(Covalent PSM)

是目前使用最广泛的一种后合成方法，主要是对MOFs中的有机配体进行修饰，是利用有

8

机试剂同有机配体中的活性基团反应形成新的共价键的方法。配位修饰(Dative PSM)是针对配位聚合物中的空金属位点进行修饰的一种方法，而合成后去保护(PSD)主要是针对一些敏感的基团在溶剂热的反应条件下容易发生变化的情况，在合成配合物之前先对这些基团进行保护，在形成MOFs之后再通过一些去保护的反应使这些基团重新裸露出来。

## 1.3 金属有机骨架(MOFs)的应用

金属有机骨架合成简单，具有高的比表面积，均匀的孔道，容易修饰和功能化，并具有生物相容性3b等优点，使其在气体及有机小分子的吸附存储和分离24-27, 85-100, 114-120，传感29, 30, 101-113，催化31-33、生物医药3b等方面具有潜在的应用价值。

### 1.3.1 MOFs在气体吸附和分离方面的应用

金属有机骨架对于气体的吸附研究目前主要集中于能源气体如氢气24, 25, 27, 58, 68、乙炔

和甲烷25, 57以及主要的温室气体二氧化碳26等。其中，CO2是燃料气中的主要杂质成分而且作为温室气体也是导致全球变暖的主要原因之一，据报道，煤、石油和天然气等石化燃料造成的CO2排放量已经占全球CO2排放量的80 %，并且随着经济和工业的发展，其排放量可能还进一步提高。因此，控制和减缓因石化燃料使用而向大气中排放的CO2是CO2减排的重点。利用多孔材料如活性炭和沸石吸附封存CO2的方案被认为是一种可行的CO2减排方案。MOFs材料也具有多孔性，高的表面积和孔隙率，尤其是孔道结构可剪裁易功能化，因此在CO2捕集和存储方面受到了越来越多的关注。根据本论文的研究内容，在这里主要概述近年来MOFs在吸附分离二氧化碳方面的进展。

第一例用于CO2吸附研究的金属有机骨架材料为Yaghi课题组报道的MOF-285，它的

Langmuir比表面积只有310 m2/g，在195 K下，对CO2的吸附量也只有130 mg/g。比表面积的大小对于CO2的吸附量起着重要的作用，他们后来报道了具有超大笼状空腔的MOF-17758 (图1.10a)，其Langmuir比表面积超过4000 m2/g，远超过传统的孔洞材料，在常温，35 bar时，该材料对CO2的吸附量可达到33.5 mmol /g，是13X型分子筛和MAXSORB活性炭材料吸附量的2倍（图1.10b），如果在一个二氧化碳钢瓶中装满MOF-177，其可以储存的CO2的量是不装MOF-177时的9倍86，充分显示出MOFs材料在CO2储存方面的应用前景。此后，他们通过加长MOF-177中所用配体的长度合成出的MOF-200 (图1.10c)，以及采用混合配体的策略合成出的MOF-210 (图1.10d)都具有很高的比表面积87，它们的

Langmuir比表面积都超过了10000，在室温，50 bar条件下，每克样品对于CO2的吸附量

9

也远远超过MOF-177，接近2500 mg/g (图1.10e)。



图1-10 MOF-177, MOF-200, MOF-210及其对二氧化碳的等温吸附线

Fig. 1.1 0 Structures of MOF-177, MOF-200, MOF-210 and corresponding adsorption isothermsfor CO2

尽管MOFs材料在CO2的吸附储存方面表现出令人激动的应用情景，然而对于CO2的捕捉，仅有高的吸附量是不够的，例如工厂的烟道气中除含有15 %左右的CO2外，还含有约75 %的N2，能够在混合气体中选择性地吸附CO2对于CO2的捕捉才是至关重要的。目前MOFs对CO2的选择性吸附主要有两种机理，热力学机理或者动力学机理，热力学机理体现在材料对CO2的亲和性，而动力学机理则主要是由于分子筛效应。根据这两种机理，越来越多的对CO2具有选择性吸附的MOFs材料被合成出来。



图1.11 HKUST-1(a)和Mg-MOF-74 (b)的框架结构

Fig. 1.11 Framework structures of HKUST-1(a) and Mg-MOF-74 (b)

空的金属位点对于CO2有很高的亲和性，在MOFs材料中，往往通过真空加热去除配位在金属上的溶剂分子来获得空金属位点。HKUST-159是最早研究的具有空金属位点的金属有机骨架材料（图1.11a），其二级构筑单元Cu2(COO-) 4轴向上弱配位的溶剂分子很容易去

10

除，研究表明，活化后的HKUST-1对CO2表现出高的亲和性，对CO2的零点吸附焓为-29.2 kJ mol-1，在298 K，1 atm条件下对CO2的吸附量也达到了18.4 wt %, 293 K下，其对于

15/75的CO2/N2混合气中CO2的吸附选择性达到10188-93.

Mg-MOF-7494是另一个在MOFs 领域中被广泛研究的具有空金属位点的化合物（图

1.11b），其六边形的孔道中有很高密度的CO2结合位点，在296 K，1 atm下，Mg-MOF-74对于CO2的吸附量为26.0 wt %，零点吸附焓的计算(*Qst* = -42 kJ mol-1)表明其对于CO2有很高的亲和性，对于CO2的这种高的亲和性使得Mg-MOF-74即使在323 K的高温和0.15 atm的低压下对CO2的吸附量仍然达到16.2 wt %，该条件下Mg-MOF-74对于15/75的CO2/N2混合气中CO2的吸附选择性达到58，这对于实际的烟道气中CO2的选择性吸附是很必要的。

合成后的金属离子插入以及离子交换也是一种获得空金属位点的重要方法，例如在MOF-25395的一维孔道中，空的2, 2′-联吡啶位点可以和一系列插入的金属离子配位从而提高对CO2的吸附和选择性（图1.12a），在装载了Cu2+离子后，尽管比表面积急剧降低(2160→705 m2/g)，但是对于CO2的吸附量却由功能化前的6.2 wt %提升到11.7 wt %, CO2/N2的选择性也从2.8增加到12.0，对CO2吸附量和选择性的增加都可以通过金属离子插入后，等量吸附热的增加来解释(-23→-30 kJ mol-1)。



图1.12 MOF-253 (a)和SNU-100′(b)的结构

Fig. 1.12 Structures of MOF-253(a) and SNU-100′(b)

SNU-100′（图1.12b）是一个含有二甲胺阳离子的阴离子MOF96，在将其中的二甲胺阳离子用其它金属离子交换后，相对于未交换的SNU-100′，其对CO2的吸附量以及CO2/N2的选择性都有了明显的提升。离子交换前的CO2吸附量为14.1 wt %，选择性为25.5，交换后尽管比表面下降，其对于CO2的吸附量却提升为15.1 wt %，选择性也提高到40.4，这也主要是离子交换后SNU-100′与CO2分子之间的静电作用增强并导致等量吸附热增加造成的

11

(29.3→37.4 kJ mol-1)。

配位聚合物中的碱性含氮位点也可以明显提升CO2的吸附量和吸附选择性26，这是因为杂原子的引入可以极化孔道表面从而增强与CO2的四极矩之间的作用造成的，目前引入的氮杂原子主要有三种：氮杂环衍生物，芳香胺以及脂肪胺。对于氮杂环以及芳香胺衍生物功能化的MOFs来说，CO2吸附的提升主要是杂原子极性位点的增加引起的，这些位点与CO2之间没有很强的酸碱作用，它们之间主要是物理吸附作用，而对于脂肪胺功能化的

MOFs来说，脂肪胺具有更强的碱性，与CO2之间的作用主要是形成酸碱对，往往吸附热更高，主要是化学吸附作用。

例如Cu-BTTri在用N，N-二甲基乙二胺(mmen)修饰后（图1.13a）在低压下对CO2的吸附提升了3.5倍，对CO2/N2 (0.15/0.75)的选择性也从19提高到165，高的零点吸附焓(-96 kJ mol-1)表明Cu-BTTri-mmen对于CO2的吸附主要是化学吸附作用97a。由于脂肪胺修饰的

MOFs对于CO2的强的化学吸附作用，同一课题组用mmen修饰的Mg2(dobpdc) 2(图1.14b)

甚至可以大量吸附空气中的CO297b。



图1.13 N, N-二甲基乙二胺(mmen)功能化的Cu-BTTri (a)和Mg2(dobpdc) 2 (b) Fig. 1.13 Mmen functionalized Cu-BTTri (a) and Mg2(dobpdc) 2 (b)

配合物中碱性氮位点的位置也能明显影响到对于CO2的吸附和选择性，例如南京大学的白俊峰教授报道了几个金属有机骨架化合物NJU-Bai7, NJU-Bai8和NJU-Bai98，这几个化合物是拓扑同构的（图1.14），所不同的只是有机配体中未配位的N原子的位置不同，微妙的调节了孔洞的大小和极性，NJU-Bai7和NJU-Bai8对二氧化碳的吸附有很高的选择性，NJU-Bai8中二氧化碳对氮气的选择性达到了111.3，对甲烷的选择性也达到了40.8，对于二氧化碳的分离和天然气的纯化有着潜在的应用。

12



图1.14 NJU-Bai7，NJU-Bai8和NJU-Bai的结构示意图

Fig. 1.14 Schematic diagram of structures of NJU-Bai7，NJU-Bai8 and NJU-Bai

多位点协同作用对于CO2吸附量和选择性的提升也有重要作用，例如陈小明课题组报道了一例具有分子夹的柔性MOF [Zn2(btm) 2]·4H2O99 (图1.15)，在这个MOF中，相邻的两个未配位的N原子可以像螃蟹的钳子一样同CO2分子之间产生较强的作用力并能够在单晶衍射的电子密度图显示出来，由于强的协同作用，尽管所报道的材料比表面积很低，在298

K条件下，该材料仍然显示出很高的CO2吸附量以及CO2/N2 (0.15:0.75)的选择性，分别为

11.0 wt %和87.

Zhi ku quan 20150807



图1.15 [Zn2(btm) 2]·4H2O的配位环境以及分子夹与二氧化碳的作用(a)，框架结构(b)和273 K，

298 K下对二氧化碳和氮气的等温吸附线（c）

Fig. 1.15 Perspective views of [Zn2(btm) 2]·4H2O: (a) Local coordination and hydrogen-bonding interactions, (b) Framework structure and (c) Adsorption isotherms for CO2 and N2 under 273 K and 298 K respectively

以上介绍的主要是通过热力学机理提高MOFs与CO2之间的相互作用从而提高对CO2吸附的选择性，而基于动力学机理方面的报道还很少。Zaworotko课题组报道了SIFSIX-2-Cu，SIFSIX-2-Cu-i和SIFSIX-3-Zn系列MOFs100 (图1.16)，他们通过控制穿插和选用合适长度的配体成功地控制了配合物中的孔洞尺寸，并通过实验证明了热力学与动力

13

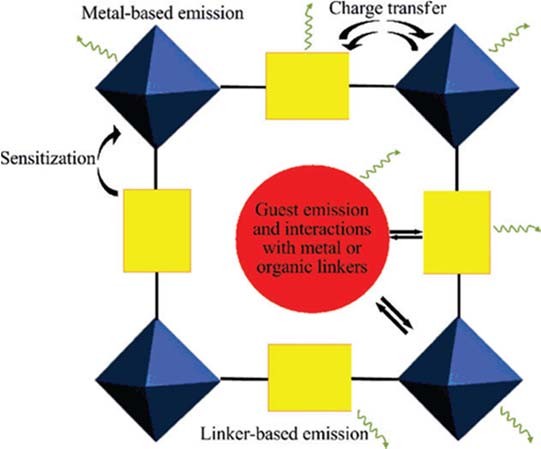
学协同效应对于CO2高的吸附量和选择性的作用。



图1.16 SIFSIX-2-Cu，SIFSIX-2-Cu-i和SIFSIX-3-Zn的孔道结构

Fig. 1.16 Variable pore size channel structures of SIFSIX-2-Cu, SIFSIX-2-Cu-i and SIFSIX-3-Zn

### 1.3.2 发光MOFs在传感方面的应用



zhi ku quan 20150807

图1.17 金属有机骨架的发光来源

Fig. 1.17 Representation of emission possibilities in a porous MOFs

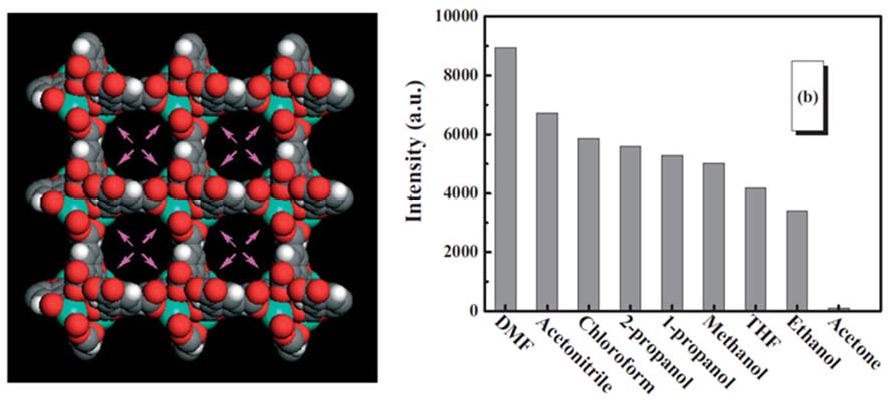
MOFs的发光有很多机制14, 15，除金属离子中心和有机配体外，还存在金属中心与有机配体之间，金属与金属之间以及配体与配体之间的电荷迁移导致的发光，此外，客体分子本身以及客体与主体之间的相互作用也会导致很强的发光，其发光机制可以简单地用图

1.17表示。此外，MOFs与客体分子之间往往会产生比较强的作用，对于不同的客体分子，

14

其作用位点，作用机制以及作用强度往往不同，这可能导致作为主体的MOFs的发光发生明显的变化，因此可以利用此性质来实现对客体分子的传感检测。

发光MOFs用于传感器有下列几个优点30: 1）发光来源广泛，种类多，可选择的传感机制也比较丰富，2）刚性较强，能够抑制发光中心的振动所导致的非辐射跃迁，使发光寿命增长，量子产率提高，这有助于提高其作为传感器的灵敏度，3）可逆吸附和脱附客体分子，因此作为传感器使用时可重复性高，4）孔洞尺寸形状可调，容易通过修饰引入特殊作用位点，尤其是一些柔性MOFs的骨架可以根据客体分子的尺寸和形状做出相应的变化，提高其作为传感器的选择性。



zhi ku quan 20150807

图1.18 Eu(BTC)(H2O)•1.5H2O沿c方向的晶体结构以及285 nm激发下，不同溶剂作用后

5D0→7F2的发射强度

Fig. 1.18 X-ray crystal structure of Eu(BTC)(H2O)•1.5H2O viewed along the *c* axis and the 5D0→7F2 transition intensities of Eu(BTC) introduced into various pure solvents when excited at 285 nm

Banglin Chen课题组在具有荧光传感作用的镧系金属发光MOFs方面做了比较多的工作。如识别小分子有机物，他们设计合成了一种Eu3+金属有机骨架化合物Eu(BTC)(H2O)•1.5H2O(BTC= 1, 3, 5-苯三甲酸) 101(图1.18)，该化合物具有Eu3+的特征发射。在配合物中，每个Eu3+离子除与配体中的羧基配位外，还剩下两个位点被水占据，Eu3+在加热去除水分子后所暴露出的两个空的配位点可以和其它的有机小分子作用，从而改变发光强度，其中DMF分子使荧光强度明显提高，而丙酮分子则使荧光发生猝灭。

15



图1.19 [Eu2(L) 3(H2O) 4]•3DMF的三维框架结构（左）和活化后的Eu-MOF在不同分析物影响下的发光强度（右），插图，DMF作用前后的发光

Fig. 1.19 The overall 3D structure of [Eu2(L) 3(H2O) 4]•3DMF with open channels (left), and the fluorescence enhancement of the water-exchanged Eu-MOF after exposure to analytes (right).

The insert is an image of the Eu-MOF at" on" and" off" stages under UV excitation



图1.20 (a) (TbBTC)•G的结构以及不同浓度F-下的发射光谱，(b)

[Eu(pdc) 1.5(dmf)]•(DMF) 0.5(H2O) 0.5的结构图以及不同浓度Cu2+下的发射光谱

Fig. 1.2 0(a) Structure of (TbBTC)•G and emission spectra under varied F- concentrations, (b) Structure of [Eu(pdc) 1.5(dmf)]•(DMF) 0.5(H2O) 0.5 and emission spectra under varied Cu2+ concentrations

对于有机小分子的检测，Jing Li等人报道了一例对于DMF有很高选择性的荧光增强型的镧系金属MOF, [Eu2(L) 3(H2O) 4]•3DMF (L = 2′，5′-bis(methoxymethyl) -[1, 1′: 4′，1′′-terphenyl] -4, 4′′-dicarboxylate) 102 (图1.19)，将该MOF在水中浸泡三天进行活化，活化后

16

的MOF在接触到有机蒸汽时，发光强度有明显的增强，其中DMF增强的效应最明显，超过8倍。研究表明，DMF分子的引入不仅可以除掉配位在Eu3+离子上的水分子，降低水分子对于发光的猝灭效应，而且可以限制配体的转动并影响到配体的能级分布，有助于提高配体对于Eu3+的敏化效应，从而大幅提高发光的强度。

Banglin Chen课题组还报道了可以识别离子的镧系金属发光MOFs，如(TbBTC)•G (MOF-76) 103(图1.20a)，在这个配合物中，Tb3+离子除与配体配位外还与甲醇分子配位，甲醇的振动增加了Tb3+的非辐射跃迁，使它的发光强度较低，F-离子可以与甲醇之间形成很强的氢键，从而抑制了甲醇的振动，使配合物的发光强度明显增强，实现了对F-离子的检测。而在[Eu(pdc) 1.5(dmf)]•(DMF) 0.5(H2O) 0.5 (pdc =吡啶-3, 5-二甲酸)中104(图1.20b)，配体

pdc中的吡啶氮原子没有参与Eu3+的配位，作为空的路易斯碱性位点残留在孔道中，这些位点可以继续与金属离子产生弱的配位作用从而降低配体pdc对于Eu3+发光的敏化效率，不同的金属离子与吡啶上的氮原子的作用力不同，因此可以用来检测金属离子，一系列的金属离子(Mn2+, Co2+, Cu2+, Cd2+)测试表明，Cu2+对Eu3+特征发射强度猝灭的效果最强，实现了配合物对于Cu2+的荧光检测。



图1.21 (上)，Eu0.0069Tb0.9931-DMBDC的晶体结构以及10 K和300 K下的发光图，（下），

Tb0.9Eu0.1PIA的晶体结构以及14 K-300 K之间的变温发射光谱

Fig. 1.21 (top) Crystal structures of Eu0.0069Tb0.9931-DMBDC and photograph of the luminescent at 10 K and 300 K, (bottom) Crystal structures of Tb0.9Eu0.1PIA and emission spectra recorded between 14 and 300 K

最近，他们又报道了可以检测温度变化的Eu3+和Tb3+混金属配合物

17

Eu0.0069Tb0.9931-DMBDC (DMBDC = 2, 5-二甲氧基-1, 4-对二苯甲酸) 105 （图1.21，上）和

Tb0.9Eu0.1PIA (PIA =5-(4-吡啶基) -间苯二甲酸) 106（图1.21，下），这两个配合物具有Tb3+和Eu3+特征发射的二元发射行为，而且可以发生Tb3+到Eu3+的能量转移，这个过程可以通过升温来激活，随着温度的升高，Tb3+的特征发光逐渐减弱而Eu3+的特征发光逐渐增强，在低温时，配合物发绿光，而在高温时则主要发红光。二元比率发光传感可以以其中一个发光作为内标，从而有效地排除其他因素对于检测结果的影响，另外通过将配体从DMBDC变为

PIA，它们对温度的灵敏度提升了9倍，从0.0038/K增加到0.0353/K。



图1.22 (a) [Zn2(bdc) 2(dpNDI)]n的结构动态变化，(b) 370 nm激发下不同取代基芳香分子作用的归一化光谱，(c) 365 nm激发下的发光

Fig. 1.22 (a) Structural dynamics of [Zn2(bdc) 2(dpNDI)]n on the removal and incorporation of guest molecules, (b) Height-normalized luminescent spectra of [Zn2(bdc) 2(dpNDI)]n•VOCs after excitation at 370 nm, (c) The resulting luminescence of crystal powders of [Zn2(bdc) 2(dpNDI)]n, suspended in each VOC liquid after excitation at 365 nm using a commercial ultraviolet lamp

柔性的发光MOFs对于传感检测有着很高的选择性，而且对于不同的客体分子，输出的信号往往不同，从而可以实现对客体分子的解码作用。如Kitagawa课题组报道了一例用1, 4, 5, 8-萘四甲酰基二酰亚胺和对苯二甲酸构筑的二重穿插的柔性配合物107(图1.22)，对于不同的芳香客体分子，两个穿插网络之间的相对滑移的位置和方向不同，以便于主体和客体之间以一种最强作用力的状态存在，不同的客体分子和1, 4, 5, 8-萘四甲酰基二酰亚胺之间形成的激基复合物不同，从而实现对于不同的客体分子发光颜色可调的功能。

18



图1.23 [Cd(NDC) 0.5(PCA)]的三维孔洞结构(a)和不同检测物质下的Stern–Volmer曲线(b) Fig. 1.23 3D porous framework of [Cd(NDC) 0.5(PCA)] along the c axis (a) and corresponding Stern–Volmer plots of analytes (b)

发光的MOFs也可以用于爆炸物的检测，Jing Li等人报道了第一例可用于检测DNT (2, 4-二硝基甲苯，炸药TNT的副产物)和DMNB (2, 3-二甲基-2, 3-二硝基丁烷)蒸气的微孔金属有机骨架化合物LMOF-111 (Zn2(bpdc) 2(bpee)•2DMF, BPDC = 4, 4-联苯二甲酸，bpee = 1, 2-二吡啶乙烯) 108后，该领域迅速发展起来，对于爆炸物分子的选择性和灵敏度也越来越高，如Sujit K. Ghosh等人报道的[Cd(NDC) 0.5(PCA)]•Gx (G为客体分子, NDC = 2, 6-萘二甲酸, PCA = 4-吡啶甲酸) 109(图1.23)在活化后对TNP (2, 4, 6-三硝基苯酚)的荧光检测有很高的选择性，能级匹配和荧光共振能量转移是该MOF对于TNP的高选择性的主要原因。东北师范大学的苏忠民教授最近也报道了一例可用于检测爆炸物分子的发光MOF110，不仅可以快速有效的检测到爆炸物分子，而且能够将这些爆炸物区分开来。

此外，发光的金属有机骨架化合物也可用于对气体分子111、pH值112以及生物分子113

的检测传感。

### 1.3.3 MOFs对于有机小分子的分离应用

在石油化工以及医药制造中，占据生产成本很大一部分的分离和提纯操作是一个至关重要的步骤。目前，超过90 %的分离过程都是通过蒸馏实现的，然而，蒸馏往往耗费较高的能量，而且一些对温度敏感的化合物在蒸馏过程中很容易分解，因此，如何经济、高效地分离和提纯产品成为目前研究的一个热点问题。利用沸石，活性炭，高分子树脂等多孔材料对不同物质吸附的不同而建立起的分离方法，已经开始在工业生产中得到应用。同这些传统的多孔材料相比，金属有机骨架材料具有大的比表面，高的热稳定性和化学稳定性，

19

尤其是具有可以根据分离对象的性质进行裁剪修饰的孔洞结构，使它们在化合物的分离和提纯方面有重要的研究意义23, 35。

金属有机骨架材料可用于油品提纯，Matzger等人研究了MOF-5, HKUST-1, MOF-177, MOF-505和UMCM-150在异辛烷溶液中的脱硫效果114，其中MOF-505对于含硫化合物的吸附量超过了NaY沸石，可以从异辛烷中吸附5 wt %的苯并噻吩和3.9 wt %的二苯并噻吩，他们发现配位不饱和的金属位点对于含硫化合物的吸附有重要作用。此后大家开始有意地在MOFs中引入一些金属离子，如装载了CuCl2的钒MIL-47可以使吸附的苯并噻吩的量增加一倍115，而装载了Mo(CO) 6的MOF-5也可以明显的提高对苯并噻吩的吸附量116。二甲苯的分离与提纯在工业上有重要的意义，Dirk E. De Vos等人研究了HKUST-1，

MIL-53(Al)和MIL-47（V）在分离对二甲苯、间二甲苯和乙苯同分异构体方面的应用117，他们发现MIL-47（V）的分离效果最好，MIL-47（V）做成色谱柱后可以很高效地分离间二甲苯、对二甲苯和乙苯这三种同分异构体，对二甲苯与间二甲苯之间的分离度达到3.1，而与乙苯之间的分离度更是达到了9.7(图1.24)，他们发现MIL-47（V）对于对二甲苯的高的分离度主要是源于对二甲苯在MIL-47（V）中的分子堆积效应，对于对二甲苯和间二甲苯以及对二甲苯和乙苯的二元混合体系，MIL-47（V）也主要是吸附对二甲苯而很少吸附间二甲苯和乙苯。



图1.24 MIL-47作为固定相的间二甲苯、对二甲苯和乙苯的色谱流出图以及不同混合组分下MIL-47的吸附以及对对二甲苯的选择性

Fig. 1.24 Chromatographic separation of a mixture of ethylbenzene, meta-xylene, and para-xylene on a column packed with MIL-47 and competitive adsorption on MIL-47 in batch

mode

20



图1.25 Fe2(BDP) 3的结构以及对己烷分离的过程演示

Fig. 1.25 Structures of Fe2(BDP) 3 and Illustration of the proposed future hexane isomer separation processes

己烷有五种异构体，每种异构体都有不同的汽油辛烷值，其中2, 3-二甲基丁烷和2, 2-二甲基丁烷的辛烷值最高，也是己烷中最有价值的两种异构体，因此对这两种异构体的分离很有意义。Jeffrey R. Long等人合成了Fe2(BDP) 3 (H2BDP = 1, 4-(1-H-4-吡唑基)苯) 118（图

1.25）并研究了它对于己烷异构体的分离效果。在Fe2(BDP) 3中，Fe3+与吡唑氮原子配位形成的柱形二级构筑单元通过近乎平面形的配体BDP2-连接起来并形成三角形的一维孔道，三角形的顶点为六配位的Fe3+离子。不同的己烷异构体分子由于构型不同，与Fe2(BDP) 3孔道的作用力也不同，支链越多，作用力越弱，基于这种热力学效应，Fe2(BDP) 3可以很高效地分离出2, 3-二甲基丁烷和2, 2-二甲基丁烷，结果表明Fe2(BDP) 3的92 RON生产率是

0.54 mol/L，远高于其他的多孔吸附材料。



图1.26 MOF-235的结构以及对MO和MB的等温吸附线

Fig. 1.26 Structures of MOF-235 and adsorption isotherms for MO and MB adsorption

水相中吸附有机物对于水环境的治理有特别重要的意义，大部分MOFs在水中甚至是

21

潮湿的空气中都不稳定，限制了MOFs在水相分离的应用35。目前MOFs在水相中的分离应用研究仅局限于少数对水稳定的一些MOFs. Haque等人研究了MOF-235在吸附水中的染料方面的应用119(图1.26)，每克MOF-235在水中可以吸附477 mg的MO（甲基橙）或者187 mg的MB（亚甲基蓝），同样条件下活性炭仅能吸附11 mg的MO或26 mg的MB，此外，MOF-235吸附这些染料的速率也远高于活性炭。

MIL系列的MOFs由于高的水稳定性以及大的比表面积被广泛用于研究水相中有机物的吸附。例如Sung Hwa Jhung等人研究了MIL-53(Cr)和MIL-101(Cr)对于废水中甲基橙的吸附120，并研究了材料中孔的大小与静电对于染料吸附量的影响，经过改性后的MIL-101(Cr) -PED (PED =质子化的乙二胺)可以吸附17.5 wt %的甲基橙（图1.27），是同样条件下活性炭的17倍，尤其是在低浓度下对污染物的处理要远好于活性炭，通过范特荷甫方程计算的吸附焓为29.5 kJ mol-1，吸附后的材料再生可以很容易地通过超声处理实现，而且再生也没有影响到材料的吸附量。



图1.27 功能化前后MIL-101在不同温度下对MO的等温吸附

Fig. 1.27 Adsorption isotherms for MO under varied temperatures before and after functionalization of MIL-101

此外，MOF也可以应用于水中其它污染物如苯酚121，药物以及生化药品122的吸附和分离。

### 1.3.4 吡唑/咪唑类配体d10金属配合物的特征以及我们的工作

吡唑为含有类吡咯氮原子和类吡啶氮原子的五元杂环唑类小分子配体，为平面芳香分

22

子，电离能为9.15 ev，1位未取代的-NH有弱酸性(p*Ka*为14.21)，在一定条件下可以脱去质子与金属离子配位123。



吡唑的结构简式



图 1.28



Fig. 1.28 Molecular diagram of pyrazole

吡唑的两个氮原子都可以与过渡金属离子配位，未去氢时，仅以类吡啶氮原子同金属离子配位(图1.29a) 124，去氢后形成环状负离子，对金属离子有更强的亲和力，不仅可以以

η2配位方式(图1.29b) 125同一个金属离子配位，也可以以μ2桥连（图1.29c）的方式连接两个金属离子。



图1.29 吡唑与过渡金属的常见配位模式

Fig. 1.29 Coordination modes between pyrazole and transition metals

去氢吡唑同d10电子构型的金属离子如铜（I），银（I），金（I）形成的多核配合物具有丰富的光物理性质并引起了广泛关注。如H. V. Rasika Dias和Moammad A. Omary等人报道的带有不同取代基的吡唑三核铜有热致变色、浓度致变色、溶剂致变色等行为并研究了亲铜作用对于发光的影响126(图1.30)。理论计算表明127, 128这类配合物的发光主要源于金属原子中心的电子跃迁(Metal Centered Charge Transfer)和配体到金属簇之间的电子跃迁(Ligand to Metal-Metal Charge Transfer)。

23





图1.30三核吡唑铜（I）配合物堆积图（上）以及固态变温和不同溶剂中的发射光谱（下）

Fig. 1.30 Crystal packing diagrams of trinuclear Cu(I)-pyrazolated complexes (top) and emission spectra in solid states under varied temperatures and in various solutions (bottom)

这类吡唑三核配合物还具有 π 酸 π 碱性并能够通过改变吡唑上的取代基来调节 129，如吡唑环上的取代基为给电子基团如甲基时，显 π 碱性，当取代基为拉电子的三氟甲基时， 则显酸性，利用这种 π 酸 π 碱性，吡唑三核配合物可以和一些芳香分子及金属离子形成加和物并改变其发光性质。如 H. V. Rasika Dias 报道的 3, 5-二(三氟甲基吡唑)银三核配合物就利用此性质实现了对苯，甲苯和均三甲苯蒸气的检测 130 (图 1.31 上)，Takuzo Aida 等人利用吡唑三核金的配合物凝胶也可以实现对 Ag+的检测 131(图 1.31 下)。

24





图1.31 {[3,5-(CF3) 2Pz] Ag} 3在苯、甲苯和三甲苯蒸气中的光谱(上)以及吡唑三核金在正己烷中不同状态下的发光(下)

Fig. 1.31 Luminescence vapochromism of a dry film of {[3,5-(CF3) 2Pz] Ag} 3 upon interaction with benzene, toluene, and mesitylene vapors, and PL spectra at RT (top), and luminescence profiles of Au(I) pyrazolate complex in hexane (bottom)

同吡唑类似，咪唑也为含有类吡咯氮原子和类吡啶氮原子的五元杂环唑类小分子配体，它们互为同分异构，都为平面芳香分子，所不同的是吡唑是1, 2-二唑，咪唑是1, 3-二唑，咪唑(8.78 ev)的电离能略高于吡唑(9.15 ev)，碱性（共轭酸的p*K*a = 7.00）也比吡唑（共轭酸的p*K*a = 2.52）强的多，咪唑1位未取代的-NH也有弱酸性(p*Ka*为14.52)，在一定条件下也可以脱去质子与金属离子配位123。

25



图1.32 金属咪唑配合物和沸石的配位角度、咪唑配体以及代表性的沸石咪唑框架

Fig. 1.32 The bridging angles in metal-ims and zeolites, imidazole ligands and representative ZIF structures

去氢后的咪唑负离子与金属配位后，两个配位键之间的夹角为145°，与沸石中的Si-O-Si角度类似，因此可以与过渡金属反应构筑出类沸石的沸石咪唑框架(Zeolitic imidazolate frameworks, ZIF)结构132-138(图1.32)，ZIF中的配体和金属选择更加多样化，相比于沸石，其结构和功能也具有更多的调控性。目前已有超过100种沸石咪唑框架被合成出来。

沸石咪唑框架也具有很高的孔洞率，优越的化学稳定性和热稳定性，像其它种类的

MOF一样，在吸附分离136，催化137和传感器138等方面有潜在应用。



图1.33 双吡唑三核铜配位聚合物的结构以及发射光谱

Fig. 1.33 Structures of Cu(I) -bipyrazole coordination polymers and corresponding emission spectra

我们实验室在利用吡唑和咪唑类配体构建功能配合物方面也做了大量的工作，以吡唑

26

三核铜（I）单元作为构筑块，我们在2006年（图1.33）报道了一例八重穿插的配位聚合物，在这个配合物中，三核单元之间的铜铜作用导致明显地发光现象139。

随后我们设计了具有一定角度的半柔性双吡唑配体与铜（I）反应，得到一例吡唑三核铜单元正堆积的六核铜簇笼子（图1.34），笼中的两个三核单元之间存在着三对铜铜作用，相对于其它报道的交错或平移堆积的吡唑三核单元来说，斯托克位移更大，光谱也出现了明显的红移，理论计算表明发射主要来源于两个三核单元之间的亲铜作用导致的以簇为中心的三重态的辐射衰减140。



图1.34 吡唑三核铜(I)的正堆积结构以及不同温度下的光谱图

Fig. 1.34 Frontal mode stacking of trinuclear Cu(I) -pyrazolated complexes and luminescent spectra under varied temperatures



图1.35 [Cu4I4(NH3) Cu3L3] n的晶体结构堆积以及不同温度下的光谱

Fig. 1.35 Packing diagram of[Cu4I4(NH3) Cu3L3] n and emission spectra under varied temperatures

最近我们又在吡唑配体上引入新的配位点合成出新的配体，这些配体与Cu+配位形成

27

的配合物中不仅存在吡唑三核单元，也有碘铜簇，从而形成基于这两个铜簇发光的二元发射化合物（图1.35）。有趣的是，这两个发射单元之间存在着热激发的能量转移，升高温度，发光会产生明显的变化，低温时主要发射基于碘铜簇的绿光，高温时，由于吡唑铜簇的红光增强，整个配合物的发光呈现橙红光141。

利用咪唑类配体，我们课题组报道了一系列具有gyroid表面的STU系列咪唑类沸石骨架（图1.36），这些材料具有高的热稳定性和化学稳定性，并展示出优异的气体吸附性质，其中STU-1在273 K，低压下对二氧化碳的吸附量在目前报道的ZIF结构中是最高的142。



图1.36 STU-1的螺旋孔洞堆砌(a)和螺旋通道(b)以及对氮气(c)和二氧化碳的吸附曲线(d) Fig. 1.36 Tiling representation (a) and helical channel (b) of STU-1 and its adsorption isotherms for N2 (c) and CO2 (d), respectively

## 1.4 选题意义及研究内容

### 1.4.1 选题意义

经过20多年的发展，人们已经合成报道了成千上万种的金属有机骨架材料，目前对这一类化合物的研究兴趣也已经从结构转移到功能以及结构和功能之间的关系上来了。尽管人们对金属有机骨架材料在气体吸附、传感、有机小分子分离及催化等方面的应用进行了大量的研究，但是到目前为止，金属有机骨架材料在实际应用中仍有很多问题需要解决，例如大部分MOFs对水、热以及机械稳定性远低于无机沸石材料，对于H2、CH4、CO2等气体的储存和分离条件也远没有达到实际应用的要求。因此合理地选择有机配体及金属离子、通过各种手段修饰改变金属有机骨架的孔道环境对于设计稳定的、具有特定结构和功

28

能的金属有机骨架材料仍具有十分重要的意义。

综上所述，我们设计了一系列基于吡唑和咪唑的配体（图1.37），并主要以d10电子构型的Cu（I）和Zn(II)金属盐作为金属来源来合成功能配合物，主要考虑如下：



图1.37 本论文所使用的配体

Fig. 1.37 Ligands used in this dissertation

(1)吡唑和咪唑相对于羧酸类配体碱性更强，与金属离子之间的配位作用也更强，有助于合成出具有高的热稳定性和水稳定性的配位聚合物。

(2)半柔性的配体**1**和**2**构型与我们之前报道的类似，有望在此基础上合成出类似的笼状配合物，第三个吡啶氮原子可以作为路易斯碱性位点继续同其他分子或离子发生作用。

(3)吡唑铜（I）三核单元有丰富的光物理性质，而且具有配位不饱和性，以吡唑三核铜

（I）作为构筑单元合成的MOFs将不仅可能有丰富的光物理性质，而且可以引入大量的空金属位点，对于提高MOFs的吸附和分离能力有重要作用。配体**3**和**4**即基于这样一种目的设计而成，此外，配体**3**中乙基的存在也可以抑制穿插以及提供疏水环境。

(4) Zn(II)离子为四面体配位构型，与咪唑类配体配位可能合成出新型的咪唑类沸石结构，同时，咪唑配体上引入的活性基团可以进行合成后修饰，从而改造结构中的孔道环境，改善其气体吸附分离能力。

(5)吡唑和咪唑类配体以及Zn2+都具有生物活性和生物相容性，有利于所合成的配合物将来在生物医药方面的利用。

(6)除了配位构型方面的考虑外，Zn(II)和Cu（I）离子一般环境友好，廉价易得。

### 1.4.2 研究内容

基于上述合成的五个配体，本文主要研究内容有以下五个方面：

29

(1)利用配体**1**与氰化亚铜在溶剂热条件下合成出具有二重穿插的三维柔性发光孔洞配合物，并从实验和计算两个方面探讨了结构的柔性，研究了其在荧光传感方面的应用；

(2)利用配体**2**通过分步反应得到一个14核的铜簇合物，该簇合物具有二元发射行为，并且能对温度做出响应，可以作为温度的传感器，此外，我们通过实验和理论计算证明了双发射各自的发光中心；

(3)利用配体**3**与铜盐在溶剂热条件下合成出由吡唑三核和吡唑四核铜簇作为构筑单元的三维多孔配位聚合物，该配合物具有很高的热稳定性和水稳定性并具有疏水的孔道，可以从水中吸附有机小分子污染物；

(4)利用配体**4**与锌盐反应得到一个三维多孔阴离子骨架，我们通过离子交换的方式对其孔道进行修饰并研究了修饰前后对二氧化碳和小分子有机物的吸附和分离性质，此外，该阴离子骨架还可以作为主体敏化镧系金属离子的发光；

(5)利用混合配体**5**与锌盐反应我们合成出一种新型的沸石咪唑框架化合物，该化合物可以通过合成后修饰的方法改变孔道的环境，我们也研究了修饰前后的化合物对于二氧化碳的吸附分离性质。

30

参考文献

[1] C. -M. Jiang, H. -Z. Zhang, H. -F. Zhang, Y. -H. Zhao, J. -W. Yuan, X. -Y. Guo and J. -S. Qiu, *New Carbon Materials*, 2007, 22, 295.

[2] H. -F. Zhang and A. I. Cooper, *Soft Matter*, 2005, 1, 107.

[3] (a) G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37, 191, (b) P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris and C. Serre, *Chem. Rev.*, 2012, 112, 1232.

[4] R. E. Morris, P. S. Wheatley, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 4966.

[5] Z. Wang, G. Chen, K. Ding, *Chem. Rev.*, 2009, 109, 322. [6] H. Jüntgen, *Fuel*, 1986, 65, 1436.

[7] S. R. Batten and R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37, 1460.

[8] M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.*, 1998, 27, 417.

[9] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. -L. Li, B. -L. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, 2001, 34, 319.

[10] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2004, 73, 3.

[11] X. -Z. You (游效曾), Molecular-based Materials－Opto-electronic Funtional Compounds(分子材料－光电功能化合物). ShangHai Technology Press (上海科学技术出版社), 2001.

[12] C. -H. Huang (黄春辉), F. -Y. Li (李富友), Y. -Y. Huang (黄岩宜), Ultrathin Film for Optics and Electronics (光电功能超薄膜), BeiJing University Press (北京大学出版社), 2001.

[13] 洪茂椿, 陈荣, 梁文平, 21 世纪的无机化学, 科学出版社, 2005.

[14] M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhaktaa and R. J. T. Houka, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1330.

[15] Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, and B. Chen, *Chem. Rev.*, 2012, 112, 1126.

[16] M. Kurmoo, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1353.

[17] W. Zhang and R. -G. Xiong, *Chem. Rev.*, 2012, 112, 1163.

[18] S. R. Batten, N. R. Champness, X. -M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. P. Suh and J. Reedijk, *CrystEngComm*, 2012, 14, 3001.

[19] B. F. Hoskins and R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 5962.

[20] O. M. Yaghi, G. Li and H. Li, *Nature*, 1995, 378, 703.

[21] O. M. Yaghi and H. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 10401.31

[22] S. R. Batten, N. R. Champness, X. -M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. P. Suh, and J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.*, 2013, 85, 1715.

[23] J. -R. Li, J. Sculley, and H. -C. Zhou, *Chem. Rev.*, 2012, 112, 869.

[24] L. J. Murray, M. Dincăand J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1294.

[25] R. B. Getman, Y. -S. Bae, C. E. Wilmer, and R. Q. Snurr, *Chem. Rev.*, 2012, 112, 703.

[26] K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T. -H. Bae, and J. R. Long, *Chem. Rev.*, 2012, 112, 724.

[27] M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, and D. -W. Lim, *Chem. Rev.*, 2012, 112, 782.

[28] J. Heine and K. Müller-Buschbaum, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 9232.

[29] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, and J. T. Hupp, *Chem. Rev.*, 2012, 112, 1105.

[30] Z. Hu, B. J. Deibert and J. Li, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43, DOI: 10.1039/C4CS00010B.

[30] J. Y. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen and J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1450.

[31] M. Yoon, R. Srirambalaji, and K. Kim, *Chem. Rev.*, 2012, 112, 1196.

[32] A. Dhakshinamoorthy, M. Opanasenko, J. Čejka and H. Garcia, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2013, 355, 247.

[33] Z. -Y. Gu, J. Park, A. Raiff, Zh. Wei and H. -C. Zhou, *ChemCatChem*, 2014, 6, 67.

[34] N. A. Khan1, Z. Hasan1 and Sung Hwa Jhung, *J. Hazard Mater.*, 2013, 244-245, 444.

[35] B. V. Voorde, B. Bueken, J. Denayerb and D. De Vos, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43, DOI: 10.1039/c4cs00006d.

[36] A. Bétard and R. A. Fischer, *Chem. Rev.*, 2012, 112, 1055.

[37] C. Wang, T. Zhang, and W. Lin, *Chem. Rev.*, 2012, 112, 1084.

[38] P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris, and C. Serre, *Chem. Rev.*, 2012, 112, 1232.

[39] Z. -Y. Gu, C. -X. Yang, N. Chang and X. -P. Yan, *Acc. Chem. Res.*, 2012, 45, 734.

[40] S. -L. Li and Q. Xu, *Energy Environ. Sci.*, 2013, 6, 1656.

[41] M. Yoon, K. Suh, S. Natarajan and K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52, 2688.

[42] A. Morozan and F. Jaouen, *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5, 9269.

[43] C. -X. Yang, X. -P. Yan, *Chinese J. Anal. Chem.*, 2013, 41, 1297.32

[44] D. Gentili, M. Cavallini, *Coordin. Chem. Rev.*, 2013, 257, 2456.

[45] Y. Ren, G. H. Chia, Z. Gao, *Nanotoday*, 2013, 8, 577.

[46] S. K. Henninger, F. Jeremias, H. Kummer and C. Janiak, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, 2625.

[47] A. F. Wells, Three-dimensional nets and polyhedral. New York: Wiley-Interscience, 1977.

[48] IZA structure commission. [http: //izasc. ethz. ch/fmi/xsl/IZA-SC/ft. xsl.](http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ft.xsl)

[49] M. O'Keeffe, M. A. Peskov, S. J. Ramsden and O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, 2008, 41, 1782.

[50] Reticular chemistry structure resource (RCSR)[. http: //rcsr. anu. edu. au/](http://rcsr.anu.edu.au/)

[51] Euclidean patterns in non-euclidean tilings (EPINET)[. http: //epinet. anu. edu. au/](http://epinet.anu.edu.au/)

[52] Stuart L. James, *Chem. Soc. Rev.*, 2003, 32, 276.

[53] S. Kitagawa, R. Kitaura, and S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, 2334.

[54] M. Eddaoudi, J. Kim, D. T. Vodak, A. C. Sudik, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2002, 99, 4900.

[55] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, 2003, 423, 705.

[56] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, 2013, 341, 1230444.

[57] M. Eddaoudi, J. Kim, N. L. Rosi, D. T. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, 2002, 295, 469.

[58] J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 5666.

[59] S. S. -Y. Chui, S. M. -F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science*, 1999, 283, 1148.

[60] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, and G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 13519.

[61] K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou and G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41, 281.

[62] G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surblé, J. Dutour and I. Margiolaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, 6296.

[63] C. Mellot-Draznieks, C. Serre, S. Surblé, N. Audebrand, and G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 16273.

[64] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki,

33

*Science*, 2005, 309, 2040.

[65] M. Kondo, T. Okubo, A. Asami, S. Noro, T. Yoshitomi, S. Kitagawa, T. Ishii, H. Matsuzaka and K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, 38, 140.

[66] D. Tanaka, K. Nakagawa, M. Higuchi, S. Horike, Y. Kubota, T. C. Kobayashi, M. Takata and S. Kitagawa. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 3914.

[67] S. Ma and H. -C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 11734.

[68] S. Ma, D. Sun, M. Ambrogio, J. A. Fillinger, S. Parkin, and H. -C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 1858.

[69] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga and K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 13850.

[70] Q. Yang, H. Jobic, F. Salles, D. Kolokolov, V. Guillerm, C. Serre and G. Maurin, *Chem. Eur. J.*, 2011, 17, 8882.

[71] L. Valenzano, B. Civalleri, S. Chavan, S. Bordiga, M. H. Nilsen, S. Jakobsen, K. P. Lillerud, and C. Lamberti, *Chem. Mater.*, 2011, 23, 1700.

[72] Q. Yang, A. D. Wiersum, P. L. Llewellyn, V. Guillerm, C. Serred and G. Maurin, *Chem. Commun.*, 2011, 47, 9603.

[73] D. J. Tranchemontagne, Z. Ni, M. O\_Keeffe, and O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 5136.

[74] J. J. Perry IV, J. A. Perman and M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1400.

[75] M. J. Prakash and M. S. Lah, *Chem. Commun.*, 2009, 3326.

[76] D. Zhao, D. J. Timmons, D. Yuan, and H. -C. Zhou, *Acc. Chem. Res.*, 2011, 44, 123.

[77] F. A. A. Paz, J. Klinowski, S. M. F. Vilela, J. P. C. Tomé, J. A. S. Cavaleiro and J. Rocha, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 1088.

[78] M. C. Das, S. Xiang, Z. Zhang and B. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50, 10510.

[79] S. Kitagawa, S. Norob and T. Nakamura, *Chem. Commun.*, 2006, 42, 701.

[80] S. Hasegawa, S. Horike, R. Matsuda, S. Furukawa, K. Mochizuki, Y. Kinoshita, and S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 2607.

[81] G. Akiyama, R. Matsuda, H. Sato, M. Takata and S. Kitagawa, *Adv. Mater.*, 2011, 23, 3294.

[82] Z. Wang and S. Cohen, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1315. [83] S. M. Cohen, *Chem. Rev.*, 2012, 112, 970.34

[84] G. B. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore, S. Lee, *Nature*, 1995, 374, 792.

[85] H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 8571.

[86] A. R. Millward, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 17998.

[87] H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi, *Science*, 2010, 239, 424.

[88] A. . Yazaydin, R. Q. Snurr, T. -H. Park, K. Koh, J. Liu, M. D. LeVan, A. I. Benin, P. Jakubczak, M. Lanuza, D. B. Galloway, J. L. Low, R. R. Willis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 18198.

[89] D. Britt, H. Furukawa, B. Wang, T. G. Glover, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, U. S. A. 2009, 106, 20637.

[90] A. . Yazaydin, A. I. Benin, S. A. Faheem, P. Jakubczak, J. L. Low, R. R. Willis, R. Q. Snurr, *Chem. Mater.*, 2009, 21, 1425.

[91] J. Liu, Y. Wang, A. I. Benin, P. Jakubczak, R. R. Willis, M. D. LeVan, *Langmuir*, 2010, 26, 14301.

[92] P. D. C. Dietzel, R. E. Johnsen, H. Fjellvag, S. Bordiga, E. Groppo, S. Chavan, R. Blom, *Chem. Commun.*, 2008, 5125.

[93] P. Aprea, D. Caputo, N. Gargiulo, F. Iucolano, F. Pepe, *J. Chem. Eng. Data*, 2010, 55, 3655.

[94] S. R. Caskey, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 10870.

[95] E. D. Bloch, D. Britt, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, H. Furukawa, J. R. Long, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 14382.

[96] H. J. Park and M. P. Suh, *Chem. Sci.*, 2013, 4, 685.

[97] (a) T. M. McDonald, D. M. D'Alessandro, R. Krishna, J. R. Long, *Chem. Sci.*, 2011, 2, 2022, (b) T. M. McDonald, W. R. Lee, J. A. Mason, B. M. Wiers, C. S. Hong, and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 7056.

[98] L. Du, Z. Lu, K. Zheng, J. Wang, X. Zheng, Y. Pan, X. You and J. Bai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 562.

[99] P. -Q. Liao, D. -D. Zhou, A. -X. Zhu, L. Jiang, R. -B. Lin, J. -P. Zhang and X. -M. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 17380.

[100] P. Nugent1, Y. Belmabkhout, S. D. Burd, A. J. Cairns, R. Luebke, K. Forrest, T. Pham, S. Ma, B. Space, L. Wojtas, M. Eddaoudi and M. J. Zaworotko, *Nature*, 2013, 495, 80.35

[101] B. Chen, Y. Yang, F. Zapata, G. Lin, G. Qian, and E. B. Lobkovsky, *Adv. Mater.* 2007, 19, 1693.

[102] Y. Li, S. Zhang and D. Song, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, 52, 710.

[103] B. Chen, L. Wang, F. Zapata, G. Qian, and E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, *130*, 6718.

[104] B. Chen, L. Wang, Y. Xiao, F. R. Fronczek, M. Xue, Y. Cui, and G. Qian, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 500.

[105] Y. Cui, H. Xu, Y. Yue, Z. Guo, J. Yu, Z. Chen, J. Gao, Y. Yang, G. Qian, and B. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 3979.

[106] X. Rao, T. Song, J. Gao, Y. Cui, Y. Yang, C. Wu, B. Chen, and G. Qian, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, *135*, 15559.

[107] Y. Takashima, V. M. Martínez, S. Furukawa, M. Kondo, S. Shimomura, H. Uehara, M. Nakahama, K. Sugimoto and S. Kitagawa, *Nat. Commun.*, 2011, 2, 168.

[108] A. Lan, K. Li, H. Wu, D. H. Olson, T. J. Emge, W. Ki, M. Hong and J. Li, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, 48, 2334.

[109] S. S. Nagarkar, B. Joarder, A. K. Chaudhari, S. Mukherjee and S. K. Ghosh, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52, 2881.

[110] S. -R. Zhang, D. -Y. Du, J. -S. Qin, S. -J. Bao, S. -L. Li, W. -W. He, Y. -Q. Lan, P. Shen, and Z. -M. Su, *Chem. Eur. J.*, 2014, 20, 3589.

[111] R. -B. Lin, F. Li, S. -Y. Liu, X. -L. Qi, J. -P. Zhang and X. -M. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52, 13429.

[112] H. -L. Jiang, D. Feng, K. Wang, Z. -Y. Gu, Z. Wei, Y. -P. Chen and H. -C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 13934.

[113] P. Wu, J. Wang, C. He, X. Zhang, Y. Wang, T. Liu and C. Duan, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, 22, 1698.

[114] K. A. Cychosz, A. G. Wong-Foy and A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 14538.

[115] N. A. Khan and S. H. Jhung, *J. Hazard. Mater.*, 2013, 260C, 1050.

[116] F. Shi, M. Hammoud and L. T. Thompson, *Appl. Catal., B*, 2011, 103, 261.

[117] L. Alaerts, C. E. Kirschhock, M. Maes, M. A. van der Veen, V. Finsy, A. Depla, J. A. Martens, G. V. Baron, P. A. Jacobs, J. F. Denayer, D. E. De Vos, *Angew Chem Int Ed.*, 2007, 46,

36

4293.

[118] Z. R. Herm, B. M. Wiers, J. A. Mason, J. M. van Baten, M. R. Hudson, P. Zajdel, C. M. Brown, N. Masciocchi, R. Krishna and J. R. Long. *Science*, 2013, 340, 960.

[119] E. Haque, J. W. Jun, S. H. Jhung, *J. Hazard. Mater.*, 2011, 185, 507.

[120] E. Haque, J. E. Lee, I. T. Jang, Y. K. Hwang, J. -S. Chang, J. Jegal and S. H. Jhung, *J. Hazard. Mater.*, 2010, 181, 535.

[121] B. Liu, F. Yang, Y. Zou, and Y. Peng, *J. Chem. Eng. Data*, 2014, DOI: dx. doi. org/10.1021/je4010239.

[122] X. Liu, H. Jin, Y. Li, H. Bux, Z. Hu, Y. Ban and W. Yang, *J. Membr. Sci.*, 2013, 428, 498.

[123] 杂环化学-结构、反应、合成与应用(The Chemistry of Heterocycles-Structures, Reactions, Synthesis and Applications, T. Eicher, S. Hauptmann), 李润涛, 葛泽梅, 王欣翻译, 化学工业出版社, 2006.

[124] L. Bellarosa, J. Díez, J. Gimeno, A. Lledós, F. J. Suárez, G. Ujaque and C. Vicent, *Chem. Eur. J.*, 2012, 18, 7749.

[125] H. Lee and R. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 9384.

[126] H. V. R. Dias, H. V. K. Diyabalanage, M. G. Eldabaja, O. Elbjeirami, M. A. Rawashdeh-Omary, and M. A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 7489.

[127] T. Grimes, M. A. Omary, H. V. R. Dias, T. R. Cundari, *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110, 5823.

[128] B. Hu, G. Gahungu, J. Zhang, *J. Phys. Chem. A*, 2007, 111, 4965.

[129] S. M. Tekarli, T. R. Cundari, M. A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 1669.

[130] M. A. Rawashdeh-Omary, M. D. Rashdan, S. Dharanipathi, O. Elbjeirami, P. Ramesh and H. V. R. Dias, *Chem. Commun.,* 2011, 47, 1160.

[131] A. Kishimura, T. Yamashita, and T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 179.

[132] (a) X. -C. Huang, Y. -Y. Lin, J. -P. Zhang and X. -M. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 1557, (b) K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côte, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2006, 103, 10186.

[133] H. Hayashi, A. P. Côte, H. Furukawa, M. O'Keeffe and Yaghi, O. M. *Nat. Mater.*, 2007, 6, 501.

[134] A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi,

*Acc. Chem. Res.*, 2010, 43, 58.

37

[135] W. Morris, B. Leung, H. Furukawa, O. K. Yaghi, N. He, H. Hayashi, Y. Houndonougbo, M. Asta, B. B. Laird, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 11006.

[136] R. Chen, J. Yao, Q. Gu, S. Smeets, C. Barlocher, H. Gu, D. Zhu, W. Morris, O. M. Yaghi, H. Wang, *Chem. Commun.*, 2013, 49, 9500.

[137] D. Zhao, J. -L. Shui, L. R. Grabstanowicz, C. Chen, S. M. Commet, T. Xu, J. Lu and D. -J. Liu, *Adv. Mater.*, 2014, 26, 1093.

[138] Y. Hwang, A. Phan, K. Galatsis, O. M Yaghi, R. N. Candler, *J. Micromech. Microeng.*, 2013, 23, 125027.

[139] J. He, Y. -G. Yin, T. Wu, D. Li. and X. -C. Huang, *Chem. Commun.*, 2006, 2845.

[140] G. -F. Gao, M. Li, S. -Z. Zhan, Z. Lv, G. -h. Chen, and D. Li, *Chem. Eur. J.*, 2011, 17, 4113.

[141] S. -Z. Zhan, M. Li, X. -P. Zhou, J. -H. Wang, J. -R. Yang and D. Li, *Chem. Commun.*, 2011, 47, 12441.

[142] X. -P. Zhou, M. Li, J. Liu and D. Li, *J. Am. Chem. Soc.,* 2012, 134, 67.

38

# 第二章 客体分子响应的荧光柔性三维金属有机骨架的合成及其在挥发性有机蒸气检测方面的应用

## 2.1 引言

经过近二十年的发展，金属有机骨架的研究已渐渐地从结构转向性质以及结构与性质之间的关系1, 2。而具有柔性的3, 4、发光的金属-有机框架因其在荧光传感方面的应用，也

成为该领域目前研究的热点5, 6。从结构上看，柔性的骨架可以通过调整孔洞的形状和尺寸以适应不同的客体分子，从功能上看，这种结构上的调整往往会导致发光性质的变化，而这种性质的变化正是传感应用的一个先决条件。



图2.1（a）一般的分子传感器机制和分子解码传感器机制，（b）动态柔性MOF对于分子解码传感的优势，（c） 该文献所用配合物在不同溶剂中的发光，（d） 该配合物在不同溶剂

中的发射光谱

Fig. 2.1 (a) Conventional molecular sensing and molecular decoding protocols, (b) Advantages of entangled PCPs for molecular decoding, (c) The resulting luminescence of crystal powders suspended in each VOC liquid after excitation at 365 nm using a commercial ultraviolet

Lamp, (d) Height-normalized luminescent spectra after excitation at 370 nm

将这种结构的动态特征引入到发光的MOFs材料中可以明显地提升其作为传感应用的选择性和灵敏性，这是因为（1）：尽管动态的MOFs可以根据不同的客体分子发生不同的变

39

2014届汕头大学博士学位论文

化，但从能量的角度看，它应该能够特定地识别一类分子，这类分子可以使识别后的主客体化合物能量最低，从而可以提高其选择性，（2）：在客体分子进入主体的孔道后，孔道会发生变化使主客体之间的作用力最强，从而可以提高灵敏性。因此理想的动态发光MOFs不仅可以定性检测一系列不同的化合物，也可以选择性地、定量地检测某一特定化合物。基于上述这种考虑，Kitagawa课题组(图2.1) 6报道了一例可以定性检测不同取代基苯系物的动态MOF，其光学信号输出可以明显地用肉眼分辨出来。

在本章中，我们利用2, 6-bis((3, 5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl) methyl) pyridine 配体和

CuCN为原料，采用溶剂热的方法合成出一系列含有不同客体分子的具有相同框架的化合物[Cu3**L**(CN) 3]•Guest (**1**•guest) (**L**=2, 6-bis((3, 5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl) methyl) pyridine)，该系列MOFs属于二重穿插的srs网络，并具有结构柔性，我们从实验和理论两个方面研究了它们的结构柔性，并初步探讨了其在荧光传感方面的应用。

## 2.2 实验试剂和测试仪器

实验试剂：

水合肼(80%) Hydrazine Hydrate (AR)

2, 6-二溴甲基吡啶 2, 6-bis-(bromomethyl) -pyridine (AR)

乙酰丙酮 Acetylacetone (AR)

氢氧化钠 Sodium hydroxide (AR)

15-冠-5 醚 15-crown-5 ether (AR)

氰化亚铜 Cuprous cyanide (AR)

碘化钾 Potassium iodide (AR)

其他试剂及溶剂均为AR级，未经处理直接使用。测试仪器：

元素分析：Vario EL III CHNS元素分析仪。

热重：TA Instruments Q50热重分析仪，氮气气氛，流速40 mL/min，升温速率10°C/min，温度范围为室温~800°C。

红外光谱：Nicolet Avatar 360傅里叶变换红外光谱仪，KBr压片，扫描范围400~4000 cm-1.

紫外吸收光谱：Bio-Logic MOS-450/AF-CD光谱仪，KCl压片。

40

第二章客体分子响应的荧光柔性三维金属有机骨架的合成及其在挥发性有机蒸汽检测方面的应用

核磁氢谱：Bruker DPX 400核磁共振波谱仪。

X射线粉末衍射：Bruker D8 X射线粉末衍射仪，Cu靶。

发射光谱和激发光谱：Edinburgh公司FLS-920荧光光谱仪，光源为Xe-900连续波长的Xe灯，检测器为Hamamatsu R928P半导体制冷红敏光电倍增管检测器。

单晶结构的测定以及精修：选择大小适当的配合物单晶，在牛津Gemini E单晶衍射仪以ω扫描方式收集数据，采用multi-scan吸收校正方法，光源为石墨单色器单色化的Mo- Kα射线（λ= 0.71073Å），检测器为ATLAS CCD检测器(CrysAlis CCD, Oxford Diffraction Ltd)，数据收集温度为298 K或者100 K，数据采用Olex2程序进行解析，用直接法确定金属原子及其他非氢原子的位置，然后用差值函数法和最小二乘法求出其余全部非氢原子坐标，并用理论加氢法得到全部氢原子的位置。本章涉及的配合物的晶体学参数及主要的键长键角参数见表2.1和表2.2。

## 2.3 配体和配合物的合成及表征

配体是在文献报道的基础上7稍加修改合成的，合成路线如图2.2所示：



图2.2 本章所用配体合成路线图

Fig. 2.2 Synthetic routes of ligand H2**L**

乙酰丙酮钠：将40 g (1 mol)氢氧化钠溶于50 mL水中，冷却后加入200 mL甲醇，然

后滴加到装有100.3 g (1 mol)乙酰丙酮的烧杯中，边滴加边搅拌，有白色固体析出，滴加完

后继续搅拌10 min，然后用保鲜膜封口，在冰箱中放置2个小时。抽滤，用冰甲醇洗涤，

抽干后真空干燥，得到白色固体，产量85 g，产率约69.6 %。

2, 6-bis((3, 5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl) methyl) pyridine H2**L** (**C17H21N5**): 在干燥的三颈烧瓶中加入80 mL叔丁醇，加热至回流，搅拌过程中加入2.45 g (20 mmol)乙酰丙酮钠，5 min

后慢慢加入2.65 g (10 mmol) 2, 6-二溴甲基吡啶，反应30 min后加入0.5 g的碘化钾和0.2 g

41

2014届汕头大学博士学位论文

的15-冠-5醚，继续回流反应10小时，反应结束后，降至室温，减压蒸馏蒸去约3/4的叔丁醇，然后加入大量的水并用二氯甲烷萃取，收集有机相并用无水硫酸钠干燥，将干燥后的有机相减压蒸馏得到淡黄色的油状物。将油状物直接转移到装有50 mL乙醇的烧瓶中，加入过量的水合肼，搅拌回流5小时，浓缩后加入大量的蒸馏水，析出白色沉淀，过滤并干燥，得到配体H2**L**，产率约60 % (1.78 g).1H-NMR (CD3OD, 400MHz): δ= 7.55 (1H, t, PyH，

J = 7.7Hz), 6.84 (2H, d, PyH), 3.88 (4H, s, Py-CH2-Pz), 2.09 (12H, s, Pz-CH3)。

配合物(CuCN) 3L•(H2O)(CH3CH2OH) (**1**•H2O•CH3CH2OH)的合成：将H2**L** (28 mg, 0.1

mmol), CuCN (26.1 mg, 0.3 mmol), 3 mL乙醇和3滴氨水加入到内径为8 mm的硬质玻璃管

内，封管后加热到120°C并保持72小时，然后以每小时5°C的速度冷却到室温，过滤并

用乙醇洗涤，得到浅黄色块状晶体，产量50.3 mg，产率（以配体计，配合物产率均以配体

计，下同）约70 %. 元素分析(%): 实验值：C 41.96, H 4.69, N 17.65. 理论值(C22H29Cu3N8O2): C 42.06, H 4.65, N 17.84. 红外光谱(KBr, cm−1): 3442s, 3402s, 2970w, 2919m, 2130vs, 1608m, 1568s, 1516m, 1458s, 1373w, 1276m, 1205m, 1156m, 1091w, 1059m, 1006m, 909w, 779m,

663m。

大量样品的制备有两种方法，1）与单晶的制备方法相同，然后利用密度法进行分离提纯，将未提纯的晶体**1**・H2O•CH3CH2OH粗样品转移到装有乙醇的15 mm内径的试管中，由于乙醇的密度较小，样品会沉在试管底部，慢慢的向试管中加入密度较大的1, 2-二溴乙

烷，直到目标化合物漂浮到液体表面，小心的将样品晶体分离出来，放置在乙醇中浸泡1个小时，过滤，用乙醇洗涤并晾干。2）在装有乙醇(50 mL)的三颈烧瓶中依次加入H2**L** (280 mg, 1 mmol)，氰化亚铜(261 mg, 3 mmol)和氨水(1 mL)，氮气保护下回流搅拌10个小时，反应结束后，降至室温，过滤，并用乙醇洗涤，干燥得到的淡黄色固体即我们所需要的目标物。

配合物(CuCN) 3L•C6H6 (**1**•C6H6): 将乙醇替换为苯，其他同(CuCN) 3L•

（H2O）(CH3CH2OH), 产率约5 %。

配合物(CuCN) 3L•C6H12 (**1**•C6H12): 将乙醇替换为环己烷，其他同(CuCN) 3L•

（H2O）(CH3CH2OH), 产率约40 %。

配合物(CuCN) 3L•(H2O)(MeCN) (**1**•H2O•MeCN): 将乙醇替换为乙腈，其他同

(CuCN) 3L•(H2O)(CH3CH2OH), 产率约5 %。

配合物(CuCN) 3L•(H2O)(THF) (**1**•H2O•THF): 将乙醇替换为四氢呋喃，其他同

(CuCN) 3L•(H2O)(CH3CH2OH), 产率约20 %。

42

第二章客体分子响应的荧光柔性三维金属有机骨架的合成及其在挥发性有机蒸汽检测方面的应用

表2.1 配合物晶体学参数表

Table 2.1 Summary of the Crystal Data and Structure Refinement Parameters

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Parameters 1•C2H5OH•H2O | | 1•C2H5OH•H2O | 1•C6H6 | 1•C6H12 |
| (298 K) | | (100 K) | (298 K) | (298 K) |
| Formula C22H29Cu3N8O2 | | C22H29Cu3N8O2 | C26H27Cu3 | C26H23Cu3N8 |
|  |  |  | N8 |  |
| Mr | 628.13 | 628.13 | 642.18 | 648.22 |
| Temp (K) | 298 | 100 | 298 | 298 |
| Space group | P-1 | P-1 | P-1 | P-1 |
| A (Å) | 11.4964 | 11.5152 | 11.4287 | 11.4507 |
| B (Å) | 11.3571 | 11.3120 | 11.7031 | 11.6026 |
| C (Å) | 12.9352 | 12.6953 | 12.918 | 13.2025 |
| α (deg) | 115.386 | 114.171 | 64.005 | 65.360 |
| β (deg) | 91.133 | 91.497 | 89.783 | 71.368 |
| γ (deg) | 69.305 | 68.347 | 71.129 | 71.461 |
| V (Å3) | 1404.8 | 1386.9 | 1450.1 | 1475.61 |
| Z | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Dcalcd (g/cm3) | 1.472 | 1.497 | 1.471 | 1.459 |
| μ (mm-1) | 2.274 | 2.312 | 2.208 | 2.171 |
| Reflcns 9916 | | 9785 | 8472 | 10464 |
| collcd  Unique reflcns | 4981 | 4889 | 5028 | 5185 |
| Rint | 0.0206 | 0.0170 | 0.0297 | 0.0359 |
| R1 [I>2σ(I)]a | 0.0352 | 0.0371 | 0.0641 | 0.0464 |
| wR2  [I>2σ(I)]a | 0.1096 | 0.1306 | 0.1575 | 0.1083 |
| R1 (all data) | 0.0483 | 0.0420 | 0.0880 | 0.0787 |
| WR2 (all data) | 0.1258 | 0.1364 | 0.1868 | 0.1263 |
| GOOF | 0.892 | 1.101 | 1.025 | 1.020 |

*a R*1=(*F*0-*F*c) /*F*0; *wR*2=[w(*F*02- *F*c) /*w*(*F*0) ]

2 2 2 2 1/2

43

2014届汕头大学博士学位论文

续表2.1 配合物晶体学参数表

Table 2.1 (continued) Summary of the Crystal Data and Structure Refinement Parameters

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | (298 K) | (100 K) | (298 K) |
| Formula | C22H26Cu3N9O | C22H26Cu3N9O | C24H31Cu3N8O2 |
| *M*r | 623.14 | 623.14 | 654.17 |
| Temp (K) | 298 | 100 | 298 |
| Space group | *P*-1 | *P*-1 | *P*-1 |
| *a* (Å) | 11.4262 | 11.3700 | 11.4723 |
| *b* (Å) | 11.4509 | 11.4274 | 11.4569 |
| *c* (Å) | 12.5243 | 12.1912 | 13.1199 |
| ** (deg) | 66.620 | 67.952 | 64.295 |
| ** (deg) | 89.182 | 87.743 | 89.824 |
| ** (deg) | 69.908 | 69.803 | 110.147 |
| *V* (Å3) | 1398.38 | 1370.45 | 1434.82 |
| *Z* | 2 | 2 | 2 |
| *D*calcd (g cm-3) | 1.340 | 1.505 | 1.510 |
| ** (mm-1) | 2.804 | 2.337 | 2.238 |
| Reflcns collcd | 9078 | 9451 | 10456 |
| Unique reflcns | 5390 | 4837 | 5056 |
| *R*int | 0.0311 | 0.0263 | 0.0219 |
| *R*1 [I>2(I)]*a* | 0.0621 | 0.0571 | 0.0372 |
| *wR*2 [I>2(I)]*a* | 0.1940 | 0.1896 | 0.1030 |
| *R*1 (all data) | 0.0793 | 0.0691 | 0.0501 |
| *wR*2 (all data) | 0.2170 | 0.2084 | 0.1144 |
| GOOF | 1.042 | 1.058 | 1.037 |

Parameters **1**•MeCN•H2O

**1**•MeCN•H2O

**1**•THF•H2O

*a R*1=(*F*0-*F*c) /*F*0; *wR*2=[w(*F*02- *F*c) /*w*(*F*0) ]

2 2 2 2 1/2

44

第二章客体分子响应的荧光柔性三维金属有机骨架的合成及其在挥发性有机蒸汽检测方面的应用

表2.2 配合物部分键长()和键角(°)

Table 2.2 Selected Bond Lengths (Å) and Bond Angles (°)

| 1•C2H5OH•H2O (298 K) | | | |
| --- | --- | --- | --- |
| Cu(1)-C(20)#3 | 1.8623(17) | C(20)#3-Cu(1)-N(6) | 134.25(9) |
| Cu(1)-N(6) | 1.9302(14) | C(20)#3-Cu(1)-N(5) | 124.24(8) |
| Cu(1)-N(5) | 2.0131(17) | N(6)-Cu(1)-N(5) | 101.49(7) |
| Cu(2)-C(18) | 1.8603(17) | C(18)-Cu(2)-N(1)#1 | 136.91(8) |
| Cu(2)-N(1)#1 | 1.9853(14) | C(18)-Cu(2)-N(7) | 121.81(8) |
| Cu(2)-N(7) | 2.0044(17) | N(1)#1-Cu(2)-N(7) | 98.55(6) |
| Cu(2)-Cu(2)#2 | 2.8504(5) | C(19)-Cu(3)-N(8) | 134.20(7) |
| Cu(3)-C(19) | 1.8733(18) | C(19)-Cu(3)-N(3)#6 | 121.60(6) |
| Cu(3)-N(8) | 1.9101(16) | N(8)-Cu(3)-N(3)#6 | 104.14(6) |
| Cu(3)-N(3)#6 | 2.0711(13) | C(11)-C(12)-C(15) | 115.46(17) |
|  |  | C(3)-C(6)-C(7) | 116.03(17) |
| Symmetry codes: #1 x-1, y, z+1 #2 -x+2, -y, -z #3 x, y-1, z-1 #6 x, y, z+1 | | | |
| 1•C2H5OH•H2O (100 K) | | | |
| Cu(1)-C(20)#1 | 1.867(2) | C(20)#1-Cu(1)-N(6) | 134.61(10) |
| Cu(1)-N(6) | 1.9188(17) | C(20)#1-Cu(1)-N(5) | 123.56(9) |
| Cu(1)-N(5) | 2.009(2) | N(6)-Cu(1)-N(5) | 101.82(8) |
| Cu(2)-C(18) | 1.870(2) | C(18)-Cu(2)-N(1)#3 | 136.55(8) |
| Cu(2)-N(1)#3 | 1.9781(16) | C(18)-Cu(2)-N(7) | 120.64(9) |
| Cu(2)-N(7) | 1.9928(19) | N(1)#3-Cu(2)-N(7) | 98.92(7) |
| Cu(2)-Cu(2)#4 | 2.7524(5) | C(19)-Cu(3)-N(8) | 135.82(8) |
| Cu(3)-C(19) | 1.867(2) | C(19)-Cu(3)-N(3)#5 | 120.51(8) |
| Cu(3)-N(8) | 1.9138(19) | N(8)-Cu(3)-N(3)#5 | 103.48(8) |
| Cu(3)-N(3)#5 | 2.0622(17) | C(3)-C(6)-C(7) | 115.77(19) |

45

2014届汕头大学博士学位论文

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  | C(15)-C(12)-C(11) | 115.3(2) |  |
| Symmetry codes: #1 x, y-1, z-1 #2 x+1, y, z-1 #3 x-1, y, z+1 #4 -x+2, -y, -z  #5 x, y, z+1 | | | |
| **1**•C6H6 (298 K) | | | |
| Cu(1)-C(20)#1 | 1.837(7) | C(20)#1-Cu(1)-N(6) | 133.8(3) |
| Cu(1)-N(6) | 1.933(6) | C(20)#1-Cu(1)-N(5) | 128.7(3) |
| Cu(1)-N(5) | 2.017(5) | N(6)-Cu(1)-N(5) | 97.5(2) |
| Cu(2)-C(18) | 1.865(7) | C(18)-Cu(2)-N(7) | 126.5(2) |
| Cu(2)-N(7) | 1.980(6) | C(18)-Cu(2)-N(1)#3 | 135.0(2) |
| Cu(2)-N(1)#3 | 1.996(5) | N(7)-Cu(2)-N(1)#3 | 97.3(2) |
| **Cu(2)-Cu(2)#4** | **2.9346(18)** | C(19)-Cu(3)-N(8) | 134.0(3) |
| Cu(3)-C(19) | 1.852(6) | C(19)-Cu(3)-N(3)#5 | 121.8(2) |
| Cu(3)-N(8) | 1.898(6) | N(8)-Cu(3)-N(3)#5 | 104.2(2) |
| Cu(3)-N(3)#5 | 2.067(4) | C(7)-C(6)-C(3) | 115.8(5) |
|  |  | C(11)-C(12)-C(15) | 115.4(5) |
| Symmetry codes: #1 x, y+1, z-1 #2 x-1, y, z-1 #3 x+1, y, z+1 #4 -x+1, -y+2,  -z+1 #5 x, y, z+1 | | | |
| **1**•C6H12 (298 K) | | | |
| Cu(1)-C(20)#2 | 1.851(6) | C(20)#2-Cu(1)-N(6) | 136.3(2) |
| Cu(1)-N(6) | 1.933(5) | C(20)#2-Cu(1)-N(5) | 125.9(2) |
| Cu(1)-N(5) | 2.030(4) | N(6)-Cu(1)-N(5) | 97.85(17) |
| Cu(2)-C(18) | 1.867(6) | C(18)-Cu(2)-N(7) | 130.96(18) |
| Cu(2)-N(7) | 1.969(4) | C(18)-Cu(2)-N(1)#3 | 131.70(19) |
| Cu(2)-N(1)#3 | 2.008(4) | N(7)-Cu(2)-N(1)#3 | 96.71(17) |
| **Cu(2)-Cu(2)#4** | **3.0599(13)** | C(19)-Cu(3)-N(8) | 133.14(18) |
| Cu(3)-C(19) | 1.864(5) | C(19)-Cu(3)-N(3)#6 | 123.55(17) |
| Cu(3)-N(8) | 1.921(5) | N(8)-Cu(3)-N(3)#6 | 103.29(16) |

46

第二章客体分子响应的荧光柔性三维金属有机骨架的合成及其在挥发性有机蒸汽检测方面的应用

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Cu(3)-N(3)#6 | 2.079(3) | C(7)-C(6)-C(3) | | | 115.4(4) |
|  |  | C(11)-C(12)-C(15) | | | 115.5(4) |
| Symmetry codes: #1 x+1, y+1, z-1  #4 -x-1, -y-2, -z+1 | | | #2 x, y, z-1  #5 x, y+1, z-1 | #3 x-1, y-1, z+1  #6 x, y-1, z+1 | |
| **1**•THF•H2O | | | | (298 K) | |
| Cu(1)-C(20)#2 | 1.8596(17) | C(20)#2-Cu(1)-N(6) | | | 135.46(9) |
| Cu(1)-N(6) | 1.9283(14) | C(20)#2-Cu(1)-N(5) | | | 124.70(8) |
| Cu(1)-N(5) | 2.0244(18) | N(6)-Cu(1)-N(5) | | | 99.84(7) |
| Cu(2)-C(18) | 1.8668(17) | C(18)-Cu(2)-N(7) | | | 126.07(9) |
| Cu(2)-N(7) | 1.9808(17) | C(18)-Cu(2)-N(1)#3 | | | 134.42(8) |
| Cu(2)-N(1)#3 | 1.9933(16) | N(7)-Cu(2)-N(1)#3 | | | 97.97(6) |
| **Cu(2)-Cu(2)#4** | **2.9342(6)** | C(19)-Cu(3)-N(8) | | | 134.29(8) |
| Cu(3)-C(19) | 1.872(2) | C(19)-Cu(3)-N(3)#6 | | | 122.02(6) |
| Cu(3)-N(8) | 1.9171(15) | N(8)-Cu(3)-N(3)#6 | | | 103.67(7) |
| Cu(3)-N(3)#6 | 2.0694(15) | C(3)-C(6)-C(7) | | | 115.75(18) |
|  |  | C(15)-C(12)-C(11) | | | 115.56(19) |
| Symmetry codes: #1 x+1, y, z-1  #4 -x, -y+2, -z+2 | | | #2 x, y+1, z-1  #5 x, y, z-1 | #3 x-1, y, z+1  #6 x, y, z+1 | |
| **1**•MeCN•H2O (298 K) | | | | | |
| Cu(1)-C(20)#1 | 1.863(5) | C(20)#1-Cu(1)-N(6) | | | 136.7(2) |
| Cu(1)-N(6) | 1.928(5) | C(20)#1-Cu(1)-N(5) | | | 125.2(2) |
| Cu(1)-N(5) | 2.019(4) | N(6)-Cu(1)-N(5) | | | 98.10(19) |
| Cu(2)-C(18) | 1.861(5) | C(18)-Cu(2)-N(1)#3 | | | 134.8(2) |
| Cu(2)-N(1)#3 | 1.986(4) | C(18)-Cu(2)-N(7) | | | 125.3(2) |
| Cu(2)-N(7) | 1.997(5) | N(1)#3-Cu(2)-N(7) | | | 97.8(2) |
| **Cu(2)-Cu(2)#4** | **2.9080(18)** | C(19)-Cu(3)-N(8) | | | 135.5(2) |
| Cu(3)-C(19) | 1.860(5) | C(19)-Cu(3)-N(3)#6 | | | 120.0(2) |

47

2014届汕头大学博士学位论文

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Cu(3)-N(8) | 1.921(5) | N(8)-Cu(3)-N(3)#6 | 104.4(2) |  |
| Cu(3)-N(3)#6 | 2.064(4) | C(3)-C(6)-C(7) | 114.3(5) |
|  |  | C(15)-C(12)-C(11) | 114.7(5) |
| Symmetry codes: #1 x, y-1, z+1 #2 x+1, y, z+1 #3 x-1, y, z-1  #4 -x, -y+2, -z-1 #5 x, y, z+1 #6 x, y, z-1 | | | |
| **1**•MeCN•H2O (100 K) | | | |
| Cu(1)-C(20)#3 | 1.871(6) | C(20)#3-Cu(1)-N(6) | 136.0(2) |
| Cu(1)-N(6) | 1.938(5) | C(20)#3-Cu(1)-N(5) | 125.7(2) |
| Cu(1)-N(5) | 2.014(4) | N(6)-Cu(1)-N(5) | 98.2(2) |
| Cu(2)-C(18) | 1.870(5) | C(18)-Cu(2)-N(7) | 123.7(2) |
| Cu(2)-N(7) | 1.987(5) | C(18)-Cu(2)-N(1)#4 | 135.2(2) |
| Cu(2)-N(1)#4 | 1.994(5) | N(7)-Cu(2)-N(1)#4 | 97.8(2) |
| **Cu(2)-Cu(2)#5** | **2.7549(13)** | C(19)-Cu(3)-N(8) | 136.0(2) |
| Cu(3)-C(19) | 1.866(6) | C(19)-Cu(3)-N(3)#1 | 118.1(2) |
| Cu(3)-N(8) | 1.906(5) | N(8)-Cu(3)-N(3)#1 | 105.8(2) |
| Cu(3)-N(3)#1 | 2.059(5) | C(3)-C(6)-C(7) | 116.3(6) |
|  |  | C(15)-C(12)-C(11) | 115.3(6) |
| Symmetry codes: #1 x, y, z-1 #2 x+1, y, z+1 #3 x, y-1, z+1  #4 x-1, y, z-1 #5 -x+1, -y, -z | | | |

注：加粗显示的是结构中的铜铜距离。

## 2.4 结果与讨论

### 2.4.1 单晶结构分析

单晶结构分析表明，所有的化合物(**1**•H2O•CH3CH2OH, **1**•C6H6, **1**•C6H12, **1**•MeCN•H2O和**1**•THF•H2O)都是二重穿插的三维配位聚合物并结晶于*P*-1空间群，除客体分子外，主体结构都是同构的。我们以**1**・H2O•CH3CH2OH的结构为例来说明主体结构，如图2.3a 中

Cu（I）的配位环境所示，**1**的不对称单元中含有三个独立的Cu（I）中心，一个三桥连的配体 **L**

48

第二章客体分子响应的荧光柔性三维金属有机骨架的合成及其在挥发性有机蒸汽检测方面的应用

和三个桥连氰根配体。每一个Cu（I）原子都采取平面三角形的配位模式，除与两个氰根配位形成一维螺旋链（图2.3b）之外，Cu（I）还与**L**配体上的一个氮原子配位。在结构中，配体**L**以“W”形构象分别以吡啶氮原子和两个吡唑上的类吡啶氮原子与三条相邻的氰化亚铜螺旋链上的Cu（I）原子（图2.3c）配位。整个网络可以看成是氰化亚铜链经由配体**L**拓展连接延伸出的三维结构（图2.3d，红色部分为氰化亚铜链）。在每个网络中，氰化亚铜链都保持同样的螺旋方向，因此对于单独一个网络而言，每个网络都是具有手性的。从*a*方向看（图2.3e），单一的网络中存在一维孔道，孔道的尺寸为10.57.5Å2。如果将平面三角形配位的Cu（I）离子和配体**L**分别看做三连接的节点，该网络可以被简化为(10, 3-a) srs网，整个结构包含两个手性相反互相穿插的srs网（图2.3f），所以对于整个结构来说是非手性的。通过拓扑分析，我们知道主体结构**1**中的两个穿插网络具有一个反演中心，并可以归类为Class IIa，这个拓扑特征也表明了穿插柔性的可能性。如果将两个互相穿插网络之间的Cu-Cu作用（表2.2加粗显示的即为这几个化合物中的铜铜距离）也考虑在内，则可以把Cu（I）看做四连接的节点，整个网络可以简化为一个具有三连接和四连接双节点自穿插的碰撞网络（图2.3g），拓扑简化可以用点符号表示为{82.10} 3{83.103}。

49

2014届汕头大学博士学位论文



图2.3（a）配合物的配位环境，(b) CuCN一维螺旋链，(c) CuCN螺旋链通过‘W‘形构象的配体**L**连接起来，（d）单独一个网络在CuCN链方向的堆积图，红色的为CuCN链，（e）单独的网络在a方向的一维孔道，（f）网络拓扑简化，绿色和黄色为两个穿插网络中的螺旋方向相反的CuCN链，（g） 考虑穿插网络间Cu-Cu作用的自穿插网络，绿色的虚线代表Cu-Cu作用。吡唑上的甲基和配体上的氢原子已忽略，Cu：青色，C：灰色，N：天蓝色

Fig. 2.3 (a) Coordination enviroments of the host framework **1**, (b) The one dimensional helical chain of CuCN, (c) CuCN chains linked by **L** which adopts the 'W' conformation, (d) Perspective view of the packing diagram from the direction of CuCN chains in one independent 3D framework, (e) Perspective view of a 33 channel array in one independent 3D framework,

(F) Parallel view of the two-fold interpenetrated srs net as a simplified representation of the

Entangled MOF. The two interweaving but independent nets are shown in red and blue. The yellow (right-handed) and green (left-handed) helices highlight their opposite handedness, respectively, (g) Self-interpenetrated networks after considering the Cu-Cu contacts which was highlighted with the green dotted line. The methyl moieties are omitted for clarity. Colour codes: Cu in cyan, N in sky blue, C in gray, H omitted

50

第二章客体分子响应的荧光柔性三维金属有机骨架的合成及其在挥发性有机蒸汽检测方面的应用





图2.4（a）配合物**1**H2OCH3CH2OH中客体水分子与主体框架中的氢键作用，（b）配合物

**1**C6H6中客体苯分子与主体框架中的相互作用，(c)和(d)主体框架中，配体间的弱作用Fig. 2.4 Weak interaction anslysis between gusests and hosts. (a) Hydrogen bonds between guest water and the–NH groups in **1**H2OCH3CH2OH and (b) C−H⋅⋅⋅πbetween benzene and ligand in **1**C6H6, (c) and (d) Weak interactions between ligands of the interpenetrated networks

尽管穿插堵塞了主体结构**1**中的一部分孔洞，**1**在a方向仍然存在着一维孔道（图2.3f），孔道中存在着客体分子，客体分子与主体结构之间存在弱的相互作用。以

**1**・H2O•CH3CH2OH和**1**•C6H6为例，如图2.4a和2.4b所示，在**1**・H2O•CH3CH2OH中（图2.4a）, 客体分子水和吡唑的-NH存在较强的氢键作用(dO-N = 2.9407)。而在**1**・C6H6中（图2.4b），则存在着多种客体分子和主体框架之间的C−H⋅⋅⋅π作用，如配体**L**中吡唑上的甲基碳与客体苯环之间（距离为3.8665Å，绿色虚线），客体苯环上的碳原子与配体**L**中的吡唑之间（距离为3.5132Å，品红色虚线），苯环上的碳原子与配体**L**中的吡啶环之间（距离为4.2032Å，深紫色虚线）等。主体结构互相穿插的两个网络之间也存在着丰富的弱作用，除Cu-Cu作用外，还存在着C−H⋅⋅⋅π作用，边对面以及面对面的π-π弱作用（图2.4h和图2.4i）等。这些

51

2014届汕头大学博士学位论文

丰富的弱作用对于调节结构的柔性以及发光性质等起着重要的作用。

### 2.4.2 配合物的结构柔性以及稳定性

配合物**1**・H2O•CH3CH2OH，**1**•C6H6，**1**•C6H12, **1**•H2O•MeCN和**1**•H2O•THF属于三维二重穿插的配位聚合物，主体框架结构同构，穿插方式属于ClassIIa，这意味着两个穿插的网络之间可能存在着一些柔性，例如两个网络之间的相对滑移。我们首先对这几个配合物单晶模拟的粉末衍射图样进行对比，如图2.5所示。很明显，这几个化合物由单晶模拟的粉末衍射峰互相之间不能完全重合，存在着明显的衍射峰的位移，说明尽管它们的主体框架相同，但由于客体分子本身性质（大小，尺寸，是否具有极性，是否具有芳香性等）的不同，导致客体与主体之间相互作用不同，从而影响到两个网络相互穿插的程度。穿插程度不同也体现在它们一维孔道窗口尺寸以及孔洞率的不同上来，这五个化合物的孔道尺寸及孔洞率如表2.3所示。



图2.5 单晶结构模拟的粉末衍射图

Fig. 2.5 Comparison of the PXRD patterns simulated from the crystal structures

52

第二章客体分子响应的荧光柔性三维金属有机骨架的合成及其在挥发性有机蒸汽检测方面的应用

**表**2.3 配合物**1**solvent的孔道尺寸及孔洞率

Table 2.3 Comparision of the window dimensions and porosity voids in**1**solvent

| 化合物 | 孔道尺寸 a(Å2) | 孔洞率 b |
| --- | --- | --- |
| 1•H2O•CH3CH2OH | 7.0550 × 6.9831 | 24.9 % |
| 1•C6H6 | 5.4742 × 7.5630 | 28.3 % |
| 1•C6H12 | 6.6188 × 7.8054 | 30.8 % |
| 1•H2O•MeCN | 5.9939 × 6.7119 | 25.4 % |
| 1•H2O•THF | 6.8631 × 7.2615 | 28.9 % |

a：测量氢原子之间的距离，b：忽略客体分子后由platon程序计算。

配合物**1**・H2O•CH3CH2OH 产率高，容易分离，可以大规模制备，我们主要以

**1**・H2O•CH3CH2OH 为基础通过实验研究主体框架**1** 的性质。热重分析表明（图2.6），

**1**・H2O•CH3CH2OH 有比较高的热稳定性，在氮气气氛中要加热到约380 °C 才分解。在

149.3°C失重约7.54 %，对应于孔道中乙醇分子的失去（理论值为7.33 %），第二部分失重在285.8°C，失重约2.7 %，对应于孔道中水的失去（理论值约2.86 %）。继续加热到约380°C，配合物开始分解。



图2.6 配合物**1**•H2O•CH3CH2OH的热重分析

Fig. 2.6 TG analysis of**1**•H2O•CH3CH2OH

根据热重分析，我们将**1**・H2O•CH3CH2OH在100°C条件下真空加热24个小时进行活化，活化前后的红外光谱如图2.7所示，羟基和亚甲基的红外振动峰的强度发生了明显的减弱，说明了客体分子的有效去除。活化后的样品（标记为**2**）仍然保持了高的结晶性。X射线粉末衍射（图2.7）表明，**2**的结构发生了一些变化，同**1**・H2O•CH3CH2OH的衍射峰对比，

**2**的衍射图样在2θ= 12.2°和12.8°的地方出现了新的衍射峰，并且其他角度的衍射峰也发

53

2014届汕头大学博士学位论文

生了明显的偏移。将**2** 浸泡在乙醇中约30 分钟，**2** 的粉末图样又恢复到几乎和

**1**・H2O•CH3CH2OH一样。活化前后样品X射线粉末图样的改变以及重新浸泡乙醇后粉末衍射图样的恢复也表明，主体框架**1**的结构具有柔性。



图2.7 活化前后**1**•H2O•CH3CH2OH的红外(左)和X-射线粉末衍射分析(右)

Fig. 2.7 IR(left) and PXRD (right) analysis before and after activation of **1**•H2O•CH3CH2OH



图2.8柔性主体框架**1**的动态特征，(a) **1**•H2O•CH3CH2OH的一维孔道以及Connolly表面分析图，绿色线表示主体框架中的铜铜作用，以及主体框架内的客体分子在孔道中的情况，

(b) **1**•H2O•CH3CH2OH, (c) **1**•C6H6, (d) **1**•C6H12, (e) **1**•THF•H2O and (f) **1**•MeCN•H2O, Cu: 绿色，N: 蓝色，C: 灰色

Fig. 2.8 Perspective views showing the dynamic features of **1**. Colour codes: Cu in green, N in blue, C in gray, H in white. (a) The overall framework of **1**•H2O•CH3CH2OH with the guests omitted and the host SES (a. k. a. Connolly surface) integrated, showing the 1D accessible channels. The inserted circle highlights the short CuCu contacts (shown in green lines). The guests incorporated in the channels of **1** are shown in (b) **1**•H2O•CH3CH2OH, (c) **1**•C6H6, (d) **1**•C6H12, (e) **1**•THF•H2O and (f) **1**•MeCN•H2O

54

第二章客体分子响应的荧光柔性三维金属有机骨架的合成及其在挥发性有机蒸汽检测方面的应用

柔性和动态的框架结构在吸附和移除客体分子后会导致骨架发生收缩或膨胀，而且在受到客体分子的化学刺激时，由于客体分子的性质不同（如尺寸，形状，极性和芳香性等）而发生相应的变化。我们已经通过实验证明了在**1**・solvents中主体框架**1**具有结构柔性，而且对于不同的客体分子，主体框架都有一定的变化，为了进一步具体的说明这种变化，我们利用Python Molecular Viewer (*PMV*) 8软件中的*MSMS*模块9计算了本章中合成的几个化合物的孔道表面性质和相应的比表面积，计算的结果如图2.8和表2.4所示。

表2.4 主体框架**1**的动态特征数据表

Table 2.4 Key parameters of the dynamic features of the entangled MOF**1**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | | | O |  |
| *V* (Å3) *a* 1404.8 | 1450.1 | 1475.61 | 1398.38 | 1434.82 |
| *D*calcd (g cm-3) *b* 1.472 | 1.471 | 1.459 | 1.505 *b* | 1.510 |
| CuCu (Å) *c* 2.8504 | 2.9346 | 3.0599 | 2.9080 | 2.9342 |
| (5) | (18) | (13) | (18) | (6) |
| Window size 7.0550× 6.9831 5.4742× | | 6.6188× | 5.9939× | 6.8631× |
| (Å  Å) *d* | 7.5630 | 7.8054 | 6.7119 | 7.2615 |
| Void volume 24.9 | 28.3 | 30.8 | 25.4 | 28.9 |
| SAS /SES 385.2 | 408.4 | 408.2 | 378.8 | 407.1 |
| (Å2/unit) *f* 421.3 | 469.8 | 484.5 | 464.7 | 439.7 |

Complexes **1**•H2O•C2H5OH **1**•C6H6 **1**•C6H12 **1**•MeCN•H2

**1**•THF•H2O

(%) *e*

a, 298 K单晶的晶胞体积；b，由单晶数据计算的密度，除**1**・MeCN•H2O为100 K下的数据外，其它的都是298 K；c，主体框架结构中两个穿插网络之间的铜铜距离；d，不同客体分子的主体框架中的一维孔道尺寸；e，由platon程序计算的孔洞率；f，由*PMV*程序计算出的单位晶胞内的溶剂可及(solvent-accessible surface, SAS)和溶剂排出表面(solvent-excluded surface, Connolly surface)。

溶剂排出表面(solvent-excluded surface,也称作Connolly 表面)分析（图2.8）表明，

**1**・solvent中的一维孔道实际用于客体分子通过的孔道以及孔道的尺寸和形状随着客体分子不同发生明显的变化并具有以下两个特征：1），孔道的化学环境，孔道内壁的上下两部分主要是配体**L**中的吡唑甲基（图2.8孔道中的灰色部分），可以认为是非极性疏水的作用位点，而左右两部分主要是由Cu（I）离子和氮原子组成（图2.8孔道中绿色和蓝色部分），可以认为是极性亲水的作用位点；2），孔道的形状是波纹管状的，即孔道窗口的尺寸比孔道内的凹槽尺寸要小。孔道的形状和尺寸对于不同的客体分子都有不同的变化，例如极性的尺寸较大的乙醇（水）和四氢呋喃（水）使四边形的孔道轴向变得更长（图2.8b和图2.8e），而极性

55

2014届汕头大学博士学位论文

较小的苯和环己烷则使孔道的轴向变得更短（图2.8c和图2.8d），这可能是由于孔道内壁轴向上的甲基提供的疏水环境更有利于与苯或环己烷发生相互作用而导致的。此外，在

**1**・benzene和**1**•cyclohexane中，由于客体苯分子和环己烷分子的尺寸要大于孔道窗口的尺寸，所以被牢牢地限制在孔道中的凹槽部位而不容易失去，这一点也可以通过**1**・cyclohexane的热重分析（图2.9）中环己烷要在较高的温度（约204°C）失去来证明。对于**1**・MeCN•H2O（图

2.8f），由于乙腈的尺寸较小，而孔道窗口的尺寸与孔道内凹槽尺寸相差的比较大，乙腈分子可以自由的进出孔道。



图2.9 **1**•cyclohexane的热重分析

Fig. 2.9 TG analysis of**1**•cyclohexane

不同尺寸和极性客体分子的化学刺激可以诱导主体框架的不同响应。尽管**1**・solvent系列化合物中主体一维孔道的窗口尺寸和表面为了适应不同的客体分子发生了明显的改变

（表2.4），但是它们的晶胞体积和孔洞率相差并不是很明显，这与已经报道的具有呼吸效应的一些动态金属有机骨架有显著的区别，后者往往伴随着晶胞参数和孔洞率的剧烈变化3。在**1**・solvent中，主体框架的柔性主要来源于两个互相穿插的相对滑移，滑移的程度可以通过骨架中的Cu-Cu距离（表2.4）体现出来。

### 2.4.3 配合物的荧光性质以及对挥发性有机物的定性检测

**1**・H2O•C2H5OH和**2**在紫外灯照射下的荧光有明显的不同，如图2.10a所示，在紫外灯

365 nm波长激发下，**1**・H2O•C2H5OH发青光，而**2**发蓝光，**1**・H2O•C2H5OH的青光和**2**的蓝光可以通过去除和进入客体分子乙醇循环往复。发射光谱分析表明**1**・H2O•C2H5OH在490

nm处有一个宽的发射峰，与配体H2**L**的发射波长对比，红移了约40 nm。从紫外光谱上看，**1**・H2O•C2H5OH的紫外吸收谱更宽，除具有配体特征的吸收外，在310 nm处出现了新的吸收，根据文献报道10该吸收可能归属于金属到配体的电荷迁移（由Cu（I）到氰根π反键

56

第二章客体分子响应的荧光柔性三维金属有机骨架的合成及其在挥发性有机蒸汽检测方面的应用

轨道）。由此，**1**・H2O•C2H5OH的发光可归属于配体**L**的电荷迁移以及MLCT (CuCN(π\*))的混合，此外，结构中铜铜距离较短，铜铜作用对发光的贡献也不能完全排除在外。**2**的发射光谱发射峰在450 nm附近，与**1**・H2O•C2H5OH相比，蓝移了约40 nm，而与配体H2**L**相似，我们认为**2**的发光主要来源于配体，相对于配体的发射，**2**的发射波长范围更窄，这可能是配体H2**L**在与氰化亚铜配位后刚性增强的缘故。



图2.10 (左)，**1**•H2O•CH3CH2OH, **2**和H2**L**在320 nm激发下的固态发射光谱，插图为**1**•H2O•CH3CH2OH, **2**在紫外灯下的发光颜色变化，(右)，**1**•H2O•CH3CH2OH, **2** and H2**L**的紫外可见吸收图谱

Fig. 2.10 (left), Solid-state emission spectra (excited at 320 nm) of **1**•H2O•CH3CH2OH, **2** and H2**L**. The inserted photograph shows the reversible emission colour changes of **1**•H2O•CH3CH2OH upon desolvation and resolvation under the UV lamp (365 nm), (right),

UV-Vis absorption spectra of **1**•H2O•CH3CH2OH, **2** and H2**L**



图2.11 浸泡不同溶剂后**2**solvent样品的X射线粉末衍射分析

Fig. 2.11 PXRD analysis after immersing**2** into different solvents

57

2014届汕头大学博士学位论文

将化合物**2**浸泡在不同的溶剂中，我们可以得到相应的**2**・solvent样品，从X射线粉末衍射图样（图2.11）中，我们可以看到它们的衍射峰互相之间都有一些偏移，表明主体框架可以对不同的客体分子产生动态的响应。不同的**2**・solvent在紫外灯365 nm激发下发射不同的光（图2.12），而且能够用肉眼明显的分辨出来，表明**2**可以定性的检测一些有机溶剂。

**2**・solvent系列化合物的发射光谱如图2.13所示，通过浸泡不同的溶剂，**2**的发射峰在480 nm到530 nm不断变化，不同溶剂中的发射光谱也可以和相应溶剂中紫外灯激发下的发光颜色相对应。



图2.12 **2**在不同溶剂中，在365 nm紫外光激发下的发光，(a) **2**, (b) **2**•acetonitrile, (c) **2**•methanol, (d) **2**•ethanol, (e) **2**•tetrahydrofuran, (f) **2**•benzene, (g) **2**•cyclohexane, (h)

**2**•cyclohexane浸泡更长的时间，(i) **2**•dichloromethane

Fig. 2.12 Photographs showing the luminescence responses of **2** in several VOC solvents under the UV lamp (365 nm). (a) **2**, (b) **2**•acetonitrile, (c) **2**•methanol, (d) **2**•ethanol, (e) **2**•tetrahydrofuran, (f) **2**•benzene, (g) **2**•cyclohexane, (h) **2**•cyclohexane (immersed for a longer time), (i) **2**•dichloromethane

58

第二章客体分子响应的荧光柔性三维金属有机骨架的合成及其在挥发性有机蒸汽检测方面的应用



图2.13 **2**solvent系列化合物在不同溶剂中的归一化发射光谱(激发波长为320 nm) Fig. 2.13 Normalized solid-state emission spectra (excited at 320 nm) of **2**solvent series immersed in corresponding solvents



图2.14 (上)，**1**•H2O•THF和**2**•THF的X射线粉末衍射和光谱比较，(下)，**1**•benzene 和

**2**・benzene的X射线粉末衍射和光谱比较

Fig. 2.14 (top) Comparision of PXRD patterns and luminescent spectra between **1**•H2O•THF and **2**•THF, (bottom) Comparision of PXRD patterns and luminescent spectra between **1**•benzene and **2**•benzene

59

2014届汕头大学博士学位论文

化合物**2**・solvent和**1**•solvent中一些样品的粉末衍射图样以及激发和发射光谱（图2.14）类似，例如**1**・H2O•THF和**2**•THF, **1**•benzene和**2**•benzene等，说明它们的结构很相似，也说明我们可以用**1**・solvent中的单晶结构及表面分析来解释**2**・solvent中一些样品的发光行为。苯和环己烷都属于非极性的挥发性有机物，但是苯环具有芳香性而环己烷没有，考虑到它们的异同点，我们将会以**1**・benzene和**1**•cyclohexane的结构特征来解释**2**浸泡到苯和环己烷后发光行为的不同。将化合物**2**浸泡到苯中，我们可以观察到**2**的发光马上从蓝光

变为黄绿光，而将**2**浸泡到环己烷中，环己烷并不能立刻引起发光颜色的改变，但是如果

浸泡的时间更长一点，或者通过加热，化合物**2**的发光也会慢慢的从蓝光变为青光。从图

2.8中我们可以看出，主体框架的两个互相穿插的网络之间可以发生相对滑移以适应不同的客体分子，基于此，我们可以推断出，在客体分子移除后，由于失去了客体分子的支撑，这个一维孔道的窗口将会变得更小甚至完全堵塞，客体分子为了重新进入孔道，首先需要这两个穿插的网络之间发生滑移使孔道的窗口重新开放以利于客体分子进入，这需要能量的补偿。环己烷是非共轭非平面性的环状烷烃，尺寸更大，空间位阻也更大，为了进入孔道，需要的窗口尺寸也更大，所以环己烷进入孔道的速率较慢，而苯是平面芳香分子，相对来说尺寸更小，为了进入孔道，需要的窗口尺寸也更小，此外，苯环在孔道中与主体框架中的杂环之间存在丰富的C−H⋅⋅⋅π作用，也可以有效补偿网络滑移的能量损失，所以苯分子更容易进入孔道，由于苯的共轭性，**1**・benzene的发光也明显的红移，而发黄绿光。化合物**2**浸泡环己烷所发生的发光缓慢变化的现象也说明了发光的变化确实是由于客体分子进入孔道引起的。

化合物**2**在用于荧光传感检测挥发性有机物时可以多次重复使用，**2**・solvent的热重分析（图2.15a）表明，**2**・MeCN, **2**•CH2Cl2和**2**•MeOH可以在较低的温度失去客体分子，而**2**・THF，

**2**・benzene和**2**•cyclohexane失去客体分子的温度比较高，X射线粉末衍射（图2.15b）表明，在经过活化后，**2**・MeCN, **2**•CH2Cl2和**2**•MeOH中的客体分子可以有效的除去，从而变回化合物**2, 2**•THF只能部分恢复，而**2**・benzene和**2**•cyclohexane则完全不能恢复。活化后的发射光谱也表明（图2.15c），除**2**・THF外，**2**・MeCN, **2**•CH2Cl2和**2**•MeOH在活化后，光谱可以完全恢复。将活化后的**2**・MeCN，**2**•CH2Cl2, **2**•MeOH和**2**•THF重新浸泡回原来的溶剂，粉末衍射图样又和相应的**2**・solvent粉末衍射图样一样（图2.15d）。以上说明对于部分挥发性有机溶剂的荧光定性检测而言，化合物**2**可以重复使用。

60

第二章客体分子响应的荧光柔性三维金属有机骨架的合成及其在挥发性有机蒸汽检测方面的应用



图2.15 (a) **2**•solvent的热重分析，(b) **2**•solvent不同温度下真空加热后的X射线粉末衍射分析，（c）部分**2**・solvent活化后的发射光谱，激发波长320 nm, （d）活化后的**2**・solvent重新浸入相应溶剂后的X射线粉末衍射分析

Fig. 2.15 (a) TG analysis of **2**•solvent, (b) PXRD analysis of **2**•solvent after heating under vaccum, (c) Emission spectra of **2**•solvent after re-activation, (d) PXRD analysis after immersing re-activated **2**•solvent into different solvents

我们也考察了化合物**2**在混合溶剂中荧光检测的选择性，为此我们配制了以下三种混

合溶剂：乙醇/乙腈，甲醇/乙腈和四氢呋喃/乙腈，在这些混合溶剂中乙腈的体积含量为33 %

或66 %，发射光谱表明，随着乙腈含量的增加，化合物**2**的发射光谱都逐渐出现红移，但是不同的混合溶剂，红移的程度也不同。对于乙醇/乙腈混合溶剂，33 %的乙腈含量已经使光谱相对于纯的乙醇产生了明显的红移，当乙腈的含量进一步增加到66 %时，光谱已经变

得几乎和纯的乙腈中一样了。对于甲醇/乙腈混合溶剂，乙腈的含量要增加到66 %才会使 **2**

的光谱相对于在甲醇中产生明显红移，以上现象说明化合物**2**对于乙腈的选择性要明显高于乙醇。相比之下，对于四氢呋喃/乙腈混合溶剂，乙腈的加入，只能使光谱产生微小的红移，也说明化合物**2**对于四氢呋喃的选择性要高于乙腈。

61



2014届汕头大学博士学位论文

图2.16 **2**在混合溶剂中的固态发射光谱，激发波长为320 nm，插图为不同溶剂中的**2**在紫外灯365 nm激发下的发光图（从左到右，乙腈的体积分数不断增加），（a）乙醇/乙腈，（b）甲醇/乙腈，（c）四氢呋喃/乙腈

Fig. 2.16 Solid-state emission spectra(excited at 320 nm) of **2**(mixed-solvent) series immersed in sets of mixtures of solvents with increasing volumetric ratios (33 % or 66 %) of acetonitrile. (a)

Ethanol/acetonitrile, (b) Methanol/acetonitrile, (c) Tetrahydrofuran/acetonitrile. The inserted photographs (from left to right corresponding to the increasing emission peak wavelengths) show the optical responses in these sets that are discernible by the naked eyes under the UV lamp (365 nm)

### 2.4.4 配合物**2**对挥发性有机物的定量检测



图2.17 **2**浸泡在乙腈中以及浸泡后放置在空气中干燥后的激发和发射光谱

Fig. 2.17 Excitation and emission changes of**2** immersing into acetonitrile solvent and then drying in air

62

第二章客体分子响应的荧光柔性三维金属有机骨架的合成及其在挥发性有机蒸汽检测方面的应用

同其它溶剂相比，乙腈对于**2**的发光的影响更显著，引起的红移也最大，达到了80 nm，在紫外灯365 nm的激发下，发光很明显的从蓝光变为黄光。然而，同浸泡在其它溶剂中的样品不同的是，当把浸泡在乙腈中的样品放置在空气中自然晾干后，样品的发光从黄光又变为青光，这一变化从它们的光谱也可以看出来（图2.17）。这一变化说明，乙腈更容易进出化合物**2**中的孔道。乙腈对于化合物**2**发光的这一独特影响也促使我们以乙腈为例来

验证化合物**2**是否可以定量地检测空气中的乙腈蒸气含量。



图2.18 定量测试乙腈蒸气的实验装置图

Fig. 2.18 Experimental setup for the solid-gas detection of acetonitrile vapour

用化合物**2**实时检测乙腈蒸气的装置如图2.18所示11。首先将活化后的样品**2**与干燥的溴化钾粉末混合，然后放置在石英片的凹槽中并压实，小心地将石英片转移到石英比色皿中，并在石英片的背后放置一根内径为1 mm充满乙腈的毛细管，迅速地将比色皿密闭，并把该装置放置在荧光光谱仪的样品槽中开始记录发光信号的强度，每隔一定的时间扫描一次，在整个实验的过程中要保持仪器的测试条件一致。

化合物**2**对乙腈实时响应的光谱如图2.19所示。随着时间的延长，乙腈在石英密闭空

间中的挥发量越来越大，化合物**2**的光谱也有相应的变化，在最初的三分钟内，化合物**2**在450 nm波长处的发光逐渐减弱，并产生微小的红移，继续延长时间，5分钟后发射光谱的波长已红移到510 nm，再延长时间，光谱的强度则变化缓慢，向样品中滴加一滴乙腈可以明显的加速这一变化过程，如2.19a中插入的小图显示，乙腈的加入使这一红移更明显，而且强度也更强，并最终得到同浸泡在乙腈中的样品一样的光谱图（发射波长530 nm）。化

合物**2**随乙腈变化的光谱图表明，化合物**2**对于气态有机溶剂的响应过程应该类似于液态，但是速度更慢，因此可以实时定量的检测乙腈。如图2.19b所示，450 nm波长的强度同乙

63

2014届汕头大学博士学位论文

腈挥发的时间的对数值存在近似于线性的关系，如果能够将乙腈的挥发时间同乙腈的挥发量联系起来，我们就可以很方便的通过荧光的强度计算出空气中乙腈的含量。



图2.19 (左)，**2**对乙腈蒸气实时监测的发射光谱图，插图中为滴入1滴乙腈后的光谱变化，

450 nm发射降低，光谱红移到530 nm并且强度增强，（右），光谱强度和时间对数值之间的线性关系

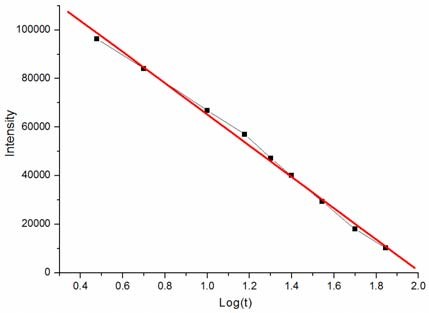


Fig. 2.19 (left) Real-time monitoring of the solid-state emission spectra of the thin film sample of **2** in response to acetonitrile vapour. The inserted plot shows the subsequent sensing process upon adding one or two drops of acetonitrile solvent, showing the decreasing of the 450 nm peak and the increasing of 530 nm peak, (right) The linear relationship between emission intensity and Log(t/sec) deduced from six sets (28 to 210 s, the first three minutes) of the emission spectra

图2.20 (左)，**2**对硝基苯蒸气的实时监测发射光谱，（右），光谱强度和时间对数值之间的线性关系

Fig. 2.20 (left) Real-time monitoring of the solid-state emission spectra of the thin film sample of **2** in response to nitrobenzene vapour, (right) The linear relationship between emission intensity and Log(t/sec)

硝基苯是重要的化工原料，已被广泛地应用于医药、印染、农药和炸药等领域。然而

64

第二章客体分子响应的荧光柔性三维金属有机骨架的合成及其在挥发性有机蒸汽检测方面的应用

硝基苯难以降解且具有高毒性，因此对于环境中硝基苯的监测有重要意义。我们也利用相同的装置做了化合物**2**对于硝基苯蒸气的实时监测，结果（图2.20）表明硝基苯的蒸气可以猝灭化合物**2**的发光，而且发光的强度与硝基苯暴露的时间也呈现类似的对数线性关系，

说明化合物**2**是一种潜在的可以用于硝基苯实时定量检测的荧光传感化合物。

## 2.5 本章小结

在本章中，我们利用2, 6-bis((3, 5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl) methyl) pyridine 配体和

CuCN为原料，采用溶剂热的方法合成出一系列含有不同客体分子的具有相同框架的化合物[Cu3**L**(CN) 3]•Guest (H2**L**=2, 6-bis((3, 5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl) methyl) pyridine)，该系列

MOFs属于二重穿插的srs网络，并具有结构的柔性，在装载不同的有机小分子后，由于客体分子性质的不同，导致穿插的两个网络之间滑移的方向和程度都不相同，并可以在孔道的窗口尺寸和Connolly表面分析体现出来。这种结构的柔性变化伴随有荧光的变化，我们不仅研究了该系列MOFs在不同挥发性有机溶剂中的变色现象和在混合溶剂中的选择性，还研究了其对于乙腈、硝基苯等有毒溶剂的定量检测，结果表明该柔性发光MOFs在挥发性有机溶剂的荧光传感器方面具有潜在的应用价值。此外，将分子表面以及主客体之间的作用分析和荧光变化联系起来对于揭示柔性MOFs对于不同客体分子响应的荧光现象本质也具有重要意义。

65

参考文献

参考文献

[1] J. Long and O. Yaghi (eds.), *Themed issue: Metal-organic frameworks, Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1201.

[2] H. -C. Zhou, J. Long and O. Yaghi (eds.), *Special Issue: 2012 Metal-Organic Frameworks, Chem. Rev.*, 2012, 112, 673.

[3] (a) S. Kitagawa and K. Uemura, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, 34, 109; (b) G. Férey and C. Serre, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1380.

[4] J. -P. Zhang, Y. -B. Zhang, J. -B. Lin and X. -M. Chen, *Chem. Rev.*, 2012, 112, 1001.

[5] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. VanDuyne and J. T. Hupp, *Chem. Rev.*, 2012, 112, 1105.

[6] Y. Takashima, V. M. Martínez, S. Furukawa, M. Kondo, S. Shimomura, H. Uehara, M. Nakahama, K. Sugimoto and S. Kitagawa, *Nat. Commun.*, 2011, 2, 168.

[7] G. -F. Gao, M. Li, S. -Z. Zhan, Z. Lv, G. -h. Chen and D. Li, *Chem. Eur. J.*, 2011, 17, 4113.

[8] M. F. Sanner, J. -C. Spehner and A. J. Olson, *Biopolymers*, 1996, 38, 305.

[9] M. F. Sanner, *J. Mol. Graphics Mod.*, 1999, 17, 57.

[10] (a) A. Horvath, C. E. Wood and K. L. Stevenson, *Inorg. Chem.*, 1994, 33, 5351; (b) X. Liu, Guo, A. Q. Wu, L. -Z. Cai and J. -S. Huang, *Inorg. Chem.*, 2005, 44, 4282; (c) J. -X. Zhang, J. He, Y. -G. Yin, M. -H. Hu, D. Li and X. -C. Huang, *Inorg. Chem.*, 2008, 47, 3471.

[11] K. Li, Y. Chen, W. Lu, N. Zhu and C. -M. Che, *Chem. Eur. J.*, 2011, 17, 4109.

66

# 第三章 温度响应的双发射二元铜簇合物的设计、合成与性质研究

## 3.1 引言

多核铜簇合物有丰富的光物理性质1，并且在受到外界的刺激时很容易产生发光方面的变化，如热致变色，摩擦变色等行为，因而受到广泛地关注。

图3.1 (a) Cu3(Pz) 3二聚体的堆积方式，正堆积模式、交错堆积模式和滑移堆积模式，（b）采取正堆积模式的(Cu3(Pz) 3) 2六核铜簇以及相应的变温光谱，(c) [Cu4I4(NH3) Cu3L3] n的晶体结构堆积，(d) [Cu4I4(NH3) Cu3L3] n的变温发射光谱以及不同温度下的发光颜色变化

Fig. 3.1 (a) Molecular diagram of the Cu3 trimer and the possible Cu6 dimer of trimers, frontal mode, staggered mode and eclipsed mode, (b) (Cu3(Pz) 3) 2 clusters derived from frontal mode stacking of trinuclear Cu(I) -pyrazolated complexes and corresponding luminescent spectra under varied temperatures, (c) Packing diagram of [Cu4I4(NH3) Cu3L3] n involving Cu3(Pz) 3 and Cu4I4 clusters as secondary building units, (d) Emission spectra of [Cu4I4(NH3) Cu3L3] n under varied temperatures and Photographs showing the luminescence responses to temperature change

我们课题组在吡唑三核铜簇和碘铜簇配合物的构筑和发光研究方面也做了一些工作2，如2011年报道了一例由吡唑三核单元(Cu3(Pz) 3)构筑的六核笼状结构2f，在这个笼状结构中，

67

由于Cu3(Pz) 3单元之间以正堆积（图3.1a）的方式存在，因此存在着三对Cu3(Pz) 3之间的铜铜作用，发光同以往报道的错位堆积相比也产生明显的红移（图3.1b）。我们后来又在吡唑配体修饰上吡啶基团，成功地在一个配合物中同时引入Cu3(Pz) 3单元和碘铜簇(Cu4I4)单元

2g(图3.1c)，并实现了基于它们的二元发射（图3.1d）。这两个发射单元之间存在能量转移，随着温度的提高，Cu4I4的发光逐渐减弱，而Cu3(Pz) 3的发光逐渐增强，因而实现了热致变色的过程。然而Cu4I4的最大发射波长一般在520550 nm1a, 1b, 1c，1d，交错型堆积的Cu3(Pz) 3最大发射波长一般在630660 nm1e, 1f，1g，基于这两个铜簇的发光会产生比较大的重叠，因此双发射不太明显，对于自校正的比率发光检测也会产生不利的影响。



图3.2 本章所用的配体（左）以及四种不同铜簇的发光颜色（右），从左到右分别为Cu2I2, Cu4I4，

[Cu3(Pz) 3] 2和Cu6(Pz) 6

Fig. 3.2 Ligand used in this chapter (left) and the emission colour profiles of four copper(I) cluster-based phosphors (right), Cu2I2, Cu4I4, [Cu3(Pz) 3] 2 and Cu6(Pz) 6 (from left to right) in the visual spectrum

基于以下几个考虑，在本章中我们设计了配体3, 5-bis((3, 5-dimethyl-1*H*-pyrazol-4-yl) methyl) -2, 6-dimethylpyridine(H2**L1**)：（1）将之前报道的笼状化合物2f所用配体中的3, 5-二苯基变为2, 6-二甲基-3, 5-二吡啶基不会影响到六核笼状铜簇的形成，（2）额外引入的2, 6-二甲基吡啶氮原子可以继续与CuI反应生成Cu2I2簇(2, 6-二甲基吡啶作为端基的Cu2I2簇结构已有报道3，但是并没有研究其发光性质)，（3）六核吡唑铜簇中两个Cu3(Pz) 3单元采取正对的模式，其发光会比交错堆积更红移，而Cu2I2簇中的Cu-Cu作用也比Cu4I4中少的多，其发光会更蓝移，因此这两个发射也会更好地分离开来，（4）Cu2I2簇与Cu6(Pz) 6之间由亚甲基分隔开来，使两者的前线轨道分布将主要定域在各自的部分而

68

不会产生耦合，（5）Cu6(Pz) 6的斯托克位移(λex <300 nm, λem> 700 nm) 2f很大，相比之下，碘铜簇的发光斯托克位移较小，尤其是Cu2I2相对于Cu4I4铜铜作用更少，斯托克位移也会更小，可以保证这两个铜簇之间的发射谱和吸收谱之间不会产生重叠，避免荧光共振能量转移。

采取分步合成的方法，我们合成了Cu6(**L1**) 3-Cu2I2-Cu6(**L1**) 3，正如我们所料，在这个化合物中我们不但观察到分隔很开的源于这两个铜簇的发光，（常温下，发射峰分别为420 nm和720 nm左右），而且它们还存在着热致变色效应，可以用于温度传感。此外，我们也通过实验和理论计算证明了我们的设计和猜想，即双发射确实分别来源于这两个不同的铜簇。

## 3.2 实验试剂和测试仪器

实验试剂：

水合肼(80%) Hydrazine Hydrate (AR) 2, 6-二甲基吡啶-3, 5-二甲酸二乙酯

Diethyl 2, 6-dimethylpyridine-3, 5-dicarboxylate (AR)

氢化铝锂Lithium aluminum hydride (AR)

二氯亚砜Thionyl chloride (AR)

乙酰丙酮Acetylacetone (AR) 2, 6-二甲基吡啶2, 6-lutidine (AR)

氢氧化钠Sodium hydroxide (AR)

15-冠-5醚15-crown-5 ether (AR)

氧化亚铜Copper(I) oxide (AR)

碘化亚铜Copper(I) iodide (AR)

碘化钾Potassium iodide (AR)

其他试剂及溶剂均为AR级。除乙醚和四氯化碳经干燥处理外，其它试剂未经处理直接使用。

测试仪器：

元素分析：Vario EL III CHNS元素分析仪。

热重：TA Instruments Q50热重分析仪，氮气气氛，流速40 mL/min，升温速率10°C/min，温度范围为室温~800°C。

69

红外光谱：Nicolet Avatar 360傅里叶变换红外光谱仪，KBr压片，扫描范围400~4000 cm-1.

紫外吸收光谱：Bio-Logic MOS-450/AF-CD光谱仪，KCl压片。核磁氢谱：Bruker DPX 400核磁共振波谱仪。

X射线粉末衍射：Bruker D8 X射线粉末衍射仪，Cu靶。

光谱测试：稳态光谱在PTI QuantaMaster Model QM-TM荧光光谱仪上测试，发射光谱使用FelixGX软件中的校正文件对检测器进行校正。变稳光谱测试使用带有液氮杜瓦的Janis Research Model VPF-100变温系统，温度范围100 K-450 K，间隔为20 K或10 K。在变温稳态光谱的测试中保证仪器参数一致。变温发光寿命使用PTI仪器公司的磷光寿命附件，激光光源为氮气激光光源，波长337 nm，或者经由氮气激光光源337 nm波长激光泵浦的染料激光(R-590，甲醇溶液，设置波长580 nm)经过倍频器获得(290 nm)，磷光寿命通过origin 9.0中的ExpDec1函数拟合寿命衰减曲线获得，寿命和温度之间的关系通过Mott-Seitz模型4(公式1)模拟，其中τ*（T）*为温度T时的激发态寿命，τ0为温度为0 K时的激发态寿命，*ΔE*为活化能，*k*为波尔兹曼常数。

1 = 1 + A exp(— ∆E) (1)

c(T) c0 kBT

单晶结构的测定以及精修：选择大小适当的配合物单晶，在牛津Gemini E单晶衍射仪以ω扫描方式收集数据，采用multi-scan吸收校正方法，光源为石墨单色器单色化的Mo-Kα射线（λ= 0.71073Å）或者Cu-Kα射线（λ= 1.5418Å），检测器为ATLAS CCD检测器(CrysAlis CCD, Oxford Diffraction Ltd)，数据收集温度为298 K或者100 K，数据采用Olex2程序进行解析，用直接法确定金属原子及其他非氢原子的位置，然后用差值函数法和最小二乘法求出其余全部非氢原子坐标，并用理论加氢法得到全部氢原子的位置，客体分子通过*Platon*程序中的Squeeze模块处理。本章涉及配合物的晶体学参数及主要的键长键角参数见表3.1和表3.2。

理论计算：所有计算均利用Gaussian 09 A.02程序包5中的密度泛函理论(Density functional theory, DFT). 采用B3LYP杂化密度泛函理论6，7计算化合物**3**, **4′**和**5**的前线轨道。吸收光谱的模拟由含时密度泛函理论(TD-B3LYP) 8计算得到。化合物**3**, **4′**和**5**的模型直接利用单晶结构数据，对于Cu和I，利用带有准相对论效应有效核势的(quasi-relativistic effective core potential, ECP)的SDD基组(Stuttgart-Dresden triple-ζquality basis set) 9计算，对于C, N和H，利用6-311g\*\*(the Pople's polarized triple-ζsplit valence basis set)基组10, 11

70

进行计算，轨道的成分主要通过Hirshfeld12, 13和NAO14方法分析，数据结果通过MultiWFN

### 2.6.1. 程序15获得。

## 3.3 配体和配合物的合成及表征

配体的合成过程参考报道过的文献16, 17，合成路线如图3.3所示：



图3.3 本章中所用配体的合成过程

Fig. 3.3 Synthetic routes of the ligand used in this chapter

2, 6-二甲基吡啶-3, 5-二甲醇((2, 6-dimethylpyridine-3, 5-diyl) dimethanol)：将2, 6-二甲基吡啶-3, 5-二甲酸二乙酯(13.57 g, 0.054 mol)溶解在170 mL经过干燥的乙醚中，氮气气氛保护下，用恒压滴液漏斗慢慢地滴加到氢化铝锂(6.85 g, 0.18 mol)的乙醚(240 mL)悬浮液中，滴加过程中剧烈搅拌，滴加完后继续回流30 分钟，反应结束后降至室温，然后向反应体系中慢慢滴加30 mL的蒸馏水去除多余的氢化铝锂（注意：氢化铝锂遇水剧烈反应，要慢慢滴加），过滤，将过滤出来的固体转移到100 mL的甲醇中，加热回流6个小时，然后降至室温，过滤，滤液减压蒸馏，干燥，得到的白色固体即2, 6-二甲基吡啶-3, 5-二甲醇，产量

7.8 g，产率86.4 %。得到的产物未经提纯直接进行下一步的反应。

3, 5-二氯甲基-2, 6-二甲基吡啶(3, 5-bis(chloromethyl) -2, 6-dimethylpyridine)：将2, 6-二甲基吡啶-3, 5-二甲醇(5.02 g, 0.04 mol)悬浮在干燥的四氯化碳(50 mL)中并剧烈搅拌，然后用恒压滴液漏斗滴加过量的二氯亚砜，滴加完后继续回流8个小时，反应结束后，降至室温，减压蒸馏除去四氯化碳和多余的二氯亚砜。所得产品经200-300目硅胶柱层析提纯，洗脱液为石油醚（沸程60-90°C）和二氯甲烷的混合溶剂，比例为6: 1，所得产品为白色固体，产量6.52 g，产率80.3 %.1H-NMR (400 MHz, CDCl3)，δ8.24 (d, J = 3.7 Hz, 1H), 4.66 (d, J = 4.3 Hz, 4H), 3.08 (d, J = 4.5 Hz, 6H)。

71

乙酰丙酮钠：将40 g (1 mol)氢氧化钠溶于50 mL水中，冷却后加入200 mL甲醇，然

后滴加到装有100 g (1 mol)乙酰丙酮的烧杯中，边滴加边搅拌，有白色固体析出，滴加完

后继续搅拌10 min，然后用保鲜膜封口，在冰箱中放置2个小时，抽滤，用冰甲醇洗涤，

真空干燥，得到白色固体，产量80 g，产率65.5 %。

配体3, 5-bis((3, 5-dimethyl-1*H*-pyrazol-4-yl) methyl) -2, 6-dimethylpyridine (H2**L1**): 在干燥的三颈烧瓶中加入80 mL叔丁醇，加热至回流，搅拌过程中加入2.45 g (20 mmol)乙酰

丙酮钠，5 min后慢慢加入2.03 g (10 mmol) 3, 5-二氯甲基-2, 6-二甲基吡啶，反应30 min后加入0.5 g的碘化钾和0.2 g的15-冠-5醚，回流反应5小时后，降至室温，减压蒸馏蒸去约3/4的叔丁醇，然后加入大量的水并用二氯甲烷萃取，收集有机相并用无水硫酸钠干燥，将干燥后的有机相减压蒸馏得到淡黄色的油状物。将油状物转移到装有50 mL乙醇的烧瓶中，加入过量的水合肼，搅拌回流5小时，浓缩后加入大量的蒸馏水，析出白色沉淀，

过滤并干燥，得到配体H2**L1**, 产率约72.8 % (2.35 g).1H-NMR (400 MHz, CD3OD), δ6.67 (s, 1H), 3.62 (d, J = 5.8 Hz, 4H), 2.47 (d, J = 6.6 Hz, 6H), 1.95 (d, J = 23.2 Hz, 12H)。

配合物Cu6(**L1**) 3 (C57H69Cu6N15) (**3**): 将H2**L1** (6.5 mg, 0.02 mmol), Cu2O (2.8 mg, 0.02

mmol）, 2 mL正己烷和0.5 mL乙腈加入到内径为8 mm的硬质玻璃管内，封管后加热到180°C并保持72小时，然后以每小时5°C的速度冷却到室温，过滤并用乙醇洗涤得到无色片状晶体。

大量样品是在文献报道1g的基础上稍加修改合成的：在干燥的两颈烧瓶中加入H2**L1** (0.969 g, 3 mmol)和丙酮(40 mL)，搅拌并连通氮气，30分钟后加入[Cu(CH3CN) 4][BF4]（1.89

g, 6 mmol），加热回流直到反应体系变为澄清溶液，然后加入1.5 mL经过除气处理的三乙

胺，立即有白色沉淀生成，反应一小时后，加入2 mL体积百分数为25 %的氨水，继续回

流搅拌10小时。反应结束后，降至室温，过滤，用丙酮洗涤并干燥，得到白色产品。产

量2.8 g，产率70 %. 元素分析(%), 实验值：C 50.65, H 5.19, N 15.51 %. 理论值：C 50.88,

H 5.17, N 15.61 %, 红外光谱数据(KBr, cm-1): 2901 s, 2724 w, 2287 w, 1567 m, 1507 s, 1442 s,

1371 m, 1342 m, 1306 m, 1212 s, 1147 s, 1023 m, 988 w, 952 m, 881 w, 787 s, 722 m。

配合物Cu6(**L1**) 3-(Cu2I2) -Cu6(**L1**) 3•guest (C57H69Cu7N15I) (**4**)的合成：将**3** (134.5 mg, 0.1

mmol）, CuI (152.4 mg, 0.8 mmol)和乙醇(2 mL)加入到内径为8 mm的硬质玻璃管中，封管后加热到180°C并保持72小时，然后以每小时5°C的速度冷却到室温，过滤并用乙醇洗涤得到无色透明的柱状晶体，产率95 %(基于**3**)。配合物**4**中含有客体分子，元素分析的数据是将**4**在220°C真空加热之后（去除客体分子后的配合物标记为**4′**）测得的，理论值（不考虑客体

72

分子)：C 44.57, H 4.53, N 13.68 %, 实验值：C 44.69, H 4.69, N 13.56 %. 红外光谱数据(KBr,

Cm-1): 3492 m, 2901 s, 2724 w, 2281 w, 1567 m, 1507 s, 1442 s, 1377 m, 1348 m, 1306 m, 1218

S, 1147 s, 1029 m, 988 w, 952 m, 876 w, 787 s, 722 m 。

配合物Cu2I2(2, 6-lutidine) 2 (C14H18Cu2I2N2)（**5**）：该化合物已被报导3，这里我们采取一种不同的合成方法来制备。室温下，将2, 6-二甲基吡啶(1 mL)慢慢滴入到碘化亚铜(381 mg, 2 mmol)的二氯甲烷悬浮液中，滴完后继续搅拌一个小时，过滤，滤液慢慢挥发，得到无色

透明的块状晶体**5**。产率51 %. 元素分析实验值：C 28.31, H 3.19, N 4.66 %，理论值

(C14H18Cu2I2N2): C 28.25, H 3.05, N 4.71 %. 红外光谱数据(KBr, cm-1): 2370 w, 1602 m, 1578

M, 1466 s, 1377 m, 1159 m, 1100 m, 1029 m, 781 s, 721 w。

本章所报道的配合物及其合成方法可以用图3.4简单的表示。



图3.4 配合物**3**，**4**和**5**的合成路径

Fig. 3.4 Synthetic routes for compounds**3**, **4** and **5**

73

表3.1 配合物晶体学参数表

Table 3.1 Summary of the Crystal Data and Structure Refinement Parameters

| Parameters | 3 | 4 (298 K) | 4 (100 K) |
| --- | --- | --- | --- |
| CCDC No. | 949368 | 949369 | 949370 |
| Formula | C57H69Cu6N15 | C57H69Cu7N15I | C57H69Cu7N15I |
| Mr | 1345.51 | 1535.95 | 1535.95 |
| Temp (K) | 298 | 298 | 100 |
| Space group | P-1 | P-1 | P-1 |
| A (Å) | 9.300(2) | 9.1825(3) | 9.0947(6) |
| B (Å) | 15.907(4) | 16.4791(7) | 16.4229(16) |
| C (Å) | 20.499(5) | 23.3979(11) | 23.0642(18) |
|  (deg) | 90.581(5) | 102.410(4) | 102.321(8) |
|  (deg) | 92.286(5) | 99.703(4) | 99.053(6) |
|  (deg) | 90.567(6) | 99.900(3) | 100.587(7) |
| V (Å3) | 3029.8(14) | 3327.7(2) | 3238.2(5) |
| Z | 2 | 2 | 2 |
| Dcalcd (g cm-3) | 1.475 | 1.533 | 1.575 |
|  (mm-1) | 2.117 | 6.416 | 2.778 |
| Reflcns collcd | 21697 | 21474 | 23282 |
| Unique reflcns | 10534 | 12166 | 11390 |
| Rint | 0.0719 | 0.0416 | 0.0275 |
| R1 [I>2(I)]a | 0.0625 | 0.0527 | 0.0466 |
| WR2 [I>2(I)]a | 0.1049 | 0.1623 | 0.1674 |
| R1 (all data) | 0.1662 | 0.0824 | 0.0603 |
| WR2 (all data) | 0.1475 | 0.1834 | 0.1828 |
| GOOF | 0.998 | 1.014 | 1.067 |

*a R*1=(*F*0-*F*c) /*F*0; *wR*2=[w(*F*02- *F*c) /*w*(*F*0) ]

2 2 2 2 1/2

74

续表3.1 配合物晶体学参数表

Table 3.1 (continued) Summary of the Crystal Data and Structure Refinement Parameters

| Parameters | 4′ | 5 |
| --- | --- | --- |
| CCDC Nos. | 983600 | 949371 |
| Formula | C57H69Cu7N15I | C14H18Cu2I2N2 |
| Mr | 1535.95 | 595.18 |
| Temp (K) | 298 | 298 |
| Space group | P-1 | P21/c |
| A (Å) | 9.0869(3) | 16.350(3) |
| B (Å) | 16.4643(6) | 7.8394(15) |
| C (Å) | 23.4304(8) | 15.389(3) |
|  (deg) | 102.936(3) | 90 |
|  (deg) | 100.450(3) | 110.453(3) |
|  (deg) | 99.938(3) | 90 |
| V (Å3) | 3275.59(19) | 1848.2(6) |
| Z | 2 | 4 |
| Dcalcd (g cm-3) | 1.557 | 2.139 |
|  (mm-1) | 6.518 | 5.634 |
| Reflcns collcd | 23126 | 12491 |
| Unique reflcns | 12933 | 3233 |
| Rint | 0.0248 | 0.0334 |
| R1 [I>2(I)]a | 0.0337 | 0.0464 |
| WR2 [I>2(I)]a | 0.0974 | 0.1058 |
| R1 (all data) | 0.0440 | 0.0594 |
| WR2 (all data) | 0.1050 | 0.1202 |
| GOOF | 1.022 | 1.137 |

*a R*1=(*F*0-*F*c) /*F*0; *wR*2=[w(*F*02- *F*c) /*w*(*F*0) ]

2 2 2 2 1/2

75

表3.2 配合物的部分键长()和键角(°)

Table 3.2 Selected Bond Lengths (Å) and Bond Angles (°)

| 3 | | | |
| --- | --- | --- | --- |
| Cu(1)-N(2) | 1.852(6) | Cu(5)-N(9) | 1.861(6) |
| Cu(1)-N(13) | 1.855(6) | Cu(6)-N(10) | 1.843(6) |
| Cu(2)-N(7) | 1.832(6) | Cu(6)-N(14) | 1.847(6) |
| Cu(2)-N(3) | 1.845(6) | N(2)-Cu(1)-N(13) | 177.6(3) |
| Cu(3)-N(8) | 1.845(6) | N(7)-Cu(2)-N(3) | 175.6(3) |
| Cu(3)-N(12) | 1.855(6) | N(8)-Cu(3)-N(12) | 176.7(3) |
| Cu(4)-N(4) | 1.838(6) | N(4)-Cu(4)-N(15) | 179.4(3) |
| Cu(4)-N(15) | 1.864(6) | N(5)-Cu(5)-N(9) | 175.1(3) |
| Cu(5)-N(5) | 1.845(6) | N(10)-Cu(6)-N(14) | 176.3(3) |
| 4/298 K | | | |
| Cu(1)-N(13) | 1.853(5) | I(1)-Cu(7)#1 | 2.5644(10) |
| Cu(1)-N(2) | 1.857(5) | I(1)-Cu(7) | 2.5763(11) |
| Cu(2)-N(7) | 1.849(6) | Cu(7)-Cu(7)#1 | 2.5543(15) |
| Cu(2)-N(3) | 1.857(6) | N(13)-Cu(1)-N(2) | 174.5(3) |
| Cu(3)-N(8) | 1.841(5) | N(7)-Cu(2)-N(3) | 177.9(3) |
| Cu(3)-N(12) | 1.845(5) | N(8)-Cu(3)-N(12) | 175.6(3) |
| Cu(4)-N(15) | 1.858(5) | N(15)-Cu(4)-N(4) | 174.4(3) |
| Cu(4)-N(4) | 1.860(5) | N(5)-Cu(5)-N(9) | 177.6(3) |
| Cu(5)-N(5) | 1.847(6) | N(14)-Cu(6)-N(10) | 174.7(3) |
| Cu(5)-N(9) | 1.860(5) | N(11)-Cu(7)-I(1)#1 | 122.76(14) |
| Cu(6)-N(14) | 1.841(5) | N(11)-Cu(7)-I(1) | 116.65(14) |
| Cu(6)-N(10) | 1.848(5) | I(1)#1-Cu(7)-I(1) | 120.41(3) |
| Cu(7)-N(11) | 2.005(4) | Cu(7)#1-I(1)-Cu(7) | 59.59(3) |
| Symmetry codes: #1 -x+3, -y+1, -z+1 | | | |
| 4/100 K | | | |

76

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Cu(1)-N(13) | 1.847(5) | I(1)-Cu(7)#1 | 2.5762(8) |
| Cu(1)-N(4) | 1.857(5) | I(1)-Cu(7) | 2.5787(9) |
| Cu(2)-N(12) | 1.849(5) | Cu(7)-Cu(7)#1 | 2.5451(13) |
| Cu(2)-N(8) | 1.859(5) | N(13)-Cu(1)-N(4) | 175.1(2) |
| Cu(3)-N(5) | 1.847(5) | N(12)-Cu(2)-N(8) | 173.7(2) |
| Cu(3)-N(9) | 1.853(5) | N(5)-Cu(3)-N(9) | 177.4(2) |
| Cu(4)-N(15) | 1.839(5) | N(15)-Cu(4)-N(6) | 174.3(2) |
| Cu(4)-N(6) | 1.841(5) | N(14)-Cu(5)-N(10) | 173.5(2) |
| Cu(5)-N(14) | 1.851(5) | N(11)-Cu(6)-N(7) | 177.4(2) |
| Cu(5)-N(10) | 1.860(5) | N(2)-Cu(7)-I(1)#1 | 122.78(14) |
| Cu(6)-N(11) | 1.850(5) | N(2)-Cu(7)-I(1) | 116.07(14) |
| Cu(6)-N(7) | 1.863(5) | I(1)#1-Cu(7)-I(1) | 120.83(3) |
| Cu(7)-N(2) | 2.006(4) | Cu(7)#1-I(1)-Cu(7) | 59.17(3) |
| Symmetry codes: #1 -x, -y+2, -z | | | |
| **4′** | | | |
| I(1)-Cu(7) | 2.5735(5) | Cu(2)-N(6) | 1.848(3) |
| I(1)-Cu(7)#1 | 2.5602(5) | Cu(1)-N(12) | 1.856(3) |
| Cu(4)-N(14) | 1.849(3) | Cu(1)-N(2) | 1.855(3) |
| Cu(4)-N(4) | 1.849(2) | N(13)-Cu(6)-N(9) | 177.74(14) |
| Cu(7)-Cu(7)#1 | 2.5933(8) | N(1)-Cu(2)-N(6) | 174.11(14) |
| Cu(7)-N(5) | 2.010(2) | N(2)-Cu(1)-N(12) | 175.19(14) |
| Cu(5)-N(3) | 1.849(2) | N(4)-Cu(4)-N(14) | 174.18(13) |
| Cu(5)-N(8) | 1.855(3) | I(1)#1-Cu(7)-I(1) | 119.318(16) |
| Cu(3)-N(7) | 1.852(3) | N(5)-Cu(7)-I(1)#1 | 124.62(7) |
| Cu(3)-N(11) | 1.855(3) | N(5)-Cu(7)-I(1) | 115.55(7) |
| Cu(6)-N(13) | 1.848(3) | N(5)-Cu(7)-Cu(7)#1 | 171.42(8) |
| Cu(6)-N(9) | 1.851(3) | N(3)-Cu(5)-N(8) | 176.77(14) |
| Cu(2)-N(1) | 1.842(3) | N(7)-Cu(3)-N(1)#1 | 177.34(15) |

77

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Symmetry codes: #1 –x, -y, 1-z | | | |
| **5** | | | |
| I(1)-Cu(1) | 2.5731(11) | Cu(1)-I(1)-Cu(2) | 59.98(3) |
| I(1)-Cu(2) | 2.5737(12) | Cu(2)-I(2)-Cu(1) | 60.80(3) |
| I(2)-Cu(2) | 2.5354(11) | N(1)-Cu(1)-I(2) | 121.91(15) |
| I(2)-Cu(1) | 2.5482(11) | N(1)-Cu(1)-I(1) | 118.97(15) |
| Cu(1)-N(1) | 1.980(5) | I(2)-Cu(1)-I(1) | 119.11(4) |
| Cu(1)-Cu(2) | 2.5725(12) | N(2)-Cu(2)-I(2) | 122.48(16) |
| Cu(2)-N(2) | 1.990(5) | N(2)-Cu(2)-I(1) | 117.93(16) |
|  |  | I(2)-Cu(2)-I(1) | 119.57(4) |

## 3.4 结果与讨论

### 3.4.1 单晶结构分析



图3.5 (a)配合物**3**的结构图，(b)配合物**3**通过笼间的Cu-Cu作用连接而成的一维链Fig. 3.5 (a) Molecular structure of **3**, (b) One dimentional chain derived from the Cu-Cu contacts of **3**

配合物Cu6(**L1**) 3 (C57H69Cu6N15)（**3**）：同我们课题组之前报道的类似，如图3.5a所示，吡唑三核铜簇通过2, 6-二甲基-3, 5-二亚甲基连接体以正堆积模式形成三棱柱笼状结构，笼内两个三核单元之间的三对铜铜距离分别为(Cu2, Cu5) 4.0383, (Cu3, Cu6) 4.1905, （Cu1,

78

Cu4）4.3707Å，比报道过的类似三核铜簇合物之间的铜铜距离(最短距离为3.69) 7要长。笼内上下两个三核铜簇面向内凹，可能是由于笼内上下两个面之间的铜铜作用受到连接体的限制引起的。笼与笼之间比较接近的铜铜距离为(Cu3, Cu4) 4.1317Å，通过这种铜铜作用，笼与笼可以相互连接成一维链状结构（图3.5b）。



图3.6 配合物**4**的结构

Fig. 3.6 Molecular structure of**4**

配合物Cu6(**L1**) 3-(Cu2I2) -Cu6(**L1**) 3•guest (C57H69Cu7N15I) (**4**): 如图3.6所示，配合物**4**是由两个Cu6(**L1**) 3笼通过Cu2I2簇连接起来的化合物，Cu6(**L1**) 3笼内两个三核单元之间的三对铜铜距离分别为(Cu1, Cu4) 3.8290, (Cu3, Cu6) 3.9782, (Cu2, Cu5) 4.2147Å，比配合物

**3**中三核铜簇之间的铜铜距离要短一点。笼与笼之间比较接近的铜铜距离为(Cu2-Cu6) 4.2564Å，通过笼间的这种铜铜作用，笼与笼也可以相互连接成一维链状结构（图3.7）。低温(100 K)下三核单元之间的三对铜铜距离进一步缩短，分别为(Cu1, Cu4) 3.7389, (Cu3, Cu6) 3.8821, (Cu2, Cu5) 4.1813Å，笼间铜铜距离也进一步缩短为(Cu2, Cu6) 4.2049Å。**4**在客体分子通过真空加热除去后，仍然可以保持单晶的状态（**4′**），晶胞参数与**4**相比并没有发生太大的改变，三核单元之间的三对铜铜距离变为(Cu1, Cu4) 3.8877, (Cu3, Cu6) 4.0354, (Cu2, Cu5) 4.2597Å，与**4**相比略有增大，笼间铜铜距离为(Cu2, Cu6) 4.2440Å，相比**3**则略有缩短。**4** (298 K)，**4** (100 K)和**4′**中铜碘簇中铜铜距离分别为2.5542, 2.5451Å和2.5934Å。

79



图3.7 配合物**4**笼与笼之间的堆积，(左) **4**，298 K，(中) **4**，100 K，(右) **4′**

Fig. 3.7 Packing diagrams between the Cu6(Pz) 6 cages of **4**, (left) **4**，298 K，(middle) **4**，100 K and (right) **4′**

配合物Cu2I2 (2, 6-lutidine) 2 (C14H18Cu2I2N2)（**5**）：如图3.8，配合物**5**为2, 6-二甲基吡啶作为端基配位的Cu2I2簇，吡啶环与Cu2I2平面之间几乎垂直，碘铜簇中铜铜距离为2.5725Å，说明存在着强的铜铜作用。



图3.8 配合物**5**的结构

Fig. 3.8 Molecular structure of**5**

### 3.4.2 配合物的光物理性质

配合物**3**, **4′**和**5**在紫外灯的激发下都有不同的发光。配合物**3**在紫外灯254 nm激发下发射红光，配合物**5**在365 nm激发下发射蓝光，配合物**4′**在254 nm紫外光激发下发射品红色光，在365 nm激发下则发射蓝色光。它们在常温下的稳态光谱如图3.9所示。从稳态光谱上我们可以看出，**3**的最佳激发波长在290 nm，在此波长激发下，发射波长在720 nm；

**5**的最佳激发波长在360 nm，在此波长激发下，发射波长在420 nm，**4′**的发射峰兼具有 **3**

和**5**的发射，分别在420 nm和720 nm, 420 nm发射波长下的激发谱类似于**5**，而720 nm

80

发射波长下的激发谱类似于**3**，配合物**4′**包含了配合物**3**和**5**，**3**和**5**的发光性质在**4′**中也得到了保持，我们初步判断配合物**4′**中的高能量发射主要来源于Cu2I2簇的部分，而低能量的发射主要来源于Cu6(**L1**) 3笼部分。



图3.9 常温下配合物**3**，**4′**和**5**的激发和发射光谱，(a) **3**, (b) **5**, (c) **4′**的发射光谱, (d) **4′**的激发光谱

Fig. 3.9 Excitation and emission spectra of **3**, **4′**and **5** under ambient temperature, (a) **3**, (b) **5**, (c) Emission spectra of **4′**excited under 290 nm and 340 nm, respectively, (d) Excitation spectra of **4′**monitored by 420 nm and 720 nm, respectively

配合物**4′**在不同波长激发下发射不同的光，在254 nm激发下发品红色光，而在365 nm激发下发蓝光，分析**4′**的发射光谱我们可以发现，在290 nm紫外光激发下，高能量发射和低能量发射的强度相当，而在340 nm紫外光激发下，高能量的发射要远强于低能量的发射。这说明高能量的激发有利于低能量的发射，而低能量的激发更有利于高能量的发射，这一点在分别以这两个不同能量发射做为监测波长的激发光谱也可以看出来（图3.9d）。

配合物**4′**呈现出明显的热致发光变色性质，如图3.10所示，在254 nm波长激发下，**4′**在常温下为品红色光，随着温度的升高，发光的颜色逐渐红移，直到453 K，发光变为暗红色；而在365 nm波长激发下，**4′**常温下为蓝光，随着温度的升高，发光的颜色也出现红移，直到453 K，发光变为品红色。当温度降回到室温时，不管用254 nm激发还是用365

nm激发，**4′**都可以恢复到原来的发光颜色。

81



图3.10 不同波长激发下，**4′**在不同温度的发光颜色

Fig. 3.1 0 Photographs of emission colour changes of**4′**under UV lamp under different excitations and varied temperatures

为了阐述**4′**的双峰发射来源以及热致变色行为，我们测定了**3**、**4′**和**5**在不同温度下的激发光谱、发射光谱以及相应的激发态寿命。



图3.11 配合物**3**的固态变温光谱，(a) 720 nm波长监测下的激发光谱，(b) 290 nm激发，

（c）310 nm激发，(d) 340 nm激发

Fig. 3.11 Solid state luminescent spectra of**3** under varied temperatures, (a) Excitation spectra monitored by 720 nm, (b) Excited by 290 nm, (c) Excited by 310 nm, (d) Excited by 340 nm

图3.11 是配合物**3**的变温光谱，在290 nm紫外光激发下，随着温度的升高，**3**的发

82

射峰强度不断降低并出现蓝移，在310 nm激发下也出现蓝移现象，但是发射峰的强度先增强然后减弱，在340 nm激发下，发射峰的位移不明显，但强度却随着温度的升高而增强。根据文献报道1e-1g, 2f，2g，**3**的发光主要来源于配合物中的铜铜作用，配合物**3**的发射光谱随着温度升高出现蓝移可能是由于铜铜距离随着温度升高逐渐变长引起的。

配合物**5**的变温光谱如图3.12所示，在100 K时，配合物**5**的发射峰主要在420 nm

处，并且在440 nm处出现肩峰，随着温度的升高，这两个发射都不断减弱，尽管440 nm处的肩峰逐渐不明显，但420 nm的发射在长波处仍有明显的拖尾现象。关于铜碘簇的发光，Peter C. Ford曾做过深入的研究1a，1c，他在研究Cu4I4py4的发光机理时把高能量的发射(400 nm-550 nm)归属于卤素到配体间的电荷迁移(XLCT)，把低能量的发射(> 550 nm)归属于铜碘簇内铜铜作用引起的电荷转移（MMCT），而且铜铜作用越多，低能量发射越红移。配合物**5**的发射主要处于500 nm以下的高能量发射区，因此我们推断**5**的发射主要来源于卤素到配体的电荷迁移（XLCT），但是考虑到较短的铜铜距离（2.5725Å），也不能排除铜铜作用对于发光的贡献。



图3.12 配合物**5**的固态变温光谱，(a) 420 nm波长监测下的激发光谱，(b) 290 nm激发，

（c）310 nm激发，(d) 340 nm激发

Fig. 3.12 Solid state luminescent spectra of**5** under varied temperatures, (a) Excitation spectra monitored by 420 nm, (b) Excited by 290 nm, (c) Excited by 310 nm, (d) Excited by 340 nm

配合物**4′**变温光谱如图3.13所示。在290 nm激发下，温度从100 K升高到450 K时，低能量发射强度不断降低并发生蓝移，高能量发射强度在100 K-250 K温度区间内下降的

83

并不明显，但随着温度继续升高，强度则急剧下降。310 nm光激发下，高能量发射强度在

100 K到200 K之间变化不明显，温度继续升高，强度则明显下降，低能量发射变化相对

复杂一点，在100 K到250 K之间，低能量发射强度随温度升高而增强，当温度超过250 K，继续升高温度，强度则下降，另外，310 nm激发下的低能量发射在整个测试温度范围内也出现明显蓝移。340 nm光激发下，高能量发射在100 K到200 K之间随温度上升发光增强，温度继续上升则减弱，低能量发射强度在400 K以下随温度上升明显增强，继续升高到450 K，强度则减弱。



图3.13配合物**4′**的固态变温光谱，(a) 420 nm波长监测下的激发光谱，(b) 720 nm波长监测下的激发光谱，(c) 290 nm激发，(d) 310 nm激发，(e) 340 nm激发

Fig. 3.13 Solid state luminescent spectra of**4′**under varied temperatures, (a) Excitation spectra monitored by 420 nm, (b) Excitation spectra monitored by 720 nm, (c) Excited by 290 nm, (d)

Excited by 310 nm, (e) Excited by 340 nm

高能量发射和低能量发射的强度对比如图3.14所示。在290 nm光激发下，随着温度

的升高直到350 K，高能量和低能量发射的强度比缓慢上升，继续升高温度，强度比则略

有下降，而在310 nm和340 nm光激发下，高能量和低能量的强度比下降明显，说明在310 nm和340 nm光激发下，高能量发射衰减的更快。此外，随着激发波长的增加，高能量和低能量强度比的数值不断增大，也可以看出高能量的激发更有利于低能量的发射。这也解释了配合物**4′**随温度变化和激发波长变化发光颜色变化的原因。

84





图3.14（上），配合物**4′**高能量发射强度(IHE)和低能量发射强度(ILE)之比与温度之间的关系，(下)，290 nm(左)，310 nm（中）和340 nm（右）激发下由发射光谱计算的**4′**的色坐标随温度的变化， 色坐标点从左到右，温度上升

Fig. 3.14 (top) Relationship between intensity ratios of HE/LE of **4′**and temperatures, (bottom) CIE coordinates calculated from emission spectra under varied temperatures, excited by 290 nm (left), 310 nm (middle) and 340 nm (right), notes: the black CIE coordinate dots from left to right with increasing the temperature

不同温度下发光寿命测量的结果和数据分析（表3.3）表明所有的配合物的发光都属于磷光，另外，我们发现不同温度下，在290 nm激发下**4′**低能量发射的寿命同**3**较为接近，在337 nm激发下**4′**高能量发射寿命则同**5**较为接近。我们对不同温度下**3**, **4′**和**5**的寿命用类阿仑尼乌斯方程的Mott-Seitz模型4进行模拟（图3.15），得到的活化能分别为4.960.35 kJ mol-1 (**4′**, **ex = 290 nm), 5.980.36 kJ mol-1 (**3**, **ex = 290 nm), 6.120.36 kJ mol-1 (**4′**, **ex = 337 nm)和7.010.19 kJ mol-1 (**5**, **ex = 337 nm)，从活化能数据也可以看出**4′**低能量激发态的失活活化能与**3**接近，而高能量激发态的失活活化能则与**5**接近。此外，配合物**3**, **4′**

和**5**的活化能也表明，这三个配合物不同温度下激发态的失活主要是升温导致的非辐射跃

85

迁增强引起的。

表3.3 配合物**3**, **4′**和**5**的激发态寿命

Table 3.3 Excited state lifetime of**3, 4′**and **5**

| T (K) | τ/μs  4′  (Ex = 290 nm) | τ/μs  3  (Ex = 290 nm) | τ/μs  4′  (Ex = 337 nm) | τ/μs  5  (Ex = 337 nm) |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 100 | 13.26949 | 9.58506 | 17.21 | 16.25 |
| 125 | 12.47002 | 9.66927 | 18.54 | 15.99 |
| 150 | 11.47429 | 9.6624 | 16.69 | 15.41 |
| 175 | 11.64065 | 9.13059 | 15.27 | 14.8 |
| 200 | 10.51585 | 9.01998 | 13.08 | 13.32 |
| 225 | 9.4432 | 8.49451 | 11.42 | 12.36 |
| 250 | 8.66224 | 7.94982 | 10.46 | 11.03 |
| 275 | 7.54482 | 7.28027 | 8.96 | 10.17 |
| 300 | 7.568 | 7.12837 | 8.34 | 9.02 |
| 325 | 6.75286 | 6.75154 | 7.12 | 8.13 |
| 350 | 6.5346 | 6.32656 | 6.61 | 7.3 |
| 375 | 5.91465 | 6.01565 | 5.79 | 6.56 |
| 400 | 5.75297 | 5.79024 | 5.54 | -- |
| 425 | 5.63372 | 5.69315 | 5.17 | -- |
| 450 | 5.35482 | 5.48756 | 5.1 | -- |



图3.15 配合物**3**，**4′**和**5**的寿命和温度之间的关系以及Mott-Seitz模型模拟曲线，模拟的参数列于表3.4

Fig. 3.15 Relationship between excited life time of**3**，**4′**and **5** and temperatures and corresponding fitted curve from Mott-Seitz model, the fitted parameters were listed in table 3.4

86

表3.4 寿命温度Mott-Seitz模型模拟曲线参数

Table 3.4 Fitted parameters from Mott-Seitz model

|  | 1/τ0 | A | ΔE/kB | R2 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 4′ (ex: 290 nm)-LE | 0.07538 | 0.43747 | 597.80206 | 0.9892 |
| 3 (ex: 290 nm) | 0.102 | 0.42242 | 720.82734 | 0.99175 |
| 4′ (ex: 337 nm)-HE | 0.05465 | 0.80177 | 737.17115 | 0.99137 |
| 5 (ex: 337 nm) | 0.06157 | 0.83648 | 845.05111 | 0.99859 |

以上实验结果证明，配合物**4′**中两个发射分别与**3**和**5**的发射相对应，对于**4′**中的低能量发射，其变温光谱行为（激发和发射光谱，以及发射波长随温度升高而发生蓝移），发光寿命以及活化能都与**3**类似，而高能量发射则与**5**类似，这些结果表明**4′**的双发射分别来源于其中的两个部分，其热致变色发光行为主要是由于两个发射在不同温度下衰减不同导致的。配合物**3**, **4′**和**5**的主要发光参数如表3.5所示。

表3-5 配合物**3**，**4′**和**5**发光参数总览

Table 3.5 Luminescence profiles of**3**-**5** from 100450 K

| compounds | Exmax (nm) | em  Max (nm) | τ （μs）e |
| --- | --- | --- | --- |
| 3 | 290300a | 740685b | 9.585.48b |
| 4′ | 293310a | 1: 420  2:  740695b | 13.275.35b |
| 310, 340c | 1: 420d  2: 740690 | 17.215.10d |
| 5 | 310, 340c | 420, 440d | 16.256.56d |

[a]监测发射波长为740 nm，[b]激发波长为290 nm，[c]监测发射波长为420 nm，[d]激发波长为340 nm，[e]主要发射波长的寿命，注意：“”表明随温度上升而变化的趋势。

高能量发射和低能量发射的强度之比与温度之间存在着一定的函数关系，如图3.16所示，在120 K到260 K之间，310 nm激发下的*I*HE: *I*LE与温度之间存在着线性关系，而在240 K到450 K之间，340 nm激发下两个发射能量强度比的自然对数值与温度的倒数之间存在线性关系，这说明在这一温度范围(120 K-450 K)内，**4′**可以作为分子基发光温度计来

87

使用，对温度的灵敏性18分别是0.208−0.285 % K-1 (120 K-260 K)和0.283−0.088 % K-1 (240

K-450 K），到目前为止，**4′**的温度测试范围在分子基发光温度计中是最广的。



图3.16 **4′**的高能量发射与低能量发射强度之比与温度之间的关系，方形点：激发波长为310

nm，三角形：激发波长为340 nm

Fig. 3.16 Working curves and equations(*I*1/*I*2*T*) of the ratiometric LMT **4′**implemented at 310 (square) and 340 nm (triangle, reciprocal coordinate) excitations

88



图3.17配合物**3**, **4′**和**5**的前线轨道、能级和能隙以及主要的吸收跃迁总结。处于同一水平线的轨道为简并轨道，双向箭头的虚线对应于**3**和**5**的HOMO-LUMO以及它们在**4′**中相应的轨道能量之差，单向实线箭头对应于三个配合物中最强的振子跃迁，红色的虚线方框为**4′**中的HOMO-13到HOMO-16轨道，红色和蓝色的线是两个铜簇之内的跃迁，绿色箭头线代表两个铜簇之间的跃迁

Fig. 3.17 Summary of calculated frontier molecular orbitals, energy levels and gaps, and major excitation transitions of**3**-**5**. The energy levels shown almost parallel are degenerate. The

Two-side arrows with dashed lines give the HOMO-LUMO gaps of **3** and **5** and their counterparts in **4′**. The one-side arrows with solid lines give the excitation transitions with considerable oscillator strengths and the largest percentages. The dashed box in red shows the low-lying orbitals (HOMO-13 to HOMO-16) of **4′**. The red and blue arrows are the intra-cluster transitions related to Cu6(Pz) 6 and Cu2I2, respectively, while the green one shows a considerable

Inter-cluster transition from HOMO to LUMO+3 of **4′**(HOMO = highest occupied molecular orbital; LUMO = lowest unoccupied molecular orbital)

为了进一步证明**4′**中的双发射分别来源于六核铜簇(Cu6(**L1**) 3)和铜碘簇(Cu2I2)，我们分别对配合物**3**, **4′**和**5**进行了理论计算，其计算结果如图3.17所示，结果和分析如下所示：

（1）：从前线轨道的分布轮廓和能量以及组分我们可以看出：**3**和**5**的特征前线轨道在**4′**中都

89

得到了很好的保持，如**4′**中的HOMO和LUMO轨道分别与**5**中的HOMO和LUMO轨道相对应，

**4′**中的HOMO-3/-4轨道和LUMO+2/+3轨道分别与**3**中的HOMO轨道和LUMO轨道相对应；

（2）：**3**中的HOMO轨道和LUMO轨道能量之差与**4′**中对应的轨道能量之差相近，**5**中的

HOMO轨道和LUMO轨道能量之差略大于**4′**中对应的轨道能量之差，说明在**4′**中，Cu6(Pz) 6

和Cu2I2的电子结构在两者结合在一起后略有改变；

（3）：**3**中允许的振子跃迁强度只有0.019, **5**中的振子跃迁强度为0.11，基于两个铜簇之间的振子跃迁强度达到了0.16（图3.17中绿线所示），这说明存在着铜簇之间的电荷迁移，这也可能是配合物**4′**中的激发光谱在长波处出现肩峰（图3.13b）的原因；

（4）：**3**的跃迁振子强度很低，说明是禁阻的跃迁，这同实验观察到的在非最优波长激发下随温度升高先增强后减弱的情况相一致。

### 3.4.3 配合物的稳定性



图3.18（a）配合物**3**的X射线粉末衍射分析，（b）配合物**3**的热重分析，（c）配合物**4**的热重分析，（d）配合物**5**的热重分析，（e）配合物**4**的变温X射线粉末衍射

Fig. 3.18 (a) PXRD analysis of **3**, (b) TG analysis of **3**, (c) TG analysis of **4**, (d) TG analysis of **5**,

(E) Varied-temperature PXRD analysis of **4**

配合物**4**和**5**具有良好的空气稳定性，即使放置几个月也不会发生变化，配合物**3** 的

90

表面很快就会变绿，但是X射线粉末衍射（图3.18a）并没有发生变化。热重分析发现配合物

**3**(图3.18b)的分解温度为315°C，配合物**4**(图3.18c)的分解温度为388°C，配合物**5**(图3.18d)的分解温度为96°C，在将**3**和**5**结合在**4**中后，配合物的热稳定性出现了明显的提升，X射线变温粉末衍射也表明**4**(图3.18e)具有较高的热稳定性。

## 3.5 本章小结

在本章中，我们利用3, 5-bis((3, 5-dimethyl-1*H*-pyrazol-4-yl) methyl) -2, 6-dimethylpyridine与Cu(I)盐通过分步反应得到了Cu6(**L1**) 3-Cu2I2-Cu6(**L1**) 3二元多核铜簇合物，在这个多核铜簇合物中不仅存在正堆积的Cu3(Pz) 3二聚体，而且存在着Cu2I2簇合物。Cu6(**L1**) 3-Cu2I2-Cu6(**L1**) 3表现出典型的二元发射现象，从Cu6(**L1**) 3-Cu2I2-Cu6(**L1**) 3与单独

的Cu6(**L1**) 3笼和Cu2I2簇的变温发射光谱、变温发光寿命以及这三个配合物的前线轨道分析，我们可以得出在Cu6(**L1**) 3-Cu2I2-Cu6(**L1**) 3中，低能发射主要源于Cu6(**L1**) 3单元三重激发态的电荷跃迁，而高能量发射主要源于Cu2I2簇单元的三重激发态的电荷跃迁，这两个发射的强度随激发波长和温度变化而有不同的变化趋势，造成不同波长激发下的热致变色现象。

Cu6(**L1**) 3-Cu2I2-Cu6(**L1**) 3中的高能发射和低能发射之比和温度之间存在着一定的函数关系，可以作为自校正的分子基发光温度计使用，它的温度测试范围(120 K-450 K)在目前报道的分子基发光温度计中是最广的。

本章工作中的结构分析、光谱分析、结合理论计算来阐述Cu6(**L1**) 3-Cu2I2-Cu6(**L1**) 3的二元发射以及热致变色现象，对于理解二元发射体系中的结构与性质之间的关系也有重要的借鉴意义。

91

参考文献

[1] (a) P. Ford and A. Vogler, *Acc. Chem. Res.,* 1993, 26, 220; (b) H. Kitagawa, Y. Ozawa and K. Toriumi, *Chem. Commun.,* 2010, 46, 6302; (c) P. Ford, E. Cariati, and J. Bourassa, *Chem. Rev.,* 1999, 99, 3625; (d) S. Perruchas, J. Boilot, *J. Am. Chem. Soc.,* 2010, 132*,* 10967; (e) H. V. R. Dias, M. A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.,* 2003, 125*,* 12072; (f) T, Grimes, M. A. Omary, H. V. R. Dias, and T. R. Cundari, *J. Phys. Chem. A* 2006, 110*,* 5823; (g) H. V. R. Dias, M. A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.,* 2005, 127*,* 7489; (h) Z. Liu, M. F. Qayyum, C. Wu, and M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.,* 2011, 133*,* 3700.

[2] (a) R. Peng, M. Li and D. Li, *Coord. Chem. Rev.,* 2010, 254*,* 1, and references therein; (b) M. Li, Z. Li and D. Li, *Chem. Commun.,* 2008, 44*,* 3390; (c) R. Peng, D. Li, T. Wu, X. Zhou, and S.

W. Ng, *Inorg. Chem.,* 2006, 45*,* 4035; (d) J. He, Y. Yin, T. Wu, D. Li and X. Huang, *Chem. Commun.,* 2006, 42*,* 2845; (e) J. Zhang, J. He, Y. Yin, M. Hu, D. Li and X. Huang, *Inorg. Chem.,* 2008, 47*,* 3471; (f) G. Gao, M. Li, S. Zhan, Z. Lv, G. Chen, and D. Li, *Chem. Eur. J.,* 2011, 17*,* 4113; (g) S. -Z. Zhan, M. Li, X. -P. Zhou, J. -H. Wang, J. -R. Yang and D. Li, *Chem. Commun.*, 2011, 47, 12441.

[3] (a) J. A. Campbell, C. L. Raston, A. H. White, *Aust. J. Chem.*, 1977, 30, 1937; (b) P. C. Healy,

J. D. Kildea, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.*, 1989, 42, 115.

[4] (a) C. D. S. Brites, P. P. Lima, N. J. O. Silva, A. Millán, V. S. Amaral, F. Palacio, L. D. Carlos, *Adv. Mater.*, 2010, 22, 4499; (b) K. Miyata, Y. Konno, T. Nakanishi, A. Kobayashi, M. Kato, K. Fushimi, Y. Hasegawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52, 6413; (c) D. Cauzzi, R. Pattacini, M. Delferro, F. Dini, C. Di Natale, R. Paolesse, S. Bonacchi, M. Montalti, N. Zaccheroni, M. Calvaresi, F. Zerbetto, L. Prodi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51, 9662.

[5] M. J. Frisch *et al*, GAUSSIAN 09 (Revision A.2), Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009. Frisch, M. J. et al, GAUSSIAN 09 (Revision A.02), Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.

[6] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, 98, 5648.

[7] C. Lee, W. R. Yang, G. Parr, *Phys. Rev.*, 1988, B37, 785.

[8] K. Burke, E. K. U. Gross, A guided tour of time-dependent density functional theory. In Density Functionals: Theory and Applications, Lecture Notes in Physics; Joubert, D., Ed.; Springer: New York, 1998; Vol. 500.

92

[9] W. Kuechle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.*, 1994, 100, 7535.

[10] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1980, 72, 650.

[11] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys*., 1980, 72, 5639.

[12] F. L. Hirshfeld, *Theor. Chim. Acta (Berl.)*, 1977, 44, 129.

[13] T. Lu, F. W. Chen, *Acta Chim. Sin.*, 2011, 69, 2393.

[14] (a) A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.*, 1983, 78, 4066; (b) A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.*, 1985, 83, 735.

[15] (a) T. Lu, F. W. Chen, *J. Comp. Chem.*, 2012, 33, 580; (b) T. Lu, Multiwfn, Revison 2.6.1; University of Science and Technology Beijing: Beijing, China, 2013.

[16] S. Monmoton, H. Lefebvre, F. Costa-Torro, A. Fradet, *Macromol. Chem. Phys.*, 2008, 209, 2382.

[17] J. -H. Wang, M. Li, D. Li, *Chem. Sci.*, 2013, 4, 1793.

[18] For reviews on temperature sensors and LMTs: (a) X. -d. Wang, O. S. Wolfbeis, R. J. Meier, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 7834; (b) M. Schäferling, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51, 3532 (section 3.2); (c) S. Uchiyama, A. P. de Silva, K. Iwai, *J. Chem. Edu.*, 2006, 83, 720; (d) A. Cadiau, C. D. S. Brites, P. M. F. J. Costa, R. A. S. Ferreira, J. Rocha and L. D. Carlos, *ACS Nano*, 2013, 7, 7213.

93

# 本章附录



附图3.1 配体、配合物**3**，**4′**和**5**的固态紫外吸收光谱

Fig. S3.1 Solid state UV-vis absorption spectra of ligand, **3**, **4′**and **5**



附图3.2 配合物**4′**间隔20 K的固态发射光谱图，(a) 激发波长为290 nm，(b)激发波长为

310 nm, (c)激发波长为340 nm

Fig. S3.2 Solid-state emission spectra of **4′**excited at 290 nm (a), 310 nm (b) and 340 nm (c) recorded at a temperature interval of 20 K from 100 to 450 K

94



附图3.3 配合物**3**的前线轨道

Fig. S3.3 Selected frontier molecular orbital contours and energy levels for **3**



附图3.4 配合物**4′**的前线轨道

Fig. S3.4 Selected frontier molecular orbital contours and energy levels for **4′**



附图3.5 配合物**5**的前线轨道

Fig. S3.5 Selected frontier molecular orbital contours and energy levels for **5**

95

附表3.1 配合物**4′**和**5**的前线轨道Hirshfeld和NAO成分分析比较

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | % | HOMO-2 | HOMO-1 | HOMO | LUMO | LUMO+1 |
| **4′** | Cu | 36.11  (31.12) | 51.70  (46.76) | 54.95  (50.37) | 3.35  (3.17) | 2.65  (1.86) |
| I | 62.70  (68.76) | 41.89  (49.03) | 36.15  (39.50) | 1.56  (1.08) | 0.85  (0.48) |
| py | 1.18  (0.11) | 6.22  (4.13) | 8.44  (9.73) | 87.64  (92.40) | 88.93  (94.24) |
| Others | 0.01  (0.01) | 0.19  (0.08) | 0.46  (0.40) | 7.45  (3.35) | 7.57  (3.41) |
| **5** | Cu | 35.84  (30.83) | 50.76  (45.53) | 55.29  (50.45) | 3.38  (2.61) | 3.43  (2.61) |
| I | 63.06  (69.01) | 42.65  (50.03) | 36.14  (39.56) | 1.47  (1.03) | 1.51  (1.10) |
| py | 1.10  (0.16) | 6.58  (4.44) | 8.57  (9.98) | 95.15  (96.36) | 95.06  (96.29) |
|  |  | HOMO-2 | HOMO-1 | HOMO | LUMO | LUMO+1 |

Table S3.1 Comparison of Hirshfeld (and NAO) percentage of orbital compositions of the counterparts of frontier molecular orbitals in **4′**and **5**

附表3.2 Hirshfeld方法计算的配合物**3**和**4′**的前线轨道成分比较

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | % | HOMO-6 | HOMO-5 | HOMO-4 | HOMO-3 | LUMO+2 | LUMO+3 |
| **4′** | Cu | 25.69  (24.01) | 25.68  (24.00) | 24.59  (23.12) | 24.60  (23.12) | 61.41  (85.15) | 61.24  (85.56) |
| **L1** | 74.28  (75.95) | 74.25  (75.93) | 75.40  (76.87) | 75.39  (76.87) | 38.29  (14.33) | 38.19  (14.39) |
| Cu2I2 | 0.04  (0.04) | 0.07  (0.07) | 0.01  (0.01) | 0.01  (0.01) | 0.29  (0.52) | 0.57  (0.05) |
| **3** | Cu | 25.54  (23.90) | | 25.10  (23.48) | | 61.16  (86.40) | |
| **L1** | 74.46  (76.10) | | 74.90  (76.52) | | 38.84  (13.60) | |
|  |  | HOMO-1 | | HOMO | | LUMO | |

Table S3.2 Comparison of Hirshfeld percentage of orbital compositions of the counterparts of frontier molecular orbitals in **3** and **4′**

96

附表3.3 (TD-) B3LYP/(SDD+6-311g\*\*)水平计算的配合物**3**能量最低的20个跃迁以及相应的振子强度

Table S3.3 The first 20 lowest energy transitions and their oscillator strength (*f*) for complex **3** at the (TD-) B3LYP/(SDD+6-311g\*\*) level

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| No. | λ(nm) | eV | oscillator strength (*f*) | Assignment (H = HOMO, L = LUMO) |
| 1 | 283.2 | 4.38 | 0 | HL (74%), HL+6 (6%), HL+8 (6%) |
| 2 | 281.7 | 4.4 | 0.0008 | H-1L (52%), H-2L (19%), H-1L+6 (6%) |
| 3 | 281 | 4.41 | 0.0001 | H-2L (40%), H-1L (18%), H-3L (14%) |
| 4 | 279.5 | 4.44 | 0.0006 | H-3L (55%), H-2L (15%), H-2L+8 (5%) |
| 5 | 276.3 | 4.49 | 0.0003 | H-4L (68%), H-4L+6 (7%) |
| 6 | 273.4 | 4.54 | 0.0005 | H-6L (52%), H-5L (15%),  H-4L+8 (7%), H-6L+6 (5%) |
| 7 | 271.4 | 4.57 | 0.0007 | H-5L (65%), H-6L (16%) |
| 8 | 269.8 | 4.6 | 0.0004 | H-7L (82%) |
| 9 | 263.4 | 4.71 | 0.0197 | H-8L (33%), H-9L (24%), H-5L+8 (6%) |
| 10 | 262.9 | 4.72 | 0.0191 | H-8L (33%), H-9L (29%), H-7L+8 (6%) |
| 11 | 259.9 | 4.77 | 0.0155 | HL+2 (22%), H-1L+2 (10%),  H-3L+2 (10%), H-9L (8%) |
| 12 | 258.5 | 4.8 | 0.0157 | H-3L+1 (40%), H-3L+4 (8%) |
| 13 | 256.8 | 4.83 | 0.0015 H-2L+1 (14%), H-2L+2 (11%), HL+4 (9%), | |
| 14 | 256.6 | 4.83 | 0.0011 H-2L+1 (20%), HL+6 (6%), | |
| 15 | 256 | 4.84 | 0.0008 HL+4 (13%), HL+6 (9%), HL+2 (8%), | |
| 16 | 255.2 | 4.86 | 0.0001 H-1L+6 (14%), H-1L+4 (12%), H-1L (11%), | |
|  |  |  | H-3L+6 (11%), H-2L+7 (7%), | |
| 17 | 254.8 | 4.87 | 0.0065 H-3L+3 (7%), H-3L (7%), | |
|  |  |  | H-1L+1 (7%), H-3L+4 (7%), H-3L+1 (7%) | |
| 18 | 254.7 | 4.87 | 0.0159 H-1L+5 (16%), H-3L+5 (8%), HL+5 (8%) | |
| 19 | 253.2 | 4.9 | 0.0017 HL+3 (10%), H-3L+6 (7%), H-2L+4 (6%) | |
| 20 | 253 | 4.9 | 0.0016 HL+2 (19%), H-2L+4 (15%),  H-1L+2 (9%), H-2L+3 (8%) | |

HL+3 (7%), H-2L+3 (6%), H-1L+4 (6%)

H-2L+6 (5%), H-2L+3 (5%)

H-2L+1 (7%), HL+1 (6%),HL (5%)

H-1L+3 (9%), H-1L+7 (6%), HL+7 (6%)

97

附表3.4 (TD-) B3LYP/(SDD+6-311g\*\*)水平计算的配合物**4′**能量最低的20个跃迁以及相应的振子强度

Table S3.4 The first 20 lowest energy transitions and their oscillator strength (*f*) for complex **4′**at the (TD-) B3LYP/(SDD+6-311g\*\*) level

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| No. | λ(nm) | eV | oscillator strength (*f*) Assignment (H = HOMO, L = LUMO) |
| 1 | 421.9 | 2.94 | 0 HL (98%) |
| 2 | 416.7 | 2.98 | 0.0032 HL+1 (98%) |
| 3 | 342.7 | 3.62 | 0.1442 H-1L+1 (78%), HL+4 (6%) |
| 4 | 339.9 | 3.65 | 0 H-1L (98%) |
| 5 | 336.6 | 3.68 | 0.1662 HL+3 (27%), HL+4 (20%), |
| 6 | 335.4 | 3.7 | 0 HL+7 (53%), HL+9 (40%) |
| 7 | 335.1 | 3.7 | 0.003 HL+6 (54%), H>L+10 (30%), HL+8 (8%) |
| 8 | 330.6 | 3.75 | 0 HL+2 (96%) |
| 9 | 327.6 | 3.78 | 0.0361 HL+3 (70%), HL+8 (9%), |
| 10 | 318.4 | 3.89 | 0.0021 H-2L (97%) |
| 11 | 316.8 | 3.91 | 0 H-2L+1 (97%) |
| 12 | 308.6 | 4.02 | 0 HL+5 (41%), HL+11 (26%), |
| 13 | 304.7 | 4.07 | 0.0006 HL+10 (61%), HL+6 (16%), |
| 14 | 304.4 | 4.07 | 0 HL+9 (40%), HL+7 (27%), |
| 15 | 301.1 | 4.12 | 0.0022 HL+4 (49%), HL+6 (16%), |
| 16 | 299.6 | 4.14 | 0 HL+5 (56%), HL+11 (23%), |
| 17 | 297.8 | 4.16 | 0.0008 HL+8 (48%), HL+20 (23%), |
| 18 | 296.4 | 4.18 | 0 HL+13 (56%), HL+15 (21%), |
| 19 | 296.4 | 4.18 | 0.0002 HL+12 (63%), HL+14 (22%), HL+18 (8%) |
| 20 | 294.6 | 4.21 | 0 HL+15 (66%), HL+13 (18%), HL+11 (12%) |

H-1L+1 (19%), HL+8 (15%), HL+20 (9%)

HL+4 (9%), HL+20 (5%)

HL+9 (11%), HL+7 (7%), HL+13 (7%)

HL+4 (12%), HL+8 (9%)

HL+11 (26%), HL+13 (5%)

HL+20 (12%), HL+10 (7%), HL+8 (5%)

HL+7 (9%), HL+9 (5%), HL+13 (5%)

HL+6 (11%), HL+24 (6%)

HL+19 (8%), HL+11 (8%)

98

附表3.5 (TD-) B3LYP/(SDD+6-311g\*\*)水平计算的配合物**5**能量最低的30个跃迁以及相应的振子强度

Table S3.5 The first 50 lowest energy transitions and their oscillator strength (*f*) for complex **5** at

| The (TD-)B3LYP/(SDD+6-311g\*\*) level | | | | |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| No. | λ(nm) | eV | Oscillator strength (f) | Assignment (H = HOMO, L = LUMO) |
| 1 | 456.9 | 2.71 | 0.0013 | HL (92%), HL+1 (6%) |
| 2 | 447.2 | 2.77 | 0.0025 | HL+1 (92%), HL (6%) |
| 3 | 364.6 | 3.4 | 0.1118 | H-1L (91%), H-1L+1 (7%) |
| 4 | 356.3 | 3.48 | 0.034 | H-1L+1 (91%), H-1L (8%) |
| 5 | 347.9 | 3.56 | 0 | HL+2 (99%) |
| 6 | 341.1 | 3.63 | 0.0001 | HL+3 (99%) |
| 7 | 339.5 | 3.65 | 0.0012 | H-2L (97%) |
| 8 | 334.2 | 3.71 | 0.0014 | H-2L+1 (97%) |
| 9 | 326.5 | 3.8 | 0.0534 | HL+4 (91%), HL+6 (6%) |
| 10 | 304.4 | 4.07 | 0.0037 | H-3L (74%), H-7L (13%), H-5L (7%) |
| 11 | 300.7 | 4.12 | 0.0007 | H-1L+2 (97%) |
| 12 | 300.3 | 4.13 | 0.0011 H-3L+1 (73%), H-7L+1 (12%), H-5L+1 | |
| 13 | 296.1 | 4.19 | 0.0001 | (8%)  H-5L (47%), H-6L (34%),  H-8L (6%), H-7L (6%) |
| 14 | 295.9 | 4.19 | 0.0006 | H-1L+3 (95%) |
| 15 | 293.4 | 4.23 | 0.0004 | HL+5 (95%) |
| 16 | 292.7 | 4.24 | 0.0004 | H-5L+1 (53%), H-6L+1 (24%),  H-7L+1 (12%), H-8L+1 (6%) |
| 17 | 288 | 4.31 | 0.0798 | H-4L (84%), H-3L (6%) |
| 18 | 284.2 | 4.36 | 0.0503 | H-4L+1(85%),H-3L+1(5%) |
| 19 | 282.6 | 4.39 | 0.0802 | H-1L+4 (95%) |
| 20 | 280.9 | 4.41 | 0.0026 | H-7L (38%), H-6L (19%),  H-5L (16%), H-3L (12%), H-8L (7%) |
|  |  |  |  | H-7L+1 (49%), H-5L+1 (14%), H-3L+1 |
| 21 | 277.3 | 4.47 | 0.0043 | (12%), H-6L+1 (8%), H-8L+1 (7%), |
|  |  |  |  | H-4L+1 (5%) |
| 22 | 275.8 | 4.5 | 0.0044 | H-2L+2 (96%) |
| 23 | 273.7 | 4.53 | 0.0017 | H-7L (34%), H-6L (32%), H-8L (22%) |
| 24 | 271.8 | 4.56 | 0.0018 | H-2L+3 (98%) |
| 25 | 270.5 | 4.58 | 0 | H-6L+1 (46%), H-8L+1 (27%), H-7L+1  (18%) |
| 26 | 268.4 | 4.62 | 0 | H-9L (77%), HL+7 (6%) |
| 27 | 267.2 | 4.64 | 0 | H-0L+7 (68%), HL+6 (12%), H-9L (11%) |
| 28 | 266 | 4.66 | 0.0011 | H-2L+4 (89%), H-2L+6 (5%) |
| 29 | 265.3 | 4.67 | 0.0003 | H-9L+1 (81%) |
| 30 | 264.5 | 4.69 | 0.0003 | H-8L (62%), H-5L (22%), H-6L (10%) |

99



附图3.6 TD-B3LYP水平计算的紫外吸收（蓝色）与实验对比（黑色线），（a）配合物**3**，（b）配合物**4′**，（c）配合物 **5**

Fig. S3.6 Comparison of the experimental UV-vis absorption spectra (black curves) and the simulated ones (blue bars) of **3** (a), **4′**(b) and **5** (c) at the TD-B3LYP level

100

面的应用

# 第四章 具有高稳定性以及疏水孔道的双吡唑铜(I)金属有机骨架的设计、合成及其在去除有机污染物方面的应用

## 4.1 引言

吡唑三核铜簇单元(Cu3(Pz) 3)具有丰富的光物理性质1，而且可以作为配位不饱和的金属位点，以Cu3(Pz) 3作为构筑单元，我们2a和Kitagawa课题组2b, 2c利用3, 3′，5, 5′-四甲基双吡唑作为连接体报道了几例三维MOFs(图4.1)，然而这几例MOFs都存在着高重穿插的现象，降低了孔洞率。基于以下考虑我们将上述配体中的甲基改变为乙基合成了新的双吡唑配体，（1）乙基的存在可以增大配体的空间位阻，有助于抑制结构的穿插；（2）乙基的疏水性可能构筑出疏水的孔洞。



图4.1 我们(a)和kitagawa课题组(b)报道的基于3, 3′, 5, 5′-四甲基吡唑配体和d10金属离子

（Cu+, Ag+）的配位聚合物

Fig. 4.1 Coordination polymers based on 3, 3, 5, 5-tetramethyl-4, 4-bipyrazolate and metal ions with d10 configuration reported by us (a) and Kitagawa (b)

最终，以3, 3′，5, 5′-四乙基双吡唑为配体，我们合成出了一例以Cu3(Pz) 3和Cu4(Pz) 4为构筑基元的二重穿插三维多孔MOF (**6**)，**6**中存在着一维孔道，孔道中的乙基能够提供疏水的环境，利用**6**，我们研究了它在去除水中C6-C8芳香烃污染物方面的应用。

101

2014届汕头大学博士学位论文

## 4.2 实验试剂和测试仪器

实验试剂：

3, 5-庚二酮3,5-Heptanedione (AR)

碘Iodine (AR)

水合肼(80%) Hydrazine Hydrate (AR)

氢氧化钠Sodium hydroxide (AR)

吡唑Pyrazole (AR)

一水合醋酸铜Copper(II) acetate, monohydrate (AR)

其他试剂及溶剂均为AR级，未经处理直接使用。测试仪器：

元素分析：Vario EL III CHNS元素分析仪。

热重：TA Instruments Q50热重分析仪，氮气气氛，流速40 mL/min，升温速率10°C/min，温度范围为室温~800°C。

红外光谱：Nicolet Avatar 360傅里叶变换红外光谱仪，KBr压片，扫描范围400~4000 cm-1.

核磁氢谱：Bruker DPX 400核磁共振波谱仪。

紫外吸收光谱：安捷伦8453紫外-可见吸收光谱仪。

X射线粉末衍射：Bruker D8 X射线粉末衍射仪，Cu靶。

高效液相色谱：安捷伦1100 高效液相色谱分析仪，流动相为甲醇和水的混合溶剂

（70:30），进样量15μL，柱温30°C。

氮气吸附：美国Micromeritics ASAP 2020M比表面和孔径分析仪，测试气体为氮气，测试温度为77 K。

单晶结构的测定以及精修：选择大小适当的配合物单晶，在牛津Gemini E单晶衍射仪以ω扫描方式收集数据，采用multi-scan吸收校正方法，光源为石墨单色器单色化的Cu-Kα射线（λ= 1.54184Å），检测器为ATLAS CCD检测器(CrysAlis CCD, Oxford Diffraction Ltd)，数据收集温度为298 K，数据采用Olex2程序进行解析，用直接法确定金属原子及其他非氢原子的位置，然后用差值函数法和最小二乘法求出其余全部非氢原子坐标，并用理论加氢法得到全部氢原子的位置。客体分子经过PLATON程序中的SQUEEZE模块处理。本章

102

第四章具有高稳定性以及疏水孔道的双吡唑铜（I）金属有机骨架的设计、合成及其在去除有机污染物方面的应用

涉及的配合物的晶体学参数及主要的键长键角参数见表4.1和表4.2。

## 4.3 配体和配合物的合成及表征

配体是在文献报道2a的基础上稍加修改合成的，合成路线如图4.2所示：



图4.2 本章所用配体H2**L2**的合成过程

Fig. 4.2 Synthetic routes of ligand H2**L2**

3, 5-庚二酮钠：将8 g (0.2 mol)氢氧化钠加热溶解于1.5 mL水中，冷却后加入30 mL

甲醇，然后滴加到装有25.6 g (0.2 mol) 3, 5-庚二酮的带有磨口的锥形瓶中，边滴加边搅拌，滴加完后继续搅拌10 min后用旋转蒸发仪减压蒸馏，直到有明显的固体析出，然后用保鲜膜封口，在冰箱中放置2个小时，抽滤，用少量冰甲醇洗涤，抽干后真空干燥，得到淡黄

色固体，产量13.81 g，产率46 %。

4, 5-二丙酰基-3, 6-辛二酮(4, 5-dipropionyloctane-3, 6-dione): 用1 L的锥形瓶将3, 5-庚二酮钠(13 g, 86 mmol)溶于200 mL乙醚中，常温搅拌下，向锥形瓶中逐滴滴加碘(21.83 g, 43 mmol)的乙醚溶液(150 mL)，用时约2个小时，滴完后继续搅拌30分钟，然后用旋转蒸

发仪减压蒸馏将乙醚除去，加入约500 mL水搅拌30分钟，过滤，过滤出的沉淀用甲醇重

结晶，得到白色固体，产量4.68 g，产率约40 %。

3, 3′，5，5′-四乙基-4, 4′-二吡唑(3, 3, 5, 5-tetraethyl-4, 4-bipyrazolate, H2**L2**): 将4, 5-二丙酰基-3, 6-辛二酮(4.6 g, 18 mmol)溶于50 mL乙醇中，加入过量的水合肼，回流搅拌约5个小时，浓缩后加入大量蒸馏水，析出白色沉淀，过滤并干燥，得到产品，产量3.8 g，产率约82 %.1H NMR (400 MHz, d-DMSO): δ12.17 (s, 2H), 2.29 (s, 8H), 1.00 (s, 12H)。

配合物C35H50N10Cu5•guest (**6**•guest): 将H2**L2** (1 mmol, 0.25 g)溶于30 mL DMF制成溶液**a**，将[Cu3(μ3-OH)(μ-pz) 3(MeCOO) 2(Hpz)]3 (0.66 mmol, 0.392 g)通过超声作用溶于30 mL CH3OH制成溶液**b**，将溶液**a**和**b**混合均匀，并转移分装到内径为8 mm的硬质玻璃管中（每支管3 mL），封管后加热到100°C并保持72小时，然后以每小时5°C的速度冷却到室温，过滤并用DMF和甲醇洗涤，得到六边形无色片状晶体，总产量300 mg，产率约

103

2014届汕头大学博士学位论文

80 %. 元素分析(%): 实验值（样品经真空160°C加热10小时候测得）：C 45.36, H 5.58, N

15.11. 理论值(C35H50N10Cu5): C 45.27, H 5.43, N 15.08. 红外光谱(KBr, cm−1): 2961 s, 2927 m, 2869 w, 2723 vw, 1664 vw, 1572 s, 1488 s, 1453 s. 1430 s, 1384 m, 1369 s, 1307 s, 1246 m,

1146 s, 1069 vs, 1054 vs, 966 m, 878 m, 839 w, 782 w。

104

第四章具有高稳定性以及疏水孔道的双吡唑铜（I）金属有机骨架的设计、合成及其在去除有机污染物方面的应用

表4.1 配合物晶体学参数表

Table 4.1 Summary of the Crystal Data and Structure Refinement Parameters

| Parameters | 6•Guest (298 K) |
| --- | --- |
| Formula | C35H50N10Cu5 |
| Mr | 928.55 |
| Temp (K) | 298 |
| Space group | Pnnn |
| A (Å) | 10.2646(13) |
| B (Å) | 32.685(42) |
| C (Å) | 33.689(4) |
| α (deg) | 90.00 |
| β (deg) | 90.00 |
| γ (deg) | 90.00 |
| V (Å3) | 11302(2) |
| Z | 8 |
| Dcalcd (g/cm3) | 1.091 |
| μ (mm-1) | 2.283 |
| Reflcns collcd | 46019 |
| Unique reflcns | 11503 |
| Rint | 0.1171 |
| R1 [I>2σ(I)]a | 0.1135 |
| wR2 [I>2σ(I)]a | 0.2904 |
| R1 (all data) | 0.2133 |
| WR2 (all data) | 0.3896 |
| GOOF | 1.010 |

*a R*1=(*F*0-*F*c) /*F*0; *wR*2=[w(*F*0 - *F*c) /*w*(*F*0) ]

2 2 2 2 2 1/2

105

2014届汕头大学博士学位论文

表4.2 配合物部分键长()和键角(°)

Table 4.2 Selected Bond Lengths (Å) and Bond Angles (°)

| 6•guest | | | |
| --- | --- | --- | --- |
| Cu(1)-N(6) | 1.802(6) | N(6)-Cu(1)-N(9) | 179.0(3) |
| Cu(1)-N(9) | 1.813(7) | N(2)#1-Cu(5)-N(7) | 178.1(4) |
| Cu(5)-N(2)#1 | 1.805(7) | N(2)#1-Cu(5)-Cu(6)#2 | 64.4(3) |
| Cu(5)-N(7) | 1.824(7) | N(7)-Cu(5)-Cu(6)#2 | 114.5(3) |
| Cu(5)-Cu(6)#  2 | 3.007(2) | N(2)#1-Cu(5)-Cu(4) | 119.6(3) |
| Cu(5)-Cu(4) | 3.011(2) | N(7)-Cu(5)-Cu(4) | 62.0(2) |
| Cu(4)-N(8)#3 | 1.813(6) | Cu(6)#2-Cu(5)-Cu(4) | 101.45(6) |
| Cu(4)-N(8) | 1.813(6) | N(8)#3-Cu(4)-N(8) | 169.8(5) |
| Cu(4)-Cu(5)#  3 | 3.011(2) | N(8)#3-Cu(4)-Cu(5) | 108.0(2) |
| Cu(2)-N(5) | 1.808(6) | N(8)-Cu(4)-Cu(5) | 63.5(2) |
| Cu(2)-N(3) | 1.818(6) | N(8)#3-Cu(4)-Cu(5)#3 | 63.5(2) |
| Cu(3)-N(4) | 1.819(7) | N(8)-Cu(4)-Cu(5)#3 | 108.0(2) |
| Cu(3)-N(10) | 1.827(7) | Cu(5)-Cu(4)-Cu(5)#3 | 78.49(8) |
| N(1)-Cu(6) | 1.863(7) | N(5)-Cu(2)-N(3) | 178.0(4) |
| Cu(6)-N(1)#6 | 1.863(7) | N(4)-Cu(3)-N(10) | 172.6(4) |
| Cu(6)-Cu(5)#  5 | 3.007(3) | N(1)-Cu(6)-N(1)#6 | 172.3(6) |
| Cu(6)-Cu(5)#  2 | 3.007(3) | N(1)-Cu(6)-Cu(5)#5 | 60.9(3) |
|  |  | N(1)#6-Cu(6)-Cu(5)#5 | 112.5(3) |
|  |  | N(1)-Cu(6)-Cu(5)#2 | 112.5(3) |
|  |  | N(1)#6-Cu(6)-Cu(5)#2 | 60.9(3) |
|  |  | Cu(5)#5-Cu(6)-Cu(5)#  2 | 78.60(8) |
| Symmetry codes: #1 x+1/2, y-1/2, -z #2 -x+1, -y+1, -z #3 -x+3/2, -y+1/2, z  #4 -x-1/2, y, -z+1/2 #5 x-1/2, y+1/2, -z #6 -x+1/2, -y+3/2, z | | | |

106

第四章具有高稳定性以及疏水孔道的双吡唑铜（I）金属有机骨架的设计、合成及其在去除有机污染物方面的应用

## 4.4 结果与讨论

### 4.4.1 单晶结构分析



图4.3（a）配合物**6**的配位环境，（b）双吡唑配体中吡唑环之间的扭角，（c）节点简化，(d) **6**在a方向的堆积图以及Connolly表面，（e）以Cu3(Pz) 3为三连接节点，Cu4(Pz) 4为四连接节点的拓扑简化，存在交替排列螺旋相反的一维孔道，（f）具有双股螺旋的螺旋孔道3（左），四股螺旋的螺旋孔道2（中），以及这两种螺旋孔道之间的连接（右），(g) **6**中的三种孔道，孔道内壁为乙基

Fig. 4.3 (a) Coordination environment of **6**, (b) Torsion angles between pyrazole rings within ligand **L**, (c) Cu3(Pz) 3 and Cu4(Pz) 4 motifs (ethyl omitted) as triangular (in green) and tetrahedral (in magenta) SBUs, respectively, (d) Framework structure integrated with Connolly surface (probe radius 1.0Å), showing the nanoscale porous channels and the interior hydrophobic surface, (e) Simplified topology by considering the Cu3(Pz) 3 and Cu4(Pz) 4 motifs (ethyl omitted) as triangular (in green) and tetrahedral (in magenta) SBUs, respectively, showing the helical backbones with opposite handedness, (f) Helical fragments with two-fold helix for the channel **3** (left) and four-fold helix for **2** (middle) in (g) and their linkage modes (right), (g) Arrangement of ethyl pendants within three types of channels

107

2014届汕头大学博士学位论文

单晶结构分析表明**6**是二重穿插的三维配位聚合物并结晶于*Pnnn*空间群。如图4.3a中配合物**6**的配位环境所示，铜（I）采取线形二配位模式同两个配体上的吡唑氮原子配位，分别形成吡唑三核铜(Cu3(Pz) 3)和吡唑四核铜单元(Cu4(Pz) 4)，从配体参与形成吡唑铜单元模式的不同出发可以将配合物中的双吡唑配体分为两类，第一类是双吡唑配体中的两个吡唑只参与Cu3(Pz) 3的形成，两个吡唑互相之间的扭转角为74.451°，第二类是双吡唑配体中的其中一个吡唑参与Cu3(Pz) 3的形成，而另一个吡唑则参与Cu4(Pz) 4的形成，采取第二类配位模式的两个双吡唑配体中两个吡唑的扭转角也不相同，其中一个为82.945°，另一个为85.896°(图4.3b). Cu3(Pz) 3和Cu4(Pz) 4通过双吡唑配体连接最终形成二重穿插的三维网络，如果将Cu3(Pz) 3看成是平面三角形的三连接的节点，Cu4(Pz) 4看成是四面体形的四连接节点（图4.3c），双吡唑配体看成是线形的连接体，整个网络可以简化为点符号为

（4.122）2（42.124）的网络，根据最新的Topos数据库4，该拓扑网络尚未被报道过。配合物 **6**

在*a*方向存在三种孔径的一维孔道（图4.3d），分别为(1) 4.64.7Å2; (2) 6.56.5Å2; (3) 6.3 

13.2Å2(图4.3f)，孔洞率由platon程序计算为34.3 %。孔道**2**和**3**具有螺旋手性，然而不同螺旋方向的孔道交替排列（图4.3e），左手性和右手性的孔道相等，所以整个结构不具有手性。此外，孔道的内壁充满了乙基（图4.3f），从结构上分析，配合物**6**中的孔道应具有疏水性。

### 4.4.2 配合物**6**的稳定性分析



图4.4 配合物**6**的热重分析(a)和不同温度处理后的X射线粉末衍射图(b)

Fig. 4.4 TG analysis of**6** (a) and PXRD analysis after heating **6** under varied temperatures

In N2 atmosphere (b)

配合物**6**的热重分析如图4.4a所示，从图中可以看出，配合物**6**在80°C到200°C 之

间失重约15 %，可归属于孔道中客体分子的失去，进一步加热直到450°C左右才开始分

108

第四章具有高稳定性以及疏水孔道的双吡唑铜（I）金属有机骨架的设计、合成及其在去除有机污染物方面的应用

解，初步说明配合物**6**有高的热稳定性。为了进一步验证这一点，我们将**6**在氮气气氛中，分别在360°C，380°C，400°C和420°C下加热20分钟，加热后，样品的X射线粉末衍射图样（图4.4b）没有发生改变，表明即使在420°C高温条件下，配合物**6**的结构也得到很好的保持，说明**6**具有高的热稳定性。



图4.5 **6** 经过不同溶剂处理后的X射线粉末衍射图

Fig. 4.5 PXRD analysis of**6** after being treated in different solvents

配合物**6**具有高的化学稳定性，将**6**放置在四氢呋喃、甲苯、正己烷中回流24小时，或者在100°C的二甲基亚砜中放置24小时，其形状和颜色都没有发生明显的变化，X射线粉末衍射（图4.5）也表明在经过上述有机溶剂处理后，配合物**6**的骨架得到很好的保持。相对于有机溶剂，配合物对于水的稳定性更为重要，将**6**分别在水中，0.001 M的盐酸溶液中和0.001 M的氢氧化钠溶液中回流24小时后，X射线粉末衍射图样（图4.5）也没有明显的变化，说明配合物**6**有很高的水稳定性，并能耐一定的酸碱腐蚀。



图4.6 **6**在空气中放置8个月后的X射线粉末衍射分析

Fig. 4.6 PXRD patterns of**6** after being placed in air for 8 months

铜（I）的配合物在空气中容易被氧化为铜(II)而发生结构变化5，因此铜（I）配位聚合物的

109

2014届汕头大学博士学位论文

抗氧化能力对于实际应用具有重要意义，将真空加热去除溶剂后的**6**（淡黄色）放置在空气中

8个月，尽管配合物**6**的颜色变深，但是X射线粉末衍射（图4.6）表明**6**的结构仍然得到很

好保持，表明**6**具有高的抗氧化性。

综上所述，配合物**6**具有高的热稳定性、化学稳定性以及空气稳定性。这可能是由于：

（1）与有机羧酸类配体相比，吡唑的碱性6更强，其与金属配位后的键能也更高，（2）配合物

**6**的疏水孔道对于金属中心而言形成一层保护屏障，阻止了水以及空气中的氧气对于金属离子的进攻和配位。

### 4.4.3 配合物6的吸附性质



图4.7 活化前后**6**的X射线粉末衍射分析图

Fig. 4.7 PXRD analysis of**6** before and after activation

配合物**6**具有一维孔道，为了证明**6**的多孔性，我们对其进行了氮气吸附的表征。首先根据热重分析，我们将**6**在真空、180°C条件下加热24小时进行活化，活化后的X射线粉末衍射（图4.7）表明，**6**的骨架在活化后没有发生变化，活化后的热重分析（图4.4a）也说明其中的客体分子被除去。

配合物**6**的氮气吸附结果如图4.8所示。从图中我们可以看出，配合物**6**在77 K条件下对氮气的吸附曲线属于I型等温吸附线，说明**6**中的孔洞主要是微孔，根据氮气吸附曲线计算出的Langmuir和BET比表面积分别为895.2380 m2/g和579.7266 m2/g，同Connolly表面分析（图4.3d）的结果也较为接近(766.78 m2/g)，孔体积为0.37 cm3 g-1，同晶体结构数据中的孔洞分析理论值也很接近(0.31 cm3 g-1)。从氮气吸附的半对数坐标图我们可以看出**6**在相对压力为10-5和10-3的地方存在着两步吸附的行为，这可能是由于配合物**6**中孔道内

110

第四章具有高稳定性以及疏水孔道的双吡唑铜（I）金属有机骨架的设计、合成及其在去除有机污染物方面的应用

壁的乙基构象转变造成的孔道窗口开关效应7导致的，这一点也可以通过氮气吸附中明显的脱附滞后行为得到证明。DFT孔径分布分析表明配合物**6**中存在三种孔径的孔道，其平均尺寸分别为5.94, 6.67和11.6Å，这也同晶体结构中的孔道分析（图4.4g）相一致。



图4.8 (a) **6**在77 K下对N2的等温吸附线，插图为半对数坐标图，(b) **6**中的DFT孔径分析

Fig. 4.8 (a) Nitrogen adsorption/desorption isotherms of **6** at 77 K (P0 = 0.10132 MPa). Insert:

Semilogarithmic plots, (b) DFT porosity analysis of **6** by using the data of N2 adsorption at 77K

配合物**6**中孔道的疏水性可以通过常温下水蒸汽和有机蒸气的吸附来说明，如图4.9

所示，尽管水分子的动力学直径只有2.641Å，远小于配合物**6**中孔道的窗口尺寸，但即使

在接近水的饱和蒸汽压时，吸附量也只有不到5 g/kg，其疏水性远优于传统的常用的吸附剂如活性炭8，活性炭即使在很低的湿度下也很明显的吸附空气中的水汽。同有机氟基团功能化的疏水金属有机骨架9相比，**6**的疏水能力也显得相当或更为优异。

相比于水，配合物**6**对有机蒸气显示出很高的亲和能力，如图4.9所示，配合物**6**对苯和正己烷的等温吸附曲线都属于I型，并且在较低的相对压力下(P/P0 = 0.1)就基本达到吸附饱和，此外，它们的脱附曲线也具有明显的滞后性，表明苯和正己烷与主体结构的孔道有较强的作用。25°C条件下，**6**对苯的最大吸附量为179.7 g/kg，尽管**6**对苯的吸附量要远远低于MIL-10110，但却同此前报道的对苯吸附性能最好的MOF-19911相当，甚至还明显优于有机氟基团功能化的疏水金属有机骨架FMOF-19a。在相同的条件下，**6**对正己烷的最大吸附量为148.2 g/kg，比苯的吸附量要低约17 %，这可能是由于下列原因造成的：正己烷的密度(0.6594 g/cm3)要比苯的密度(0.88 g/cm3)低约25 %，如果配合物**6**中的所有孔道都可用于吸附苯和环己烷，那么最终吸附正己烷的质量也会比苯低约25 %，然而实际情况却并非如此，正己烷的动力学直径(4.3)要明显小于苯(5.35)，除尺寸较大的两种孔道

111

2014届汕头大学博士学位论文

外（窗口尺寸分别为6.56.5Å2和6.313.2Å2），正己烷仍然可以进入窗口尺寸最小的那

个孔道（窗口尺寸：4.64.7Å2），而苯则只能进入尺寸较大的两种孔道，结果最终**6**对正

己烷的吸附量只比苯低约17 %。

图4.9 **6**在25°C条件下对水蒸汽、苯和环己烷蒸气的等温吸附线，实心点：吸附，空心点：脱附，P0为相应的溶剂在25°C的饱和蒸汽压

Fig. 4.9 Water and VOCs(*n*-hexane or benzene) vapors adsorption/desorption isotherms (open dots are desorption) of **6** at 25°C (P0 are corresponding saturated vapor pressures)

### 4.4.4 配合物去除水中C6-C8苯系污染物的性质研究

配合物**6**有优异的热稳定性和化学稳定性，尤其是对水的稳定性，此外也具有疏水孔道及对有机物有较高的亲和能力等优点。考虑到近年来石油泄漏，化工厂排放以及农药残留对于水体越来越严重的污染，我们探索了配合物**6**在去除水中有机物、净化水资源方面的应用。

将活化后的配合物**6** (20 mg)在15 mL含有0.25μL/mL苯的水样中密封振荡10分钟，处理前后水样的紫外可见吸收吸收光谱如图4.10a所示，处理前水样在254 nm处的吸光度为0.2086，经过一次处理后的水样在该处的吸光度减弱到了0.0047，根据郎伯-比尔定律，处理后的水样中苯的浓度至少减少到了处理前水样中苯的含量的2.25 %，明显地表现出了

**6**在吸附水中的非极性有机污染物、净化水资源方面的潜在应用。为了进一步验证水中的微量的苯被吸附到配合物的孔道中，我们将上述吸附了水中的苯的配合物样品小心的过滤出来，充分晾干后，用1滴氘代盐酸分解并加入0.5 mL的氘代二甲基亚砜通过1H-NMR来进行表征，从1H-NMR图，我们可以很明显地看到苯环上氢的核磁振动峰，表明水样中的微量苯被吸附到了配合物**6**的孔道中去了。

112

第四章具有高稳定性以及疏水孔道的双吡唑铜（I）金属有机骨架的设计、合成及其在去除有机污染物方面的应用



图4.10（a）经**6**处理前后水样的紫外可见吸收谱，（b） 吸附了水中苯的**6**分解后的1H NMR

图谱

Fig. 4.1 0(a) UV absorption of the water sample with 220 ppm benzene before and after one-cycle extraction by **6**. (b) 1H NMR analysis of digested **6** sample in DCl and *d*-DMSO after

Extraction of benzene



图4.11（a）含有70 ppm苯，69 ppm甲苯和69 ppm二甲苯单一污染物的水溶液在经过**6**萃取前后的高效液相色谱分析，（b）含有88 ppm苯，86 ppm甲苯和86 ppm二甲苯混合污染物的水样在经过**6**萃取前后的高效液相色谱分析

Fig. 4.11 (a) HPLC analysis of the water samples with 70 ppm benzene, 69 ppm toluene and 69 ppm xylene, respectively, before and after one-cycle extraction with **6**, (b) HPLC analysis of the water sample containing mixtures of benzene (88 ppm), toluene (86 ppm) and xylene (86 ppm) before and after two-cycle extraction with **6**

113

2014届汕头大学博士学位论文

为了进一步验证配合物**6**去除水中有机物的能力，我们准备了浓度更低的苯(0.08μL/mL)、甲苯(0.08μL/mL)以及二甲苯（邻、间、对-二甲苯，体积比为1: 1: 1，总浓度为0.08μL/mL的水溶液（水样一），将活化后的配合物样品各15 mg放置在不同的水样中（各10 mL）密封振荡10 min，处理前后水样的高效液相色谱显示出，经一次处理后（图4.11a, 表4.3），水中的苯降低到了原来的2.7 %，甲苯降低到原来的2.2 %，二甲苯则几乎不能检出。我们也配制了包含苯(0.1μL/mL)、甲苯(0.1μL/mL)和二甲苯(0.1μL/mL)混合污染物的水样（水样二），经**6**两次（10 mL水样，每次15 mg配合物样品，）处理，所有污染物经高效液相色谱分析几乎都检测不到（图4.11b, 表4.3），表明**6**对于水的优异的净化能力。值得注意的是，配合物**6**在水中优先吸附极性最小的分子，对于苯，甲苯和二甲苯而言，苯的极性以及在水中的溶解度都大于甲苯和二甲苯，因此不管是单一污染物的水样还是混合污染物的水样，尽管苯的动力学直径要小于甲苯和二甲苯，**6**去除苯的效率都还是要略低于甲苯和二甲苯，这也说明了**6**中孔道的疏水性。

表4.3 水样处理前后高效液相色谱分析数据

Table 4.3 Summary of the HPLC analysis results

|  | 保留时间  /min (苯) | 积分 | 保留时间  /min (甲苯) | 积分 | 保留时间/min  （二甲苯） | 积分 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 水样一 | 4.94 | 0.49 | 6.34 | 0.70 | 8.21/8.75 | 0.66 |
| 处理后 | 4.94 | 0.013 | 6.35 | 0.015 | 8.21/8.75 | / |
| 水样二 | 4.90 | 0.18 | 6.30 | 0.23 | 8.17/8.71 | 0.29 |
| 一次处理 | 4.94 | 0.04 | 6.33 | 0.02 | 8.20/8.73 | 0.02 |
| 二次处理 | / | / | / | / | / | / |

称取50 mg经过活化的**6**置于5个容量为15 mL的离心管中（每个离心管10 mg），分别加入13 mL, 240 ppm的含苯废水，25°C条件下分别振荡不同的时间，离心，并进行紫外分析，利用标准曲线计算不同时间**6**对于水中苯的吸附，结果表明，**6**对于水中的苯表现出很高的吸附速率，对于13 mL浓度为240 ppm的苯的水溶液，10 mg经过活化的**6**不到20 min就可以达到吸附饱和（图4.12a），并可以多次重复（图4.12b），此外，将活化后的**6**放置在甲苯中5分钟后取出，在空气中晾干后进行热重分析，热重升温范围为室温到220°C(图4.12c)，循环操作六次后的X射线粉末衍射分析（图4.12d）表明**6**的结构没有发生明显化，说明**6**可以多次重复用于水中非极性有机污染物的萃取。

114

第四章具有高稳定性以及疏水孔道的双吡唑铜（I）金属有机骨架的设计、合成及其在去除有机污染物方面的应用



图4.12 (a) **6**对于苯水溶液(240 ppm)中苯的动力学吸附曲线，(b) **6**对于苯水溶液(240 ppm)中苯的吸附循环测试，(c) **6**吸附甲苯的热重循环分析，（d）六次热重循环后，**6**的X射线粉末衍射分析

Fig. 4.12 (a) Sorption kinetics for benzene (240 ppm) monitored by UV-vis absorption spectra. (b) Recyclability test for benzene (240 ppm) sorption ability after adsorbent reactivation monitored by UV-vis spectra. (c) TG analysis monitoring the cycling process, (d) PXRD pattern of **6** after six-cycle adsorption and desorption of toluene

### 4.4.5 配合物**6**的发光性质

Cu3(Pz) 3和Cu4(Pz) 4铜簇合物具有丰富的光物理性质1并曾经被深入广泛的研究过，**6**是由这两个单元作为构筑块形成的配位聚合物，因此**6**也有明显的发光性质。

**6**在室温下的固态光谱如图4.13所示，其最大激发波长在260 nm，最大发射波长在

560 nm，根据文献分析1，**6**的发射可能主要是由Cu3(Pz) 3单元之间的铜铜作用三重激发态的电荷跃迁引起的。

115

2014届汕头大学博士学位论文



图4.13 常温下，**6**的固态发射和激发光谱

Fig. 4.13 Excitation and emission spectra of**6** in solid state at ambient tempersture

## 4.5 本章小结

在本章中，我们利用带有四乙基基团的双吡唑配体与二价铜盐在溶剂热条件下合成了具有高度热稳定性和化学稳定性尤其是水稳定性的多孔配位聚合物**6**，其中Cu(II)在溶剂热条件下被原位还原为Cu（I），在该化合物中，Cu3(Pz) 3和Cu4(Pz) 4铜簇作为二级构筑单元，在一定程度上实现了我们的结构设计。

由于乙基的存在，这个配合物中具有高度疏水的一维孔道，水蒸汽和有机蒸气的吸附表明，该配合物强烈吸附有机蒸气而对水的吸附量很少。基于此，我们研究了该配合物从水中萃取有机芳香污染物的性质，结果表明该配合物能够有效地去除水中的C6-C8苯系污染物并且可以多次重复使用，综合考虑疏水性，高的稳定性以及对非极性有机小分子的吸附量，**6**在污水处理，石油泄漏处理和有机物存储方面有着潜在的应用价值。

此外，**6**还具有发光性质，光谱表征结果说明其发光主要是由于Cu3(Pz) 3单元之间的铜铜作用三重激发态的电荷跃迁引起的。

116

参考文献

参考文献

[1] (a) H. V. R. Dias, M. A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.,* 2003, 125*,* 12072; (b) T, Grimes, M. A. Omary, H. V. R. Dias, and T. R. Cundari, *J. Phys. Chem. A,* 2006, 110*,* 5823; (c) H. V. R. Dias, M.

A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.,* 2005, 127*,* 7489; (d) G. Gao, M. Li, S. Zhan, Z. Lv, G. Chen, and

D. Li, *Chem. Eur. J.,* 2011, 17*,* 4113; (e) S. -Z. Zhan, M. Li, X. -P. Zhou, J. -H. Wang, J. -R. Yang and D. Li, *Chem. Commun.*, 2011, 47, 12441.

[2] (a) J. He, Y. -G. Yin,. T. Wu, D. Li. and X. -C. Huang, *Chem. Commun.*, 2006, 2845; (b) J. -P. Zhang, S. Horike and S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 889; (c) J. -P. Zhang and S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 907.

[3] M. Casarin, C. Corvaja, C. di Nicola, D. Falcomer, L. Franco, M. Monari, L. Pandolfo, C. Pettinari, F. Piccinelli and P. Tagliatesta, *Inorg. Chem.*, 2004, 43, 5865.

[4] E. V. Alexandrov, V. A. Blatov, A. V. Kochetkov and D. M. Proserpio, *CrystEngComm*, 2011, 13, 3947.

[5] (a) J. -P. Zhang and S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 907; (b) J. -P. Zhang and X. -M. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 6010; (c) Q. -T. He, X. -P. Li, Y. Liu, Z. -Q. Yu, W. Wang and C. -Y. Su, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 6156.

[6] (a) H. J. Choi, M. Dinc, A. Dailly and J. R. Long, *Energy Environ. Sci.*, 2010, 3, 117; (b) C. Heering, I. Boldog, V. Vasylyeva, J. Sanchiz and C. Janiak, *CrystEngComm*, 2013, 15, 9757.

[7] (a) J. Lincke, D. Lässig, J. Moellmer, C. Reichenbach, A. Puls, A. Moeller, R. Gläser, G. Kalies, R. Staudt and H. Krautscheid, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2011, 142, 62; (b) C. Reichenbach, G. Kalies, J. Lincke, D. Lässig, H. Krautscheid, J. Moellmer and M. Thommes, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2011, 142, 592; (c) N. A. Ramsahye, T. K. Trung, S. Bourrelly, Q. Yang, T. Devic, G. Maurin, P. Horcajada, P. L. Llewellyn, P. Yot, C. Serre, Y. Filinchuk, F. Fajula, G. Férey and P. Trens, *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 18683.

[8] J. K. Brennan, T. J. Bandosz, K. T. Thomson and K. E. Gubbins, *Colloids Surf. A*, 2001, 187-188, 539.

[9] (a) C. Yang, U. Kaipa, Q. Z. Mather, X. Wang, V. Nesterov, A. F. Venero, and M. A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 18094; (b) N. M. Padial, E. Q. Procopio, C. Montoro, E. López, J. E. Oltra, V. Colombo, A. Maspero, N. Masciocchi, S. Galli, I. Senkovska, S. Kaskel, E. Barea and J.

117

2014届汕头大学博士学位论文

A. R. Navarro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52, 8290.

[10] (a) P. Trens, H. Belarbi, C. Shepherd, P. Gonzalez, N. A. Ramsahye, U. Lee, Y. Seo and J. Chang, *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 25824; (b) Z. Zhao, X. Li, S. Huang, Q. Xia and Z. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, 50, 2254.

[11] D. Britt, D. Tranchemontagne and O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2008, 105, 11623.

118

# 第五章 阳离子交换修饰的阴离子金属有机骨架及其在选择性分离、敏化镧系金属离子发光方面的应用

# 第五章 阳离子交换修饰的阴离子金属有机骨架及其在选择性分离、敏化镧系金属离子发光方面的应用

## 5.1 引言

阴离子骨架通过骨架外阳离子的交换不仅可以改变骨架的电荷分布，而且可以引入新的金属离子位点，对于调节骨架的吸附分离性质有重要的影响1。此外，阳离子的交换也可以带来新的性质，如镧系金属离子的发光2，白光化合物3等。然而相对于无机沸石4来说，目前阴离子金属有机骨架的报道仍然很有限，设计合成新型的阴离子骨架对于丰富

MOFs的种类和探索其在气体吸附分离等方面的性质仍具有重要意义。



图5.1 MOF-324的合成及结构

Fig. 5.1 Structure and synthetic routes of MOF-324



图5.2 NH4@**7**的合成步骤以及离子交换过程示意图

Fig. 5.2 Synthesis of NH4@**7** and proposed diagram for cation exchange process

119

2014届汕头大学博士学位论文

Yaghi等人曾经报道了MOF-3245，在这个MOF(图5.1)中，配体吡唑-4-甲酸中羧基的氢并没有完全脱去，整个骨架是中性的，受此启发，我们改变合成条件，在碱性条件下合成出一个和MOF-324相同构筑单元和拓扑类型的MOF结构NH4@**7**，与MOF-324不同的是，在NH4@**7**中，配体吡唑羧酸中羧基的氢全部脱掉，从电荷方面考虑，**7**是一个阴离子的骨架（图5.2），我们发现，离子交换能够明显改变NH4@**7**在CO2吸附分离和有机小分子分离方面的性质，而且**7**也可以作为主体和天线敏化镧系金属离子的发光。

## 5.2 实验试剂和测试仪器

### 5.2.1 实验试剂

4-吡唑甲酸4-Pyrazolecarboxylic acid (AR)

六水合硝酸锌Zinc nitrate hexahydrate (AR)

硝酸锂Lithium nitrate (AR)

六水合硝酸镁Magnesium nitrate hexahydrate (AR)

六水合硝酸铕Europium(III) nitrate hexahydrate (AR)

六水合硝酸铽Terbium(III) nitrate hexahydrate (AR)

30 % 三甲胺水溶液Trimethylamine (AR)

三乙胺Triethylamine (AR)

其他试剂及溶剂均为AR级，未经处理直接使用。

### 5.2.2 测试方法

元素分析：Vario EL III CHNS元素分析仪。

热重：TA Instruments Q50热重分析仪，氮气气氛，流速40 mL/min，升温速率10°C/min，温度范围为室温~800°C。

红外光谱：Nicolet Avatar 360傅里叶变换红外光谱仪，KBr压片，扫描范围400~4000 cm-1.

核磁氢谱：Bruker DPX 400核磁共振波谱仪。

紫外吸收光谱：Bio-Logic MOS-450/AF-CD光谱仪，KCl压片。

X射线粉末衍射：Bruker D8 X射线粉末衍射仪，Cu靶。全谱ICP发射光谱：日本岛津公司全谱ICP发射光谱仪。

120

第五章阳离子交换修饰的阴离子金属有机骨架及其在选择性分离、敏化镧系金属离子发光方面的应用

气体吸附：美国Micromeritics ASAP 2020M比表面和孔径分析仪，测试气体为氮气和二氧化碳，测试温度为77 K (N2), 273 K (N2和CO2)，298 K (CO2), 303 K (CO2)和308 K (CO2)。

发射光谱和激发光谱：Edinburgh公司FLS-920荧光光谱仪，光源为Xe-900连续波长的Xe灯，检测器为Hamamatsu R928P半导体制冷红敏光电倍增管检测器。

单晶结构的测定以及精修：选择大小适当的配合物单晶，在牛津Gemini E单晶衍射仪以ω扫描方式收集数据，采用multi-scan吸收校正方法，光源为石墨单色器单色化的Cu-Kα射线（λ= 1.54184Å），检测器为ATLAS CCD检测器(CrysAlis CCD, Oxford Diffraction Ltd)，数据收集温度为298 K数据采用Olex2程序进行解析，用直接法确定金属原子及其他非氢原子的位置，然后用差值函数法和最小二乘法求出其余全部非氢原子坐标，并用理论加氢法得到全部氢原子的位置。本章涉及配合物的晶体学参数及主要的键长键角参数见表5.1和表5.2。

### 5.2.3 等量吸附焓和气体吸附选择性的计算

**等量吸附焓的计算：**

配合物吸附CO2的等量吸附焓根据Clausius-Clapeyron方程计算6:

[ 6 ln p ]

6(1/T) n

=—Qst

R

(S-1)

其中，*p* 为压力，*n*为CO2的吸附量，*T* 为热力学温度，*R*为气体常数。等量吸附焓*Qst* 由

（ln *P*）*n* 与1/*T*之间的直线斜率求得，A@**7**对二氧化碳的等量吸附焓由298 K, 303 K和308

K下的CO2等温吸附数据计算得到。

在应用公式S-1求取等量吸附焓之前，首先需要对不同温度下的等温吸附线用经验公式双位点Langmuir-Freundlich公式7进行拟合。

Q = qm,1

1

b1p t1

/

1

+ qm,2

1

b2p t2

/

1

(S-2)

1+b1p /t1 1+b2p /t2

其中，*p*为平衡压力，单位为atm, *q*为单位样品吸附的气体的量，单位为mmol/g, *q*m,1 和

*q*m,2分别为单位样品中作用位点1和作用位点2对气体的饱和吸附量，单位为mmol/g, *b*1和*b*2分别为位点1和位点2的亲和系数，单位为1/atm, *t*1和*t*2是对两个位点偏离理想均相平面的校正。

121

2014届汕头大学博士学位论文

**IAST理论预测气体吸附的选择性**

理想吸附溶液理论(ideal adsorption solution theory, 简称IAST) 8是Prausnitz and Myers共同发展起来的由单一气体的实验等温吸附数据来预测二元混合气体吸附的理论。在本工作中，CO2和N2的等温吸附数据由方程S-2拟合，拟合得到的参数用于预测多组分吸附的情况。多组分吸附的摩尔分数可解下列方程得到：

pyi

pyj

ƒXi ni(p) dp =ƒxj nj(p) dp (S-3)

0 p 0 p

其中，*xi*和*yi*分别为组分i在被吸附剂吸附的气体中和在吸附前的气体样品中所占的摩尔分数。为了解出*xi*，需要首先确定两个变量，一般为*p*和*yi*，*xi*可通过数值分析和迭代计算得到。吸附剂对组分i相对于组分j的选择性可根据下列公式计算得到：

si/j

= si yj

Sj yi

(S-4)

122

第五章阳离子交换修饰的阴离子金属有机骨架及其在选择性分离、敏化镧系金属离子发光方面的应用

表5.1 配合物晶体学参数表

Table 5.1 Summary of the Crystal Data and Structure Refinement Parameters

Parameters NH4@**7**

Formula C12H16N7O10Zn3

*M*r 614.35

| Temp (K)  Space group | 298  Pa-3 |
| --- | --- |
| A (Å) | 20.07875(17) |
| B (Å) | 20.07875(17) |
| C (Å) | 20.07875(17) |

**(deg) 90

**(deg) 90

**(deg) 90

*V* (Å3) 8094.88(12)

*Z* 8

*D*calcd (g cm-3) 0.992

**(mm-1) 2.392

Reflcns collcd 7598

Unique reflcns 2714

*R*int 0.0232

*R*1 [I> 2(I)]*a* 0.0568

*WR*2 [I> 2(I)]*a* 0.1979

*R*1 (all data) 0.0666

*WR*2 (all data) 0.2124

GOOF 1.006

*a R*1=(*F*0-*F*c) /*F*0; *wR*2=[w(*F*02- *F*c) /*w*(*F*0) ]

2 2 2 2 1/2

123

2014届汕头大学博士学位论文

表5.2 配合物部分键长()和键角(°)

Table 5.2 Selected Bond Lengths (Å) and Bond Angles (°)

| NH4@7 | | | |
| --- | --- | --- | --- |
| Zn(1)-O(1)#1 | 1.969(3) | O(1)#1-Zn(1)-N(2) | 121.65(15) |
| Zn(1)-N(2) | 1.983(3) | O(1)#1-Zn(1)-N(1)#2 | 116.32(15) |
| Zn(1)-N(1)#2 | 1.990(3) | N(2)-Zn(1)-N(1)#2 | 114.38(14) |
| Zn(1)-O(3) | 2.0463(15) | O(1)#1-Zn(1)-O(3) | 103.67(14) |
| Zn(1)-O(2)#1 | 2.478(3) | N(2)-Zn(1)-O(3) | 97.24(11) |
| Zn(1)-O(1)#1 | 1.969(3) | N(1)#2-Zn(1)-O(3) | 96.61(11) |
| Zn(1)-N(2) | 1.983(3) | N(2)-Zn(1)-O(2)#1 | 92.15(13) |
|  |  | N(1)#2-Zn(1)-O(2)#1 | 94.21(14) |
|  |  | O(3)-Zn(1)-O(2)#1 | 161.25(13) |
|  |  | Zn(1)#2-O(3)-Zn(1)#3 | 107.69(11) |
|  |  | N(1)-N(2)-Zn(1) | 118.6(2) |
|  |  | N(2)-N(1)-Zn(1)#3 | 119.6(2) |
| Symmetry code: #1 y, -z+1/2, x-1/2 #2 z, x, y #3 y, z, x | | | |

## 5.3 配合物合成方法及表征

配合物NH4[Zn3(*μ*3-OH)(*μ*3-PzC) 3]•guest (NH4@**7**•guest)的合成：配合物NH4@**7**的单晶通过分层法获得，首先配制吡唑-4-甲酸(H2PzC)的甲醇溶液(0.1 mmol H2PzC, 2 mL甲醇)和硝酸锌的氨水溶液(0.1 mmol Zn(NO3) 2, 2 mL 25 %氨水)，然后在内径为8 mm的玻璃管下层放置硝酸锌的氨水溶液(2 mL)作为金属离子层，中间放置N，N-二甲基甲酰胺(DMF, 2 mL)作为缓冲层，上层放置4-吡唑甲酸的甲醇溶液(2 mL)作为配体层，将玻璃管的管口用封口膜密封放置在暗处静置三个月以上得到无色立方体形的晶体。

大量样品的合成：将硝酸锌溶解在25 %的氨水中制成溶液**a**，将吡唑-4-甲酸溶解在甲醇中制成溶液**b**，将溶液**a**和**b**依次加入到N，N-二甲基甲酰胺中（氨水，甲醇和N，N-二甲基甲酰胺的体积比为1: 1: 4）后搅拌回流6个小时，反应结束后过滤，沉淀转入甲醇中搅拌

72个小时（每隔24小时过滤，更换新的甲醇），过滤，用甲醇洗涤，真空干燥，得到白色产

124

第五章阳离子交换修饰的阴离子金属有机骨架及其在选择性分离、敏化镧系金属离子发光方面的应用

品，产率80 %。用于元素分析的样品首先在真空80°C条件下干燥24小时，实验值为C 24.6，

H 2.21和N 16.85 %，不考虑客体分子(C12N7O7H11Zn3)的理论值为C 25.67, H 1.97和 N

17.46 %. 红外光谱分析(KBr, cm-1): 3375 br, 3122 w, 2970 w, 2790 w, 2476 w, 1550 s, 1450 s,

1332 m, 1287 s, 1193 w, 1041 s, 1005 s, 886 m, 790 s, 617 m。

Li@**7**, Mg@**7**，Tb@**7**，Eu@**7**，Eu, Tb@**7**, Me3NH@**7**和Et3NH@**7**样品通过离子交换方法获得。将NH4@**7** (400 mg)悬浮在ANO3 (A = Li+, Mg2+/2, La3+/3) (0.1 M)或者有机胺(0.5

M）的甲醇溶液(12 mL)中8天，每4天更换一次相应的甲醇溶液，过滤，过滤后的固体样

悬浮在甲醇中48小时（每24小时更换一次甲醇）以洗掉样品表面的离子，过滤，真空干燥，得到白色固体样品。离子交换的程度通过原子发射光谱和核磁共振谱来表征。



图5.3 A@**7**的X射线粉末衍射

Fig. 5.3 PXRD analysis of A@**7**

对于金属离子(Li+, Mg2+和La3+)交换的样品，取一定量的A@**7**，用少量的盐酸酸解，然后用蒸馏水稀释到需要的浓度，测量其原子发射光谱的强度。标准样品通过商业获得，稀释，测量两个不同浓度的标样确定标准曲线，由标准曲线得到样品中相应金属离子的含量。原子发射光谱结果计算得到的相应金属离子和锌离子之间摩尔量之比表明，NH4@**7**中几乎所有的NH4+都可以被金属离子交换出来，从而得到下列离子完全交换的样品

Li[Zn3(*μ*3-OH)(*μ*3-PzC) 3]•guest, Mg0.5[Zn3(*μ*3-OH)(*μ*3-PzC) 3]•guest,

Tb0.33[Zn3(*μ*3-OH)(*μ*3-PzC) 3]•guest, Eu0.33[Zn3(*μ*3-OH)(*μ*3-PzC) 3]•guest, Tb0.17Eu0.16[Zn3(*μ*3-OH)(*μ*3-PzC) 3]•guest。

125

2014届汕头大学博士学位论文

对于有机胺(Me3NH+, Et3NH+)交换的样品，取适量的样品，用氘代盐酸(1-2滴)分解，然后加入0.5 mL的氘代二甲基亚砜，并用核磁氢谱表征，如果将4-吡唑甲酸上的氢的积分面积定为6，根据(C**H3**) 3NH+δ2.78 (singlet, 2.74 H)和(C**H3**CH2) 3NH+δ2.01 (triplet, 7.62 H)可知，NH4@**7**中的NH4+只能部分被有机胺阳离子交换出来，并推断出有机胺交换后的样品化 学 式 为 (Me3NH) 0.3(NH4) 0.7[Zn3(*μ*3-OH)(*μ*3-PzC) 3]•guest 和(Et3NH) 0.85(NH4) 0.15[Zn3(*μ*3-OH)(*μ*3-PzC) 3]•guest。

所有离子交换后的样品的X射线粉末衍射图样（图5.3）与NH4@**7**相比没有发生明显的变化，表明离子交换没有破环原有的结构，离子交换后的骨架得到保持，这有助于探讨不同离子对气体吸附和分离效果的影响。

## 5.4 结果与讨论

### 5.4.1 配合物NH4@**7**的结构分析



图5.4 NH4@**7**的结构及红外光谱分析，(a) NH4@**7**的配位环境以及NH4+与配位的氧原子之间形成的氢键作用力，(b) Zn2+的四面体配位构型，（c）立方笼以及其中的空腔，（d）空间填充模型，(e) NH4@**7**的红外光谱

Fig. 5.4 Structures and IR analysis of NH4@**7**, (a) Coordination environments of NH4@**7** and hydrogen bonds between NH4+ and coordinated O atoms, (b) Tetrahedral coordination modes of Zn2+, (c) Diagram of the cubic-like cage of NH4@**7**, (d) Space filling diagram of NH4@**7**, (e) IR analysis of NH4@**7**

配合物NH4@**7**结晶于立方晶系*Pa*-3空间群，基本构筑单元如图5.4a所示，包含一个

变形的Zn3(OH)三角锥，六个PyC配体，还有一个铵根阳离子，在这个构筑单元中，三个

126

第五章阳离子交换修饰的阴离子金属有机骨架及其在选择性分离、敏化镧系金属离子发光方面的应用

Zn(II)离子通过三个吡唑基桥连在一起，羟基处于Zn3平面的垂直方向并以μ3连接方式同晶体学相等的三个Zn(II)配位，该结构单元通过去氢的羧基进一步连接成为一个三维网络。如果将这个构筑单元看做一个六连接的连接点，整个结构可以简化为同MOF-5相同的pcu网络。这个结构令人联想到MOF-3245以及[Zn3(AmTAZ) 3S](NO3)(H2O) 9，它们都拥有类似的构筑单元，最终的拓扑网络也一样。尤其是MOF-324，同样也是通过吡唑-4-甲酸连接构成的三维网络，不同的是，在MOF-324中，部分配体的羧基没有脱氢，结构的骨架是中性的，而在NH4@**7**中，由于合成条件为碱性环境，在合成过程中可以去掉配体中所有酸性基团的氢，形成阴离子骨架。红外光谱中(图5.4e), 1658 cm-1处红外振动的消失也说明配合物中所有配体上羧基全部脱氢。NH4+作为骨架外的抗衡例子使整个结构最终呈现电中性。NH4+位于Zn3平面的轴向上，同μ3-OH位于同一侧，除了同骨架的静电作用外，NH4+还与吡唑羧酸中的羧基氧以及μ3-OH存在着多重氢键作用(N-O距离分别为3.5625Å和2.7401)。

### 5.4.2 配合物A@**7**的稳定性分析



图5.5 A@**7**的热重分析(a)以及浸泡在沸水中24小时后的X射线粉末衍射图样(b)

Fig. 5.5 TG analysis of A@**7** (a) and PXRD patterns of A@**7** after immersing A@**7** into boiling water for 24 hours (b)

在氮气气氛条件下，我们对A@**7**系列配合物骨架的热稳定性做了热重分析，具体结果如图5.5a所示。从图中我们可以看出，所有的化合物都显示较高的热稳定性。如果不考虑客体分子部分的失重，NH4@**7**从300°C开始失重直到370°C配合物开始分解，在这个温度区间总共失重约3 %，对应于配合物中NH3的失去（理论值约2.8 %），配合物NH4@**7**

127

2014届汕头大学博士学位论文

失去NH3的温度远高于一般的羧酸铵盐（甲酸铵分解温度180°C，苯甲酸铵室温即可逐渐分解）的分解温度，这可能是由于铵根阳离子与阴离子骨架之间的静电作用以及铵根与配合物中的氧原子之间形成的多重氢键协同作用的结果。Me3NH@**7**和Et3NH@**7**失去相应有机胺蒸气的温度分别为150°C和230°C，这要比NH4@**7**中失去氨气的温度要低的多，这可能是由于（1）三甲胺和三乙胺阳离子的正电荷中心由于有机基团的空间位阻作用与阴离子骨架负电荷中心的距离更远，（2）三甲胺和三乙胺阳离子没有与配合物中的氧原子形成氢键的作用等原因造成的。相应地，这两个配合物骨架的坍塌温度也低于NH4@**7**。其它的A@**7**材料表现出与NH4@**7**相当的热分解温度，其中，Mg@**7**分解温度最高，直到440°C骨架才开始坍塌。从以上分析我们可以看出，A@**7**的热重行为有明显地差异，说明离子交换在一定程度上可以调节骨架的热稳定性质。

我们也做了A@**7**系列配合物对水的耐受性分析，将A@**7**在沸水中回流24小时后，X射线粉末衍射图样（图5.5b）出现了明显的变化，说明配合物的骨架发生了改变，同时也说明A@**7**样品对水比较敏感，对于水的耐受性也较低。

### 5.4.3 配合物A@**7**的气体吸附性能分析

配合物A@**7**具有三维孔道，我们通过氮气吸附进一步验证其多孔性质。首先根据热重分析（图5.5a），我们在85°C条件下对A@**7**真空加热24小时进行活化，活化后的X射线粉末衍射（图5.6a）表明A@**7**的结构骨架得到保持。

77 K条件下A@**7**系列氮气吸附等温线如图5.6b所示，所有样品对氮气的吸附都可以归属为IUPAC分类的第IV型，且具有明显的脱附滞后环。由氮气吸附计算出的BET比表面积：NH4@**7**为132.35 m2/g, Me3NH@**7**为97.33 m2/g, Et3NH@**7**为479.61 m2/g, Li@**7**为56.15 m2/g, Mg@**7**为359.25 m2/g, Tb@**7**为71.23 m2/g。同MOF-324(BET比表面积为1600 m2/g)相比，A@**7**系列的比表面积明显降低。另外A@**7**系列的等温吸附线与MOF-324相比也明显不同，呈现出明显的两步吸附并存在脱附滞后现象。第一步在低压下对氮气的吸附以及后面出现的平台同I型等温吸附线类似，说明在结构中存在着大量的微孔，随着压力的增加，第二步吸附的氮气的量明显地高于第一步，对于NH4@**7**来说，第二步的氮气吸附量甚至是第一步的4倍。类似的吸附行为往往解释为介孔尺寸孔洞的毛细凝聚效应，然而对于A@**7**系列材料来说，孔洞尺寸(<0.7 nm)远小于介孔尺度，其氮气吸附行为显然不能用毛细凝聚效应来解释。呼吸效应或者开关效应10在柔性的金属有机骨架上面已经被观测到，A@**7** 系列在相对压力较高条件下的二次吸附行为很可能是由这种效应导致的。

128

第五章阳离子交换修饰的阴离子金属有机骨架及其在选择性分离、敏化镧系金属离子发光方面的应用

[Zn3(AmTAZ) 3S](NO3)(H2O) 9同A@**7**系列的MOFs具有类似的构筑单元和相同的拓扑网络，而[Zn3(AmTAZ) 3S](NO3)(H2O) 9在吸附有机溶剂的研究中也呈现出柔性结构的特征，考虑到A@**7**中的4-吡唑甲酸配体的柔性要比[Zn3(AmTAZ) 3S](NO3)(H2O) 9中所用的1, 2, 4-三氮唑更强，我们把A@**7**系列MOFs对氮气的这种吸附行为归结为结构的柔性也是合理的。



图5.6 (a)活化后的A@**7** X射线粉末衍射图，(b) A@**7**在77 K对氮气的等温吸附曲线, 实心点：吸附，空心点：脱附

Fig. 5.6 (a) PXRD patterns of A@**7** after activation at 85°C under vacuum for 48 hours, (b) N2 adsorption of A@**7** at 77K. Filled shapes: adsorption. Open shapes: desorption

N2吸附结果表明，框架外阳离子的交换很明显的改变了配合物A@**7**的吸附性质，也意味着孔洞性质的改变。利用77 K下A@**7**系列MOFs第一步的氮气吸附数据，应用Saito-Foley方法11得出的配合物孔径分析（图5.7）表明，经过阳离子交换后，配合物A@**7**中的孔径分布发生了明显的改变，从平均孔径看，Et3NH@**7** (4.53) **<**Mg@**7** (4.97) **<**Me3NH@**7** (5.27) **<**Li@**7** (5.90) **<**NH4@**7** (7.16) **<**Tb@**7** (7.40)，基本上可以和所交

换的阳离子的体积和交换程度联系在一起。

129

2014届汕头大学博士学位论文



图5.7 利用77 K，P/P0 <0.6 atm下的N2吸附数据通过Saito-Foley方法计算的A@**7**系列配合物的孔径分布

Fig. 5.7 Pore size distribution of A@**7** calculated from Saito-Foley method using using data of N2 adsorption at 77K recorded at P/P0 <0.6 atm

温室气体二氧化碳的捕获和储存也是当前MOFs材料的一个研究热点，对于燃烧后二氧化碳的捕获主要是从工厂排放的烟气中吸收二氧化碳，然而该烟气中除了二氧化碳（约含15 %）外，还含有相当数量的氮气（约含75 %），因此选择性的从烟道气中捕获二氧化碳就涉及到二氧化碳和氮气的分离问题，从热力学方面出发设计对二氧化碳有较高亲和力的材料是一个当前大家比较关注的方向，对于MOFs而言，主要是引入一些功能位点，如氨基，不饱和配位金属，以及分子夹等12。设计和合成具有阳离子交换能力的阴离子MOFs1对于选择性的吸附二氧化碳是一个行之有效的方法。在此，我们也考察了A@**7**系列材料对于二氧化碳的选择性吸附能力。

130

第五章阳离子交换修饰的阴离子金属有机骨架及其在选择性分离、敏化镧系金属离子发光方面的应用



图5.8 (a) 273 K, A@**7**对二氧化碳和氮气的吸附，实心点：二氧化碳，空心点：氮气，

（b）图a中相对压力低于0.1的二氧化碳吸附放大图

Fig. 5.8 (a) Adsorption isotherms in A@**7** for the uptake of CO2 (filled shapes) and N2 (open shapes) at 273K, and (b) Amplifies the data under P/P0 = 0.1

273 K下A@**7**对CO2和N2的吸附如图5.8a所示。从图中可以看出，A@**7**对CO2都有明显的吸附，在1个大气压下，对于CO2, NH4@**7**的吸附量为4.3 wt %, Me3NH@**7**的吸附量为5.1 wt %, Et3NH@**7**的吸附量为12.7 wt %, Li@**7**的吸附量为5.8 wt %, Mg@**7**的吸附量为9.5 wt %, Tb@**7**的吸附量为4.5 wt %. 在A@**7**系列MOFs中，Et3NH@**7** 和

Mg@**7**对CO2的吸附量最高，可能是因为它们的比表面积在A@**7**中最大。尽管Me3NH@**7**，

Li@**7**和Tb@**7**的比表面积比初始材料NH4@**7**要低，但它们对CO2的吸附量要明显地高于NH4@**7**，我们推测这可能是由于离子交换后，骨架与CO2之间的相互作用增强导致的。

Li@**7** 的BET 比表面积最小，然而Li@**7** 对CO2的吸附量在A@**7** 系列材料中仅次于

Et3NH@**7**和Mg@**7**，在极低的压力下(P/P0 <0.7)（图5.8b）, Li@**7**在所有材料中对CO2的吸附量最大，表明CO2与Li@**7**的骨架之间的作用可能最强。如表5.3所示，同具有类似比表面积的MOFs相比，A@**7**系列MOFs在298 k条件下对CO2的吸附量明显要更大，甚至高于MOF-17713和ZIF-814(表5.3)。A@**7**拥有更显著的CO2的吸附能力是因为**7**的骨架带有电荷，增强了骨架同CO2分子四极矩以及带有部分正电荷的C之间的作用的结果。由于

N2的四极矩较小，与A@**7**骨架之间的作用力也较小，所有样品在273 K对N2的吸附量也很小。

多孔材料对于CO2的高选择性吸附是其应用于捕捉CO2应用的先决条件之一，在此，

131

2014届汕头大学博士学位论文

我们从A@**7**系列MOFs对CO2和N2在273 K条件下的吸附等温线出发，利用理想吸附溶液理论8(Ideal adsorbed solution theory, 简称IAST)预测了A@**7**系列MOFs在CO2与N2比例为15: 85的混合气体中对于CO2吸附的选择性，结果如图5.9a所示，很明显，A@**7** 对

CO2呈现出高的选择性，尤其是Li@**7**，在整个压力范围内的选择性都是最高的，它对于

CO2/N2的选择性在0.1个大气压时为67.5，在1个大气压时为50.8。Li@**7**在所有的A@**7**材料中比表面积最小，只有56.2 m2/g，然而Li+的引入不仅增加了材料A@**7**对于CO2的吸附量，也明显地提高了对于CO2吸附的选择性。Et3NH@**7**对于CO2的选择性在0.1个大气压时为34，在1个大气压时为38，这对于实际的分离更为有用，因为大多数的分离操作是在常压条件下进行的，对于大部分材料而言，往往是低压条件下的选择性更高，而随着混合气体压力的上升，选择性急剧下降。



图5.9 (a)由IAST理论计算的273 K, 15:85 CO2: N2混合气体中A@**7**对CO2的吸附选择性，(b) CO2的等量吸附热

Fig. 5.9 (a) IAST calculated selectivity for a 15:85 CO2: N2 mixture at 273K. (b) Isosteric heats of the CO2 adsorption

为了解释A@**7**对于CO2吸附的高选择性，我们利用克劳修斯-克拉贝隆方程计算了

CO2的等量吸附热(*Qst*)，结果如图5.9b所示。在极低的吸附量下，A@**7**系列MOF对于CO2吸附都具有比较高的*Qst*，在31.5-48.5 kJ mol-1之间，这可归结于骨架外阳离子引入的静电场作用。同其它的A@**7**相比，Li@**7**的CO2吸附的等量吸附热最高，为48.5 kJ mol-1，这是由于（1）Li@**7**中Li+的含量要明显高于其他A@**7**中阳离子的含量，(2) Li+的半径小，极化能力强，能够明显的提高Li@**7**中骨架的电场强度。这不但解释了Li@**7**对于CO2的高吸附量，也解释了Li@**7**对于CO2吸附的高选择性。A@**7**对CO2的*Qst*比一般的MOFs12

132

第五章阳离子交换修饰的阴离子金属有机骨架及其在选择性分离、敏化镧系金属离子发光方面的应用

（25-35 kJ mol-1）要高，与拥有不饱和金属位点的MOFs例如Mg-MOF-7415 (47 kJ mol-1)相当，但仍然比有机多胺功能化的MOFs要低，例如en-CuBTTri16 (90 kJ mol-1), Mmen-CuBTTri17 (96 kJ mol-1)和Mmen-Mg2(dobpdc) 18 (71 kJ mol-1)，但是*Qst*并不是越高越好，太高的*Qst*意味着更高的脱附能量，而A@**7**系列MOFs对CO2吸附的*Qst*刚好合适，不仅可以提高对

CO2吸附的选择性，也可以最大限度地减小材料再生所造成的能源消耗。

表5.3 A@**7**系列MOF的气体吸附性质总览以及和其他MOF的CO2吸附性质对比Table 5.3 Summary of gas sorption properties of A@**7** materials and comparison of the CO2 adsorption data with other MOF

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Compound | SABET  (m2/g) | CO2 uptake  (wt%)a | *Qst* of CO2  (kJ mol-1) | Selectivity of |
| NH4@**7** | 132.35 | 3.73 | 37.2–31.1 | 29.2 |
| Me3NH@**7** | 97.33 | 4.06 | 40.6-22.2 | 43.2 |
| Et3NH@**7** | 479.61 | 7.24 | 31.6-26.4 | 38.7 |
| Li@**7** | 56.15 | 4.32 | 48.5-24.7 | 50.8 |
| Mg@**7** | 359.25 | 5.29 | 32.4-21.1 | 21.9 |
| Tb@**7** | 71.23 | 2.24 | 39.5-32.5 | 21.5 |
| Cu-BTTri16 | 1770 | 14.3 | 21 | 21c |
| en-CuBTTri16 | 345 | 5.5 | 90 | 25c |
| Mmen-CuBTTri17 | 870 | 15.4 | 96 | 165d |
| Mg-MOF-7415 | 1495 | 35.2 | 47 | 30 |
| Mmen-Mg2(dobpdc)18 | 70 | 14.5 | 71 | 200e |
| MOF-519 | 2304 | 8.8 | 34.1 | 17.5f |
| MOF-17713 | 4508 | 3.4 | --- | 4 |
| ZIF-814 | 1025 | 1.9 | ~27 | 11 |

CO2/N2b

a: 298 K, 1 atm条件下的吸附量，b: IAST理论计算的273 K, 15:85 CO2/N2混合气体中A@**7**对CO2的吸附选择性，c: 298 K下的选择性，d: CO2/N2, 15:75, e：摩尔选择性，g: 298 K，由亨利常数比计算得到。

### 5.4.4 配合物A@**7**分离苯和环己烷

苯和环己烷是常用的化工原料，它们的分离也是石化领域的重要课题，然而二者均为

133

2014届汕头大学博士学位论文

非极性的六元环状化合物，很多物理化学性质接近，沸点也仅相差0.6°C，很难用常规的

蒸馏方法分离。考虑到苯和环己烷的尺寸（苯和环己烷的动力学直径分别为5.8Å和6Å）和形状（苯为平面形分子，而环己烷最稳定构象为椅形构象）不同，作为一种替代方法，我们可以通过多孔化合物的择形吸附来分离它们。多孔的MOFs孔洞可调，是一类非常有前景的可用于择形分离的材料。A@**7**系列MOFs孔洞的尺寸可以通过离子交换的方式来调节，也促使我们进一步探讨其在分离苯和环己烷方面的应用。

将活化后的A@**7**材料浸泡在体积比为1: 1的苯/环己烷混合溶剂中24小时，取出样品，并用氘代盐酸酸解，加入氘代二甲基亚砜进行1H-NMR分析，结果显示只有Me3NH@**7**和Et3NH@**7**能够明显地吸附苯和环己烷。如果将环己烷的积分面积定为12，样品Me3NH@**7**和Et3NH@**7**吸附的苯的积分面积则分别为18和81，由此可知，在Me3NH@**7**中，吸附的苯的量是环己烷的3倍，而在Et3NH@**7**中，吸附的苯的量更是达到了环己烷的13.5倍，说明Me3NH@**7**和Et3NH@**7**可以有效的分离苯和环己烷。Et3NH@**7**对苯和环己烷的分离度明显高于Me3NH@**7**，这主要是Et3NH@**7**的孔洞孔径更小，尺寸分布也更窄（图5.7）造成的。

### 5.4.5 配合物A@**7**对镧系金属离子的敏化效应

阴离子的MOFs可以作为主体敏化镧系金属离子的发光，然而目前这样的报道仍然很有限2，考虑到**7**属于阴离子的主体框架，我们考察了**7**作为主体，敏化Eu3+和Tb3+离子发光方面的应用。

Eu3+和Tb3+可以将NH4@**7**中的NH4+交换出来形成Eu0.33@**7**, Tb0.33@**7**和Eu0.16Tb0.17@**7**，考虑到镧系金属离子的亲氧性，我们推测交换后的Eu3+和Tb3+可能随机分散于主体框架**7**中铵根离子所在的位置附近（图5.4a）。交换前后样品的紫外吸收（图5.10a）（吸收峰在235 nm左右）没有发生明显的变化，同配体（吸收峰在216 nm左右）相比，配合物的吸收只红移了不到20 nm，我们可以将配合物的吸收归属于配体内部的电荷跃迁。

Eu0.33@**7**, Tb0.33@**7**和Eu0.16Tb0.17@**7**的发射光谱如图5.10b所示。从光谱图中看出，Eu3+和Tb3+的特征发射都在配合物中得到了保持，Eu0.33@**7**的发射谱主要源于Eu3+内部5D0能级到7FJ (J = 1, 2, 3, 4)能级的跃迁，相应的发射峰分别为588 nm, 614 nm, 650 nm和692 nm, 其中，对应于5D0→7F2跃迁的614 nm处的发射最强。Tb0.33@**7**的发射主要源于Tb3+内部5D4能级到7FJ (J = 6, 5，4, 3)能级的跃迁，相应的发射峰分别为489 nm, 542 nm, 585 nm和620 nm，其中对应于5D4→7F5跃迁的542 nm处的发射最强。在Eu0.16Tb0.17@**7**中，则

134

第五章阳离子交换修饰的阴离子金属有机骨架及其在选择性分离、敏化镧系金属离子发光方面的应用

是上述Eu3+和Tb3+特征发射的混合。在254 nm紫外光的激发下，Eu0.33@**7**发红光，Tb0.33@**7**发绿光，Eu0.16Tb0.17@**7**发黄光，与它们的发射光谱相一致，Eu0.33@**7**和Tb0.33@**7**的激发峰在249 nm(图5.10c和d)，同紫外吸收谱也很接近，说明阴离子主体框架**7**对于镧系金属离子的敏化作用主要来源于配体到相应金属离子的能量转移。



图5.10 (a) Eu0.33@**7**, Tb0.33@**7**和Eu0.16Tb0.17@**7**和配体的固态紫外可见吸收光谱，(b) Eu0.33@**7**, Tb0.33@**7**和Eu0.16Tb0.17@**7**的固态发射光谱，插图为相应样品在254 nm紫外光激发下的发光颜色，(c) Eu0.33@**7**的激发和发射谱，(d) Tb0.33@**7**的激发和发射光谱

Fig. 5.10 (a) UV-vis absorption spectra of ligand, Eu0.33@**7**, Tb0.33@**7** and Eu0.16Tb0.17@**7** in solid state, (b) Emission spectra of Eu0.33@**7**, Tb0.33@**7** and Eu0.16Tb0.17@**7**, inserted pictures: photographs of corresponding materials under 254nm irradiation, (c) Excitation and emission spectra of Eu0.33@**7**, (d) Excitation and emission spectra of Tb0.33@**7**

## 5.5 本章小结

我们利用吡唑-4-甲酸与硝酸锌在碱性条件下合成出一例阴离子骨架的金属有机骨架，并通过骨架外的阳离子交换调节了它的孔洞性质。

离子交换前后的样品气体吸附结果表明，通过离子交换我们可以提高骨架对二氧化碳吸附的等量吸附热，选择性以及吸附量。相对于含有NH4+的骨架，离子交换可以增强CO2

135

2014届汕头大学博士学位论文

与骨架外阳离子以及骨架的作用，并因此将CO2的等量吸附热从37.2 kJ mol-1提高到

39.5-48.5 kJ /mol，对于CO2/N2混合气体中CO2的选择性也从29.2提高到38.7-50.8.

有机胺阳离子可以明显地减小孔道的尺寸和孔径分布，并因此提高了对苯和环己烷混合溶剂中苯的择形选择性吸附。

Eu3+和Tb3+交换的样品呈现稀土离子的特征发射，我们通过紫外吸收和激发发射光谱也说明了本文报道的阴离子骨架可以敏化稀土离子的发光。

136

参考文献

参考文献

[1] (a) S. Yang, X. Lin, A. J. Blake, G. S. Walker, P. Hubberstey, N. R. Champness, M. Schrder,

*Nat. Chem.*, 2009, 1, 487; (b) M. Dinca and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 11172; (c)

F. Nouar, J. Eckert, J. F. Eubank, P. Forster, M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 2864; (d)

S. Yang, X. Lin, A. J. Blake, K. M. Thomas, P. Hubberstey, N. R. Champness and M. Schroder,

*Chem. Commun.*, 2008, 44, 6108; (e) J. An and N. L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 5578;

(F) S. Uchida, R. Eguchi and N. Mizuno, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, 49, 9930; (g) E. Q. Procopio, F. Linares, C. Montoro, V. Colombo, A. Maspero, E. Barea and J. A. R. Navarro, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, 49, 7308; (h) S. Yang, S. K. Callear, A. J. Ramirez-Cuesta, W. I. F. David, J. Sun, A. J. Blake, N. R. Champness and M. Schroder, *Faraday Discuss.*, 2011, 151, 19;

(I) H. J. Park and M. P. Suh, *Chem. Sci.*, 2013, 4, 685.

[2] J. An, C. M. Shade, D. A. Chengelis-Czegan, S. Petoud and N. L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 1220.

[3] C. -Y. Sun, X. -L. Wang, X. Zhang, C. Qin, P. Li, Z. -M. Su, D. -X. Zhu, G. -G. Shan, K. -Z. Shao, H. Wu and J. Li, *Nat. Commun.*, 2013, 4, 2717.

[4] (a) D. W. Breck, W. G. Eversole, R. M. Milton, T. B. Reed, T. L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, 78, 5963; (b) O. Talu, S. Y. Zhang, D. T. Hayhurst, *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 12894; (c) O.

M. Dzhigit, A. V. Kiselev, K. N. Mikos, G. G. Muttik, T. A. Rahmanova, *Trans. Faraday Soc.*, 1971, 67, 458; (d) T. H. Bae, M. R. Hudson, J. A. Mason, W. L. Queen, J. J. Dutton, K. Sumida,

K. J. Micklash, S. S. Kaye, C. M. Brown and J. R. Long, *Energy Environ. Sci.*, 2013, 6, 128.

[5] D. J. Tranchemontagne, K. S. Park, H. Furukawa, J. Eckert, C. B. Knobler and O. M. Yaghi, *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 13143.

[6] Roquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. Adsorption by Powders and Solids: Principles, Methodology, and Applications; Academic Press: London, 1999.

[7] McDonald, T. M.; D'Alessandro, D. M.; Krishna, R.; Long, J. R. *Chem*. *Sci*., 2011, 2, 2022

[8] A. L. Myers and J. M. Prausnitz, *AIChE Journal*, 1965, 11, 121.

[9] G. J. Halder, H. Park, R. J. Funk, K. W. Chapman, L. K. Engerer, U. Geiser and J. A. Schlueter, *Cryst. Growth Des.*, 2009, 9, 3609.

[10] (a) J. Lincke, D. Lassig, J. Moellmer, C. Reichenbach, A. Puls, A. Moeller, R. Glaser, G.

137

2014届汕头大学博士学位论文

Kalies, R. Staudt and H. Krautscheid, *MicroporousMesoporous Mater.*, 2011, 142, 62; (b) C. Reichenbach, G. Kalies, J. Lincke, D. Lassig, H. Krautscheid, J. Moellmer and M. Thommes, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2011, 142, 592.

[11] S. Loweu, J. E. Shields, M. A. Thomas and M. Thommes, Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and density, Kluwer Academic Publishers: The Netherlands, 2004.

[12] K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T. -H. Bae, and J. R. Long, *Chem. Rev.*, 2012, 112, 724.

[13] A. R. Millward and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 17998.

[14] Z. Zhang, S. Xian, Q. Xia, H. Wang and Z. Li, *AIChE Journal*, 2013, 59, 2195.

[15] S. R. Caskey, A. G. Wong-Foy and A. J. Matzger, *J*. *Am*. *Chem*. *Soc*., 2008, 130, 10870.

[16] A. Demessence, D. M. D'Alessandro, M. L. Foo and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 8784.

[17] T. M. McDonald, D. M. D'Alessandro, R. Krishna, J. R. Long, *Chem. Sci.*, 2011, 2, 2022.

[18] T. M. McDonald, W. R. Lee, J. A. Mason, B. M. Wiers, C. S. Hong, and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 7056.

[19] D. Saha, Z. Bao, F. Jia and S. Deng, *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44, 1820.

138

本章附录

### 本章附录



附图5.1 298 K (方块)，303K (圆圈)和308 K (三角形)下，NH4@**7**对CO2等温吸附线的双位点Langmuir-Freundlich方程拟合(左边，线性坐标，右边，对数坐标)

Fig. S5.1 Dual-site Langmuir-Freundlich equation fitting (lines) of NH4@**7** for the CO2 adsorption isotherms (points) measured at 298 (square), 303 (circle), and 308 K (triangle) (left: linear axis, right: logarithm axis)

附表5.1 Langmuir-Freundlich方程拟合参数

Table S5.1 The obtained Dual-site Langmuir-Freundlich fitting parameters

| T (K) | 298 | 303 | 308 |
| --- | --- | --- | --- |
| Qm,1 (mmol/g) | 0.06909 | 0.33399 | 0.03758 |
| Qm,2 (mmol/g) | 1.97941 | 0.91187 | 1.97197 |
| B1 (atm-1) | 4.57709 | 1.37552 | 9.57255 |
| b2(atm-1) | 0.67676 | 1.48777 | 0.46968 |
| t1 | 0.17574 | 0.36476 | 0.10225 |
| t2 | 1.21125 | 1.12667 | 1.20269 |
| R2 | 0.99996 | 0.99994 | 0.9999 |

139

2014届汕头大学博士学位论文



附图5.2 298 K (方块)，303K (圆圈)和308 K (三角形)下，Me3NH@**7**对CO2等温吸附线的双位点Langmuir-Freundlich方程拟合(左边，线性坐标，右边，对数坐标)

Fig. S5.2 Dual-site Langmuir-Freundlich equation fitting (lines) of Me3NH@**7** for the CO2 adsorption isotherms (points) measured at 298 (square), 303 (circle), and 308 K (triangle) (left: linear axis, right: logarithm axis)

附表5.2 Langmuir-Freundlich方程拟合参数

Table S5.2 The obtained Dual-site Langmuir-Freundlich fitting parameters

| T (K) | 298 | 303 | 308 |
| --- | --- | --- | --- |
| Qm,1 (mmol/g) | 1.62681 | 0.13515 | 0.11849 |
| Qm,2 (mmol/g) | 0.16859 | 1.64118 | 1.48389 |
| B1 (atm-1) | 0.94078 | 3.89107 | 4.13974 |
| b2(atm-1) | 4.11776 | 0.81336 | 0.82852 |
| t1 | 1.15303 | 0.22215 | 0.19022 |
| t2 | 0.20089 | 1.12012 | 1.08462 |
| R2 | 0.99988 | 0.99985 | 0.99982 |

140

本章附录



附图5.3 298 K (方块)，303K (圆圈)和308 K (三角形)下，Et3NH@**7**对CO2等温吸附线的双位点Langmuir-Freundlich方程拟合(左边，线性坐标，右边，对数坐标)

Fig. S5.3 Dual-site Langmuir-Freundlich equation fitting (lines) of Et3NH@**7** for the CO2 adsorption isotherms (points) measured at 298 (square), 303 (circle), and 308 K (triangle) (left: linear axis, right: logarithm axis)

附表5.3 Langmuir-Freundlich方程拟合参数

Table S5.3 The obtained Dual-site Langmuir-Freundlich fitting parameters

| T (K) | 298 | 303 | 308 |
| --- | --- | --- | --- |
| Qm,1 (mmol/g) | 3.52573 | 0.25688 | 0.06158 |
| Qm,2 (mmol/g) | 0.54534 | 4.77067 | 4.72395 |
| B1 (atm-1) | 0.6556 | 0.8941 | 8.34864 |
| b2(atm-1) | 0.93996 | 0.39699 | 0.35506 |
| t1 | 1.04963 | 0.38627 | 0.14995 |
| t2 | 0.44466 | 1.05788 | 1.02916 |
| R2 | 0.99998 | 0.9999 | 0.99995 |

141

2014届汕头大学博士学位论文



附图5.4 298 K (方块)，303K (圆圈)和308 K (三角形)下，Li@**7**对CO2等温吸附线的双位点Langmuir-Freundlich方程拟合(左边，线性坐标，右边，对数坐标)

Fig. S5.4 Dual-site Langmuir-Freundlich equation fitting (lines) of Li@**7** for the CO2 adsorption isotherms (points) measured at 298 (square), 303 (circle), and 308 K (triangle) (left: linear axis, right: logarithm axis)

附表5.4 Langmuir-Freundlich方程拟合参数

Table S5.4 The obtained Dual-site Langmuir-Freundlich fitting parameters

| T (K) | 298 | 303 | 308 |
| --- | --- | --- | --- |
| Qm,1 (mmol/g) | 0.16051 | 0.13779 | 0.07143 |
| Qm,2 (mmol/g) | 4.3556 | 3.34411 | 3.78346 |
| B1 (atm-1) | 1.05992 | 1.22477 | 2.2062 |
| b2(atm-1) | 0.26332 | 0.32177 | 0.2435 |
| t1 | 0.27061 | 0.25483 | 0.22156 |
| t2 | 1.38583 | 1.30301 | 1.29813 |
| R2 | 0.99998 | 0.99998 | 0.99998 |

142

本章附录



附图5.5 298 K (方块)，303K (圆圈)和308 K (三角形)下，Mg@**7**对CO2等温吸附线的双位点Langmuir-Freundlich方程拟合(左边，线性坐标，右边，对数坐标)

Fig. S5.5 Dual-site Langmuir-Freundlich equation fitting (lines) of Mg@**7** for the CO2 adsorption isotherms (points) measured at 298 (square), 303 (circle), and 308 K (triangle) (left: linear axis, right: logarithm axis)

附表5.5 Langmuir-Freundlich方程拟合参数

Table S5.5 The obtained Dual-site Langmuir-Freundlich fitting parameters

| T (K) | 298 | 303 | 308 |
| --- | --- | --- | --- |
| Qm,1 (mmol/g) | 11.72423 | 17.93109 | 13.45233 |
| Qm,2 (mmol/g) | 0.1127 | 0.04021 | 0.04323 |
| B1 (atm-1) | 0.10834 | 0.06178 | 0.07388 |
| b2(atm-1) | 1.52752 | 3.05924 | 10.43432 |
| t1 | 1.19892 | 1.1702 | 1.1633 |
| t2 | 0.24309 | 0.16777 | 0.1339 |
| R2 | 0.99998 | 0.99999 | 0.99997 |

143

2014届汕头大学博士学位论文



附图5.6 298 K (方块)，303K (圆圈)和308 K (三角形)下，Tb@**7**对CO2等温吸附线的双位点Langmuir-Freundlich方程拟合(左边，线性坐标，右边，对数坐标)

Fig. S5.6 Dual-site Langmuir-Freundlich equation fitting (lines) of Tb@**7** for the CO2 adsorption isotherms (points) measured at 298 (square), 303 (circle), and 308 K (triangle) (left: linear axis, right: logarithm axis)

附表5.6 Langmuir-Freundlich方程拟合参数

Table S5.6 The obtained Dual-site Langmuir-Freundlich fitting parameters

| T (K) | 298 | 303 | 308 |
| --- | --- | --- | --- |
| Qm,1 (mmol/g) | 1.31372 | 1.26359 | 0.02739 |
| Qm,2 (mmol/g) | 0.04547 | 0.04121 | 1.02594 |
| B1 (atm-1) | 0.57313 | 0.5124 | 26.10069 |
| b2(atm-1) | 3.82013 | 3.73181 | 0.5496 |
| t1 | 1.21702 | 1.19086 | 0.06514 |
| t2 | 0.20301 | 0.197 | 1.17259 |
| R2 | 0.99994 | 0.99994 | 0.99992 |

144

本章附录



附图5.7 273 K下，NH4@**7** (上)和Me3NH@**7**(下)对CO2(方块)和N2(圆圈)等温吸附线的双位点Langmuir-Freundlich方程拟合(左边，线性坐标，右边，对数坐标)

Fig. S5.7 Dual-site Langmuir-Freundlich equation fitting (lines) of NH4@**7** (top) and Me3NH@**7** (down) for the CO2 (square) and N2 (circle) adsorption isotherms (points) measured at 273 K (blue) (left: linear axis, right: logarithm axis). It can be seen that the fitting is good at all the pressure ranges measured

附表5.7 Langmuir-Freundlich方程拟合参数

Table S5.7 The obtained Dual-site Langmuir-Freundlich fitting parameters

|  | NH4@7 | | Me3NH@7 | |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | CO2 | N2 | CO2 | N2 |
| Qm,1 (mmol/g) | 1.11857 | 0.00168 | 1.22678 | 0.60267 |
| Qm,2 (mmol/g) | 0.35954 | 0.96076 | 0.44229 | -0.01054 |
| B1 (atm-1) | 2.3812 | 24.21436 | 2.60988 | 0.32654 |
| b2(atm-1) | 1.36223 | 0.18322 | 1.5942 | 60.26241 |
| t1 | 1.23184 | 0.27524 | 1.21568 | 0.94636 |
| t2 | 0.45687 | 1.05146 | 0.46918 | 0.17537 |
| R2 | 0.99998 | 0.99999 | 0.99997 | 0.99994 |

145

2014届汕头大学博士学位论文



附图5.8 273 K下，Et3NH@**7** (上)和Li@**7** (下)对CO2(方块)和N2(圆圈)等温吸附线的双位点Langmuir-Freundlich方程拟合(左边，线性坐标，右边，对数坐标)

Fig. S5.8 Dual-site Langmuir-Freundlich equation fitting (lines) of Et3NH@**7** (top) and Li@**7** (down) for the CO2 (square) and N2 (circle) adsorption isotherms (points) measured at 273 K (blue) (left: linear axis, right: logarithm axis). It can be seen that the fitting is good at all the pressure ranges measured

附表5.8 Langmuir-Freundlich方程拟合参数

Table S5.8 The obtained Dual-site Langmuir-Freundlich fitting parameters

|  | Et3NH@7 | | Li@7 | |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | CO2 | N2 | CO2 | N2 |
| Qm,1 (mmol/g) | 2.34354 | 0.5755 | 1.86417 | 0.0012 |
| Qm,2 (mmol/g) | 2.37569 | 0.18819 | 0.26867 | 0.81027 |
| B1 (atm-1) | 1.8987 | 0.21316 | 1.61854 | 10917.29776 |
| b2(atm-1) | 1.41121 | 0.84396 | 1.7316 | 0.30542 |
| t1 | 1.08868 | 0.63699 | 1.44172 | 0.03219 |
| t2 | 0.66116 | 1.08065 | 0.44847 | 1.01722 |
| R2 | 1 | 0.99999 | 0.99998 | 0.99998 |

146



附图5.9 273 K下，Mg@**7** (上)和Tb@**7** (下)对CO2(方块)和N2(圆圈)等温吸附线的双位点Langmuir-Freundlich方程拟合(左边，线性坐标，右边，对数坐标)

Fig. S5.9 Dual-site Langmuir-Freundlich equation fitting (lines) of Mg@**7** (top) and Tb@**7** (down) for the CO2 (square) and N2 (circle) adsorption isotherms (points) measured at 273 K (blue) (left: linear axis, right: logarithm axis). It can be seen that the fitting is good at all the pressure ranges measured

附表5.9 Langmuir-Freundlich方程拟合参数

Table S5.9 The obtained Dual-site Langmuir-Freundlich fitting parameters

|  | Mg@7 | | Tb@7 | |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | CO2 | N2 | CO2 | N2 |
| Qm,1 (mmol/g) | 0.42297 | 0.00146 | 1.24162 | 1.06262 |
| Qm,2 (mmol/g) | 4.77138 | 1.16171 | 0.2588 | 4.40904E-4 |
| B1 (atm-1) | 1.49236 | 26.7622 | 2.21416 | 0.23357 |
| b2(atm-1) | 0.66636 | 0.25127 | 1.62816 | 5.92883E7 |
| t1 | 0.37329 | 0.08434 | 1.24421 | 1.00151 |
| t2 | 1.16888 | 0.99407 | 0.42907 | 0.00223 |
| R2 | 0.99999 | 0.99999 | 0.99998 | 1 |

147

# 第六章 具有cha拓扑结构的类沸石咪唑框架的合成及性质研究

## 6.1 引言

沸石咪唑骨架结构(ZIF)是由咪唑类配体构筑的具有无机沸石拓扑结构的一类特殊的金属有机骨架材料1，它结构多样，孔洞性质可调，并具有良好的热和化学稳定性，在气体吸附和催化方面有潜在的应用。

本章利用2-硝基咪唑和咪唑-4-甲醛混合配体与硝酸锌在溶剂热的条件下合成出具有cha网络拓扑结构的沸石咪唑框架结构，在该结构中存在着丰富的硝基和醛基功能基团，对CO2气体的吸附分离具有重要的作用，其中的醛基还可以通过后合成进一步的修饰，修饰前后的配合物对CO2的吸附量和选择性有明显变化，我们从热力学方面出发（等量吸附焓和等量吸附熵）对这种变化做了初步解释。

## 6.2 实验试剂和测试仪器

### 6.2.1 实验试剂

2-硝基咪唑2-Nitroimidazole (2-HNIm) (AR)

4-咪唑甲醛1H-Imidazole-4-carbaldehyde (4-HCIm) (AR) 4-氨基-1, 2, 4-三氮唑4-Amino-4H-1,2,4-triazole (AR)

六水合硝酸锌Zinc nitrate hexahydrate (AR)

其他试剂及溶剂均为AR级，未经处理直接使用。

### 6.2.2 测试方法

元素分析：Vario EL III CHNS元素分析仪。

热重：TA Instruments Q50热重分析仪，氮气气氛，流速40 mL/min，升温速率10°C/min，温度范围为室温~800°C。

红外光谱：Nicolet Avatar 360傅里叶变换红外光谱仪，KBr压片，扫描范围400~4000 cm-1.

核磁氢谱：Bruker DPX 400核磁共振波谱仪。

148

X射线粉末衍射：Bruker D8 X射线粉末衍射仪，Cu靶。

气体吸附：美国Micromeritics ASAP 2020M比表面和孔径分析仪，测试气体为氮气、二氧化碳和甲烷，N2测试温度为77 K, 273 K，303K，CO2和CH4测试温度为273 K, 298 K和303 K。

单晶结构的测定以及精修：选择大小适当的配合物单晶，在牛津Gemini E单晶衍射仪以ω扫描方式收集数据，采用multi-scan吸收校正方法，光源为石墨单色器单色化的Cu-Kα射线（λ= 1.54184Å），检测器为ATLAS CCD检测器(CrysAlis CCD, Oxford Diffraction Ltd)，数据收集温度为293 K，数据采用Olex2程序进行解析，用直接法确定金属原子及其他非氢原子的位置，然后用差值函数法和最小二乘法求出其余全部非氢原子坐标，并用理论加氢法得到全部氢原子的位置。本章涉及的配合物的晶体学参数及主要的键长键角参数见表

6.1和表6.2.

### 6.2.3 等量吸附焓和气体吸附选择性的计算

**等量吸附焓的计算**

配合物吸附CO2的等量吸附焓根据Clausius-Clapeyron方程2计算：

**等量吸附熵的计算**

[ 6 ln p ]

6(1/T) n

=—Qst

R

(S-1)

配合物吸附CO2的等量吸附熵可以根据Van't Hoff方程3计算：

ln(p) n = AKn —ASn

(S-2)

RT R

在应用公式S-1和S-2求取等量吸附焓和熵之前，对不同温度下的等温吸附线用经验公式Langmuir-Freundlich公式4进行拟合。

1 n

q = qmbp /

1+bp1/n

(S-3)

其中，*p*为平衡压力，单位为atm, *q*为单位样品吸附的气体的量，单位为mmol/g, *q*m为单位样品对气体的饱和吸附量，单位为mmol/g, *b*为样品的亲和系数，单位为1/atm, *n*是对作用位点偏离理想均相平面的校正。

CO2的等量吸附焓和吸附熵由298 K和303 K温度下的等温吸附线经过S-3拟合，分别由S-1和S-2方程计算得到，CH4的等温吸附焓由273 K和303 K温度下的等温吸附线经过 S-3 拟合并由 S-1 方程计算得到。**IAST**5**理论预测气体吸附的选择性**

149

在本章工作中，CO2、N2和CH4的等温吸附数据由方程S-3拟合，拟合得到的参数用于预测CO2对N2以及CO2对CH4的吸附选择性，多组分吸附的摩尔分数可解下列方程得到：

pyi

pyj

ƒXi ni(p) dp =ƒxj nj(p) dp (S-4)

0 p 0 p

其中，*xi*和*yi*分别为组分i在被吸附剂吸附的气体中和在吸附前的气体样品中所占的摩尔分数。为了解出*xi*，需要首先确定两个变量，一般为*p*和*yi*，*xi*可通过数值分析和迭代计算得到。吸附剂对组分i相对于组分j的选择性可根据下列公式计算得到：

si/j

= si yj

Sj yi

(S-5)

150

**表**6.1 配合物晶体学参数表

Table 6.1 Summary of the Crystal Data and Structure Refinement Parameters

Parameters **8**

Formula C7H5N5O3Zn

*M*r 272.55

| Temp (K)  Space group | 293  R-3m |
| --- | --- |
| A (Å) | 26.9923(6) |
| B (Å) | 26.9923(6) |
| C (Å) | 26.4503(7) |

**(deg) 90

**(deg) 90

**(deg) 120

*V* (Å3) 16689.4(7)

*Z* 36

*D*calcd (g cm-3) 0.858

**(mm-1) 1.791

Reflcns collcd 2874

Unique reflcns 1290

*R*int 0.0191

*R*1 [I> 2(I)]*a* 0.1956

*WR*2 [I> 2(I)]*a* 0.5361

*R*1 (all data) 0.2059

*WR*2 (all data) 5689

GOOF 1.067

2 2 2 2 1/2

*A R*1=(*F*0-*F*c) /*F*0; *wR*2=[w(*F*02- *F*c) /*w*(*F*0) ]

151

表6.2 配合物部分键长()和键角(°)

Table 6.2 Selected Bond Lengths (Å) and Bond Angles (°)

| 8 | | | |
| --- | --- | --- | --- |
| Zn(1)-N(4) | 1.944(15) | N(4)-Zn(1)-N(1) | 112.5(8) |
| Zn(1)-N(1) | 1.977(19) | N(4)-Zn(1)-N(2) | 107.8(7) |
| Zn(1)-N(2) | 1.98(2) | N(1)-Zn(1)-N(2) | 106.4(8) |
| Zn(1)-N(3) | 2.02(3) | N(4)-Zn(1)-N(3) | 98.5(10) |
|  |  | N(1)-Zn(1)-N(3) | 116.9(10) |
|  |  | N(2)-Zn(1)-N(3) | 114.5(10) |

## 6.3 配合物合成方法及表征

配合物Zn(2-NIm)(4-CIm)•guest (2-HNIm = 2-nitroimidazole, 4-HCIm = 1H-i midazole-4-carbaldehyde) (**8**•guest)单晶的合成：将0.3392 g (3.0 mmol) 2-硝基咪唑，0.2883 g (3.0 mmol)咪唑-4甲醛溶于20 mL N, N-二甲基甲酰胺(DMF)中，制成溶液**a**，将0.892 g (3.0 mmol)六水合硝酸锌溶于20 mL DMF中，制成溶液**b**，将溶液**a**和**b**混合并加入20 mL乙醇和6.7 mL去离子水，充分混合均匀后转移分装到8 mm内径的硬质玻璃管中，封管后在85°C条件下加热8小时，自然降至室温后再继续升温到85°C下加热48小时，

然后将玻璃管从烘箱中取出，降至室温，过滤，得到淡黄色块状单晶，产率约20 %。大量样品的制备：将0.3392 g (3.0 mmol) 2-硝基咪唑，0.2883 g (3.0 mmol)咪唑-4 甲

醛溶于15 mL DMF中，制成溶液**a**，将0.892 g (3.0 mmol)六水合硝酸锌溶于15 mL DMF中，制成溶液**b**，将溶液**a**和**b**混合并加入15 mL乙醇和5 mL去离子水，充分混合均匀，然后搅拌状态下，慢慢加入0.24 g (6.0 mmol)氢氧化钠，有乳状液生成，加完后，继

续搅拌10分钟，将乳状液平均转移到两个容积为50 mL的聚四氟乙烯内衬的不锈钢反

应釜中，密封，放入烘箱中加热到85°C并保持72小时，然后以每小时5°C的速率降到室温，过滤，依次用DMF和乙醇洗涤，50°C条件下真空干燥，得到淡黄色粉末，产率80 %. X射线粉末衍射（图6.1a）表明所合成的化合物与得到的单晶结构骨架相一致。然而，由于单晶的数据较差加上配体的无序，我们无法从单晶结构中准确确定所用的两个配体的相对比例，由氘代盐酸酸解样品的1H-NMR谱（图6.1b）得知，配合物中2-硝基咪唑和咪唑-4-甲醛的比例为1: 1。

152



图6.1（a）配合物**8**的X射线粉末衍射分析，(b) **8**酸解后的1H-NMR谱图

Fig. 6.1 (a) PXRD analysis of **8**, (b) 1H-NMR analysis of **8** digested in DCl and d-DMSO



图6.2 (a) **8**和**8′**的X射线粉末衍射分析，(b) **8**和**8′**的红外分析，1668 cm-1为醛基中羰基的振动，1616 cm-1为席夫碱中-C=N双键的振动

Fig. 6.2 (a) PXRD analysis of **8** and **8′**, (b) IR spectra of **8** and **8′**, weakness of the band at 1668 cm-1 together with the appearance of new band at 1616 cm-1 indicates the reaction between amino group in 4-amino-4H-1,2,4-triazole and aldehyde group in imidazole-4-carbaldehyde

合成后修饰的样品**8′**：取约1 mmol上述合成的粉末样品**8**，加入到含有4 mmol 4-

氨基-1, 2, 4-三氮唑的甲醇溶液(30 mL)中，搅拌回流48小时，反应完后，降至室温，过

滤，将固体物悬浮到甲醇中48小时以便洗去残余的4-氨基-1, 2, 4-三氮唑，每12小时更换一次甲醇，然后过滤，50°C条件下真空干燥，得到黄色固体粉末样品，产率约70 %。

X射线粉末衍射表明（图6.2a），通过4-氨基-1, 2, 4-三氮唑修饰后，尽管衍射峰变宽，配

153

合物的结晶度下降，但是衍射峰的位置并没有发生明显的改变，表明配合物的骨架没有发生变化。功能化前后的红外光谱（图6.2b）有以下特征变化，（1）羰基的位于1668 cm-1处的振动明显减弱，（2）在1616 cm-1处出现了新的强的振动，该振动属于席夫碱中碳氮双键的振动，这说明配合物**8**中的配体咪唑-4-甲醛上的醛基成功地被功能化，但从红外光谱中仍保留有羰基的振动来看，配合物**8**中的醛基只是部分发生发生反应，核磁分析（图6.3）表明，约有50 %的咪唑-4-甲醛被功能化。



图6.3 **8′**在氘代DMSO中用氘代盐酸酸解后的1H-NMR Fig. 6.3 1H-NMR analysis of **8′**digested in DCl and d-DMSO

## 6.4 结果与讨论

### 6.4.1 单晶结构分析

配合物**8**结晶于六方晶系*R*-3*m*空间群，配位环境如图6.4a所示，Zn2+采取常见的四面体配位模式，分别与四个晶体学上不同的咪唑配体中的氮原子配位，咪唑作为桥连配体与两个Zn2+配位，咪唑配体与Zn2+交替排列最终形成具有三维孔洞的配位聚合物（图6.4b），其中存在两种不同的笼状空腔，体积较大的笼是不规则的多面体（图6.4c），笼的内径最小处约为8.0Å，体积较小的笼（图6.4d）为六棱柱形，内径约为4.0Å。**8**拥有八元环（图6.4e）及六元环（图6.4f）的孔道结构，孔洞率超过60 %。如果将Zn2+作为四连接的节点，整个网络可以简化为具有cha拓扑网络的类沸石结构。

154



图6.4配合物**8**的结构，(a) **8**的配位环境，(b) **8**的三维骨架，紫球和绿球分别代表两种不同的空腔，（c）配合物**8**中的体积较大的笼状空腔，（d）六棱柱的笼状空腔，（e）八元环孔道结构，（f）六元环孔道结构

Fig. 6.4 Structures of **8**, (a) Coordination environment of **8**, (b) Overview of the 3-dimentional frameworks, the purple and green balls represent two different voids in **8**, (c) Larger voids in **8**,

(D) Smaller voids showing hexagonal prism diagram, (e) Channels with eight membered rings, (f) Channels with six membered rings

### 6.4.2 配合物**8**和8′的稳定性分析



图6.5 配合物**8**和**8′**的热重分析

Fig. 6.5 TG analysis of配合物**8** and **8′**

在氮气气氛条件下，我们对**8**和**8′**的热稳定性做了热重分析，具体结果如图6.5所示。

155

从图中我们可以看出，功能化前后，配合物都在约300°C开始分解，此时对应配体上醛基以及功能化后的席夫碱的分解，继续升温至400°C左右，配合物骨架开始被破坏。

### 6.4.3 配合物**8**和8′的气体吸附性能分析

配合物**8**具有三维孔道，为了验证其多孔性及功能化后孔道没有被堵塞，我们对其作了氮气吸附测试。根据热重分析（图6.5），我们在50°C条件下对**8**和**8′**真空加热24小时，活化后的X射线粉末衍射（图6.2a）表明功能化前后的**8**和**8′**在活化后结构骨架仍然得到保持。



图6.6 77 K条件下，**8**(黑色方块)和**8′**(蓝色三角形)对N2的等温吸附线，实心点：吸附，空心点：脱附

Fig. 6.6 Nitrogen adsorption/desorption isotherms of **8** (black squares) and **8′**(blue triangles) at 77 K, Filled shapes: adsorption. Open shapes: desorption

77 K条件下，**8**和**8′**对氮气的吸附等温线如图6.6所示，其吸附类型可以归属为IUPAC分类的第I型，表明结构中存在大量的微孔。**8**的Langmuir和BET比表面积分别为416.11 m2/g和269.64 m2/g，相对压力为0.98时由DFT计算的孔体积为0.13 cm3 g-1，**8′**的Langmuir和BET比表面积分别为135.8088 m2/g和87.05 m2/g，相对压力为0.98时由DFT计算的孔体积为0.07 cm3 g-1，从数据看，功能化后配合物的比表面积和孔体积下降明显，这与其他报道的合成后修饰的配合物相一致6。此外，功能化之后配合物的氮气脱附出现更明显的滞后效应，说明在引入更多的路易斯碱性位点之后，配合物和氮气之间的相互作用也进一步增强。

对温室气体CO2的选择性吸附和存储是当前研究的一个热点，在MOFs材料中，往往

156

通过增加作用位点来提高对CO2吸附的热力学选择性7，其中引入含氮的路易斯碱性位点被认为是一个行之有效的办法，然而，目前通过合成后修饰引入的主要是碱性比较强的有机伯胺，与CO2之间的作用力太强，重新活化材料需要较高的能量，为了兼顾吸附选择性和脱附的能量经济性，一些课题组引入了多氮杂环芳香配体作为骨架的构筑块7，在最终的配合物中，往往会有部分氮原子没有配位，从而可以作为吸附CO2的碱性位点，相对于脂肪类的伯胺，这些位点往往碱性更弱，使材料对CO2的吸附焓处于一个更合理的数值。**8′**通过合成后修饰的方法在孔道中引入了三氮唑，在此，我们也研究了**8**和**8′**对CO2的选择性吸附能力。



图6.7 配合物**8**和**8′**对CO2 (a), CH4 (b)和N2 (c)在不同温度下的等温吸附线Fig. 6.7 Adsorption isotherms of **8** and **8′**for the uptake of CO2 (a), CH4 (b) and N2 (c) under

Different temperatures

不同温度下，**8**和**8′**对CO2, N2和CH4的吸附如图6.7所示。对于CO2吸附，1 atm，测试温度条件下，**8**的吸附量都（273 K下吸附量为1.68 mmol/g, 7.4 wt %, 298 K下吸附量为

1.17 mmol/g, 5.15 wt %, 303 K下吸附量为1.11 mmol/g, 4.88 wt %)明显地低于**8′**(273 K下吸附量为2.21 mmol/g, 9.7 wt %, 298 K下吸附量为1.52 mmol/g, 6.69 wt %, 303 K下吸附量为1.42 mmol/g, 6.25 wt %). 值得注意的是，1 atm, 273 K下，**8′** 对CO2的吸附量超过了其

157

在77 K温度下对N2的吸附量，这说明77 K下由氮气吸附计算得到的低的比表面积并不能真实地反映**8′**中可以吸附CO2的表面，由此计算出的孔容也不能准确描述真实的孔体积。除去比表面积的因素，**8′**对CO2的高的吸附量很可能是经过三氮唑功能化后，功能位点增多的原因。例如在**8**中，功能基团主要是硝基和醛基，功能化后，**8′**中硝基的数量不变，

醛基减少的数量可通过生成的碳氮双键补偿，三氮唑的引入则额外增加了3个氮原子，它们都是可以与CO2起作用的功能位点，这在很多文献中都报导过7。

相同条件下，**8′**对CH4和N2的吸附量也比**8**要高，例如**8′**在1 atm, 273 K和303 K下对CH4的吸附量分别为0.52 mmol/g和0.30 mmol/g，对N2的吸附量为0.16 mmol/g和0.06 mmol/g；而同样条件下，**8**对CH4的吸附量为0.41 mmol/g和0.23 mmol/g，对N2的吸附量为0.15 mmol/g和0.03 mmol/g. 同CO2的吸附量相比，这些数据已经表明配合物**8**和**8′**对于CO2的吸附具有选择性。



图6.8 (a) 由IAST理论计算的273 K和303 K, 15:85的CO2/N2混合气体中**8**和**8′**对于CO2的吸附选择性，由IAST理论计算的273 K (b)和303 K (c)条件下，不同CO2含量的CO2/CH4混合气体中，**8**和**8′**对于CO2的吸附选择性，(d)和(e) **8**和**8′**对于CO2 (d)和CH4 (e)的等量吸附热，(f) **8**和**8′**对于CO2的等量吸附熵

Fig. 6.8 IAST calculated selectivity of**8** and **8′**for a 15:85 CO2/N2 mixture at 273 K and 303 K

(A) and CO2/CH4 at various gas mixture ratios at 273 K (b) and 303 K (c), (d) and (e) Isosteric heats for the CO2 (d) and CH4 (e) adsorption, (f) Isosteric entropy for CO2 adsorption

158

多孔材料对于CO2的高选择性吸附是其应用于捕捉CO2应用的先决条件之一，等温吸附数据已经显示出**8**和**8′**对于CO2的吸附选择性，为了进一步具体地描述和比较功能化前后**8**对于CO2/N2二元混合中吸附CO2的选择性，我们从273 K和303 K条件下N2和CO2的吸附等温线出发，利用理想吸附溶液理论(Ideal adsorbed solution theory, 简称IAST)预测了**8**和**8′**在CO2/N2比例为15: 85的混合气体中对于CO2吸附的选择性。结果如图6.8a所示，很明显，**8**和**8′**都对CO2呈现出很高的选择性。在273 K时，在很低的压力下，功能化前后的配合物对CO2吸附的选择性为220，随着压力的升高，选择性随之下降并在相对压力降至0.2左右时降至最低（对于**8**，约为137，对于**8′**，约为147），此后，随着压力地进一步上升，选择性反而逐渐升高。在1.0 atm时，**8**和**8′**对CO2的选择性分别为210 和

215.303 K时，**8′**在低压时对CO2的选择性比在273 K时要低一些，随着压力的上升，其选择性不断上升，直到1 atm时，选择性达到360，对于**8**，由于303 K条件下的N2吸附量很少，等温吸附线无法用合适的模型去拟合，因此该温度下**8**的CO2吸附选择性没有计算。

在相对压力大于0.1时，**8′**对CO2相对于N2的吸附选择性略高于**8**，这可从它们对于

CO2的等量吸附热得到解释。如图6.8d所示，在接近零点的地方，**8′**对于CO2吸附的吸附热为38 kJ mol-1略低于**8** (41 kJ mol-1)，随着CO2吸附量的增加，**8′**的吸附热下降缓慢而**8**的吸附热则下降明显，在吸附量> 0.35时，**8**的吸附热已经开始低于**8′**，反映到选择性上，则是在P/P0达到一定数值时，选择性出现反转，**8′**对CO2的选择性开始超过**8**。

CO2是燃料气(CH4)中的主要杂质成分，含量从30 %到80 %不等，提纯CH4对于有效利用能源和减小碳排放具有重要意义。**8**和**8′**对于CO2相对于CH4有更大的吸附量，273 K和303 K下，**8**和**8′**对不同含量CO2的CO2/CH4混合气中CO2吸附的IAST选择性如图6.8b和6.8c所示，在273 K下，随着CO2含量的增加，**8**和**8′**在低压区对CO2的选择性下降，在高压区却逐渐上升。此外，**8′**出现在低压区对CO2的选择性低于**8**，但是在高压区选择性反转的情况，这同他们对于CO2的等量吸附热的变化趋势（图6.8d）相一致，说明在较低的温度下主要是焓的因素在起作用。303 K下，**8**和**8′**对CO2的选择性低于273 K且没有一致的变化规律，**8′**随着CO2含量升高，在整个压力范围内，选择性都逐渐下降，而**8**仍然出现高压区选择性反转的情况。与273 K不同，303 K条件下，**8′**对与CO2/CH4混合气体中的CO2的选择性在计算压力范围内都低于**8**，同两者对CO2和CH4的等量吸附热（图6.8d和e）的变化趋势也不一致，说明在较高的温度下，焓的因素已经不占有主导作用，**8**和**8′**吸附CO2的等量吸附熵如图6.8f所示，随着吸附量的增大，**8**的熵变越来越趋向于正

159

值的方向，而**8′**却呈现不断增大的熵减少趋势，与303 K条件下的CO2选择性比较，说明在较高的温度下，等量吸附熵对于CO2的选择性吸附占有主导地位，这也是**8**在303 K的温度下对二氧化碳的吸附选择性更高的原因。

## 6.5 本章小结

在本章中，我们利用2-硝基咪唑和咪唑-4-甲醛配体与硝酸锌在溶剂热条件下合成出具有cha拓扑网络结构的沸石咪唑框架结构**8**，这个框架结构中有着丰富的硝基和醛基功能基团，对于CO2的选择性吸附具有重要作用，此外，我们还成功地通过合成后修饰的方法在骨架中引入了多氮芳香杂环合成出了**8′**，吸附结果表明，**8′**对于CO2的吸附量有明显的增加。

**8**和**8′**对于CO2的吸附都有很高的选择性，等量吸附热都在40 kJ mol-1左右，不同的是，**8**的CO2吸附焓随二氧化碳吸附量的增加降低的速度比**8′**快的多，所以在低温下的选择性随着体系压力的增加出现反转的情况，即低压下**8**对CO2的选择性高于**8′**，高压下则相反。高温条件下**8**对CO2的吸附选择性明显高于**8′**，这是由于**8**随着CO2吸附量的增加的熵效应导致的，从实验结果我们可以得出结论，**8**和**8′**对于CO2的选择性的不同是因为在低温时主要是焓效应起作用，在高温时则主要是熵效应起作用。

160

参考文献

[1] (a) K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côte, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2006, 103, 10186; (b) H. Hayashi, A. P. Côte, H. Furukawa, M. O'Keeffe and Yaghi, O. M. *Nat. Mater.*, 2007, 6, 501; (c) A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, 2010, 43, 58; (d) W. Morris, B. Leung, H. Furukawa, O. K. Yaghi, N. He, H. Hayashi, Y. Houndonougbo, M. Asta, B. B. Laird, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, *132*, 11006; (e) R. Chen, J. Yao, Q. Gu, S. Smeets, C. Barlocher, H. Gu, D. Zhu, W. Morris, O. M. Yaghi, H. Wang, *Chem. Commun.*, 2013, 49, 9500; (f) D. Zhao, J. -L. Shui, L. R. Grabstanowicz, C. Chen, S. M. Commet, T. Xu, J. Lu and D. -J. Liu, *Adv. Mater.*, 2014, 26, 1093; (g) Y. Hwang, A. Phan, K. Galatsis, O. M Yaghi, R. N. Candler, *J. Micromech. Microeng.*, 2013, 23, 125027.

[2] F. Roquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by Powders and Solids: Principles, Methodology, and Applications; Academic Press: London, 1999.

[3] S. Yang, L. Liu, J. Sun, K. M. Thomas, A. J. Davies, M. W. George, A. J. Blake, A. H. Hill, A. N. Fitch, C. C. Tang and M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 4954.

[4] A. Demessence, D. M. D'Alessandro, M. L. Foo, J. R. Long, *J*. *Am*. *Chem*. *Soc*. 2009, 131, 8784.

[5] A. L. Myers and J. M. Prausnitz, *AIChE Journal*, 1965, 11, 121. [6] S. M. Cohen, *Chem. Rev.*, 2012, 112, 970.

[7] K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T. -H. Bae and J. R. Long, *Chem. Rev.*, 2012, 112, 724.

161

本章附录

### 本章附录



附图6.1 273 K (黑色方块)，298 K（红色圆圈）和303 K（蓝色三角）下，**8**对CO2等温吸附线的单位点Langmuir-Freundlich方程拟合（左边，线性坐标，右边，对数坐标）

Fig. S6.1 Single-site Langmuir-Freundlich equation fitting (lines) of **8** for the CO2 adsorption isotherms (points) measured at 273 (black square), 298 K (red circle), and 303 K (blue triangle) (left: linear axis, right: logarithm axis)

附表6.1 Langmuir-Freundlich方程拟合参数

Table S6.1 The obtained Single-site Langmuir-Freundlich fitting parameters

| T (K) | 273 K | 298 K | 303 K |
| --- | --- | --- | --- |
| Qm (mmol/g) | 3.69293 | 2.80447 | 3.14111 |
| B (atm-1) | 0.84351 | 0.71384 | 0.54911 |
| n | 1.57157 | 1.32784 | 1.3107 |
| R2 | 0.99968 | 0.99983 | 0.99985 |

162

2014届汕头大学博士学位论文



附图6.2 273 K (黑色方块)，298 K（红色圆圈）和303 K（蓝色三角）下，**8′**对CO2等温吸附线的单位点Langmuir-Freundlich方程拟合（左边，线性坐标，右边，对数坐标）

Fig. S6.2 Single-site Langmuir-Freundlich equation fitting (lines) of **8′**for the CO2 adsorption isotherms (points) measured at 273 (black square), 298 (red circle), and 303 K (blue triangle) (left: linear axis, right: logarithm axis)

附表6.2 Langmuir-Freundlich方程拟合参数

Table S6.2 The obtained Single-site Langmuir-Freundlich fitting parameters

| T (K) | 273 K | 298 K | 303 K |
| --- | --- | --- | --- |
| Qm (mmol/g) | 3.74526 | 3.42336 | 3.47787 |
| B (atm-1) | 1.45283 | 0.80769 | 0.69458 |
| n | 1.39376 | 1.29225 | 1.27602 |
| R2 | 0.99991 | 0.99983 | 0.99983 |

163

本章附录



附图6.3 273 K (黑色方块)，303K (红色圆圈)下，**8**(左)和**8′**(右)对CH4等温吸附线的单位点

Langmuir-Freundlich方程拟合

Fig. S6.3 Single-site Langmuir-Freundlich equation fitting (lines) of **8** (left) and **8′**(right) for the CH4 adsorption isotherms (points) measured at 273 (black square) and 303 K (red circle)

附表6.3 Langmuir-Freundlich方程拟合参数

Table S6.3 The obtained Single-site Langmuir-Freundlich fitting parameters

|  | 8 | | 8′ | |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| T (K) | 273 K | 303 K | 273 K | 303 K |
| Qm (mmol/g) | 1.23208 | 1.14838 | 1.67214 | 2.78814 |
| B (atm-1) | 0.50229 | 0.25157 | 0.45026 | 0.12066 |
| n | 1.04528 | 0.99655 | 1.06206 | 1.04807 |
| R2 | 0.99999 | 0.99991 | 0.99999 | 0.99994 |

164

2014届汕头大学博士学位论文



附图6.4 273 K (黑色方块)，303K (红色圆圈)下，**8**(左)和**8′**(右)对N2等温吸附线的单位点

Langmuir-Freundlich方程拟合

Fig. S6.4 Single-site Langmuir-Freundlich equation fitting (lines) of **8** (left) and **8′**(right) for the N2 adsorption isotherms (points) measured at 273 (black square) and 303 K (red circle)

附表6.4 Langmuir-Freundlich方程拟合参数

Table S6.4 The obtained Single-site Langmuir-Freundlich fitting parameters

|  | 8 | | 8′ | |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| T (K) | 273 K | 303 K | 273 K | 303 K |
| Qm (mmol/g) | 0.47683 | \ | 0.70838 | 0.2011 |
| B (atm-1) | 0.45674 | \ | 0.28718 | 0.44333 |
| n | 0.95891 | \ | 0.98176 | 0.96211 |
| R2 | 0.99994 | \ | 0.99999 | 0.99928 |

165

# 第七章 总结与展望

在本研究工作中，我们主要着眼于金属有机骨架结构的功能化及性质研究，设计和合成一系列基于咪唑/吡唑的刚性和半柔性有机配体，在溶剂热条件下与具有d10电子构型的金属离子(Cu+和Zn2+)反应合成出一系列功能配位聚合物，并从结构和功能之间的相互关系出发，研究了它们在荧光传感、气体吸附和分离以及有机小分子吸附分离方面的应用。

对于荧光传感应用，我们通过调节双吡唑半柔性配体之间的间隔基分别合成出具有动态结构的三维多孔发光配位聚合物和具有双发射功能的小分子铜簇合物。在动态三维多孔发光配位聚合物中存在着丰富的弱作用，如主体框架中网络之间的铜铜作用，配体与配体之间的π-π作用，主体框架的配体与客体分子之间的氢键、π-π作用等，这些作用对用发光都有着重要的影响。互相穿插的两个网络之间会根据客体分子的性质（形状和尺寸，极性与非极性）发生相应的滑移，而这种滑移会改变结构中这一系列弱作用，从而造成发光性质的改变。结构的柔性结合这种发光性质的改变使之可以定性和定量地检测一系列的有机溶剂。在双发射功能的小分子铜簇合物中，我们引入了两个经典的发光铜簇合物Cu2I2簇和(Cu3(Pz) 3) 2簇，这两个铜簇的发光分别在420 nm和720 nm左右，可以很明显的区分开来，基于这两个铜簇的发射强度随温度的变化趋势不同，强度比可以通过某种函数关系和温度联系起来，从而实现了对温度的荧光比率检测。

对于有机小分子的吸附和分离，我们利用带有疏水基团的刚性双吡唑配体与二价铜盐反应合成出具有疏水孔道配位聚合物。该配合物以经典的Cu3(Pz) 3和Cu4(Pz) 4做为构筑单元，具有很高的热稳定性和化学稳定性。基于这种高的稳定性和疏水孔道，该配合物可以重复多次地去除水中的非极性有机污染物，对于水体净化，石油泄漏治理以及有机小分子烃类的储存都具有重要的意义。

对于气体分子的吸附和分离，我们利用吡唑羧酸双配位功能基配体和2-硝基咪唑/咪唑

-4-甲醛混合配体与Zn2+反应，分别得到一例阴离子骨架结构和带有丰富功能基团的具有cha拓扑网络的咪唑沸石框架结构，这两个配合物都可以通过合成后修饰的方法调节孔洞的性质，阴离子骨架可以进行骨架外的阳离子交换，而cha沸石咪唑框架结构中咪唑配体上的醛基作为活性基团则可以发生进一步的反应。通过这种合成后修饰的孔道功能化，我们可以很方便地调节它们对于CO2的吸附量和吸附选择性，对于探究结构和性质之间的关系也具有重要的意义。

结构决定性质，性质反映结构，在本论文中，我们立足于MOF材料的功能化，详细

166

研究了配合物的结构和性质之间的关系。尽管配位聚合物目前还不能投入实际应用，但是立足于这些基础研究，通过配体的设计、反应条件的摸索，结构的合成与性质研究来探索和总结结构与性质之间的规律，不但能够丰富该领域的合成化学和结构化学，而且对最终实现定向合成具有特定功能以及具有实用价值的配位聚合物也具有指导意义。

167

已发表和待发表科研成果

### 已发表和待发表科研成果

1. A dynamic, luminescent and entangled MOF as a qualitative sensor for volatile organic solvents and a quantitative monitor for acetonitrile vapour.

Jun-Hao Wang, Mian Li and Dan Li\*, ***Chem. Sci.***, 2013, **4**, 1793-1801.

2. A dual-Emitting Cu6-Cu2-Cu6 cluster as a self-Calibrated, wide-Range luminescent molecular thermometer.

Jun-Hao Wang, Mian Li, Ji Zheng and Dan Li\*, ***Chem. Commun.***, 2014, **50**, accepted.

3. An exceptionally stable and water-resisting metal-organic framework with hydrophobic nanospaces for extracting aromatic pollutants from water.

Jun-Hao Wang, Mian Li and Dan Li\*, ***Chem. Eur. J.***, 2014, **20**, accepted.

4. An anionic metal-organic framework with porosity modulation for selective adsorption of gases and separation of organic solvents and its sensitization of visible Emitting Lanthanide Ions through Cation Exchange.

Jun-Hao Wang, Mian Li and Dan Li\*, submitted.

5. Porosity modulation of a new zeolite imidazole frameworks with cha topology for selective adsorption for CO2 through post-modification。

Jun-Hao Wang, Mian Li, Ying Zhang, and Dan Li\*, submitted.

6. An ESIPT fluorescent dye based on HBI with high quantum yield and large stokes shift for selective detection of Cys.

Ying Zhang, Jun-Hao Wang, Wen-Jie Zheng, Tian-Feng Chen, Qing-Xiao Tong and Dan Li\*,

***J. Mater. Chem. B***., 2014, 2, 4159-4166.

7. When Cu4I4 cubane meets Cu3(pyrazolate) 3 triangle: dynamic interplay between two classical luminophores functioning in a reversibly thermochromic coordination polymer.

Shun-Ze Zhan, Mian Li, Xiao-Ping Zhou, Jun-Hao Wang, Ju-Rong Yang and Dan Li\*, ***Chem. Commun.***, 2011, **47**, 12441-12443.

8. A copper(I) /copper(II)–salen coordination polymer as a bimetallic catalyst for three-component Strecker reactions and degradation of organic dyes.

Yun-Long Hou, Raymond Wai-Yin Sun, Xiao-Ping Zhou, Jun-Hao Wang and Dan Li\*, ***Chem. Commun.***, 2014, **50**, 2295-2297.

168

2014届汕头大学博士学位论文

9. Auxochrome triggers dual emissions to realize luminescence mechanochromism of [Cu3(pyrazolate) 3] 2 excimer.

Qiong Xiao, Shun-Ze Zhan, Mian Li, Ji Zheng, Jun-Hao Wang and Dan Li\*, submitted.

169

致谢

致 谢

时光如白驹过隙，博士生活转眼即逝，回首走过的每一天，有苦有乐，感慨良多，一路的艰辛与不易更使我感受到导师、朋友、和家人的关怀和帮助。

从硕士三年到直接转为博士三年，我在李老师的课题组度过了六年的美好时光，回首过去，衷心感谢我的导师李丹教授在学习和生活上对我的包容、关怀和指导。感谢李老师给我提供了自由的生活和科研环境。李老师渊博的专业知识，严谨的治学态度，精益求精的工作作风，勤勤恳恳的工作态度和高效的工作效率深深影响了我，使我终身受益，是我以后生活和工作上的楷模，谨以此文表达我对恩师最诚挚的敬意和谢意。

衷心感谢课题组李冕师兄在课题讨论、文章修改以及理论计算方面对我的关心和帮助，他的睿智和对科学的孜孜不倦都给我留下了深刻的印象，也给予我很多启迪和帮助。

詹顺泽师兄和高国芬师姐是我在该研究方向入门的领路人，感谢他们在课题和生活上对我的帮助。

感谢郑霁同学在理论计算方面的帮助，也感谢汕头大学化学系佟庆笑、黄晓春、尹业高、周小平，陈广慧，鲁福身，杨菊蓉等诸位老师的关心和帮助。

感谢倪文秀师姐，也感谢课题组其它同学的热情帮助。

感谢我的家人对我的无私付出与默默支持，感谢我的妻子张莹对我的关心和帮助。衷心感谢所有关心和帮助过我的人

本工作得到国家自然科学基金的资助，特此致谢。

王俊豪

2014年4月15 日

170