



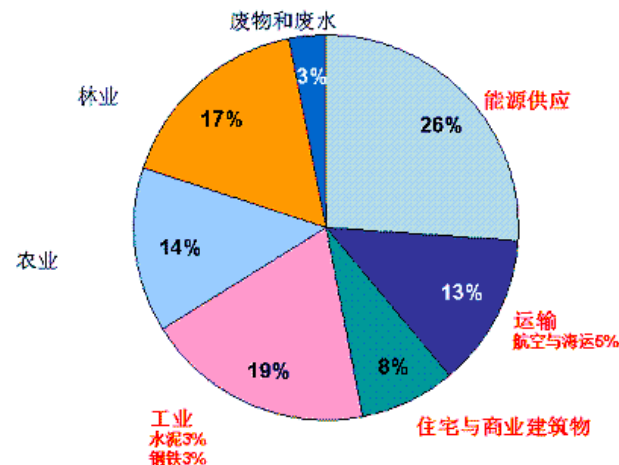
第9章 金属-有机框架材料

- 金属-有机框架材料简介
- 金属-有机框架材料分类
- 金属-有机框架材料制备方法
- 金属-有机框架材料应用领域

环境污染与能源危机

温室气体效应

根据联合国政府间气候变化专门委员会（IPCC）规定，目前由人类活动引起的大量聚集在大气中的温室气体主要是二氧化碳、甲烷、一氧化氮、六氟化硫和两组工业气体氢氟烃（HFCs）和全氟烃（PFCs）



2004年人为CO₂排放- 490亿吨

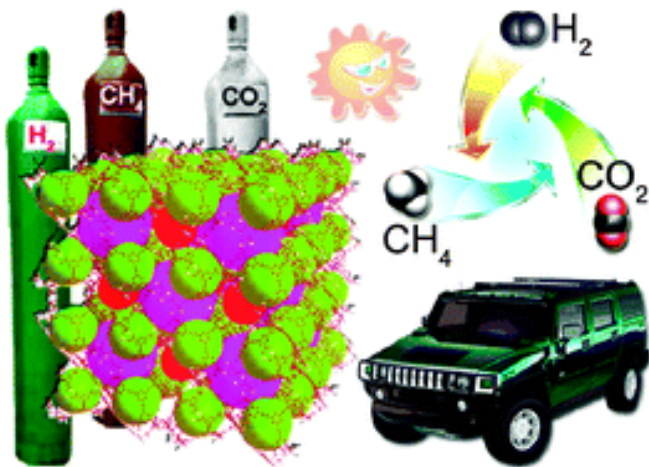
资料来源：2008年G8气候小组报告（最初来源：政府间气候变化专门委员会2007年综合报告）



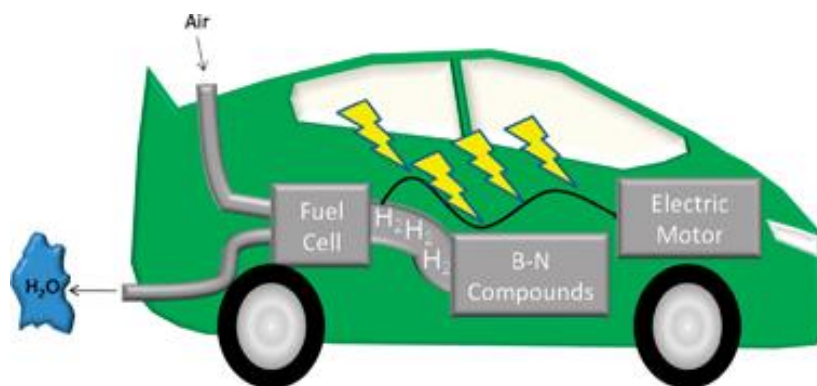
环球科学
www.sciam.cn

解决办法

- 1, 捕获并存储排放的气体
- 2, 开发基于氢的清洁能源



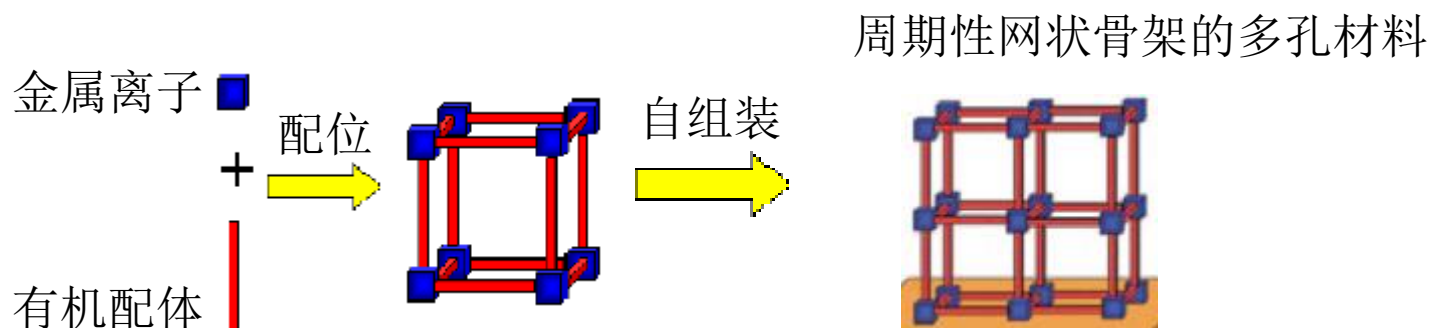
新材料存储 金属有机骨架材料MOFs



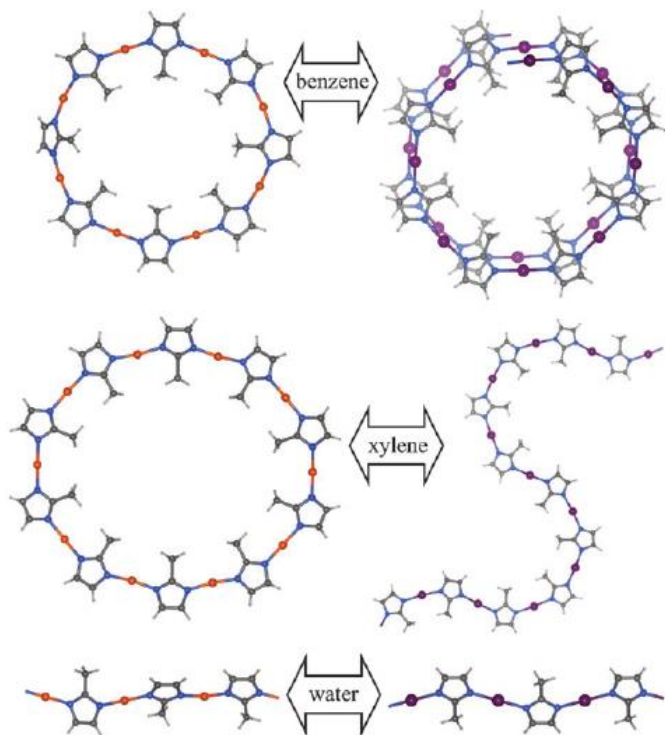
MOFs材料简介



金属-有机框架(Metal Organic Frameworks, MOFs)材料是一种利用有机配体与金属离子间的配位作用通过自组装形成的具有周期性网状骨架结构的多孔材料。又称为多孔配位聚合物 (PCPs)

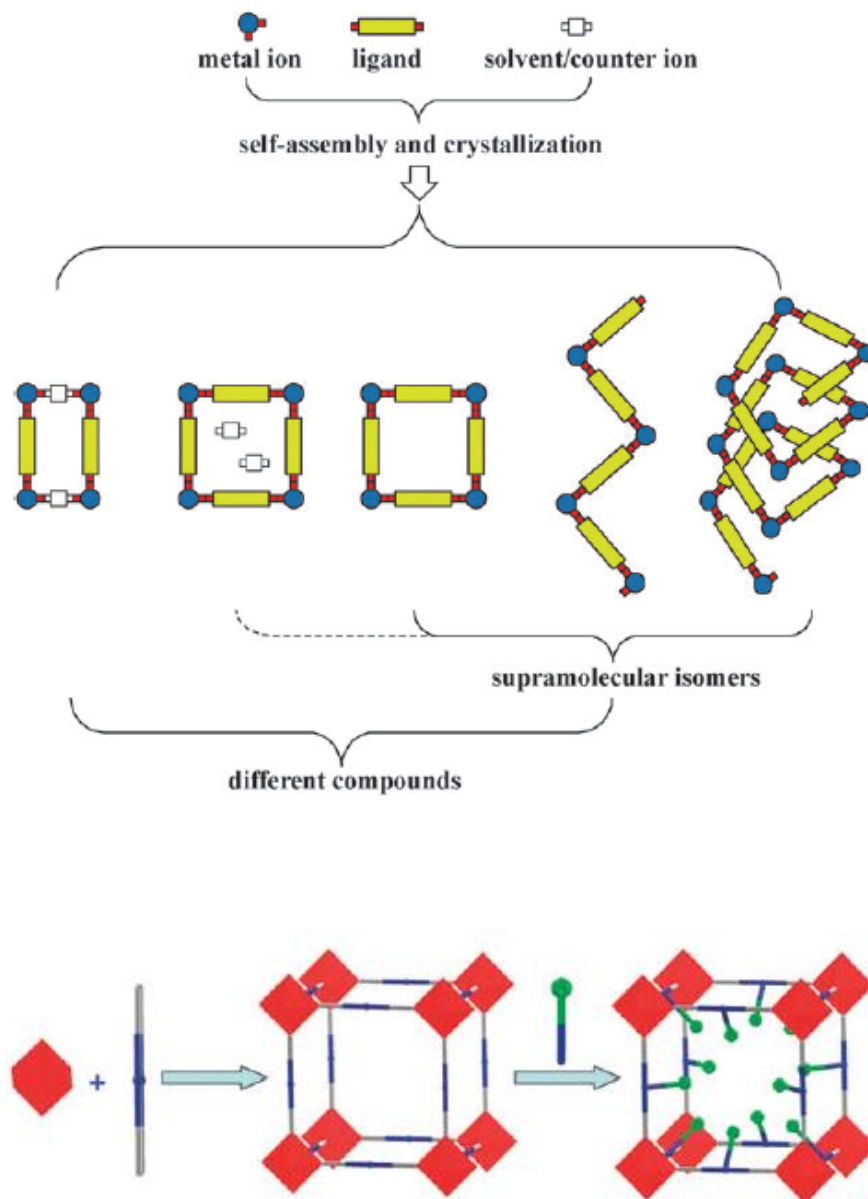


金属离子

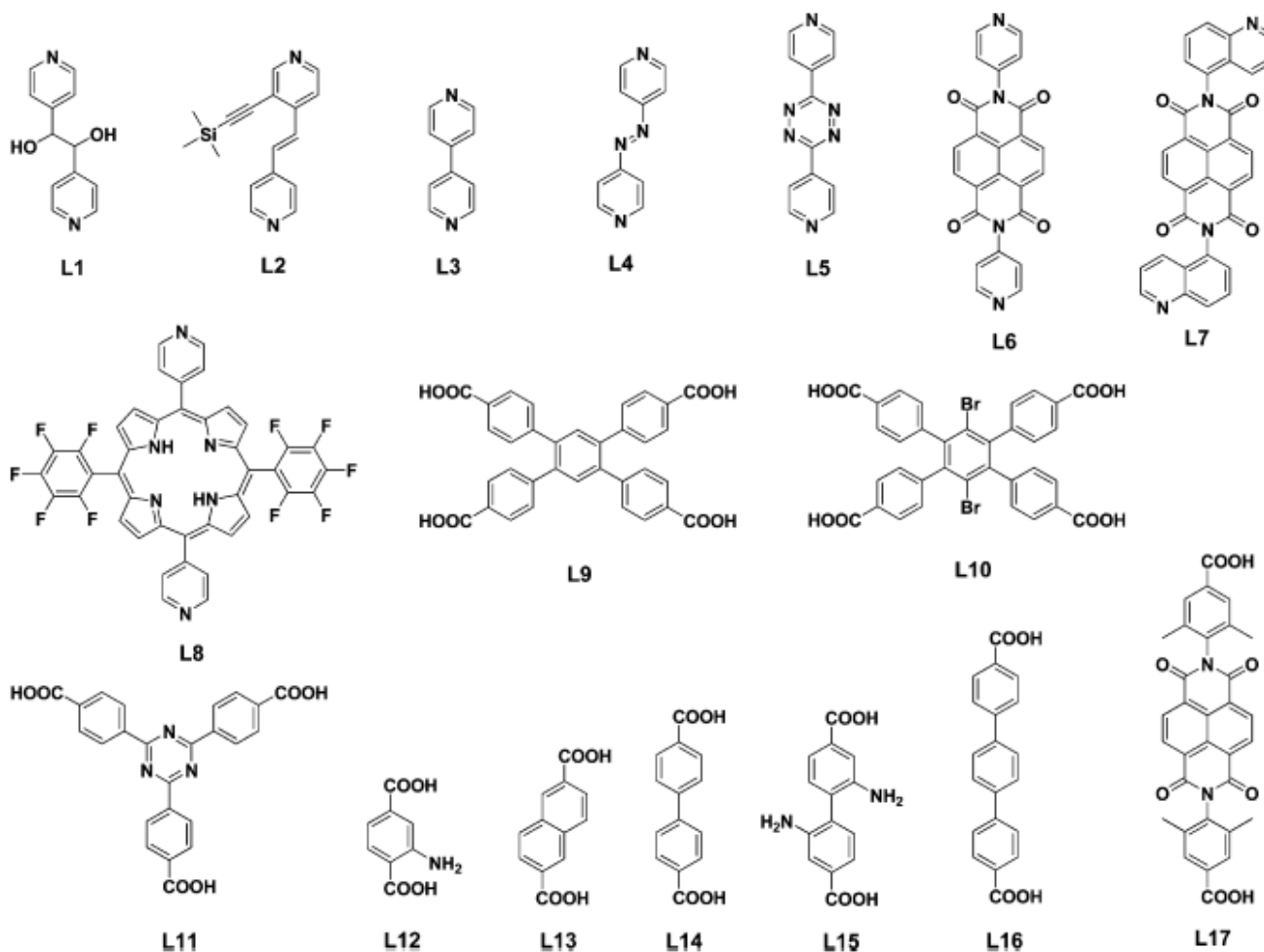


Cu

Ag



配体的种类



结构特点：

- 具有较高的孔容和较大的比表面积
- 孔道种类多样性
- 孔道尺寸存在可调节性
- 引入官能团可进行孔道功能性调控



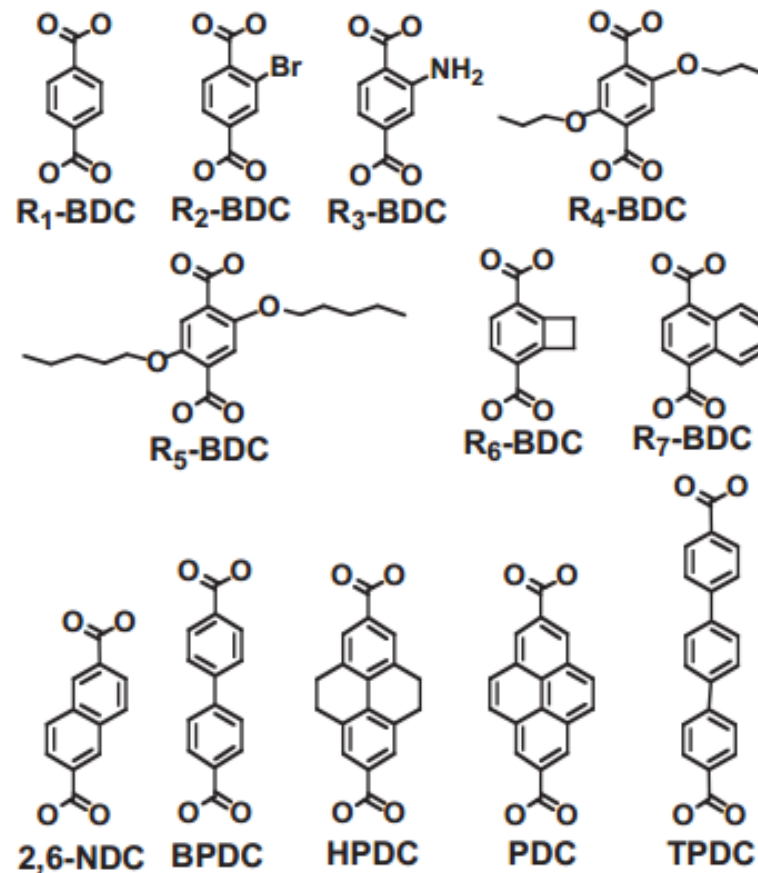
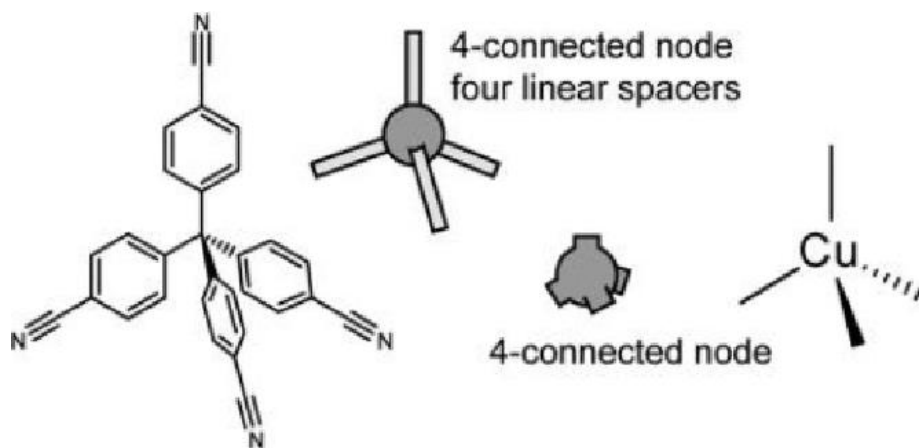


潜在应用价值：

- 气体存储
- 气体分离
- 异相催化
- 化学传感
- 非线性光学
- 能量存储和转化(电池和太阳能电池)
- 药物传输
- 生物成像

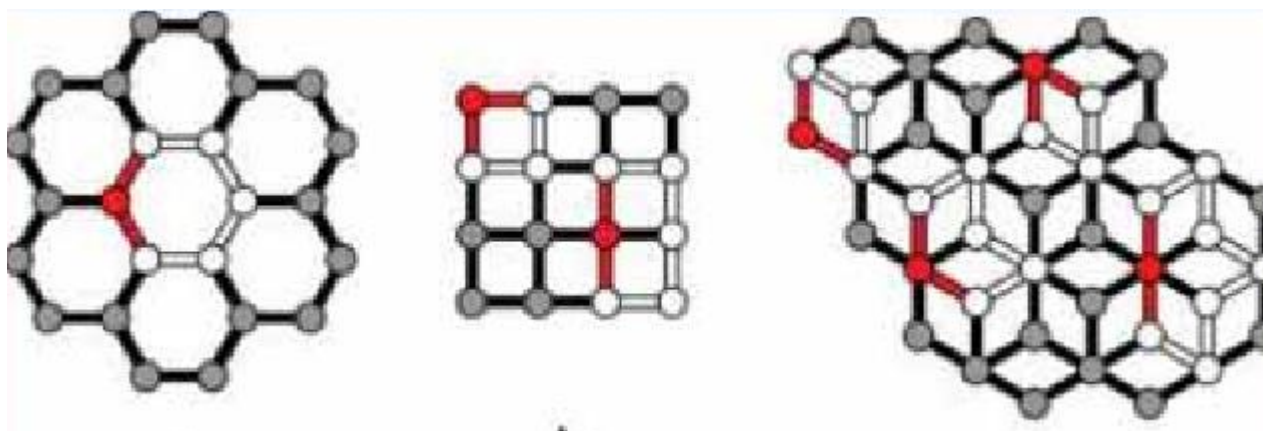


金属有机框架材料的设计合成



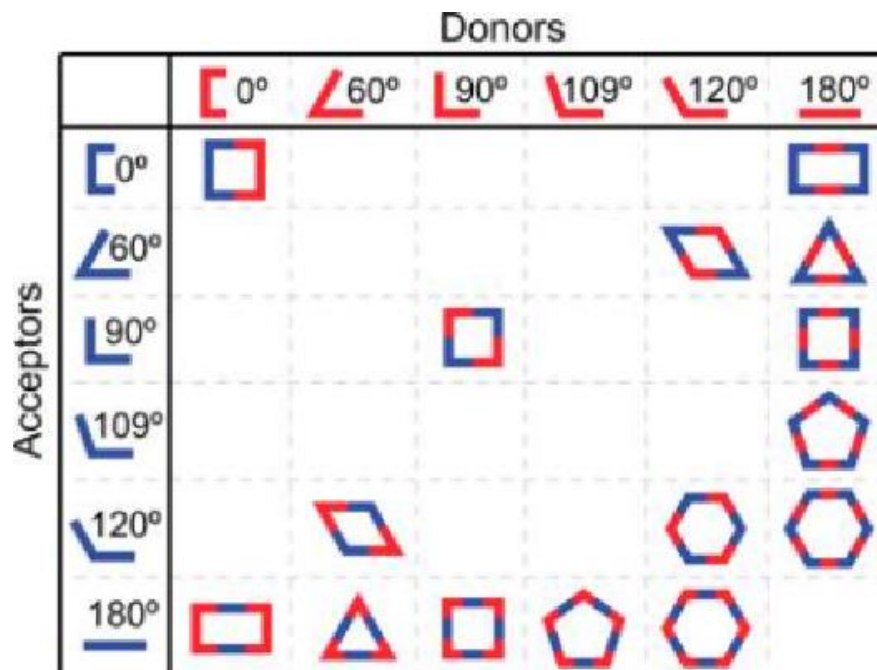
基本结构单元：金属 + 配体

金属有机框架材料的设计合成

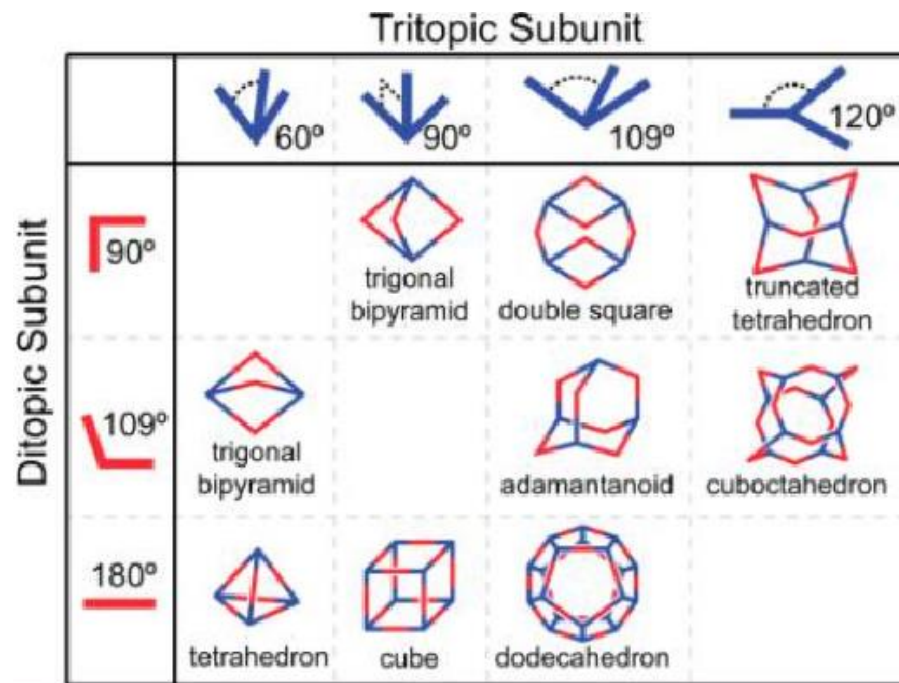


几种典型的节点分类

金属有机框架材料的设计合成



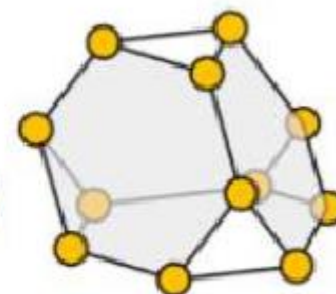
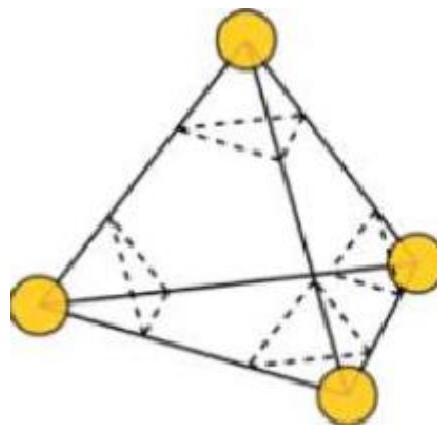
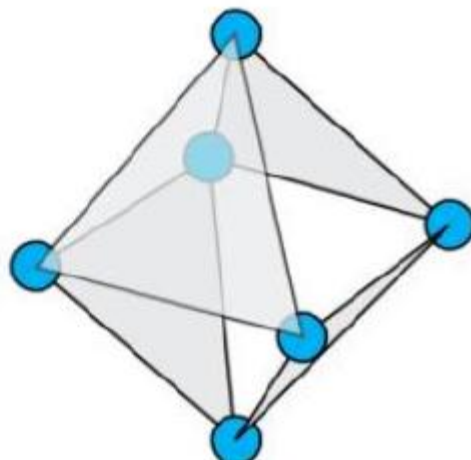
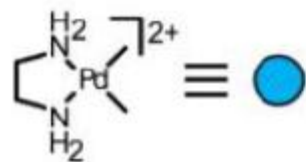
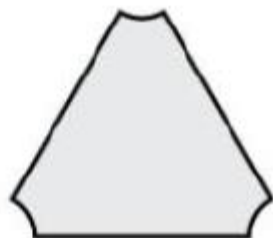
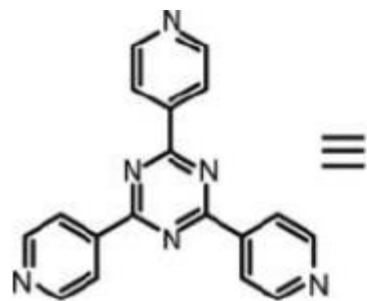
二维



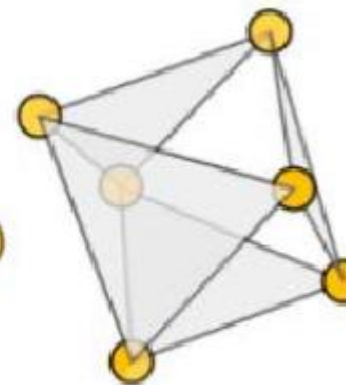
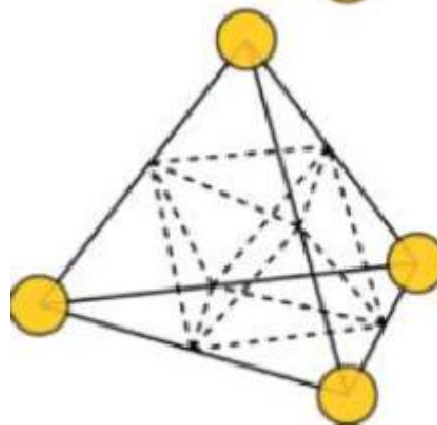
三维



金属有机框架材料的设计合成



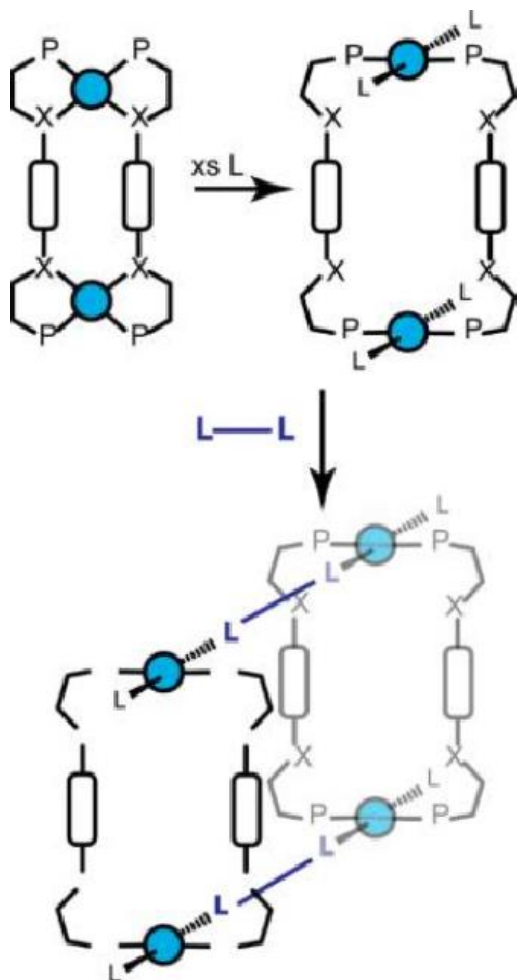
hexagonal panels



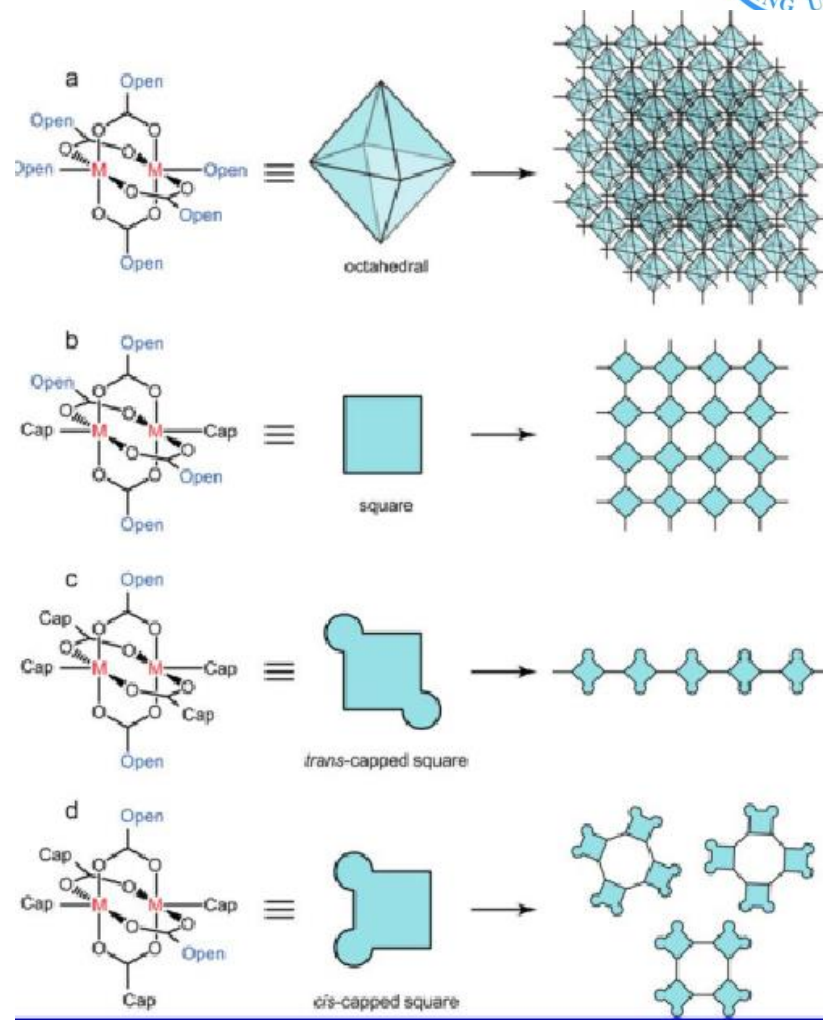
trigonal panels



金属有机框架材料的设计合成



弱相互作用



强相互作用



金属有机框架材料合成的影响因素

(1) 金属离子。金属离子的选择往往可以决定所合成结构的基本性质。如选用 d^{10} 的金属离子，一般可以得到荧光 MOFs 材料，提高其荧光性能，加强其在荧光方面的广泛应用。如选用铜、钴、铁或镧系金属，一般可以探究其所呈现出来的磁性情况。同样，一些贵金属的配合物，如铱的配合物，在光学器件和发光上都有很好的应用价值。

(2) 有机配体。有机配体的选择对最后所得到的结构也具有指导作用。一般柔性、长链的配体可以有多种配位模式，并且可以进而得到多种拓扑结构的化合物。但是用这种配体合成的化合物，往往不存在孔道或较大的笼，所以对这类化合物的应用前景就会受限制。而如果我们采用刚性，并带有功能性官能基团的配体时，通过变换不同的实验条件，就可以得到较为理想的孔道或笼。孔道和笼的存在就会使这类化合物具备更广泛的应用前景。





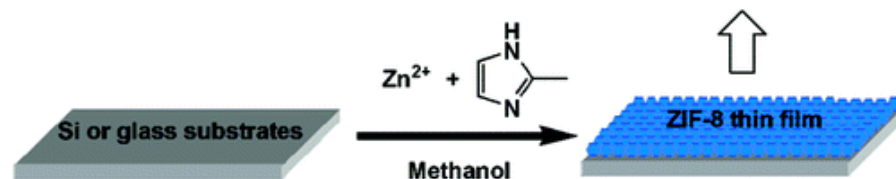
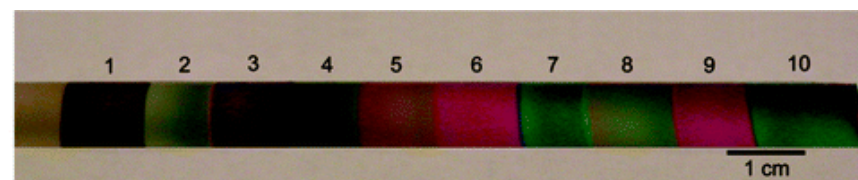
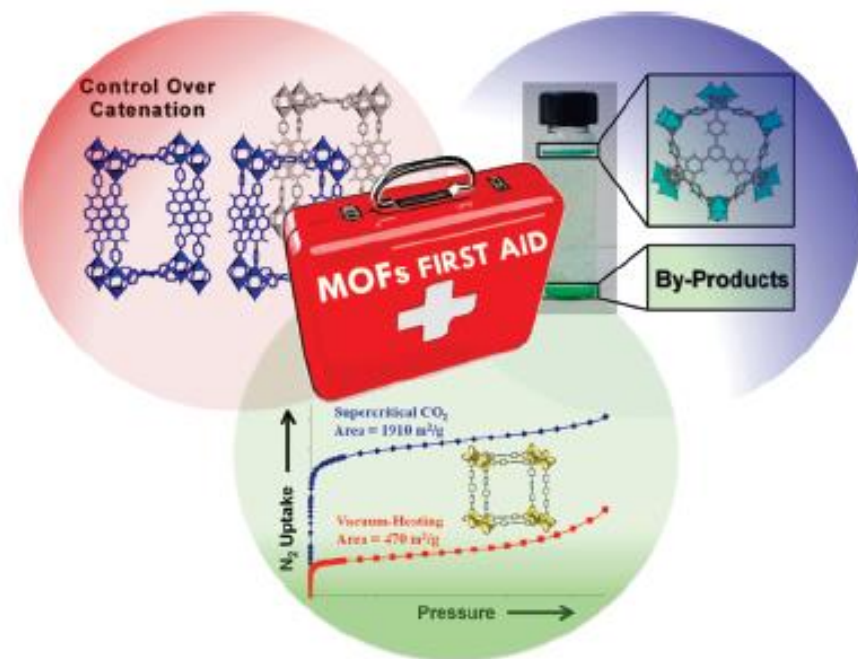
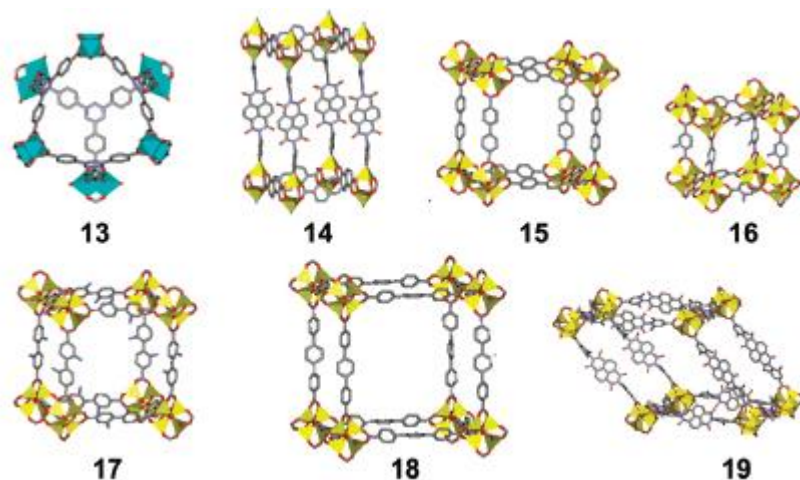
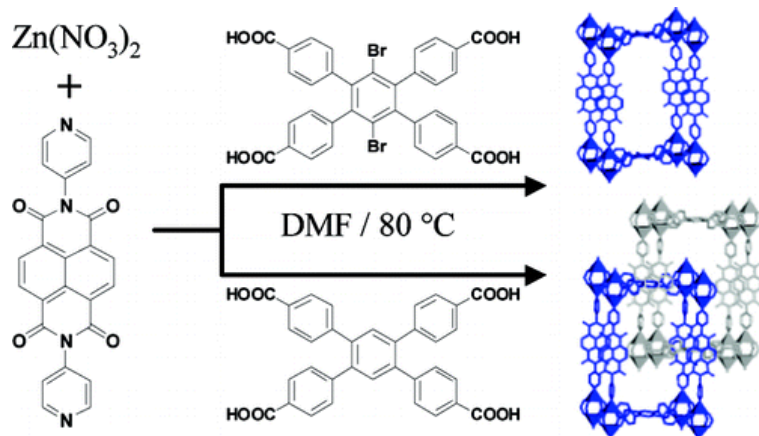
金属有机框架材料合成的影响因素

(3) 反应溶剂。溶剂的选择和对比对最终所得目标产物起到至关重要的作用。溶剂一般是用来溶解金属盐和所选的有机配体，并且还起到了调节体系整体 pH 的作用。一方面，所选溶剂以及混溶剂之间的不同配比会对不同的反应物的溶解度不同，从而影响最终生成的产物。另一方面，溶剂也可以作为模板剂，填充在所得结构的孔道或笼中，或与金属配位影响 MOFs 的结构，并且还可以去质子化，或者诱导得到不同孔道尺寸的化合物。通常来说，水热的条件下，可以得到致密的化合物，也就是我们所谓的配位化合物，是一种不存在孔道或者孔隙率极低的一种情况。而溶剂热，一般可以得到大孔道或者大笼，这种结构疏松，孔隙率高的结构。

(4) 温度。反应温度会影响整个反应的反应速率，温度太低太高都不是理想情况。太低时候，可能并未使反应物达到所需的活化能，使得反应不能进一步的发生；太高时候，会破坏所生成结构的成键，使化合物不能稳定的存在。一般生成 MOFs 材料的适当温度是 80 到 180 °C。溶剂热的条件适合低温反应，可以得到含有孔道或高孔隙率的结构，并且太高的温度会使溶剂分解，不利于反应的进行；水热条件适合高温反应，往往会得到紧密的化合物，也就是我们所谓的配位化合物。

(5) 反应系统的 pH。反应系统的 pH 会影响反应过程中羧酸或磺酸基配体的去质子化情况，进而会影响配体的配位方式，产生不同结构的 MOFs 材料。

常见MOF材料





MOFs材料发展历程

20世纪90年代中期，第一代MOFs材料被合成出来
孔径和稳定性受到一定限制



1999年，Yaghi等人合成具有三维开放骨架结构的MOF-5
去除孔道中的客体分子后仍然保持骨架完整



2002年，Yaghi科研组合成IRMOF系列材料
实现MOF材料从微孔到介孔的成功过渡



2008年，Yaghi研究组合成出上百种ZIF系列类分子筛材料

MOFs材料分类

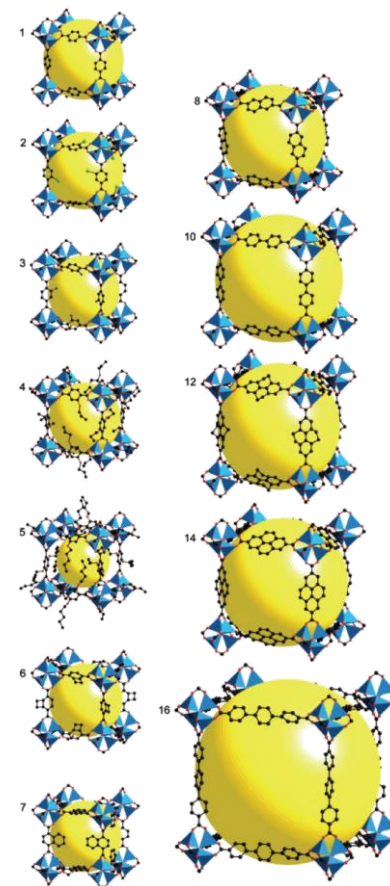
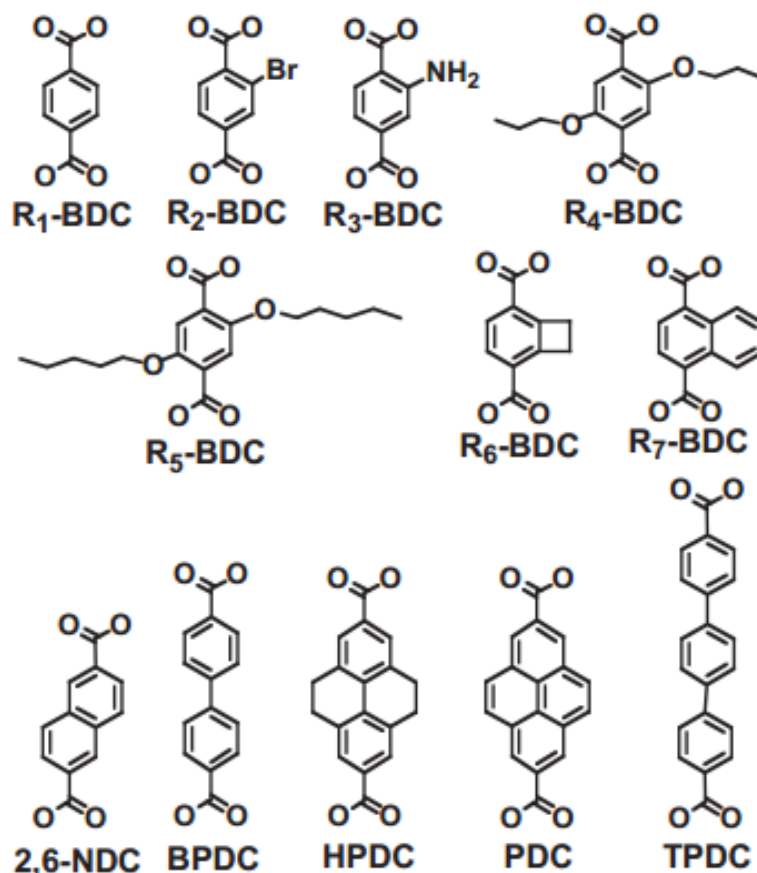


常见的金属-有机骨架材料分类

- a. IRMOF系列材料(Isorecticular Metal-Organic Framework)
- b. ZIF系列材料(Zeolitic imidazolate framework)
- c. CPL系列材料(Coordination Pillared-Layer)
- d. MIL系列材料(Materials of Institut Lavoisier)
- e. PCN系列材料(Porous Coordination Network)
- f. UiO系列材料(University of Oslo)

IRMOF材料

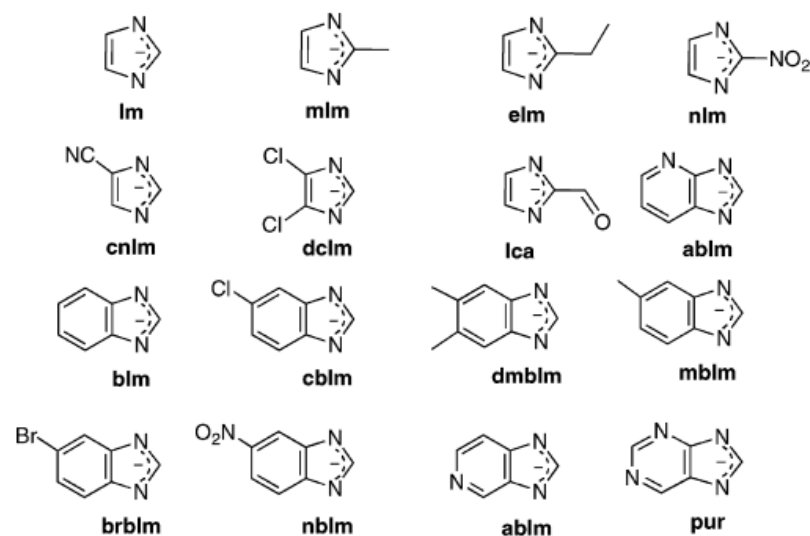
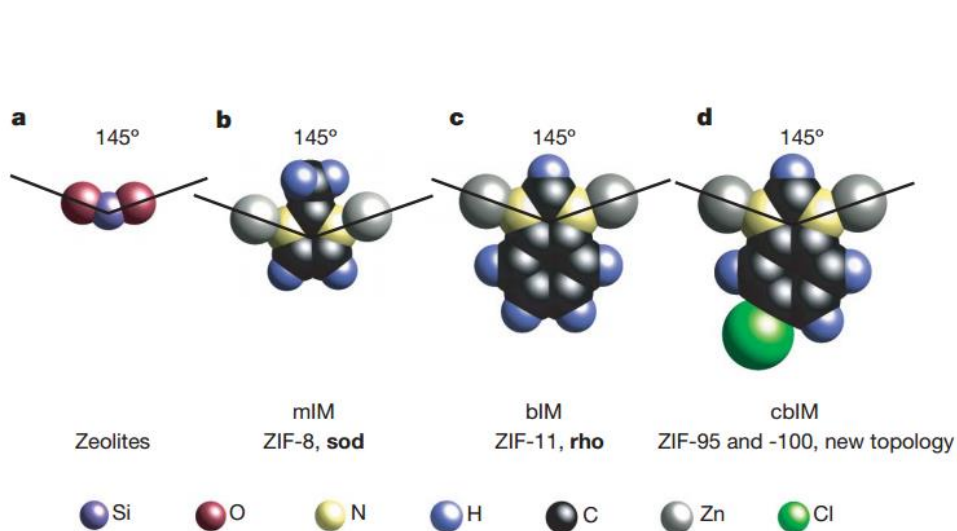
IRMOF 是由分离的次级结构单元 $[Zn_4O]^{6+}$ 无机基团与一系列芳香羧酸配体，正八面体形式桥连自组装而成的微孔晶体材料



用于合成IRMOF系列材料的不同配体

ZIF材料

ZIF, 即类沸石咪唑酯骨架材料, 是利用Zn(II)或Co(II)与咪唑配体反应, 合成出的类沸石结构的MOF材料。

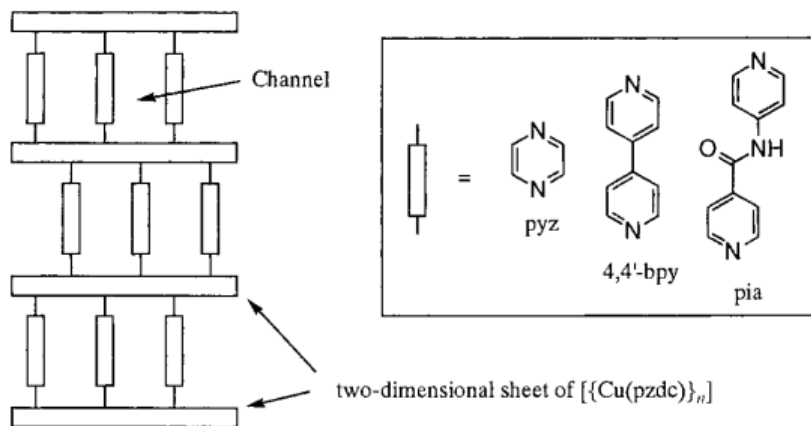


Nature, **2008**,453, 207.

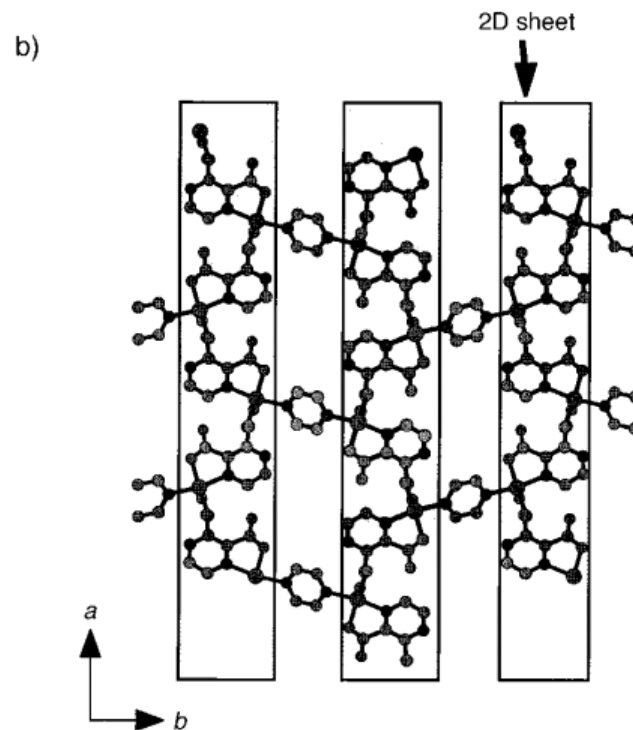
ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH. **2010**,43,58-67.

CPL系列材料

CPL材料的结构由六配位金属元素与中性的含氮杂环类的2, 2'-联吡啶、4, 4'-联吡啶、苯酚等配体配位而成。其中的四个配位位置是金属和吡嗪类羧酸配体链接而成的二维平面结构，剩下的两个位置是金属与线形二齿有机配体配位形成。



Scheme 1. Schematic representation of the pillared-layer structures of $[[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{L})] \cdot x\text{H}_2\text{O}]_n$. pzdc = pyrazine-2,3-dicarboxylate; **1**: L = pyz, $x = 2$; **2**: L = 4,4'-bpy, $x = 5$; **3**: L = pia, $x = 5$.



Angew. Chem. Int. Ed. **1999**, 38, 1-2,140-143

Angew. Chem. Int. Ed. **2008**, 120, 3978–3982

MIL系列材料

MIL材料是使用不同的过渡金属元素和琥珀酸、戊二酸等二羧酸配体合成。其最大的一个特点就是在外界因素的刺激下，材料结构会在大孔和窄孔两种形态之间转变，即呼吸现象。

由图 1-4 可以看到 MIL-53 系列材料的独特“breathing”现象使得此类材料在吸附水及二氧化碳等极性分子时表现出一定的柔韧性，材料本身的孔道会发生收缩或扩张。发生这种现象是因为水分子通过氢键与骨架相连，而当与极性分子作用时，之间会产生很强的静电力。而实验结果表明，这种现象有利于材料对 CO₂ 的选择性吸附，其示意图如下所示。

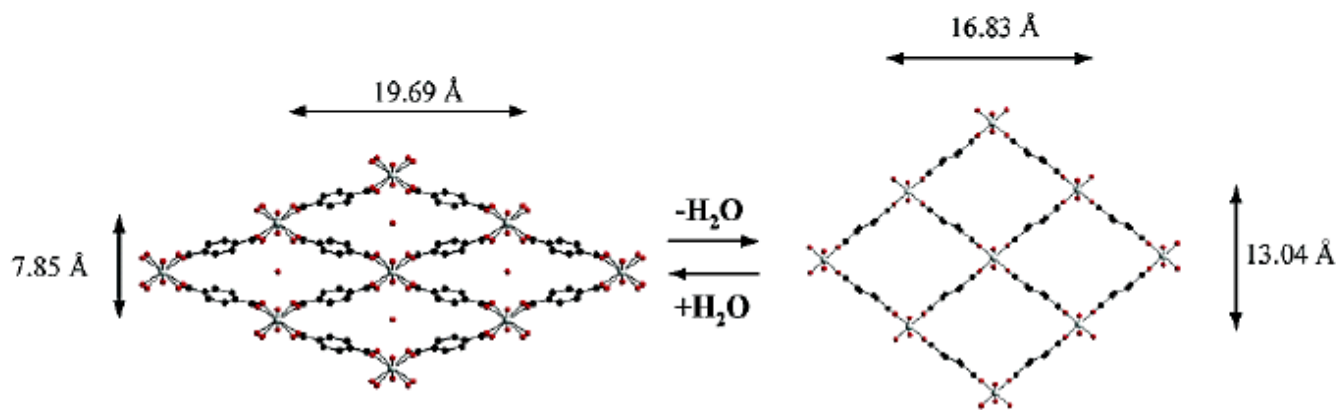


图 1-4 MIL-53 的“breathing”现象

PCN材料

PCN系列材料含有多个立方八面体纳米孔笼，并在空间上形成孔笼-孔道状拓扑结构。这种材料在气体存储方面有巨大潜力。

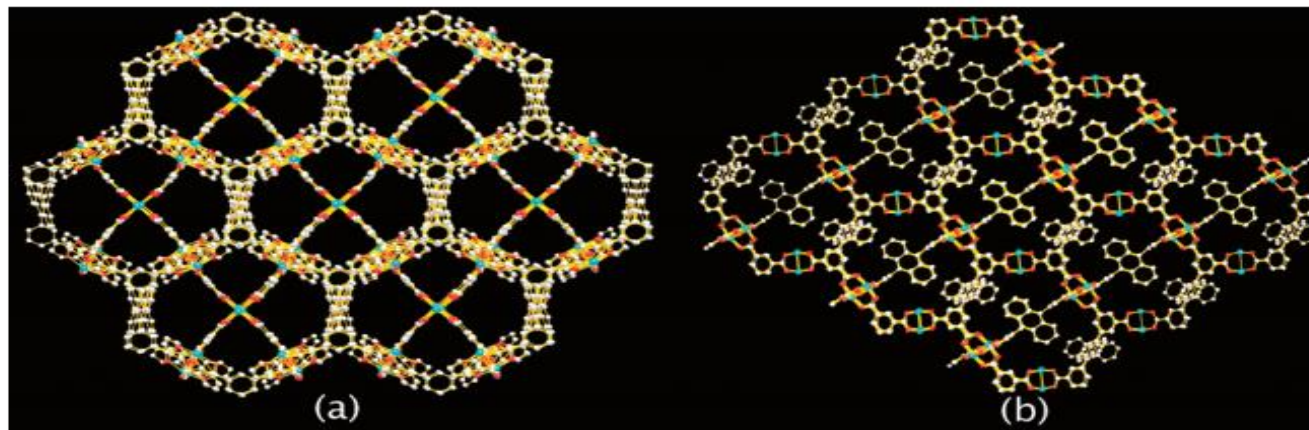


Figure 2. 3D framework of PCN-14 viewed from the (a) $[2\ 1\ 1]$ and (b) $[1\ 0\ 0]$ directions.

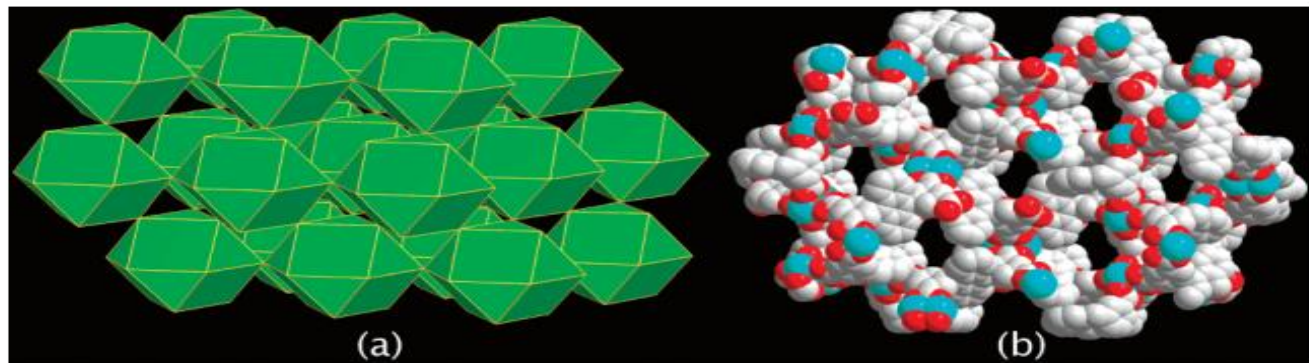


Figure 3. 3D framework of PCN-14 viewed as a (a) cuboctahedral net and (b) space filling model on the $[1\ 0\ 3]$ plane.

J. AM. CHEM. SOC. **2008**, 130, 1012-1016

UiO系列材料

UiO材料由含Zr（锆）的正八面体 $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]$ 与12个对苯二甲酸(BDC)有机配体相连，形成包含八面体中心孔笼和八个四面体角笼的三维微孔结构。

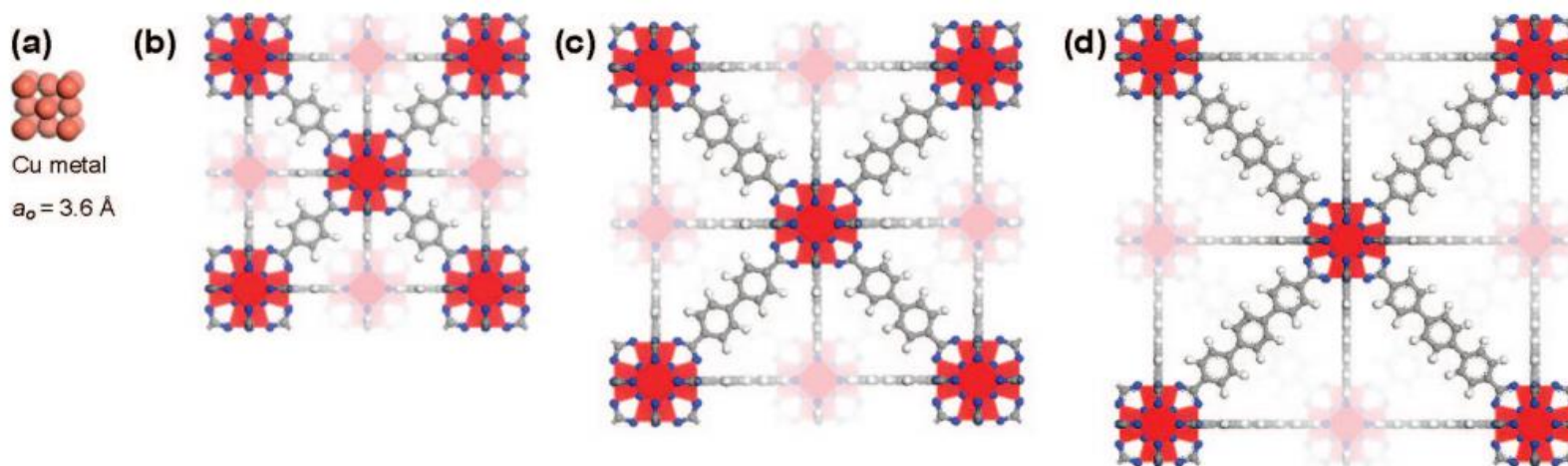
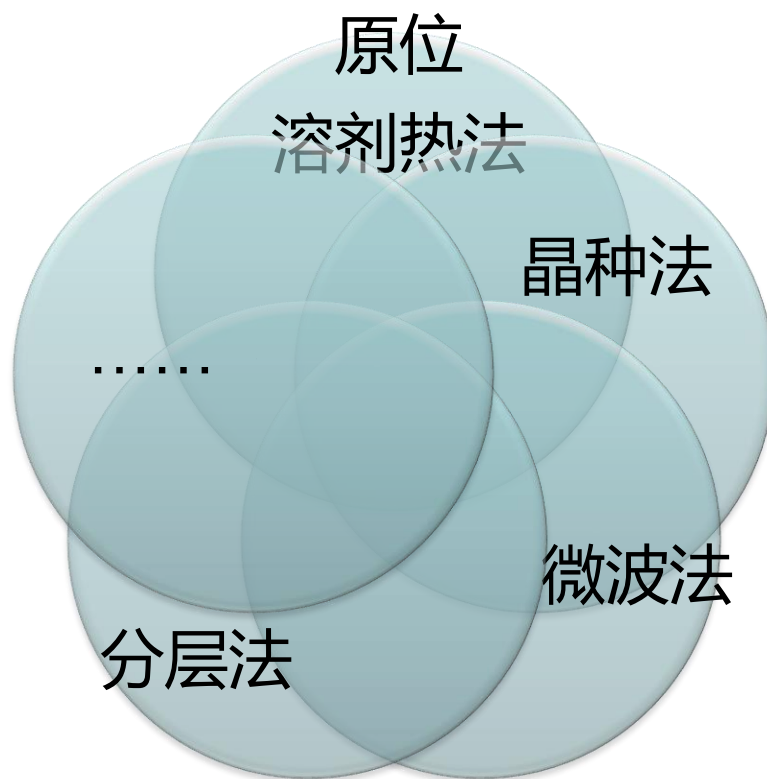


Figure 1. (a) One unit cell of copper drawn to scale with: (b) Zr-MOF with 1,4-benzene-dicarboxylate (BDC) as linker, UiO-66, (c) Zr-MOF with 4,4'-biphenyl-dicarboxylate (BPDC) as linker, UiO-67, (d) Zr-MOF with terphenyl dicarboxylate (TPDC) as linker, UiO-68. Zirconium, oxygen, carbon, and hydrogen atoms are red, blue, gray, and white, respectively.

J. AM. CHEM. SOC. **2008**, 130, 13850–13851

Chem. Commun., **2011**, 47, 9603–9605

制备方法

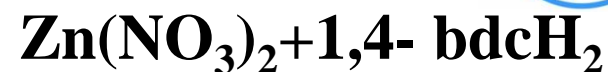


制备方法——原位溶剂热法

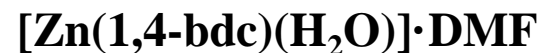
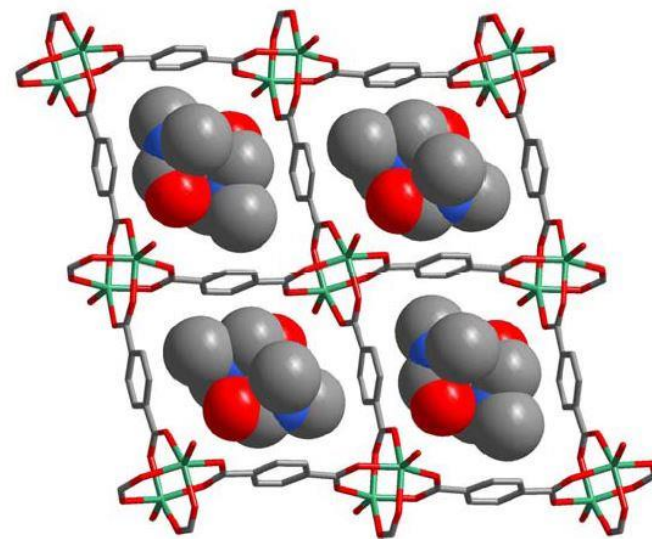
金属盐
有机配体
溶剂混合

一定温度
(100-300°C)
和自生压力下
得到MOF晶体

设备简单
对合成条件敏感
自组装层影响膜性能

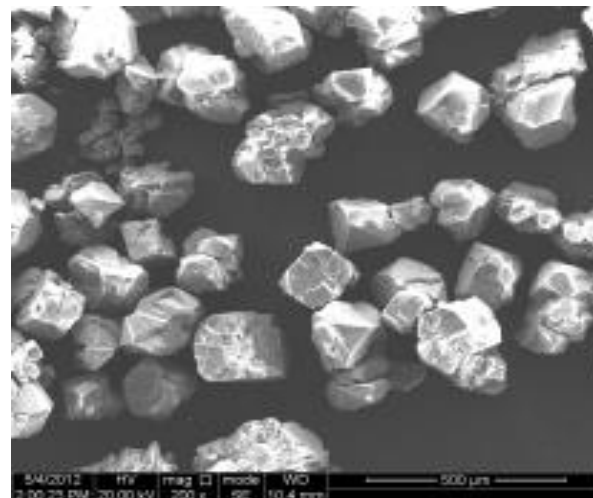
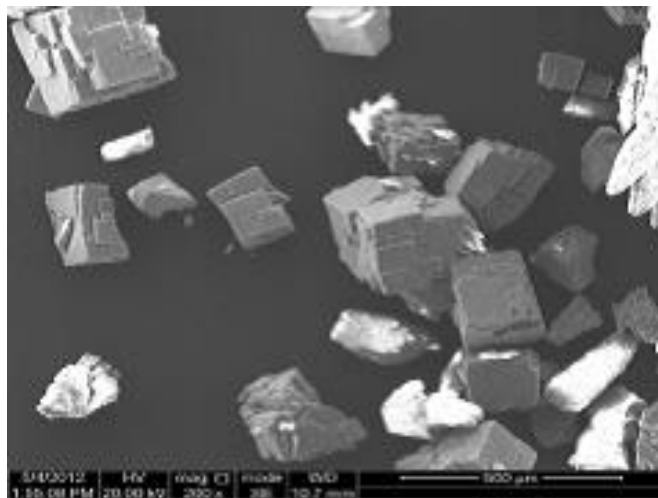


DMF

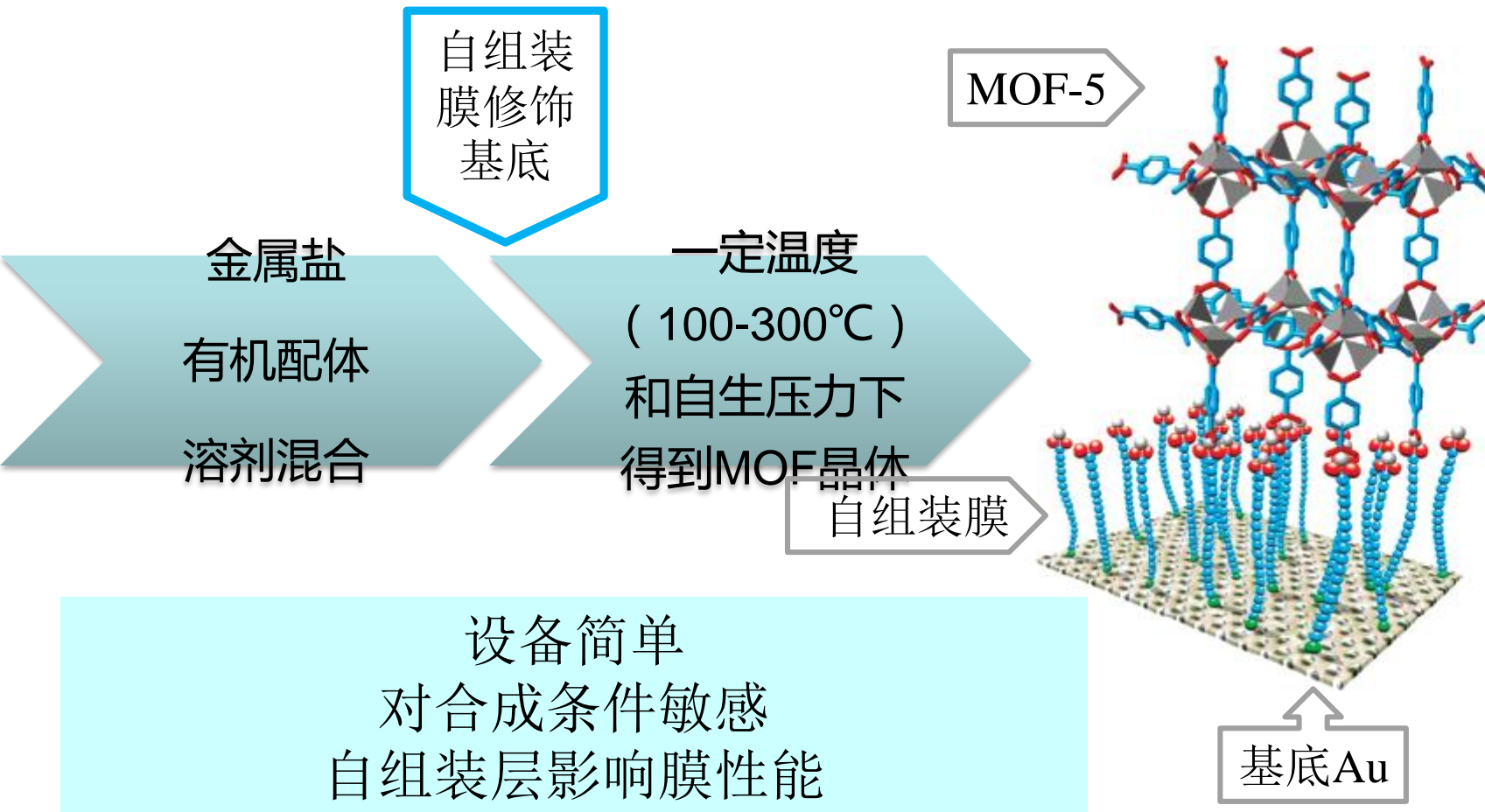


J. Am. Chem. Soc. **2005**, 127, 13744-13745

制备方法——原位溶剂热法



制备方法——原位溶剂热法



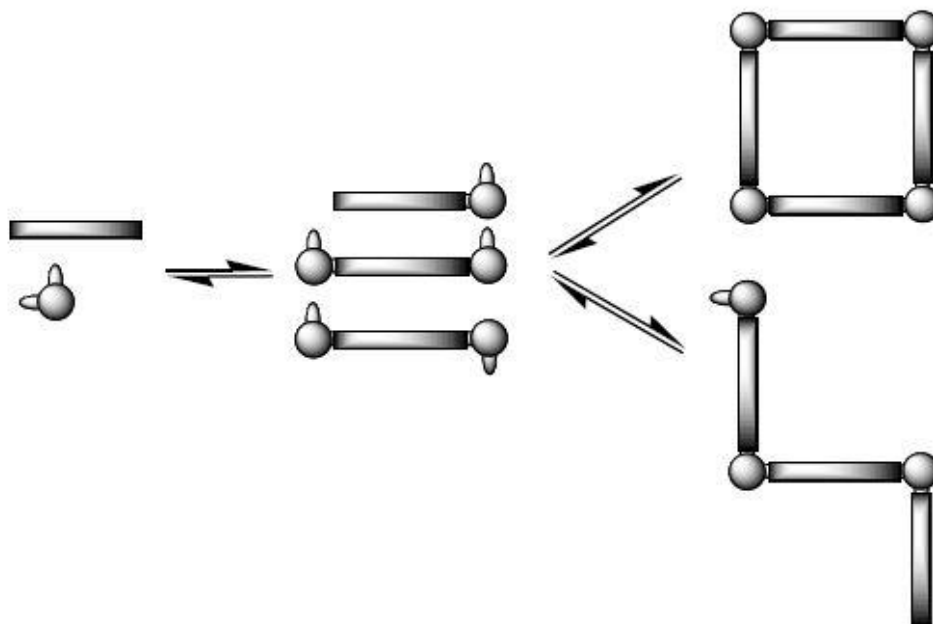
J. Am. Chem. Soc. **2005**, 127, 13744-13745

制备方法——原位溶剂热法



水热或溶剂热法是目前最常用的合成方法，通常是在聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中，将有机配体、金属盐及结构导向剂溶于水或甲醇、二己基甲酰胺、乙睛等溶剂中，于一定温度下，依靠体系的自生压力反应一段时间后，获得**MOF**材料样品。这种方法反应时间较短、解决了在室温下反应物不能溶解的问题，而且在此条件下合成**MOFs**比在室温下合成更能促进生成高维数的**MOFs**结构。

制备方法——原位溶剂热法



由两种构筑模块组装形成的可能中间体与最终产物的示意图

原位溶剂热法的影响因素



温度效应

pH值效应

模板法与添加剂法

溶剂效应

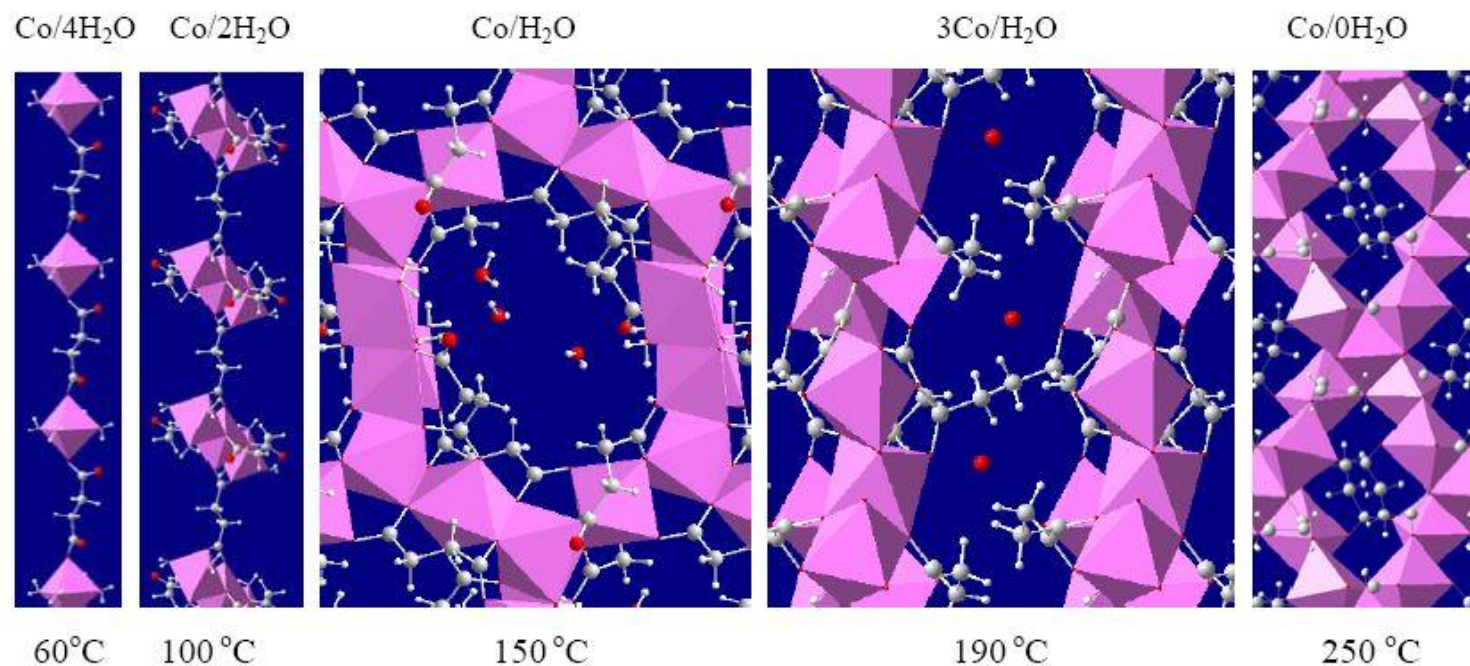
反离子效应

金属离子和配体的浓度、溶剂的极性、pH值和温度的微小的变化都会影响晶体的质量和产率的变化，或产生全新的骨架结构。

原位溶剂热法的影响因素

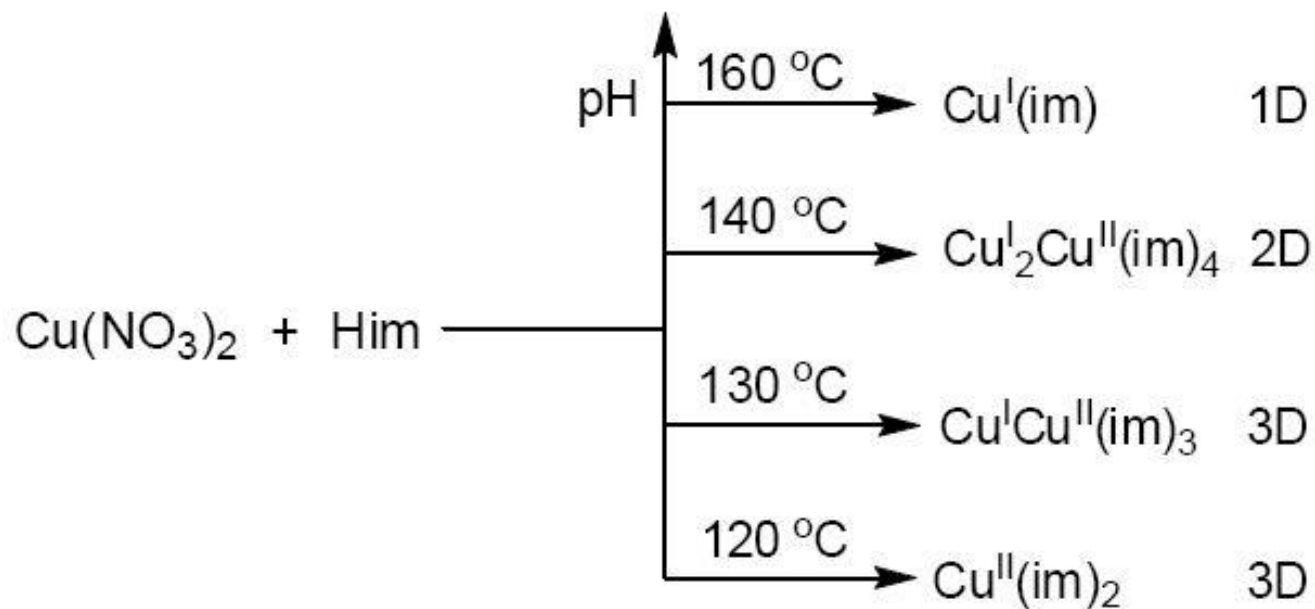
1. 温度效应

丁二酸与 Co^{II} 离子的组装系统



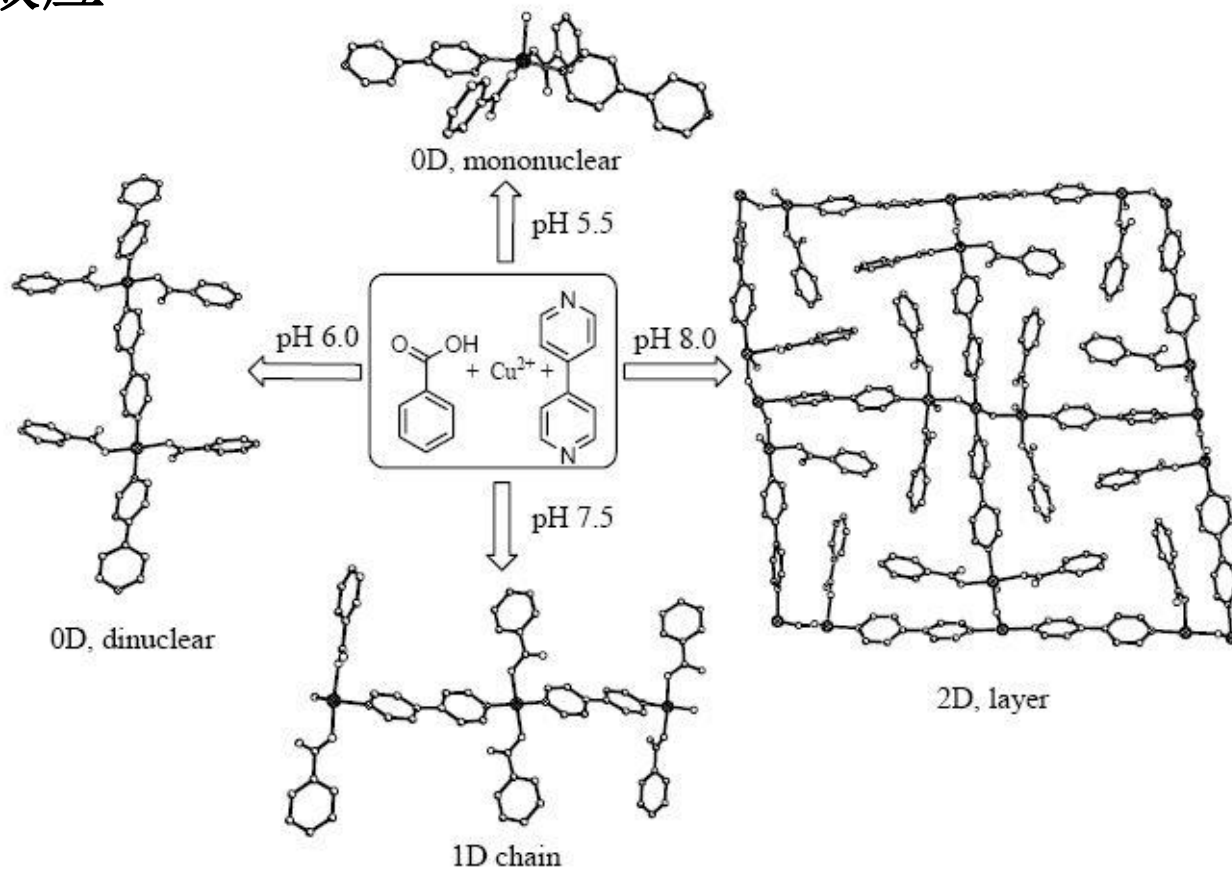
起始反应物的成份与比例相同，均为氢氧化钴：丁二酸:水 $\approx 1:1:28$

原位溶剂热法的影响因素



原位溶剂热法的影响因素

2. pH值效应



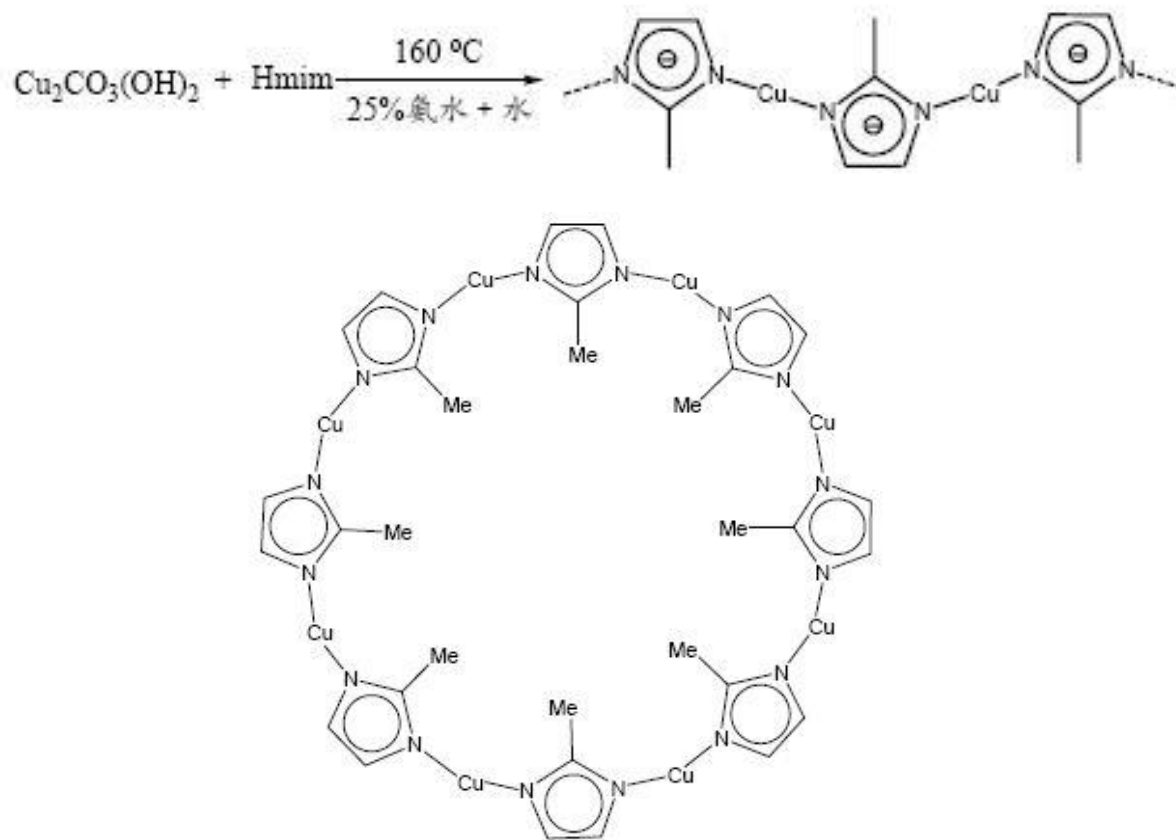
不同pH 值对苯甲酸和4,4'-bipy与 Cu^{2+} 组装的产物

随着反应体系pH值提高，苯甲酸根与4,4'-联吡啶比例从1:1开始，逐步提升到2:1。显然，高pH值有利于苯甲酸脱去质子，参与配位。与此同时，高pH值有利于4,4'-联吡啶形成桥连配位。在低pH值时，4,4'-联吡啶以单端配位、另一端不配位而以形成氢键的形式存在于化合物中。到了pH值为8.0时，4,4'-联吡啶只表现为桥连配位。另外，高pH值有利于出现羟基配体。

原位溶剂热法的影响因素

3. 模板法与添加剂法

模板法是一种广泛应用于金属配合物、无机多孔材料等领域的合成方法



理论上，要将反应体系导向热力学产物分子多边形，必须考虑以下热力学因素：降低链状聚合物的形成速度，增加形成分子多边形的稳定化能。

加入甲苯或者对二甲苯



原位溶剂热法的影响因素

4 溶剂效应

如果溶剂分子存在于产物之中，主要起模板的作用；如果溶剂分子不存在于产物之中，则在金属有机框架组装过程中起反应环境的作用。这两种作用均能影响配位聚合物的超分子结构。

不论作为模板剂，还是起反应环境作用，溶剂效应均可能影响金属有机框架组装，导致不同超分子结构的形成



原位溶剂热法的影响因素

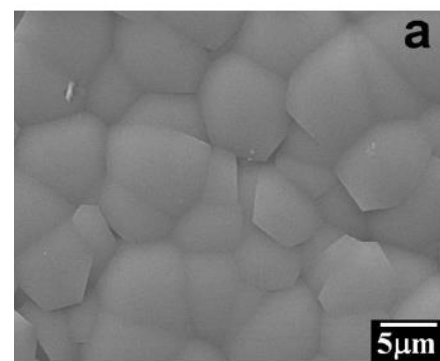
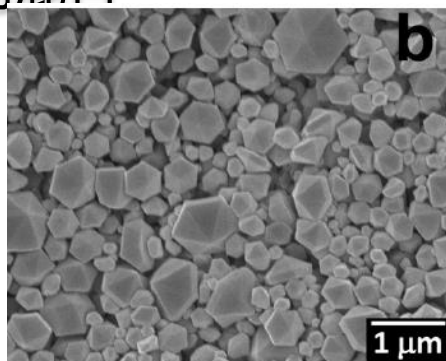
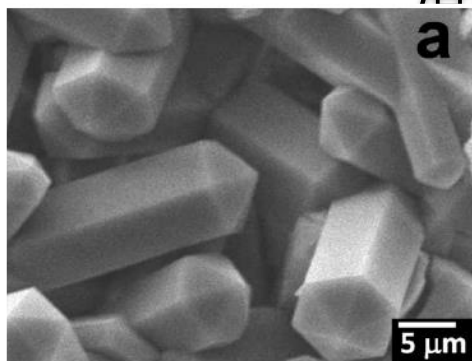
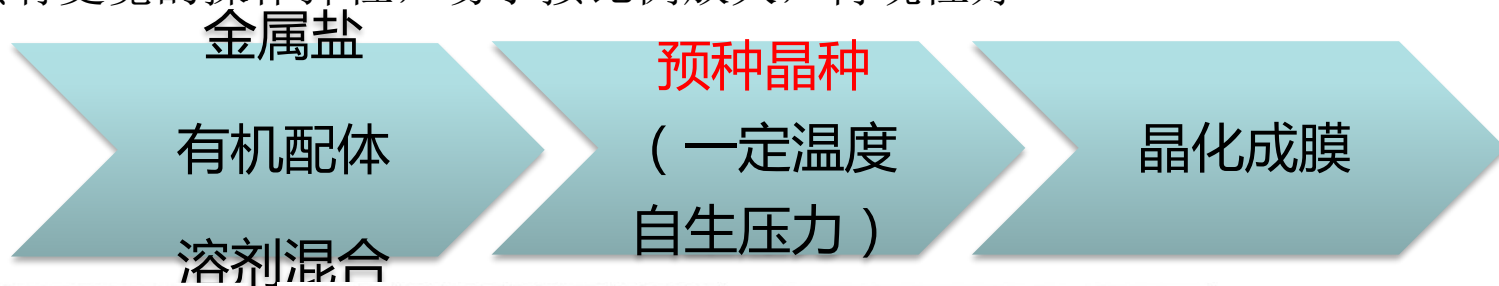
4 溶剂效应

如果溶剂分子存在于产物之中，主要起模板的作用；如果溶剂分子不存在于产物之中，则在金属有机框架组装过程中起反应环境的作用。这两种作用均能影响配位聚合物的超分子结构。

不论作为模板剂，还是起反应环境作用，溶剂效应均可能影响金属有机框架组装，导致不同超分子结构的形成

制备方法——晶种法

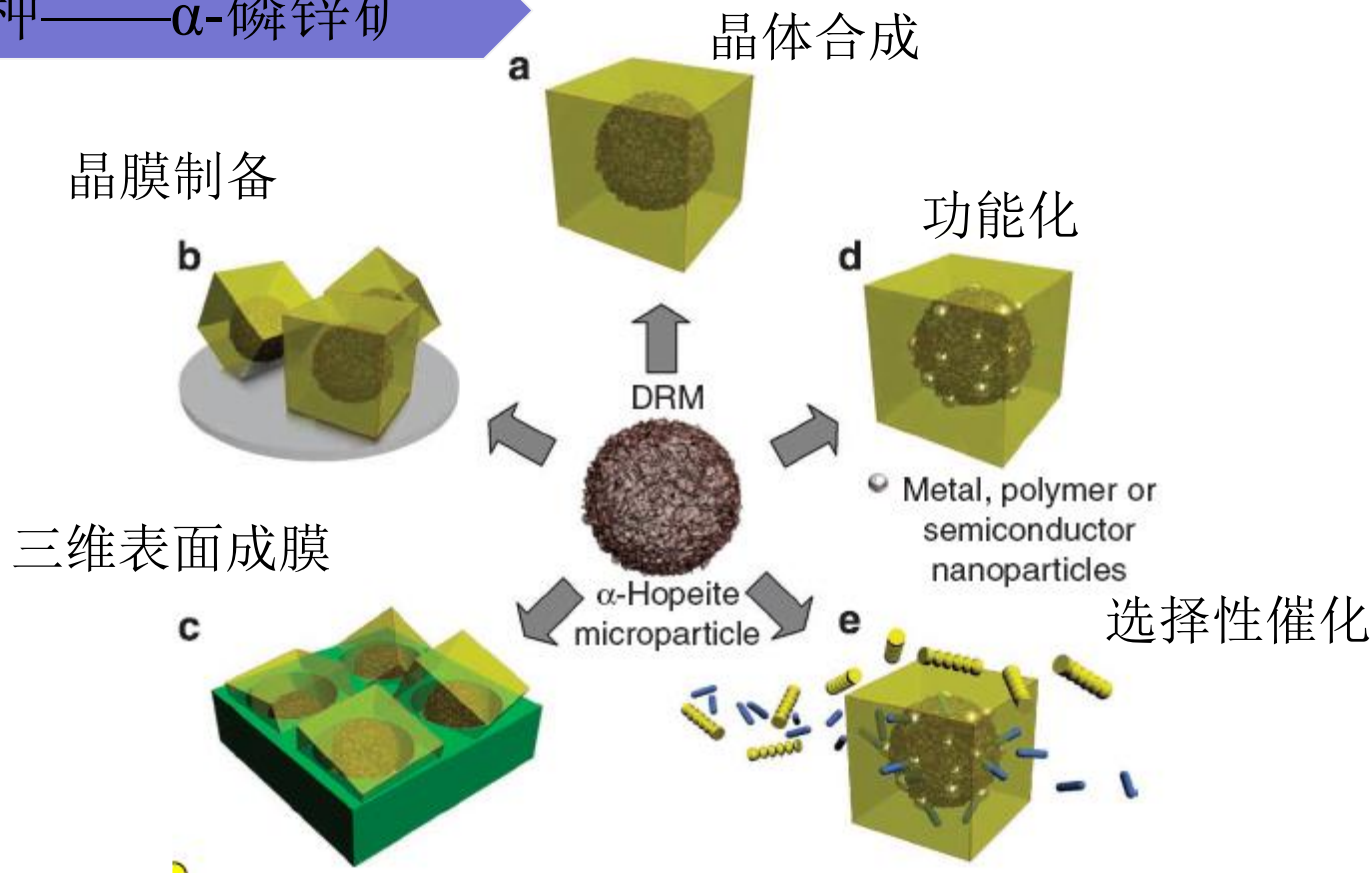
晶种法又称二次生长法。它是先将载体表面预种晶种，再置于母液中晶化成膜，与原位溶剂热合成法相比，晶种法更好地控制晶体的生长和膜的微结构，制备出具有定向性、缺陷少的高质量分子筛膜；其次它对合成的条件没有那么敏感，因此具有更宽的操作弹性，易于按比例放大，再现性好



把晶体的成核和生长过程分离开
→ 更好地控制晶体的生长和膜的微结构

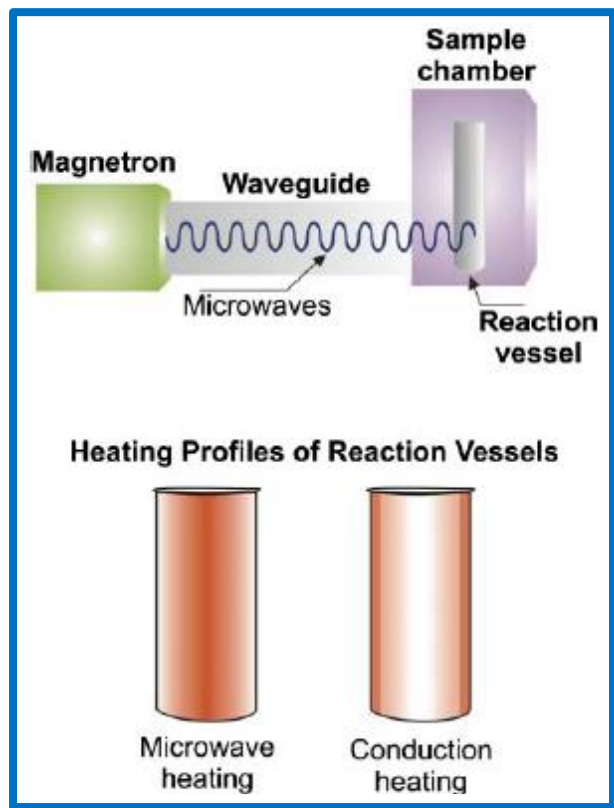
制备方法——晶种法

MOF晶种—— α -磷锌矿



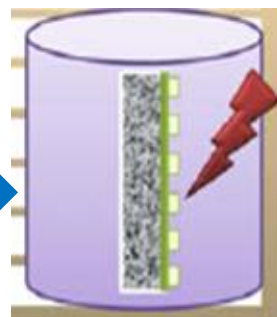
α -磷锌矿具有促使MOF-5成核的特殊功能

制备方法——微波法

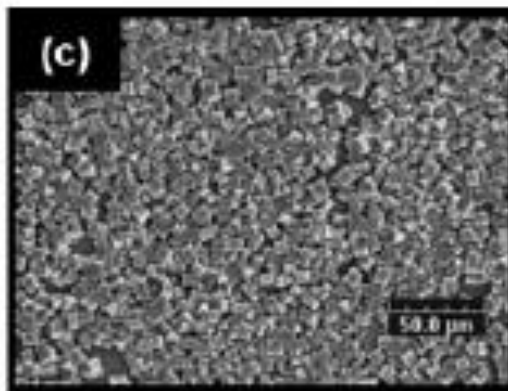
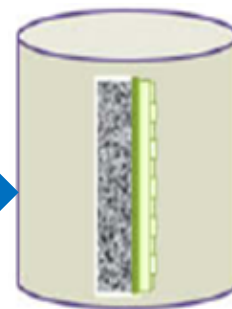


节约制备时间
晶体颗粒较小

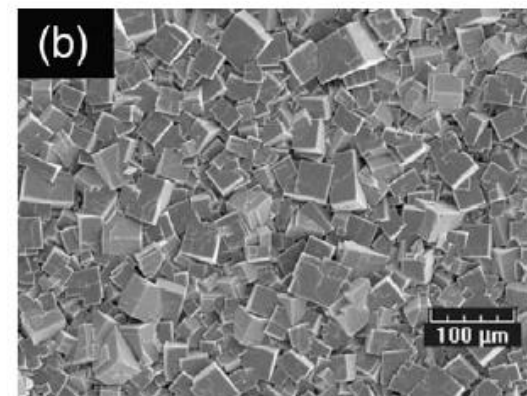
微波
快速结晶



溶剂热
二次生长



微波法30s



微波辅助快速晶种法

Microporous Mesoporous Mater., **2009**, 123, 100-106
Chem. Commun., **2008**, 21, 2441-2443

制备方法——微波法



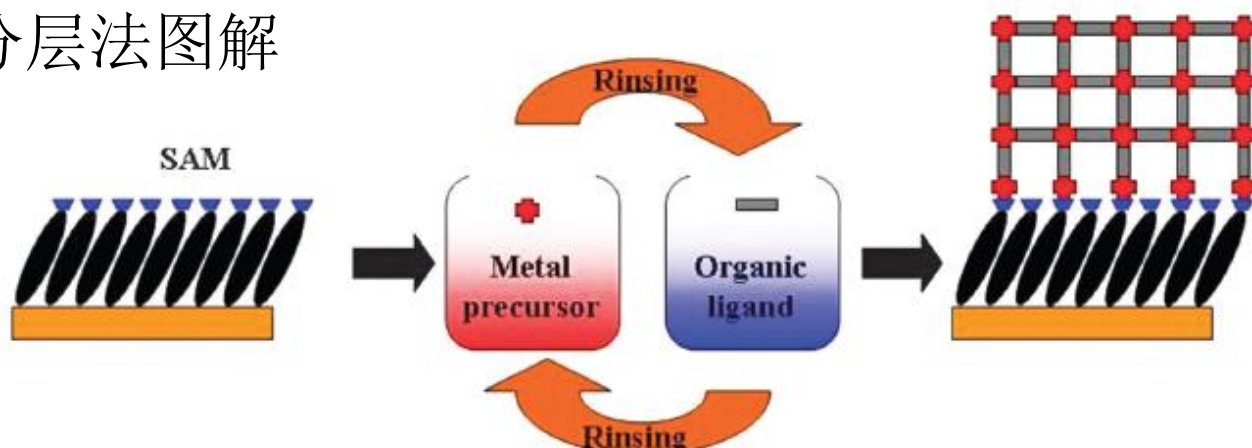
因为能量只在反应的混合物中，能量是由大量的材料直接产生的，而不是通过表面传导的（图-底部）。微波加热几乎是瞬间发生的，不加热空气和容器，允许使用加压后溶剂沸腾点之上的温度。这种加热是特殊的，是用不同的材料响应不同的微波能量。

在微波加热中，最重要且最有帮助性的参数是放射能量和设备。

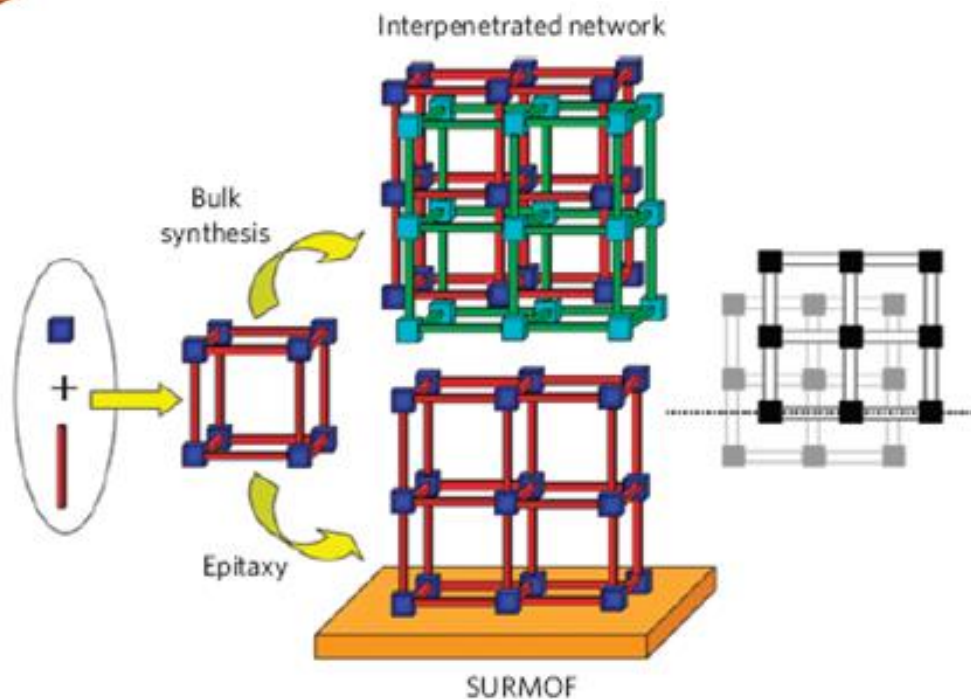
微波法合成的最佳反应条件，大体上反应发生在几秒到几分，极少超过一小时。相比于传统的水热合成法，微波辅助合成法大大节约了反应的时间。

制备方法——分层法

分层法图解

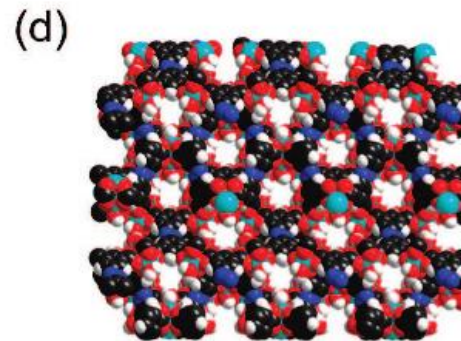
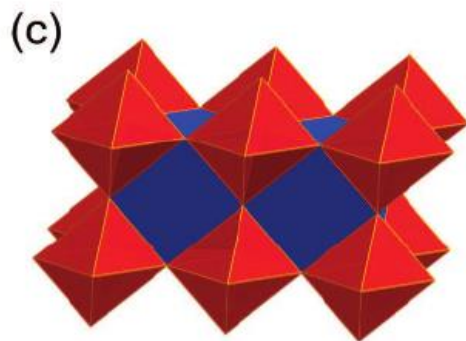
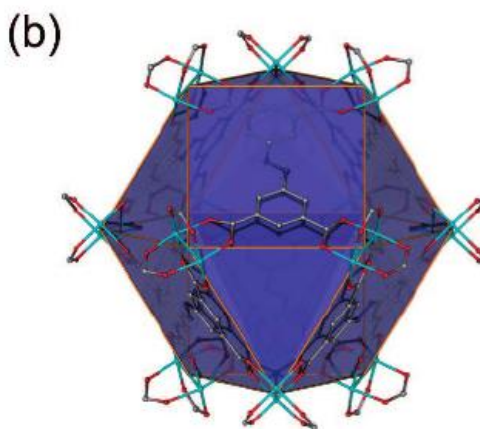
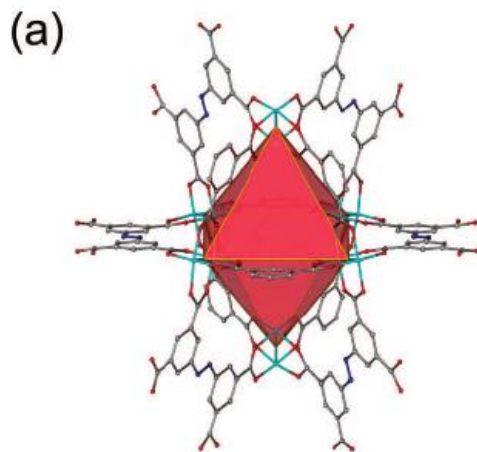


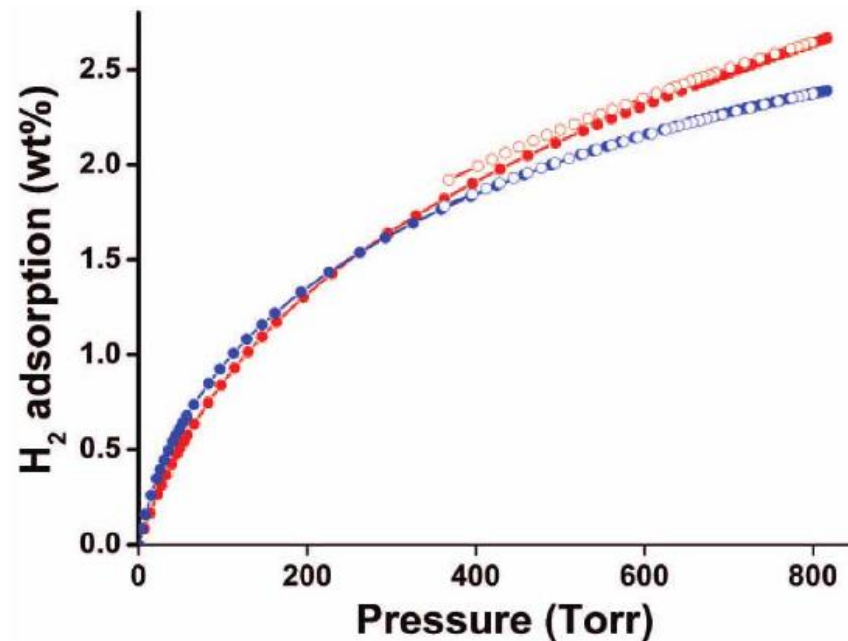
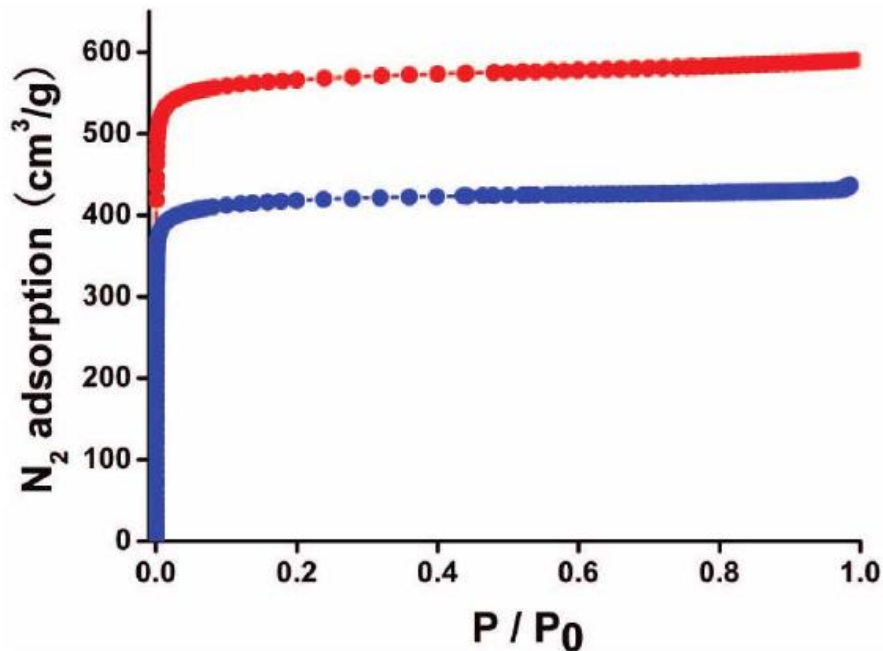
- 高度有序、均匀、平整的MOF膜
- 实现晶体的高度取向性
- 合成其他方法无法得到的MOF结构



Materials, **2010**, 3, 1302–1315

Nat. Mater., **2009**, 8, 481–484





PCN-10 和 PCN-11 都具有多孔性, 并且朗缪尔表面积分别为 1779 和 2442 m^2/g , 这相当于 BET 值为 1407 和 1931 m^2/g

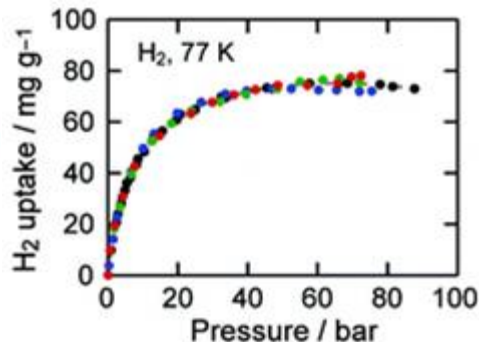


应用领域——气体储存



氢气

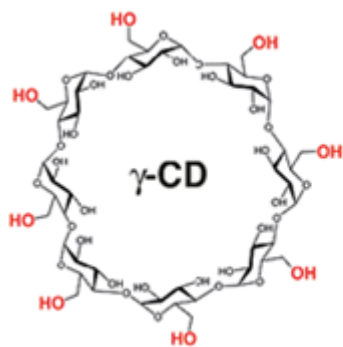
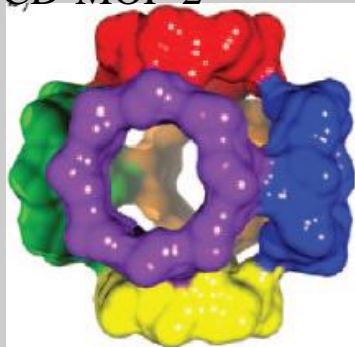
MOF-177



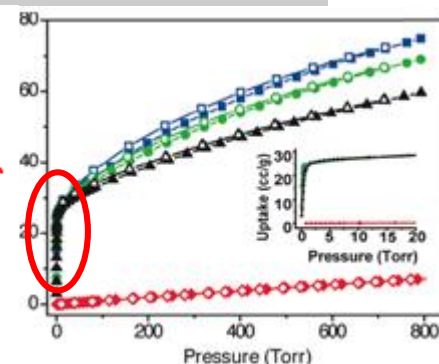
突破DOE储氢目标：
7.5wt. %

二氧化碳

CD-MOF-2

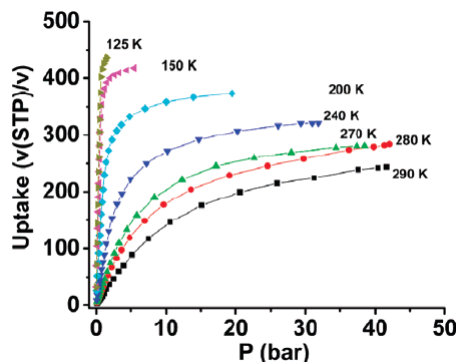
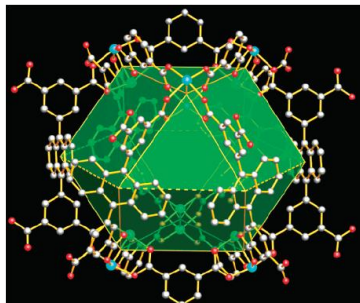


可食用的 γ -CD
环式糊精为原料
绿色合成方法



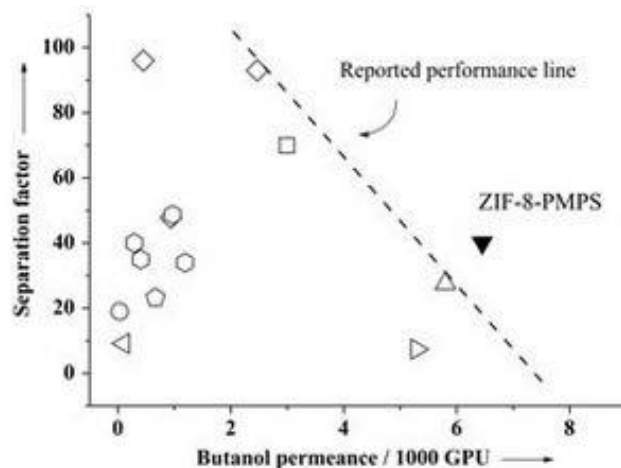
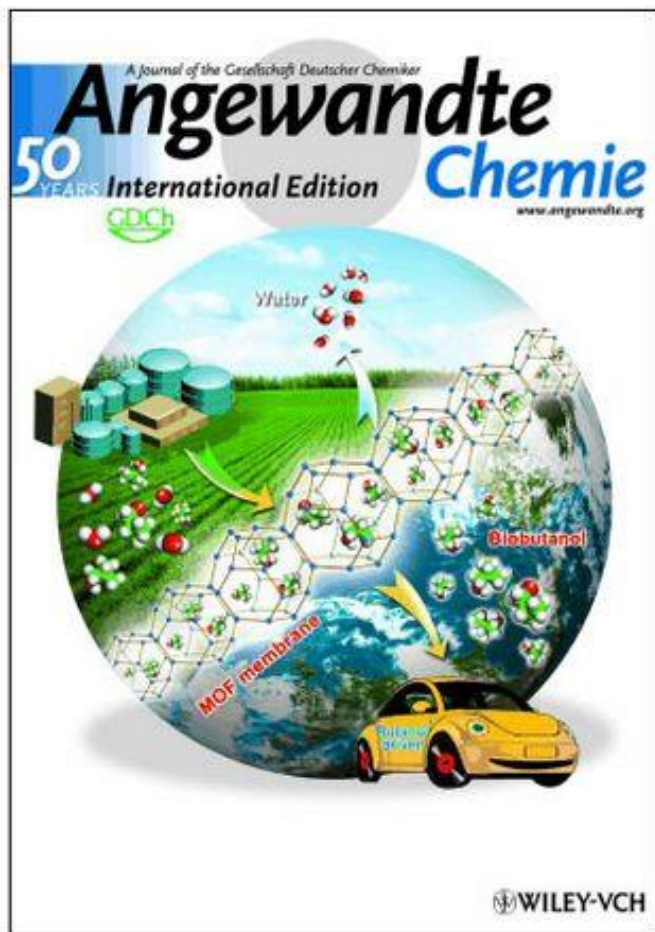
甲烷

PCN-14

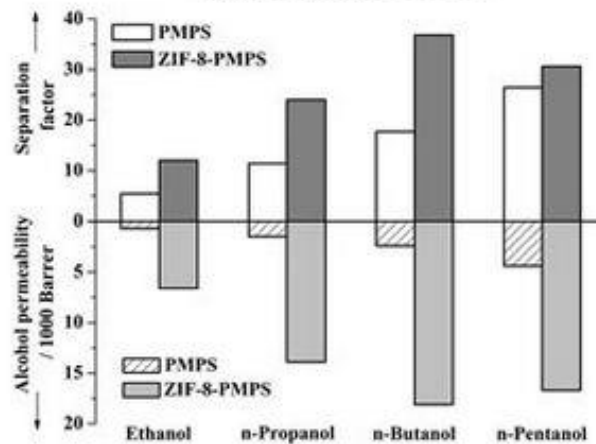


超过DOE室温体积CH4
储存目标 (180v/v)
28%

应用领域——吸附分离



分离系数:
34.9-40.1
透量:
6.4-8.6
 $\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$



ZIF-8吸附异丁醇过程中的“gate-opening”效应+表面超疏水性
→ 优先透过醇类大分子而阻止水分子的高性能ZIF-8纳米复合膜

Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 1-5

在MOF中构建特殊催化位点的方法

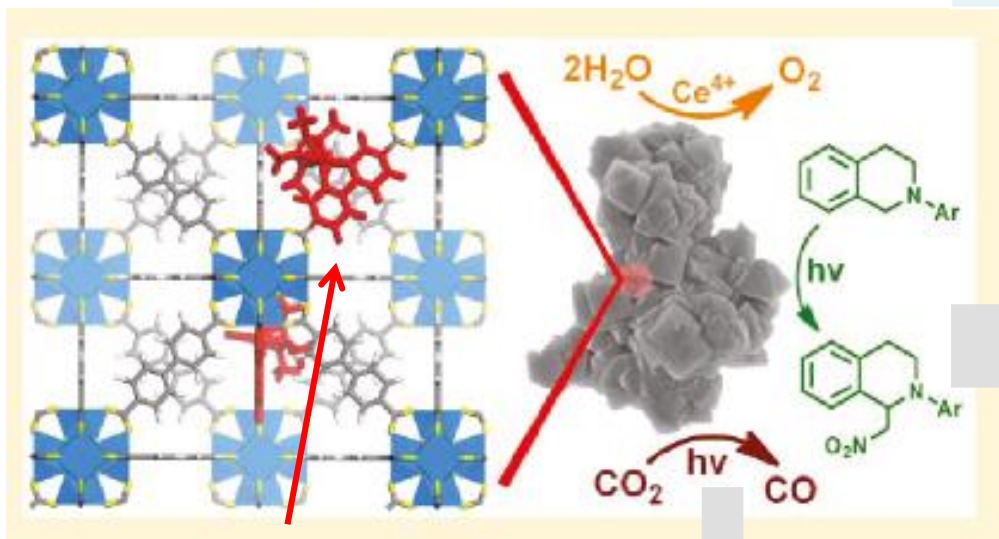
| 方法 | 特点 |
|-----------|--|
| 利用骨架自身活性位 | MOF中的活性金属位或活性结构模块，可直接作为催化剂使用，但该法易导致骨架坍塌 |
| 引入活性物质 | 合成过程中引入具有催化活性的金属纳米粒子，即将MOF作为一种高比表面积为载体使用 |
| 后合成法 | 先合成MOF材料，再向MOF中引入活性基团或者活性物质 |

应用领域——催化

水氧化和光催化剂


MOF UiO-67

| 催化剂 | TOF (h ⁻¹) |
|-------|------------------------|
| MOF 1 | 4.8 |
| MOF 2 | 1.9 |
| MOF 3 | 0.4 |



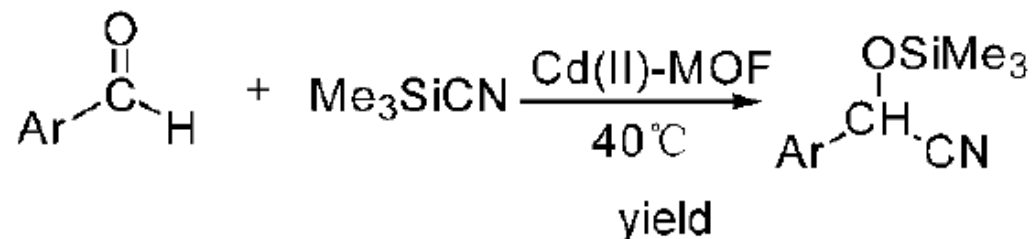
Ir、Re或Ru的复合物

| 光催化剂 | TOF (h ⁻¹) |
|-------|------------------------|
| MOF-4 | 0.8 |

|  | 转化率 (%) | |
|---|---------|-------|
| | MOF 5 | MOF 6 |
| Ar=H | 59 | 86 |
| Ar=Br | 62 | 68 |
| Ar=OCH3 | 96 | 97 |

分子催化与MOF材料相结合
为光催化提供一种新的异相
催化剂

应用领域——催化



Ar=C₆H₅ 77%

Ar=2-CH₃-C₆H₅ 40%

Ar=3-CH₃-C₆H₅ 19%

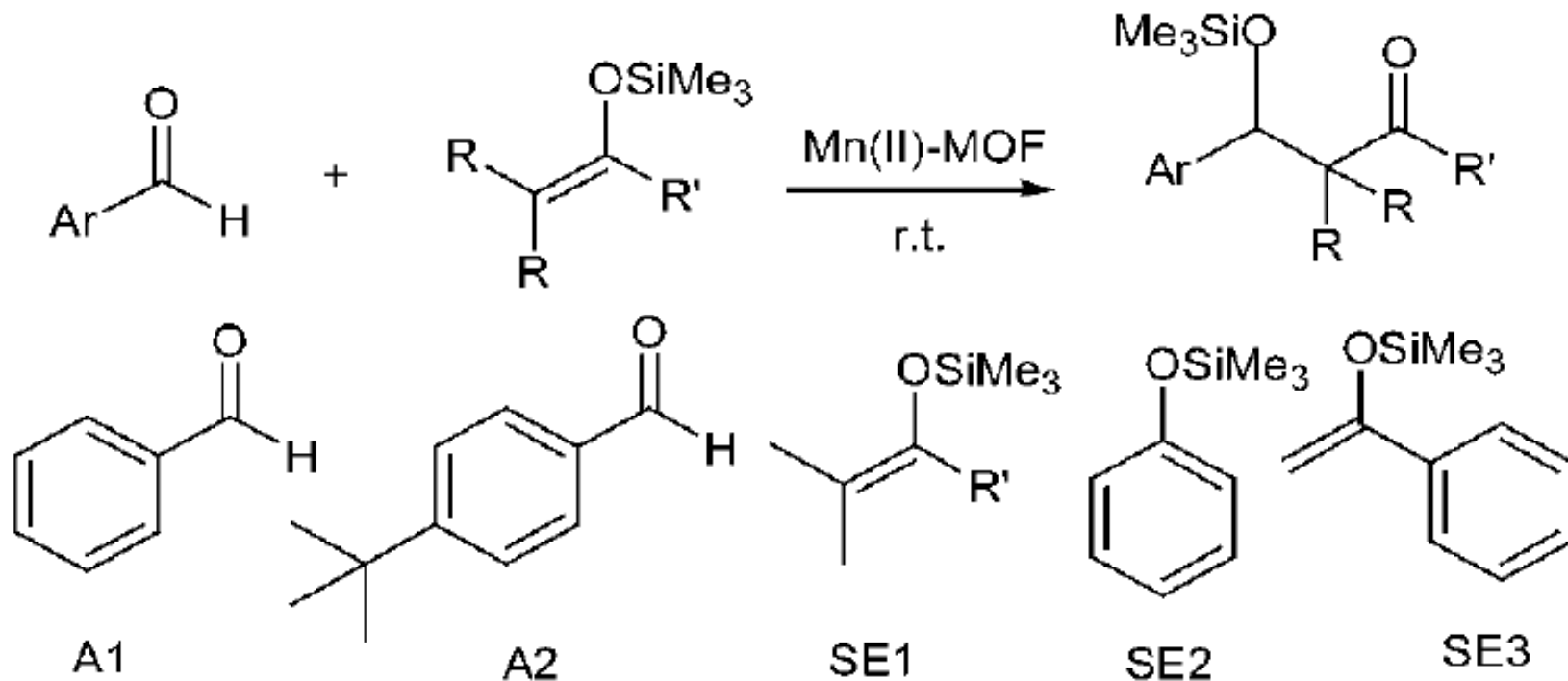
Ar=α-C₁₀H₇ 62%

Ar=β-C₁₀H₇ 84%

Ar=9-C₁₄H₉ —

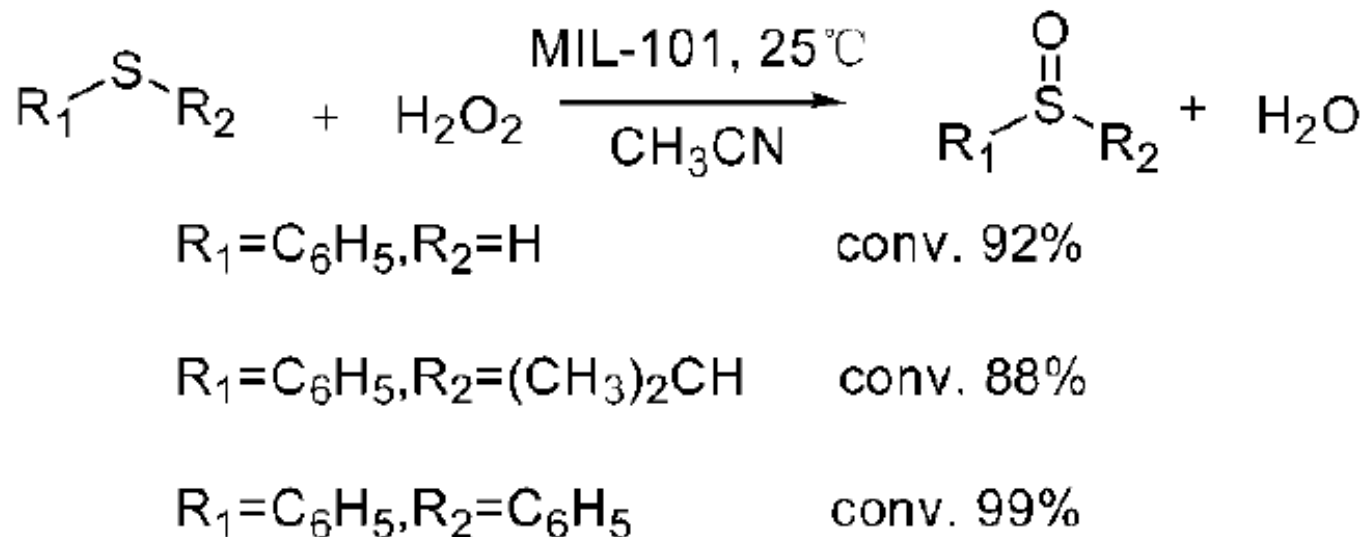
图式 1 芳香醛与三甲基氰硅烷的氰硅烷化反应

应用领域——催化



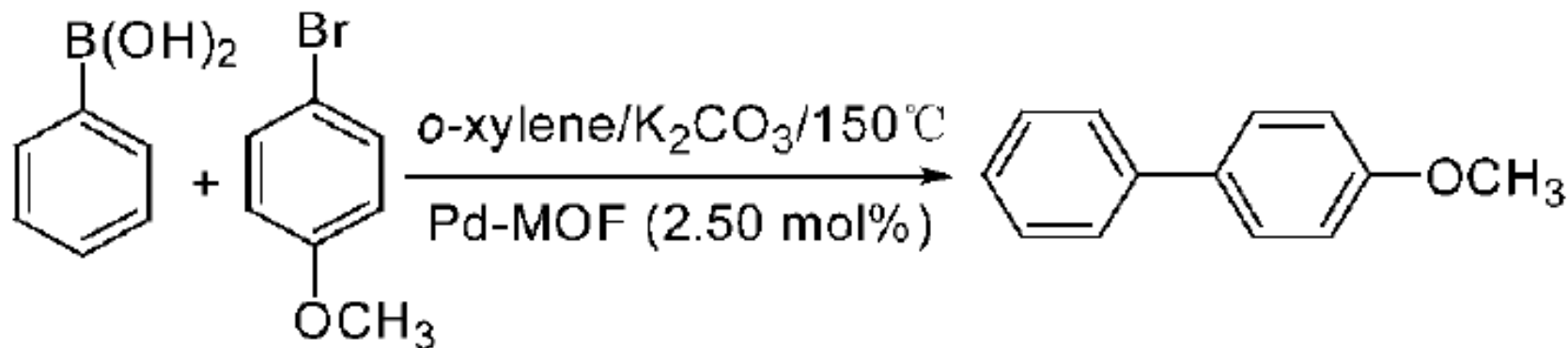
图式 2 芳香醛与硅烯醇的 Mukaiyama-Aldol 反应^[33]

应用领域——催化



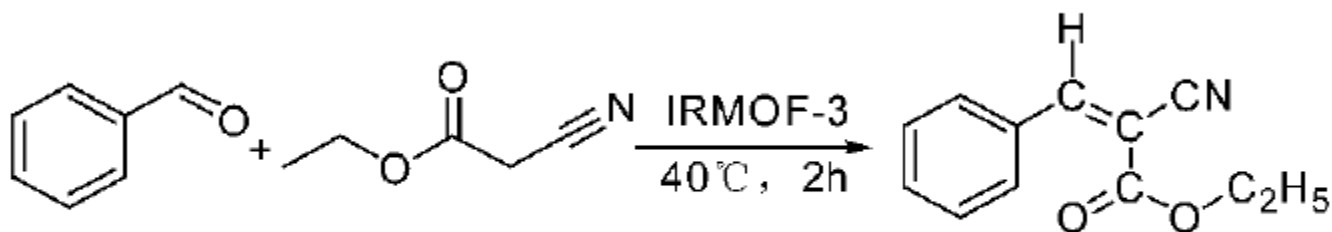
图式 3 过氧化氢为氧化剂条件下硫化物的催化氧化反应^[35]

应用领域——催化



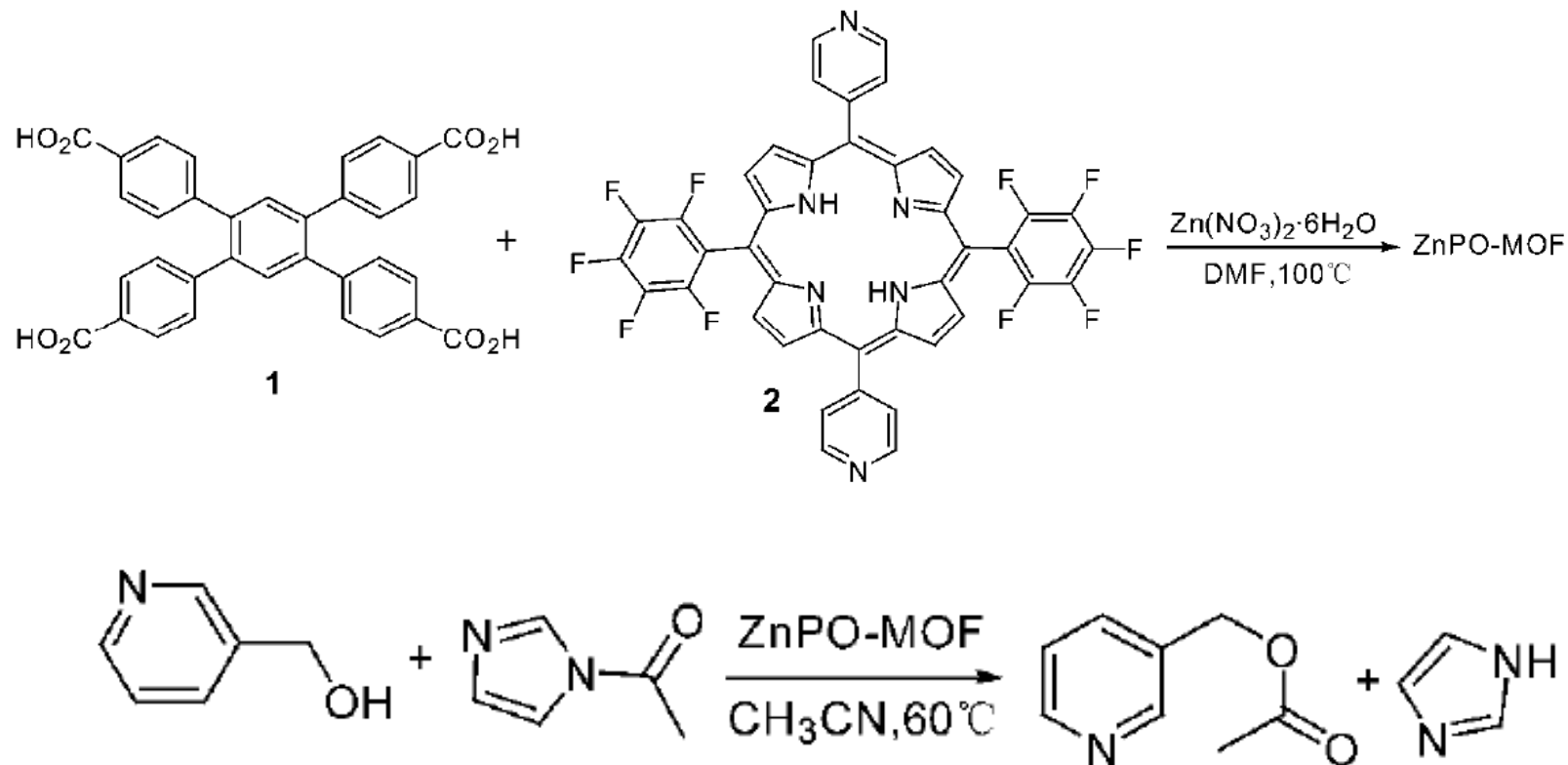
图式 4 Suzuki-Miyaura 交叉偶联合反应^[42]

应用领域——催化



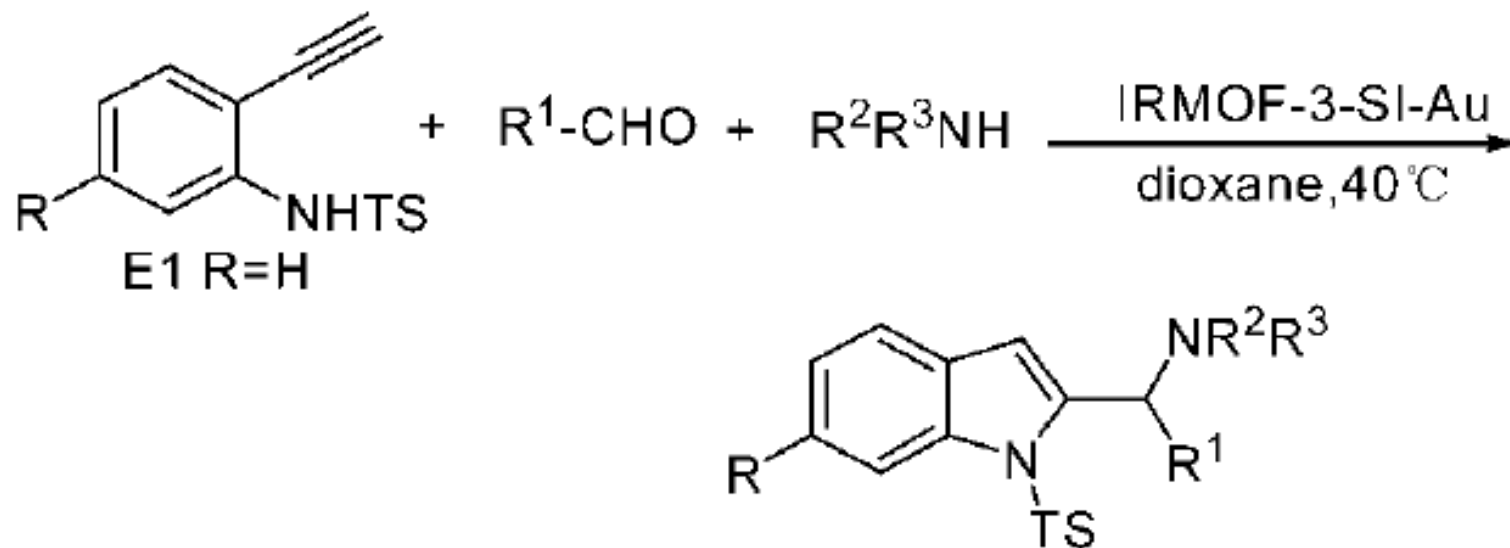
图式 6 苯甲醛与氰乙酸乙酯 Knoevenagel 缩合反应^[45]

应用领域——催化



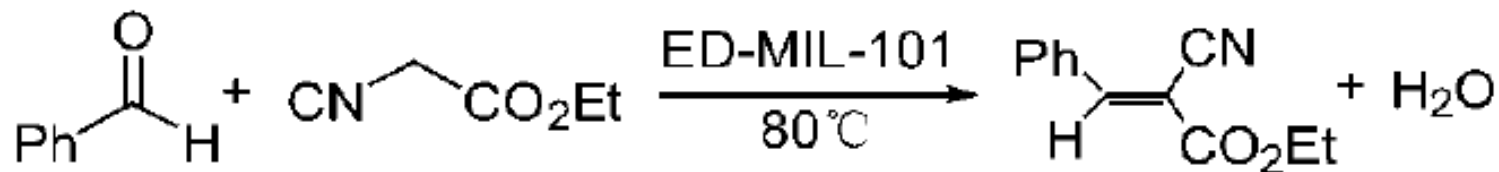
图式 8 3-羟甲基吡啶和 *N*-乙酰咪唑的酰基转移反应^[48]

应用领域——催化



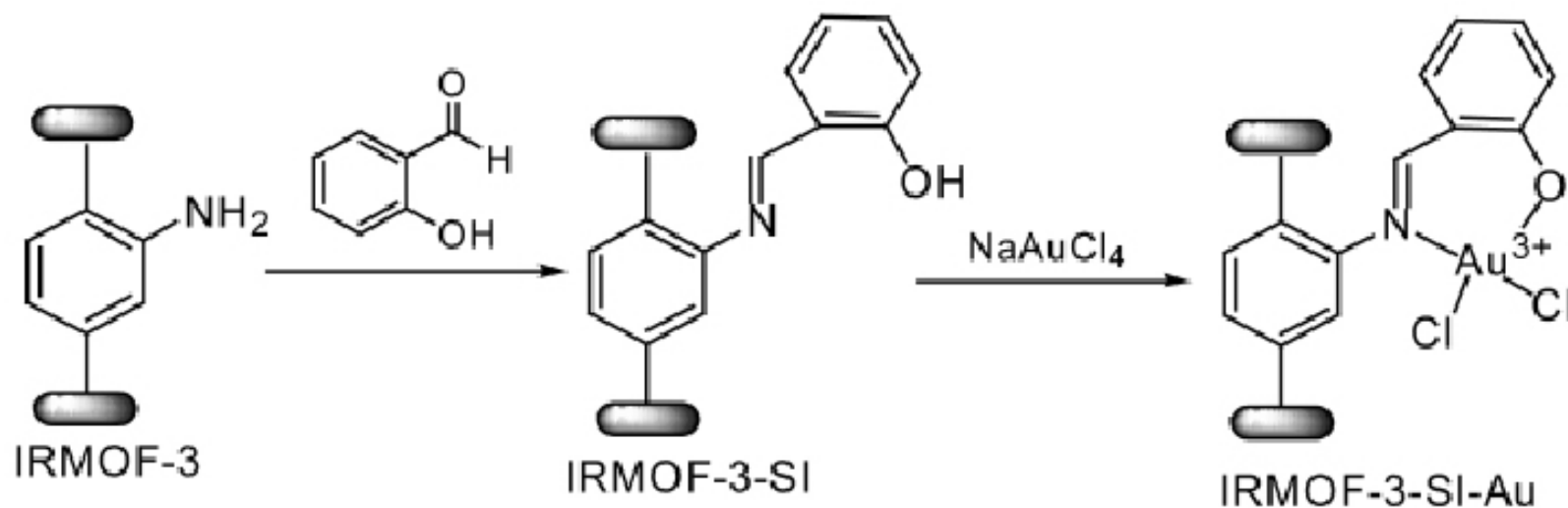
图式 10 IRMOF-3-SI-Au 催化 E1、胺和醛的三组分偶合环化反应^[49]

应用领域——催化



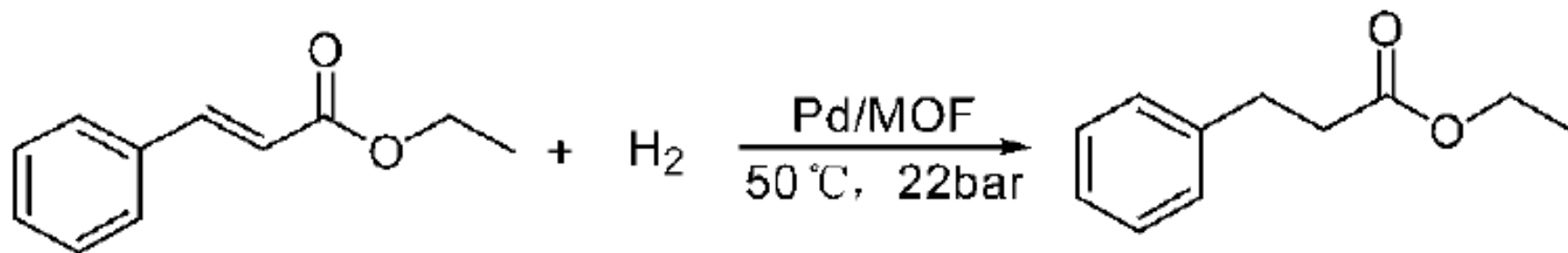
图式 11 苯甲醛与 $\text{NCCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ 的 Knoevenagel 缩合反应^[50]

应用领域——催化



图式 9 以后合成共价修饰法制备含 $\text{Au}(\text{III})$ 席夫碱的金属有机骨架^[49].

应用领域——催化



图式 12 肉桂酸乙酯加氢反应^[53]

应用领域——发光材料



选择合适的配体或金属离子，可使MOFs具有发光性能



溶剂不同→结构不同→荧光性不同

Bauer, C.A. et al. J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, 7136

应用领域——其他



- 磁性材料 顺磁性、反磁性
- 传感器 客体影响MOFs光学和磁学性能
- 药物传输 药物包埋→孔口修饰官能团
→在不同的外界条件下打开或关闭孔口
→药物控制释放

