八面体纳米笼构筑的金属-有机框架化合物

林祖金 林熙 曹荣*

(中国科学院福建物质结构研究所 结构化学国家重点实验室 福州 350002)

摘要 利用半刚性的三足羧酸配体 1,3,5-tris[3-(carboxyphenyl)oxamethyl]-2,4,6-trimethylbenzene acid (H_3TBTC)与金属离子自组装成功合成了两例八面体纳米笼构建的金属-有机框架化合物: $\{[Zn_3TBTC_2(DMA)(H_2O)] \cdot 3DMA \cdot 3H_2O\}_n$ (**1**), $\{[Cd_3TBTC_2(DMA)_2(H_2O)_2] \cdot 2DMA \cdot 2H_2O\}_n$ (**2**). $TBTC^{3-}$ 配体在化合物中呈现出 *cis,cis,cis*-和 *cis,trans,trans*-两种构型. *cis,cis,cis*-构型的 $TBTC^{3-}$ 配体与 $Zn_3(COO)_6$ 次级结构基元(secondary building units, SBUs)构筑了畸变的八面体金属-有机纳米笼, 因而化合物的结构可以看成是八面体金属-有机纳米笼作为超分子构建单元(supramolecular building blocks, SBBs), 在空间上与 *cis,trans,trans*-构型的配体相连, 最终形成具有(3,18)-连接的三维无限网络. 荧光测试结果表明, 化合物 **1~2** 的荧光都是基于配体的发射. 相对于配体的发射光谱, 化合物 **1~2** 的发射光谱展现出蓝移的现象. 气体吸附测试结果表明, 化合物 **1~2** 具有选择性吸附二氧化碳的能力.

关键词 金属-有机框架; 配位聚合物; 纳米笼; 半刚性配体; 气体吸附; 荧光

Construction of Two Octahedral Cage-based Metal-organic Frameworks

Lin, Zujin Lin, Xi Cao, Rong*

(State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002)

Abstract Two isostructural octahedral metal-organic frameworks formulated as $\{[Zn_3TBTC_2(DMA)(H_2O)] \cdot 3DMA \cdot 3H_2O\}_n$ (**1**), $\{[Cd_3TBTC_2(DMA)_2(H_2O)_2] \cdot 2DMA \cdot 2H_2O\}_n$ (**2**) have been successfully prepared via solvothermal synthesis based on a pre-designed semi-rigid ligand, 1,3,5-tris[3-(carboxyphenyl)oxamethyl]-2,4,6-trimethylbenzene acid (H_3TBTC). In the structure, the semi-rigid ligand adopts *cis,cis,cis*- and *cis,trans,trans*- conformations. Six *cis,cis,cis*- conformational $TBTC^{3-}$ ligands connect six $M_3(COO)_6$ ($M = Zn(II)$ or $Cd(II)$) secondary building units (SBUs) to form a pumpkin-shaped metal-organic nanocage. Viewing only the SBUs as vertexes, the pumpkin-shaped nanocage can be seen as a slightly distorted octahedral nanocage. Acting as supramolecular building blocks (SBBs), every octahedral nanocage connects 18 *cis,trans,trans*- conformational $TBTC^{3-}$ ligands, while every *cis,trans,trans*- conformational $TBTC^{3-}$ ligand connects three octahedral cages. Thus, the framework can be simplified as a (3,18)-connected network with point symbol of $\{4^{33}.6^{84}.8^{36}\}\{4^3\}_6$. Moreover, upon removal of free guest solvent molecules, compounds **1~2** have metal clusters locating in the tunnel walls, which may have strong interaction with molecules with high quadrupole moment, and they show preferential adsorption of CO_2 over N_2/H_2 . The resulting materials have potential for separation of CO_2 from other gas molecules such as N_2 and H_2 . The solid state photoluminescent spectra of **1~2** as well as the free H_3TBTC ligand were examined at room temperature. When excited at 320 nm, the free ligand shows a maximum emission at 434 nm, which can be ascribed to the $\pi-\pi^*$ transition of the aromatic rings. The strongest emission peak for compounds **1~2** are observed at about 424 nm. By comparison of the emission energies and profiles of the free H_3TBTC ligand and compounds **1~2**, the luminescent behavior of compounds **1~2** are considered to be originated from H_3TBTC ligands. The blue-shifted bands of their emissions may result from the fact that the ligands are not allowed to relax along the torsional mode upon photoexcitation.

Keywords metal-organic frameworks; coordination polymers; nanocage; semi-rigid ligand; gas adsorption; luminescence

1 引言

金属-有机框架化合物(Metal-organic Frameworks,

MOFs)由于在气体吸附与分离、荧光和催化等领域具有潜在的应用前景而受到化学家的广泛关注^[1]. 与其它多孔材料相比, MOFs 化合物孔道表面的性质(如亲疏水

* E-mail: rcao@fjirsm.ac.cn

Received August 12, 2012; published September 24, 2012.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the 973 Program (Nos. 2011CB932504, 2012CB821705), National Natural Science Foundation of China (Nos. 91022007, 21003128, and 20901078), Fujian Key Laboratory of Nanomaterials (No. 2006L2005), and Key Projects from CAS.

项目受国家重点基础研究发展计划(973 计划, Nos. 2011CB932504, 2012CB821705)、国家自然科学基金(Nos. 91022007, 21003128 和 20901078)、福建省纳米材料重点实验室(No. 2006L2005)和中国科学院重要方向性课题的资助.

性、手性等)较容易调控. 随着晶体工程学的发展, 这一领域已经取得了巨大的进步. 然而, 准确预测并合成具有特定结构和功能的MOFs化合物仍然存在着巨大的挑战.

金属-有机多面体(Metal-organic Polyhedra, MOPs)由于具有迷人的结构兼具在催化、药物传输等方面的应用同样吸引许多化学工作者的研究^[2]. 自从人们发现孤立的MOPs可以作为节点从而有效地构建三维无限的网络后, MOFs和MOPs的研究最终紧紧地联系起来^[3]. 利用孤立的MOPs作为超分子构建单元(supramolecular building blocks, SBBs)构建MOFs化合物具有无可比拟的优势: 首先, MOPs本身就具有空腔, 因此可以在纳米层次上通过设计MOPs空腔表面的性质从而调控MOFs孔道的性质; 其次, MOPs一般具有较高的对称性和相对固定的连接方式, 有利于定向设计和预测MOFs化合物最终的拓扑结构; 再次, MOPs通过配体连接后的堆积排列可以产生其它类型的空腔或者孔道, 有利于构建高孔隙率的MOFs化合物.

经过数十年的不断发展, 化学家总结了利用边诱导(edge-directed)或者面诱导(face-directed)自组装构筑MOPs的策略, 具有特定几何形状的构建单元是这些构建方法的前提条件^[4]. 因此, 利用几何构型相对固定的刚性配体构建MOPs, 进而构筑MOFs得到广泛的研究^[5]; 相反的, 基于柔性配体构建MOPs, 再以MOPs作为SBBs构建三维无限的结构则鲜有报道^[6]. 然而, 柔性配体可以构建出一些具有特殊功能的MOPs和MOFs化合物, 因此对这一课题系统的研究具有重要的意义.

近年来, 我们课题组在半刚性/柔性多羧酸配体构建MOFs化合物方面作了一些工作^[7]. 比如, 我们利用半刚性的四羧酸配体 tetrakis[4-(carboxyphenyl)oxamethyl] methane acid (H_4X)构建了一例具有气体吸附、铁电及非线性光学响应等多功能的化合物 $[Zn_2(X)(CH_3CH_2OH)] \cdot 3H_2O$ ^[8]; 利用该配体与硝酸锌自组装合成了一例基于三角双锥纳米笼构筑的且具有选择性蒸汽吸附性能的化合物 $[Zn_4OX_{1.5}] \cdot 4DMA \cdot 10DEF \cdot 10H_2O$ ^[9]. 作为这一课题的延续, 本文设计合成了一个半刚性的三足羧酸配体 1,3,5-tris[3-(carboxyphenyl)-oxamethyl]-2,4,6-trimethylbenzene acid (H_3TBTC). 该配体具有如下特点: (1)三个苯甲酸单元通过 $-CH_2-O-$ 相连, 单键可以旋转, 赋予了配体柔性的特点, 因此配体可以采取不同的构型参与自组装过程. (2)中心 2,4,6-三甲基苯环的三个甲基具有较大的位阻, 限制了 $-CH_2-O-$ 单键的旋转, 配体只能采用相对固定的构型参与自组装过程, 因此又在一定程度上赋予了配体的刚性特征. 本工作利用 H_3TBTC 配体与金属离子在溶剂热的条件下自组装成功制备并表征了两例基于八面体纳米笼构筑的MOFs化合物: $\{[Zn_3TBTC_2(DMA)(H_2O)] \cdot 3DMA \cdot 3H_2O\}_n$ (**1**), $\{[Cd_3TBTC_2(DMA)_2(H_2O)_2] \cdot 2DMA \cdot 2H_2O\}_n$ (**2**). 荧

光测试结果表明, 化合物的荧光都是基于配体的发射. 气体吸附测试结果表明, 化合物具有选择性吸附二氧化碳的能力.

2 结果与讨论

化合物 **1**~**2** 的骨架结构相似, 只有溶剂分子细微的差别. 因此, 这里以化合物 **1** 为例描述这两个化合物的结构. 如图 S1(见 Supporting Information)所示, 化合物 **1** 不对称单元包括三个锌离子、两个 $TBTC^{3-}$ 配体、一个配位的DMA分子和一个配位的水分子. 6个脱质子的羧基通过双齿桥联/螯合桥联的方式连接 3个锌离子形成典型具有沙漏型的金属次级构建单元(SBUs, secondary building units) $Zn_3(COO)_6$. $Zn_3(COO)_6$ SBUs的轴向的顶端由配位的溶剂 H_2O 或DMA分子占据. $Zn-O$ 键的键长在 1.910~2.468 Å 范围之内, 这些键长与文献报道的锌的配合物的键长相似^[10]. 在这个结构当中, $Zn(1)$ 离子是五配位的, 其配位环境可以用畸变的四角锥描述. $Zn(2)$ 和 $Zn(3)$ 离子都是六配位的, 它们配位几何构型可以用畸变的八面体来表示. 化合物的结构存在着两种晶体学独立的完全脱质子 $TBTC^{3-}$ 配体, 它们分别采取图 1 所示的 *cis,cis,cis*-构型(mode I)和 *cis,trans,trans*-构型(mode II). 如图 2 所示, 采用 *cis,cis,cis*-构型的 $TBTC^{3-}$ 配体, 两个苯甲酸长臂的夹角之间大概在 120°左右. 同时, 苯甲酸的羧基处于间位, 因此, 每个羧基与相应的苯甲酸长臂的夹角同样在 120°左右. 连接 $Zn(1)$ 和 $Zn(2)$ 的3个桥联的羧基[羧基碳原子分别为 C(1), C(22B)和 C(30A)]都是来自 *cis,cis,cis*-构型的配体, 将这3个羧基看成是一个整体, 那么 $Zn_3(COO)_6$ SBUs 就可以看成是平面Y形的子构建单元. 如图 2 所示, 6个平面Y形的子单元与6个 *cis,cis,cis*-构型的配体相互连接形成形状类似南瓜的金属-有机纳米笼. 其两端开口均为十二元环, 且侧面窗口也由十二元环构成. 纳米笼的端口直径约为 2.0 nm, 高度约为 1.3 nm, 其空腔的直径约为 1.0 nm. 如图 3 所示, 仅仅以南瓜状纳米笼的六个Y形子单元为顶点, 那么整个金属-有机纳米笼就可以看成是一个稍微畸变的八面体纳米笼. 以八面体纳米笼作为 SBBs, 则八面体的每个顶点与三个 *cis,trans,trans*-构型(mode II)的配体相连, 最终形成 (3,18)-连接的三维无限的网络. 值得指出的是, 化合物在晶体学的 *c*-方向上堆积形成蜂窝状的图案(图 S6, 见 Supporting Information). 金属簇处于孔道的表面从而占据一部分孔道, 使得化合物一维的孔道大小仅为 6.5 Å 左右. 除去游离的溶剂分子以后, 计算得到化合物的孔隙率约为 39%.

除了 $Cd(1)$ 轴向上配位的DMA分子取代了 $Zn(1)$ 配位水外, 化合物 **2** 的结构与化合物 **1** 相同. $Cd-O$ 键长处于 2.160 和 2.602 Å 之间^[11]. 化合物 **1**~**2** 键长和配位形状的微小差别可由 $Cd(II)$ 的半径较 $Zn(II)$ 大来解释.

图1 化合物1~2中配体呈现的配位方式和构型

Figure 1 Coordination modes and conformations of ligand in compounds 1~2

图2 利用 *cis,cis,cis*-构型的配体构建南瓜状的金属-有机纳米笼

Figure 2 Assembly of a pumpkin-shaped metal-organic nanocage with *cis,cis,cis*-conformation ligands

图3 利用 *cis,trans,trans*-构型的配体与八面体纳米笼构建具有(3,18)-连接的拓扑网络

Figure 3 Construction of (3,18)-connected network based on *cis,trans,trans*-conformation ligands and distorted octahedral nanocages

化合物较大的孔道和孔隙率促使我们进一步研究它们的气体吸附性能。如图4所示,化合物2在77 K的温度下几乎不吸附 N_2 和 H_2 气体。然而,在195 K, 10^5 Pa的条件下却能吸附 $31.83 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (6.25 wt%)的 CO_2 。如图S4所示,化合物1显示出与化合物2相似的选择性气体吸附性能。由于化合物孔道的大小大于 N_2 , H_2 和 CO_2 的动力学半径(分别为3.64, 2.89和3.30 Å),化合物2对 CO_2 的选择性吸附除了 CO_2 本身相对容易压缩的因素之外^[12],骨架和气体分子的不同相互作用是另一个重要的原因。相对于 N_2 和 H_2 , CO_2 分子具有比较大的分子四极矩,因此化合物骨架与 CO_2 分子作用力较强,这也是化合物选择性吸附 CO_2 的重要原因。 CO_2 气体吸附曲线存在比较大的滞后进一步证明了骨架与 CO_2 气体具有较大的相互作用力。这种选择性使得化合物在温室气

体选择性吸附与分离领域具有潜在的应用前景^[13]。

图4 化合物2气体吸附等温线

Figure 4 Gas adsorption isotherms of compound 2

由于 d^{10} 电子结构的金属离子与芳香类有机配体形成的配合物具有较强的荧光特性,为此,我们测试了室温下化合物1~2以及 H_3TBTC 配体的固态荧光光谱。如图5所示,配体在320 nm紫外光的激发下发射出一个较宽的谱带,其最强的发射峰在434 nm左右。配体的发射光谱可以归结于配体中苯环的 $\pi-\pi^*$ 跃迁^[14]。化合物1~2的发射光谱与配体的发射光谱相似,但最大发射峰出现了蓝移(约10 nm),谱峰发生宽化并且强度增强。对比配体和化合物1~2的荧光光谱发现,化合物1~2的发射光谱主要是基于配体本身的发射。由于配体与金属离子键合后有效地增强了配体的刚性,减小了配体内部电荷转移带来的能量损失,从而增强了配合物的荧光强度;同时,配体在扭转的构型下弛豫跃迁受到了限制,造成化合物1~2的发射光谱蓝移^[15]。

图5 化合物1~2和配体在室温下固态激发/发射光谱

Figure 5 Excitation/emission spectra of the free H_3TBTC ligand and compounds 1~2 in the solid state at room temperature

3 结论

综上所述,我们选择了一个半刚性的三足羧酸配体与金属离子自组装合成了两个结构新颖的微孔金属-有机框架化合物。 $TBTC^{3-}$ 配体在化合物中呈现出 *cis,cis,cis*-和 *cis,trans,trans*-两种构型。*cis,cis,cis*-构型的 $TBTC^{3-}$ 配体与 $Zn_6(COO)_3$ SBUs 构筑了一个八面体金

属-有机纳米笼; 化合物的结构可以看成是八面体的金属-有机纳米笼作为 SBBs, 在空间上与 *cis,trans,trans*-构型的配体相连, 最终形成(3,18)-连接的三维无限的网络。除了新颖的结构和有趣的荧光性能外, 化合物还具有选择性吸附 CO₂ 气体的能力, 因此在温室气体的捕集与分离方面具有潜在的应用前景。

References

- [1] (a) Farrusseng, D.; Aguado, S.; Pinel, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 7502; (b) Lin, J.-B.; Xue, W.; Zhang, J.-P.; Chen, X.-M. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 926; (c) Cui, Y.; Yue, Y.; Qian, G.; Chen, B. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1126; (d) Zhong, D.; Lu, T. *Sci. China Chem.* **2011**, *54*, 1395.
- [2] Mal, P.; Breiner, B.; Rissanen, K.; Nitschke, J. R. *Science* **2009**, *324*, 1697.
- [3] Perry, J. J.; Perman, J. A.; Zaworotko, M. J. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1400.
- [4] (a) Seidel, S. R.; Stang, P. J. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 972; (b) Tranchemontagne, D. J.; Ni, Z.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 5136.
- [5] (a) Wang, X.-S.; Ma, S.; Forster, P. M.; Yuan, D.; Eckert, J.; López, J. J.; Murphy, B. J.; Parise, J. B.; Zhou, H.-C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 7263; (b) Zhao, D.; Yuan, D.; Sun, D.; Zhou, H.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9186; (c) Farha, O. K.; Özgür Yazaydın, A.; Eryazici, I.; Malliakas, C. D.; Hauser, B. G.; Kanatzidis, M. G.; Nguyen, S. T.; Snurr, R. Q.; Hupp, J. T. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 944; (d) Yan, Y.; Telepeni, I.; Yang, S.; Lin, X.; Kockelmann, W.; Dailly, A.; Blake, A. J.; Lewis, W.; Walker, G. S.; Allan, D. R.; Barnett, S. A.; Champness, N. R.; Schroder, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4092; (e) Yuan, D.; Zhao, D.; Sun, D.; Zhou, H.-C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 5357.
- [6] (a) Perry, J. J.; Kravtsov, V. C.; McManus, G. J.; Zaworotko, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10076; (b) Zou, Y.; Park, M.; Hong, S.; Lah, M. S. *Chem. Commun.* **2008**, 2340; (c) Li, C.; Qiu, W.; Shi, W.; Song, H.; Bai, G.; He, H.; Li, J.; Zaworotko, M. J. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 1929.
- [7] (a) Liu, T.-F.; Lü, J.; Guo, Z.; Proserpio, D. M.; Cao, R. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 1489; (b) Lin, Z.-J.; Liu, T.-F.; Xu, B.; Han, L.-W.; Huang, Y.-B.; Cao, R. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 3321; (c) Lin, Z.-J.; Liu, T.-F.; Zhao, X.-L.; Lü, J.; Cao, R. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 4284; (d) Liu, T.-F.; Lü, J.; Tian, C.; Cao, M.-N.; Lin, Z.; Cao, R. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2264; (e) Lin, Z.-J.; Liu, T.-F.; Huang, Y.-B.; Lü, J.; Cao, R. *Chem.-Eur. J.* **2012**, *18*, 7896.
- [8] Guo, Z.; Cao, R.; Wang, X.; Li, H.; Yuan, W.; Wang, G.; Wu, H.; Li, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6894.
- [9] Liu, T.-F.; Lu, J.; Lin, X.; Cao, R. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 8439.
- [10] (a) Qin, L.; Hu, J.-S.; Li, Y.-Z.; Zheng, H.-G. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 3115; (b) Fang, Q. R.; Shi, X.; Wu, G.; Tian, G.; Zhu, G. S.; Li, Y. F.; Wang, L. F.; Wang, C. L.; Chen, Y.; Zhang, Z. D.; Guo, Z.; Shang, T. C.; Cai, X. H.; Qiu, S. L. *Acta Chim. Sinica* **2002**, *60*, 2087. (方千荣, 石鑫, 吴刚, 田歌, 朱广山, 李亚峰, 王立峰, 王春雷, 陈悦, 张震东, 郭卓, 商铁存, 蔡晓慧, 裘式纶, 化学学报, **2002**, *60*, 2087.)
- [11] Liu, T.; Lu, J.; Shi, L.; Guo, Z.; Cao, R. *CrystEngComm* **2009**, *11*, 583.
- [12] (a) Chen, Y. F.; Lee, J. Y.; Babarao, R.; Li, J. W. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 6602; (b) Lin, Z.-J.; Yang, Z.; Liu, T.-F.; Huang, Y.-B.; Cao, R. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1813.
- [13] (a) Lan, Y.-Q.; Jiang, H.-L.; Li, S.-L.; Xu, Q. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5015; (b) Qin, J.-S.; Du, D.-Y.; Li, W.-L.; Zhang, J.-P.; Li, S.-L.; Su, Z.-M.; Wang, X.-L.; Xu, Q.; Shao, K.-Z.; Lan, Y.-Q. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2114.
- [14] (a) Wang, J.-J.; Cao, P.-X.; Gao, L.-J.; Fu, F.; Zhang, M.-L.; Ren, Y.-X.; Hou, X.-Y. *Chin. J. Struct. Chem.* **2011**, *30*, 1787; (b) Li, Y. J.; Song, H. H.; Wang, J. Y.; Han, Z. G. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 2401. (李亚娟, 宋会花, 王继业, 韩占刚, 化学学报, **2007**, *65*, 2401.)
- [15] (a) Allendorf, M. D.; Bauer, C. A.; Bhakta, R. K.; Houk, R. J. T. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1330; (b) Kang, W.; Deng, Z. P.; Gao, S. *Chinese J. Inorg. Chem.* **2011**, *27*, 131. (康伟, 邓兆鹏, 高山, 无机化学学报, **2011**, *27*, 131.)

(Cheng, B.; Fan, Y.)