

二苯胺四羧酸配体构筑的新型锌金属有机骨架

马瑞轩, 石磊*

(大连理工大学 张大煜学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 金属有机骨架(metal organic frameworks, MOFs)材料作为一种新型的晶型多孔材料, 已经被广泛地应用于催化、仿生、荧光、化学传感、气体吸附与分离等领域. 通过溶剂热法合成了一新型的以二苯胺四羧酸(TDPC)为桥连配体, 以双核锌为金属节点的锌金属有机骨架 Zn-TDPC, $[Zn_{1.33}(TDPC)(EtOH)]_n$ 产量高达 52%. 通过单晶衍射分析可以看出 Zn-TDPC 的框架有一个大的四边形孔道和一个小的四边形孔道. 并且通过后续的单晶衍射分析、元素分析、粉末 X 射线衍射、红外光谱、紫外-可见光谱, 以及热重分析等一系列表征可以初步判断出该 MOF 材料为一种全新的 MOF 结构, 易于合成且拥有超高的稳定性, 在催化、气体吸附与分离等领域存在广泛的应用前景.

关键词: 金属有机骨架; 晶体结构; 锌; 二苯胺四羧酸

中图分类号: TQ57

文献标识码: A

doi: 10.7511/dllgxb202101001

0 引言

金属有机骨架(MOFs)是一种多孔晶体材料, 属于无机化学、晶体工程等学科的交叉领域^[1-2]. 有机配体与金属节点配位自组装合成^[3-4], 赋予了 MOFs 结构的丰富性和孔径大小及形状可调性等优异特性. MOFs 材料具有超高的比表面积和孔隙率, 可应用于气体吸附存储和分离、磁性材料、电子和质子转移、生物和化学传感、光电材料、分子识别和拆分、生物医学和多相催化等^[5-11]. 此外, MOFs 从设计方案、结构合成与解析到其功能的探究如无机化学、晶体学、有机化学和催化工程等许多研究方向也极大地促进了各个交叉学科的融合与创新^[12]. 关于 MOFs 的合成方面, 羧酸盐配体被广泛应用, 这主要在于其出色的稳定性和拥有不同的桥连模式, 可形成各种尺寸和形状的孔道, 丰富了 MOFs 的拓扑结构^[13-15].

本文选择具有亚胺基团的二苯胺四羧酸作为桥连配体, 其中的亚胺基团拥有继续反应能力, 在 MOFs 的后修饰合成方面具备优势, 以实现其多功能化. 在自然界中金属锌易于获得且是非贵金属, 并且由于锌离子有很好的路易斯酸性, 可以应

用于碳-氮偶联反应^[16]、光催化三氟甲基化反应^[17]、荧光传感^[18]等. 以二苯胺四羧酸为配体与锌离子配位自组装合成新的金属有机骨架 Zn-TDPC, $[Zn_{1.33}(TDPC)(EtOH)]_n$ (TDPC = 二苯胺四羧酸). 使用 Zn^{2+} 盐与 TDPC 设计具有高表面积和大孔道的 MOFs, 双核锌作为金属节点, 暴露出的锌金属中心在催化应用中可作为催化中心提供开放的金属位点. 性质由单晶衍射分析、元素分析、粉末 X 射线衍射、红外光谱、紫外-可见光谱和热重分析检测得出.

1 实验部分

1.1 原料与仪器

原料: 所用的溶剂和化学材料购自商业渠道, 无须纯化即可使用.

仪器: 德国的 D8 Venture 型 SMART-CCD 单晶衍射仪; Vario EL 型元素分析仪; L Bruker D8 Advance 粉末衍射仪; SDTQ600 型差热仪; NEXUS EURO 型红外光谱仪; TU-1900 双光束紫外-可见分光光度计; 真空干燥箱(DHG-9031A 型)购于郑州贝楷仪器设备有限公司.

收稿日期: 2020-03-09; 修回日期: 2020-09-20.

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(DUT19LK31).

作者简介: 马瑞轩(1994-), 男, 硕士生, E-mail: shenma940311@163.com; 石磊*(1979-), 男, 特聘研究员, 博士生导师, E-mail: shilei17@dlut.edu.cn.

1.2 合成部分

1.2.1 二苯胺四羧酸(TDPC)配体的合成^[19]

室温温度条件,在氮气保护下将 5-溴异肽酸二甲酯(6.82 g, 25 mmol)溶于 250 mL 无水甲苯中,依次加入 5-氨基间苯二甲酸二甲酯(6.3 g, 30.12 mmol)、碳酸铯(11.5 g, 35.14 mmol)、1,1'-联萘-2, 2'-双二苯膦(BINAP, 1.25 g, 2 mmol)、醋酸钯(283 mg, 1.26 mmol),升温至

120 °C 并搅拌 24 h. 通过柱层析检测进度,反应结束后将混合物降至室温并关闭搅拌,通过乙酸乙酯稀释,分别用盐酸和饱和食盐水洗涤后,通过无水硫酸钠进行干燥.得到的粗产物在氢氧化钠浓溶液中水解,过滤除去杂质,以稀盐酸调节 pH 直到出现大量黄绿色固体,通过真空过滤并用水洗掉盐,产物真空干燥后得到的产物产率为 86%(7.4 g, 21.50 mmol),即为二苯胺四羧酸.反应方程式见图 1.

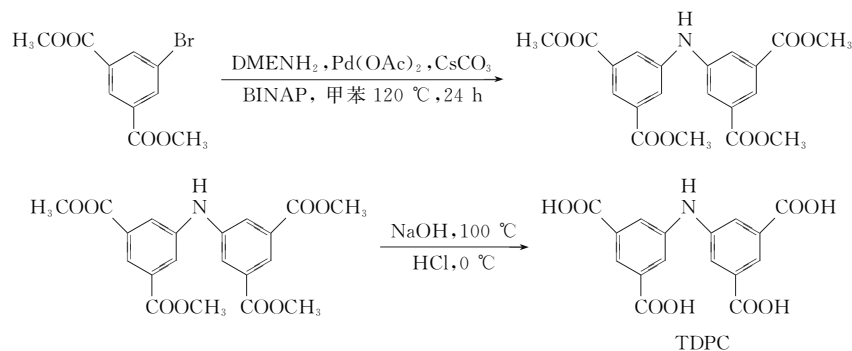


图 1 TDPC 的合成路线

Fig. 1 TDPC synthetic route

1.2.2 Zn-TDPC 的合成 称取 TDPC(15.5 mg, 0.045 mmol)以及 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (35 mg, 0.117 mmol)在 10 mL 玻璃瓶中,之后向瓶中加入 4 mL DMF 和 1 mL 蒸馏水,将混合物放入超声仪中超声 30 min 使其均匀混合.擦干小瓶的外部水后放入 25 mL 衬有聚四氟乙烯的高压釜内,拧紧后放置于真空干燥箱中.将真空干燥箱加热至 90 °C 持续 5.5 h,并保持 70 h.在 15 h 内将温度降低至室温,获得无色透明方形晶体,其化学式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NO}_9\text{Zn}_{1.33}$.合成图示见图 2.由于无杂

生成,过滤出晶体后干燥得到收率为 52%. 其元素分析理论值(%):C 45.53, H 2.74, N 2.95;实验值(%):C 45.55, H 2.78, N 3.03.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构表征

使用 SMART 和 SAINT 程序在具有石墨单色 Mo-K α 辐射($\lambda = 0.071\ 073\ \text{nm}$)的 Bruker SMART APEX CCD 衍射仪上收集 Zn-TDPC 的晶体学数据^[20-21].确定了其结构,并通过重金属鉴定了重原子,使用 SHELXTL-97 软件包的直接法解出^[22].剩余的原子通过 F2 和 Fourier 合成的连续的全矩阵最小二乘法精炼发现.除无序的碳和氧原子外,配体主链的非氢原子均被各向异性地精制.除溶剂水、配位水和氢氧根离子外,氢原子在几何上固定在计算位置,并允许其携带在母体非氢原子上.配位体水分子的氢原子无法定位,但它们已包含在分子式中. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 TDPC 在混合溶剂中的溶剂热反应于 90 °C 时产生白色晶体.发现蒸馏水的量在最终产物的形成中起关键作用.

表 1 总结了 Zn-TDPC 的晶体学数据,其单晶衍射数据中的结构表明其晶体属于 $P2(1)/c$

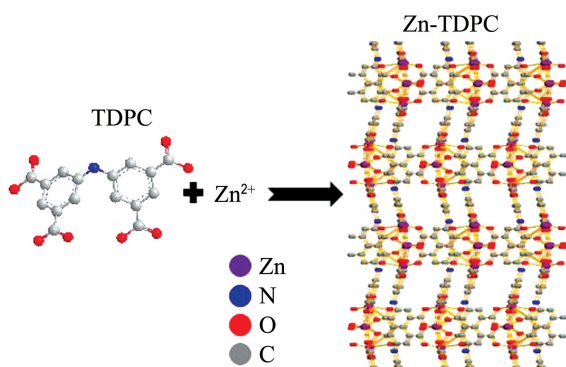


图 2 TDPC 配体与 Zn^{2+} 形成新型的金属有机框架

Fig. 2 A new metal organic framework by TDPC ligand and Zn^{2+}

空间群. 每个不对称单元均包含 1.33 个 Zn^{2+} 、一个 TDPC 配体分子和一个游离 EtOH. 结构式为 $[\text{Zn}_{1.33}(\text{TDPC})(\text{EtOH})]_n$. 沿 c 轴查看时发现, Zn-TDPC 具有一个大的四边形孔道和一个小的四边形孔道, 分别高 1.308 nm, 宽 0.628 nm 和高 1.142 nm, 宽 0.333 nm (图 3(c)). 该结构也显示了双核锌单元, Zn^{2+} 均匀分布于孔道内部, 通过真空热干燥使晶体脱离溶剂即可为路易斯酸位点.

表 1 Zn-TDPC 的晶体学数据
Tab. 1 Crystallographic data for Zn-TDPC

参数	量值
分子式	$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NO}_9\text{Zn}_{1.33}$
相对分子质量	474.40
T/K	296.15
晶系	单斜晶
空间群	$P2(1)/c$
a/nm	0.991 10(3)
b/nm	2.098 28(6)
c/nm	1.021 48(3)
$\alpha/(\circ)$	90
$\beta/(\circ)$	112.912 8(15)
$\lambda/(\circ)$	90
V/nm^3	1.956 67(10)
Z	4
$D_{\text{calcd}}/(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	1.610
μ/mm^{-1}	1.704
$R(\text{int})$	0.016 1
$F(000)$	960.0
$R_1(I > 2)$	0.038 7
$R_1(\text{全数据})$	0.043 5
$wR2$	0.104 8
$GOOF$	1.053
CCDC 数	1 975 392

2.2 XRD 表征

产物晶体 Zn-TDPC 的粉末 XRD 谱图见图 4, 经过单晶衍射仪模拟的晶体 XRD 曲线与测试的 XRD 曲线一致, 验证了结构即为所得. 由于晶体是在低温条件下测试的, 曲线在位移上存在一定的偏差.

2.3 红外表征

通过 KBr 压片法检测了 Zn-TDPC 的红外光谱, 见图 5. 谱图中, $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 与 $1\,375\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰属于 TDPC 配体中羧酸基团的非对称伸缩振动和对称伸缩振动; $3\,370\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰

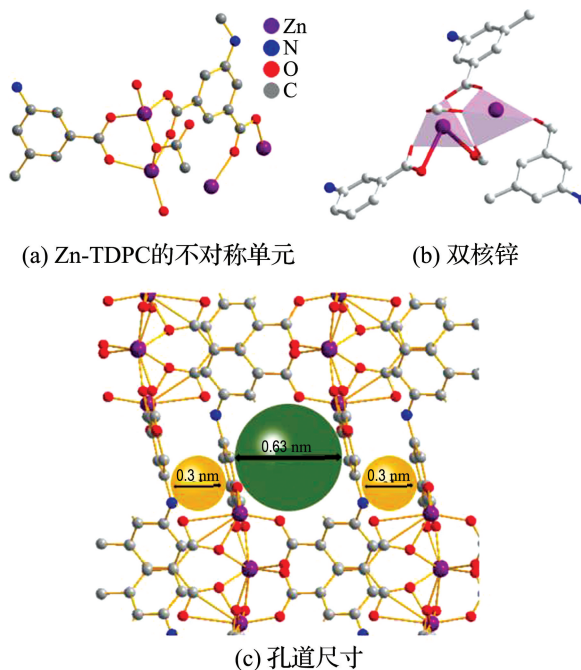


图 3 Zn-TDPC 结构

Fig. 3 Structure of Zn-TDPC

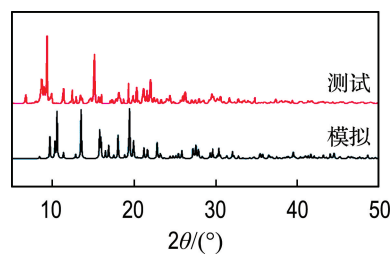


图 4 模拟的和测试的 Zn-TDPC 粉末 X 射线衍射谱图

Fig. 4 Simulated and experimental powder XRD patterns of Zn-TDPC

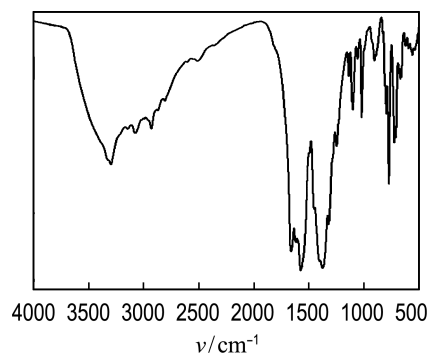


图 5 红外谱图

Fig. 5 IR spectra

为游离的乙醇基团. 通过基团验证了该晶体的结构.

2.4 紫外表征

将 Zn-TDPC 晶体研磨,之后把粉末状态的 Zn-TDPC 晶体平铺到石英片上进行测试. Zn-TDPC 显示出两个紫外-可见吸收峰(图 6),第一个紫外吸收峰的中心在 380 nm,它归属于二苯胺四羧酸的紫外吸收峰;第二个可见吸收峰的中心在 700 nm 左右,它归属于金属锌和有机配体之间的电荷转移,简称 MLCT 过程(图 6).

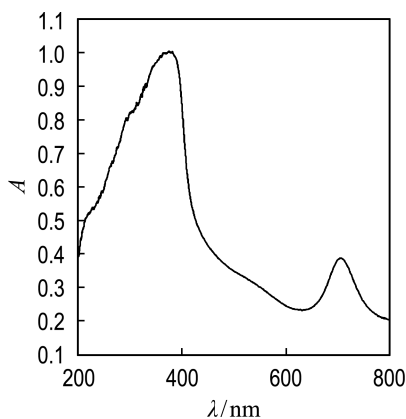


图 6 紫外-可见谱图

Fig. 6 UV-Vis spectra

2.5 热稳定性测试

在氮气气氛下于 30~805 °C,对真空热处理 Zn-TDPC 进行热失重分析. MOFs 的热失重曲线见图 7,横纵坐标分别为温度和样品质量占初始质量的百分比.可以看出 Zn-TDPC 在 400 °C 之前基本无失重现象,而在 400 °C 后骨架解离直至完全塌陷.上述测试证明了该晶体的结构稳定性很优异,作为非均相催化剂可以适应较高温度条件的有机实验.

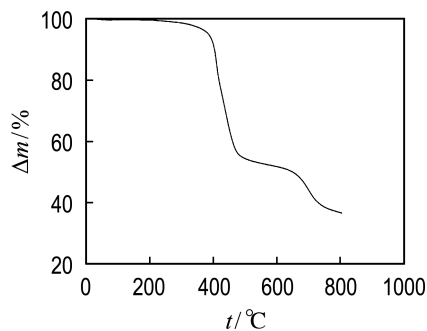


图 7 热失重曲线

Fig. 7 TGA curve

3 结 语

通过溶剂热法合成了全新的 MOFs,

Zn-TDPC. 该晶体拥有双核锌金属节点和两个良好的四边形孔道,相比较于其他的 Zn-MOFs, Zn-TDPC 中亚胺基团的存在为该晶体的后修饰合成提供了可能,其显示出超高的热稳定性,可应用于高温条件下的反应,并且暴露的锌金属中心具有较好的路易斯酸性,可用于多种有机反应.

参考文献:

- [1] SLATER A G, COOPER A I. Function-led design of new porous materials [J]. **Science**, 2015, **348**(6238): aaa8075.
- [2] SCULLEY J P, ZHOU Hongcai. Enhancing amine-supported materials for ambient air capture [J]. **Angewandte Chemie International Edition**, 2012, **51**(51): 12660-12661.
- [3] BATTEN S R, CHAMPNESS N R, CHEN Xiaoming, *et al.* Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers [J]. **Pure and Applied Chemistry**, 2013, **35**(1): 1715-1724.
- [4] BATTEN S R, CHAMPNESS N R, CHEN Xiaoming, *et al.* Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology [J]. **CrystEngComm**, 2012, **14**: 3001-3004.
- [5] GETMAN R B, BAE Y S, WILMER C E, *et al.* Review and analysis of molecular simulations of methane, hydrogen, and acetylene storage in metal-organic frameworks [J]. **Chemical Reviews**, 2012, **112**(2): 703-723.
- [6] BÉTARD A, FISCHER R A. Metal-organic framework thin films: from fundamentals to applications [J]. **Chemical Reviews**, 2012, **112**(2): 1055-1083.
- [7] KRENO L E, LEONG K, FARHA O K, *et al.* Metal-organic framework materials as chemical sensors [J]. **Chemical Reviews**, 2012, **112**(2): 1105-1125.
- [8] ALLENDORF M D, BAUER C A, BHAKTA R K, *et al.* Luminescent metal-organic frameworks [J]. **Chemical Society Reviews**, 2009, **38**(5): 1330-1352.
- [9] LIU Yan, XUAN Weimin, CUI Yong. Engineering homochiral metal-organic frameworks for heterogeneous asymmetric catalysis and enantioselective separation [J]. **Advanced Materials**, 2010, **22**(37): 4112-4135.
- [10] ZHANG Wen, XIONG Rengen. Ferroelectric metal-organic frameworks [J]. **Chemical Reviews**, 2012, **112**(2): 1163-1195.

- [11] DHAKSHINAMOORTHY A, ALVARO M, GARCIA H. Commercial metal-organic frameworks as heterogeneous catalysts [J]. **Chemical Communications**, 2012, **48**(92): 11275-11288.
- [12] LI Bin, WEN Huimin, CUI Yuanjing, *et al.* Emerging multifunctional metal-organic framework materials [J]. **Advanced Materials**, 2016, **28**: 8819-8860.
- [13] DU Miao, LI Chengpeng, LIU Chunsen, *et al.* Design and construction of coordination polymers with mixed-ligand synthetic strategy [J]. **Coordination Chemistry Reviews**, 2013, **257**(7/8): 1282-1305.
- [14] CHANG Ze, YANG Donghui, XU Jian, *et al.* Flexible metal-organic frameworks: recent advances and potential applications [J]. **Advanced Materials**, 2015, **27**: 5432-5441.
- [15] QIN Junsheng, DU Dongying, LI Mian, *et al.* Derivation and decoration of nets with trigonal-prismatic nodes: a unique route to reticular synthesis of metal-organic frameworks [J]. **Journal of the American Chemical Society**, 2016, **138**(16): 5299-5307.
- [16] LI Beibei, JU Zhanfeng, ZHOU Mi, *et al.* A reusable MOF-supported single-site zinc (II) catalyst for efficient intramolecular hydroamination of o-alkynylanilines [J]. **Angewandte Chemie International Edition**, 2019, **58**: 7687-7691.
- [17] ZHANG Tiexin, GUO Xiangyang, SHI Yusheng, *et al.* Dye-incorporated coordination polymers for direct photocatalytic trifluoromethylation of aromatics at metabolically susceptible positions [J]. **Nature Communication**, 2018, **9**: 4024.
- [18] YAO Shuli, LIU Suijun, TIAN Xuemei, *et al.* A Zn^{II}-based metal-organic framework with a rare *tcj* topology as a turn-on fluorescent sensor for acetylacetone [J]. **Inorganic Chemistry**, 2019, **58**(6): 3578-3581.
- [19] ADENIJI A O, TWENTER B M, BYRNSM C, *et al.* Development of potent and selective inhibitors of aldo-keto reductase 1C3 (type 5 17 β -hydroxysteroid dehydrogenase) based on N-phenyl-aminobenzoates and their structure-activity relationships [J]. **Journal of Medicinal Chemistry**, 2012, **55**(5): 2311-2323.
- [20] Bruker AXS Inc. SMART Data Collection Software (Version 5.629) [CP]. Madison: Bruker AXS Inc., 2003.
- [21] Bruker AXS Inc. SAINT, Data Reduction Software (Version 6.45) [CP]. Madison: Bruker AXS Inc., 2003.
- [22] SHELDRICK G M. SHELXTL97, Program for Crystal Structure Solution [CP]. Göttingen: University of Göttingen, 1997.

New zinc metal organic frameworks constructed by diphenylamine tetracarboxylic acid ligand

MA Ruixuan, SHI Lei*

(Zhang Dayu School of Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: As a new type of crystalline porous material, metal organic frameworks (MOFs) have been widely used in the fields of catalysis, bionics, fluorescence, chemical sensing, gas adsorption and separation. A new type of metal organic framework Zn-TDPC (TDPC=diphenylamine tetracarboxylic acid) with TDPC as the bridging ligand and binuclear zinc as the metal node is synthesized by solvothermal method and the yield of $[\text{Zn}_{1.33}(\text{TDPC})(\text{EtOH})]_n$ is as high as 52%. It can be seen from the single crystal diffraction analysis that the frame of Zn-TDPC has a large quadrilateral channel and a small quadrangular channel. And through subsequent analysis such as single crystal diffraction analysis, EA, powder XRD, IR, UV-Vis and TGA, it can be preliminarily judged that the MOF material is a new MOF structure, which is easy to synthesize and has ultra-high stability. There is a wide range of application prospects in the fields of catalysis, gas adsorption and separation.

Key words: metal organic frameworks; crystal structure; zinc; diphenylamine tetracarboxylic acid