



金属—有机网格材料

■ 罗峰 著



中国科学技术出版社
CHINA SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

金属—有机网格材料

罗 峰 著



中国科学技术出版社

· 北 京 ·

图书在版编目(CIP)数据

金属:有机网格材料/罗峰著. —北京:中国科学技术出版社,2012. 4
ISBN 978 - 7 - 5046 - 6004 - 6

I. ①金… II. ①罗… III. ①金属有机化学 IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 022884 号

策划编辑 郑洪炜
责任编辑 李 剑 李 洁 张敬一
责任校对 林 华
责任印制 王 沛
封面设计 鑫联必升

出 版 中国科学技术出版社
发 行 科学普及出版社发行部
地 址 北京市海淀区中关村南大街 16 号
邮 编 100081
发行电话 010 - 62173865
传 真 010 - 62179148
投稿电话 010 - 62176522
网 址 <http://www.cspbooks.com.cn>

开 本 787mm × 1092mm 1/16
字 数 230 千字
印 张 9
版 次 2012 年 4 月第 1 版
印 次 2012 年 4 月第 1 次印刷
印 刷 北京长宁印刷有限公司

书 号 ISBN 978 - 7 - 5046 - 6004 - 6/O · 156
定 价 28.00 元

内 容 提 要

本书是为化学专业本科生和研究生编写的配位化学课程教材。

本书依据晶体工程原理、网格拓扑理论,从金属—有机网格聚合物的功能性出发,系统地介绍了金属—有机聚合物的设计、合成、单晶结构解析和相关的功能性质。本书内容主要吸收了近年来作者及该领域工作人员的大量科研成果,并以实例的方式讲述金属—有机聚合物领域的相关知识和研究方法。

本书具有较高的专业性,适合有一定配位化学及相关专业知识背景的学生及工作人员使用。

前 言

当前配位化学的研究日益更新,研究手段和合成方法层出不穷,配位聚合物材料在各个领域的应用也是掘之不尽。但是对于初学者来说,为了尽快掌握此领域的知识,领略分子设计的精髓,急需一本此方面的教科书。

本书作者多年来从事配位化学的研究工作,根据自己多年的积累,针对初学者的实际情况,综合本领域的特点,从配合物聚合物设计、合成、结构研究、功能研究等方面撰写了本教材。

本书分为5章,第1章绪论,介绍当前配位化学进展;第2章单一节点网格,介绍单一节点网格的分类、设计、功能研究;第3章多节点网格,介绍多节点网格的分类、设计、功能研究;第4章3d-4f材料,介绍混金属网格的设计、功能研究;第5章结论。

在成书过程中得到了罗明标教授、许文苑教授的帮助,得到中国科学技术出版社和东华理工大学科技创新团队建设基金资助,在此表示真挚的感谢。书中若有疏漏之处,恳请读者批评指正。

本书适用于理工院校化学、应用化学以及相关专业的本科生、研究生作为教材,也可供从事配位化学研究的科技人员参考。

罗 峰

2011年10月于江西抚州

目 录

第1章 绪论	(1)
1.1 金属—有机网格聚合物的研究进展	(1)
1.1.1 金属—有机网格聚合物的发展	(1)
1.1.2 金属—有机网格聚合物的分类	(2)
1.1.3 金属—有机网格聚合物的合成方法	(2)
1.2 金属—有机网格聚合物的潜在应用	(5)
1.2.1 氢气储存材料	(5)
1.2.2 手性拆分和催化材料	(8)
1.2.3 铁电、介电材料	(10)
1.2.4 磁性材料	(11)
1.2.5 多铁材料	(11)
1.3 本课题的选题意义和主要研究成果	(13)
1.3.1 本课题的选题意义	(13)
1.3.2 本课题的主要研究成果	(13)
参考文献	(14)
第2章 单一节点金属—有机网格的设计、合成和性质研究	(17)
2.1 四连金属—有机拓扑网格聚合物的合成、结构及性质研究	(18)
2.1.1 实验	(18)
2.1.2 聚合物的晶体结构及性质研究	(21)
2.1.3 本节小结	(33)
2.2 六连金属—有机拓扑网格聚合物的合成、结构及性质研究	(34)
2.2.1 实验	(34)
2.2.2 聚合物的晶体结构及性质研究	(35)
2.2.3 本节小结	(40)
2.3 八连金属—有机拓扑网格聚合物的合成、结构及性质研究	(40)
2.3.1 实验	(40)
2.3.2 聚合物的晶体结构及性质研究	(42)

2.3.3 本节小结.....	(54)
2.4 本章小结.....	(54)
参考文献	(54)
第3章 混合节点的金属—有机网格的设计、合成和性质研究	(55)
3.1 3,4-连金属—有机拓扑网格聚合物的合成、结构及性质研究.....	(56)
3.1.1 实验.....	(56)
3.1.2 聚合物的晶体结构及性质研究.....	(58)
3.1.3 本节小结.....	(67)
3.2 3,6-连金属—有机拓扑网格聚合物的合成、结构及性质研究.....	(68)
3.2.1 实验.....	(68)
3.2.2 聚合物的晶体结构及性质研究.....	(69)
3.2.3 本节小结.....	(74)
3.3 3,8-连金属—有机拓扑网格聚合物的合成、结构及性质研究.....	(74)
3.3.1 实验.....	(74)
3.3.2 聚合物的晶体结构及性质研究.....	(76)
3.3.3 本节小结.....	(83)
3.4 4,6-连金属—有机拓扑网格聚合物的合成、结构及性质研究.....	(84)
3.4.1 实验.....	(84)
3.4.2 聚合物的晶体结构及性质研究	(85)
3.5 3,4,5,6-连金属—有机拓扑网格聚合物的合成、结构及性质研究	
.....	(89)
3.5.1 实验.....	(89)
3.5.2 聚合物的晶体结构及性质研究.....	(89)
3.6 本章小结.....	(93)
参考文献	(93)
第4章 3d-4f 金属—有机网格的设计、合成、结构和性质研究	(95)
4.1 利用吡啶酸配体构建 Cu-4f 金属—有机拓扑网格聚合物及其性质	
研究.....	(95)
4.1.1 实验.....	(95)
4.1.2 聚合物的晶体结构及性质研究.....	(97)
4.1.3 本节小结	(106)
4.2 利用混合的多酸和吡啶配体构建 Cu-4f 金属—有机拓扑网格聚合物	
及其性质研究	(106)

4.2.1 实验	(106)
4.2.2 聚合物的晶体结构及性质研究	(108)
4.2.3 本节小结	(116)
4.3 利用混合的小分子氨基酸和多酸配体构建 Cu-4f 金属—有机拓扑 网格聚合物及其性质研究	(116)
4.3.1 实验	(116)
4.3.2 聚合物的晶体结构及性质研究	(117)
4.4 利用多酸配体构建 Cu-4f 金属—有机拓扑网格聚合物及其性质 研究	(121)
4.4.1 实验	(121)
4.4.2 聚合物的晶体结构及性质研究	(122)
4.5、本章小结	(125)
参考文献.....	(125)
第5章 结论.....	(127)
附录 测试方法和仪器说明.....	(132)

第1章 绪论

金属—有机网格配位聚合物(Metal-Organic Framework coordination polymers, 简称 MOFs)通常是由有机配体与金属离子通过自发自组装过程形成的,并具有周期性网络拓扑结构^[1-4],因此,普遍认为它既有复合高分子的特性,同时也具有配位聚合物独特的秉性。这种本性决定了此类材料既不同于一般的有机聚合物,也不同于传统的 Si-O 沸石类的无机聚合物。尽管其发展从提出到现在也不过短短的十几年,但是其优点却层出不穷,比方说多样的有机配体和各类金属离子的自组装必然带来丰富的空间拓扑结构,独特的光、电、磁等性质,以及其在纳米器件、生物器件上的应用。近年来,金属—有机网格聚合物更是研究者们理想殿堂,理性或定向合成、裁剪、修饰及各个领域的应用都是我们追求的目标^[5-8],因此,它的研究不仅仅局限在配位化学领域,它是一名跨越了无机化学、配位化学、有机化学、物理化学、超分子化学、材料化学、生物化学、晶体工程学和拓扑学等多个学科领域的新明星。

1.1 金属—有机网格聚合物的研究进展

1.1.1 金属—有机网格聚合物的发展

1706年,第一个三维拓扑网络聚合物——普鲁士蓝被发现,但是它的微观结构直到1972年才被 Lude 等人确定(见图1-1)。此后,研究者们开始以这一类氰基阴离子 $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ 为前体,陆续合成出一系列具有一维、二维或三维的金属—有机网格配合物^[1-8]。然而,由于没有理论支持及创新的合成思想,在这一阶段,此类化合物发展非常缓慢。随后, Wells 研究无机化合物的拓扑理论^[9]:晶体结构按照能被简化为一系列具有几何构型(平面三角,四面体等)的节点(nodes),这些节点通过相互连接形成拓扑矩阵。此思想为以后研究者在运用拓扑学来分析、理解金属—有机网格聚合物的结构方面带来了极大的

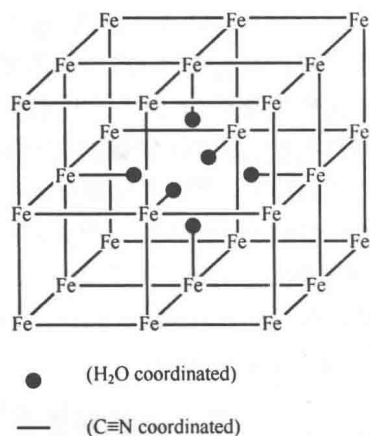


图1-1 普鲁士蓝的三维网络结构

方便。但是,直到 20 世纪 90 年代, Wells 的方法在实验上才得以印证。1989 年, Robson 首次将 Wells 的无机拓扑简化理论引入金属—有机网格领域,并设想如下:能否以已知的无机矿物作为拓扑原型,在金属—有机网格聚合物里实行替换,即用几何上匹配的金属离子或者金属簇来代替无机矿物中的网格结点,有机配体充当原型网络中的单个化学键,从而构建一种新的类无机矿物材料,并探索其作为一代新材料的突出优点和潜质。他的工作指出了金属—有机网格聚合物的合成策略及发展方向,一致认为其出色的工作为此领域的发展揭开了崭新的一页^[10]。此后, O'Keeffe 对金属—有机网格聚合物的拓扑进行了总结和归类,并提出了各类假想网格类型。这又是此领域的一大突破^[11]。在实验方面,日本的 Fujita 在笼状配合物、kitagawa 在柔性金属—有机网格聚合物方面做了大量的原创性工作^[12-13]。美国的 Yaghi, Long, Zhu 及德国的 Férey 等小组在多孔金属—有机网格聚合物的气体储存方面作了突出贡献^[14-16]。最近,美国的 Bu 在手性材料方面做了非常突出的工作^[17],为手性分离和应用打下坚实的基础。尤其是最近,金属—有机网格聚合物的纳米离子组装、孔道修饰、催化等都引起了研究者们极大的兴趣^[18]。相对来说,国内的发展要落后一些,最主要的原因是仪器水平不够。中山大学的陈小明教授组、北京大学的高松院士组、南京大学的游效曾院士组等在磁性金属—有机网格聚合物方面^[19-20];福建物质结构所的洪茂春院士及姚元根教授组、东北师范大学的王恩波和苏宗明教授组、南开大学的卜显和教授组等在拓扑金属—有机网格聚合物方面^[21];东南大学的熊仁根教授组在铁电、介电金属—有机网格聚合物方面^[22];福建物质结构所的郭国聪教授组在光致变色金属—有机网格聚合物方面^[23];南开大学的程鹏教授、福建物质结构所的杨国有教授组等在 3d-4f 金属—有机网格聚合物做了大量的工作^[24]。同时,本课题组也在磁性、拓扑、铁电、介电、3d-4f 金属—有机网格聚合物方面做了一定的工作^[25-27]。

1.1.2 金属—有机网格聚合物的分类

从聚合物的角度来看,现在流行的是以配体为依据,比方说多酸配位聚合物、吡啶配位聚合物等;当然也有按金属离子分的,例如:过渡金属配位聚合物、3d-4f 金属配位聚合物,其中 3d 指过渡金属,4f 指稀土元素。然而当前最受欢迎的是拓扑分类法,这样既简便同时也有利于指导我们下一步的合成。根据 O'Keeffe 的综述和拓扑理论^[11],大部分金属—有机网格聚合物都可以简化为单一节点或者混合节点拓扑结构。图 1-2 列出了常见的二维网格:单一节点的 hxl、sql、hcb、kgm、hxl-a、sql-a、hcb-a、kgm-a、kgd-a,混合节点的 kgd。图 1-3 列出了常见的三维网格:单一节点的 srs、nbo、dia、pcu、bcu、fcu、srs-a、nbo-a、dia-a、pcu-a、bcu-a、fcu-a,混合节点的 pto-a、tbo-a、the-a、pts-a 等。

1.1.3 金属—有机网格聚合物的合成方法

此类晶体的生长方法最传统的、最常用的就是溶剂挥发结晶法。这种方法是

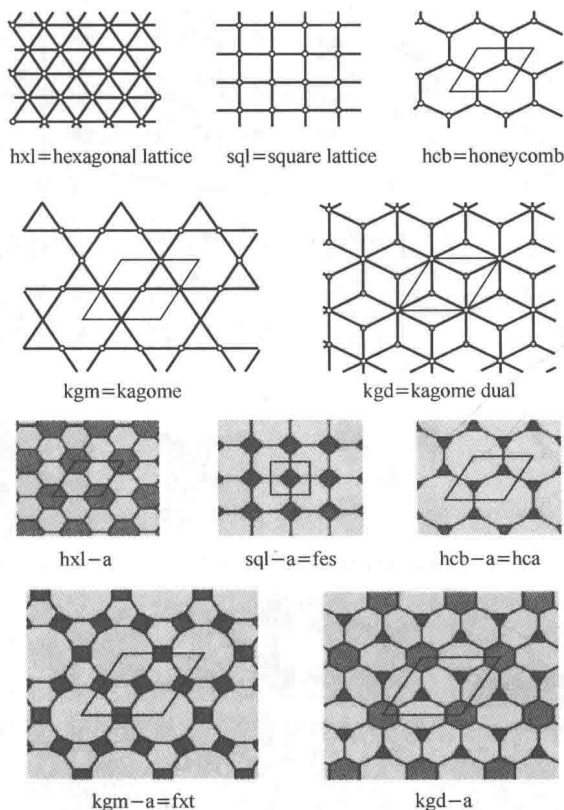


图 1-2 常见的二维网格拓扑

通过冷却或蒸发化合物的饱和溶液,使化合物结晶出来。随着晶体工程的发展,合成此类聚合物的方法也变得丰富多彩,各具特色:例如水(溶剂)热合成和常温常压合成。水(溶剂)热合成是在较为极端的条件下进行,水(溶剂)的黏度的下降从而使扩散作用加强,使溶剂对固体组分的萃取和晶体生长变为可能。由于各组分的溶解度差异被最小化,不同的反应前体和一些有机、无机结构导向组分同时被引入反应体系中,而且在反应过程中还常伴随着一些通常条件下不能进行的配体反应。对于培养溶解性较差的有机配体的金属-有机网格聚合物晶体是行之有效的方法。利用水(溶剂)热合成方法生长晶体具体可以分为以下几种方法:①等温法:等温法是指不存在温度变化的水热与溶剂热合成方法,在这样的水热与溶剂热条件下,温度和压力保持在一定的水平不变,晶体就在这种条件下生成。这种方法通常所需的实验器材比较简单。②温度梯度法:温度梯度法是标准的晶体生长方法,反应产物从一个较高溶解度的区域转移到较低溶解度的区域,通常是从高温到低温。由于温度梯度法能使反应产物分离,这种方法的优点非常明显,对于某些物质的亚稳相来说,只有在这种条件下才能生成晶体。也有一些反应是从低温到高温的反向进行。③温度递减法:这是温度梯度法的一个特例。在较高温度达到饱

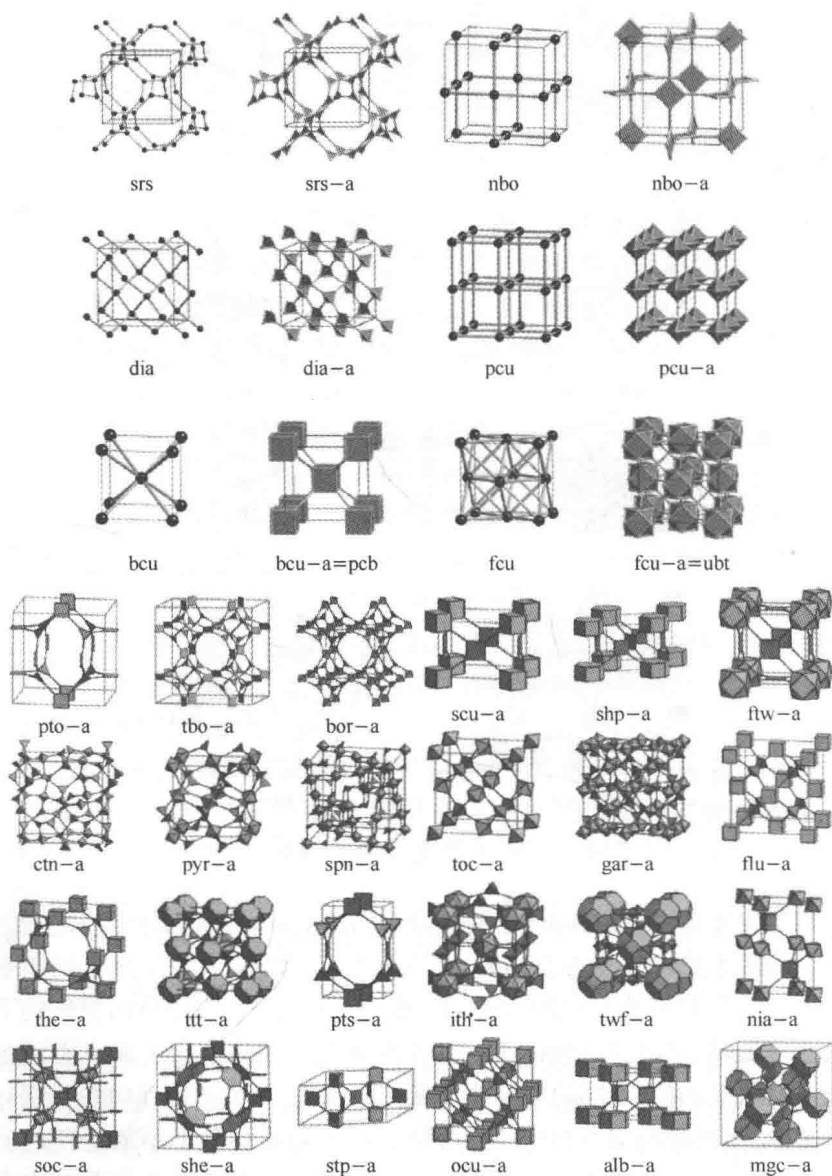


图 1-3 常见的三维网格拓扑

上/单一节点,下/混合节点;a是英文 augmentation 的缩写,是装饰过程的一种特例,即以 N 个节点为一组节点代替网络中的一个 N 连接节点的过程

和的产物相在冷却过程中从溶液中分离出来,不同的冷却速率通常会形成不同的产物。此外,大量的实验结果表明,常温常压合成方法是一种非常有效的晶体生长方法。所谓常温常压合成方法是指将起到去质子作用的有机胺缓慢地扩散到反应体系中并引发自组装的方法。这种方法可以通过调整有机胺的扩散速度、溶液的极性、反应物的浓度来控制晶核的数目以及晶核的生长速度。另外,近几年发展的

微波合成、离子热合成、超声波合成取得了不错的成果。

1.2 金属—有机网格聚合物的潜在应用

金属—有机拓扑网格聚合物之所以能引起人们广泛的兴趣,一方面是由于其具有传统分子筛所不具备的优点,如独特的孔壁构成、温和的合成条件及有效的孔穴大小和尺寸的可控性和可修饰性;另一方面是由于其结构多样、可有效调控的独特性能。从而,普遍认为其在吸附、催化、光学、电学以及磁学等诸多方面都拥有巨大的应用潜力。同时,它还有可能是多种材料的结合体,这为构建新型的复合材料来节省能源打下坚实的基础。

1.2.1 氢气储存材料

能源是人类生存和发展的重要物质基础和原动力。随着人类社会的进步,对能源需求的不断增长,作为传统能源的石油、煤和天然气将在一两百年内面临枯竭。全球范围内的能源危机将是人类面临的既现实又紧迫的难题,也是关系国家安全和可持续发展的重要课题。

现在全世界都把未来能量的目标定位在氢能上。一般来说,储氢方式主要分为压缩储氢、液化储氢、吸附储氢、金属氢化物储氢等几种。压缩储氢通常是在15兆帕的高压下,把氢气储存到特制的压力钢瓶中。这种储氢方式需要笨重的容器、材料浪费大、能耗高、成本高、安全性差。氢气也可以在一个大气压下冷却到 -252°C 液化后储存在特制的储罐内。这种储氢方式虽然减小了储罐的体积,但是也需要特制的保温容器,成本很高,同时氢的液化也需要消耗大量的能源,只适用于某些特定的场合,如航天运载火箭。与压缩储氢和液化储氢不同,吸附储氢和金属氢化物储氢属于固体储氢。金属氢化物作为储氢材料具有单位体积存储密度高、存储效率高、吸收存储压力不高,安全性好、不需要复杂容器、可获得高纯度的氢,是一种安全、经济、高效的储氢方法。但存在比重大、循环吸氢过程中易出现枝晶和细粒化等缺点。近几年,越来越多的实例证明金属—有机网格聚合物在氢气储存方面具有得天独厚的优势,因其通常具有较大的比表面积、孔体积、独特的孔道结构及不饱和的金属离子。到目前为止有150多个金属—有机网格聚合物表现出良好的储氢能力,部分见表1-1^[28]。在这里,我们不就某个单独的金属—有机网格聚合物的储氢能力进行叙述,但是我们将具体谈谈影响金属—有机网格聚合物的储氢能力的各个因素,因为它可以指导我们以后研究的方向。通常影响金属—有机网格聚合物的储氢能力因素有:①比表面和孔的体积:对于大多数金属—有机网格聚合物来说,这个因素和储氢能力呈现出正比例关系。②孔径大小和孔道结构:大多数实例表明小孔有利于储氢。③穿插结构:减小孔径达到优化储氢。④功能配体结构:最好实例是IRMOFs系列。⑤不饱和金属位置:通过形成金属—氢相互作用来优化储氢。⑥化学掺杂。⑦样品的准备:采用不同的处理方法可能

得到相反的实验结果。

表 1-1 部分金属—有机网格储氢能力比较

Material ^a	SA ^b / m ² g ⁻¹	Pore volume/ cm ³ g ⁻¹	H ₂ uptake at 77 K, 1 atm (wt%)	Maximum H ₂ uptake (wt%)		ΔH_{ak} kJ · mol ⁻¹
				77 K	298 K	
Mn(HCO ₂) ₂	240 ^d		0.9			
Mg ₃ (HCO ₂) ₆	150 ^d	0.043	0.60			
MOF-5, Zn ₄ (bdc) ₃ , IRMOF-1	4170		1.5	5.2, 48bar	0.45, 60bar	4.8
Sc ₂ (bdc) ₃	721 ^d	0.332	1.5			
MIL-53(Al), Al(OH)(bdc)	1590	0.59	2.1	3.8, 16bar		
MIL-53(Cr), Cr(OH)(bdc)	1500	0.56	1.8	3.1, 15bar		
MIL-101, Cr ₃ OF(bdc)	5500	1.9	2.5	6.1, 40bar	0.43, 80bar	10'
IRMOF-2, Zn ₄ O(bbdc) ₃	2544	0.88	1.21			
IRMOF-3, Zn ₄ O(abdc) ₃	3062	1.07	1.42			
IRMOF-6, Zn ₄ O(cbbdc) ₃	3263	1.14	1.48	4.9, 32bar		
IRMOF-8, Zn ₄ O(ndc) ₃	1818		1.50	3.6, 10bar	0.4, 30bar	6.1
IRMOF-9, Zn ₄ O(bpdc) ₃	2613	0.90	1.17			
IRMOF-11, Zn ₄ O(hpdc) ₃	2340		1.9	3.5, 34bar		9.0
IRMOF-13, Zn ₄ O(pydc) ₄	2100	0.73	1.73			
IRMOF-18, Zn ₄ O(tmbdc) ₃	1501		0.89			
IRMOF-20, Zn ₄ O(ttdc) ₃	4590	1.53	1.35	6.7, 70bar		
Mg ₃ (ndc) ₃	520		0.78			9.5
Mn(ndc)	191	0.068	0.57			
Zn ₄ O(L ¹) ₃	502 ^d	0.20			1.12, 48bar	
Zn ₄ O(L ²) ₃	396 ^d	0.13			0.98, 48bar	
Er ₂ (pdc) ₃	427 ^d	0.186	0.675			
Y ₂ (pdc) ₃	676 ^d	0.294	0.760			
MAMS-1, Nig(tbbdc) ₆			0.6			
MOF-74, Zn ₃ O ₃ (dhbdc)	1132	0.39	1.77	2.3, 26bar		8.3
HKUST-1, Cu ₃ (btc) ₂	2175	0.75	2.54	3.6, 10bar	0.35, 65bar	6.8
MIL-96, Al ₃ O(btc) ₃			1.6	1.96, 3bar		
MIL-100, Cr ₃ OF(btc)	2800	1.0	1.0	3.28, 26.5bar	0.15, 73.3bar	6.3'
Dy(btc)	655'		1.32			
TUDMOF-1, Mo ₃ (btc) ₂	2010	0.67	1.75			
PCN-6, Cu ₃ (tatb) ₂	3800	1.453	1.9			
PCN-9, Co ₄ (tatb) _{8/3}	1355	0.51	1.53			10.1
MOF-177, Zn ₄ O(btbt)	5640		1.25	7.5, 70bar		
MIL-102, Cr ₃ OF(ntc) _{3/2}	42.1	0.12	0.65	0.9, 10bar	0.05, 35bar	5.99'
MOF-505, Cu ₂ (bpctc)	1830	0.680	2.59	4.2 ^a		6.5'
Cu ₂ (tpctc)	2247 ^d	0.886	2.52	6.7 ^k		
Cu ₂ (qpctc)	2932 ^d	1.138	2.24	7.01 ^k		
Zn ₃ (bdt) ₃	640 ^d		1.4			8.7
Mn ₃ (bdt) ₃	290 ^d		0.9			8.4
Mn ₃ (bdt) ₃ Cl ₂	530 ^d		0.8			8.8
Cu(bdt)	200 ^d		0.66			
Mn(btbt)	2100 ^d	0.795	2.1	6.9, 90bar	1.4, 90bar	10.1
Pd(pymo) ₂	600 ^d	1.2				
Cu(pymo) ₂	350 ^d	0.8				
Zn ₇ O ₂ (pda) ₃		0.17			1.01, 71.43bar	

续表

Material ^a	SA ^b / m ² g ⁻¹	Pore volume/ cm ³ g ⁻¹	H ₂ uptake at 77 K, 1 atm (wt%)	Maximum H ₂ uptake (wt%)		ΔH_{ad} kJ · mol ⁻¹
				77 K	298 K	
ZIF-8, Zn(mim) ₂	1810	0.663	1.29	3.1, 55bar		
ZIF-11, Zn(pim) ₂	1947 ^d	0.582	1.37			
Zn(ndc)(bpe) _{1/3}	303	0.2	0.8	2.0, 40bar	0.3, 65bar ^h	
Zn ₃ (bpdc) ₃ (bipy)	792 ^e	0.33	1.74			7.1
Co ₃ (bpdc) ₃ (bipy)	922 ^e	0.38	1.98			6.8
Ni(cyclam)(pbydc)	817	0.37	1.1			
Zn ₂ (bdc)(dabco)	2090	0.75	2.01			
Ni ₂ (dhtp)	1083	0.41	0.7	1.8, 60bar	0.3, 65bar	
NaNi ₃ (OH)(sip)	700 ^d		0.94			10.4
Ni ₂ (bipy) ₃ (NO ₃) ₄		0.181	0.8			
Ni ₃ (btc) ₂ (pic) ₆ (pd)		0.63	0.7	2.5, 15bar	0.15, 15bar	
Zn ₂ (bdc)(tmbdc)(dabco)	1670	0.59	2.08			
Zn ₂ (tmbdc) ₂ (dabco)	1400	0.50	1.85			
Zn ₂ (ndc) ₂ (dabco)	1450	0.52	1.70			
Zn ₂ (tfdbc) ₂ (dabco)	1610	0.57	1.78			
Zn ₂ (tmbdc) ₂ (bipy)	1740	0.62	1.68			
IRMOF-8 + Pt/AC				3.5, 100bar	24.8	

^a Abbreviations: bdc = 1,4-benzenedicarboxylate, bbdc = 2-bromo-1,4-benzenedicarboxylate, abdc = 2-amino-1,4-benzenedicarboxylate, cbbdc = 1,2-cyclobutane-3,6-benzenedicarboxylate, ndc = 2,6-naphthalenedicarboxylate, bpdc = 4,4'-biphenyldicarboxylate, bpdc = 4,5,9,10-tetrahydropyrene-2,7-dicarboxylate, pydc = pyrene-2,7-dicarboxylate, tmbdc = 2,3,5,6-tetramethylbenzene-1,4,-dicarboxylate, ttdc = thieno-[3,2b] thiophene-2,5-dicarboxylate, L¹ = 6,6'-dichloro-2,2'-diethoxy-1,1'-binaphthyl-4,4'-dibenzoate, L² = 6,6'-dichloro-2,2'-benzyloxy-1,1'-binaphthyl-4,4'-dibenzoate, pdc = pyridine-3,5-dicarboxylate, tbbdc = 5-*tert*-butyl-1,3-benzenedicarboxylate, dhbdc = 2,5-dihydroxy-1,4-benzenedicarboxylate, btc = 1,3,5-benzenetricarboxylate, tatb = triazine-4,4',4''-s-triazine-2,4,6-triyltribenzoate, btb = 1,3,5-benzenetribenzoate, ntc = naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylate, bptc = biphenyl-3,3',5,5'-tetracarboxylate, tptc = terphenyl-3,3'',5,5'''-tetracarboxylate, qptc = quaterphenyl-3,3''',5,5'''-tetracarboxylate, bdt = 1,4-benzeneditetrazolate, btt = 1,3,5-benzenetris-tetrazolate, pymo = 2-pyrimidinolate, pda = 1,4-phenylenediacrylate, mim = methylimidizolate, pim = phenylimidizolate, bpe = *trans*-1,2-bis(4-pyridyl) ethene, bipy = 2,2'-bipyridine, cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane, bpydc = 2,2'-bipyridyl-5,5'-dicarboxylate, dabco = 1,4-diazabicyclo[2,2,2] octane, dhtp = 2,5-dihydroxyterephthalate, sip = 5-sulfoisophthalate, pic = 3-picoline, pd = 1,2-propanediol, tmbdc = 2,3,5,6-tetramethylbenzene-1,4,-dicarboxylate, tfbdc = 2,3,5,6-tetrafluoro-1,4-benzenedicarboxylate. ^b Surface area determined using Langmuir method, N₂ adsorption, 77 K, unless otherwise noted. ^c At low coverage, calculated from adsorption isotherms at two or more temperatures, unless otherwise noted. ^d BET method, N₂ adsorption, 77 K. ^e BET method, Ar adsorption, 87 K. ^f BET method, O₂ adsorption, 77 K. ^g Calculated from crystal structure. ^h Estimated saturation limit from Langmuir plot. ⁱ Determined directly by microcalorimetry. ^j Calculated from Grand Canonical Monte Carlo simulation.

1.2.2 手性拆分和催化材料

手性是宇宙间普遍的特征,是自然界广泛存在的一种现象。例如构成生命体系的生物大分子的大多数重要构件仅以一种对映体形态存在,具有生物活性的手性药物与它的受体部位也是以手性的方式相互作用。生命体中的分子识别体系有极强的手性识别能力,不同构型的立体异构体往往表现出极不相同的生理效能。因此,手性化合物作为医药、农药、香料以及功能材料等的前驱体、中间体或最终产物,在精细化工生产中占有极为重要的地位。获得单一对映体分子的方法及其应用的研究成为当代化学研究的前沿和热点之一。近年来,合成具有手性的金属—有机网格聚合物取得了很大的突破,并且一些材料已证实具有手性拆分和不对称催化的能力^[29]。

熊仁根教授研究小组以旋光纯的有机配体辛可宁酸成功地得到一个手性的三维网络结构^[30]。奇特的是,这种材料可以在不改变自身结构的情况下可逆地、旋光选择地容纳客体分子,并可选择拆分外消旋的有机小分子,如:2-丁醇,2-甲基-1-丁醇,见图1-4。类似地,Cui报道了另外一个手性的三维网络结构,其对R-2-戊醇的 ee 值达到 99.5%,R-2-丁醇的 ee 值为 98.4%,R-3-甲基-2-丁醇的 ee 值为 95.6%。这两例都是利用手性网格的选择性吸收来达到分离外消旋溶剂分子,见图1-5^[31]。相反的,2008年,Bu 研究组利用手性的分子来分离外消

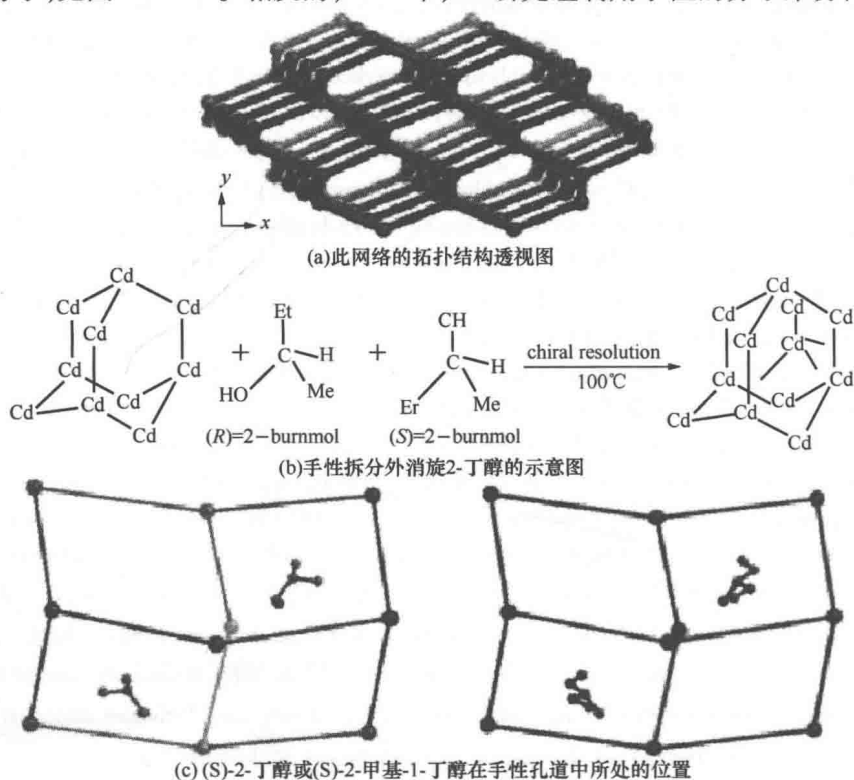


图1-4 熊仁根教授研究小组所得手性三维网络结构及客体容纳图

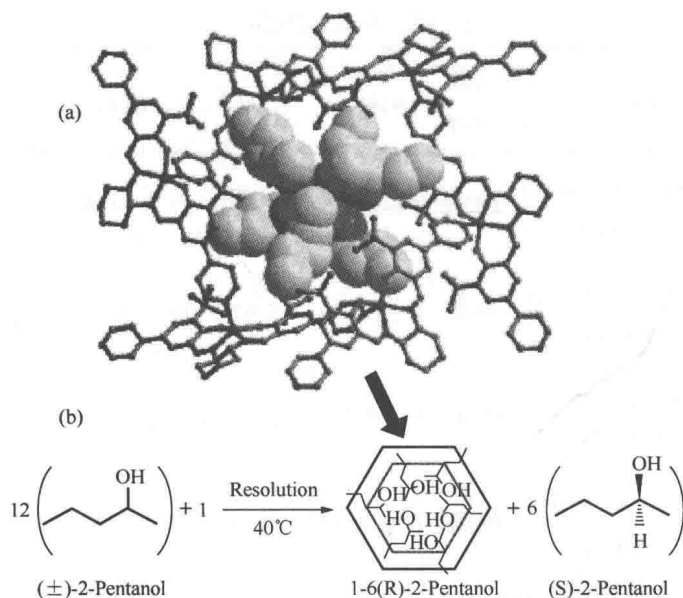


图 1-5 手性网格对外消旋有机溶剂的分离示意图

旋的晶体。在他们的研究里,少量的 R-辛可宁或者 S-辛可宁被用来分离外消旋的金属-有机网格:作者首先得到的是外消旋的 P₄,₂₂ 网格,其 Flack 参数是 0.55,然后在同等条件下加入少量的 R-辛可宁或者 S-辛可宁,得到 P₄,₂₂ 或者 P₄,₂₂ 网格,其 Flack 参数分别为 -0.004 和 0.014,见图 1-6,表 1-2^[32]。

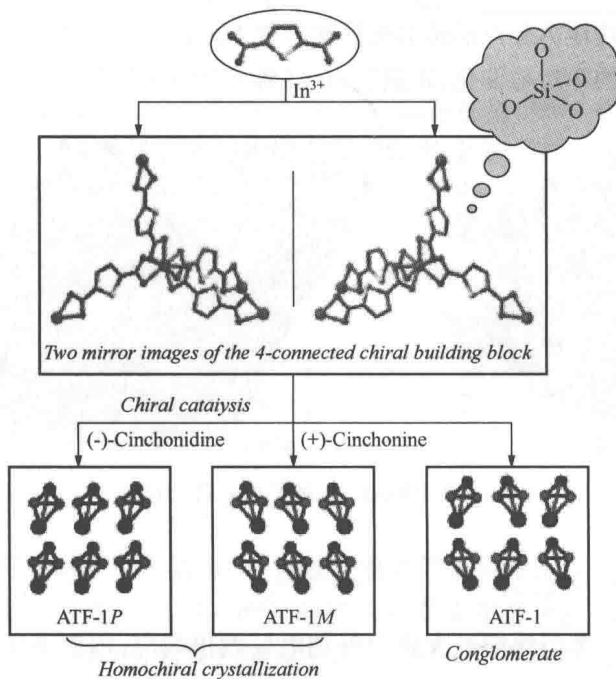


图 1-6 利用手性的分子来分离外消旋的晶体