

History and Research Progress of Organometallic Skeleton Compounds

Chenxi Yang^{1,2,3,4}

¹Institute of Land Engineering and Technology, Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

²Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

³Key Laboratory of Degraded and Unused Land Consolidation Engineering, the Ministry of Natural Resources, Xi'an Shaanxi

⁴Shaanxi Provincial Land Consolidation Engineering Technology Research Center, Xi'an Shaanxi
Email: 1098002212@qq.com

Received: Feb. 19th, 2020; accepted: Mar. 5th, 2020; published: Mar. 12th, 2020

Abstract

Metal-organic frameworks (MOFs) have become excellent porous materials due to their regularity, rigidity, elasticity, variability and designability. In this paper, the history of MOFs is reviewed, and the synthesis methods and ligand selection of MOFs are summarized. By summarizing different synthetic methods, the advantages and disadvantages of different synthetic methods are introduced, and the methods used in different situations are summarized.

Keywords

Metal-Organic Frameworks, Ligands, Synthesis

金属有机骨架化合物历史及研究进展

杨晨曦^{1,2,3,4}

¹陕西地建土地工程技术研究院有限责任公司, 陕西 西安

²陕西省土地工程建设集团有限责任公司, 陕西 西安

³自然资源部退化及未利用土地整治工程重点实验室, 陕西 西安

⁴陕西省土地整治工程技术研究中心, 陕西 西安

Email: 1098002212@qq.com

收稿日期: 2020年2月19日; 录用日期: 2020年3月5日; 发布日期: 2020年3月12日

摘要

金属有机骨架化合物(MOFs)因其具有规律性、刚性、弹性、多变性、可设计性等许多性能,使得它成为优良的新型功能材料。本文回顾了MOFs历史,并总结了其合成方法与配体的选择,通过总结不同的合成方法,从而介绍了不同合成方法的优劣性,并总结了不同情况下所使用的方法。

关键词

金属有机骨架化合物, 配体, 合成

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



1. 引言

金属有机骨架化合物(MOFs)是由金属离子或金属簇离子通过和有机配体进行配位,通过配位键作用形成的2d、3d网状结构。目前由于没有公认的定义,所以一般金属有机骨架化合物还有其他的名称,例如,PCP、PCN、MCP等。

MOFs作为一种新的无机-有机混合功能材料,它们的研究的动力来自于它拥有优越于传统多孔材料的多孔性[1],此外MOFs具有规律性、刚性、弹性、多变性、可设计性等许多性能,基于这种性质,MOFs成为优良的多孔材料。20年间,出现了大量的MOFs相关论文,目前除了简单的关于吸附的研究,还有磁性、发光、药物传输、催化等多种性能研究,这种优异的性能为MOFs在实际应用方面打开了新的大门。

目前,MOFs的合成是通过选择合适的有机配体,在有机配体上引进官能团;通过设计具有独特的几何构型,并且在一定程度上控制其有机骨架的拓扑结构,并通过引入不同功能性金属中心以及控制其它合成条件,基于此可以构建具有特定功能和特定孔道特性,例如形状、尺寸、极性、手性等多种性质。本文总结了MOFs设计思路、配体的选择以及应用,并通过配体的不同讨论了不同配体所带来的性质,此外,通过总结不同的合成方法,从而介绍了不同合成方法的优劣性,并总结了不同情况下所使用的方法。

2. 金属有机骨架材料的历史

18世纪,人们就已经开始使用普鲁士蓝作为颜料,在1977年,科研人员用X单晶衍射仪对其结构进行了解释,它的结构为交错的八面体位点Fe(II)/Fe(III)与氰基配位形成一个3d结构[2]。1893年,Werner首次描述了一个八面体的过渡金属配合物的结构[3],并提出了包括配位数、价态等配位理论。在过去的一百多年里配位化合物领域里取得了巨大的进展,科研人员在配合物的合成、结构、反应性等方面都取得了巨大的进展。从简单结构的配合物到有机金属催化剂、再到如今结构复杂的金属有机骨架化合物,各种基于配合物的材料都在飞速的发展。

3. 金属有机骨架材料的设计

MOFs由于在合成过程中,溶剂、药物含量、温度等多种原因,因此难以预先设计出最终的MOFs。但是由于MOFs是通过有机配体与金属结点通过自组装的方式形成具有方向性的配位键,因此MOFs的形状、连接方法和结构等都可以预先预测,基于此,通过预先设计期望的化合物。

利用结点和空间的方式去合成配位的聚合物，其中金属具有其固定的配位方式，通过和桥连配体连接成具有固定形状的化合物。虽然通过这些方法可以预知和控制合成所预想的 MOFs，但是实际上 MOFs 很难被在理论设计出来，特别是在一些复杂的情况(例如是穿插的异构体)。在合成 MOFs 的过程中，比如传统的溶剂热方法，无机簇的形成是非常难控制的，即使使用简单金属作为它的结点，不同的配位方式以及形状依然都是可能的，所以很难去预先设计 MOFs。溶剂分子的影响也是影响 MOFs 合成的因素，溶剂分子能够参与到金属的配位中。当前，我们把 MOFs 归类于非常窄的领域，由多金属簇组成次级结构单元，然后用刚性的有机配体连接起来。因此，一旦次级结构单元确定了(尽管很多次级结构单元的发现是很偶然的)，改变有机配体就能设计出许多不同的化合物[4]。

3. 金属有机框架材料配体

MOFs 的设计一般是通过选择配体来设计结构，最初的配体一般是二元配体，包括二羧酸以及二元含氮杂环配体。随着 MOFs 的不断发展，逐渐涌现出了许多多元的配体。随后的 MOFs 设计会考虑将配体拉长或者拓宽，从而形成具有更大孔洞的 MOFs，另外配体的选择更多地从刚性配体到柔性配体转变。

羧酸配体：有机羧酸配体是 MOFs 合成中较为常用的有机配体之一，其中包括脂肪族羧酸以及芳香族羧酸等羧酸配体，由于芳香族羧酸具有良好的刚性，所以现今更多采用芳香族羧酸来构建 MOFs。按照其中羧基的个数，包括二羧酸、三羧酸、四羧酸甚至到六羧酸、八羧酸。

含氮有机配体：含氮有机配体在 MOFs 合成中也是占据及其重要的位置，虽然在 MOFs 中也会作为单独配体存在，但它更多的情况是作为辅助配体，联合羧酸配体共同构建 MOFs。含氮有机配体与金属成键一般比羧酸稳定，有利于构建热稳定性较好的 MOFs。

混合基团有机配体：随着 MOFs 的发展，更多的混合基团配体均被设计并在 MOFs 合成中出现，这种含有不对称基团的配体，在构建 MOFs 中体现出更复杂的配位方式，有利于合成出具有崭新结构的 MOFs。

4. 金属有机框架材料合成方法

自从“MOFs”这个术语第一次在文献中出现以来，每年都会有大量的金属有机骨架材料被合成出来，其中大部分是使用了新配体或者合成出的骨架材料具有新颖的拓扑结构。金属有机骨架材料合成的影响因素主要有金属离子、配体、阴离子、pH 值、温度和反应物配比等，每个因素的变化都可能导致晶体的结构改变。目前，最为常用的合成 MOFs 的方法主要是溶剂热法与微波法其优缺点如表 1 所述。

溶剂热法：溶剂热法(Solvothermal Method) [5]是目前最主要的合成 MOFs 的方法之一。这种方法主要是在预先设计好的的温度和压力下，金属离子和配体在溶剂中发生反应，具体步骤为将金属盐和配体混合于水、乙醇、DMF、DMAC 等溶剂中，然后加入到反应釜中后放到烘箱内，加热到适宜的温度，在自生压力下发生反应，反应结束后过滤洗涤产物，得到晶体。溶剂热法在金属有机骨架材料的制备过程中显示出了较好的控制能力，同时它还具有成本低、操作简单、产物结晶性好等许多优点。

微波法：微波法(Microwave Method)主要是加快化学反应的速率，能够在短时间内将反应溶液加热到较高的温度，有利于合成尺寸较小的晶体[6]。微波法在合成特定的晶体时可以大大缩短合成时间。Khan 等[7]人研究了 HKUST-1 的生长，他们认为反应速率的增大是由于成核速率增大了，并不是晶体生长的速度加快了。对 MIL-53(Fe)的研究结果却是成核速率和晶体生长速率全部都加快了[8]。所以至今对微波法提升合成速率的机理仍然有着不少的疑惑。不过，现在越来越多的研究者用微波法来合成纳米尺寸的金屬有机骨架材料，相比传统的合成方法，微波法不仅使晶体化时间变短，粒径分布变窄，还能有效控制过程参数[9] [10]，但该方法对反应条件要求较为苛刻，并且在合成过程中需要消耗大量的能量。

Table 1. Different synthesis methods and their advantages and disadvantages**表 1.** 不同合成方法及其优缺点

	优点	缺点	应用领域
溶剂热法	成本低、操作简单、产物结晶性好	产生晶体随机性大，结果不易重复	实验条件简陋、
微波法	反应速率快，可合成尺寸小晶体	消耗大量能量，反应条件较为苛刻	合成小尺寸晶体、需短时间合成某种晶体

5. 总结与展望

金属有机骨架化合物(MOFs)因其具有规律性、刚性、弹性、多变性、可设计性等许多性能,使得它成为优良的多孔材料。本文回顾了 MOFs 历史,并总结了其合成方法与配体的选择,通过总结不同的合成方法,从而介绍了不同合成方法的优劣性,并总结了不同情况下所使用的方法。

目前对 MOFs 的研究较多,然而其在实际中的应用仍然较少,这是由于:一是 MOFs 产量较少,部分性能优异的材料产率较低,不能大规模应用;二是部分材料仍停留在概念与实验室阶段,无法适应现实的复杂情况;三是由于合成成本较大,其贵金属与昂贵配体使用较多,因此经济效益较低。因此目前 MOFs 因联系实际情况,合成出可大规模生产与应用的商业化产物,这将是未来研究的重点。

参考文献

- [1] 王曼清. 金属有机化合物的合成及其应用研究[D]: [硕士学位论文]. 福州: 福州大学, 2015.
- [2] Buser, H.J., Schwarzenbach, D., Peter, W., *et al.* (1977) The Crystal Structure of Prussian Blu: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$. *Inorganic Chemistry*, **16**, 2704-2710. <https://doi.org/10.1021/ic50177a008>
- [3] Garçon, M., Bakewell, C., Sackman, G.A., *et al.* (2019) A Hexagonal Planar Transition-Metal Complex. *Nature*, **574**, 390-393. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1616-2>
- [4] Li, H., Eddaoud, M., O'Keeffe, M., *et al.* (1999) Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-Organic Framework. *Nature*, **402**, 276-279. <https://doi.org/10.1038/46248>
- [5] Forster, P.M., Thomas, P.M. and Cheetham, A.K. (2002) Biphasic Solvothermal Synthesis: A New Approach for Hybrid Inorganic-Organic Materials. *Chemistry of Materials*, **14**, 17-20. <https://doi.org/10.1021/cm010820q>
- [6] Kappe, C.O. (2004) Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, **43**, 6250-6284. <https://doi.org/10.1002/anie.200400655>
- [7] Khan, N.A., Haque, E. and Jung, S.H. (2010) Rapid Syntheses of a Metal-Organic Framework Material $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ under Microwave: A Quantitative Analysis of Accelerated Syntheses. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **12**, 2625-2631. <https://doi.org/10.1039/b921558a>
- [8] Haque, E., Khan, N.A., Park, J.H., *et al.* (2010) Synthesis of a Metal-Organic Framework Material, Iron Terephthalate, by Ultrasound, Microwave, and Conventional Electric Heating: A Kinetic Study. *Chemistry: A European Journal*, **16**, 1046-1052. <https://doi.org/10.1002/chem.200902382>
- [9] Hwang, Y.K., Chang, J.S., Park, S.E., *et al.* (2005) Microwave Fabrication of MFI Zeolite Crystals with a Fibrous Morphology and Their Applications. *Angewandte Chemie International Edition*, **44**, 556-560. <https://doi.org/10.1002/anie.200461403>
- [10] Jung, S.H., Chang, J.S., Kim, D.S., *et al.* (2004) Effects of Silica on the Synthesis of AFI Molecular Sieve in Acid and Base Conditions under Microwave Irradiation. *Microporous and Mesoporous Materials*, **71**, 135-142. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.03.026>