

文章编号:1673-9981(2022)01-0097-11

铑卟啉金属-有机框架的构筑及其吸附分离性能研究

覃冰冰,文嘉湘,王海平,刘捷威*

(五邑大学 生物科技与大健康学院,广东 江门 529020)



摘要:以四羧基铑卟啉Rh(TCPP)Cl(TCPP=5, 10, 10, 20-四(4-羧基苯基)卟啉)为配体,通过自组装的策略合成了铑卟啉金属-有机框架Rh-PMOF-7(Cd)和Rh-PMOF-9(Sr). X-射线单晶衍射分析表明,Rh-PMOF-7(Cd)和Rh-PMOF-9(Sr)具有三维多孔的结构. 拓扑分析结果显示,Rh-PMOF-7(Cd)为(4,4)连接的pts拓扑网络,而Rh-PMOF-9(Sr)为(4,8)连接的网络且拓扑符号为 $\{4^{20}, 6^8\}\{4^6\}$,是新的拓扑网络结构. 吸附研究结果表明,两种卟啉金属-有机框架均表现出良好的CO₂/N₂和CO₂/CH₄吸附选择性,其在沼气/天然气净化方面具有潜在的应用价值.

关键词:金属-有机框架;铑卟啉;吸附分离

中图分类号:O641

文献标志码:A

引文格式:覃冰冰,文嘉湘,王海平,等. 铑卟啉金属-有机框架的构筑及其吸附分离性能研究[J]. 材料研究与应用,2022,16(1):97-107.

QIN Bingbing, WEN Jiexiang, WANG Haiping, et al. Rhodium (III) -Porphyrin Metal-Organic Framework: Synthesis, Structure and Adsorption Properties[J]. Materials Research and Application,2022,16(1):97-107.

金属-有机框架材料(MOFs)是一类以金属离子或金属簇状结构为节点,与有机配体自组装形成的具有多孔结构的无机-有机杂化材料^[1]. 由于其具有高孔隙率、高比表面积、均一可调控的孔道、功能化的骨架结构及特殊的物理和化学性质,因而在气体存储与分离、异相催化、化学传感、药物传输缓释等方面有着广泛的应用^[2].

卟啉及其衍生物广泛存在于生物体内,是一类与生命活动密切相关的大共轭环状化合物. 金属卟啉化合物在生命科学、生物化学、酶催化、光催化等领域内发挥着重大的作用,卟啉配体具有良好的热稳定性、化学稳定性及优异独特的光学性能,卟啉金属-有机框架(Porphyrin Metal-Organic Frameworks, PMOFs)是一种基于卟啉或金属卟啉配体的多孔材料^[3-5]. 近些年来,PMOFs材料在仿生、光降解和催

化等领域有着广泛的应用^[6-15]. 以碱土金属为节点MOFs,由于其多变的配位形式,以及无毒性、相对较低的密度和具有一定的稳定性,引起了人们广泛的关注^[16]. 相比于大量研究的以过渡金属为节点的PMOFs,碱土金属为节点的PMOFs材料则报道较少. 2002年,Suslick课题组报道了首例基于碱土金属的PMOFs和H₂(p-CO₂)PPCa₂(H₂O)₈·C₅H₅N^[17]. 2016年,姜建壮课题组^[18]报道了系列基于碱土金属的PMOFs用于亚甲基蓝染料的吸附. 随后,该课题组报道了两例碱土金属为节点的PMOFs,并研究了它们的荧光性质^[19]. 为了丰富PMOFs结构的种类,发展新型的碱土金属为节点的PMOFs材料是很有必要的.

以四羧基铑卟啉Rh(TCPP)Cl为配体,分别与硝酸镉及硝酸锶自组装得到了两例PMOF材料Rh-PMOF-7(Cd)和Rh-PMOF-9(Sr). 其中以碱土金

收稿日期:2021-12-12

基金项目:国家自然科学基金(22001198);五邑大学大学生创新创业训练计划项目(3219001205);江门市科技局(江科[2021]76号)

作者简介:覃冰冰(2000-),女,广西贵港人,本科生,研究方向为金属-有机框架材料的催化应用

通讯作者:刘捷威,讲师,研究方向为金属-有机框架材料及其复合材料的催化应用,电子信箱:wuyuchemliujw@126.com

属为节点的 Rh-PMOF-9(Sr)的拓扑符号为 $\{4^{20} \cdot 6^8\}\{4^6\}$, 其为新的拓扑网络. 两例 PMOFs 均具有三维多孔的结构, 吸附研究表明两例 PMOFs 均表现出一定的 CO_2/N_2 和 CO_2/CH_4 吸附选择性.

1 实验部分

1.1 主要原料

对甲酰基苯甲酸甲酯、吡咯、苯甲腈, 均购自安耐吉化学厂家. 硝酸镉、冰醋酸和硝酸铈, 均购自国药集团化学试剂有限公司. 氯化铑购自昆明铂锐金属材料有限公司. 以上试剂均为分析纯, 使用前未经任何纯化.

1.2 配体及配合物的合成

图 1 为配体 Rh(TCPP)Cl 合成的路线^[8].

1.2.1 TCPPCO₂Me 的合成

TCPPCO₂Me 的具体合成方法参见文献[8]. 首先称取 6.9 g (42 mmol) 对甲酰基苯甲酸甲酯于 500 mL 的圆底烧瓶中, 然后加入 200 mL 丙酸, 加热至 140 °C, 逐滴加入溶解有 3 mL (44 mmol) 吡咯的 20 mL 的丙酸溶液, 回流反应 12 h, 待反应停止后过滤得到滤渣, 将滤渣依次用甲醇和乙酸乙酯洗涤, 最终得到 1.9 g 的紫色产物, 其产率为 21%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.80$ (s, 8H), 8.43 (d, $J = 8.2$ Hz, 8H), 8.28 (d, $J = 8.2$ Hz, 8H), 4.10 (s,

12H), -2.83 (br, 2H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 167.45, 145.85, 134.73, 131.43, 130.01, 128.21, 119.61, 100.81, 52.67$.

1.2.2 Rh(TCPPCO₂Me)Cl 的合成

Rh(TCPPCO₂Me)Cl 的具体合成方法参见文献[8]. 首先称取 168.2 mg (0.2 mmol) 的 TCPPCO₂Me 和 104.2 mg (0.8 mmol) 的 RhCl₃ 于 100 mL 的圆底烧瓶中, 加入 20 mL 的苯甲腈, 在 190 °C 下反应 48 h. 取样做质谱分析, 看不到原料峰即可停止反应. 经柱层析后得到约 145 mg 的红色产物, 其产率为 76%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.92$ (s, 8H), $8.50\sim 8.42$ (m, 8H), $8.41\sim 8.37$ (m, 4H), $8.25\sim 8.21$ (m, 4H), 4.11 (s, 12H).

1.2.3 Rh(TCPP)Cl 的合成

Rh(TCPP)Cl 的具体合成方法参见文献[8]. 称取 120 mg (0.122 mmol) 的 Rh(TCPPCO₂Me)Cl 于 100 mL 的圆底烧瓶中, 加入浓度为 1 mol/L 的 KOH 水溶液 10 mL, 5 mL 的甲醇和 5 mL 的四氢呋喃, 反应回流搅拌 6 h. 待反应完成后, 旋蒸除去溶液中甲醇和四氢呋喃. 利用 1 mol/L 的盐酸调节反应液的 pH=2 左右, 经抽滤, 干燥后得到 90 mg 的红色产物, 其产率为 81%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): $\delta = 8.65$ (m, 8H), 8.38 (m, 8H), 8.28 (m, 8H). ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆): $\delta = 167.47, 145.88, 141.64, 134.04, 133.88, 131.65, 130.21, 127.82, 127.71, 120.51$.

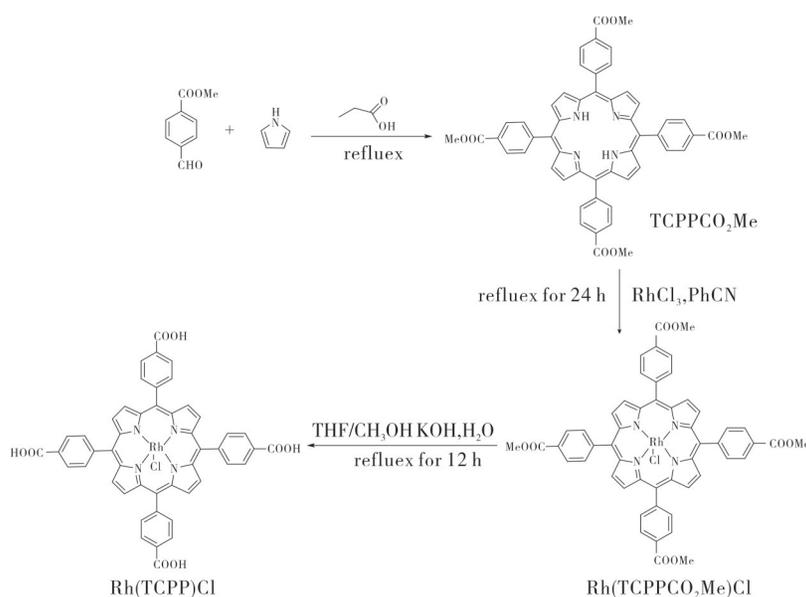


图 1 配体 Rh(TCPP)Cl 的合成路线^[8]

Fig. 1 Syntheses of Rh(TCPP)Cl ligand

1.2.4 Rh-PMOF-7(Cd)的合成

称取 8 mg(0.009 mmol)的 Rh(TCPP)Cl 和 5 mg(0.016 mmol)的 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 放入 10 mL 的样品瓶中,加入 2 mL 的 DMF 和 200 μL 的冰醋酸,超声溶解,然后将样品瓶置于 90 $^\circ\text{C}$ 的烘箱中反应 48 h. 结束之后将样品瓶取出,得到深红色块状晶体.

1.2.5 Rh-PMOF-9(Sr)的合成

称取 8 mg(0.009 mmol)的 Rh(TCPP)Cl 和 5 mg(0.023 mmol)的 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 放入 10 mL 的样品瓶中,加入 2 mL 的 DMF 和 200 μL 的冰醋酸,超声溶解,然后将样品瓶置于 90 $^\circ\text{C}$ 的烘箱中反应 72 h. 反应结束之后将样品瓶取出,得到深红色针状晶体.

1.3 表征与测试条件

核磁数据由 Bruker/NeXUS-67(400MHz)核磁共振仪得到. 红热重(TG)数据由 NETZSCH STA 449 F3 Jupiter 热重分析测试测得,升温速率 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$,测试时使用温度校正和灵敏度校正参数. 粉末衍射测试(XRD)由 Bruker D8 ADVANCE 粉末衍射仪和 Rigaku 的 SmartLab 常温低温粉末衍射仪测试得到,使用 Cu-K α 射线($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$). 吸附数据的测试是在 Autosorb-iQ2-MP 全自动气体吸附仪上完成,测试最大压力为 1 bar,测试使用的气体纯度在 99.99 %或以上,77 K 的测试数据以液氮作为冷却浴,195 K 的温度使用干冰-丙酮浴,273 K 以上则使用恒温水浴维持温度.

Rh-PMOF-7(Cd)的样品前处理:将晶体从母液中取出,浸泡在丙酮中三天,以此来交换晶体中的溶剂客体分子,期间每隔一天换一次新鲜的丙酮溶剂. 浸泡后将晶体晾干,将样品置于石英管中,在始终抽真空的条件下开始升温,以 1 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度加热至 90 $^\circ\text{C}$,并保持 12 h,随后自然降温,待降到室温后向石英管中充入 N_2 .

Rh-PMOF-9(Sr)的样品前处理:将晶体从母液中取出,浸泡在丙酮中三天,以此来交换晶体中的溶剂客体分子,期间每隔一天换一次新鲜的丙酮溶剂. 浸泡后将晶体晾干,将样品置于石英管中,在始终抽真空的条件下开始升温,以 1 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度加热至 80 $^\circ\text{C}$,并保持 12 h,随后自然降温,降到室温后向石英管中充入 N_2 .

Rh-PMOF-7(Cd)和 Rh-PMOF-9(Sr)的晶体在 Agilent Super Nova 单晶衍射仪上,于 150 K 下进行衍射数据收集. 在 CrysAlispro 171.36.21 程序上进

行数据的还原和吸收校正. 晶体数据的解析在 Olex 2 软件上进行,利用 Olex 2 程序包直接法解析得出,非氢原子的坐标和各项异性参数都采用全矩阵最小二乘法进行修正,所有氢原子都是通过差值傅里叶合成及理论加氢得到. 配合物的晶体学数据列于表 1,其部分键长及键角数据分别列于表 2 和表 3. Rh-PMOF-7(Cd)的对称操作: $^11-X, +Y, 3/2-Z$; $^2-1/2+X, 1/2+Y, +Z$; $^33/2-X, 1/2+Y, 3/2-Z$; $^43/2-X, 1/2-Y, 1-Z$; $^51/2+X, -1/2+Y, +Z$. Rh-PMOF-9(Sr)的对称操作: $^{15}2-X, -1/2+Y, +Z$; $^{21}2+X, 3/2-Y, 1-Z$; $^31+X, +Y, +Z$; $^42-X, +Y, 3/2-Z$; $^51/2+X, 1/2+Y, 3/2-Z$; $^65/2-X, 1/2+Y, +Z$; $^73/2-X, 1/2+Y, +Z$; $^8-1/2+X, 3/2-Y, 1-Z$; $^9-1/2+X, -1/2+Y, 3/2-Z$; $^{10}-1+X, +Y, +Z$; $^{11}3/2-X, -1/2+Y, +Z$. MOFs 的拓扑分析使用了 Topos 4.0^[20] 程序,加载了自带的拓扑数据库 TTD. Rh-PMOF-7(Cd)和 Rh-PMOF-9(Sr)的晶体学数据已经上传至剑桥晶体学数据库中心,其中 Rh-PMOF-7(Cd)的 CCDC 号为 2131915, Rh-PMOF-9(Sr)的 CCDC 号为 2131917.

表 1 Rh-PMOF-7(Cd)和 Rh-PMOF-9(Sr)的晶体数据和结构精修

Table 1 Crystal data and structure refinement parameters of Rh-PMOF-7(Cd) and Rh-PMOF-9(Sr)

化合物	Rh-PMOF-7(Cd)	Rh-PMOF-9(Sr)
化学式	$\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{Cd}_{0.5}\text{N}_2\text{O}_5\text{Rh}_{0.5}$	$\text{C}_{52}\text{H}_{39}\text{N}_7\text{O}_{21}\text{RhSr}_3$
分子量	518.03	1463.67
晶系	monoclinic	orthorhombic
空间群	$C2/c$	$Pbcn$
$a/\text{\AA}$	29.8691(7)	22.7057(4)
$b/\text{\AA}$	16.9830(5)	18.9657(4)
$c/\text{\AA}$	33.3846(7)	42.5447(7)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	90.5010(19)	90
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{\AA}^3$	16934.2(7)	18321.1(6)
Z	8	8
$\rho(\text{calc.})/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	0.406	1.061
T/K	150k	150k
μ/mm	0.240	1.966
$F(000)$	2068.0	5816.0
GOF	1.107	1.086
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0854	0.0974
$wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.2472	0.2570

表2 Rh-PMOF-7(Cd)的键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (Å) and angles (°) of Rh-PMOF-7(Cd)

原子-原子	键长/Å	原子-原子-原子	键角/(°)
Rh1-N1	2.033(3)	N2-Rh1-N1	90.84(15)
Rh1-N2	2.050(3)	N2-Rh1-N2	180.000
Rh1-O3	2.083(7)	N2-Rh1-O3	89.53(19)
Cd1-O4	2.435(6)	C12-N2-Rh1	123.6(3)
Cd1-O5	2.407(5)	Rh1-N1-C9	127.150
Cd1-O5 ¹	2.407(5)	N2-C12-C8	129.8(4)
Cd1-O2 ²	2.279(4)	N2-C15-C16	124.1(4)
Cd1-O2 ³	2.279(4)	C2-Cd1-O5	28.1(2)
Cd1-O1 ³	2.577(6)	C4-C2-C1	122.9(10)
Cd1-O1 ²	2.577(6)	O3-Rh1-O3	180.000
C15-C16	1.387(7)	N1-Rh1-N1	180.000
C15-O14	1.417(7)	C18-C16-C17	115.9(4)
C17-N1 ⁴	1.375(6)	N26-Rh1-O3	90.468
C17-C16	1.370(7)	N2-Rh1-N1	90.838
C17-C11 ⁴	1.451(7)	O4-C24-C21	116.5(10)
C21-C20	1.495(14)	C20-C21-C24	120.1(8)
C21-C20	1.495(14)	N2-C15-C14	109.7(4)
C21-C24	1.583(9)	C14-C13-C12	107.0(4)
C21-C22	1.350(13)	C13-C12-C8	122.935
C5-C4	1.495(10)	C12-C8-C9	124.1(4)
C23-C22	1.429(8)	C8-C9-N1	124.1(4)
C7-C8	1.465(7)	O5-C24-C21	116.8(6)
C7-C6	1.417(12)	C22-O2-Cd16	118.1(8)
C7-C5	1.267(12)	C2-C2-C24	116.9(8)

表3 Rh-PMOF-9(Sr)的键长和键角

Table 3 Selected bond lengths (Å) and angles (°) of Rh-PMOF-9(Sr)

原子-原子	键长/Å	原子-原子-原子	键角/(°)
Rh1-N1	2.030(8)	N1-Rh1-N2	89.8(3)
Rh1-N2	2.023(8)	N1-Rh1-N3	90.0(3)
Rh1-N4	2.041(8)	N1-Rh1-N4	179.0(4)
Rh1-O3	2.303(12)	N1-Rh1-O4	90.8(5)
Rh1-N1	2.020(8)	N1-Rh1-O3	90.3(4)
Rh1-O4	2.043(17)	C51-O4-Rh1	118.0(14)
Sr3-Sr2	3.9065(12)	N5-C51-O4	102(2)
Sr3-Sr1 ¹	3.9105(13)	C20-N2-C23	106.9(8)
Sr3-O16 ¹	2.639(6)	C21-C20-N2	108.0(9)
Sr3-O10	2.499(6)	C13-C20-N2	125.3(9)
Sr3-O6 ²	2.509(7)	C47-C42-C43	118.5(9)
Sr3-O2 ³	2.592(8)	C42-C43-C44	122.1(11)
Sr3-O7 ⁴	2.525(6)	C2-C1-O1	116.7(9)
Sr3-O1 ³	2.694(7)	C7-C2-C1	119(1)
Sr3-O17 ¹	2.654(9)	O10-Sr2-C48	24.6(2)
Sr1-Sr3 ⁶	3.9105(13)	O10-Sr2-O11	48.24(18)
Sr1-O16	1.495(14)	Sr3-Sr2-O11	82.93(14)
C21-C24	2.491(6)	Sr2-O11-Sr1	99.9(2)
Sr1-N6	2.89(2)	O20-Sr1-N6	31.9(8)
N3-C40	1.369(12)	O21-N6-O20	95(2)
O2-C1	1.231(13)	O16-Sr1-O15	129.2(3)

2 结果与讨论

2.1 结构与拓扑分析

单晶衍射分析表明, Rh-PMOF-7(Cd)结晶于单斜晶系, $C2/c$ 空间群. Rh-PMOF-7(Cd)的不对称单元中, 有一个铑卟啉配体, 四个 Cd^{2+} , 每个 Cd^{2+} 离子是四配位的, 配体与金属的配位环境(图2). Rh-PMOF-7(Cd)的节点为 $Cd(CO_2)_4$, 在铑卟啉配体中心金属的轴向位置配位有两个O(无法判定配位的为OH还是 H_2O). 铑卟啉中的Rh^{III}与卟啉环的配位方式为共平面, Rh与吡咯上的四个N完全处于平面配位中, 其中Rh-N键的键长为2.033 Å. 每个铑卟啉配体的羧基都与一个 Cd^{2+} 离子配位, 所以一个铑卟啉配体总共连接4个 Cd^{2+} 离子, 从而拓展成一个三维的网络结构. 拓扑分析表明, Rh-PMOF-7(Cd)为(4, 4)连接的pts拓扑网络, 其拓扑符号为 $\{4^2.8^4\}$ (图3).

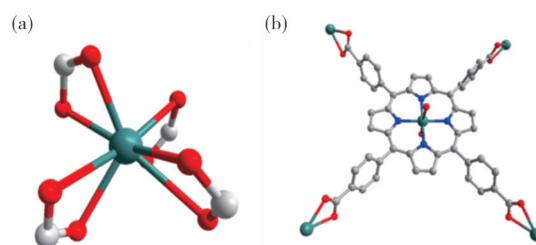


图2 $Cd(CO_2)_4$ (a)以及Rh(TCPP)Cl的配位模式(b)示意图
Fig. 2 Coordination structure of $Cd(CO_2)_4$ (a) and Rh(TCPP)Cl (b)

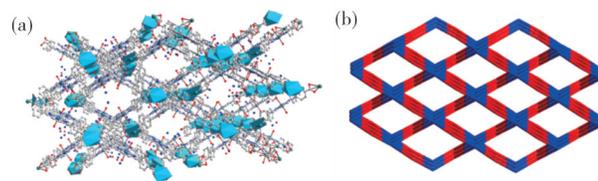


图3 Rh-PMOF-7(Cd)沿c轴方向的堆积图(a)和(4, 4)连接的pts拓扑图(b)
Fig. 3 Crystal packing diagram of Rh-PMOF-7(Cd) along axis (a) and (4,4) connected pts topology (b)

在 Rh-PMOF-7(Cd) 中,所有的铑卟啉单元有两种朝向,两种朝向之间的二面角为 133.7° . Rh-PMOF-7(Cd) 中有两种孔道结构,分别为在 b 轴方向的 $13.9 \text{ \AA} \times 5.2 \text{ \AA}$ 和在 c 轴方向上的 $23.3 \text{ \AA} \times$

13.9 \AA , 孔道被 DMF 客体分子填充(图 4). 经 PLATON 计算, Rh-PMOF-7(Cd) 的溶剂潜在占有率为 81.5% .

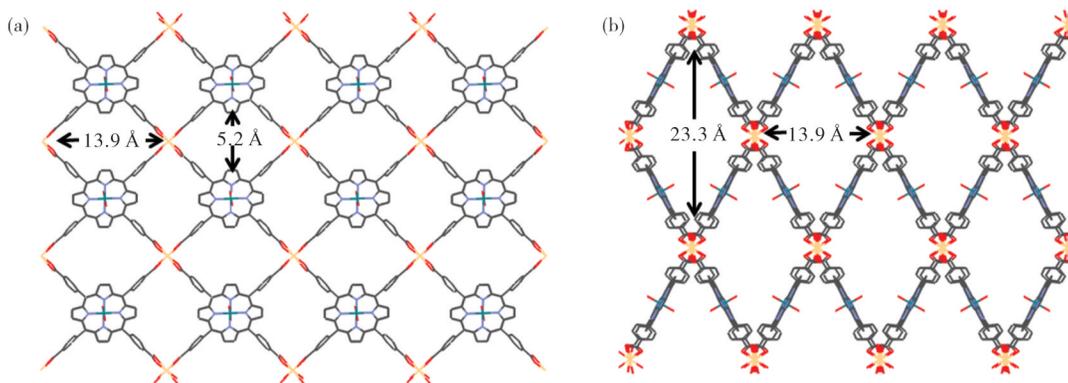


图 4 Rh-PMOF-7(Cd) 中沿 b 轴(a)和 c 轴(b)方向产生的两种孔道

Fig. 4 Pores along a axis (a) and c axis (b) in Rh-PMOF-7(Cd)

单晶衍射分析表明, Rh-PMOF-9(Sr) 结晶于正交晶系, $Pbcn$ 空间群. Rh-PMOF-9(Sr) 的不对称单元中, 有一个铑卟啉配体, 三个 Sr^{2+} , Sr^{2+} 有两种配位模式, 一种是十配位, 一种是九配位的, 据知这类多配位的基于碱土金属 Sr 的 MOF 并不多见^[21-24]. 每个铑卟啉配体的羧基都与 3 个 Sr^{2+} 离子配位, 所以一个铑卟啉配体总共连接 12 个 Sr^{2+} 离子, 在铑卟啉配体中心金属的轴向位置的配位有两个 O(无法判定配位的为 OH^- 还是 H_2O). 配体与金属的配位环境见图 5.

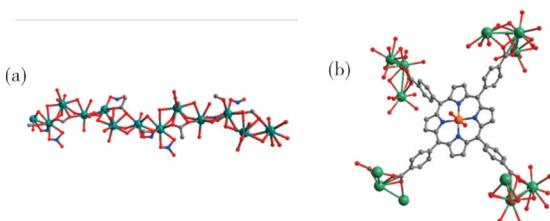


图 5 一维金属链(a)与 Rh(TCCPP)Cl 的配位环境(b)示意图

Fig. 5 The Sr-O chain (a) and coordination environments of Rh(TCCPP)Cl ligand (b)

第一种配位模式, Sr^{2+} 除了与来自四个配体的六个羧基 O 配位, 还与三个水分子配位, 与相邻的 Sr^{2+} 形成 Sr—Sr 键(键长为 3.910 \AA); 第二种配位模式, Sr^{2+} 除了与四个配体的 5 个羧基 O 配位, 还与来自硝酸根的三个羧基 O 配位, 并与相邻的 Sr^{2+} 形成 Sr—Sr 键. 在 Rh-PMOF-9(Sr) 中, Sr—O 键的键长从 2.499 \AA 到 2.639 \AA . 相邻 Sr^{2+} 与 Sr^{2+} 之间由 Sr—Sr 键连接起来, 沿 a 轴方向形成一维的链状结构, 所有的一维链相互平行于 a 轴(图 6). 拓扑分析

表明, Rh-PMOF-9(Sr) 为 4, 8 连接的网路, 其拓扑符号为 $\{4^{20}.6^8\}\{4^6\}_2$ (图 7). 数据库检测表明, 该拓扑为新的拓扑网络结构. Rh-PMOF-9(Sr) 中(4, 8)连接的堆积方式使得其在 a 轴方向上产生的孔道为 $6 \text{ \AA} \times 8.7 \text{ \AA}$. 经 PLATON 计算, Rh-PMOF-9(Sr) 的溶剂潜在占有率为 45.8% .

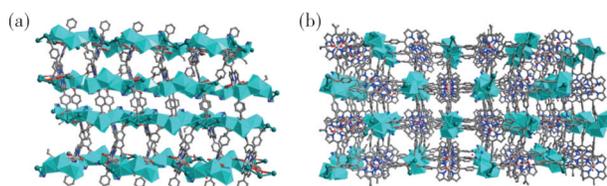


图 6 一维链的排列方式(a)及沿 a 轴方向的堆积图(b)

Fig. 6 View of 3D Sr-O chain (a) and packing diagram of Rh-PMOF-9(Sr) along a axis (b)

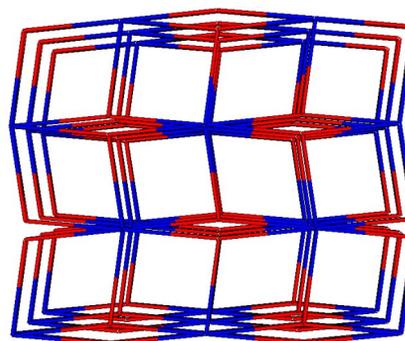


图 7 Rh-PMOF-9(Sr) 中的(4, 8)连接的 $\{4^{20}.6^8\}\{4^6\}_2$ 拓扑网络

Fig. 7 (4, 8) connected $\{4^{20}.6^8\}\{4^6\}_2$ topology network in Rh-PMOF-9(Sr)

2.2 粉末表征

粉末衍射数据显示合成的 Rh-PMOF-7(Cd) 和

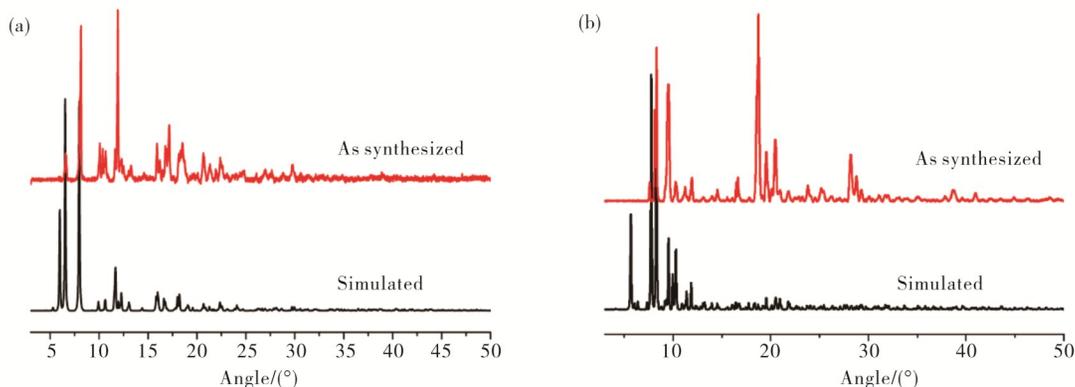


图8 Rh-PMOF-7(Cd)(a)和Rh-PMOF-9(Sr)(b)的粉末衍射图

Fig. 8 PXRD pattern of Rh-PMOF-7(Cd) (a) and Rh-PMOF-9(Sr) (b)

Rh-PMOF-9(Sr)具有较纯的固相,实际测试的粉末衍射数据能够很好的匹配单晶数据模拟的粉末衍射数据(图8).

2.3 稳定性表征

热重数据显示 Rh-PMOF-7(Cd) 和 Rh-PMOF-

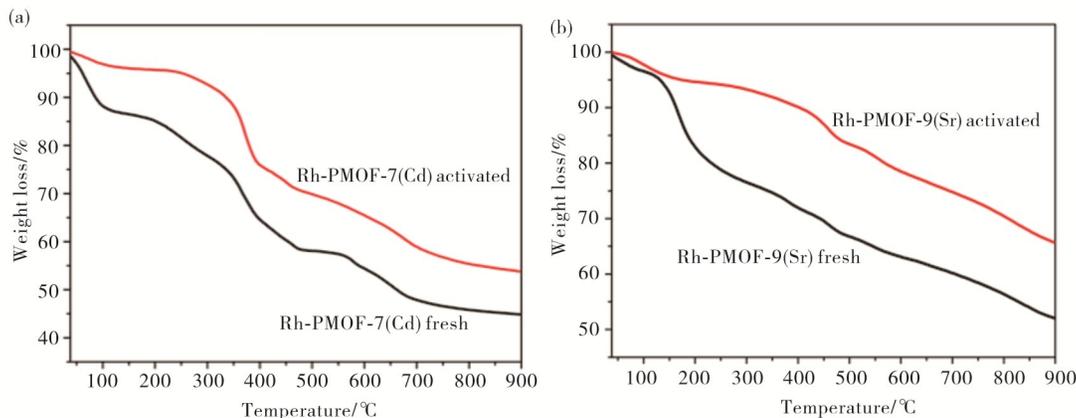


图9 除去客体分子前后 Rh-PMOF-7(Cd)(a)和Rh-PMOF-9(Sr)(b)的TG(热重)

Fig. 9 TG curve of fresh and activated Rh-PMOF-7(Cd) (a) and Rh-PMOF-9(Sr) (b) samples

对 Rh-PMOF-7(Cd) 的水稳定性和溶剂稳定性进行考察. 将 Rh-PMOF-7(Cd) 泡在水中, 几分钟后溶液出现红色, 说明已经有部分的金属卟啉配体的流失了, 取部分未溶解的粉末样品去做 XRD 发现, 没有出现衍射峰, 说明它们的骨架的长程有序性已经失去. 将 Rh-PMOF-7(Cd) 浸泡在各种常见的有机溶剂和水中 24 h, 考察其溶剂稳定性(图 10). 从图 10 可以看出: 在甲醇、乙腈、二氯甲烷和丙酮中, 部分峰有位移; 在乙醇、四氢呋喃、乙醚、乙酸乙酯及 DMSO 中, 峰型都基本能够得到保持, 但是其峰的程度都有一定程度的减弱. 表明, Rh-PMOF-7(Cd) 在

9(Sr) 中含有大量的客体分子, 温度的升高, Ir-PMOF-5(Zn) 逐渐失重, 最后框架发生了坍塌(图 9).

常见溶剂中的稳定性一般.

2.4 气体存储与分离性能研究

2.4.1 Rh-PMOF-7(Cd) 的气体存储与分离性能

在 1 个大气压下 CO_2 吸附等温线显示, Rh-PMOF-7(Cd) 在 273, 298 及 308 K 下的吸附量分别是 50.3, 33.2 和 26.4 mL/g(图 11(a)). 通过吸附量这三个数据, 计算得到 Rh-PMOF-7(Cd) 的起始吸附焓为 32.2 kJ/mol, 随后基本平缓, 在吸附饱和时的值为 24.2 kJ/mol(图 11(b)).

通过 77 K 下对 N_2 及其他气体的吸附测试发现,

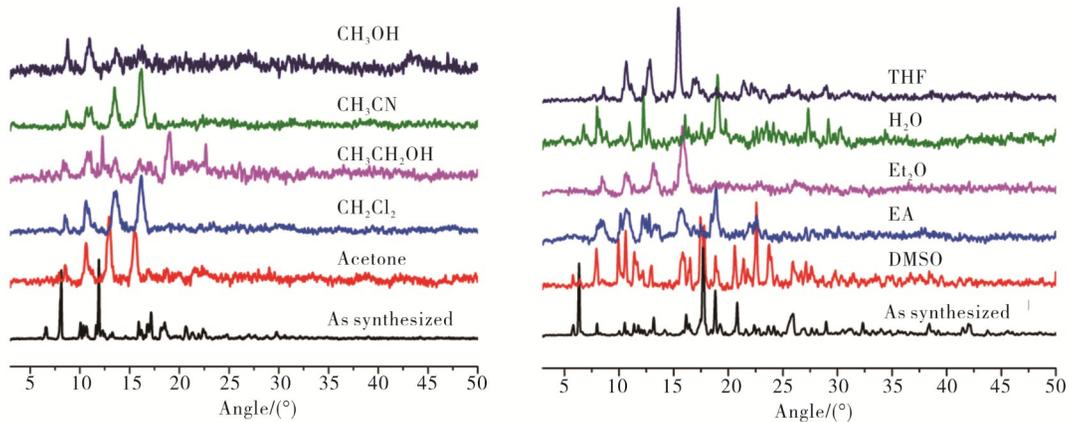
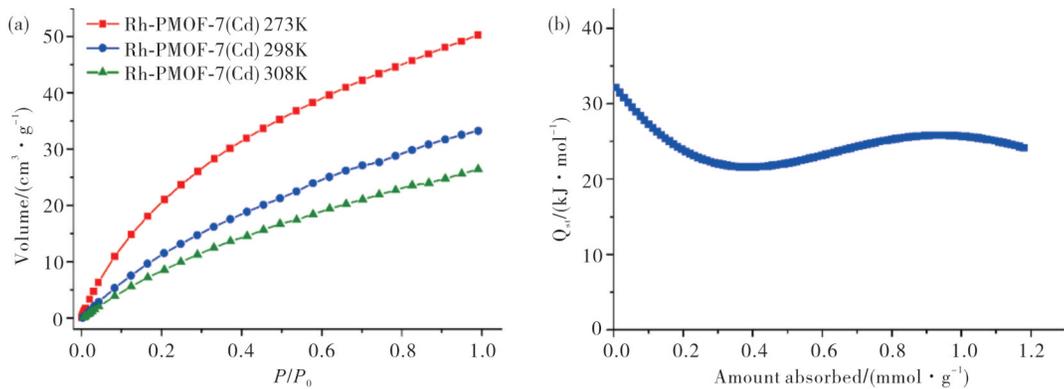
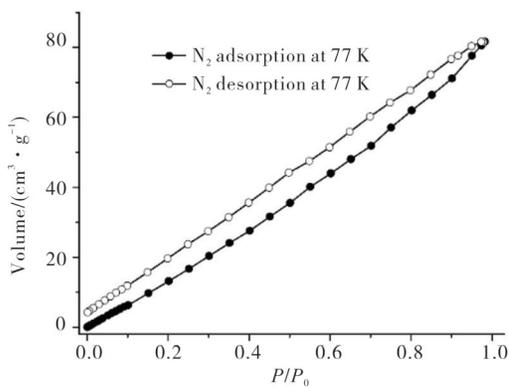


图 10 Rh-PMOF-7(Cd)浸入有机溶剂 24 h后粉末衍射图

Fig. 10 PXRD pattern of Rh-PMOF-7(Cd) after soaked in organic solvent for 24 h

图 11 Rh-PMOF-7(Cd) 的 CO_2 在不同温度下的吸附等温线(a)和吸附焓(b)Fig. 11 CO_2 adsorption isotherms at different temperatures (a) and calculated isosteric heats of CO_2 adsorption (b) of Rh-PMOF-7(Cd)

Rh-PMOF-7(Cd)在低温下对 N_2 的吸附量很小, N_2 的吸附等温线呈现为直线状(图 12),而在室温下对

图 12 Rh-PMOF-7(Cd) 在 77 K 下 N_2 的吸附等温线Fig. 12 N_2 adsorption isotherms of Rh-PMOF-7(Cd) at 77 K

CH_4 和 N_2 的吸附量也很小,对 CO_2 的吸附等温线表现出了明显的微孔 Type-I 特征(图 13). Rh-PMOF-7(Cd)对 CO_2 选择性吸附,而基本不吸 CH_4 和 N_2 ,可能是因为 CO_2 分子显著的四级矩($-1.4 \times 10^{-39} \text{cm}^2$)增强了 CO_2 分子与 Rh-PMOF-7(Cd) 骨架之间的相互作用.此外,通过测试 273 K 和 298 K 下 CO_2 , CH_4 和 N_2 的吸附发现, Rh-PMOF-7(Cd) 也表现出对 CO_2 , CH_4 及 N_2 的吸附分离能力, 273 K 下对 CO_2 , CH_4 及 N_2 的吸附量分别为 50.3, 24.1 和 13.1 mL/g , 298 K 下对 CO_2 , CH_4 及 N_2 的吸附量分别为 33.2, 9.4 和 2.5 mL/g .

利用 IAST 法拟合得到 CO_2/CH_4 和 CO_2/N_2 的分离比,其分别为 30.7 和 6.2(图 14).

此外,通过考察 Rh-PMOF-7(Cd) 在 195 K 下 CO_2 的吸附和 77 K 下 CO 的吸附发现, 195 K 下 CO_2

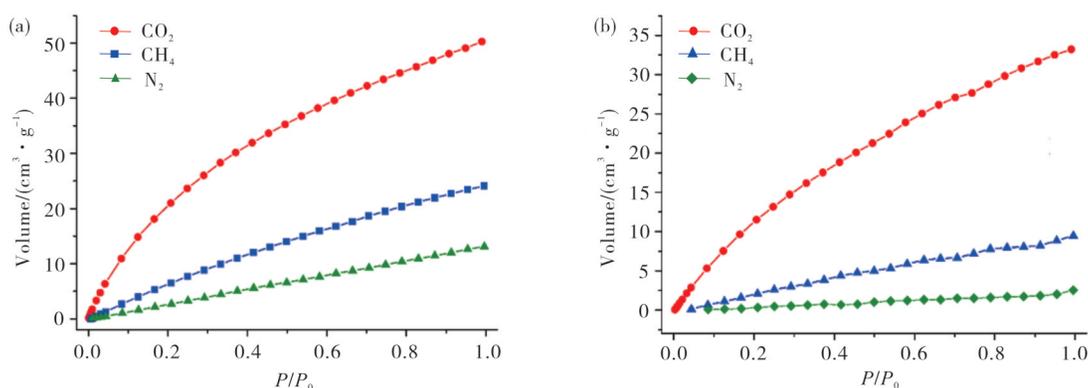


图 13 Rh-PMOF-7(Cd)分别在 273 K(a)和在 298 K(b)下的 CO₂, CH₄和 N₂吸附等温线(b)

Fig. 13 CO₂, CH₄ and N₂ adsorption isotherms of Rh-PMOF-7(Cd) at 273 (a) and 298 K(b)

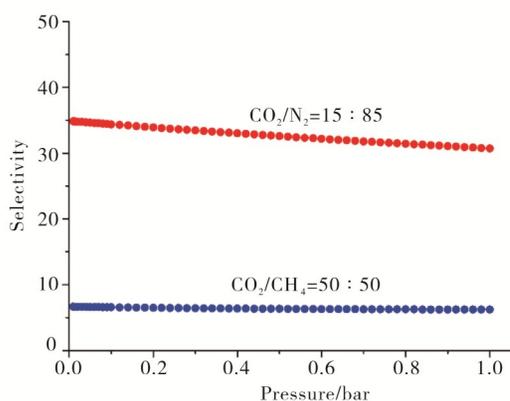


图 14 使用 IAST 方法计算的 Rh-PMOF-7(Cd)的 CO₂/CH₄和 CO₂/N₂分离比

Fig. 14 Selectivities of CO₂ versus CH₄ or N₂ of Rh-PMOF-7(Cd) calculated from the IAST based method

的吸附呈现出代表微孔吸附的 Type-I 型吸附等温线, CO₂和 CO 吸附量分别为 87 和 80 mL/g. CO₂的

吸附在 1 atm 处的吸附质量分数为 27.7%, 而 CO 的吸附等温线呈现为直线状, 在 1 atm 处的吸附质量分数为 10% (图 15).

2.4.2 Rh-PMOF-9(Cd)的气体存储与分离性能

在 1 atm 下 CO₂ 的吸附等温线显示, Rh-PMOF-9(Sr) 在 273, 285 和 298 K 下的吸附量分别是 32.7, 26.6 和 21.7 mL/g, 由这三个数据计算得到 Rh-PMOF-9(Sr) 的起始吸附焓为 15.7 kJ/mol, 随后基本平缓, 在吸附饱和时的值为 22.6 kJ/mol (图 16). 通过 Rh-PMOF-9(Sr) 在 77 K 下对 N₂ 及其他气体的吸附测试可以看出, Rh-PMOF-9(Sr) 在低温下基本不吸 N₂, 在室温下对 CH₄ 和 N₂ 的吸附量也很小, 这可能是由于 CO₂ 分子相对于 CH₄ 和 N₂ 分子具有较小的动力学直径 (CO₂ 为 3.3 Å, N₂ 为 3.64 Å, CH₄ 为 3.8 Å). 该 Rh-PMOF-9(Sr) 选择性的吸附 CO₂ 而不是 N₂, 推测是因为 CO₂ 分子显著的四级矩 (-1.4×10^{-39} cm²) 增强了 CO₂ 分子与 Rh-PMOF-9(Sr) 骨架之间的相互作用.

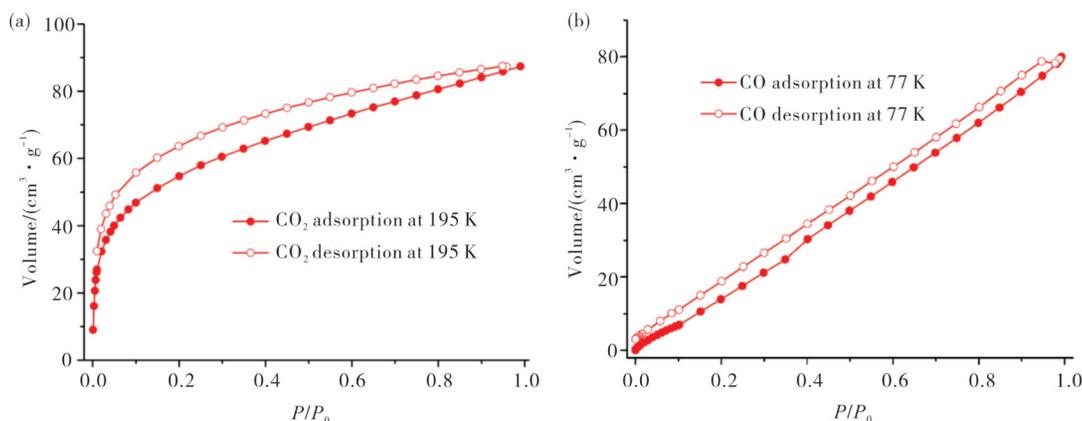


图 15 Rh-PMOF-7(Cd) 195 K 下的 CO₂ 的吸附等温线(a)和 77 K 下的 CO 的吸附等温线(b)

Fig. 15 CO₂ adsorption isotherms of Rh-PMOF-7(Cd) at 195 K (a) and CO adsorption isotherms at 77 K (b)

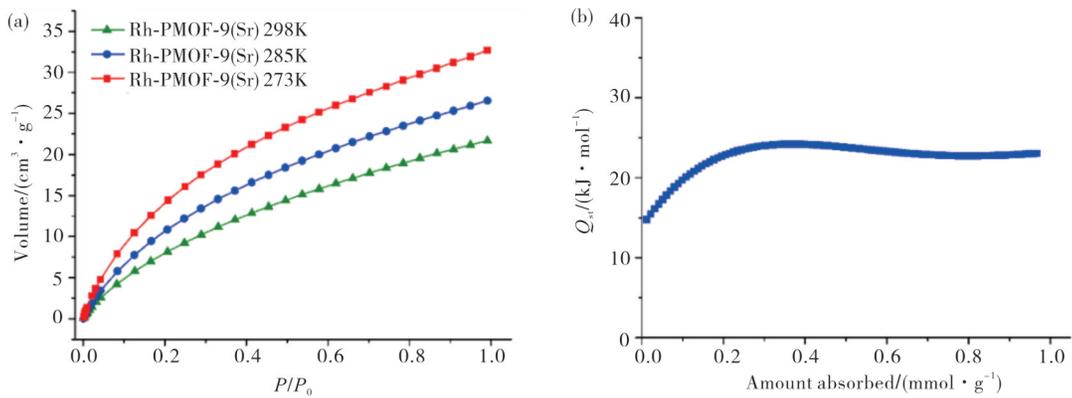


图 16 在不同温度下 Rh-PMOF-9(Sr)对 CO₂的吸附等温线(a)和 吸附焓(b)

Fig. 16 CO₂ adsorption isotherms at different temperatures (a) and calculated isosteric heats of CO₂ adsorption of Rh-PMOF-9(Sr) (b)

Rh-PMOF-9(Sr) 也表现出对 CO₂, CH₄, 和 N₂ 的吸附分离能力, 273 K 下 CO₂, CH₄ 和 N₂ 的吸附量分别为 32.7, 7.4 和 14.9 mL/g, 298K 下 CO₂, CH₄

和 N₂ 的吸附量分别为 21.6, 1.4 和 5.5 mL/g (图 17).

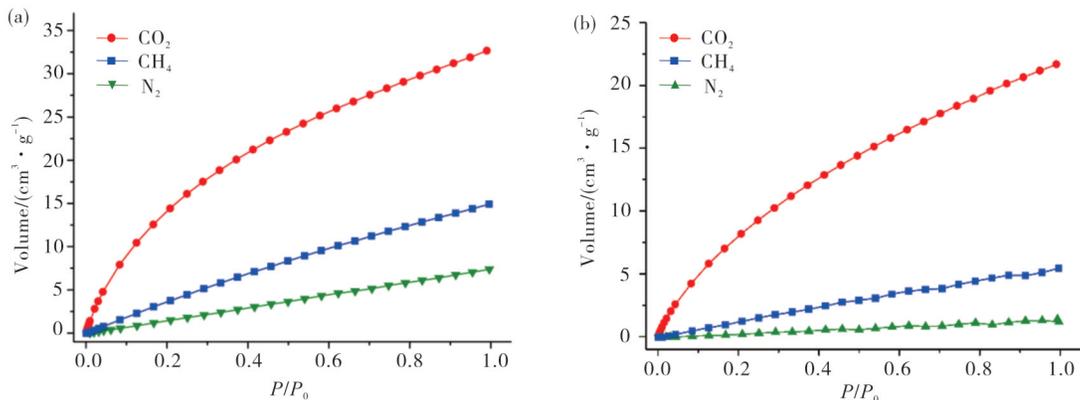


图 17 Rh-PMOF-9(Sr)分别在 273K(a)及 298 K(b)下的 CO₂, CH₄和 N₂吸附等温线

Fig. 17 CO₂, CH₄ and N₂ adsorption isotherms of Rh-PMOF-9(Sr) at 273 (a) and 298 K(b)

利用 IAST 法, 拟合得到 CO₂/CH₄ 的分离比是 42.2, CO₂/N₂ 的分离比是 8.3 (图 18). 表明, Rh-PMOF-9(Sr) 具有优越的气体吸附分离能力, 使其在沼气/天然气净化方面具有潜在的应用价值.

此外, 通过考察 Rh-PMOF-9(Sr) 低温下对 CO₂, H₂ 和 CO 的吸附发现, 其不仅吸附量比较低, CO₂, H₂ 和 CO 的吸附量分别为 110, 39 和 23 mL/g, 而且出现了较大的吸附回滞, 说明经过前处理后骨架已经坍塌、孔道变小, 从而导致吸附非常困难 (图 19).

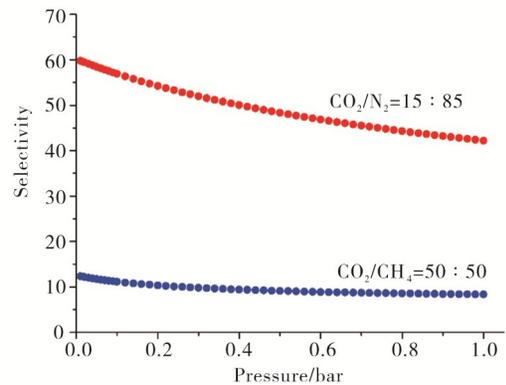


图 18 使用 IAST 方法计算的 Rh-PMOF-9(Sr)的 CO₂/CH₄ 和 CO₂/N₂ 分离比

Fig. 18 Selectivities of CO₂ versus CH₄ or N₂ of Rh-PMOF-9(Sr) calculated from the IAST based method

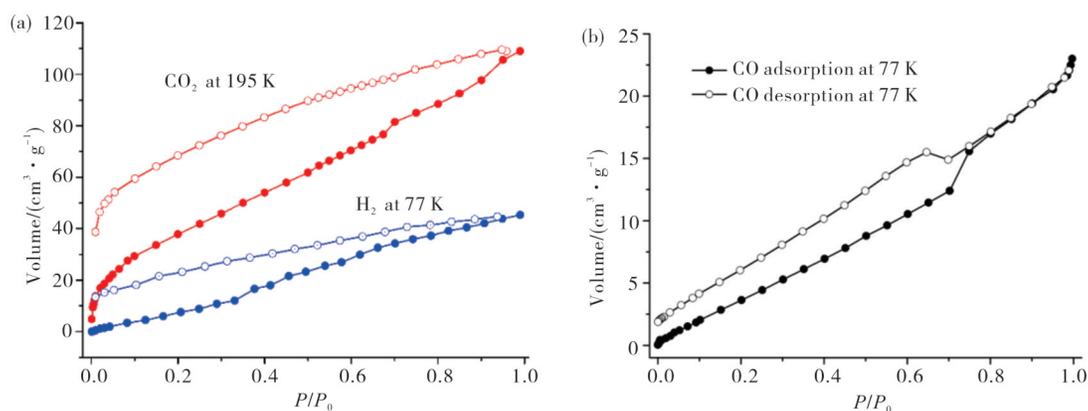


图 19 Rh-PMOF-9(Sr) 在 195 K 下对 CO₂ 和 77 K 下对 H₂ 的吸附等温线(a)及 77 K 下对 CO 吸附等温线(b)

Fig. 19 CO₂ adsorption isotherms at 195 K, H₂ adsorption isotherms at 77 K (a) and CO adsorption isotherms at 77 K of Rh-PMOF-9(Sr) (b)

3 结论

以四羧酸铑卟啉 Rh(TCPP)Cl 为配体, 通过自组装合成了两种晶体结构. 其中 Rh-PMOF-7(Cd) 为 (4, 4) 连接的 pts 拓扑网络, 其拓扑符号为 {4². 8⁴}; Rh-PMOF-9(Sr) 为 (4, 8) 连接的网络, 其拓扑符号为 {4²⁰. 6⁸} {4⁶}₂, 数据库检测表明该拓扑为新的拓扑网络结构. 对于这两种晶体结构分别进行了粉末、热重、溶剂稳定性等基本表征, 通过对 Rh-PMOF-7(Cd) 和 Rh-PMOF-9(Sr) 的气体存储与分离能力的研究发现, 它们在沼气/天然气净化方面具有潜在的应用价值. 该研究通过与不同类型的金属离子构筑铑卟啉 MOFs, 丰富了基于铑卟啉金属有机框架的种类, 个别性能良好的结构具有潜在的气体存储与分离、光催化等应用前景.

参考文献:

- [1] 陈小明, 张杰鹏. 金属-有机框架材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2017: 90-147.
- [2] LIU J, CHEN L, CUI H, et al. Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis[J]. Chem Soc Rev, 2014, 43: 6011-6061.
- [3] GAO W, CHRZANOWSKI M, MA S. Metal-metalloporphyrin frameworks: A resurging class of functional materials [J]. Chem Soc Rev, 2014, 43: 5841-5866.
- [4] CHEN Z, LIU J, CUI H, et al. Applications of porphyrin metal-organic frameworks in CO₂ capture and conversion [J]. Acta Chim Sinica, 2019, 77: 242-252.
- [5] ZHANG L, LIU J, SU C. Porphyrin metal-organic

frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis [M]. England: World Scientific Publishing, Co Pte Ltd 2020: 225-265.

- [6] LIU J, FAN Y, ZHANG K, et al. Engineering porphyrin metal-organic framework composites as multifunctional platforms for CO₂ Adsorption and activation [J]. J Am Chem Soc, 2020, 142: 4548-14556.
- [7] LI S, MEI H, YAO S, et al. Well-distributed Pt-nanoparticles within confined coordination interspaces of self-sensitized porphyrin metal-organic frameworks: Synergistic effect boosting highly efficient photocatalytic hydrogen evolution reaction [J]. Chem Sci, 2019(10): 10577-10585.
- [8] LIU J, FAN Y, LI X, et al. A porous rhodium(III)-porphyrin metal-organic framework as an efficient and selective photocatalyst for CO₂ reduction [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 231: 173-181.
- [9] LIU J, FAN Y, LI X, et al. Catalytic space engineering of porphyrin metal-organic frameworks for combined CO₂ capture and conversion at a low concentration [J]. Chem Sus Chem 2018(11): 2340-2347.
- [10] GONG X, SHU Y, JIANG Z, et al. Metal-organic frameworks for the exploitation of distance between active sites in efficient photocatalysis [J]. Angew Chem Int Ed, 2020, 59: 5326-5331.
- [11] WEI Z, JIANG W, ZHAO T, et al. Controllable synthesis of porphyrin-based 2D lanthanide metal-organic frameworks with thickness- and metal-node-dependent photocatalytic performance [J]. Angew Chem Int Ed, 2020, 59: 3300-3306.
- [12] LI D, GU Z, ZHANG J. Auto-controlled fabrication

- of a metal-porphyrin framework thin film with tunable optical limiting effects [J]. *Chem Sci*, 2020 (11): 1935-1942.
- [13] LIBERMAN I, SHIMONI R, IFRAEMOV R, et al. Active-site modulation in an Fe-porphyrin-based metal-organic framework through ligand axial coordination: accelerating electrocatalysis and charge-transport kinetics [J]. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 1933-1940.
- [14] CHICHOCKA M, LIANG Z, FENG D, et al. A porphyrinic zirconium metal-organic framework for oxygen reduction reaction: Tailoring the spacing between active-sites through chain-based inorganic building units [J]. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 5386-15395.
- [15] JIANG Z, ZOU Y, ZHAO T, et al. Controllable synthesis of porphyrin-based 2D lanthanide metal-organic frameworks with thickness- and metal-node-dependent photocatalytic performance [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 3300-3306.
- [16] ZANG Y, LI L, ZANG S. Recent development on the alkaline earth MOFs (AEMOFs) [J]. *Coord Chem Rev*, 2021, 440: 213955.
- [17] KOSAL M, CHOU J, SUSLICK S, et al. A calcium-bridged porphyrin coordination network [J]. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2002(6): 377-381.
- [18] HOU Y, SUN J, ZHANG D, et al. Porphyrin-alkaline earth MOFs with the highest adsorption capacity for methylene blue [J]. *Chem Eur J*, 2016, 22: 6345-6352.
- [19] HOU Y, LIU L, ZHANG Z, et al. Synthesis, crystal structures, and fluorescence properties of porphyrin alkaline earth MOFs [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2018, 95, 36-39.
- [20] BLATOV V, PROSERPIO D. Topological relations between three -periodic nets—II. Binodal nets [J]. *Acta Crystallographica Section A*, 2009, 65: 202-212.
- [21] KUNDU T, SAHOO C, BANERJEE R. Alkali earth metal (Ca, Sr, Ba) based thermostable metal-organic frameworks (MOFs) for proton conduction [J]. *Chem Commun*, 2012, 48: 4998-5000.
- [22] DONG X, HU X, YAO H, et al. Alkaline earth metal (Mg, Sr, Ba)-organic frameworks based on 2, 2', 6, 6'-tetracarboxybiphenyl for proton conduction [J]. *Inorg Chem*, 2014, 53: 12050-12057.
- [23] CHEN W, WANG J, ZHAO L, et al. Enhancing proton conductivity of a highly water stable 3D Sr(II) metal-organic framework by exposure to aqua-ammonia vapor [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 750: 895-901.
- [24] LI X, LI Y, YANG Y, et al. Efficient light hydrocarbon separation and CO₂ capture and conversion in a stable MOF with oxalamide-decorated polar tubes [J]. *Chem Commun*, 2017, 53: 12970-12973.

Rhodium(III)-Porphyrin Metal-Organic Framework: Synthesis, Structure and Adsorption Properties

QIN Bingbing, WEN Jiayang, WANG Haiping, LIU Jiewei*

(School of Biotechnology and Health Sciences, Wuyi University, Jiangmen 529020, China)

Abstract: Two rhodium(III)-porphyrin metal-organic framework (Rh-PMOF-7(Cd) and Rh-PMOF-9(Sr)) have been prepared from the self-assembly of a Rh-based metalloporphyrin tetracarboxylic ligand Rh(TCPP)Cl (TCPP=tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin) with cadmium nitrate and strontium nitrate, respectively. Single-crystal structural analysis reveals that both Rh-PMOF-7(Cd) and Rh-PMOF-9(Sr) features three dimensional porous structure. Topology analysis suggests that Rh-PMOF-7(Cd) exhibits a (4, 4)-connected pts topology, while Rh-PMOF-9(Sr) displays a very rare (4, 8)-connected topology with point symbol of $\{4^{20} \cdot 6^8\} \{4^6\}$. Adsorption studies show that both PMOFs demonstrate CO₂ selectivity over N₂ and CH₄, indicating the potential application in biogas/natural gas purification.

Key words: metal-organic framework; rhodium porphyrin; adsorption and separation properties