

## 金属-有机框架在荧光和催化中的应用

刘伊晴<sup>1,2</sup>, 盘盈滢<sup>2</sup>, 曾承辉<sup>1\*</sup>, 林晓明<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>江西师范大学化学化工学院 江西南昌

<sup>2</sup>华南师范大学化学学院环境理论化学教育部重点实验室 广东广州

**【摘要】**金属-有机框架 (MOFs) 具有结构多样化、高度的孔隙率和规整的孔道尺寸等独特优点, 被广泛应用于在异相催化、荧光、气体吸附和电化学储存与转化等领域。MOFs 的特殊刚性结构以及其金属中心的配位能力, 使其具有作为荧光探针和催化剂的能力。本文结合作者实验室团队近年来的研究工作, 介绍了 MOFs 材料由于孔道的选择性吸附、选择性通过能力而使其具有荧光特性和较高的催化性。并且从多方面探究了配体、反应物比例、反应温度对发光特性的影响, 以及 MOFs 金属组分、结构构筑方式对催化效率的影响。同时介绍 MOFs 在作为荧光探针和异相催化剂方面的特点和潜力, 最后展望了 MOFs 在这两方面的应用和发展前景。

**【关键词】**金属-有机框架; 荧光探针; 异相催化

**【基金项目】**国家自然科学基金 (51962008)

**【收稿日期】**2023 年 12 月 6 日

**【出刊日期】**2024 年 3 月 12 日

**【DOI】**10.12208/j.jccr.20240001

### Applications of metal-organic frameworks in fluorescence and catalysis

Liu Yiqing<sup>1,2</sup>, Pan Yingying<sup>2</sup>, Zeng Chenghui<sup>1\*</sup>, Lin Xiaoming<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang, Jiangxi

<sup>2</sup>Key Laboratory of Environmental Theoretical Chemistry, Ministry of Education, College of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou, Guangdong

**【Abstract】**Metal-organic frameworks (MOFs) have been widely used in heterogeneous catalysis, fluorescence, gas adsorption and electrochemical storage and conversion due to their unique advantages such as structural diversity, high porosity and regular pore size. The special rigid structure of MOFs and the coordination ability of their metal centers give them the ability to act as fluorescent probes and catalysts. Based on the recent research work of the author's laboratory team, this paper introduces the fluorescence characteristics and high catalytic activity of MOFs materials due to the selective adsorption and selective passage ability of pores. The effects of ligand, reactant ratio and reaction temperature on luminescence characteristics, and the effects of metal composition and structure of MOFs on catalytic efficiency were investigated. At the same time, the characteristics and potential of MOFs as fluorescence probe and heterogeneous catalyst are introduced. Finally, the application and development prospect of MOFs in these two aspects are prospected.

**【Keywords】**Metal-organic frame; Fluorescent probe; Heterocatalysis

#### 引言

金属-有机框架 (metal-organic frameworks, MOFs) 是一种新型的特殊分子晶体材料, 它具有异于其他传统材料的独特结构与性能<sup>[1]</sup>, 比如有机配体可作为拥有离域  $\pi$  共轭体系的生色团, 与金属配位通过“天线效应”产生肉眼可见的发光信号和具有较长的荧光寿命。其具有规整的孔道尺寸和高度的孔隙率, 有利于底物

以及产物分子的物质传递; 并且催化活性位点十分丰富, 自身可以作为催化剂或多功能催化剂的载体。这些优于其他材料的特点, 使得 MOFs 材料在多方面的应用上表现出难以估量的价值。

#### 1 MOFs 在荧光探针上的应用

相较于其他的发光材料, MOFs 的优势在于它们可以巧妙地把无机和有机组分结合起来, 表现出的发光

\*通讯作者: 曾承辉, 男, 博士, 副教授, 主要从事稀土发光材料的合成、结构和应用方面的研究, E-mail: chenghuizeng@jxnu.edu.cn; 林晓明, 男, 博士, 教授, 主要从事金属-有机框架及其衍生材料在能源储存和转化上的应用, E-mail: linxm@scnu.edu.cn.

特性与传统有机化合物和无机化合物大不相同。MOFs 中的配体在溶液中所表现出的性能是游离状态下所不具备的,这是由于它具有特殊的刚性结构,通常会延长荧光寿命和提高量子效率。而配体对激发光强的吸收能力,又可以敏化金属离子(其中尤其是稀土金属离子)的发光性能(即天线效应),许多镧系离子因本身存在 f-f 电子跃迁现象而使其具有发光性能,然而稀土离子 f-f 是轨道禁阻跃迁的,所以金属直接发光的效率很低<sup>[2]</sup>。因此,将金属离子与有机配体之间的耦合作用充分利用,使得配体吸收的能量可以顺利地传递给金属离子,从而实现材料的发光。MOFs 特定的多孔结构通常具有选择性吸附能力,可以控制客体分子进入其孔道,而 MOFs 的发光属性在受到所吸附客体分子的影响后可能会发生某些变化,即表现为发光波长的增减、发光强度的升降、甚至因激发态分子或激基复合物的产生从而导致新的发光。本课题组利用一个较大离域四羧

酸配体组装成  $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2[\text{Cd}(\text{PTC})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_4\text{PTC} = \text{pyrene-1, 3, 6, 8-tetracarboxylic acid}$ )<sup>[3]</sup>, Cd-PTC 的蓝色荧光强度比配体强,表明金属离子  $\text{Cd}^{2+}$  的结合可以有效地减少能量损失。

通常情况下,有机荧光配体自身的发光机理可以参考在溶剂中的辐射过程。为了进一步探索 Cd-PTC 的荧光传感能力,将晶体浸入各种溶剂(二甲基甲酰胺、甲醇、乙醇、1,4-二氧环己烷、二甲基乙酰胺、乙腈、四氢呋喃、丙酮、氯仿和二氯甲烷)中,将得到的悬浊液进行荧光测试。结果表明常见的有机溶剂对荧光强度没有显著影响,而芳香族化合物则相反,尤其是硝基苯对 Cd-PTC 具有明显的荧光猝灭作用(图 1),其中主要是由于客体在进入 MOF 的多孔通道后,给体和受体之间的电子发生转移引起的。反之,如果吸附了芳香化合物等(含供电子基团),则荧光增强现象会更加明显的表现出来。

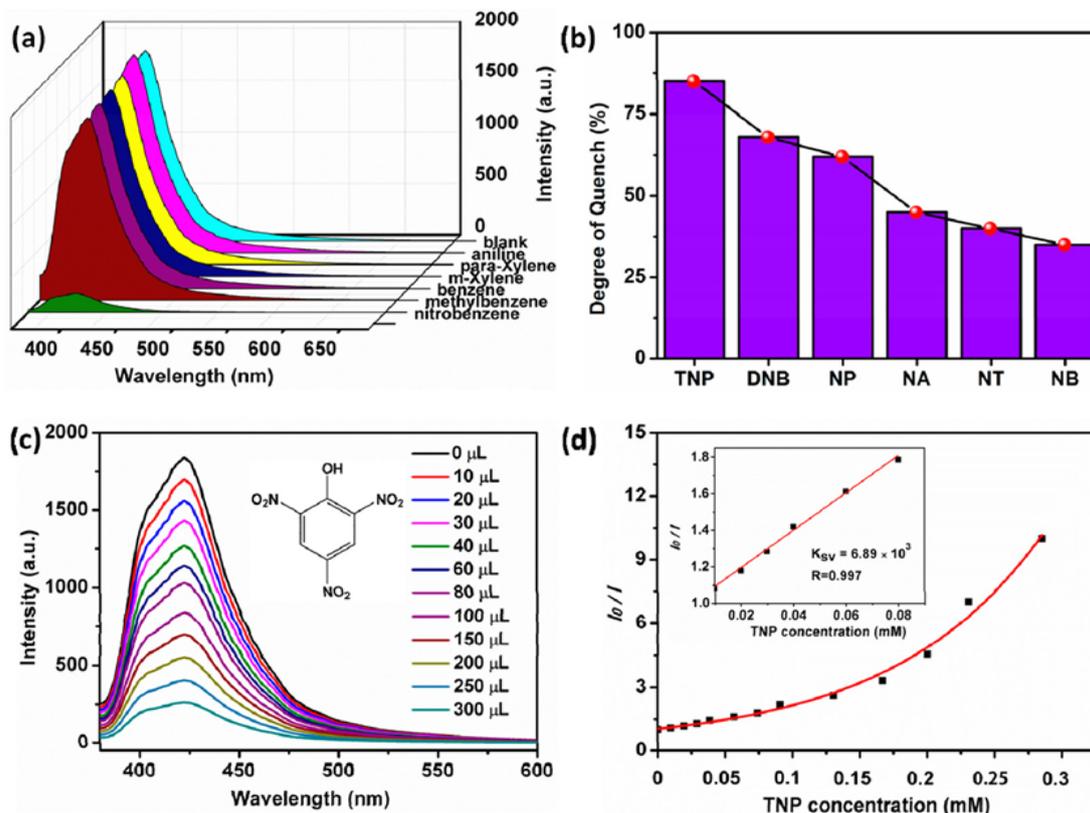


图 1 (a) Cd-PTC 在 DMF 中与不同的芳香族化合物作用时的发射光谱<sup>[3]</sup>; (b) TNP 的荧光强度与浓度之间的关系; (c) 与不同的硝基苯衍生物作用的荧光猝灭程度; (d) Cd-PTC 与 TNP 的 Stern-Volmer 图, 插图表示在 298 K 处的低浓度区域。

发光 MOFs 材料的发光种类大多是由有机-无机杂化特性决定的,发光的现象主要是基于配体、金属与激基复合物所引起的发射。因此,无论是在 MOFs 骨架

的构筑(金属中心与有机配体)中,还是通过结合刚性官能团或与进入的客体分子形成激基复合物来限制 MOFs 的非辐射弛豫,都可以称为材料的发光中心。在

研究中我们发现, 通常 DMF 不仅仅作为极性溶剂, 也是框架结构的有机连接体。特别是在酸性条件下 C-N 更容易裂解, 分解产物甲酸 (HCOOH) 是又可以成为构筑 MOFs 配合物的良好配体。我们以 C-N 的断裂为线索, 改变溶剂和温度以控制 DMF 的裂解程度, 并探究晶体之间的转化关系<sup>[4]</sup>。探索反应温度和反应物比例对低维化合物结构方向的影响, 旨在通过改变反应条件进而有目的地控制物质结构, 从而实现化合物的结构和发光性能的调节。

## 2 MOFs 在异相催化上的应用

MOFs 材料具有多孔、孔道连续均一和结构稳定的特点, 其孔洞只允许特定形状和大小的底物进入, 使它在应用时具有较高的催化效率与选择性。MOFs 的金属中心除了可以和有机配体进行配位, 还会和有机溶剂或水分子配位, 在活化过程中若把这些有机溶剂分子或水分子除去, 会提高金属中心配位的不饱和度, 使其具有一定的路易斯酸性, 从而能够催化相关的反应<sup>[5]</sup>。

具有金属活性位点的 MOFs 的催化活性直接与金属组分相关, 其中镧系金属离子半径的变化 (镧系收缩) 可产生不同的配位数和拓扑结构, 镧系金属具有更高的配位数且在配位网络中能够引入更多的溶剂分子。本课题组利用配体 3, 5-二羧酸吡啶 ( $H_2PDC$ ) 和一系列稀土盐进行自组装<sup>[6]</sup>, 由于镧系收缩的影响, 得到三个系列不同维数的框架结构, 将其分别作为催化剂, 发现合适大小的底物分子可以自由进入 MOFs 框架内部中, 有更多机会接触稀土金属的不饱和活性位点。因此, 其能对催化羰基甲硅烷基化反应有明显的促进作用, 以及表现出了大小选择性催化, 而没有孔道的框架则没有任何催化效果, 直接证明了其催化反应发生在孔道中。

传统的 MOFs 通过简单金属节点与有机配体简单连接, 而基于金属有机多面体 (MOP) 的 MOFs 使用次级构筑单元 (SBUs), 可以为组装具有特定网络拓扑的多孔 MOFs 提供一些思路。另一种有效的策略是使用超分子构筑块 (SBB) 来构筑金属有机多面体, 这种结构往往具有大的孔道。我们利用 3, 5-二羧酸吡啶为配体结合超分子构筑块 (SBB) 策略首次合成一种镧系金属有机多面体  $[Eu_2(PDC)_3 \cdot 2H_2O] \cdot 4H_2O$ <sup>[7]</sup>, 与其它由间苯二甲酸组成的 MOFs 类似, 经典浆轮状 SBUs 由配体的羧基和金属构成, 该 MOFs 材料能够用于高效选择性催化芳香醛羰基硅烷化, 经过多次催化, 其框架的完整性以及催化效果依然保持着。

作为一种多相催化剂的 MOFs, 其具有的一个突出

特点是可以在设计合成时通过改变配体来改变其孔道的性质, 不同的孔道性质使其可以选择不同的底物。以 Knoevenagel 缩合反应为例, 其作为一种模型例子, 适用于带有碱性中心的 MOFs 催化反应, 而碱性中心通常来自于有机配体的酰胺或者氨基官能团。我们合成一种酰胺双功能化配体, 并构筑两种微孔 Pb-MOFs, 由客体交换性质可表明苯分子可以自由通过孔道, 由于酰胺基团暴露在孔道中。在催化 Knoevenagel 缩合反应中则表现出大小选择性催化性能, 且大孔道 MOFs 的催化效果明显比小孔道 MOFs 要更加优越<sup>[8]</sup>。

通过配位后合成修饰法引入催化活性中心的 MOFs, 筛选出稳定性好且具有可修饰的官能团的金属-有机框架作为催化剂, 通过后修饰的方法进行改造, 引入催化活性基元。此外, 当 MOFs 组成中没有直接含催化活性时, 其多孔框架可以提供物理空间和反应空穴, 将催化活性基元负载到 MOFs 的孔道中, 以期得到具有高催化活性的多相催化剂。当然, 必要的时候可从合成策略出发, 对孔道进行性能改造。

## 3 总结

MOFs 在很多领域中已被广泛应用, 并且其展现出许多优于传统材料的突出优势。在荧光探针或传感上, MOFs 的发光可以来自于金属或有机配体。基于金属的发光主要是来自镧系金属离子的 f-f 跃迁, 具有不同电子组态的金属具有不同的电子能级, 基于电子能级可以产生复杂的光学性质; 基于配体的发光是自身在溶剂中的辐射。此外, 由于 MOFs 高度规则的特定孔道结构, 可以有选择地在主体中引入客体后形成激基复合物, 从而使材料发光。因此, 选择合适的金属离子与配体可以实现结构可控的 MOFs 或通过选择合适的客体也可以形成材料的发光中心。

关于 MOFs 的催化类型研究较多的是 Lewis 酸催化和氧化还原反应。在异相催化中, 催化中心主要来自于: 1) 金属中心: MOFs 的金属中心除了可以和有机配体进行配位, 还会和有机溶剂或水分子配位, 在活化过程中若把这些有机溶剂分子或水分子除去, 会提高金属中心配位的不饱和度, 使其具有一定的路易斯酸性, 从而能够催化相关反应; 2) 活性官能团: MOFs 中的活性官能团是催化中心, 不参与金属离子的配位; 3) 提供主体孔道的 MOFs: 从合成策略出发, 对孔道进行性能的改造, 可以在设计合成时通过改变配体来改变其孔道的性质, 不同的孔道性质使其可以选择不同的底物。

综上所述, MOFs 在各领域的研究进展正稳步向前,

无论应用于哪些领域, 都是基于 MOFs 中金属中心与有机配体的可修饰性, 通过不同的构筑方式来对其进行结构的修饰, 从而充分发挥 MOFs 的多孔性与结构可控性, 形成多种框架孔隙结构以制造出具有相应性质的活性中心(发光中心、催化中心、氧化还原中心)。因此, MOFs 在现代材料科学方面呈现出难以估量的发展潜力和业界广泛认可的发展前景。

### 参考文献

- [1] 陈跃颖, 盘盈滢, 杜文卿, 等. 金属-有机框架在锂离子电池电极材料中的应用[J]. 材料研究与应用, 2022, 16(1): 68-80.
- [2] Cheng Y, Wu M, Du Z, et al. Tetra-Nuclear cluster-based lanthanide metal-organic frameworks as white phosphor, information encryption, self-calibrating thermometers, and Fe<sup>2+</sup> Sensors[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15: 24570-24582.
- [3] Hu L, Hong X J, Lin X M, et al. A versatile anionic Cd(II)-based metal-organic framework for CO<sub>2</sub> capture and nitroaromatic explosives detection[J]. Crystal Growth & Design, 2018, 18: 7088-7093.
- [4] Lin X M, Fang H C, Zhou Z Y, et al. Temperature- and solvent-controlled dimensionality in a zinc 6-(1H-benzoimidazol-2-yl) pyridinecarboxylate system[J]. CrystEngComm, 2009, 11(5): 847-854.
- [5] 林晓明, 霍永康, 罗浩伟, 等. 具有多相催化性能的金属有机框架的研究进展[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2015, 47(6): 17-23.
- [6] Lin X M, Niu J L, Wen P X, et al. From 1D to 3D lanthanide coordination polymers constructed with pyridine-3,5-dicarboxylic acid: synthesis, crystal structures, and catalytic properties[J]. RSC Advances, 2016, 6: 163425.
- [7] Lin X M, Niu J L, Wen P X, et al. A polyhedral metal-organic framework based on supramolecular building blocks: catalysis and luminescent sensing of solvent molecules[J]. Crystal Growth & Design, 2016, 16: 4705-4710.
- [8] Lin X M, Li T T, Chen L F, et al. Two ligand-functionalized Pb(II) metal-organic frameworks: structures and catalytic performances[J]. Dalton Transactions, 2012, 41(34): 10422-10429.

版权声明: ©2024 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。

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



OPEN ACCESS