



学院概况

师资队伍

科学研究

重点实验室

招生就业

学位教育

校友基金

党建工会

学生工作

规章制度

首页 > 科学研究 > 科技动态 > 苏成勇&江继军小组MOF多孔微纳空间工程研究进展：基于高核Mn<sub>8</sub>-金属簇动态行为的新柔性MOFs

扫描此二维码分享

## 苏成勇&江继军小组MOF多孔微纳空间工程研究进展：基于高核Mn<sub>8</sub>-金属簇动态行为的新柔性MOFs

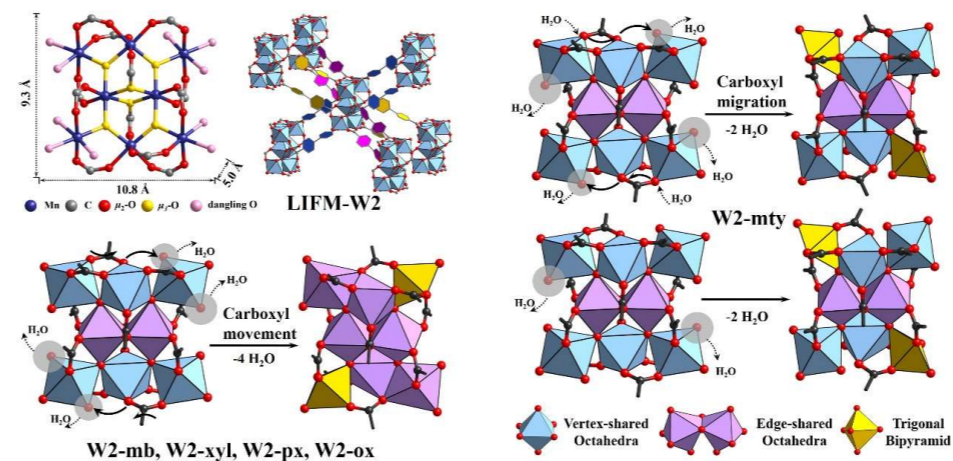
发布人：陈昱昀 | 责任审核人：冯双 | 发布日期：2022-05-06 | 阅读次数：195

柔性金属-有机框架（MOF）是一类可在外界刺激下发生动态结构变化的新型多孔材料，在选择性分离、气体储存、分子识别和传感等方面展现出潜在的特殊应用。相比于MOF-5和UiO-66等刚性MOFs，这类柔性多孔晶态被归类为第三代MOF材料，其突出的特点是可以通过温度、压力、光或客体分子交换等外部刺激，触发框架的动态变化，而动态变化结构中可调控的自由度是调节材料“呼吸”或“溶胀”行为的关键。通常情况下，柔性MOF框架自由度的变化主要来源于：1) 有机配体部分的扭转和构象转变；2) 有机配体与无机结构单元连接处的摆动。无机结构单元本身通常被认为是刚性的，用于固定框架结构，对结构柔性的贡献一般是通过配位溶剂或者小分子的离去，导致配体与金属连接处的扭转或迁移，而无机结构单元本身作为柔性MOF结构调控自由度的研究非常罕见。

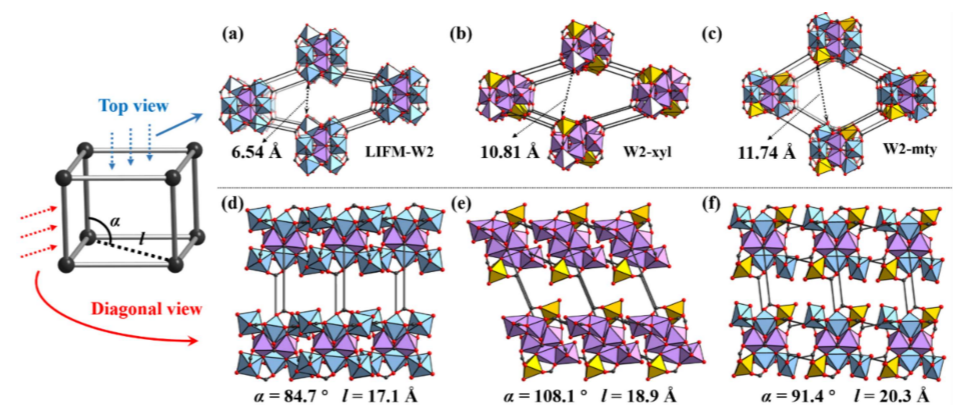
众所周知，大多数配位键是动态活性的，这就为配体交换、配位迁移、不饱和位点创造、几何结构转变等动态行为提供了有利条件，这也是MOFs在催化、吸附、传感等领域应用的物理化学基础。如果无机结构单元自身的核数、尺寸足够大，其形状、大小的变化和簇表面的配位键迁移将会导致框架更大范围的变化，为柔性MOF的动态变化提供新的自由度，从而为设计和构筑动态MOFs提供新的途径。

基于以上考虑，中山大学苏成勇和江继军研究小组报道了一种新型柔性MOF，名为LIFM-W2（LIFM指中山大学Lehn功能材料研究所），其动态柔性根源于可形变的高核Mn<sub>8</sub>O<sub>38</sub>-簇。该金属簇兼具几何变化和配位键迁移的特点，为MOF框架的动态变化提供了一个额外的自由度，从而导致框架的三维变形，可精确响应不同的芳香分子，同时可实现低碳烷烃和氟利昂气体的选择性分离。

LIFM-W2是由Mn<sub>8</sub>O<sub>38</sub>簇和2,2'-双三氟甲基-4,4'-联苯二羧酸构筑的具有pcu拓扑连接的MOF。将LIFM-W2浸泡于甲苯、混合二甲苯、邻二甲苯、对二甲苯和均三甲苯中可得到发生不同柔性变化的LIFM-W2-mb、W2-xyl、W2-ox、W2-px、W2-mty。通过单晶结构分析发现，W2-mb、W2-xyl、W2-px、W2-ox中的八核Mn簇共脱去了四个水，变为了Mn<sub>8</sub>O<sub>34</sub>金属簇，同时配体的羧基在簇表面发生迁移。而W2-mty中的羧基配位有两种变化方式，其一是金属簇脱两个水形成Mn<sub>8</sub>O<sub>36</sub>团簇，同时伴随羧基的迁移；而另一种是金属簇只脱水而羧基不发生迁移。



MOF框架在客体分子影响下发生精细的三维改变。从如下的俯视图看，W2-xyl的孔径从原来的6.54 Å增大到10.81 Å，而W2-mty的孔径增大到11.74 Å。从对角面方向看，W2-xyl的 $\alpha$ 角从原来的84.7°增大到108.1°，底对角线 $l$ 从17.1 Å增大到18.9 Å，而W2-mty的 $\alpha$ 角和底对角线 $l$ 则分别增大到91.4°和20.3 Å。



该课题组进一步利用LIFM-W2尝试对天然气或液化石油气的主要成分CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>进行分离，发现该柔性MOF对这些气体的吸附能力表现出明显差异，成功实现了CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>和C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>的选择性分离。CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>和C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>的穿透时间分别为3、12、72分钟，可实现一次性高纯度分离。此外，LIFM-W2可从大气主要成分N<sub>2</sub>中完全分离微量氟利昂气体，在氟利昂捕集、富集、检测方面具有潜在的应用。

该工作提出无机结构单元作为柔性MOFs的额外自由度，为柔性晶态多孔材料的设计合成提供了新的策略。相关研究成果以“A Rare Flexible Metal-Organic Framework Based on Tailorable Mn<sub>8</sub>-Cluster Showing Smart Responsiveness to Aromatic Guests and Capacity for Gas Separation”为题发表在Angewandte Chemie International Edition上，并被选作Hot Paper。苏成勇教授和江继军副教授为通讯作者，化学学院2018级博士生王维为第一作者。该工作得到国家重点研发计划、国家自然科学基金、广东省珠江人才计划本土创新团队项目和生物无机与合成化学教育部重点实验室、Lehn功能材料研究、广东省国际科技合作基地的大力支持。

论文信息：

Wei Wang, Xiao-Hong Xiong, Neng-Xiu Zhu, Zheng Zeng, Zhang-Wen Wei, Mei Pan, Dieter Fenske, Ji-Jun Jiang,\* Cheng-Yong Su\* Angew. Chem. Int. Ed., **2022**, e202201766.

网址：<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.202201766>

