

# 具有纳米孔洞的金属-有机超分子聚合物与功能材料\*

洪茂椿

(中国科学院福建物质结构研究所, 福州 350002)

本文介绍了近几年来一个热门的研究领域—纳米超分子笼和具有纳米孔洞的金属-有机聚合物的研究现状和发展趋势。目前该领域的研究主要集中在:设计合成有机桥联配体并与金属离子自组装成各类具有纳米孔洞的超分子化合物和一维、二维或三维的金属-有机聚合物,应用结构化学研究手段,研究它们的自组装规律、空间结构、电子结构及其物理化学性能,寻找这两类化合物在生物工程与功能材料等领域中的应用。

关键词: 超分子 聚合物 纳米孔洞 功能材料  
分类号: O614

## 1 研究现状

具有纳米孔洞的超分子化合物和金属-有机聚合物具有许多特殊的性能,在新功能材料如选择性催化、分子识别、可逆性主客体分子(离子)交换、超高纯度分离和微孔器件等材料中显示了诱人的应用前景,因此这两类化合物的研究成为九十年代末化学和材料学科中最为活跃的研究领域之一<sup>[1-6]</sup>。这类化合物的应用主要取决于它们所具有的孔洞的大小和类型。因此,数年来这一领域的研究基本上集中在以有机桥基和金属离子为单元构筑各类大小孔洞的配位聚合物,但所得到的化合物的孔洞还不够大。近两年化学工作者设计合成了一些有机桥联配体,并与金属离子自组装成一些具有纳米孔洞的超分子化合物和一维、二维或三维的金属-有机聚合物。下面分别介绍这两方面研究的进展。

### 1.1 纳米金属超分子笼(nanometer-sized metallocsupramolecular cage)合成和结构

Fujita<sup>[4]</sup>采用芳香环平面多齿吡啶配体 tpt(tpt = 2, 4, 6-tripyrityl-1, 3, 5-triazine)与 Pd(en)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(en = 乙二胺)合成和表征了超分子聚合物[Pd<sub>6</sub>(tpt)<sub>4</sub>(en)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>。其化合物具有一个纳米级的腔,腔内可同时容纳多个客体分子,并可在腔内进行取代和催化反应。从简单的 bipy(4, 4'-bipyridine)配体, Thomas 成功地构筑了一个立方烷金属超分子化合物[(9]aneS<sub>3</sub>)<sub>8</sub>Ru<sub>8</sub>(bipy)<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub><sup>[7]</sup>,其中十二个 bipy 配体作为桥联构成了立方烷的十二条棱。Robson 设计合成了一种三齿的有机桥联配体 tapp(2, 4, 6-triazophenyl-1, 3, 5-trihydroxybenzene),其与二价的金属铜离子反应制备和结构表征了一种具有大约 800 Å<sup>3</sup> 容量的纳米笼子的超分子化合物[Cu<sub>12</sub>(tapp)<sub>8</sub>]<sup>[6]</sup>,笼中可以容纳六个 DMF 分子。

收稿日期:2000-02-23。

国家自然科学基金资助项目(No. 29825103)。

\*国家自然科学基金委员会化学部特约综述。

作者:洪茂椿,男,46岁,研究员、博士生导师,国家自然科学基金杰出青年基金获得者;研究方向:超分子与晶体工程。

通过二齿和三齿的混合桥联配体与配合物反应, Stang 用 NMR 和 MS 跟踪证明了反应体系中存在外直径为 5nm 的八面体和十二面体的超分子笼子<sup>[9]</sup>。Fujita 采用平面六齿的有机桥联配体 tpb(1, 3, 5-tris(3, 5-pyrimidyl) benzene)与二价的金属钯配合物 $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{en})]$ 反应制备和结构表征了一种具有  $900\text{\AA}^3$  容量的三角双锥的纳米超分子笼子 $[\text{Pd}_{18}(\text{en})_{18}(\text{tpb})_6](\text{NO}_3)_{36}$ (图 1)<sup>[10]</sup>, 笼中可以容纳数个  $\text{NO}_3^-$  离子和 DMF 分子。

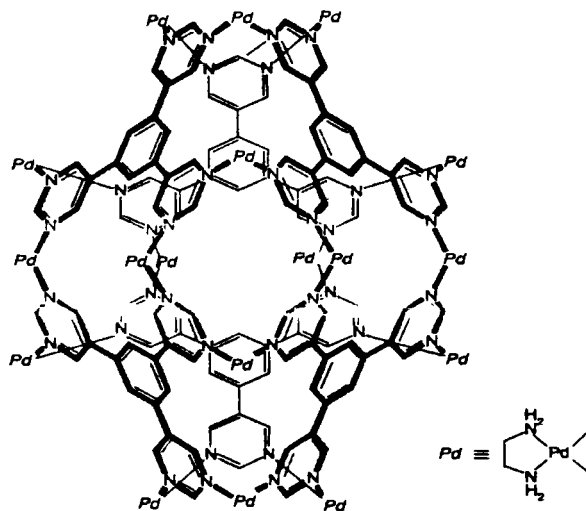


图 1  $[\text{Pd}_{18}(\text{en})_{18}(\text{tpb})_6]^{36+}$  的结构

Fig. 1 Structure of  $[\text{Pd}_{18}(\text{en})_{18}(\text{tpb})_6]^{36+}$

为了合成出更靠近生物体系的超分子笼子, 我们设计合成了一种含有机硫和氮的三齿桥联配体 tpst, 其中的吡啶环与中心隔离体通过柔性的硫醚联结。通过 tpst 配体与两价的镍或钯离子自组装反应, 我们成功地构筑了一个具有  $O_h$  对称的立方体金属超分子笼子 $[\text{Ni}_6(\text{tpst})_8\text{Cl}_{12}]$ , 其笼内体积超过  $1000\text{\AA}^3$ , 可以同时容纳多种离子和溶剂分子(图 2)(未发表结果)。这是目前已测定单晶结构的容量最大的金属超分子笼。

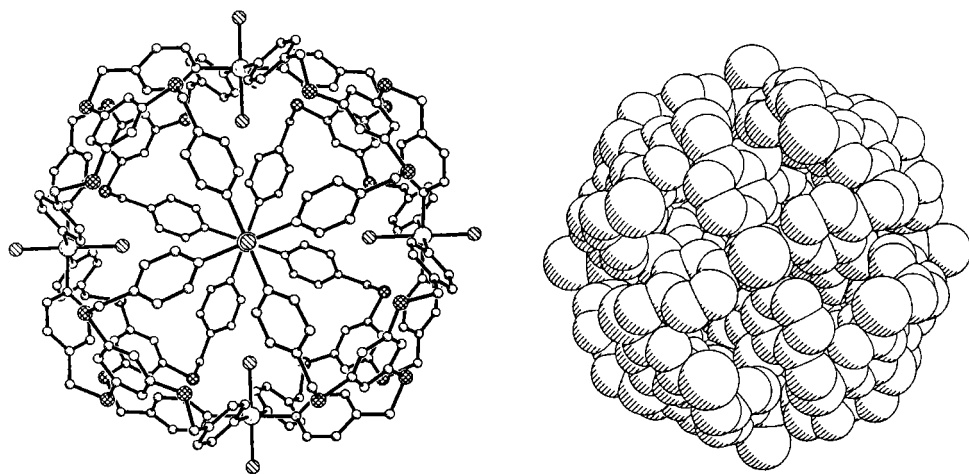


图 2  $[\text{Ni}_6(\text{tpst})_8\text{Cl}_{12}]$  的结构

Fig. 2 Structure of  $[\text{Ni}_6(\text{tpst})_8\text{Cl}_{12}]$

## 1.2 具有大孔洞的新型金属-有机类分子筛(New type of metal-organic macroporous zeotype)

设计合成各类具有大孔洞的一维、二维或三维的金属-有机聚合物,特别是把具有氧化还原活性的金属引进这类化合物的框架,寻找新一代的高效和高选择性的工业催化剂是目前化学、物理和材料科学中另一个热点的研究领域。

目前的研究工作主要集中在合成合适的有机配体及设计合成孔洞大小和形状适宜的配位聚合物。Robson<sup>[11]</sup>等人分别利用 tpt(2, 4, 6-tris(4-pyridyl)-1, 3, 5-triazine)连接金属离子制成了三维配位聚合物 $[\{Zn(CN)(NO_3)(tpt)_{2/3}\} \cdot 3/4CH_2Cl_2 \cdot 3/4CH_3OH]_n$ 。在晶体中该化合物形成了一条条隧道,客体离子或小分子可在隧道中移动。Goodgame 和 Williams 报道了一个新型的具有纳米级孔洞的类分子筛 $[Zn(dimto)_2]_n \cdot nDMF$ (dimto = 2, 4, 6-tri(1-imidazolyl)-1, 3, 5-triazine-2-one)<sup>[6]</sup>,其化合物由  $ZnBr_2$  与 timt(2, 4, 6-tri(1-imidazolyl)-1, 3, 5-triazine)在 DMF 溶液中制得。该配位聚合物所形成的孔洞可以吸附和释放溶剂分子。

Williams 等人报道了一个新型的具有纳米级孔洞的类分子筛 $[Cu_3(tma)_2(H_2O)_3]_n$ (tma = benzene-1, 3, 5-tricarboxylate)(图3)<sup>[12]</sup>,其化合物由  $Cu(NO_3)_2$  与  $H_3tma$  在  $H_2O/EtOH$  溶液中制得。该化合物在 240℃ 还保持稳定的框架。我们最近设计合成了一种 bpsb(1, 2-bis[(2-pyrimidinyl) sulfanylmethyl] benzene)配体,并通过自组装反应制成了具有纳米孔洞的二维聚合物 $[Ag_2(bpsb)_3(ClO_4)_2]_n$ <sup>[13]</sup>。

由 tpst 配体和一价的金属银离子进行逐步组装,我们还制成了一种具有纳米级孔洞的筒状一维聚合物 $[Ag_7(tpst)_4(ClO_4)_2(NO_3)_5]_n$ (图4)(未发表结果),筒中可以同时容纳两个  $ClO_4^-$  离子和两个 DMF 分子。这是目前唯一的一种具有纳米孔洞的一维链状配位聚合物。把 bdc(1, 4-Benzenedicarboxylate)有机配体和  $Zn(ClO_4)_2$  在 DMSO 溶液中自组装反应,我们成功地构筑了一个新型的具有纳米级孔洞的类分子筛 $[\{Zn_4(OH)_2(bdc)_3(DMSO)_4\} \cdot H_2O]_n$ (图5)(未发表结果),其中空洞的大小近一纳米。

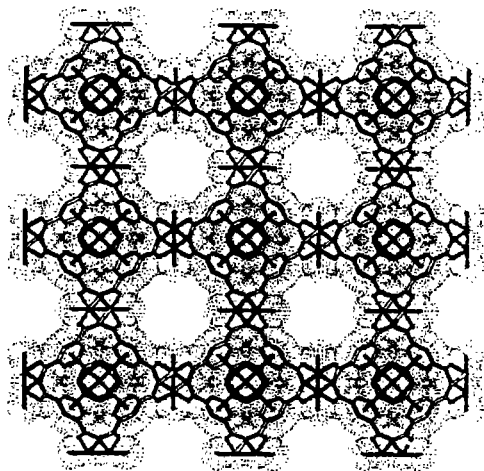


图3  $[Cu_3(tma)_2(H_2O)_3]_n$  的三维结构

Fig. 3 Three-dimensional structure of  $[Cu_3(tma)_2(H_2O)_3]_n$

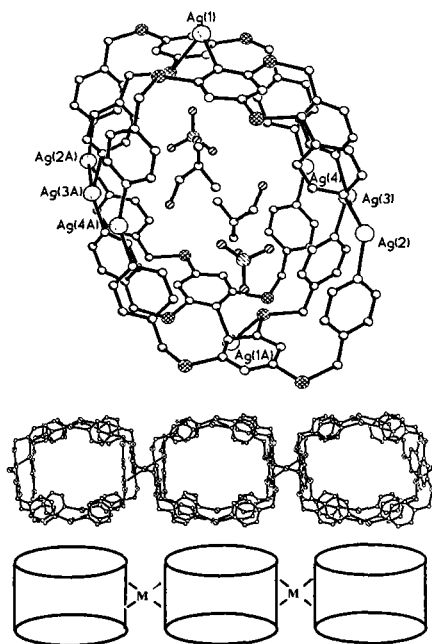


图4  $[Ag_7(tpst)_4(ClO_4)_2(NO_3)_5]_n$  的单元及其一维结构示意图

Fig. 4 Unit of  $[Ag_7(tpst)_4(ClO_4)_2(NO_3)_5]_n$  and its one-dimensional structure

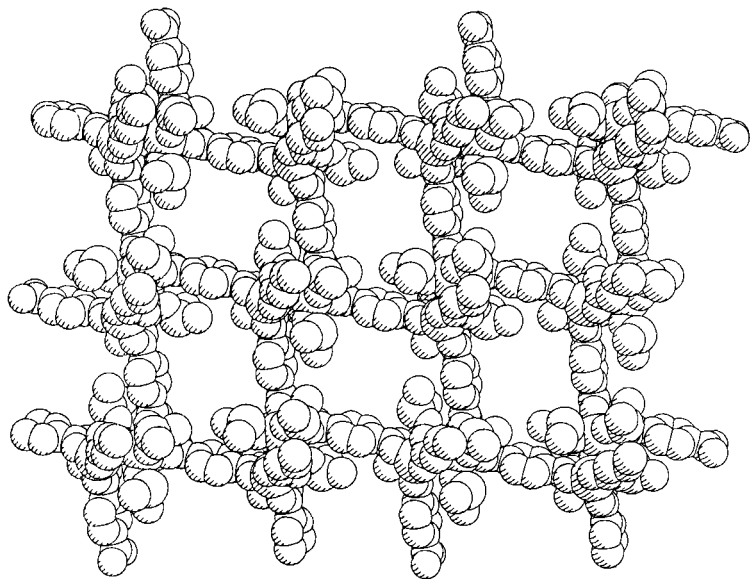


图 5  $[\text{Zn}_4(\text{OH})_2(\text{bdc})_3(\text{DMSO})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  的三维结构

Fig. 5 Three-dimensional structure of  $[\text{Zn}_4(\text{OH})_2(\text{bdc})_3(\text{DMSO})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

## 2 发展趋势

数年来国际上超分子化学的研究多集中于采用联多吡啶桥联金属离子构筑超分子聚合物,即研究的注意力集中于金属与简单的有机配体,而以生物分子或 DNA 螺旋结构和其它功能性小分子复合而成的生物超分子材料将会展现出目前已有的金属材料 and 有机超分子材料所不具备特殊性能。因此,这将是一个全新的等待开拓的研究领域。可以预料此类有机超分子材料将会在生物传导材料,分子器件,芯片开发中具有应用前景。另外许多病毒的膜具有高对称的多面体结构。因此以生物分子为基元设计合成高对称性,如立方体、十二面体或二十面体的超分子聚合物以及它们的结构表征、研究它们的组装规律和特殊性能将是今后几年超分子化学中的另一研究方向。

具有大孔洞的新型的金属-有机类分子筛的研究也是化学、物理和材料科学的交叉和前沿领域。正如上一所述,尽管已有不少具有大孔洞的一维、二维或三维的金属-有机聚合物被制备出,但目前这领域的研究还存在以下的问题:(a) 配位聚合物中作为桥联的有机配体在催化或分离的操作过程中必须足够的稳定。(b) 配位聚合物所形成的晶格或孔洞必须具有一定的柔性。(c) 配位聚合物所形成的孔洞必须容易吸附和释放溶剂分子。目前科学家们正在想办法解决这些问题。可以预测 21 世纪这一研究领域特别是含纳米级孔洞的异金属或团簇基元超分子聚合物的研究将是一个蓬勃发展的新兴领域。目前国际上有不少化学家、物理学家和材料学家正在致力于这方面的研究,在我国开展这方面的研究工作具有重要的科学意义和巨大的应用前景。

## 参 考 文 献

- [1] Fujita M. *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, **27**, 417.
- [2] Yaghi O. M., Li H., Davis C., Richardson D. Groy T. L. *Acc. Chem. Res.*, **1998**, **31**, 474.
- [3] Schnebeck R. -D., Freisinger E., Lippert B. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, **38**, 168.
- [4] Fujita M., Yu S. Y., Kusukawa T., Funaki H., Ogura K. Yamaguchi. K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, **37**, 2082.
- [5] Abrahams B. F., Jackson P. A., Robson R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, **37**, 2656.
- [6] Goodgame D. D. L., Grachvogel D. A., Williams D. J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, **38**, 153.
- [7] Roche S., Haslem C., Adams H., Heath S. L., Thomas J. A. *Chem. Commun.*, **1998**, 1681.
- [8] Abrahams B. F., Egan S. J., Robson R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**, 3535.
- [9] (a) Olenyuk B., Whiteford J. A., Fechtenkotter A., Stang P. S. *Nature*, **1999**, **398**, 796.  
(b) Olenyuk B., Levin M. D., Whiteford J. A., Shield J. E., Stang P. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**, 10434.
- [10] Takeda N., Umemoto K., Yamaguchi K., Fujita M. *Nature*, **1999**, **398**, 794.
- [11] Batten S. R., Hoskins B. F. J., Robson R. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, **117**, 5385.
- [12] Cui S. S. Y., Lo S. M. F., Charmant J. P. H., Orpen A. G., Williams I. D. *Science*, **1999**, **283**, 1148.
- [13] Hong M. C., Su W. P., Cao R., Fujita M., Lu J. X. *Chemistry Eur. J.*, **2000**, **6**, 527.

## Metal-Organic Supramolecular Polymers with Nanometer-Sized Pores and its Application in Functional Materials

HONG Mao-Chun

(State key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Mater,  
Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002)

This paper presents the status and progress of a recent active research field in the nanometer-sized metallosupramolecular cage and the new type of metal-organic macroporous zeotype. The research of this field are mainly focussed on: (1) design and syntheses of exo-multidentate ligands and preparation of the metallosupramolecular coordination complexes as well as one-, two- and three-dimensional polymers with nanometer-sized pores by self-assembly reaction of metal ions and these ligands; (2) investigation of their assembly roles, geometric structures, electronic structures, and chemical and physical properties; (3) application of these coordination polymers in biological engineering and function materials.

**Keywords:**      **supramolecule**      **polymer**      **nanometer sized cavity**  
                         **function material**