

六齿硅节点、阴离子有机框架化合物的合成

徐智策,张博颖,乔山林*

(河北科技大学,石家庄 050018)

摘要:最近 Arne Thomas 小组利用可逆的 Si—O 化学反应,成功实现了一锅法合成基于八面体二负离子 SiO_6 构筑的硅酸盐有机框架聚合物,打破了硅基晶体框架材料仅在高压相中存在六齿配位结构的情况,证实低压条件下也可以实现六齿配位聚合物的合成,并且所得聚合物 BET 比表面积高达 $1276\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。通过高分辨率粉末 X 射线衍射、密度泛函理论和成对分布函数,所得阴离子框架聚合物—— $\text{M}_2[\text{Si}(\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4)_{1.5}]$ 存在 2D 和 3D 两种晶体结构,其中反离子 M 为 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ , $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4$ 为 9,10-二甲基蒽-2,3,6,7-四唑。

关键词:共价有机骨架聚合物;六齿硅配位;硅基有机框架

通过共价键构筑固有孔道聚合物是近年来有机孔材料发展的主要途径,主要的手段是采取刚性基团进行多节点连接。例如,超交联聚合物 HCPs (Hypercrosslinked Polymers)、共轭微孔聚合物 CMPs (Conjugated Microporous Polymers)、内聚微孔聚合物 PIMs (Polymers of Intrinsic Microporosity) 等。这种通过非精确、非选择性共价键连接方式得到的无规聚合物由于孔径分布较宽,限制了其进一步的应用^[1]。2005 年,Yaghi 借助可逆的化学反应,通过共价键自修复、矫正的方式,得到了可精确控制孔道结构的 2D 有机晶态孔聚合物 COFs (Covalent Organic Frameworks),随后又发展出 3D COFs,这种晶态聚合物具有传统多孔聚合物无可比拟的先天性优势^[2]。

具有可逆特性、共价键生成 COFs 的主要连接方式有 $-\text{B}-\text{O}-$ 、 $-\text{B}-\text{N}-$ 、 $-\text{C}=\text{N}-$ 、 $-\text{NH}-\text{N}-$ 。Si 与 C 属同族,且有着与 C 元素相似的核外电子,但是关于 Si 基节点的 COFs 却一直鲜有报道。Si 元素作为节点,能否生成具有晶态结构的聚合物? 硅酸盐材料中,硅原子主要以四配位的形式与氧原子键合。在硅酸盐玻璃中,含有一定量的五齿、六齿配位结构,但主要还是以四配位为主,仅在高压条件下,有少量的硅基材料存在六齿配位形式(如多晶重硅石),但是在有机硅化学中,超价的硅基材料却很普遍^[3]。碱性情况下,硅源与脂肪族或者芳香族多元醇可以可逆地形成高价化合物,五齿配位的硅基多元醇二聚体作为中间体,最终可以形成晶态的硅基分子筛,但是这种硅源较稀少^[4]。水相或者生化条件下,经脂肪族糖类或者铁转运蛋白辅助,可以形成稳定的六齿配位硅化合物,其中硅原子与六个氧原子以八面体的形式生成 SiO_6 二负离子单元^[5]。理论上, SiO_6 阴离子与合适的芳香连接基团也可以形成晶态聚合物,但是受合成控制方法的可靠性以及材料稳定性的影响,在去除溶剂分子后,硅基骨架结构容易发生形变坍塌。

近日德国慕尼黑理工大学,Arne Thomas 小组利用 Si—O 键的可逆性制备了六齿键合的硅基 SiCOF,开创了硅节点 COFs 的先河,所得聚合物含八面体硅基阴离子骨架,COF 体系中双阳离子(Li^+ 、 Na^+ 、 K^+)平衡其阴离子反电荷^[6]。具体制备途径如下:

由 FT-IR 光谱可知, $3200\text{cm}^{-1}\sim 3600\text{cm}^{-1}$ 处单体 O—H 峰的衰减表明缩聚反应成功进行, 665cm^{-1} 处出现了新的 Si—O 伸缩振动峰,证明六齿硅基 COF 的生成。核磁硅谱证明,结构中仅有一种化学环境的硅元素存在,不同于前驱体 TMOS,硅基 COF 的化学位移表明,硅元素以六齿形式进行键合,无配齿缺陷产生。反应实时监测显示, 180°C 条件下反应 4 天,可以得到完美的六齿配体结构,如果缩短反应时间,将会有五齿化合物生成。魔角旋转核磁共振(MAS NMR)、能量色散谱(EDX)以及诱导耦合等离子体原子

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.06.022

收稿:2017-12-12;收回:2018-03-10;

* 通讯联系人:乔山林(1984—),男,博士,副教授,主要从事共轭有机微孔聚合物在气体吸附、能源存储、环境污染物处理方面的研究工作。E-mail:qiaosl@qibebt.ac.cn.

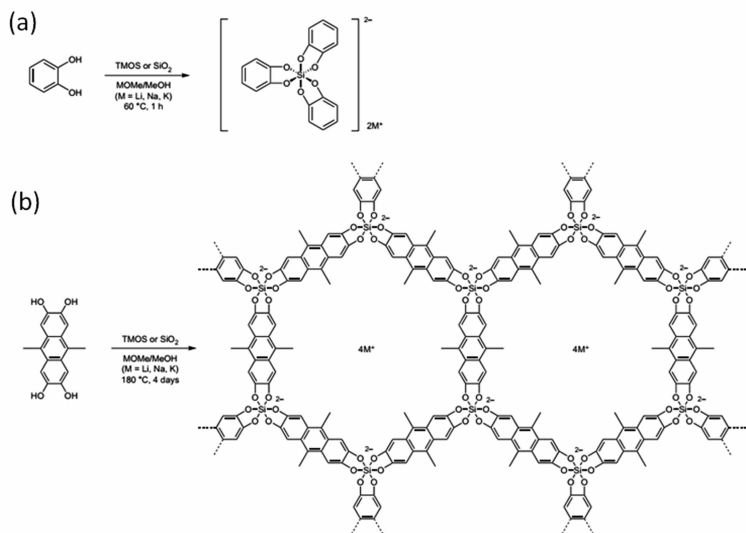


图 1 通过可逆的 Si—O 化学反应合成带阴离子的硅节点有机框架化合物

(a) 邻苯二酚分别和 TMOS、SiO₂ 缩聚反应生成目标化合物；(b) 通过聚合，逐步生长形成最终产物 DMTHA。

Figure 1 Synthesis of anionic silicate organic framework by reversible Si—O chemistry

(a) Model condensation reaction of catechol and TMOS or SiO₂ used to form discrete model compounds;

(b) Framework formation by extending the reaction to DMTHA

发射光谱(ICP-AES)证明,晶态聚合物的化学计量比为 $M_2[\text{Si}(\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4)_{1.5}]$ ($M = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$)。热稳定性 TGA 测试表明,550℃ 聚合物开始发生分解。9,10-二甲基-2,3,6,7-四-羟基蒽 DMTHA(9,10-dimethyl-2,3,6,7-tetra-hydroxyanthracene)在干燥条件下,可以稳定存在数月之久,但是在水或者潮湿环境中,迅速发生分解。生成硅基聚合物的主体拓扑结构是由三叉枝状构成,节点以八面体硅原子为核心,蒽为连接基团。这种连接方式可以形成两种聚合物骨架结构,一种为 2D 六角蜂窝状结构;一种为 3D 网状结构。八面体六齿硅核心通过与三个双齿配体进行键和,形成手性的阴离子,所以通过反应过程中阴离子的构型可以判断聚合物的拓扑结构。八面体硅结构可以形成光学纯或者外消旋化合物,借此利用 Material Studio 中的 Forcite 模型以及 Dreiding 立场计算表明,所得晶态硅基聚合物存在两种空间结构:(1)2D 平面结构,聚合物骨架为外消旋阴离子结构;(2)3D 网状结构,聚合物骨架为光学纯阴离子结构。

粉末 X 射线衍射表明,不同反粒子 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ 构成的聚合物,骨架结构相同,为 2D 重叠式构相, SiCOF-Li 具有最好的晶体质量。2D 模型计算表明,八面体硅中心的几何构象,造成相邻的芳香环不能共平面存在,与水平层结构呈 42° 倾斜连接,而粉末 X 射线数据分析表明,聚合物层间存在堆积错位,高衍射角度的两个峰存在拖尾情况(属于 Warren 峰形),表明 z 轴方向存在漫反射,直接证明了层间堆垛的错位情况,晶体并不是以完美的重叠式构象存在。

氮气吸附曲线测试 SiCOF-Li、SiCOF-Na 和 SiCOF-K 三种聚合物的 BET 比表面积分别为 $1153\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $1276\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1067\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,几乎达到了理论计算值的极限。NLDFIT 计算聚合物存在两个主孔,分别为 0.6nm 和 1.35nm,所得结果与图 4 溶剂可及表面模型一致,八面体硅节点附近存在小孔结构,气体分子吸附时,首先进行小孔的填充。

硅基 SiCOF 合成过程中,不同硅源对于最终聚合物的晶体质量有很大影响,化学计量比水的存在,有助于高质量晶体的生成。

Arne Thomas 小组 SiCOF 工作的报道将极大地推动 COFs 材料的多样化发展,通过有机连接基团的更换、不同官能团的连接,功能化地调节 Si 基 COFs 材料;相比于 B、C 等节点, Si 材料特有的六齿配位结构,不同阴离子的负载,可以简便、精细化地调节材料的性能。

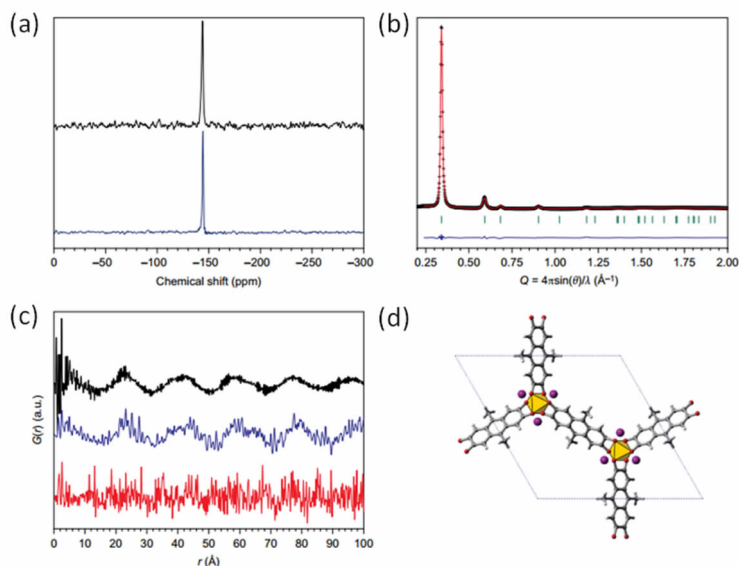


图 2 (a)通过 Si CP-MAS NMR 光谱分析 SiCOF(上)与模型硅谱(下)进行比较,确认 SiCOF 只存在唯一的六齿配位化学结构;(b)SiCOF-Li 的高分辨粉末 X 射线衍射谱,实验曲线(黑色 $\lambda=0.399977\text{\AA}$),Pawley 精修曲线(红色),偏差(蓝色),布拉格衍射峰位(绿色, $R_{\text{wp}}=4.40\%$);(c)成对分布函数(PDF), $G(r)$,实验函数 SiCOF-Li 曲线与模拟 PDF 曲线比较(蓝色为重叠构象堆积;红色为交叉构象堆积);(d)全重叠构象晶胞参数 ($a=21.25(2)\text{\AA}$, $c=4.620(10)\text{\AA}$, 空间群 P31m)。

Figure 2 (a) Comparison of the ^{29}Si CP-MAS solid-state NMR spectra of SiCOF (top) and the model compound (bottom) proves that solely hexacoordinate silicon species are present within the framework; (b) High-resolution powder X-ray analysis of SiCOF-Li with the observed pattern in black ($\lambda=0.399977\text{\AA}$), the Pawley refined profile in red, the difference plot in blue, and Bragg peak positions in green ($R_{\text{wp}}=4.40\%$); (c) Experimental pair-distribution function (PDF), $G(r)$, curve of SiCOF-Li (black curve) compared to the simulated PDF curves of SiCOF-Li assuming eclipsed (blue) and staggered (red) stacking arrangements; (d) Crystallographic unit cell of the fully eclipsed framework ($a=21.25(2)\text{\AA}$, $c=4.620(10)\text{\AA}$, space group P31m).

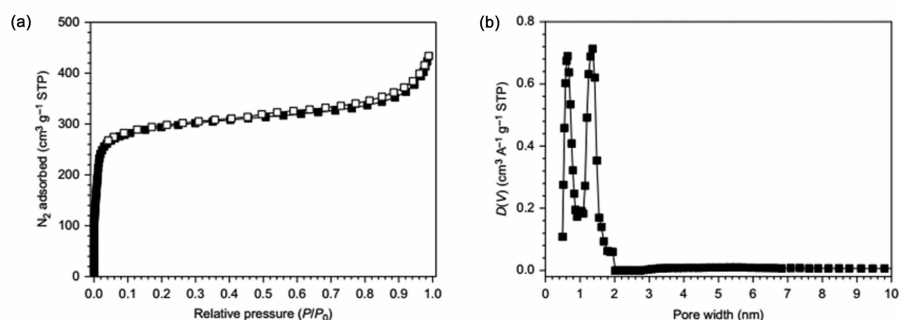


图 3 (a)77K 条件下, SiCOF-Li 的 N_2 吸附等温线;(b)通过 Ar-NLDFT 计算的孔径分布曲线(计算模型选取柱状孔, 吸附剂选取二氧化硅),表现出两种明显的孔结构。

Figure 3 (a) The permanent microporosity of SiCOF-Li as assessed by the experimental nitrogen sorption isotherm measured at 77K; (b) Experimental pore size distribution profile calculated from adsorption data using the cylindrical-pore Ar-NLDFT model for silica adsorbents revealing the unusual presence, for such a one-dimensional pore system, of two apparent structural pores.

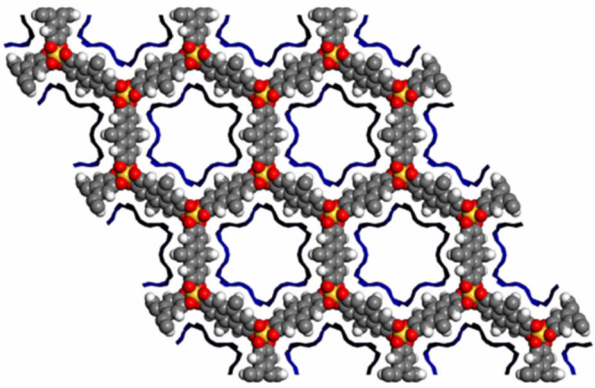


图 4 溶剂可及表面(蓝色表面,Ar 气探针半径 1.355 Å),表明在八面体节点附近有明显的孔道存在,气体吸附过程中首先填充小孔,也就验证了孔径分布曲线中较小孔径的存在。(各种颜色分别代表不同的原子。灰色:C;白色:H;红色:O;黄色:Si。)

Figure 4 Solvent accessible surface (blue surface, probe radius for Ar of 1.355Å) revealing the presence of pronounced cavities at the vicinity of the octahedral nodes that will be filled first during the adsorption process and explain the presence of the smaller pores in the pore size distribution profile. (Carbon, hydrogen, oxygen and silicon atoms are represented as grey, white, red and yellow spheres, respectively.)

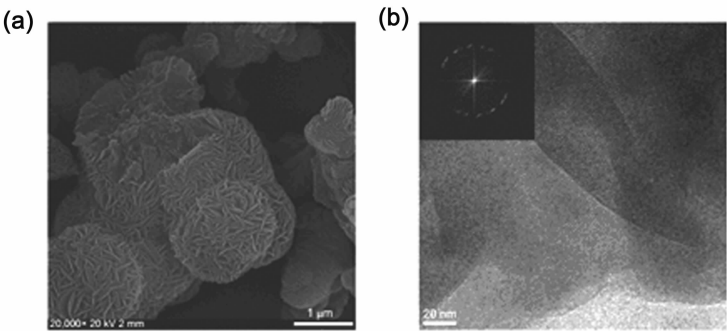


图 5 (a)SiCOF-Li 的 SEM 形貌,均一的片状结构;(b)TEM 图片以及晶体结构的傅里叶转换图(内嵌左上)

Figure 5 (a) SEM image of SiCOF-Li showing the formation of uniform platelets; (b) TEM image and corresponding fast Fourier transformation

参考文献：

[1] Cote A P, Benin A I, Ockwig N W, O’Keeffe M, Matzger A J, Yaghi O M. Science, 2005, 310:1166~1170.
[2] El-Kaderi H M, Hunt J R, Mendoza-Cortes J L, Cote A P, Taylor R E, O’Keeffe M, Yaghi O M. Science, 2007, 316:, 268~272.
[3] Liebau F. Springer, 1985.
[4] Wagler J, Böhme U, Kroke E. Structure and Bonding, 2014, 155; 29~105.
[5] Kinrade S D, DelNin J W, Schach A S, Sloan T A, Wilson K L, Christopher T G. Science, 1999, 285; 1542~1545.
[6] Roeser J, Prill D, Bojdys M J, Fayon P, Trewin A, Fitch A N, Schmidt M U, Thomas A. Nat Chem, 2017, 9; 977~982.

Anionic Silicate Organic Frameworks Constructed from Hexacoordinate Silicon Centres

XU Zhi-ce, ZHANG Bo-ying, QIAO Shan-lin*

(Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: Crystalline frameworks composed of hexacoordinate silicon species have thus far only been observed in a few high pressure silicate phases. By implementing reversible Si—O chemistry for the crystallization of covalent organic frameworks, we demonstrate the simple one-pot synthesis of silicate organic frameworks based on octahedral dianionic SiO₆ building units. Clear evidence of the hexacoordinate environment around the silicon atoms is given by ²⁹Si nuclear magnetic resonance analysis. Characterization by high-resolution powder X-ray diffraction, density functional theory calculation and analysis of the pair-distribution function showed that those anionic frameworks—M₂[Si(C₁₆H₁₀O₄)_{1.5}], where M=Li, Na, K and C₁₆H₁₀O₄ is 9,10-dimethylantracene-2,3,6,7-tetraolate—crystallize as two-dimensional hexagonal layers stabilized in a fully eclipsed stacking arrangement with pronounced disorder in the stacking direction. Permanent microporosity with high surface area (up to 1276 m²•g⁻¹) was evidenced by gas-sorption measurements.

Key words: Covalent organic frameworks; Hexacoordinate silicon centres; Silicate organic frameworks