[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201605254

www.whxb.pku.edu.cn

可溶性孔材料：超分子金属有机框架展示高效可见光催化产氢性能

刘鸣华

(国家纳米科学中心, 中国科学院纳米科学卓越中心, 北京 100190)

孔材料研究已经有两百多年的历史, 近年来, 金属有机框架(MOFs)由于具有周期性孔道和大比表面积广泛得到国内外重视, 在分离、催化、药物输送、生物及能源材料开发等领域展示出了广阔的应用前景¹。但长期以来孔材料被定义为是有孔的固体², 其功能和应用开发也局限于非均相体系。*Nature Communications* 最近报道了复旦大学黎占亭教授研究组与美国劳伦斯伯克利国家实验室刘毅研究员的合作成果³。他们利用自组装策略以 Ru²⁺/联-二吡啶配合物([Ru(bpy)₃]²⁺)为节点, 以葫芦脲[8] (CB[8])促进的外侧芳香基团的二聚, 实现了均相超分子金属有机框架 SMOF-1 的构筑。

SMOF-1 在水中具有良好溶解性, 其在水溶液中的立方型周期性通过水相小角 X 射线散射和衍射实验得到证实。SMOF-1 的框架周期性在固相也能保持。SMOF-1 由八面体的 Ru²⁺络合物和 CB[8] 以化学计量比 1 : 3 的比例在水中室温下组装形成。在 [Ru²⁺] = 2 mmol · L⁻¹ 时, SMOF-1 的平均粒径为 164 nm。SMOF-1 可以被看作是正离子型的自组装聚电解质, 其每一个立方孔可以选择性地负载一个 Wells-Dawson 型杂多酸负离子 POM ([P₂W₁₈O₆₂]⁶⁻), 形成 WD-POM@SMOF 复合体系。在 500 nm 可见光照射下, 以甲醇或三乙醇胺为牺牲体, SMOF 的 [Ru(bpy)₃]²⁺ 基团被激发后能传递电子给 POM 负离子, 从而催化 H⁺ 还原产生 H₂。该催化过程在水中以均相方式进行, TOF 值达到 3553 μmol · g⁻¹ · h⁻¹, 也可以在有机溶剂中以非均相方式

实现, 其效率比文献报导的相同条件下的 POM@MOF 催化体系提高约 5 倍⁴。

上述水相自组装策略还可以用于构筑非配位型的自组装框架体系⁵, 如二维⁶和三维⁷超分子有机框架 SOF 和离子有机-无机框架 IOIF 等⁸。新的自组装型框架结构的制备在水中室温瞬间完成, 理论上具有广泛的可修饰性, 为开发新型“软”孔材料提供了新思路。

References

- (1) Ishizaki, K.; Komarneni, S.; Nanko, M. *Porous Materials Process Technology and Applications*, Springer, **1998**, 4, 240. doi: 10.1007/978-1-4615-5811-8
- (2) Zhou, H.; Kitagawa, S. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 5415. doi: 10.1039/c4cs90059f
- (3) Tian, J.; Xu, Z. Y.; Zhang, D. W.; Wang, H.; Xie, S. H.; Xu, D. W.; Ren, Y. H.; Wang, H.; Liu, Y.; Li, Z. T. *Nat. Commun.* **2016**, 7, 11580. doi: 10.1038/ncomms11580
- (4) Zhang, Z. M.; Zhang, T.; Wang, C.; Lin, Z.; Long, L. S.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 3197. doi: 10.1021/jacs.5b00075
- (5) Tian, J.; Chen, L.; Zhang, D. W.; Liu, Y.; Li, Z. T. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 6351. doi: 10.1039/c6cc02331b
- (6) Zhang, K. D.; Tian, J.; Hanifi, D.; Zhang, Y.; Sue, A. C. H.; Zhou, T. Y.; Zhang, L.; Zhao, X.; Liu, Y.; Li, Z. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 17913. doi: 10.1021/ja4086935
- (7) Tian, J.; Zhou, T. Y.; Zhang, S. C.; Aloni, S.; Altoe, M. V.; Xie, S. H.; Wang, H.; Zhang, D. W.; Zhao, X.; Liu, Y.; Li, Z. T. *Nat. Commun.* **2014**, 5, 5574. doi: 10.1038/ncomms6574
- (8) Yue, L.; Wang, S.; Zhou, D.; Zhang, H.; Li, B.; Wu, L. *Nat. Commun.* **2016**, 7, 10742. doi: 10.1038/ncomms10742