

金属有机框架材料的结构穿插对染料吸附性能的影响

丁美丽^{1,2}, 江海龙^{1,2}

(1. 中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室, 合肥 230026;
2. 中国科学技术大学化学与材料科学学院, 合肥 230026)

摘要:为了研究金属有机框架材料的结构穿插对染料吸附性能的影响,以对苯二甲酸、4,4'-(1,2-乙炔基)二苯甲酸及六水合硝酸锌为原料,通过溶剂法分别得到了金属有机框架 MOF-5 和具有穿插结构的金属有机框架 Zn-EDB,将这 2 个材料分别吸附甲基蓝、罗丹明 6G 和考马斯亮蓝 R2503 种染料分子,并用紫外可见分光光度计检测吸附前、后的吸光度变化。结果表明:延长配体后,具有穿插结构的金属有机框架 Zn-EDB 虽然窗口较大,但是由于结构穿插导致实际可以利用到的孔径减小,部分孔道被分割,使得最终的染料吸附性能也随之下降。

关键词:配位化学;金属有机框架;穿插结构;染料吸附

中图分类号:O641.4

文献标志码:A

文章编号:2095-2783(2017)12-1327-04

Influence of the interpenetrated structures of metal-organic frameworks on dye adsorption properties

DING Meili^{1,2}, JIANG Hailong^{1,2}

(1. Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 2. School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: To study the influence of the interpenetrated structures of metal-organic frameworks on dye adsorption properties, two metal-organic frameworks, MOF-5 and Zn-EDB which has an interpenetrated network, were successfully obtained based on the raw materials of terephthalic acid, 4,4'-(ethyne-1,2-diyl)dibenzoic acid and zinc nitrate hexahydrate. The adsorption properties of the two MOFs for methylene blue, rhodamine 6G and coomassie brilliant blue R250 were investigated, respectively. And the diversification of the absorbency value before and after dye adsorption was determined by the UV-vis spectrophotometer. The results demonstrate that although the pore openings of Zn-EDB with interpenetrated structure are relatively large, the dye adsorption properties decrease with the reduction of pore diameter and the pore partition resulted from the interpenetration.

Keywords: coordination chemistry; metal-organic frameworks; interpenetrated structure; dye absorption

染料被广泛应用于纺织印染、皮革、塑料、食品等很多领域,但是其在生产过程中产生的大量染料废液会被排放到环境中^[1-2],而大部分染料都是不能被微生物等降解的^[3]。因此,为了尽量减少其对人类生活环境的危害,生物降解^[4-5]、物理吸附^[6-7]和臭氧氧化^[8]等很多方法都已经用于处理染料废水,其中基于多孔材料的物理吸附是最为常见的方法之一。

金属有机框架(metal-organic frameworks, MOFs),又称多孔配位聚合物是一类由金属离子或金属簇与有机配体在一定温度和压力下通过配位键自组装形成的新型三维晶态多孔材料^[9-11]。它所具有的独特结构可调节性、高的比表面积、优异的热稳定性和化学稳定性使得其在气体吸附和分离、荧光传感、有机物催化转化、染料吸附等很多方面都展现出了广阔的应用前景^[9-15]。对于 MOFs 材料大多

数的功能应用而言,孔尺寸占了很重要的位置。而基于 MOFs 材料的可调节性,一般可以通过延长配体的方法来获得较大孔径且具有相同构型的 MOFs 材料^[16]。但是由于大孔径 MOFs 结构往往具有较高的能量,为了降低其自身能量,使得其在合成过程中更易形成穿插的结构^[17]。虽然 MOFs 材料在染料吸附方面已经被广泛使用^[15],但是对于 MOFs 材料的结构穿插对其染料吸附性能的影响目前基本没有被研究过。而研究 MOFs 材料的结构穿插对染料吸附性能的影响不仅可以深入挖掘其中涉及到的构效关系,更重要的是对于多孔材料尤其是 MOFs 材料的设计合成及其功能化应用特别是物质吸附方面都有着重要的指导意义。因此本文选用经典的金属有机框架 MOF-5^[18]和延长 MOF-5 配体后得到的具有穿插结构的 MOF(Zn-EDB)^[19],分别对 3 种尺寸的染料进行吸附,从而研究金属有机框架材料的结

收稿日期:2017-05-14

基金项目:高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20133402120020)

第一作者:丁美丽(1992-),女,博士研究生,主要研究方向为金属有机框架及其衍生材料的合成和催化性能

通信作者:江海龙,教授,主要研究方向为功能配合物化学,jianglab@ustc.edu.cn

构穿插对染料吸附性能的影响。

1 实验部分

1.1 金属有机框架材料 MOF-5 的合成

将 47.7 mg (0.16 mmol) 六水合硝酸锌和 10 mg (0.06 mmol) 对苯二甲酸溶解于 2 mL N,N' -二乙基甲酰胺中。接着将混合好的溶液转移至 4 mL 反应瓶中,密封后放入 100 °C 恒温烘箱中反应 2 d。待反应体系冷却至室温后,倒出母液,得到的无色块状晶体用 N,N' -二甲基甲酰胺(DMF)洗涤并交换 3d,最后浸泡在新鲜的 DMF 中备用。

1.2 4,4'-(1,2-乙炔基)二苯甲酸甲酯的合成

首先在氮气保护下,依次将 2.62 g (10 mmol) 对碘苯甲酸甲酯、60 mg (0.31 mmol) 碘化亚铜和 70 mg (0.1 mmol) 双三苯基磷二氯化钯加入到 250 mL 烧瓶中。然后再用注射器依次加入 10 mL (66 mmol) 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯、20 mL (144 mmol) 三乙胺、700 μ L (5 mmol) 三甲硅基乙炔和 70 μ L (3.8 mmol) 水来引发反应。将整个反应瓶用铝箔纸包裹后,搅拌并加热至 60 °C 反应过夜。待反应体系降至室温后,旋蒸除去三乙胺。然后向体系中加入一定量的去离子水,此时体系中会有很多黄色沉淀生成。接着抽滤、收集固体产物,并用去离子水洗涤 3 次,然后在 50 °C 真空干燥得到粗产品。最后,采用柱层析分离得到淡黄色的酯。

1.3 4,4'-(1,2-乙炔基)二苯甲酸的合成

将上述制备的 0.71 g 的 4,4'-(1,2-乙炔基)二苯甲酸甲酯加入到有 100 mL 四氢呋喃、100 mL 甲醇和 100 mL 1 mmol/L KOH 溶液的混合体系中,搅拌并加热回流反应 12 h。待降至室温后,抽滤除去反应体系中的不溶物,再将滤液用 1 mmol/L 盐酸酸化至 pH = 1。最后抽滤分离得到白色物质,并用大量水洗涤,然后在 50 °C 真空干燥得到最终产物。

1.4 金属有机框架材料 Zn-EDB 的合成

将 160 mg (0.54 mmol) 六水合硝酸锌和 49 mg (0.18 mmol) 4,4'-(1,2-乙炔基)二苯甲酸溶解于 10 mL DMF 中。接着将混合好的溶液转移至 20 mL 反应瓶中,密封后放入 80 °C 恒温烘箱中反应 5 d。待反应体系冷却至室温后,倒出母液,得到的无色块状晶体用 DMF 洗涤并交换 3 d,最后浸泡在新鲜的 DMF 中备用。

1.5 样品的表征及染料吸附性能测试

材料的物相表征:采用日本理学智能型 X 射线衍射仪 SmartLab 对样品进行结构分析。

染料吸附性能测试:将 20 mg 的 MOF 分别加入到 4 mL 溶有一定浓度的甲基蓝(MB)、罗丹明 6G(R6G)或考马斯亮蓝 R250(R250)的 DMF 溶液中进行染料吸附,一段时间后取上层清液,并采用日本岛

津 UV-2700 型紫外可见分光光度计进行吸光度测试,最后用染料吸附前、后的吸光度变化来表征材料对于染料的吸附情况。

2 结果与讨论

2.1 MOF-5 和 Zn-EDB 的结构和几种染料的结构

图 1 为 MOF-5、Zn-EDB 和几个染料分子的结构和尺寸。由图 1 可以看出,虽然延长配体后得到的 Zn-EDB 为穿插结构,但是 Zn-EDB 最后可以用的孔道的实际窗口大小约为 1.60 nm,比 MOF-5 的 1.29 nm 的窗口要大一些。另外,从图 1(c)可以看出,沿着 c 轴方向,由于穿插结构的产生会导致原本较大的笼子被另 1 个框架分割为 2 部分,最终形成 1 个 0.90 nm \times 1.97 nm 和 1 个 1.10 nm \times 1.97 nm 的孔。而图 1(d)、图 1(e)、图 1(f)分别是甲基蓝、罗丹明 6G 或考马斯亮蓝 R250 几个染料的分子尺寸,对比可以发现,3 个染料的尺寸依次逐渐变大。

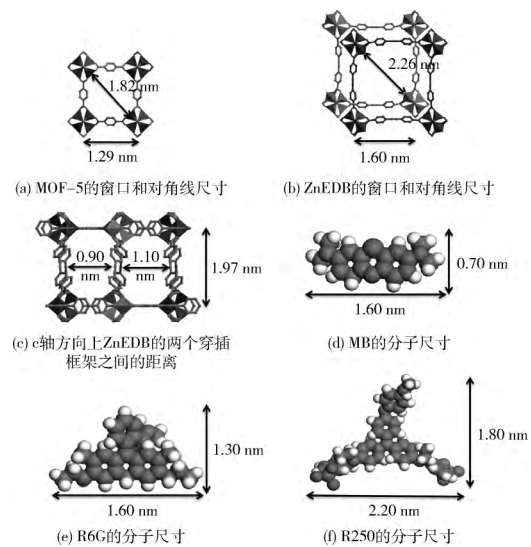


图 1 2 种 MOF 的窗口和对角线尺寸以及各染料的分子尺寸

2.2 MOF-5 和 Zn-EDB 的物相表征

为了确认合成得到的 MOF-5 和 Zn-EDB 是否为纯相,对新鲜制备的 MOF-5 和 Zn-EDB 分别进行粉末 X 射线衍射测试。图 2 为 MOF-5 的 XRD 图谱。从图 2 可以看出,新鲜制备的 MOF-5 的衍射结

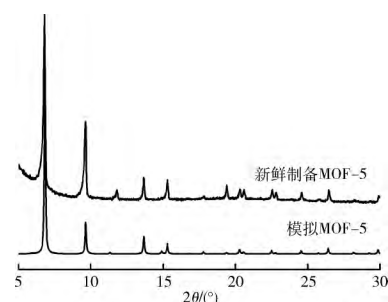


图 2 MOF-5 的 XRD 图谱

果和标准模拟的 MOF-5 衍射结果基本一致,6.9°和 9.7°处的特征峰分别对应 MOF-5 的(200)和(220)晶面,说明合成得到的 MOF-5 为纯相。

图 3 为 Zn-EDB 的 XRD 图谱。从图 3 可以看出,新鲜制备的 Zn-EDB 衍射结果和由 Zn-EDB 晶体模拟的衍射结果也基本一致,4.5°、6.4°、9.0°和 10.1°处的特征峰分别对应 Zn-EDB 的(100)、(020)、(022)和(031)晶面,说明合成得到的 Zn-EDB 也为纯相。

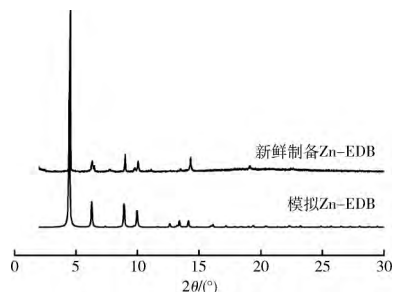


图 3 Zn-EDB 的 XRD 图谱

2.3 MOF-5 和 Zn-EDB 的染料吸附性能

图 4 为 MOF-5 和 Zn-EDB 分别浸渍在一定浓度的 MB 的 DMF 溶液中前、后的紫外可见吸光光谱。对比图 4(a)和图 4(b)2 个材料对于 MB 的吸附结果可以看出,12 h 后,大约一半的 MB 被 MOF-5 吸附,而 Zn-EDB 只吸附了一小部分的 MB。对于较小尺寸的 MB 染料分子(1.60 nm × 0.70 nm,长 × 宽)^[20],MOF-5 和 Zn-EDB 的窗口直径都足够允许染料分子进入孔道。虽然 MOF-5 的笼子窗口尺寸(1.29 nm × 1.29 nm,长 × 宽)比 Zn-EDB(1.60 nm × 1.60 nm,长 × 宽)的小,但是 MOF-5 却表现出了比 Zn-EDB 更强的吸附能力。这种反常的现象可以归结于 Zn-EDB 穿插结构造成其在 c 轴方向上的孔径减小,使得 MB 虽然可以进入 Zn-EDB,但是无法很好地在孔道中扩散,进而导致一定程度的孔道堵塞,

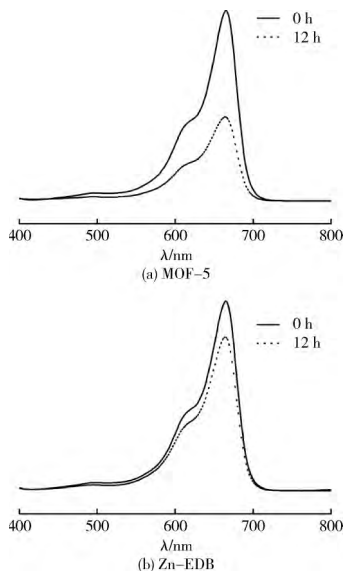


图 4 MOF-5 和 Zn-EDB 分别浸渍在 MB 的 DMF 溶液前、后的紫外可见吸光光谱

因此最终表现出比 MOF-5 较差的吸附效果。

图 5 为 MOF-5 和 Zn-EDB 分别浸渍在一定浓度的 R6G 的 DMF 溶液中前、后的紫外可见吸光光谱。对比图 5(a)和图 5(b)2 个材料对于 R6G 的吸附结果可以看出,经过 60 h 的吸附,MOF-5 可以吸附约一半的 R6G,但是 Zn-EDB 只吸附了非常少量的 R6G。说明对于较大尺寸的 R6G 染料分子(1.60 nm × 1.30 nm,长 × 宽)^[21]而言,MOF-5 仍旧表现出比结构穿插的 Zn-EDB 更好的吸附能力,其主要原因还是由于 Zn-EDB 结构的穿插导致的在 c 轴方向上的孔尺寸的减小。这里值得注意的是,如图 1(a)所示,虽然 MOF-5 的窗口尺寸(1.29 nm × 1.29 nm,长 × 宽)不足以容纳分子尺寸为 1.60 nm × 1.30 nm(长 × 宽)的 R6G,但是其窗口的对角线尺寸(1.82 nm)完全可以保证该分子的进入。

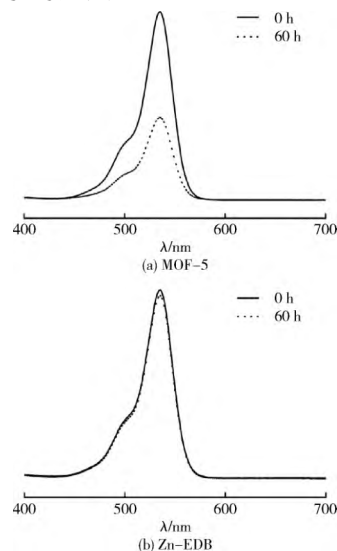


图 5 MOF-5 和 Zn-EDB 分别浸渍在 R6G 的 DMF 溶液前、后的紫外可见吸光光谱

图 6 为 MOF-5 和 Zn-EDB 分别浸渍在一定浓度

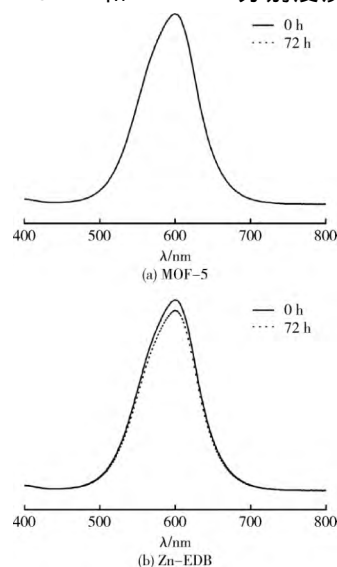


图 6 MOF-5 和 Zn-EDB 分别浸渍在 R250 的 DMF 溶液前、后的紫外可见吸光光谱

的 R250 的 DMF 溶液中前、后的紫外可见吸光光谱。对比图 6(a) 和图 6(b) 的吸附结果可以看出, 经过 72 h 的吸附, Zn-EDB 可以吸附少量的 R250, 而 MOF-5 则几乎完全不吸附 R250。这主要是由于对于更大尺寸的 R250 染料分子 (2.20 nm×1.80 nm, 长×宽)^[21], MOF-5 无论是窗口尺寸还是窗口的对角线尺寸都已经无法容纳该分子。但是, 如图 1(b) 所示, Zn-EDB 的对角线尺寸 (2.26 nm) 却完全可以保证 R250 的进入。

3 结 论

采用溶剂热法合成得到了纯相的金属有机框架 MOF-5 和延长配体后具有穿插结构的 Zn-EDB。具有延长配体的金属有机框架 Zn-EDB 的穿插结构与具有较短配体结构不穿插的 MOF-5 相比, 由于原有的孔道被分割, 导致实际利用的孔尺寸减小, 阻碍了吸附的染料分子在其内部的扩散和传输, 因此染料吸附能力也随之降低。表明金属有机框架材料的孔尺寸在物质吸附上起到了至关重要的作用, 当使用延长配体获得同构 MOF 时, 需要尽可能防止结构的穿插带来的实际可使用的孔尺寸的减小。

[参考文献] (References)

- [1] YAGUB M T, SEN T K, AFROZE S, et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014, 209: 172-184.
- [2] GUPTA V K, KUMAR R, NAYAK A, et al. Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: a review [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2013, 193-194: 24-34.
- [3] SARAYU K, SANDHYA S. Current technologies for biological treatment of textile wastewater—a review [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2012, 167 (3): 645-661.
- [4] DADA A O, INYINBOR A A, OLUYORI A P. Comparative adsorption of dyes onto activated carbon prepared from maize stems and sugar cane stems [J]. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 2012, 2 (3): 38-43.
- [5] LADE H S, WAGHMODE T R, KADAM A A, et al. Enhanced biodegradation and detoxification of disperse azo dye Rubine GFL and textile industry effluent by defined fungal-bacterial consortium [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2012, 72: 94-107.
- [6] LEI Weiwei, PORTEHAULT D, LIU Dan, et al. Porous boron nitride nanosheets for effective water cleaning [J]. *Nature Communication*, 2013, 4: 1777.
- [7] LIU Fei, CHUNG S, OH G, et al. Three-dimensional graphene oxide nanostructure for fast and efficient water-soluble dye removal [J]. *ACS Applied Material & Interfaces*, 2012, 4(2): 922-927.
- [8] TURHAN K, DURNKAN I, OZTURKCAN S A, et al. Decolorization of textile basic dye in aqueous solution by ozone [J]. *Dyes and Pigments*, 2012, 92(3): 897-901.
- [9] LONG J R, YAGHI O M. The pervasive chemistry of metal-organic frameworks [J]. *Chemical Society Review*, 2009, 38: 1213-1214.
- [10] ZHOU H C, LONG R J, YAGHI O M. Introduction to metal-organic frameworks [J]. *Chemical Review*, 2012, 112(2): 673-674.
- [11] ZHOU H C, KITAGAWA S. Metal-organic frameworks (MOFs) [J]. *Chemical Society Review*, 2014, 43: 5415-5418.
- [12] LI Jianrong, SCULLEY J, ZHOU H C. Metal-organic frameworks for separations [J]. *Chemical Review*, 2012, 112(2): 869-932.
- [13] HU Zhichao, DEIBERTA B J, LI Jing. Luminescent metal-organic frameworks for chemical sensing and explosive detection [J]. *Chemical Society Review*, 2014, 43: 5815-5840.
- [14] LIU Jiewei, CHEN Lianfei, CUI Hao, et al. Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis [J]. *Chemical Society Review*, 2014, 43: 6011-6061.
- [15] ADEYEMO A A, ADEOYE I O, BELLO O S. Metal organic frameworks as adsorbents for dye adsorption: overview, prospects and future challenges [J]. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 2012, 94 (10): 1846-1863.
- [16] DENG Hexiang, GRUNDER S, CORDOVA K E, et al. Large-pore apertures in a series of metal-organic frameworks [J]. *Science*, 2012, 336 (6084): 1018-1023.
- [17] JIANG Hailong, MAKAL T A, ZHOU H C. Interpenetration control in metal-organic frameworks for functional applications [J]. *Coordination Chemistry Review*, 2013, 257(15/16): 2232-2249.
- [18] LI Hailian, EDDAOUDI M, O'KEEFFE M, et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework [J]. *Nature*, 1999, 402: 276-279.
- [19] BURROWS A D, FISHER L C, HODGSON D, et al. The synthesis, structures and reactions of zinc and cobalt metal-organic frameworks incorporating an alkyne-based dicarboxylate linker [J]. *CrystEngComm*, 2012, 14: 188-192.
- [20] SIMONCIC P, ARMBRUSTER T. Cationic methylene blue incorporated into zeolite mordenite-Na: a single crystal X-ray study [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 81(1/2/3): 87-95.
- [21] MA Liqing, LIN Weibin. Chirality-controlled and solvent-templated catenation isomerism in metal-organic frameworks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(42): 13834-13835.