
福建师大构建第一例基于氮硼配位键的单晶微孔框架材料

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/20870.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

福建师大构建第一例基于氮硼配位键的单晶微孔框架材料。北京时间2022年11月16日，福建师范大学化学与材料学院的张章静研究员在Chem期刊上发表了一篇题为A crystalline and stable microporous framework based on the dative B–N bonds的研究成果。

该成果报道了第一例由配位氮硼键构建的单晶微孔框架材料BNF-1。BNF-1在除去客体分子后依然保持晶性，并且具有较高的化学稳定性，能够在常温下分离乙炔二氧化碳混合物。

论文通讯作者是张章静;第一作者是张昊。

网状化学的建立不仅大大拓宽了多孔材料的领域，而且还革命性地改变了固态材料化学。在网状化学中，可以通过合理设计材料的结构，从而实现材料的性能调控。对于晶态多孔材料来说，建立永久孔隙率对于它们的进一步发展至关重要，例如在MOF-2和随后的MOF-5的永久孔隙率的建立为金属有机骨架(MOFs)的化学和功能奠定了基础，让MOFs成为过去三十年中是最重要的研究课题之一。类似的，在永久孔隙率建立后，其他晶态多孔材料例如共价有机框架(COFs)和氢键有机框架(HOFs)已经在气体储存、气体分离、催化、分子识别和传感、能源、环境科学和生物医学等方面有着广泛的应用。

利用配位氮硼键为节点构建超分子化合物(BNFs)已经被广泛报道。Severini课题组在2011年率先报道了一例具有潜在孔隙率的氮硼框架化合物(Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 3034-3037)。由于具有中等的键能(100 kJ/mol)和可逆的形成/断裂性质，以配位氮硼键为节点构建多孔晶态聚合物是可行的。在2019年，Severini课题组进一步在氮硼配位聚合物中建立了永久孔隙率。但遗憾的是，这些聚合物均为非晶态的，且容易在高湿度下分解(ACS Mater. Lett. 2019, 1, 3-7)。这种不够稳定的特性，极大地阻碍了BNFs的应用和进一步发展。

在本文中，福建师大张章静团队报道了第一例具有永久孔隙率的晶态氮硼框架BNF-1，并将其用于乙炔/二氧化碳的分离。作者还通过客体负载的单晶结构和理论计算对框架对乙炔的吸附机理进行了研究。

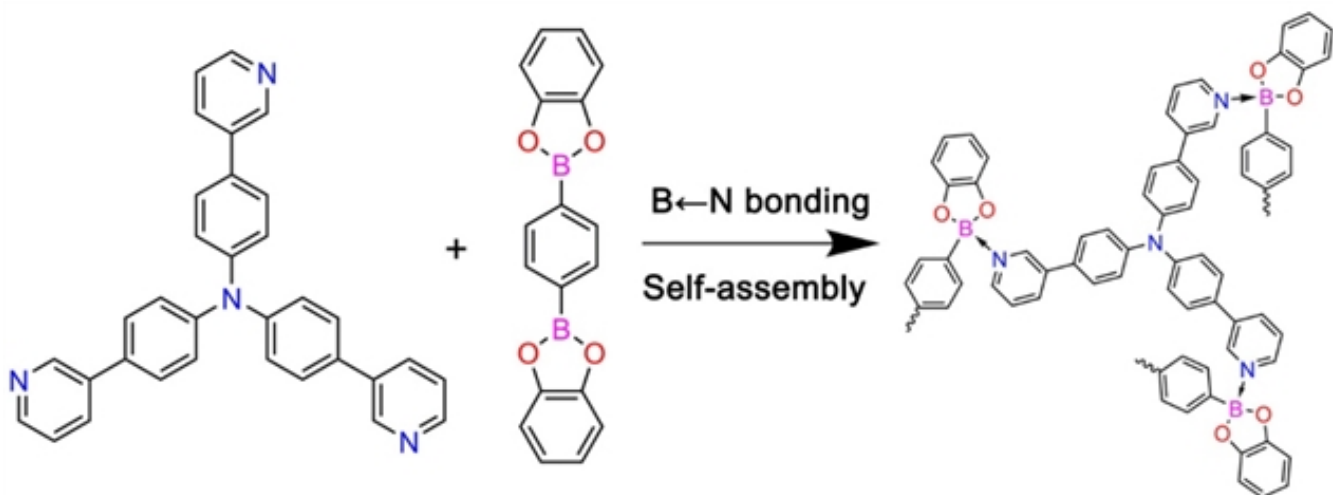


图1：BNF-1的合成路线。

如图1所示，BNF-1由吡啶单体3-TPPA和硼酸酯单体BACT通过配位氮硼键连接而成，形成二维层状结构。

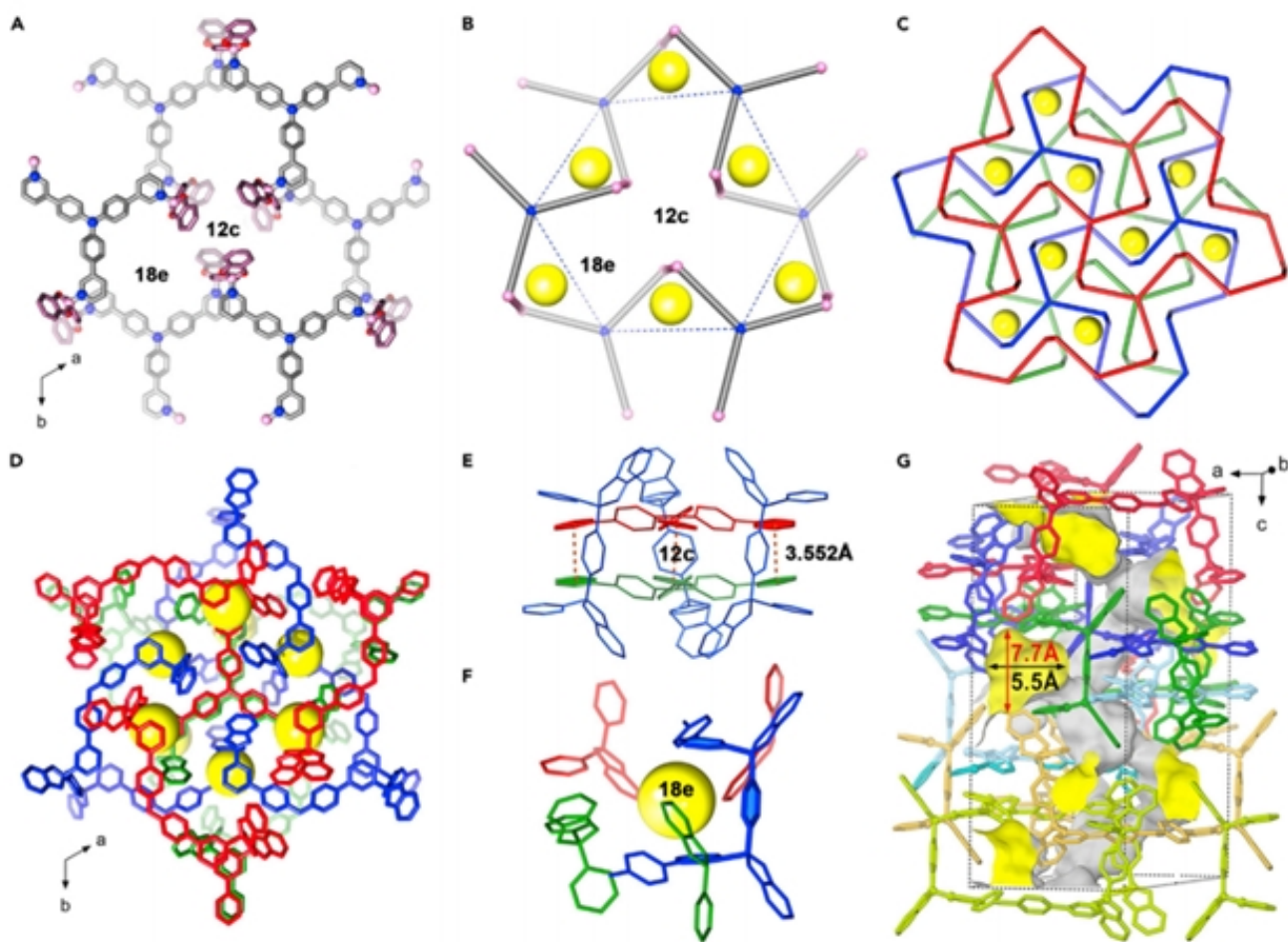


图2：BNF-1的晶体结构。

如图2所示，BNF-1的单层结构具有扭曲的(3,6)拓扑结构。层中具有以Wyckoff位点12c和18e为中心的两个笼空间相互穿插，从而形成互锁结构。在互锁后，这个位点中依然保留半径为4.5埃的可利用功能位点和螺旋孔道。

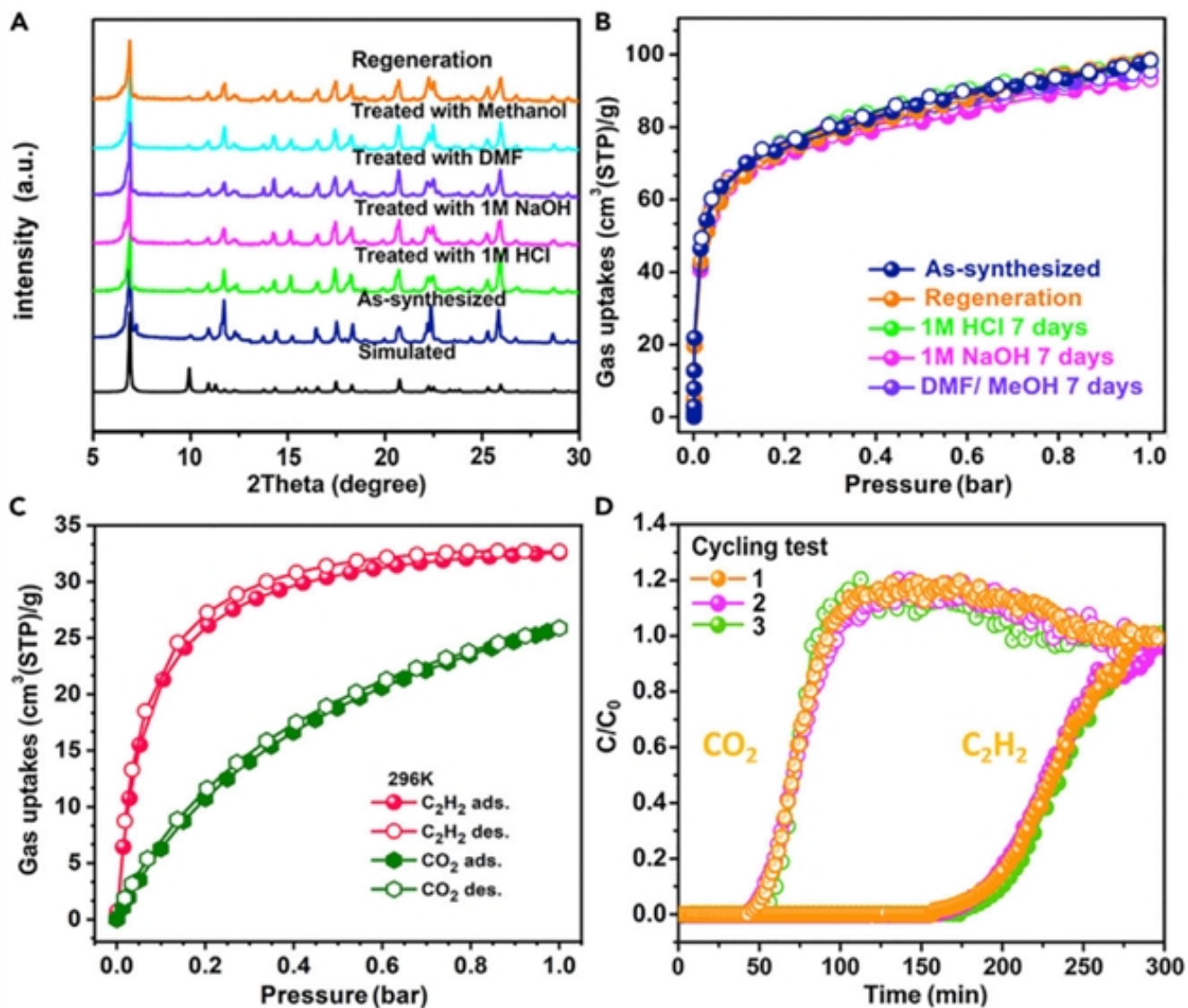


图3：BNF-1孔隙率、稳定性和室温下的乙炔和二氧化碳吸附分离性能表征。

BNF-1结构中的二维层彼此互锁稳定了框架，在除去客体分子后依然保持晶性，BET表面积为255 m²/g。不仅如此，互锁的结构也赋予了BNF-1高稳定性，在酸碱和常见有机溶剂中浸泡一周后，材料的孔隙率依然没有明显变化。这种稳定性显著高于现有报道的氮硼配位化合物。此外，BNF-1可以通过简单的放大实验进行克级制备，并易于通过重结晶进行溶解再生。静态气体吸附实验表明在常温下BNF-1a对乙炔具有比对二氧化碳更高的吸附量。动态气体穿透实验表明，BNF-1a能在环境温度下有效分离乙炔和二氧化碳混合物。

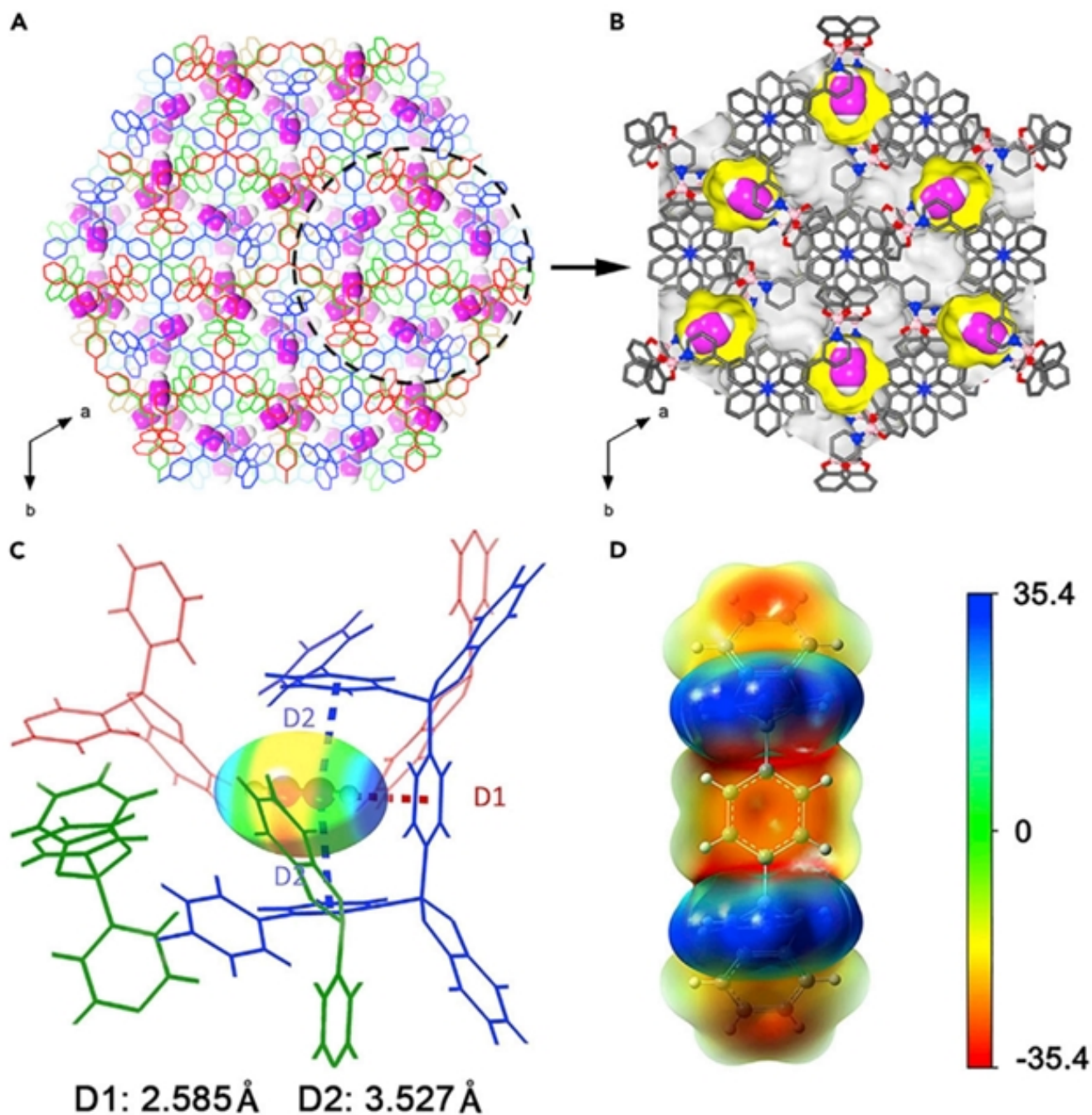


图4：负载乙炔分子的BNF-1a晶体结构及乙炔结合位点附近的静电势。

为了探究吸附机理，作者测试了乙炔客体负载的BNF-1a的单晶结构。客体负载晶体结构表明，乙炔分子位于Wyckoff位点18e位置中的功能位点上。具体来说，乙炔分子位于上下两层的吡啶环之间，形成了三明治结构，分别和吡啶环和硼酸酯上的苯环通过 $\pi \cdots \pi$ 作用和C-H $\cdots \pi$ 作用连接。理论计算表明，硼酸酯苯环具有和吡啶环完全相反的静电势，这种静电势正好与中间的乙炔客体分子的静电势互补。这种匹配的空间静电势可以最大化乙炔分子和骨架之间的相互作用。

在本工作中，作者报道了第一个结晶和高化学稳定的氮硼框架化合物BNF-1。作者通过其原始、

活化和乙炔负载的晶体结构、气体吸附等温线和动态穿透实验对它进行了全面的表征。框架中独特功能位点赋予BNF-1对乙炔分子的高亲和力，从而能够在环境温度下有效分离乙炔和二氧化碳混合物。在这种结晶和稳定的BNF中建立永久孔隙率为建立BNF化学和功能材料铺平了道路。鉴于含有氮给体和硼受体有机分子的丰富性，研究组预计未来还将会有大量氮硼框架被报道，并在各个领域得到广泛的应用。(来源：科学网)

相关论文信息：<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2022.10.023>

作者：张章静等 来源：《化学》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发