

文章编号: 1000-8608(2013)04-0474-05

铜和对苯二甲酸金属有机骨架材料绿色合成

那立艳^{1,2}, 张伟², 华瑞年², 宁桂玲^{*1}

(1. 大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024;

2. 大连民族学院 生命科学学院, 辽宁 大连 116600)

摘要: 采用以水为唯一溶剂的绿色路线合成了金属有机骨架(MOFs)材料。通过将羧酸类配体转化为水溶性铵盐配体, 在水溶液中探索了金属有机骨架材料的绿色合成。以醋酸铜($\text{Cu}(\text{OAc})_2$)和对苯二甲酸(H_2BDC)甲胺盐在水溶液中反应, 获得了化合物 $\text{CuBDC}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 。同时作为参照, 以 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 和 H_2BDC 在 N, N-二甲基甲酰胺(DMF)和水的混合溶液中, 获得了化合物 CuBDC-DMF。通过粉末 XRD、IR、SEM、TGA 以及 N_2 吸附测试等手段对两种产物进行了表征, 结果显示经 140 °C 真空热处理 10 h 后, 化合物 CuBDC-DMF 具有和在水溶液中直接获得的产物 $\text{CuBDC}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 相同的晶体结构及相似的性质, 而且以水作为反应介质的新的合成路线具有便捷、快速、低成本及节约能源等特点。

关键词: 金属有机骨架; 绿色合成; 孔材料

中图分类号: O641 **文献标志码:** A

0 引言

金属有机骨架(MOFs)材料是在微孔晶体材料上发展起来的一种新型功能材料, 由于其在气体存储与分离、催化、药物传递和传感器等方面的应用而备受关注^[1-5]。目前用于合成 MOFs 材料的方法有溶剂诱导沉淀法^[6]、溶剂热合成法^[7]、反相微乳液法^[8]、微波辅助合成法^[9]、超声法^[10]等。然而这些合成方法往往存在反应时间长、反应温度高、大量使用有机溶剂或复杂的反应设备等缺点, 对其实际应用造成了制约, 因而开发快速、简便、节约能源和环境友好的合成路线具有重要意义。

DMF 由于具有较高的沸点(140 °C)和对羧酸类配体良好的溶解能力, 是合成 MOFs 材料经常使用的溶剂。DMF 分子中的氧原子通常以配体或客体分子的形式填充到孔道当中, 因而, 为了获得金属活性中心和开放的骨架结构, 通常要对合成的产物进行热处理, 以除去配位及孔道中的

DMF 分子。如果能在反应中以水代替 DMF 溶剂, 那么不仅能够节约成本, 而且在热处理过程中, 只需将水分子除去即可, 可以明显缩短热处理过程的时间, 降低热处理温度, 进而有效地节约能源。

本文的合成策略是先将非水溶性的配体对苯二甲酸与甲胺反应, 生成水溶性的甲胺羧酸盐; 然后利用水溶性配体与金属盐在水溶液中完成聚合反应。由于 CuBDC 具有独特的磁性、优良的气体分离性能及催化活性^[11], 本文分别在水溶液及 DMF 溶液中进行 CuBDC 的合成探索, 通过对两种反应体系的合成条件及产物性能, 探索羧酸类配体构筑的 MOFs 材料的快速、高效、低能耗合成。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

原料: 试剂均为市售分析纯。

收稿日期: 2012-07-31; 修回日期: 2013-05-05。

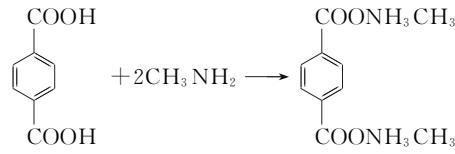
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21173034)。

作者简介: 那立艳(1974-), 女, 博士生, 副教授, E-mail: naliy@dlnu.edu.cn; 宁桂玲*(1958-), 女, 教授, 博士生导师, E-mail: ninggl@dlut.edu.cn。

仪器: 日本岛津 XRD-6000 衍射仪; Nicolet FT-IR 740 红外光谱仪; 日本日立 S-4800 高分辨电子显微镜; Micromeritics ASAP 2020 表面分析仪; 美国 Perkin-Elmer SDTA 851 热失重分析仪。

1.2 合成

1.2.1 水溶性配体前驱体($(\text{NH}_3\text{CH}_3)_2\text{BDC}$)的合成 取 1.667 g(10 mmol)对苯二甲酸, 搅拌下滴加 20%~30% 的甲胺水溶液至溶液澄清, 于真空干燥箱中 20 ℃下减压至溶液黏稠, 室温挥发得白色晶体。将上述晶体用水转移至 100 mL 容量瓶中, 配制成 0.1 mol/L 甲胺盐水溶液, 反应方程式如下:



1.2.2 CuBDC-H₂O 的合成 称取 0.03 g $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于 7 mL 水中, 搅拌下滴入 0.1 mol/L $(\text{NH}_3\text{CH}_3)_2\text{BDC}$ 溶液 3 mL, 马上产生浅蓝色沉淀, 搅拌 2 h 后离心。然后将产物经乙醇洗涤—超声分散—离心两次, 自然干燥。

1.2.3 CuBDC-DMF 的合成 称取 0.03 g $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于 4 mL 水中, 再称取 0.04 g H₂BDC 溶于 6 mL DMF 中, 两种溶液充分溶解后, 搅拌下将配体溶液滴入金属盐水溶液中, 马上产生蓝色沉淀, 搅拌 2 h 后, 静置 2 h, 离心。然后将产物经乙醇洗涤—超声分散—离心两次, 自然干燥。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

两种产物及经 140 ℃ 真空热处理 10 h 后 CuBDC-DMF 的粉末 XRD 谱图见图 1。由图可知有机溶液中获得的 CuBDC-DMF 与水溶液中获得的 CuBDC-H₂O 峰位明显不同(图 1 曲线 a、c), 说明两者结构不同。CuBDC-DMF 是一种已知结构的化合物^[11-12](与本文合成方法不同), 具有开放的骨架结构, 结构中的金属中心铜为五配位, 4 个氧原子来自于 BDC 基团, 另外一个氧原子来自

于 DMF 分子(图 2(a))。当 CuBDC-DMF 在 140 ℃ 真空热处理 10 h 脱除了 DMF 基团后, 其 XRD 谱图(图 1 曲线 b)与 CuBDC-H₂O(图 1 曲线 c)相同。这说明 CuBDC-DMF 高温脱除溶剂分子后, 与在水溶液中一步获得的产物 CuBDC-H₂O 具有相同的结构, 图 2(b)是 CuBDC-H₂O 的可能结构。

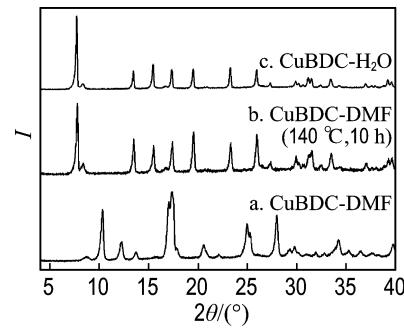


图 1 粉末 XRD 谱图

Fig. 1 Powder X-ray diffraction (PXRD) patterns

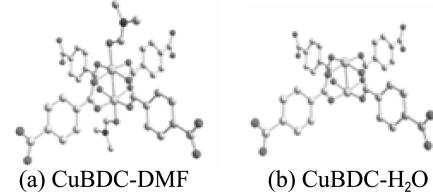


图 2 晶体结构

Fig. 2 Crystal structures

2.2 红外表征

用 KBr 压片法测定了 CuBDC-H₂O、CuBDC-DMF 及经 140 ℃ 真空热处理 10 h 后的 CuBDC-DMF 红外光谱, 见图 3。通过对比吸收峰的位置, 发现 CuBDC-DMF 经热处理后的红外谱图(图 3 曲线 b)与 CuBDC-H₂O(图 3 曲线 c)基本一致, 两个谱图中, 1 575 cm⁻¹ 与 1 398 cm⁻¹ 处的吸收峰归属为 BDC 配体中羧酸基团的非对称伸缩振动和对称伸缩振动; 1 690~1 730 cm⁻¹ 没有出现羰基(C=O)的吸收峰, 说明配体上的羧酸基团已全部去质子化。而在 CuBDC-DMF 的红外谱图(图 3 曲线 a)中, 1 688 cm⁻¹ 处的吸收峰为客体 DMF 中羰基的吸收峰, 1 628 cm⁻¹ 处的吸收峰可归属为与金属中心配位的 DMF 中羰基的吸收

峰, 氧原子与金属中心配位作用的存在, 使得吸收峰向短波数方向移动。 1292 cm^{-1} 处的吸收峰为酰胺中 C—N 键的伸缩振动。以上 3 个与 DMF 相关的特征吸收峰在真空热处理后消失, 说明通过加热, 已成功去除客体 DMF 分子及配位的 DMF 基团, 并且其结构与水溶液中一步获得的产物 CuBDC-H₂O 相同。

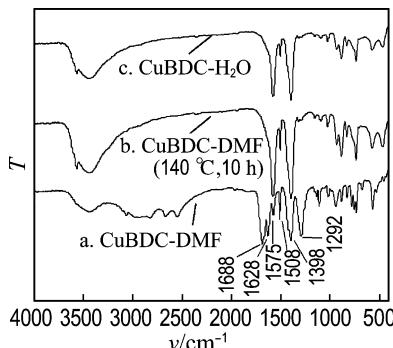


图 3 红外谱图

Fig. 3 IR spectra

2.3 SEM 表征

图 4(a) 和图 4(b) 分别是 CuBDC-DMF 和 CuBDC-H₂O 的扫描电镜照片, 可以看出, 两种合成条件下获得的产物均为方形片状晶体。CuBDC-DMF 晶体长和宽约为 400 nm, 厚度在 50 nm 左右, 与文献报道该化合物的形貌基本一致^[12]; CuBDC-H₂O 晶体长为 10 μm, 宽为 4 μm, 厚度在 1 μm 左右。由于在水溶液中进行反应时, 配体已经提前完成了去质子化的过程, 因而反应速度比较快, 所以 CuBDC-H₂O 的尺寸明显大于 CuBDC-DMF。

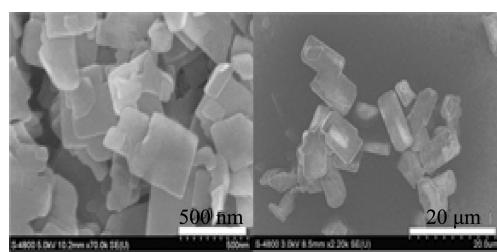


图 4 扫描电镜照片

Fig. 4 SEM images

2.4 吸附测试

采用 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下氮气吸附的方法对两种不同条件下获得的化合物进行了氮气吸附等温测试。样品量约为 0.2 g, 测试前均在 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 10 h, 采用 BET 方法在 $p/p_0 = 0.05 \sim 0.33$ 获得比表面积。从图 5 可以看出, 两种化合物在相对低的压力范围内 ($p/p_0 < 0.1$), 都有一个明显的台阶存在, 然后曲线趋于平缓, 吸附等温曲线为 I 型, 说明了样品中微孔孔道的存在。CuBDC-DMF 和 CuBDC-H₂O 在低压区 ($p/p_0 = 0.01$) 时, 氮气的吸附量分别为 $65\text{ cm}^3/\text{g}$ 和 $68\text{ cm}^3/\text{g}$, 随着压力的升高, 吸附量略有增加, 在高压区 ($p/p_0 = 1.0$) 时, 氮气的吸附总量分别为 $89\text{ cm}^3/\text{g}$ 和 $80\text{ cm}^3/\text{g}$, BET 比表面积分别为 $407\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $439\text{ m}^2/\text{g}$ 。从以上结果可以看出, 在 CuBDC-DMF 脱除客体及配位的 DMF 基团后, 与在水溶液中获得的产物 CuBDC-H₂O 具有相似的比表面及孔结构信息。

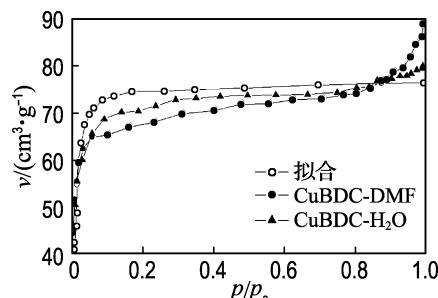


图 5 氮气吸附等温曲线

Fig. 5 N_2 adsorption isotherms

采用巨正则蒙特卡罗法 (grand canonical Monte Carlo) 模拟了 CuBDC-DMF 在 77 K 时的氮气吸附曲线^[13], 见图 5。分子模型是通过 CuBDC-DMF 的实验 XRD 晶体学数据建立的。采用通用力场 (UFF) 描述 MOF 骨架原子^[14], N_2 力场参数为 $\sigma = 0.331\text{ nm}$, $\epsilon = 36\text{ K}$ 。利用 Music code 软件进行模拟^[15], 并用 BET 方法对模拟吸附等温线的线性段 ($p/p_0 = 0.001 \sim 0.015$) 进行拟合, 进而得到 BET 方程参数及比表面积, 结果如图 6 所示。模拟吸附曲线及理论比表面积均与实验结果接近。

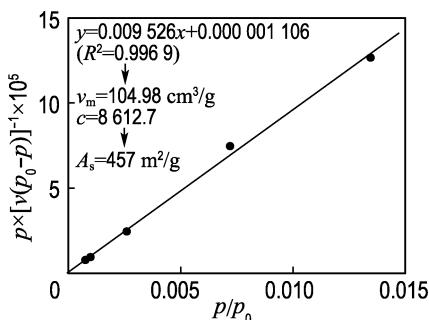


图 6 BET 法比表面积计算

Fig. 6 Specific surface area calculation by the BET method

2.5 热稳定性测试

对 CuBDC-DMF、CuBDC-H₂O 及经 140 ℃ 真空热处理 10 h 后 CuBDC-DMF 进行了热失重分析, 温度区间为 30~500 ℃, 氮气气氛。CuBDC-DMF 热失重曲线(图 7 曲线 a)显示该化合物在 90~250 ℃ 失重值约为 27%, 100 ℃ 左右的失重可归属为水分子的脱除, 在 140~250 ℃ 的失重可归属为配体 DMF 的失去, 温度超过 300 ℃, 化合物的骨架开始塌陷。图 7 中曲线 c 是 CuBDC-H₂O 的热失重曲线, 可以看出化合物在 200 ℃ 之前基本没有失重, 骨架结构可稳定存在至 300 ℃。图 7 中曲线 b 是 CuBDC-DMF 经真空热处理后的热失重情况, 热失重曲线与 CuBDC-H₂O 的基本相同, 说明热处理过程除去了配位的 DMF 分子后, CuBDC-DMF 与 CuBDC-H₂O 拥有相同的骨架热稳定性能。

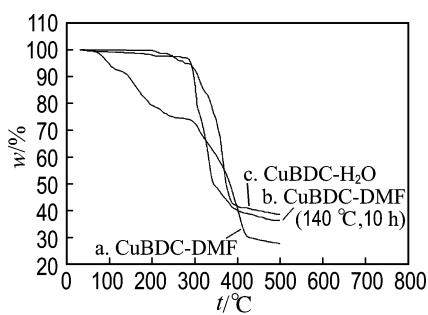


图 7 热失重曲线

Fig. 7 TGA curves

3 结 论

(1) 通过水溶性羧酸甲胺盐配体的合成, 开发

出一种一步绿色合成金属有机骨架材料的新方法。

(2) 对比有机体系和水体系中 CuBDC 合成过程及产物性质, 发现有机体系下获得的配合物在真空热处理除去配位的溶剂分子后, 与在水溶液中一步获得的产物具有相同的结构和相似的性质。但以水溶液代替有机溶剂使用, 不仅降低了合成成本, 减少了污染, 同时缩短了真空热处理过程的时间, 降低了热处理温度。

(3) 本文开发的水溶液合成路线具有简便、快速、节能和环保的特点, 该绿色合成路线具有可推广性, 可用于更多以羧酸类配体构筑的金属有机骨架材料的合成。

参 考 文 献 :

- [1] Murray L J, Dinca M, Long J R. Hydrogen storage in metal-organic frameworks [J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, **38**(5):1294-1314.
- [2] Li J R, Kuppler R J, Zhou H C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks [J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, **38**(5):1477-1504.
- [3] WU Chuan-de, HU Ai-guo, ZHANG Lin, et al. A homochiral porous metal-organic framework for highly enantioselective heterogeneous asymmetric catalysis [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**(25):8940-8941.
- [4] Horcajada P, Serre C, Vallet-Regi M, et al. Metal-organic frameworks as efficient materials for drug delivery [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, **45**(36):5974-5978.
- [5] CHEN Bang-lin, WANG Liang-bo, XIAO Yun-qing, et al. A luminescent metal-organic framework with Lewis basic pyridyl sites for the sensing of metal ions [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, **48**(3):500-503.
- [6] Oh M, Mirkin C A. Chemically tailorable colloidal particles from infinite coordination polymers [J]. *Nature*, 2005, **438**(7068):651-654.
- [7] Jung S, Oh M. Monitoring shape transformation from nanowires to nanocubes and size-controlled

- formation of coordination polymer particles [J]. **Angewandte Chemie International Edition**, 2008, **47**(11):2049-2051.
- [8] Rieter W J, Taylor K M, An H, et al. Nanoscale metal-organic frameworks as potential multimodal contrast enhancing agents [J]. **Journal of the American Chemical Society**, 2006, **128**(28):9024-9025.
- [9] Ni Z, Masel R I. Rapid production of metal-organic frameworks via microwave-assisted solvothermal synthesis [J]. **Journal of the American Chemical Society**, 2006, **128**(38):12394-12395.
- [10] QIU Ling-guang, LI Zong-qun, WU Yun, et al. Facile synthesis of nanocrystals of a microporous metal-organic framework by an ultrasonic method and selective sensing of organoamines [J]. **Chemical Communications**, 2008(31):3642-3644.
- [11] Carson C G, Hardcastle K, Schwartz J, et al. Synthesis and structure characterization of copper terephthalate metal-organic frameworks [J].
- European Journal of Inorganic Chemistry**, 2009(16):2338-2343.
- [12] XIN Zhi-feng, BAI Jun-feng, SHEN Yong-ming, et al. Hierarchically micro- and mesoporous coordination polymer nanostructures with high adsorption performance [J]. **Crystal Growth & Design**, 2010, **10**(6):2451-2454.
- [13] Walton K S, Snurr R Q. Applicability of the BET method for determining surface areas of microporous metal-organic frameworks [J]. **Journal of the American Chemical Society**, 2007, **129**(27):8552-8556.
- [14] Karra J R, Walton K S. Effect of open metal sites on adsorption of polar and nonpolar molecules in metal-organic framework Cu-BTC [J]. **Langmuir**, 2008, **24**(16):8620-8626.
- [15] Gupta A, Chempath S, Sanborn M J, et al. Object-oriented programming paradigms for molecular modeling [J]. **Molecular Simulation**, 2003, **29**(1):29-46.

Green synthesis of copper-1,4-benzenedicarboxylate metal-organic framework

NA Li-yan^{1,2}, ZHANG Wei², HUA Rui-nian², NING Gui-ling^{*1}

(1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. College of Life Science, Dalian Nationalities University, Dalian 116600, China)

Abstract: A green process for the synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) particles that uses water as the only solvent is presented. The strategy is to convert carboxylic acids ligands into carboxylate ammonium salts ligands which have high solubility in water, thus allowing the synthesis to be performed in water. CuBDC-H₂O (BDC=1,4-benzenedicarboxylate) is synthesized by mixing aqueous solutions of Cu(OAc)₂ and the methylammonium salt of H₂BDC. As a reference, CuBDC-DMF is obtained by mixing water solution of Cu(OAc)₂ with DMF solution of H₂BDC. The two compounds are characterized by powder XRD, IR, SEM, TGA and N₂ and adsorption measurements. The experimental results reveal that after evacuation at 140 °C for 10 h, CuBDC-DMF has the same crystal structure and properties with CuBDC-H₂O, and the new synthetic route performed in water solution has the advantages of being straight forward, rapid, cheap and energy-saving.

Key words: metal-organic frameworks; green synthesis; porous materials