

溶剂热/水热条件下空旷结构草酸锌的合成

胡娟 高秋明*

(高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

应用水热法及溶剂热方法, 选择两种模板剂 1, 2-丙二胺和 4, 5-二氮芴-9-酮连氮(L) 设计合成了草酸锌空旷结构材料 $[\text{Zn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3][\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I) 和 $[\text{Zn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{L} \cdot 6[\text{H}_2\text{O}]$ (II), 使用 CHN 元素分析、XRD、IR、SEM、TG 等方法确定了化合物的基本组成, 并对其结构进行了表征。

关键词: 草酸锌 空旷结构 水热 溶剂热
分类号: O614.24*1

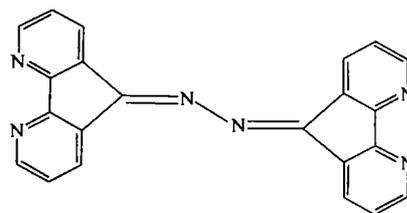
近年来, 无机-有机复合新材料特别是空旷结构金属有机聚合物方面的理论研究取得了很大的进展。这类聚合物在选择性催化、有机分子识别、亲油性主客体分子离子交换、超高纯度分离、生物超导材料、光电材料、磁性材料和芯片等新材料开发中显示了诱人的潜在应用前景^[1-3]。另外, 由于此类化合物包含丰富的配位化学理论、结构可以根据骨架有机基团的设计而调变、功能随有机功能基团的改变而变化、以及孔道结构的疏水性和柔韧性, 使其成为目前功能材料研究中很重要的一类聚合物。过去数十年来, 人们的工作重点一直集中在较为刚性的无机材料硅铝沸石分子筛、磷铝微孔化合物, 近几年又拓展到了硫族或氟化物等微孔材料研究中^[4-6]。空旷结构一维链、二维层或三维孔道结构的草酸盐在某种程度上和磷酸盐有一定相似之处, 草酸根具有拉长四面体几何构型, 热稳定性接近或略低于磷酸盐, 目前在有机胺存在下合成的微孔锡、锌、钒、铜等草酸化合物已有报道^[7]。这里, 我们分别使用两种不同的有机胺作模板剂, 合成了两种不同结构的空旷结构草酸锌的化合物。

1 实验部分

模板剂 L($\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_6$) 按文献^[8]方法制备, 其它分析纯试剂均是直接购得, 使用前未做任何处理。试

剂来源如下: 硝酸锌(分析纯), 中国医药(集团)上海化学试剂公司; 草酸(分析纯)永华特种化学试剂厂; 无水乙醇(分析纯), 上海振兴化工一厂; 三氯甲烷(分析纯), 上海凌峰化学试剂有限公司; 邻菲罗林(分析纯), 中国医药(集团)上海化学试剂公司; 高锰酸钾(分析纯), 金山区兴塔美兴化工厂; 1, 2-丙二胺(分析纯), 上海三爱思试剂有限公司; 水合肼(分析纯), 上海化学试剂有限公司。

L 的结构式如下所示:



1.1 样品制备

1.1.1 1, 2-丙二胺为模板剂的空旷结构草酸锌的制备

称取硝酸锌 2.97g(0.01mol) 溶于 20mL 去离子水中, 持续搅拌下加入 2.52g(0.02mol) 草酸, 有白色沉淀生成, 继续搅拌下加入 4.3mL(0.05mol) 1, 2-丙二胺, 得到澄清透明溶液。将此溶液装入 25mL 反应釜中, 放入 110℃ 烘箱中, 依次经 65h、113h、161h 晶化后依次取出, 冷却至室温后, 过滤、干燥。

收稿日期: 2002-09-23。收修改稿日期: 2002-11-11。

中国科学院“百人计划”基金资助项目, 国家自然科学基金资助项目(No. 20201013)。

* 通讯联系人。E-mail: qmgao@mail.sic.ac.cn

第一作者: 胡娟, 女, 27 岁, 硕士; 研究方向: 新型空旷结构无机材料。

1.1.2 4,5-二氮芴-9-酮连氮(L)为模板剂的 空旷结构草酸锌的制备

称取硝酸锌 1.50g(5mmol)溶于 10.0mL 无水乙醇中。另称取 1.3g(0.01mol)草酸溶于 15.0mL 无水乙醇中,持续搅拌下,将草酸溶液倾入硝酸锌溶液中。然后,再将 3.6g L 溶于 15.0mL 三氯甲烷并加入之前的混合物中,继续搅拌 30min。然后将此混合物转入 25mL 反应釜中,置入 110℃ 烘箱。依次于 65h、113h、161h、209h 将反应釜取出,冷却至室温后,过滤、干燥。

1.2 样品表征

锌含量采用络合滴定法,C、H、N 元素分析采用德国 Elementar Zario EL 元素分析仪;XRD 应用日本理学 Regaku X-射线衍射仪;IR 光谱应用美国尼高力公司 Nenuxe 型 FT-IR 红外光谱仪;SEM 应用日本 Shidzu EPMA-8705QH2 电子探针仪;TG-DTA 应用德国 Netzsch STA 449C TG-DTA 联用热分析仪获得。

2 结果与讨论

2.1 元素分析

表 1 列出两种材料的元素分析结果及计算分子式。

2.2 XRD 分析

图 1 为 $[\text{Zn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3][\text{C}_3\text{H}_{12}\text{N}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I) 的不同时间的 XRD 图。从下到上,反应时间依次为 65h、113h、161h。从图中可以看出,反应时间为 65h 时,得到结晶良好的新相 I。随着反应时间的增加,产物结晶度逐渐降低,表现在 XRD 谱峰强度在 113h 和 161h 逐步下降,说明该物质水热稳定性较低。所以,制备此化合物时反应的时间一般不宜超过 65h。XRD 在 8.9° ($d = 9.9\text{\AA}$) 出现一个强衍射峰,说明晶胞体积较大;组成分析表明,结构中存在有机模板剂,进一步说明该物质是空旷结构材料。

图 2 为 $[\text{Zn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{L} \cdot 6[\text{H}_3\text{O}]$ (II) 的 XRD 图。从下到上,反应时间分别为 65h、113h、161h、209h。不同时间各组衍射峰稍有不同,归因于晶体

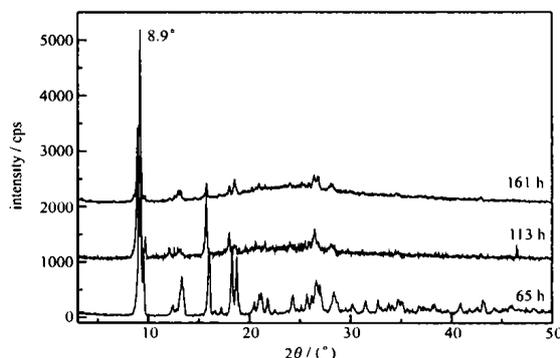


图 1 化合物 I 在不同反应时间的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of sample I at different times

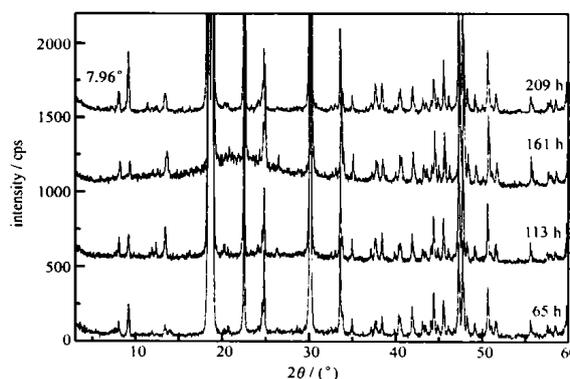


图 2 化合物 II 在不同反应时间的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of sample II at different times

颗粒大小及晶面的生长引起的。样品 I 的合成反应过程和 II 基本相同,加热时间为 65h,但是两者之间选择的溶剂不同。样品 I 合成中应用水为溶剂,主要考虑硝酸锌、草酸、1,2-丙二胺在水中溶解度较高,活性较大;样品 II 合成中应用乙醇与三氯甲烷混合溶剂,主要考虑硝酸锌、草酸在乙醇中溶解度较高,模板剂 L 可以溶解于三氯甲烷溶剂中,而且乙醇溶液和三氯甲烷溶液可以互溶,有利于提高各组份的活性,使反应有效进行。从图 2 可以看出,增加反应时间,样品 II 结晶度仍然很高,说明其水热稳定性较高,所以反应时间较为宽松。XRD 在 7.96° ($d = 11.09\text{\AA}$) 出现一个弱衍射峰,说明晶胞体积比较大;组成分析表明,结构中存在有机模板剂 L,说明该物质是空旷结构材料。

表 1 化合物 I 和 II 元素分析结果和计算分子式

Table 1 Elemental Analyses and Calculated Formulas of Compounds I and II

compound	C/wt%	H/wt%	N/wt%	Zn/wt%	calculated formula
I	22.04	2.86	5.17	27.06	$\text{Zn}_2\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_{13}$
II	28.99	1.09	5.07	21.84	$\text{Zn}_2\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_{18}$

2.3 化合物 I 和 II 的红外光谱

图 3 为样品 I 和 II 的红外光谱图。从图 3a 红外光谱吸收峰的位置可以看出, 3458cm^{-1} 归属为水羟基的伸缩振动峰, 3406cm^{-1} 和 3323cm^{-1} 归属为 1, 2- 丙二胺 N-H 键的伸缩振动峰。 2962cm^{-1} 和 2875cm^{-1} 为归属 1, 2- 丙二胺的 CH_2 基的反对称伸缩振动和对称伸缩振动。 2731cm^{-1} 归属为 C-N 键伸缩振动。 1763cm^{-1} 归属为草酸根 C=O 键伸缩振动。 1585cm^{-1} 归属为 N-H 键平面剪式振动。 1408cm^{-1} 归属为羧基基团振动。 1196cm^{-1} 、 925cm^{-1} 和 832cm^{-1} 为 Zn-O 键弯曲振动。 717cm^{-1} 归属为 COO^- 根非平面变角振动。从图 3b 红外光谱吸收峰的位置可以看出, 3388cm^{-1} 归属为 -N=N- 键的伸缩震动。 1627cm^{-1} 归属为 COO^- 的基团振动。 1363cm^{-1} 归属为 C=N 键的伸缩振动。 1321cm^{-1} 归属为 $-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ 基团的振动峰。 750cm^{-1} 归属为 COO^- 基团的伸缩振动峰。上述结果表明有机模板剂 1, 2- 丙二胺和 L 存在于结构中。

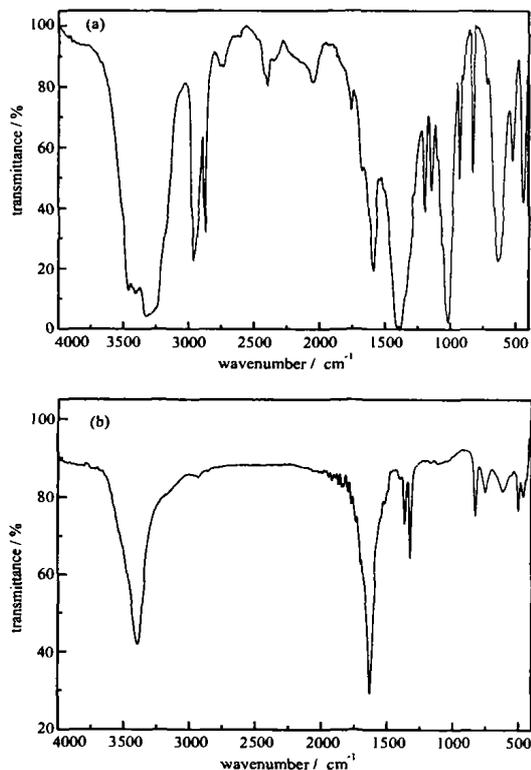


图 3 化合物 I(a) 和 II(b) 的 IR 图

Fig. 3 FT-IR spectra of samples I(a) and II(b)

2.4 化合物 I 和 II 的 SEM 图

图 4a 是化合物 I 在放大倍数为 6000 的 SEM

图。从图可以看出样品 I 为 $(2 \sim 4) \mu\text{m} \times (0.3 \sim 0.6) \mu\text{m} \times (0.3 \sim 0.6) \mu\text{m}$ 四方柱形晶体, 聚在一起形成团簇。图 4b 是化合物 II 在放大倍数为 6000 时的 SEM 图, 大小为 $(4 \sim 6) \mu\text{m} \times (0.4 \sim 0.6) \mu\text{m} \times (0.1 \sim 0.4) \mu\text{m}$ 四方柱形晶体, 且结晶完全, 可看出样品 I 和 II 是纯相。

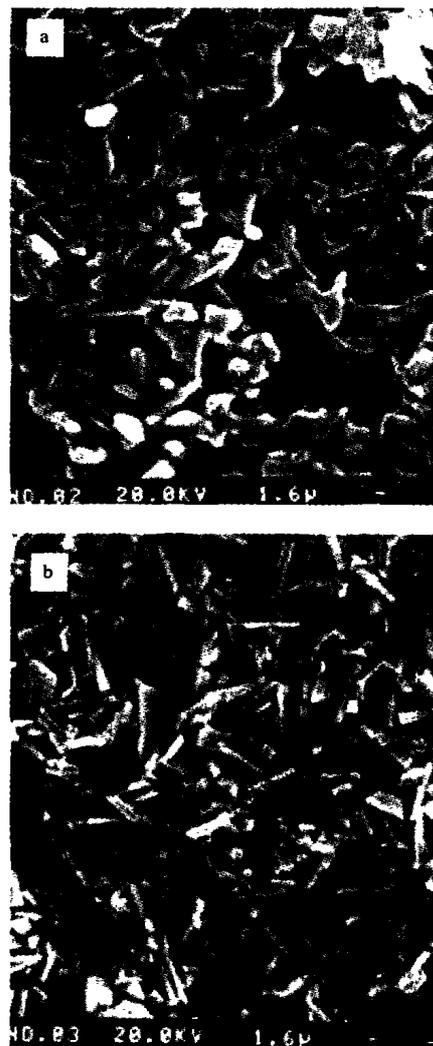


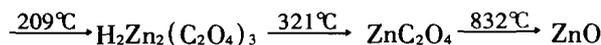
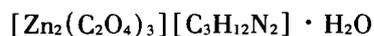
图 4 化合物 I(a) 和 II(b) 的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of compounds I(a) and II(b)

2.5 化合物 I 和 II 的热分析

图 5a 为化合物 I 的热分析曲线图。从曲线可以看出, 在 94°C 时失重 $3.69(\text{wt}\%)$, 归属为结晶水的失去, 对应一个小的吸热峰。 209°C 时失重 $15.74(\text{wt}\%)$, 是吸热反应, 归属为化合物中有机胺被破坏脱除。 321°C 时, 失重量为 $22.73(\text{wt}\%)$, 归属为结晶水的失去并剩下草酸锌, 最后在 832°C 时再失重 $24.61(\text{wt}\%)$ 。最后, 剩余 $33.17(\text{wt}\%)$ 归属为 ZnO

的含量。化合物分解的基本过程如下:



在通氮气条件下, 将化合物烧结到热重反应的各个相变点以验证推测的准确性, 测得各个相变点的 XRD(图 6a), 和标准图谱相对照, 发现推测结论正确。

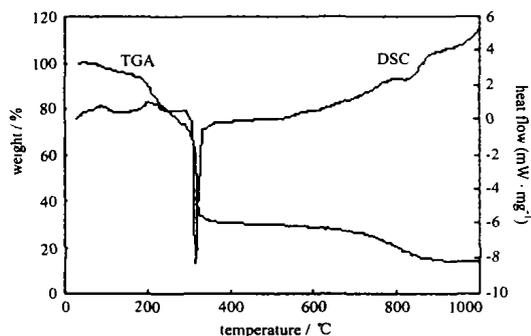


图 5a 化合物 I 的 TG/DSC 的曲线

Fig. 5a TG/DSC curves of sample I

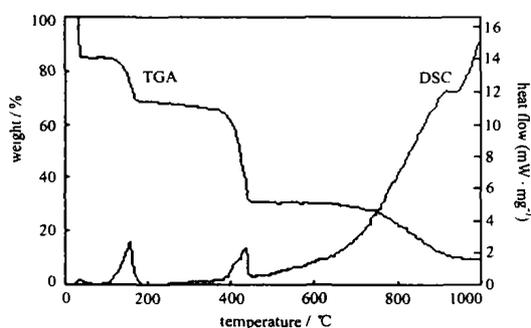
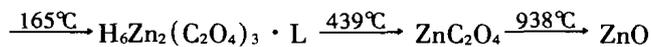
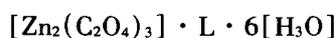


图 5b 化合物 II 的 TG/DSC 的曲线

Fig. 5b TG/DSC curves of sample II

图 5b 为化合物 II 的热分析曲线。从曲线可以看出, 在 165°C 时失重 13.13%, 是吸热反应。在 439°C 时, 失重 41.31%, 也是吸热反应。在 938°C 时失重 26.83%, 是放热反应。最后, 剩余 18.73%, 是 ZnO。化合物 II 的分解过程基本如下:



在通氮气条件下, 将化合物烧结到热重反应的各个相变点以验证推测的准确性, 测得各个相变点的 XRD(图 6b), 和标准图谱相对照, 发现推测结论正确。

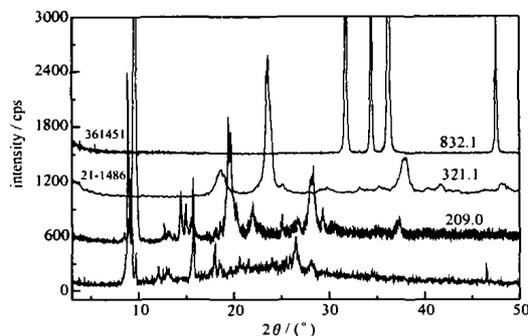


图 6a 化合物 I 的热解跟踪 XRD 图

Fig. 6a XRD patterns of sample I at different temperatures

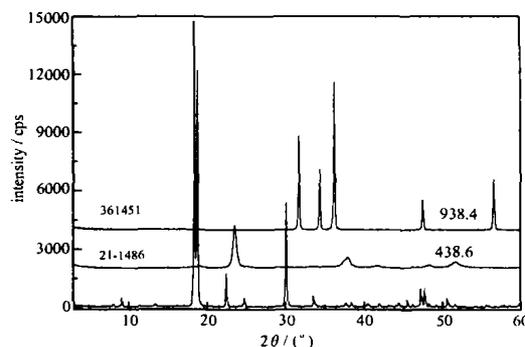


图 6b 化合物 II 的热解跟踪 XRD 图

Fig. 6b XRD patterns of sample II at different temperatures

3 结 论

本文合成了两种草酸锌的空旷结构材料, 并使用一系列测试手段基本确定了两种化合物的组成和结构, 探讨了两种化合物的合成条件, 并通过对化合物的性质的表征表明是两种新的化合物。化合物 I 在加热时不太稳定, 容易失水, 这是因为它的结晶水可能存在于孔道中, 结合力弱。而在化合物 II 中, 结晶水可能以氢键与骨架互相连接。

参 考 文 献

- [1] Takeda N., Umento K., Yamaguchi K., Fujita M. *Nature*, **1999**, **398**, 1794.
- [2] Abrahamms B. F., Egan S. J., Robson R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, **121**, 3535.
- [3] Hong M. C., Zhao Y. J., Su W. P., Cao R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**, 4819.
- [4] Bowes C. L., Ozin G. A. *Adv. Mater.*, **1996**, **8**, 13.
- [5] Conrad O., Jansen C., Krebs B. *Angew. Chem. Int. Ed.*

- 1998, 37, 3208. Cheetham A. K. *Chem. Mater.*, 1999, 11, 1633.
- [6] Ayyappan S., Cheetham A. K., Natarajan S., Rao C. N. R. *Chem. Mater.*, 1998, 10, 3746. [8] Wang Y., Rillema D. P. *Tetrahedron*, 1997, 53(37), 12337.
- [7] Natarajan S., Vaidyanathan R., Rao C. N. R., Ayyappan S.,

Zinc Oxalates with Open Frameworks Synthesized by Solvothermal/Hydrothermal Methods

HU Juan GAO Qiu-Ming*

(State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructures,
Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)

Two kinds of novel open frameworks zinc oxalates, $[\text{Zn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3][\text{C}_3\text{H}_{12}\text{N}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I) and $\text{Zn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{L} \cdot 6[\text{H}_3\text{O}]$ (II), have been synthesized by solvothermal or hydrothermal methods in the presences of different kinds of amines, $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}_2$ and 4, 5-diazafluren-9-one- N_2 . The composites and structures were conformed by elemental analyses, XRD, IR, SEM, and TG/DSC, etc.

Keywords: zinc oxalates open frameworks hydrothermal solvothermal