

基于糖苷芳香酸酯的金属有机材料的制备与研究

杨瑞环¹ 张 驰^{*,1,2} 霍冀川¹ 曲 鹏¹

(¹ 西南科技大学材料科学与工程学院, 绵阳 621010)

(² 新西兰奥克兰大学化学科学学院, 奥克兰 1142, 新西兰)

摘要: 选用甲基葡萄糖苷和邻苯二甲酸酐为原料, 在三乙胺的催化作用下合成了具有配位能力的齿状有机酯配体甲基葡萄糖苷芳香酸酯(MGAE)($C_{15}H_{18}O_9$, $C_{15}H_{16}O_8$, $C_{22}H_{30}O_{14}$, $C_{23}H_{22}O_{12}$, $C_{31}H_{26}O_{15}$ 或 $C_{39}H_{30}O_{18}$)配体; 然后, 将该新型有机酯配体与金属盐溶液在模板剂三乙胺的作用下经配位制备出一系列 MGAE 金属有机化合物, 并采用 FT-IR, XRD, TGA, FSEM, EDS 和 BET 等表征手段对所得的 MGAE 金属有机化合物进行表征。结果表明: 配位过程中主要是 MGAE 中的羰基参与反应, 且影响配合物性能的主要是 MGAE 中的有机配体和金属阳离子。

关键词: 甲基葡萄糖苷; MGAE; MGAE-金属配合物; 金属有机材料

中图分类号: O63; TB383

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)05-1073-06

DOI: 10.11862/CJIC.2014.180

Preparation and Study of a Novel Glucoside Aromatic Ester Based Metal Organic Material

YANG Rui-Huan¹ ZHANG Chi^{*,1,2} HUO Ji-Chuan¹ QU Peng¹

(¹School of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010, China)

(²School of Chemical Sciences, The University of Auckland, Auckland 1142, New Zealand)

Abstract: Dentate organic ester ligands methyl glucoside aromatic ester based ligands (MGAE ligand) ($C_{15}H_{18}O_9$, $C_{15}H_{16}O_8$, $C_{22}H_{30}O_{14}$, $C_{23}H_{22}O_{12}$, $C_{31}H_{26}O_{15}$ or $C_{39}H_{30}O_{18}$) with complexation ability were, through the catalysis of triethylamine, synthesized using methyl glucoside and phthalic anhydride as selected raw materials. Then, a series of MGAE ligand based metal-organic coordination compounds were prepared in the involvement of triethylamine as a template agent through complexing the new type of organic ligands with metal salt solution. Then the MGAE ligand based complexes were characterized using FT-IR, XRD, TGA, FSEM, EDS and BET. The results showed that the complexation is chiefly due to the involvement of carbonyl in the MGAE ligand and the performance of complexes is mainly influenced by the MGAE ligands and metal cations.

Key words: methyl glucoside; MGAE; MGAE-metal complex; metal organic material

0 引 言

金属有机骨架化合物(metal organic frameworks, 简称 MOFs)是一种新型的多孔材料, 因其具有高孔性、比表面积大、合成方便、骨架规模大小可变以及

可根据目标要求作化学修饰、结构丰富等优点^[1], 在气体吸附分离^[2-3]、催化剂^[4-6]、磁性材料^[7]、光学材料^[8]和药物释放^[9]等领域受到人们的广泛关注, 已经成为材料化学领域中的一个研究热点^[10-12]。

MOFs 是由含氧、氮等的多齿有机配体(大多是

收稿日期: 2013-10-08。收修稿日期: 2013-12-26。

四川省科技厅国际合作项目(No.2011HH0020), 西南科技大学博士基金(No.10zx7104), 西南科技大学平台科研基金(No.13zxp08)。

*通讯联系人。E-mail: zcbomac@gmail.com

芳香多酸和多碱)与金属离子或金属簇通过自组装的方式,由金属离子或金属簇作为顶点,经过刚性的或半刚性的有机配体连接而成的网状骨架结构^[8,13]。1995年由Yaghi教授^[14]首次合成了MOF-5储氢材料,并在2003年Science杂志上报道了测试结果。2005年,Yaghi教授^[15]通过改变MOF-5的有机联结体制备了一系列IRMOFs材料,分析和研究它们的储氢性能。Millward和Yaghi等^[16]测得MOF-177对CO₂的吸附能力明显高于沸13X和活性炭粉末等传统材料。Snejko等^[17]综合了磺酸的强酸性和稀土元素的催化活性这两个因素,利用1,5-二磺酸萘的钠盐(NDS)与Ln(NO₃)₃·6H₂O(Ln=La、Pr和Nd)通过水热合成得到3种配位化合物,即MOFs催化材料。刘丽丽等^[18]采用合成后共价修饰法和一锅法分别制备了催化剂IRMOF-3-SI-Au(PS)和IRMOF-3-SI-Au(OP)探索了这两种催化剂在醛、炔和胺三组分偶联反应中的催化性能。Qiu研究小组报道的JUC-48材料^[19],在它的六边形的孔道中组装了激光染料分子:罗丹明6G,组装后的荧光性能较为理想,且可随温度变化,充分说明MOFs材料在荧光领域大有可为。近年来,一些稀土元素也用于合成MOFs材料^[20]。由此可见,MOFs材料已经被广大科研工作者所重视。

甲基葡萄糖苷是一种用途广泛的有机原料,它是一种带有独特环状结构的四羟基多元醇,具有非离子型表面活性剂的属性^[21]。该糖苷分子上含有四个羟基官能团,很容易与羧酸等发生反应来达到改性的目的。只要改性的基团本身具有孤对电子或含有游离电子的官能团,该化合物就可能与过渡金属离子配位。通过分子重排和自组装最终形成一种具有拓扑状结构的金属配合物。目前,关于将生物质材料改性后的新型有机配体用于金属有机材料制备的报道还很少^[22-23]。

本文以自然界普遍存在的生物质材料——甲基葡萄糖苷作为基体,借助化学改性,将含有孤对电子的齿状特征官能团引入到糖苷分子中,合成芳香酸酯,并采用MOFs材料的制备方法和配位原理,将芳香酸酯与金属盐溶液配位来制备具有一定比表面积的材料。主要以制得的MGAE作为有机配体,通过扩散法在模板剂三乙胺的作用下与不同的金属离子配位来制备一系列金属配合物,并对制得的配合物进行较全面的表征。

1 实验部分

1.1 实验材料

甲基葡萄糖苷,阿拉丁化学有限公司;硝酸镉,硝酸铅,醋酸锌,三乙胺,邻苯二甲酸酐,丙酮,分析纯,成都科龙化工试剂厂;氯化锌,分析纯,成都市联合化工试剂研究所;蒸馏水,实验室自制。

1.2 仪器设备

101型电热鼓风干燥箱,北京市永光明医疗仪器厂;Cp225D电子计数天平,德国Sartorius公司;DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器,江苏金坛仪器厂;Spectrum One型傅立叶变换红外光谱仪(KBr压片,测试范围:500~4 000 cm⁻¹),美国;SDT Q600同步热分析仪(N₂气氛,流量:100 mL·min⁻¹,升温速率10 °C·min⁻¹,温度范围:室温~650 °C),美国TA公司;X'Pert PRO X射线衍射仪(扫描角度3°~80°,铜靶,电压:40 kV;电流:40 mA),荷兰帕纳科公司;Ultra 55场发射扫描电镜(表面镀金,电压:15 kV),德国蔡司公司;Oxford IE450X-Max80能谱仪,牛津仪器公司;NOVA 3000比表面积测试仪(100 °C条件下热处理2 h,77 K条件下氮气吸附脱附),美国康塔公司。

1.3 MGAE-金属配合物的制备

1.3.1 MGAE的合成

称取邻苯二甲酸酐23 g将其倒入三口烧瓶中,加入100 mL丙酮,在50 °C条件下搅拌使其完全溶解,之后加入10 g甲基葡萄糖苷,将温度升至70 °C后加入10 mL三乙胺作为催化剂,混合溶液在搅拌条件下回流反应8 h,白色浑浊溶液逐渐变为透明的无色液体,冷却至室温后,使用无水硫酸镁干燥,过滤,所得滤液在60 °C条件下搅拌加热除去丙酮溶剂,得到粘稠的无色液体产物。所得产物经硅胶板(石油醚和丙酮作为展开剂,V_{石油醚}/V_{丙酮}=1:1)点板,证明产物中不含邻苯二甲酸酐。

1.3.2 配合物的制备

称取25 g的MGAE溶解在120 mL的丙酮中。分别称取15 g硝酸镉,硝酸铅,氯化锌和醋酸锌溶解在100 mL蒸馏水中。分别量取20 mL MGAE溶液和20 mL金属盐溶液将其混合,搅拌条件下逐滴加入三乙胺来调节溶液的酸碱度,随着三乙胺的加入,混合溶液逐渐有固体析出,将混合溶液pH值调至7~8后在室温条件下搅拌4 h使其充分配合。所得混合溶液经过滤后得到的固体产物依次用蒸馏

水和丙酮洗涤数次,之后置于 60 ℃烘箱中干燥至恒重。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 和 EDS的结果分析

MGAE 及其与硝酸镉、硝酸铅、氯化锌和醋酸锌等金属盐溶液形成的配合物的红外光谱图如图 1 所示。MGAE 在 $3\,500\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 之间有一宽而强的峰,此峰是羟基的特征吸收峰,可能是甲基葡萄糖苷分子上未完全反应的羟基或者游离的羧基上的羟基吸收峰; $3\,000\text{ cm}^{-1}$ 左右处的吸收峰为甲基葡萄糖苷分子上的甲基吸收峰; $1\,727\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是羰基的特征吸收峰; $1\,601$ 、 $1\,584$ 、 $1\,487$ 和 $1\,452\text{ cm}^{-1}$ 对应于苯环的特征吸收峰; $1\,272\text{ cm}^{-1}$ 是碳氧键的吸收峰;而在 $1\,000\text{ cm}^{-1}$ 到 $1\,200\text{ cm}^{-1}$ 之间的双肩峰是糖环的特征吸收峰^[24]。与 MGAE 的红外光谱图相比,配合物在 $1\,727\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰几乎被完全抑制,表明羰基在配位过

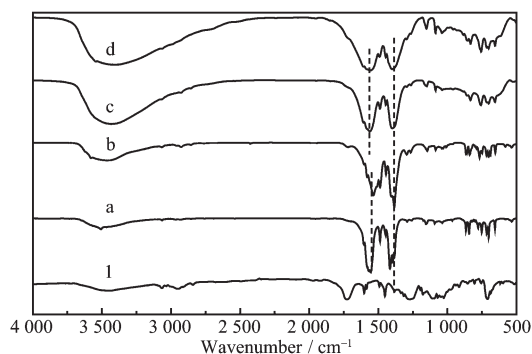


图 1 MGAE(1)及其与(a) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, (b) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, (c) ZnCl_2 和(d) $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 形成的配合物的红外谱图

Fig.1 FT-IR spectra of the MGAE (1) and the complexes of the MGAE with $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, (b) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, (c) ZnCl_2 , (d) $\text{Zn}(\text{Ac})_2$

程中参与了反应,同时,图 2 的配合物能谱图中所含的金属元素说明羰基与金属元素发生了反应。图 1b 中(Pb -MGAE 配合物)羰基的特征吸收峰未被完全抑制,可能是由于铅离子与 MGAE 未完全配位。所得的配合物在 $1\,400\text{ cm}^{-1}$ 到 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 之间的吸收峰是苯环的特征吸收峰,说明所得配合产物中含有苯环结构。

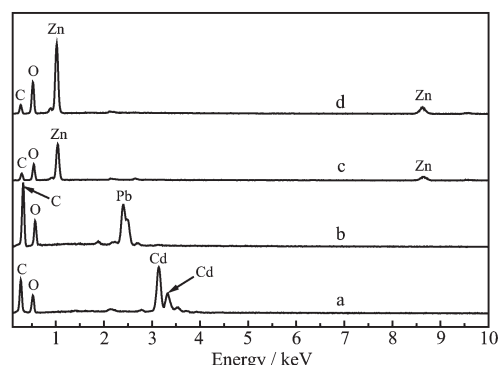


图 2 MGAE 与(a) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, (b) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, (c) ZnCl_2 和(d) $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 形成的配合物的能谱图

Fig.2 Energy spectrum of the complexes of the MGAE with (a) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, (b) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, (c) ZnCl_2 , (d) $\text{Zn}(\text{Ac})_2$

2.2 结构分析

MGAE 与不同的金属盐溶液形成的配合物的 XRD 衍射谱图如图 3 所示。文献报道:合成的 MOFs 材料一般结晶度较差,甚至有时为非晶态物质^[8],而此衍射图谱恰恰说明了这个问题。从图 3 看出,配合物的衍射图谱均在 $2\theta < 10^\circ$ 的位置出现了一明显的衍射峰,由 FT-IR 和 XRD 的分析结果可以得知,此峰可能为所得配合物的衍射峰^[25]。通过比较,可得出 MGAE 与硝酸镉(a)和硝酸铅(b)形成的配合物的衍射图谱差异较大,与氯化锌(c)和醋酸锌(d)形成的配合物的衍射图谱差别不大,说明配体

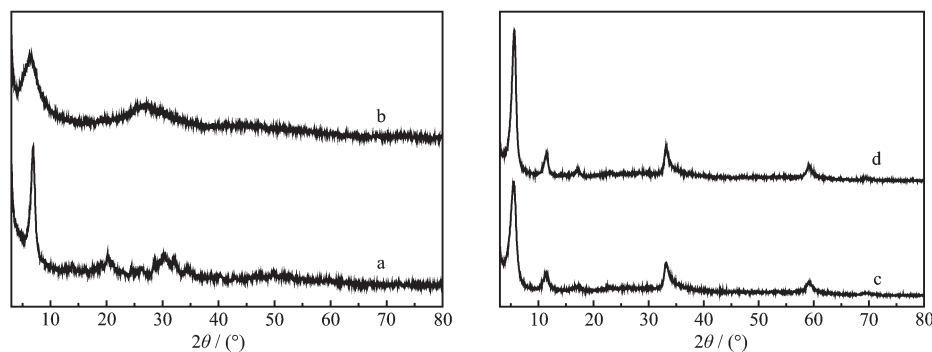


图 3 MGAE 与(a) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, (b) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, (c) ZnCl_2 和(d) $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 形成的配合物的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of the complexes of MGAE with (a) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, (b) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, (c) ZnCl_2 , (d) $\text{Zn}(\text{Ac})_2$

MGAE 与不同的金属离子配位得到的配合物在结构上具有一定的差异性。铅离子与 MGAE 配体形成的配合物和镉离子与 MGAE 配体形成的配合物有所不同,可能是配合键强度的不同、也可能是结构的不同造成的。而具有相同阳离子的 2 种锌盐与配体形成的配合物的结构基本相同。综上,表明溶液中游离的阴离子对于配合物的形成和结构影响不明显,而金属阳离子对于配合物的形成和结构有明

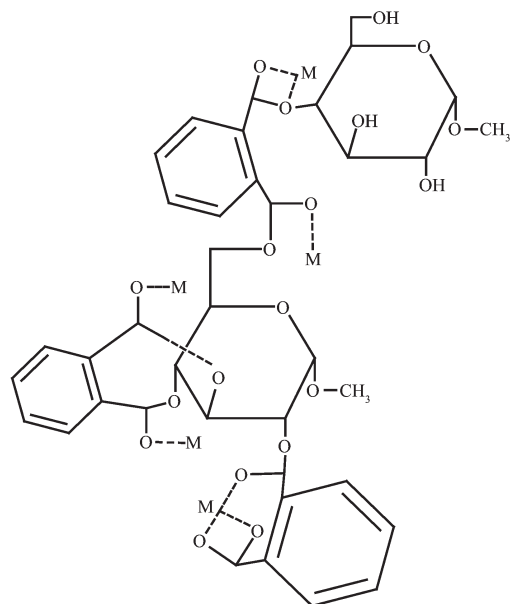


图 4 以 MGAE 为有机配体的部分配合物的分子结构图

Fig.4 Molecular structure of the part complex which used MGAE as organic ligands (M: metal ion)

显影响。

使用 ChemOffice2004 建立一个以 MGAE 为有机配体的部分配合物的分子结构图,如图 4 所示,图中甲基葡萄糖苷分子被 3 分子的邻苯二甲酸酐酯化改性,所得到的配体中酯羰基中含有孤对电子的氧原子可直接与具有空轨道的金属离子配位,氧原子提供电子,金属原子提供轨道,两者形成配位键,孤对电子为两者共用。邻苯二甲酸酐参与反应后游离出的羧基,经去质子化也可与金属离子配位。金属离子可通过不同的比例与配体形成配合物,主要取决于配体中孤对电子的数量、金属离子中空轨道的数量及金属原子和有机配体的大小所引起的空间位阻,图示结构图中包含配体与金属离子以单倍、双倍和三倍 3 种不同比例的配位。

2.3 TGA 结果分析

以 MGAE 为有机配体制备的配合物的热失重曲线均不太规整,主要原因可能是天然产物改性后所得配体产品的结构及配体与金属盐溶液配位所得配合物的种类的多样性造成的。从图 5 中看出,4 种配合物的全程失重都大致分为 3 个阶段且每个阶段的起止温度相差不大,最后剩余质量大部分都为相应的盐的氧化物。其中:第一阶段失重为配合物中含有水分或是结晶水及孔道中的溶剂小分子在加热的条件下被脱出造成的^[20];第二阶段失重是糖环的分解及其处于低极性化学环境的基团的分解造成的;第三阶段失重是芳香环和所处极性较高

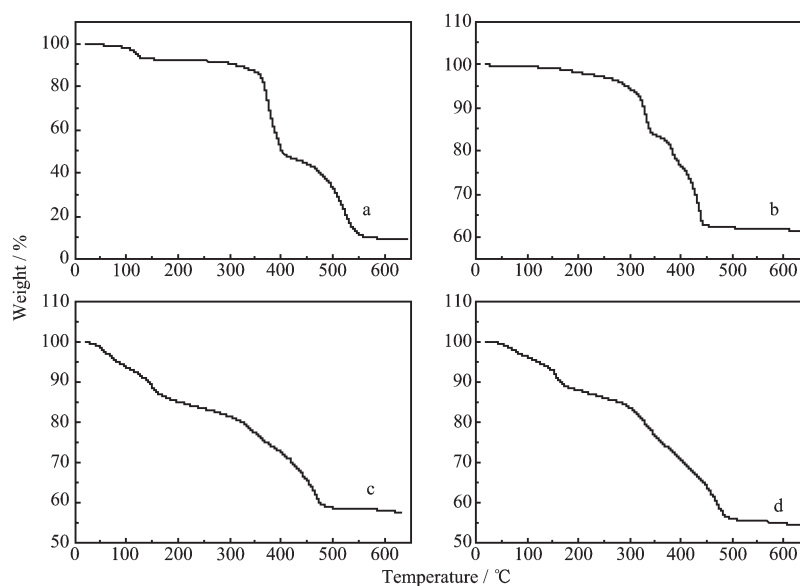


图 5 MGAE 与(a) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, (b) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, (c) ZnCl_2 和 (d) $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 形成的配合物的热失重曲线图

Fig.5 TGA curves of the complexes of MGAE with (a) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, (b) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, (c) ZnCl_2 , (d) $\text{Zn}(\text{Ac})_2$

的基团热分解造成的。图 5b 正如 FT-IR 和 XRD 中发现的铅离子与 MGAE 配体的配位情况有别于镉和锌的一样,与硝酸铅形成的配合物的失重率为 38.43% 明显低于与镉和锌形成的配合物,原因可能有两方面,一方面是参与配位的有机配体比率不高;另一方面是铅的相对质量较大。MGAE 配体与氯化锌溶液和醋酸锌溶液形成的配合物的热重曲线图最为相似,更加印证了 XRD 的数据结果,配位过程中金属盐溶液中的金属阳离子对配合物的结构和性能起决定作用。但是,总体显示不同的金属盐溶液与有机配体形成的配合物的热分解趋势比较相似且热稳定性较差。

2.4 FSEM 结果分析

MGAE 与不同金属盐溶液形成的配合物的扫描电镜图片如图 6 所示。由图可知:配合物的平均颗粒尺寸都在 200 nm 左右,没有特别明确的形态^[20]。与硝酸镉形成的配合物(a)由一些不规则的片状和少量的棒状颗粒堆积而成,颗粒尺寸和形状上存在较大的差异;与硝酸铅形成的配合物(b)则由片状的颗粒堆积而成,且由图中可以看出一部分片状本身存在微孔,再次印证了上面发现的铅离子与

MGAE 配体的配位有别于镉和锌,同时这样的形貌结构就会比配合物(a)的好一些;由图看出与氯化锌形成的配合物(c)和与醋酸锌形成的配合物(d)的表面形貌在某些部分是相似的,都呈现出类似的多孔状态,但是两者也存在着差异,与醋酸锌形成的配合物(d)中,多孔的形貌较少,而与氯化锌形成的配合物(c)中,基本上都是多孔的形貌,大大增加了物质的比表面积。

2.5 BET 结果分析

MGAE 与不同金属盐溶液形成的配合物比表面积结果如表 1 所示。由表中看出,MGAE 除了与醋酸锌形成的配合物以外,与其他金属盐溶液形成的配合物的比表面积差距都不大,其中与氯化锌形成的配合物比表面积最大,和 FSEM 的分析结果相吻合。但是总体看来样品的比表面积整体偏小,可能由于(1)有机配体与金属离子配位时无规则性致使样品所得的孔结构不理想;(2)实验原料采用的是生物质改性材料作为配体,样品热处理时温度不能过高,过高容易导致样品分解,而低温会使样品内部的客体分子不能完全去除;(3)合成的 MOFs 材料的孔道被溶剂分子占据^[25]。实验结果是采用在液

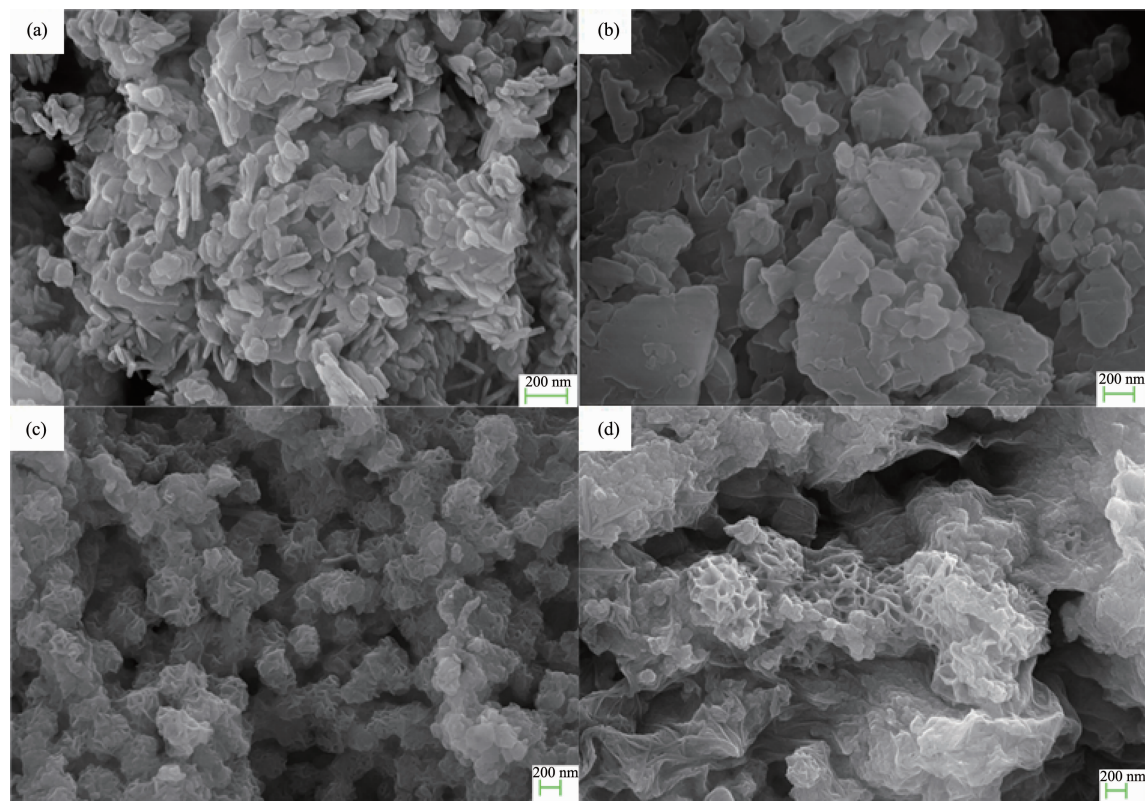


图 6 MGAE 与(a) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, (b) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, (c) ZnCl_2 和 (d) $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 形成的配合物的扫描电镜图片

Fig.6 SEM images of the complexes MGAE with (a) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, (b) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, (c) ZnCl_2 , (d) $\text{Zn}(\text{Ac})_2$

氮的条件下通过样品对氮气的吸附-脱附过程进行检测的,由FSEM图可以看出,有机配体与醋酸锌形成的配合物的孔大且少,形成的晶粒尺寸大,而与醋酸锌形成的配合物的孔多且均匀,形成的晶粒尺寸较小,可能是导致该配合物与氯化锌形成的配合物结构相似而比表面积差距很大的原因。

表1 MGAE-金属配合物的比表面积

Table 1 Specific surface area of the complex of the MGAE with various salts

Salt	BET surface area / (m ² ·g ⁻¹)
Cd(NO ₃) ₂	42.951 7
Pb(NO ₃) ₂	46.737 3
ZnCl ₂	61.096 3
Zn(Ac) ₂	8.630 0

3 结 论

本文成功的将以生物质材料——甲基葡萄糖苷为基体通过改性后得到的芳香酸酯与金属盐溶液配位形成金属-有机材料,该研究为甲基葡萄糖苷探索了一种新的应用。通过研究得出:

(1) 有机配体MGAE是在室温、中性偏碱性的条件下和金属盐溶液进行配位的;

(2) MGAE配体与金属盐溶液的配位作用主要取决于羰基,且对配合物的形成和结构影响明显的是有机配体与金属阳离子;

(3) 配合物表面多孔的形貌体现了不同金属阳离子带来的明显的差别和相同金属阳离子带来的表面形貌的近似性;

(4) 以生物质材料为原料的配合物的热稳定性都不是很理想,且该配合物有一定的局限性,需要今后更深入的探讨与研究。

参考文献:

- [1] LONG Pei-Pei(龙沛沛), CHENG Shao-Juan(程绍娟), ZHAO Qiang(赵强), et al. *Shanxi Chem. Ind.*(山西化工), **2008**,**28**(6):21-25
- [2] Mishra P, Mekala S, Dreisbach F, et al. *Sep. Purif. Technol.*, **2012**,**94**(19):124-130
- [3] Rosi N L, Eckert J, Eddaoudi M, et al. *Science*, **2003**,**300**(5622):1127-1129
- [4] Llabrés i Xamena F X, Casanova O, Galiasso Tailleur R, et al. *J. Catal.*, **2008**,**255**(2):220-227
- [5] Llabrés i Xamena F X, Abad A, Corma A, et al. *J. Catal.*, **2007**,**250**(2):294-298
- [6] LI Qing-Yuan(李庆远), JI Sheng-Fu(季生福), HE Zhi-Mou(郝志谋), et al. *Prog. Chem.*(化学进展), **2012**,**24**(8):1506-1518
- [7] Falcaro P, Normandin F, Takahashi M, et al. *Adv. Mater.*, **2011**,**23**(34):3901-3906
- [8] WEI Wen-Fang(魏文英), FANG Jian(方键), KONG Hai-Ning(孔海宁), et al. *Prog. Chem.*(化学进展), **2005**,**17**(6):1110-1115
- [9] Klimakow M, Klobes P, Rademann K, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2012**,**154**(15):113-118
- [10] Wu G, Shi X, Fang Q R, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**,**6**(4):402-404
- [11] Yaghi O M, O'Keeffe M, Ockwig N W, et al. *Nature*, **2003**,**423**(6941):705-714
- [12] Liu A Q, Huang H J, Chin L K, et al. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2008**,**391**(7):2443-2452
- [13] YIN Zuo-Juan(尹作娟), GAO Xiang(高翔), SUI Zhao-Lin(孙兆林), et al. *Chem. Adhes.*(化学与粘合), **2009**,**31**(3):61-65
- [14] Yaghi O M, Li G, Li H, et al. *Nature*, **1995**,**378**(6558):703-706
- [15] Rowsell J L C, Yaghi O M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**(4):1304-1315
- [16] Millward A R, Yaghi O M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**(51):17998-17999
- [17] Ma Y, Winnik M A, Yaneff P V, et al. *J. Compos. Tech. Res.*, **2005**,**2**(5):407-416
- [18] LIU Li-Li(刘丽丽), ZHANG Xin(张鑫), GAO Jin-Sen(高金森), et al. *Chinese. J. Catal.*(催化学报), **2012**,**33**(5):833-841
- [19] Fang Q R, Zhu G S, Jin Z, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**,**119**(35):6758-6762
- [20] LI Zhong-Yue(李忠月), LIU Kun(刘昆), ZHANG Yun-Xing(张运星), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**,**28**(4):710-714
- [21] LIU-Juan(刘娟), LI Wei(李伟). *J. Chin. Trad. Chin. Med. Inf.*(中国中医药咨询), **2011**,**3**(6):270-270
- [22] Mong K K T, Yen Y F, Hung W C, et al. *Eur. J. Org. Chem.*, **2012**,**2012**(15):3009-3017
- [23] Jung W S, Chung I M, Ali M, et al. *J. Asian Nat. Prod. Res.*, **2012**,**14**(4):301-307
- [24] Smidt E, Eckhardt K U, Lechner P, et al. *Biodegradation*, **2005**,**16**(1):67-79
- [25] Li J, Cheng S, Zhao Q, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**,**34**(3):1377-1382
- [26] Perez E V, Balkus Jr K J, Ferraris J P, et al. *J. Membr. Sci.*, **2009**,**328**(1):165-173