

# 含联吡啶二羧酸的配位聚合物的溶剂热法合成

陈春雪 郭洪猷\*

(北京化工大学理学院,北京 100029)

**摘要:**文中通过溶剂热法合成配位聚合物 $[\text{Cu}(\text{bpdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ 和 $[\text{Ag}_4(\text{bpdc})(\text{H}_2\text{bpdc})(\text{Hbpdc})_2]_n$ (bpdc = 2, 2-联吡啶-3,3'-二羧酸根)的合成反应,对影响溶剂热反应的主要因素,如反应物摩尔比、反应物浓度、pH 值、溶剂种类进行系统研究,揭示溶剂热反应的经验规律。

**关键词:**配位聚合物;2,2-联吡啶-3,3'-二羧酸;溶剂热法;XRD

**中图分类号:** O766.4;O782.2

配位聚合物是由金属离子(模板)和多齿有机配体(构件)以配位键的形式通过自组装而成的,具有多样的结构和奇特的性能,是一类新型的多孔材料,在吸附、催化、光电转换等具有重要的应用前景<sup>[1]</sup>。

配位聚合物一般采用均相法和溶剂热法合成。和均相法相比,溶剂热法具有许多优点。溶剂热反应是在密闭的反应罐内进行的,反应温度控制在溶剂沸点以上的合适温度,在自生压力的条件下进行化学反应。对于所用溶剂,提高反应体系的温度和压力,可增加反应物的溶解性。这样可以扩大模板和构件的选择范围,有利于设计和组装更多的新型配位聚合物晶体。同时,对于不溶于所用溶剂的模板和构件,在溶剂热条件下会产生一定的溶解性,从而在反应过程中,这些反应物在液相中始终维持一个稳定的低浓度,利于产物晶体的形成和生长,实现配位聚合物的可控合成。

本文采用多齿有机配体 2,2-联吡啶-3,3'-二羧酸根(bpdc)和 IB 族过渡金属(Cu, Ag)离子进行溶剂热反应,研究反应条件及其对配位聚合物晶体结构和配位模式的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 合成

所用药品和溶剂均为化学纯以上试剂。

#### 1.1.1 2,2-联吡啶-3,3'-二羧酸( $\text{H}_2\text{bpdc}$ )的合成

$\text{H}_2\text{bpdc}$ 按照文献[2]方法合成并提纯。用 XT3A

型显微熔点测定仪测定其熔点,和文献值基本符合。IR 采用 Nicolet 公司 MAGNA-IR 750,将纯样品放在样品台上,利用红外显微镜测试,采用相同尺寸的光阑来扫描样品和背景,得到红外光谱。其主要吸收峰有:3 083(m), 2 918(m), 2 579(m), 1 717(s), 1 578(s) $\text{cm}^{-1}$ 。其中 3 083, 2 918, 2 579  $\text{cm}^{-1}$ 的宽谱带是羧基的 O—H 伸缩振动,1 717  $\text{cm}^{-1}$ 则是羧基的 C=O 伸缩振动,1 578  $\text{cm}^{-1}$ 是吡啶环的 C=N 伸缩振动,因此合成产物分子含有羧基和吡啶基。由此可以初步确定合成产物就是所需要的多齿有机配体 2,2-联吡啶-3,3'-二羧酸。

#### 1.1.2 $[\text{Ag}_4(\text{bpdc})(\text{H}_2\text{bpdc})(\text{Hbpdc})_2]_n$ 的合成

将  $\text{AgNO}_3$ (0.0849 g, 0.5 mmol) 和  $\text{H}_2\text{bpdc}$  分别以 1:1, 4:1 和 1:4 的摩尔比放入三个装有 12.0 mL 水的 23 mL Teflon 衬里的不锈钢压力反应罐,加热至 130 °C,恒温反应 3 d,自然冷却到室温。浅黄色固体产物经过滤并用水、乙醇洗涤后,自然干燥。

#### 1.1.3 $[\text{Cu}(\text{bpdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ 的合成

装有  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.0852 g, 0.5 mmol),  $\text{H}_2\text{bpdc}$ (0.1220 g, 0.5 mmol) 和 12.0 mL 水的三个 23 mL Teflon 衬里的不锈钢压力罐,分别将反应液的 pH 值调至 3, 7 和 13,再在 130 °C 下反应 3 d,自然冷却到室温。深绿色固体产物经过滤并用水、乙醇洗涤,自然干燥。

### 1.2 配位聚合物晶体的物相鉴定

为了确定在不同条件下配位聚合物合成反应的结果,使用日本理学 Rigaku dmax-2400 型粉末衍射仪摄取所有合成产物的 XRD 图,进行物相鉴定。测定条件为:Cu 靶 K 辐射,100 mA, 40 kV,扫描角度从 10°~60°。鉴定结果为 $[\text{Cu}(\mu_2\text{-bpdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ 和文献[3]报道的为同一化合物。经查新证明 $[\text{Ag}_4(\text{bpdc})(\text{H}_2\text{bpdc})(\text{Hbpdc})_2]_n$ 是一个新的化合物。

收稿日期:2003-11-03

基金项目:分子动态与稳态结构国家重点实验室开放基金项目(200301)

第一作者:女,1979年生,硕士生

\*通讯联系人

E-mail: guohy@mail.buct.edu.cn

### 1.3 [Ag<sub>4</sub>(bpdc)(H<sub>2</sub>bpdc)(Hbpdc)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> 单晶结构的测定

选择一个单晶用于 X-射线衍射实验。在室温下,采用石墨单色化的 Mo-K 辐射(λ = 0.071 073 nm),在 Rigaku R-AXIS RAPID image plate 衍射仪上收集衍射强度数据。强度数据经还原校正后,用直接法解结构,并经全矩阵最小二乘法进行优化。所有计算均用 SHELX97 程序包<sup>[4]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 [Ag<sub>4</sub>(bpdc)(H<sub>2</sub>bpdc)(Hbpdc)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> 配位结构

[Ag<sub>4</sub>(bpdc)(H<sub>2</sub>bpdc)(Hbpdc)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> 晶体的 Ag-bpdc 配位结构见图 1。

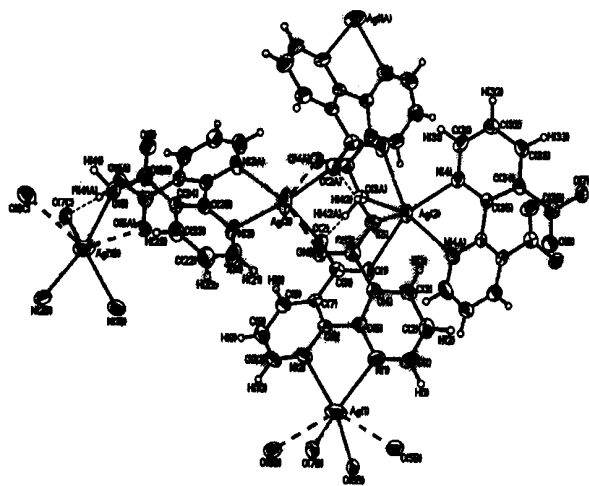


图 1 [Ag<sub>4</sub>(bpdc)(H<sub>2</sub>bpdc)(Hbpdc)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> 的 Ag-bpdc 配位结构图

Fig.1 Coordination between Ag( ) and bpdc ligand in [Ag<sub>4</sub>(bpdc)(H<sub>2</sub>bpdc)(Hbpdc)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>

[Ag<sub>4</sub>(bpdc)(H<sub>2</sub>bpdc)(Hbpdc)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> 晶体具有二维层状结构。中心 Ag( ) 离子采取双戴帽四面体配位,通过一个 N—Ag—N 螯合键和两个 O—Ag—O 螯合键分别和三个 bpdc 配体连接。bpdc 配体以三种质子化的形式存在,即 bpdc, Hbpdc 和 H<sub>2</sub>bpdc。而每个 bpdc 配体都和三个 Ag( ) 桥连,分别通过联吡啶基 N 原子形成一个螯合键 N—Ag—N 和两个羧基共同形成两个 O—Ag—O 螯合键。bpdc 配体以六齿三桥配位模式 [NN, OO, OO] (图 2) 成为 μ<sub>3</sub>-配体。[NN, OO, OO] 配位模式是 bpdc 配体的一种新的也是最强的配位模式。

### 2.2 [Cu(bpdc)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> 的配位结构

[Cu(bpdc)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> 的晶体结构,文献[3]已有报道,是一维链状化合物。Cu-bpdc 配位结构如图 3

所示 Cu( ) 中心离子采取五配位多面体构型,通过一个 N(1)—Cu—N(2) 螯合键和一个 Cu—O 键分别和两个 bpdc 配位,每个 bpdc 配体以三齿 [NN, O] 配位模式(图 4)和两个 Cu( ) 中心桥连,成为 μ<sub>2</sub>-配体。从而构成一个电中性无限的链, [Cu(bpdc)]<sub>n</sub>。链中每个 Cu( ) 中心的另外两个配位分别被两个水分子占据,即成 [Cu(bpdc)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>。

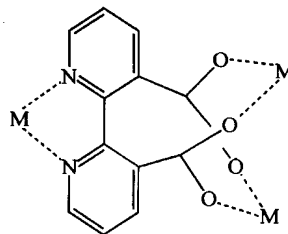


图 2 [Ag<sub>4</sub>(bpdc)(H<sub>2</sub>bpdc)(Hbpdc)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> 晶体中 bpdc 配体的配位模式

Fig.2 Coordination model of bpdc ligand in [Ag<sub>4</sub>(bpdc)(H<sub>2</sub>bpdc)(Hbpdc)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>

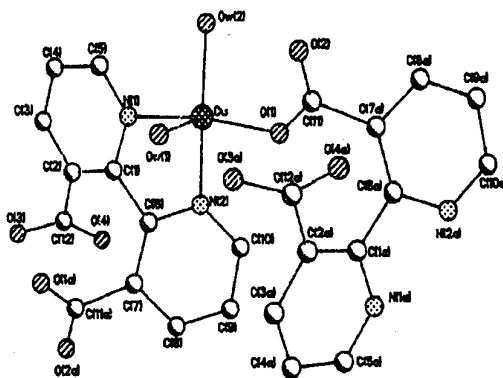


图 3 [Cu(bpdc)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> 的 Cu-bpdc 配位结构图

Fig.3 Coordination between Cu( ) and bpdc ligand in [Cu(bpdc)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>

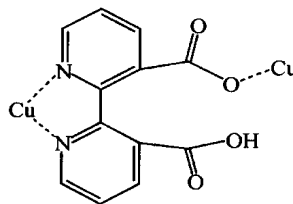


图 4 bpdc 配体在 [Cu(bpdc)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> 晶体中的配位模式

Fig.4 Coordination model of bpdc ligand in [Cu(bpdc)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>

### 2.3 溶剂热反应

溶剂热反应发生在较高的温度和压力下的液相中,是所有反应物同时参与溶解、产物形成及晶体生长的过程。影响溶剂热反应的因素较多,以合成

[Ag<sub>4</sub>(bpdC)(H<sub>2</sub>bpdC)(HbpdC)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> 和 [Cu(bpdC)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> 的溶剂热反应为例,研究一些主要因素,如反应物摩尔比、pH 值和溶剂对溶剂热法合成配位聚合物反应的影响。

**2.3.1 反应物摩尔比的影响** 以水为溶剂,AgNO<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub>bpdC 分别以 1:1, 4:1 和 1:4 摩尔比的反应产物晶体,除了颜色的深浅稍有差别外,形状基本相同。经 XRD 物相鉴定,产物都是 [Ag<sub>4</sub>(bpdC)(H<sub>2</sub>bpdC)(HbpdC)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>(图 5)。CuCl<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>bpdC 的摩尔比分别为 1:2, 1:1 和 2:1 的反应,产物都是绿色颗粒状 [Cu(bpdC)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> 晶体。

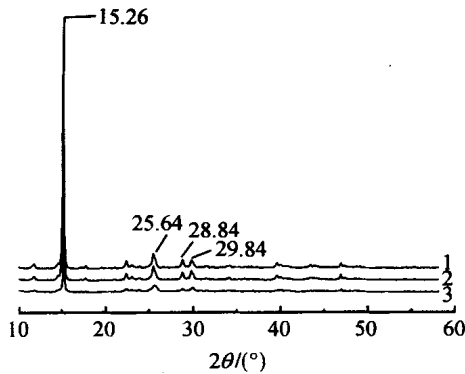
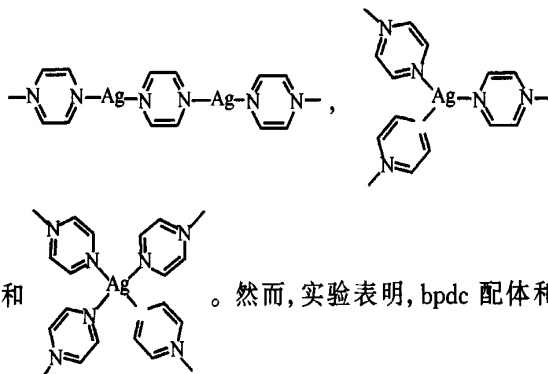


图 5 AgNO<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub>bpdC 不同摩尔比的溶剂热反应产物的 XRD 图

Fig. 5 XRD patterns of powder products from solvothermal reactions of silver nitrates with H<sub>2</sub>bpdC ligands in different mole ratios

一般来说,在适当反应溶剂中,加入反应物的摩尔比是决定溶剂热产物组成和结构的一个最重要因素,不同的摩尔比应组装成不同的共价骨架。例如,AgBF<sub>4</sub> 和吡嗪,按不同的配比在乙醇中反应可得到组成和空间结构不同的配位聚合物<sup>[5]</sup>。AgBF<sub>4</sub> 与吡嗪摩尔比分别为 1:1, 1:2 和 1:4, 在乙醇中反应可得到三种空间结构不同的一维链状、二维层状、三维空间网状的配位聚合物,配位结构分别为



然而,实验表明,bpdC 配体和金属离子之间的摩尔比对反应结果却没有显著影

响。这是由于 bpdC 配体有多种配位模式,[Ag<sub>4</sub>(bpdC)(H<sub>2</sub>bpdC)(HbpdC)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> 和 [Cu(bpdC)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> 的晶体中,bpdC 配体采用配位能力最强或较强的配位模式,改变摩尔比不足以使 bpdC 配体采用配位能力较弱的配位模式,以组装成新的共价结构。而且,H<sub>2</sub>bpdC 在水中溶解度很小,真正对反应物摩尔比有贡献的只是被溶解的那一部分,而不是实际加入的 H<sub>2</sub>bpdC 量,因此对于 H<sub>2</sub>bpdC 和 Cu( ) 之间以水做溶剂的水热反应,反应物的摩尔比影响非常小。

**2.3.2 反应溶剂的影响** 在溶剂热反应中,溶剂起着反应介质和营造溶剂热条件的作用,使不溶解的反应物在溶剂热条件下进入溶剂,进行均相反应。溶剂分子有时还参与反应,或进入产物晶体<sup>[6]</sup>。

H<sub>2</sub>bpdC 配体和 Cu( ) 之间的溶剂热反应,分别用配比不同的水-乙醇混合溶剂,合成产物的 XRD 图示于图 6。

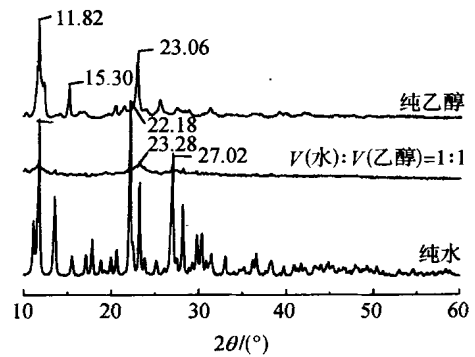


图 6 CuCl<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>bpdC 以 1:1 摩尔比用不同反应溶剂时产物的 XRD 图

Fig. 6 XRD patterns for powder products from solvothermal reactions between CuCl<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>bpdC in a mole ratio 1:1 in H<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH mixed solvents

以纯水和 1:1 体积比的水-乙醇溶液作溶剂,溶剂热反应产物属同一晶相,即 [Cu(bpdC)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>。但后者的 XRD 衍射峰明显宽化,表明产物晶体颗粒很小。而以乙醇作溶剂的溶剂热反应,产物则是一个新相。因为影响溶剂热反应结果的不是反应物的起始摩尔比,而是反应过程中的瞬间摩尔比。反应物在溶剂中的溶解性决定反应物在反应过程中的瞬间摩尔比。H<sub>2</sub>bpdC 配体不溶于纯水,但溶于乙醇。因此,在溶剂中乙醇比例越大,H<sub>2</sub>bpdC 配体和 Cu( ) 的瞬间摩尔比就越大。所以以纯水和纯乙醇为溶剂,反应物虽然是相同的起始配比,溶剂热反应也会产生不同的反应结果。

Ag( ) 与 H<sub>2</sub>bpdC 的溶剂热反应,溶剂不同,溶剂热反应的结果却是相同的。实验表明,溶剂的影

响还不足以改变  $\text{Ag}(\ )$  与  $\text{H}_2\text{bpdc}$  之间的最稳定的配位模式。

**2.3.3 pH 值的影响** 在溶剂热环境下,合理的控制体系的 pH 值,不仅会得到意想不到的高产率,有时还会得到不同结构的聚合物,特别是含羧基配体参与的反应。 $\text{H}_2\text{bpdc}$  是一种含羧基的配体,溶液的 pH 值不同, $\text{H}_2\text{bpdc}$  配体的质子化程度不同,即  $\text{H}_2\text{bpdc}$ ,  $\text{Hbpdc}^-$  和  $\text{bpdc}^{2-}$ 。

在不同 pH 值时, $\text{Ag}(\ )$  和  $\text{H}_2\text{bpdc}$  反应都生成  $[\text{Ag}_4(\text{bpdc})(\text{H}_2\text{bpdc})(\text{Hbpdc})_2]_n$  同一种晶体。

$\text{Cu}(\ )$  与  $\text{H}_2\text{bpdc}$  的溶剂热反应,在  $\text{pH}=13, 7$  和  $3$ , 反应产物的 XRD 图如图 7 所示。

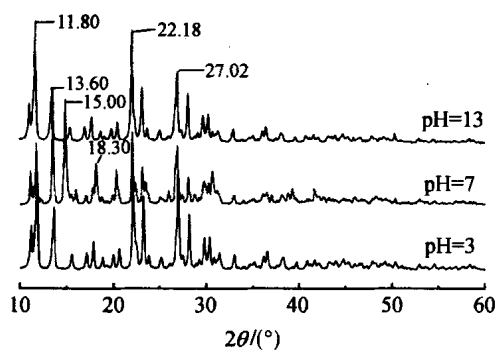


图 7  $\text{CuCl}_2$  和  $\text{H}_2\text{bpdc}$  以 1:1 摩尔比的溶剂热反应不同 pH 值时产物的 XRD 图

Fig. 7 XRD patterns of powder products from solvothermal reactions between  $\text{CuCl}_2$  and  $\text{H}_2\text{bpdc}$  in a mole ratio 1:1

三个产物都含有  $[\text{Cu}(\text{bpdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  的晶体,但是  $\text{pH}=7$  时,反应还产生一个新相。 $\text{H}_2\text{bpdc}$  在  $\text{pH}=3$  时,全质子化; $\text{pH}=13$  时,全去质子化,形成配位能力很对称的配体,因此采用同一种配位模式。当  $\text{pH}=7$  时,半质子化,形成配位能力非对称的配

体,因此采用不同配位模式,构成一个新相。

### 3 结论

通过考察反应物配比,pH 值和溶剂的种类对结果的影响发现:当以水作溶剂时,由于配体在水中的溶解度很小,影响因素对  $\text{Cu}(\ )$  与配体的反应作用不明显;当换作乙醇作溶剂时,配体溶解度增加,反应摩尔比改变,则生成新物质。而对于  $\text{Ag}(\ )$ ,配体倾向于形成最稳定的配位模式,即使溶剂改变也无法影响最终产物的结构,所以反应影响因素的作用明显降低。

### 参 考 文 献

- [1] 徐如人,庞文琴. 无机合成与制备化学[M]. 北京:高等教育出版社,2001,128-133
- [2] Wimmer F L, Wimmer S. A facile synthesis of 2,2'-bipyridyl-3,3'-dicarboxylic acid[J]. Org Prep Proced Int, 1983, 15(5): 368-369
- [3] Zhuang J Z, Xiao Z Y. Crystal structure and properties of a polymeric chain copper(II) complex  $[\text{Cu}(\mu_2\text{-bpdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (bpc = 2,2'-Bipyridine-3,3'-dicarboxylate)[J]. Polyhedron, 1994, 13: 1951-1955
- [4] Sheldrick G M. SHELX-97, Program for the refinement of crystal structures[M]. Göttingen: University of Göttingen, 1997
- [5] Tong M L, Yang G, Chen X M. Synthesis and crystal of a novel one-dimensional coordination chain:  $[\text{Ag}(\mu_3\text{-Hbpyca})(\text{H}_2\text{O})]_n$  (bpyca = 2,2'-Bipyridine-3,3'-dicarboxylate)[J]. Aust J Chem, 2000, 53: 607-610
- [6] Li J, Chen Z, Wang R J. Low temperature route towards new materials: Solvothermal synthesis of metal chalcogenides in ethylenediamine[J]. Coordination Chemistry Reviews, 1999, 190-192:707-735

## Solvothermal synthesis of coordination polymers containing 2,2'-bipyridyl-3,3'-dicarboxylate

Chen Chun-xue Guo Hong-you

(College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** This article introduced two solvothermal reactions of bpdc ligands with  $\text{Cu}(\ )$  and  $\text{Ag}(\ )$  ions  $[\text{Cu}(\text{bpc})(\text{H}_2\text{O})_2]$  and  $[\text{Ag}_4(\text{bpdc})(\text{H}_2\text{bpdc})(\text{Hbpdc})_2]_n$  (bpdc = 2,2'-bipyridyl-3,3'-dicarboxylate) respectively. The synthesis conditions, such as the mole ratio of reactants, solvents and pH values, were considered.

**Key words:** coordination polymer; 2,2'-bipyridyl-3,3'-dicarboxylate; solvothermal reaction; XRD

(责任编辑 曾宪玉)