

# 聚合物 $[M(\mu_2\text{-bpdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ( $M = \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ) 的合成

刘 妍 郭洪猷\*

(北京化工大学理学院, 北京 100029)

**摘要:** 采用溶剂热法, 在 130 °C 下合成配位聚合物 $[M(\mu_2\text{-bpdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  ( $M = \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ) (bpdc = 2,2-联吡啶-3,3-二羧酸根)。通过元素分析和红外光谱推测此晶体的组成与结构, 光吸收特性显示了晶体的能隙值分别为 1.7 eV 和 2.2 eV, 都属于半导体。对溶剂热反应的影响因素如反应物浓度、pH 值、溶剂种类进行了系统研究。

**关键词:** 过渡金属; 配位聚合物; 2,2-联吡啶-3,3-二羧酸; 溶剂热合成

**中图分类号:** O782.2

## 引 言

配位聚合物是一类新型的多孔无机固体材料, 具有多样化的拓朴结构, 性质独特, 在非线性光学、超导、催化、吸附等诸多方面都有很好的应用前景<sup>[1-3]</sup>。在配位聚合物中, 有机多齿配体起着关键的作用。2,2-联吡啶-3,3-二羧酸( $\text{H}_2\text{bpdc}$ )是一个具有多齿的有机配体, 两个 N 原子和四个 O 原子均可参与配位, 配位能力强, 具有多种配位模式<sup>[4]</sup>。

近年来, 采用溶剂热法以  $\text{H}_2\text{bpdc}$  为配体, d 族过渡金属 M( ) 为中心离子合成了多种聚合物。如  $\text{H}_2\text{bpdc}$  通过两个羧基上的 O 原子以双齿配体的形式桥接两个金属中心形成聚合物 $[\text{Mn}(\text{bpdc})(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ <sup>[5]</sup>; 通过(N, N, O) 三齿配体形式, 由一个 N-Cu-N 螯合键和一个 O-Cu 配位键以  $\mu_2$ -配体桥接两个 Cu( ) 离子<sup>[6]</sup>, 形成 1D 聚合物 $[\text{Cu}(\mu_2\text{-bpdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ;  $\text{H}_2\text{bpdc}$  作为(N, N; O, O) 四齿  $\mu_2$ -配体, 通过两个螯合键也形成链状聚合物 $[\text{Co}(\mu_2\text{-bpdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ <sup>[7]</sup>等。

本文选择 Fe( )、Mn( ) 分别与  $\text{H}_2\text{bpdc}$  进行溶剂热反应, 合成了新型的 $[M(\mu_2\text{-bpdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  ( $M = \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ) 晶体, 并通过元素分析、红外光谱和反射光谱研究了聚合物的组成和性质。

收稿日期: 2005-04-04

基金项目: 分子稳态与动态结构国家重点实验室开放基金项目(200401)

第一作者: 女, 1979 年生, 硕士生

\*通讯联系人

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

## 1 实验部分

### 1.1 药品

1,10-菲咯啉(北京芳草医药化工研制公司);  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (北京红星化工厂);  $\text{FeSO}_4$ 、甲醇、乙醇、高锰酸钾( $\text{KMnO}_4$ )、 $\text{NaOH}$ , 北京化工厂。所用药品和溶剂均为化学纯以上试剂。

### 1.2 仪器

配体的熔点在北京科仪电光仪器厂的 XT3A 显微熔点测定仪上测定。C、H、N 的质量分数在 GmbH Vario EL 型号的元素分析仪上测定。反射率数据是将粉末样品压片后, 在积分球直径为 60 mm 的 Shimadzu UV-3100 光谱仪上测得。红外谱图在 Nicolet Magna-IR 750 的傅立叶变换红外光谱仪上 600 ~ 4000  $\text{cm}^{-1}$  区域内获得。

### 1.3 2,2-联吡啶-3,3-二羧酸( $\text{H}_2\text{bpdc}$ )的合成

$\text{H}_2\text{bpdc}$  参照文献[8]合成并提纯。用 700 mL 去离子水溶解 1,10-菲咯啉(16.0 g, 0.081 mol),  $\text{NaOH}$ (6.4 g, 0.16 mol) 和  $\text{KMnO}_4$ (38.0 g, 0.24 mol), 在搅拌状态下煮沸 3 h。过滤沉淀, 浓缩滤液至 300 mL 左右, 调溶液的 pH 值为 2, 用活性炭脱色, 二次过滤, 静置得白色针状 2,2-联吡啶-3,3-二羧酸晶体, 用去离子水、乙醇依次洗涤、干燥。经熔点测定为 262 °C, 与文献值相符。

### 1.4 $[M(\mu_2\text{-bpdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ( $M = \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ) 的合成

将  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.098 95 g, 0.5 mmol) 和  $\text{H}_2\text{bpdc}$ (0.122 0 g, 0.5 mmol) 以 1:1 的摩尔比放入装有 12 mL 水的 23 mL 带特氟隆衬里的不锈钢压力

罐里,调节溶液的 pH 值为 9,加热温度为 130 ,在自动升压下反应 60 h,自然冷却到室温。经过滤,固体产物依次经去离子水和乙醇洗涤后得到黄色棱柱形晶体。

将  $\text{FeSO}_4$  (0.1519 g, 1 mmol) 和  $\text{H}_2\text{bpdc}$  (0.2440 g, 1 mmol) 以 1:1 的摩尔比反应,不调溶液的 pH 值,方法同上,得到血红色棱柱状晶体。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成反应的影响因素

溶剂热法是配位聚合物的常用合成方法之一。溶剂热法是在特制的密闭反应器(反应釜)里,在 120~260 之间,采用适当溶剂作为反应介质来合成晶体。

影响溶剂热反应的因素很多,包括反应物的摩尔比,溶剂,反应温度,溶液的 pH 值,反应时间<sup>[9-11]</sup>等等。下面对主要反应条件进行研究和讨论。

**2.1.1 反应物的摩尔比** 一般地说,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最重要因素。但对  $\text{H}_2\text{bpdc}$  体系,以水为溶剂, $M$  和  $\text{H}_2\text{bpdc}$  分别以 1:1, 2:1, 1:2 摩尔比反应,产物晶体除了颜色和产量不同外,性状基本相同。这是由于  $\text{H}_2\text{bpdc}$  在水中溶解度很小,真正对反应物摩尔比有贡献的只是反应中被溶解的那一部分,而不是实际加入的  $\text{H}_2\text{bpdc}$  量。

**2.1.2 溶剂** 溶剂热反应中常用的溶剂有水、乙醇、乙二醇、甲醇、乙醇、二乙胺等。在溶剂热反应过程中溶剂既是溶剂,又是矿化的促进剂和压力的传递媒介。溶剂能影响反应路线,对于同一个反应,若选用不同的溶剂,可能得到不同的目标产物,或不同大小和形貌的产物晶体。

$\text{H}_2\text{bpdc}$  配体和  $M(\ )$  之间进行溶剂热反应,分别用水、乙醇、水和乙醇的混合溶液作为反应溶剂。经过大量的实验,水作为溶剂才能生成  $[M(\mu_2\text{-bpdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  晶体,另外两种溶剂下均不能得到好的晶体。在反应过程中,溶解度主要控制反应结果, $\text{H}_2\text{bpdc}$  难溶于水,缓慢释放出离子,单位体积内的结晶中心少,利于完整单晶的生长。在乙醇或水和乙醇的混合溶液中,溶解度较大,局部浓度过浓,结晶中心多,反而不利于单晶的生长。

**2.1.3 pH 值**  $\text{H}_2\text{bpdc}$  的配位模式和中心金属离子及配位条件有关。 $\text{H}_2\text{bpdc}$  配体和  $M(\ )$  之间的溶剂热反应,pH 值不同,反应结果有很大的不同。

在酸性环境中, $\text{H}_2\text{bpdc}$  以联吡啶二甲酸形式存在。羧基 ( $-\text{COOH}$ ) 氧原子的配位能力要弱于  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ ,因而限制了  $\text{H}_2\text{bpdc}$  的羧基配位能力。因此,pH 值为 3,5 的酸性环境时,得不到产物晶体。在碱性介质中, $\text{H}_2\text{bpdc}$  以  $\text{bpdc}$  形式存在,吡啶基 N 原子和羧基 O 原子都可能和金属离子配位,以各种配位模式和  $M(\ )$  构成共架骨架。实验中在弱碱性环境中得到了较好的产物晶体。但碱性过强时, $\text{H}_2\text{bpdc}$  在水中溶解度增加,和  $M(\ )$  离子快速反应,不利于产物晶形的生长。例如,pH 值为 9 时, $[\text{Mn}(\mu_2\text{-bpdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  晶体呈黄色棱柱状;而 pH 值为 11 时, $[\text{Mn}(\mu_2\text{-bpdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  为黄色粉末晶体。

### 2.2 $[M(\mu_2\text{-bpdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ( $M = \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ) 的元素分析

经元素分析, $[\text{Fe}(\mu_2\text{-bpdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  和  $[\text{Mn}(\mu_2\text{-bpdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  的 C, H, N 的质量分数分别为:43.2%, 3.02%, 8.43% 和 42.6%, 2.99%, 8.32%。依次推测两种产物晶体的 C, H, N 的原子数比均近似为 6:5:1,应具有相似的分子式。

### 2.3 $[M(\mu_2\text{-bpdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ( $M = \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ) 的红外光谱分析

$\text{H}_2\text{bpdc}$  配体和  $\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  产物晶体的红外谱图分别示于图 1, 2, 3。

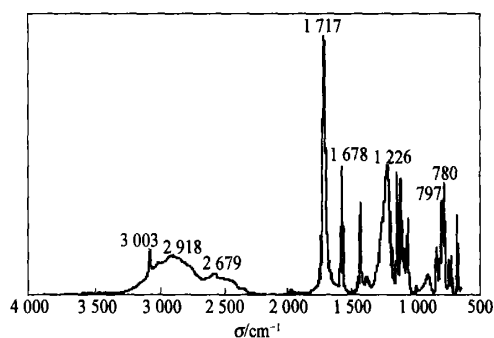


图 1  $\text{H}_2\text{bpdc}$  的红外谱图

Fig. 1 IR of  $\text{H}_2\text{bpdc}$

比较图 2, 3 除在  $3327\text{ cm}^{-1}$  到  $3074\text{ cm}^{-1}$  之间的峰形略有不同外,其余主要峰均类似。 $3302\text{ cm}^{-1}$  是羧酸中 OH 的伸缩振动, $3075\text{ cm}^{-1}$  归属于芳烃中  $=\text{C}-\text{H}$  的伸缩振动, $1568\text{ cm}^{-1}$  属于吡啶环的  $\text{C}=\text{N}$  伸缩振动, $1419\text{ cm}^{-1}$ ,  $1399\text{ cm}^{-1}$  是吡啶的特征振动峰,这些特征峰表示配体存在。与图 1 对比,图 2, 3 中羧酸 OH 的伸缩振动  $3100\sim 2500\text{ cm}^{-1}$  这组宽吸收峰消失,且  $940\text{ cm}^{-1}$  左右无 OH 的面外变形

振动的宽谱带,说明没有自由的羧酸根,即两个羧酸根均和金属 M( )原子配位。图 2,3 中出现的一 COO<sup>-</sup> 伸缩振动的两个尖峰 1 568 和 1 399 cm<sup>-1</sup>,证实了金属 -O 的存在。图 1 中 C=N 伸缩振动的 1 578 cm<sup>-1</sup>峰,在图 2,3 中移动到 1 583 cm<sup>-1</sup>,表明 N 原子和 M( )原子配位。由红外谱图和 bpdc 常见

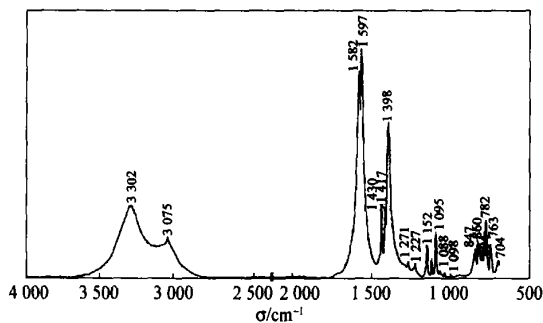


图 2 [Fe(μ₂-bpdc)(H₂O)₂]ₙ 的红外谱图

Fig. 2 IR of [Fe(μ₂-bpdc)(H₂O)₂]ₙ

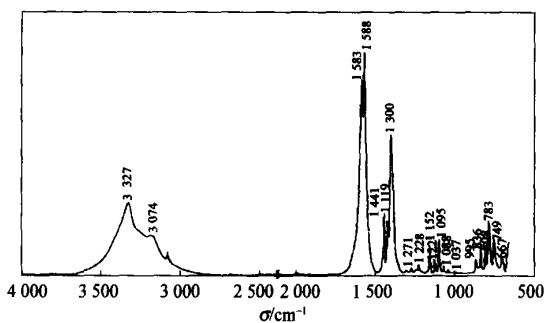


图 3 [Mn(μ₂-bpdc)(H₂O)₂]ₙ 的红外谱图

Fig. 3 IR of [Mn(μ₂-bpdc)(H₂O)₂]ₙ

的配位模式判断, M 为六配位原子,分别连接两个羧基氧原子、两个水分子中的氧原子和两个 N 原子,这种配位方式和已合成的 [Co(μ₂-bpdc)(H₂O)₂]ₙ<sup>[7]</sup>的配位模式相同,由此 [M(μ₂-bpdc)(H₂O)₂]ₙ (M = Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>) 与 [Co(μ₂-bpdc)(H₂O)₂]ₙ<sup>[7]</sup>有相似的结构,如图 4 所示。[M(μ₂-bpdc)(H₂O)₂]ₙ (M = Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>) 的化学式为 C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>M,与元素分析结果一致。

### 2.4 光吸收性能

从实验测得的反射率数据计算 Kubelka-Munk 函数,  $F = (1 - R)^2 / 2R$ , 其中, R 是无限厚度(大于 124 μm)试样对实验波长入射光的反射率,是入射光波长或光子能量 E 的函数。F-E 曲线(图 5)表征的是试样对入射光的吸收特性。将 F-E 曲线中最大突跃的直线部分延长,与 E 轴的交点能量即为试

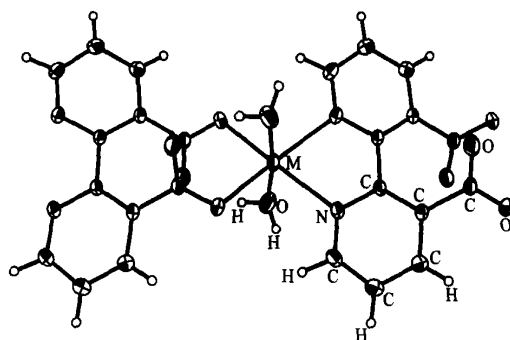


图 4 [M(μ₂-bpdc)(H₂O)₂]ₙ (M = Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>) 的分子结构

Fig. 4 Molecular structure of [M(μ₂-bpdc)(H₂O)₂]ₙ (M = Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>)

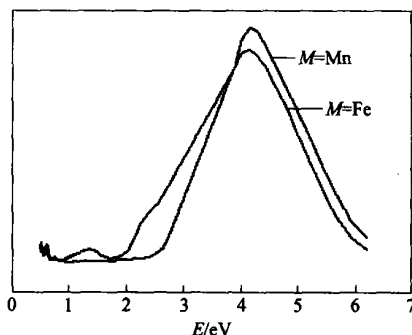


图 5 [M(μ₂-bpdc)(H₂O)₂]ₙ (M = Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>) 的 F-E 曲线

Fig. 5 K-M function versus energy E curve for [M(μ₂-bpdc)(H₂O)₂]ₙ (M = Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>)

样光学能隙 E<sub>g</sub>。一般而言, E<sub>g</sub> < 0.5 eV 时,为导体; 0.5 eV < E<sub>g</sub> < 2.5 eV 时,为半导体; E<sub>g</sub> > 2.5 eV 时,为绝缘体。由图 4 可知, [M(μ₂-bpdc)(H₂O)₂]ₙ (M = Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>) 两种晶体的 E<sub>g</sub> 分别约为 2.2 eV 和 1.7 eV, 都是半导体。

### 3 结论

用溶剂热法合成了两种新的配位聚合物 [M(μ₂-bpdc)(H₂O)₂]ₙ (M = Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>)。溶剂为水, pH 值为 9, 温度为 130 是最佳的反应条件。通过元素分析和红外光谱推测出产物晶体的组成与结构。用反射光谱法测得这两个配位聚合物的光学能隙分别为 2.2 eV 和 1.7 eV, 都为半导体。

### 参 考 文 献

[1] Yaghi O M, Li G M. Mutually interpenetrating sheets and channels in the extended structure of [Cu(4,4'-bpy)

- Cl][J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1995, 34(2): 207 - 209
- [2] Losier Peere, Zaworotko M J A. Noninterpenetrated molecular ladder with hydrophobic cavities[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1996, 35(3): 2779 - 2782
- [3] 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
- [4] 张国红. 金属有机配位聚合物的合成、结构表征及导电性能的研究[D]. [硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2003
- [5] Swamy G Y S K, Chandramohan K, Lakshmi N V, *et al.* Crystal structure of catenapoly [tetraqua (2, 2-bipyridine-3, 3-dicarboxylato) Mn ( )][J]. *Zeitschrift für Kristallographie*, 1998, 213: 191 - 194
- [6] Ravikumar K, Swamy G Y S K, Lakshmi N V. Structure of a coordination polymer reminiscent of the pleated sheets observed in polypeptides: diaqua (2, 2-bipyridine-3, 3-dicarboxylato)-copper ( ) [J]. *Acta Cryst*, 1995 (C51): 608 - 611
- [7] Zhang Guohong, Wei Yongge, Wang Ping, *et al.* A novel one-dimensional coordination polymer, catenapoly [diaqua-cobalt ( )- (2, 2-bipyridine-3, 3-dicarboxylato) N, N : O, O ] [J]. *Acta Cryst*, 2002 (C58): 605 - 607
- [8] Wimmer F, Wimmer S. A facile synthesis of 2, 2-bipyridyl-3, 3-dicarboxylic acid [J]. *Org Prep Proced Int*, 1983, 15(5): 368 - 369
- [9] Tong M L, Yang G, Chen X M. Synthesis and crystal of a novel one-dimensional coordination chain: [Ag ( $\mu_3$ -Hbpyca) ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>n</sub> (bpyca = 2, 2-bipyridine-3, 3-dicarboxylate) [J]. *Aust J Chem*, 2000, 53: 607 - 610
- [10] Carlucci Lucia, Ciani Gianfranco. 1-, 2-, and 3-dimensional polymeric frames in the coordination chemistry of AgBF<sub>4</sub> with pyrazine: The first example of three interpenetrating 3-dimensional triconnected nets [J]. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 4562 - 4569
- [11] Jensen P, Batten S R. Synthesis, structural isomerism, and magnetism of extended framework compounds of type [Cu(dca)<sub>2</sub>(pyz)]<sub>n</sub> (dca = dicyanamide (N(CN)<sub>2</sub>) and pyz = pyrazine) [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1995, 145: 387 - 393

## Synthesis of polymers $[M(\mu_2\text{-bpdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ( $M = \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ )

LIU Yan GUO Hong-you

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

**Abstract:** Two novel one-dimensional coordination polymers,  $[M(\mu_2\text{-bpdc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  ( $M = \text{Fe}, \text{Mn}$ ) (bpdc = 2, 2-bipyridyl-3, 3-dicarboxylate), were synthesized adopting solvothermal reactions. The two crystals had similar structures through the investigation of IR and elemental analysis. The compounds are a semiconductor with the energy gap of 1.7 eV and 2.2 eV. The effects of reaction conditions were discussed.

**Key words:** transition metal; coordination polymer; 2, 2-bipyridyl-3, 3-dicarboxylate; solvothermal synthesis

(责任编辑 曾宪玉)

## 征订启事

《北京化工大学学报(自然科学版)》属自然科学类学术期刊,向国内外公开发行人。本刊为中文“核心期刊”,双月刊,双月10日出版,大16开,112页,年定价60元。2006年度的征订工作已开始,欢迎读者向当地邮局订阅,邮发代号82-657。不方便订阅或漏订的读者,也可直接汇款至本编辑部订刊。