

离子液热条件下金属有机骨架化合物的合成

王立锋, 朱广山, 石峰, 付伟伟, 金钊, 裘式纶
(吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130012)

摘要 以1-丁基-3-甲基咪唑氟硼酸盐为溶剂, 在离子液热条件下得到两个化合物 $Zn_3(\text{BDC})_3(\text{MIA})_2$ (**1**) 和 $Zn(\text{HBTZ})(\text{MIA})(\text{BPY})$ (**2**). X射线衍射分析表明, 两种化合物的晶体分别属于单斜晶系, $C2/c$ 空间群和正交晶系, $Fdd2$ 空间群. 化合物**1**为三维结构, 在除去端基的 *N*-甲基咪唑后, 形成了大约 $0.9 \text{ nm} \times 0.9 \text{ nm}$ 的一维菱形孔道. 化合物**2**中的链状次级结构单元则通过 π 键和氢键作用形成了超分子结构.

关键词 离子液热合成; 金属有机骨架; 晶体结构

中图分类号 O614 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2008)12-2502-04

规则纳米孔材料由于其丰富的规则孔道结构吸引了人们的研究兴趣, 开拓新的合成技术和合成路线是一个重要的研究课题. 20世纪40年代, 人们模仿地热水热条件合成, 以水为介质进行非均相反应开发了水热合成技术^[1]. 1985年, Bibby和Dale^[2]采用以醇或酚为介质的溶剂热技术合成了方钠石沸石.

室温离子液体由于热稳定性高, 对许多有机物和无机物有很好的溶解能力, 通过设计结构和组成可以调变其物理和化学性质^[3], 被广泛应用于电化学、合成和催化等领域^[4-7]. 由于咪唑类离子液体在化学组成和结构上与合成沸石分子筛的结构导向剂(模板剂)非常相似, 2004年Morris等^[8]以咪唑类离子液体作为溶剂和模板剂, 合成了具有新型拓扑的磷酸铝分子筛结构拓扑, 开发了离子液热合成体系. 至今, 在该体系下已经合成出磷酸铝^[9]、磷酸钴^[10]和磷酸镓^[11]等多种具有新颖结构的体系.

在过去的十几年里, 采用有机溶剂为介质合成的金属有机骨架化合物因其具有迷人的拓扑结构而备受关注^[12]. 但离子液热条件下合成此类化合物的例子至今为数不多^[13,14]. 本文以1-丁基-3-甲基咪唑氟硼酸盐为溶剂进行金属有机骨架化合物的离子液热合成, 得到了两个新型结构的化合物.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1-丁基-3-甲基咪唑盐酸盐、氟硼酸钠、二氯甲烷、六水合硝酸锌、二水合乙酸锌、对苯二甲酸、均苯三甲酸和4,4'-联吡啶均为市售分析纯试剂.

Siemens SMART CCD 1000型X射线衍射仪, $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda = 0.071073 \text{ nm}$), 以 ω - 2θ 扫描方式收集数据; 元素分析在Perkin-Elmer 2400型元素分析仪上测定; ICP分析在Perkin-Elmer Optima 3300DV ICP仪上进行.

1.2 BMIm-BF_4 (1-Butyl-3-methylimidazolium BF_4) 室温离子液体的合成

将97.3 g 1-丁基-3-甲基咪唑盐酸盐和57.5 g NaBF_4 溶于200 mL水, 在室温下搅拌2 h后, 在80 °C旋转蒸发减压蒸馏除水, 得到悬浊液, 用100 mL二氯甲烷和35 g无水硫酸镁干燥1 h后减压蒸馏得到最终产物, 于80 °C真空干燥过夜.

收稿日期: 2008-10-27.

基金项目: 国家“九七三”计划(批准号: 2006CB806100)资助.

联系人简介: 裘式纶, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事纳米孔材料研究. E-mail: sqiu@jlu.edu.cn

1.3 化合物 1 的合成

将 0.066 g 六水合硝酸锌加入到 1.69 g BMI_m-BF₄ 中, 搅拌溶解后, 加入 0.033 g 对苯二甲酸, 搅拌 12 h, 转入反应釜中, 于 150 °C 晶化 3 d, 得到无色透明的菱形晶体, 产率约为 62% (以元素 Zn 计). 元素分析实测值(% , 理论值): C 45.12(45.07), H 2.78(2.84), N 6.65(6.57); ICP 分析结果(% , 理论值): Zn 22.79(22.3). 由此可确定化合物的组成为 C₃₂H₂₄N₄O₁₂Zn₃, 分子量为 852.7.

1.4 化合物 2 的合成

将 0.066 g 二水合乙酸锌加入到 1.70 g BMI_m-BF₄ 中, 搅拌溶解后, 加入 0.042 g 均苯三甲酸和 0.062 g 4,4'-联吡啶, 于室温搅拌 12 h, 转入反应釜中, 于 150 °C 晶化 3 d, 得到无色透明针状晶体, 产率约为 56% (以元素 Zn 计). 元素分析实测值(% , 理论值): C 53.86(53.98), H 3.49(3.54), N 10.86(10.95); ICP 分析结果(% , 理论值): Zn 12.65(12.77). 由此可确定化合物的组成为 C₂₃H₁₈O₆N₄Zn, 分子量为 511.84.

1.5 晶体结构测定

在 Siemens SMART CCD 1000 衍射仪上, 用 Mo K α 射线($\lambda = 0.071073$ nm), 以 ω -2 θ 扫描方式收集数据. 数据还原和结构解析工作分别使用 SAINT-5.0 和 SHELXTL-97 程序完成. 利用直接法确定金属原子位置, 用差值函数法和最小二乘法求出全部非氢原子坐标, 最后用最小二乘法对结构进行修正.

结果表明, 化合物 1 属于单斜晶系, C2/c 空间群, 晶胞参数 $a = 2.4818(4)$ nm, $b = 0.9650(2)$ nm, $c = 1.7903(3)$ nm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 129.766(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 3.2956(10)$ nm³, $Z = 4$, 最后一致性因子 $R = 0.0702$, $R_w = 0.2151$. 晶体的选择性键长和键角见表 1.

Table 1 Selected bond lengths(nm) and bond angles(°) for compound 1

C12—O5	0.1242(7)	C15—C14	0.1315(12)	C8—C10#3	0.1388(10)	Zn1—O1	0.2159(4)
C1—O1	0.1249(7)	C15—N1	0.1325(9)	C2—C3	0.1393(8)	Zn2—O2	0.2186(4)
C5—O3	0.1251(6)	C13—N1	0.1337(9)	C14—C16	0.1433(16)	Zn2—N1	0.2209(5)
C12—O6	0.1260(7)	C13—N2	0.1359(10)	C1—C2	0.1487(7)	Zn1—O3	0.2297(4)
C5—C6	0.1494(7)	C6—C8	0.1362(9)	C11—C12	0.1511(7)	O4—Zn2#2	0.2317(4)
C5—O4#2	0.1278(6)	C6—C7	0.1368(8)	Zn2—O5	0.2120(4)	Zn2—O3	0.2409(4)
N2—C14	0.1312(11)	C9—C11	0.1374(9)	Zn1—O6#1	0.2124(4)		
O2—Zn2—O4	102.68(15)	O4#2—Zn2—O3	55.26(12)	O6—Zn1—O3	96.43(15)		
O2—Zn2—O3	127.28(14)	O4—Zn2—O4#2	74.33(14)	O4—Zn2—N1	98.26(17)		
O4—Zn2—O3	129.39(13)	O1—Zn1—O3	83.34(14)	N1—Zn2—O3	89.51(18)		
O5—Zn2—N1	169.59(17)	O6—Zn1—O1	88.20(17)	O6#1—Zn1—O3	90.33(15)		
O3#1—Zn1—O3	170.0(2)	O5—Zn2—O4	92.12(15)	O2—Zn2—N1	90.8(2)		
O3—Zn1—O1#1	173.27(16)	N1—Zn2—O4#2	93.28(17)	O5—Zn2—O3	84.51(15)		
O2—Zn2—O4#2	175.27(18)	O6#1—Zn1—O6	94.8(2)	O5—Zn2—O2	86.1(2)		

* Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 $-x, y, -z + 1/2$; #2 $-x + 1/2, -y + 1/2, -z + 1$; #3 $x, -y, z + 1/2$.

化合物 2 属于正交晶系, $Fdd2$ 空间群, 晶胞参数 $a = 3.2741(7)$ nm, $b = 3.7232(7)$ nm, $c = 0.7223(1)$ nm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 8.805(3)$ nm³, $Z = 16$, 最后一致性因子 $R = 0.0641$, $R_w = 0.1757$. 晶体的选择性键长和键角见表 2.

Table 2 Selected bond lengths(nm) and bond angles(°) for compound 2

C1—O4	0.1218(9)	C8—O2	0.1237(8)	C12—C15	0.1405(14)	C23—O5	0.1288(8)
C1—O3	0.1297(9)	C8—O1	0.1273(8)	C13—N2	0.1317(8)	C10—C11	0.1351(12)
C1—C2	0.1503(9)	C9—N3	0.1323(9)	C14—C16	0.1358(10)	C11—N3	0.1372(10)
C2—C5	0.1394(9)	Zn1—O5	0.1937(5)	C15—C16	0.1332(11)	Zn1—N3	0.2016(6)
C4—C7	0.1401(9)	Zn1—O1	0.1953(4)	C16—C17	0.1525(10)		
C6—C7	0.1414(9)	Zn1—N2	0.2086(6)	C17—C21	0.1388(11)		
C6—C8	0.1492(9)	C12—N2	0.1343(11)	C23—O6	0.1204(9)		
O5—Zn1—O1	114.2(2)	N3—Zn1—N2	107.1(2)	O1—Zn1—N2	96.0(2)		
O5—Zn1—N3	122.9(2)	O5—Zn1—N2	105.3(2)				

2 结果与讨论

2.1 化合物 1 的晶体结构

单晶衍射结构分析表明, 化合物 **1** 属于单斜晶系, $C2/c$ 空间群, 其分子结构如图 1 所示.

在化合物 **1** 的不对称结构单元中, 包含有 2 个六配位的锌金属中心, 1.5 个配体对苯二甲酸和 1 个 *N*-甲基咪唑. 金属中心 Zn1 与 4 个单齿螯合配位的羧基上的氧原子(O1, O1A, O6, O6A)以及 2 个羧基上的桥连氧原子(O3, O3A)配位, 金属中心 Zn2 与 3 个羧基上的桥连氧原子(O3, O4, O4A); 1 个单齿螯合配位的羧基氧原子(O2)以及 1 个端基 *N*-甲基咪唑上的氮原子(N1)配位.

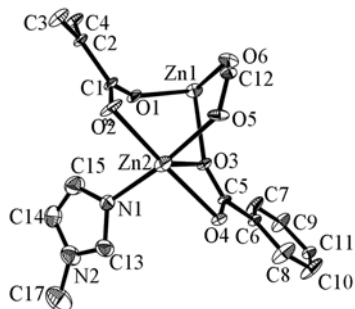


Fig. 1 Thermal ellipsoid plot showing an asymmetric unit of compound **1**

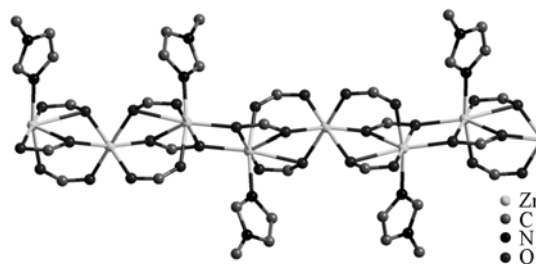


Fig. 2 1D chain second building unit constructed through Zn^{2+} and carboxyl of terephthalic acid

Zn 原子与对苯二甲酸的羧基配位形成一维链状次级结构单元(图 2), 链状次级结构单元通过对苯二甲酸与相邻的 4 个链状次级结构单元相连形成了三维结构(图 3). 除去端基的 *N*-甲基咪唑以后, 可以发现沿一维链的方向形成了大约 $0.9 \text{ nm} \times 0.9 \text{ nm}$ 的一维菱形孔道(图 4). 其中 *N*-甲基咪唑是高温下离子液体 N 上的丁基解离生成的.

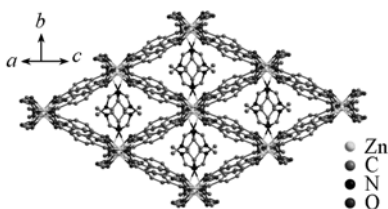


Fig. 3 Three-dimensional coordination framework of compound **1**

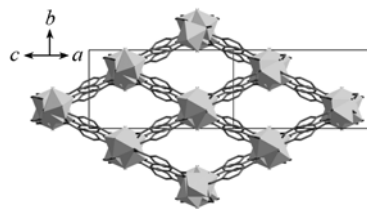


Fig. 4 Rhombic channels of compound **1**

Hydrogen atoms and terminal *N*-methyl-imidazole molecules are omitted for clarity.

2.2 化合物 2 的晶体结构

单晶衍射结构分析表明, 化合物 **2** 属于正交晶系, $Fdd2$ 空间群, 其分子结构如图 5 所示. 在化合物 **2** 的不对称结构单元中包含 1 个晶体学独立的锌金属中心、1 个均苯三甲酸配体、1 个端基配位的 *N*-甲基咪唑和 1 个端基配位的 4,4'-联吡啶. 金属中心 Zn1 与 2 个氧原子和 2 个氮原子配位, 2 个氧原子来自均苯三甲酸配体(O1, O5), 2 个氮原子来自端基的 4,4'-联吡啶和 *N*-甲基咪唑(N2, N3).

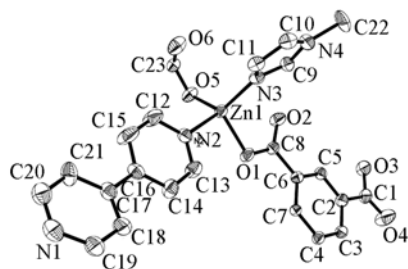


Fig. 5 Thermal ellipsoid plot showing an asymmetric unit of compound **2**

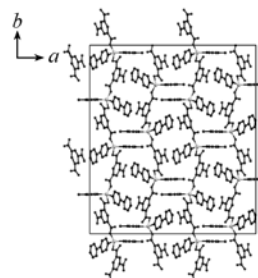


Fig. 6 Supermolecule structure constructed from 1D chains through H bond and $\pi \cdots \pi$ interactions

金属中心 Zn 通过均苯三甲酸配位的羧基连接成一维链状次级结构单元, 链状次级结构单元通过 π 键和氢键作用与相连形成了超分子结构(图 6).

离子液热合成是规则纳米孔道材料的新合成体系, 为合成新型结构金属有机骨架化合物开辟新的途径. 由于离子液体具有较强的溶解能力, 结构和性质可调, 种类繁多, 使溶剂的选择具有更广的空间, 必将有更多的新型结构的化合物被成功地合成出来, 具有良好的前景.

参 考 文 献

- [1] Rabenau A. . Angew. Chem. Int. Ed. [J], 1985, **24**(12): 1026—1040
- [2] Bibby D. M. , Dale M. P. . Nature[J], 1985, **317**: 157—158
- [3] Davis J. H. . Chem. Lett. [J], 2004, **33**(9): 1072—1077
- [4] Huang J. , Jiang T. , Gao H. , *et al.* . Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2004, **43**(11): 1397—1399
- [5] Yoo K. S. , Lee T. G. , Kim J. . Microp. Mesop. Mater. [J], 2005, **84**(1—3): 211—217
- [6] Zhou Y. , Antonietti M. . J. Am. Chem. Soc. [J], 2003, **125**(49): 14960—14961
- [7] WANG Huan(王欢), YE Xiao-He(叶小鹤), CHEN Li-Ming(陈黎明), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2005, **26**(2): 326—329
- [8] Cooper E. R. , Andrews C. D. , Wheatley P. S. , *et al.* . Nature[J], 2004, **430**(26): 1012—1016
- [9] Parnham E. R. , Wheatley P. S. , Morris R. E. . Chem. Commun. [J], 2006, (4): 380—382
- [10] Parnham E. R. , Morris R. E. . J. Am. Chem. Soc. [J], 2006, **128**(7): 2204—2205
- [11] Lin Z. , Wragg D. S. , Morris R. E. . Chem. Commun. [J], 2006, (20): 2021—2023
- [12] Férey G. , Mellot-Drazneiks C. , Serre C. , *et al.* . Science[J], 2005, **309**(5743): 2040—2042
- [13] Jin K. , Huang X. , Pang L. , *et al.* . Chem. Commun. [J], 2002, (28): 2872—2873
- [14] Parnham E. R. , Morris R. E. . Acc. Chem. Res. [J], 2007, **40**(10): 1005—1013

Ionothermal Synthesis of Metal-organic Frameworks

WANG Li-Feng, ZHU Guang-Shan, SHI Feng, FU Wei-Wei, JIN Zhao, QIU Shi-Lun*

(State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract Two compounds, $Zn_3(BDC)_3(MIA)_2$ (**1**) and $Zn(HBTC)(MIA)(BPY)$ (**2**) (BDC = terephthalic, MIA = *N*-methyl-imidazole, BTC = benzene-1,3,5-tricarboxylic, BPY = 4,4'-bipyridine), were synthesized successfully in ionic liquids. X-ray diffraction analyses reveal that they crystallize in the monoclinic $C2/c$ (**1**) and orthorhombic $Fdd2$ (**2**) space group, respectively. Compound **1** exhibits a three-dimensional framework, and contains 0.9 nm \times 0.9 nm rhombic channels after the terminal coordinated *N*-methyl-imidazole removed. Compound **2** represents a supermolecule structure constructed through H bond and $\pi \cdots \pi$ interactions.

Keywords Ionothermal synthesis; Metal-organic framework; Crystal structure

(Ed. : M, G)