

用 TG /IR 联用法研究微孔配位聚合物孔洞中的客体分子^{*}

许瑞梅¹, 林木良¹, 李晓燕¹, 曾明华²

(1 中山大学测试中心, 广东 广州 510275)

2 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 通过用热重 红外 (TG /IR) 联用法研究微孔配位聚合物孔洞中的客体水分子, 取得良好结果, 说明 TG /IR 联用法是研究微孔配位聚合物孔洞中客体物质的好方法。

关键词: 微孔配位聚合物; 客体分子; TG /IR 联用法

中图分类号: O551.1; O482.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2006) 01-0125-02

带有孔洞的微孔配位聚合物具有许多特殊的性能, 它作为新功能材料如选择性催化、分子识别、可逆性主客体分子 离子交换、超高纯度分离和微孔器件等材料中显示了诱人的应用前景。因此它也成为当今化学和材料科学中较为活跃的一个领域。而在这类材料的合成和应用研究中, 必需了解清楚合成的材料是否是我们所要合成的材料, 是否含有某些功能组分, 它的微孔中是否能装进或交换上我们想要的某些化合物, 或者能装进或交换哪些化合物。这些问题的解决有很多方法, 其中简单有效的就是 TG /IR 联用法。

TG /IR 联用法是在温度程序控制下, 物质受热释放出气体产物, 热重仪器检测气体产物的质量, 红外光谱仪检测气体产物的成分^[1]。微孔配位聚合物孔洞中的客体分子在一定温度下受热挥发逸出, 用 TG /IR 联用仪分析就可以知道客体分子的量和成分的信息, 从而知道孔洞中的物质是否为我们所要装填的化合物。这里以研究一个二维层基金属-有机聚合物 [Fe(pydc)(4-4'-bipy)] · H₂O (A) 的去水情况为例来具体说明 TG /IR 联用法是一种简单有效的好方法。

1 实验部分

样品: [Fe(pydc)(4-4'-bipy)] · H₂O (pydc = pyridine 2,5-dicarboxylate, 4-4'-bipy = 4,4'-bipyridine), 利用水热方法合成得到^[2,3]。

仪器: 德国 NETZSCH TG 209 & BRUKER VECTOR 22 热重 红外光谱联用仪。

热重分析: 氮气保护, 气体流量 20 mL/min, 升温到 900 °C, 升温速率 10 °C/min;

红外光谱: 分辨率 4 cm⁻¹, 扫描次数 12 连

通管和气体检测池的温度 250 °C。

2 结果与讨论

图 1 为氮气气氛下样品 A 的热重曲线图。从图中可看到该化合物在 141 ~ 154 °C 之间有失重阶梯, 失重量为 4.6%。而从 154 ~ 370 °C 基本没有失重, 说明这一温度段的物质是稳定的。图 2 为与热重曲线对应的三维红外光谱图, 从图中可见, 在 141 ~ 154 °C 失去的物质在 1 200 ~ 2 000, 3 300 ~ 4 000 和 2 229 ~ 2 400 cm⁻¹ 处有强吸收, 由此推测失去的物质为水和 CO₂。由于在 N₂ 气氛中, 该化合物在 141 ~ 154 °C 是不会有 CO₂ 放出的 (因为热重结果显示, 样品在 370 °C 后结构才被破坏), 这里的 CO₂ 峰应属于测试的环境产生 (在称取样品时, 会带入空气中的 CO₂ 到仪器中)。因此, 这一阶段样品 A 失去的物质是水。

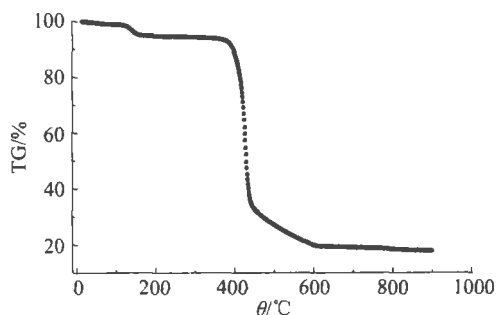


图 1 样品 [Fe(pydc)(4-4'-bipy)] · H₂O 在 N₂ 的热重曲线

Fig. 1 Thermogravimetric curve of

[Fe(pydc)(4-4'-bipy)] · H₂O under N₂ atmosphere

图 3a 为对应于 141 ~ 154 °C 失重阶梯、时间为 904 s (154 °C) 的红外光谱图, 分解产物在波数 1 200 ~ 2 000 和 3 300 ~ 4 000 cm⁻¹ 之间有特征吸收, 与气态水的红外光谱 (图 3b) 相吻合。

* 收稿日期: 2005-06-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20131020)

作者简介: 许瑞梅 (1977 年生), 女, 助理工程师; E-mail: puxxm@mail.sysu.edu.cn

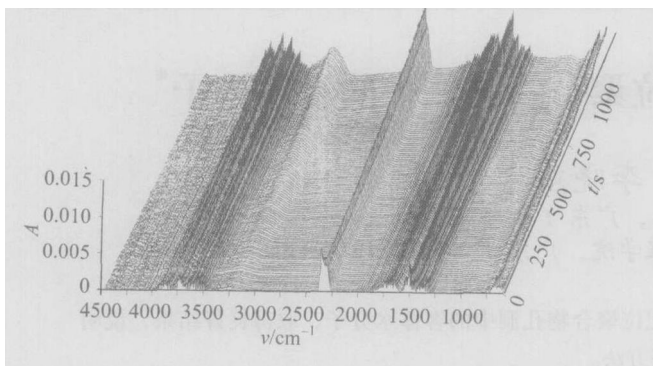


图 2 $[\text{Fe}(\text{pydc})(4,4'\text{-bipy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的热解产物的三维红外光谱图

Fig 2 Three dimensional FTR spectra of the thermal decomposition products for $[\text{Fe}(\text{pydc})(4,4'\text{-bipy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$

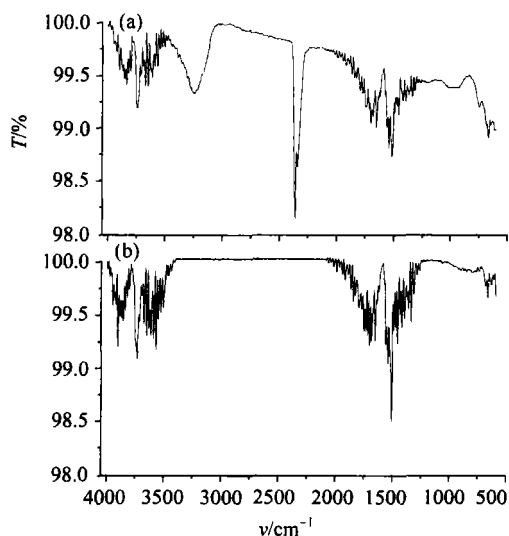


图 3 904 s (154 °C) 时 $[\text{Fe}(\text{pydc})(4,4'\text{-bipy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (a) 和水蒸气 (b) 的红外光谱

Fig 3 The FTIR spectra of $[\text{Fe}(\text{pydc})(4,4'\text{-bipy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ at 904 s (154 °C) (a) and water vapor (b)

从热重曲线的失重量分析, 在 141 ~ 154 °C, 样品 A 损失的质量百分数为 4.6%, 与其理论含水量值 4.56% 是相一致的。从失重温度来看, 样品在 141 ~ 154 °C 失水, 表明水分子与 A 有较强的相互作用, 从样品的结构图 (图 4b) 可以知道, 水分子与框架上配位的 2,5-吡啶二羧酸根配体 (pydc) 形成了

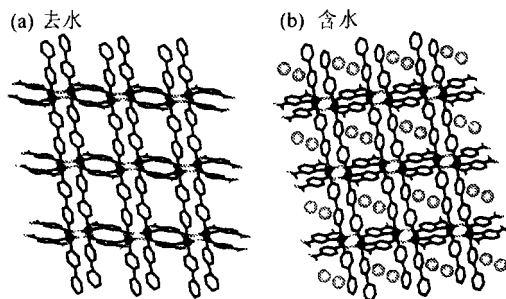


图 4 $[\text{Fe}(\text{pydc})(4,4'\text{-bipy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的微孔二维层

Fig. 4 Perspective views of the rectangular grid framework of without (a) and with (b) the guest water molecules

中等强度的氢键 ($\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$, 0.280 0(9) nm)。

为了进一步证明样品失去的物质为水, 还进行了 X 射线单晶衍射测试, 图 4 为失重 4.6% 的样品和原样品 $[\text{Fe}(\text{pydc})(4,4'\text{-bipy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 X 射线单晶衍射结果。可见, 热处理前, $[\text{Fe}(\text{pydc})(4,4'\text{-bipy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的框架内含有水分子; 经 154 °C 热处理后, 样品的框架结构仍然完好, 但其中的水分子没有了。这就更确切地说明 $[\text{Fe}(\text{pydc})(4,4'\text{-bipy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在 141 ~ 154 °C 温度段失去的物质是水。

3 结 论

TG /IR 联用法可以检测微孔配位聚合物中的客体水分子。当客体水分子被交换成其它溶剂分子, 如甲醇、乙醇、苯等极性分子时, 用 TG /IR 联用法也可以检测出来, 因此, 热重 红外光谱联用方法用于研究测定微孔配位聚合物孔洞中的物质, 简单、有效, 不失为一种好方法。

参考文献:

- [1] 林木良. 热重-红外联用方法在药物热降解和热氧降解研究上的应用 [J]. 广州化工, 2002 30(3): 44-47.
- [2] ZENG M H FENG X L CHEN X M. Crystal to crystal transformations of a microporous metal organic laminated framework triggered by guest exchange dehydration and readorption [J]. The Royal Society of Chemistry 2004 2217-2223.
- [3] 曾明华. 系列 3d 金属离子功能配位聚合物的定向构筑及磁学等性质研究 [D]. 广州: 中山大学, 2004.

Study on the Guest Molecules in the Micropore of Porous Coordination Polymer by Using TG /IR

XU Ruimei¹, LIN Mu-liang¹, LIXiao-yan¹, ZENG Ming-hua²

(1. Instrumental Analysis & Research Center Sun Yat sen University, Guangzhou 510275 China

2. School of Chemistry and Chemical Engineering Sun Yat sen University, Guangzhou 510275 China)

Abstract This paper focuses on the combination of thermogravimetric analysis and infrared spectrometry (TG /IR) technique to study the guest molecules in the micropore of porous coordination polymer. It was showed that good results were obtained.

Key words porous coordination polymer guest molecule TG /IR