

半刚性二羧酸配体的锌配位聚合物合成和表征

荆 敏 (西北师范大学, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 通过水热溶剂热方法合成了一种配位聚合物: $[Zn(L_2)(1, 10\text{-phen})(H_2O)]_n$, 利用X射线单晶衍射、PXRD、热重分析及荧光测试对配位聚合物结构和性质进行研究。

关键词: 配位聚合物; 结构; 表征

1 引言

配位聚合物, 又称其为金属-有机框架, 是由金属离子和有机配体通过自组装形成的网状结构的材料。经过三十多年的发展, 配位聚合物的结构设计和合成制备方法也日益完善, 其应用研究也已渗透到诸多领域^[1-3]。

2 配位聚合物的合成

$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.0297g, 0.1mmol)、 H_2L_1 (0.0034g, 0.01mmol)、1,10-phen (0.0036g, 0.002mmol) 和 DMA/ H_2O (1:7; 8mL) 的混合物放入 25mL 聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应器中。在 120℃ 下加热反应 72h, 自然冷却至室温, 得到无色透明晶体。将晶体用 DMA 和蒸馏水洗涤 3-4 次后, 在空气中自然干燥, 产率约为 61% (以 H_2L_1 计算)。IR (cm^{-1}): 3432 (m), 1618 (s), 1504 (m), 1384 (s), 1230 (m), 1067 (m), 855 (w), 801 (w), 721 (m), 641 (w), 467 (w)。

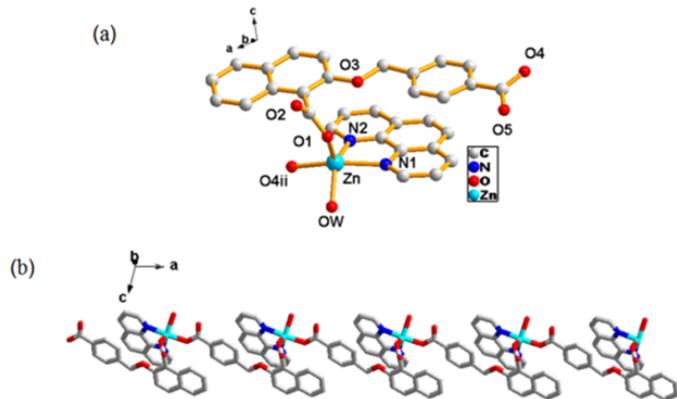
3 配位聚合物的表征

3.1 配位聚合物 $[Zn(L_2)(1, 10\text{-phen})(H_2O)]_n$ 的结构

由 X-单晶数据表明配位聚合物属于单斜晶系, 空间群为 $P2_1/c$, 呈现一维链状结构。在配位聚合物最小的不重复单元里存在一个 Zn(II) 离子, 一个完全去质子化的 L_2^{2-} , 一个含氮辅配体 1, 10-phen 及一个配位水分子, 如图 3-1a 所示。

每个主配体 H_2L_1 上连接两个金属 Zn(II) 离子, 配位模式为 $\mu_2-\eta^1:\eta^0:\eta^1:\eta^0$, Zn(II) 是五配位的, 每个 Zn(II) 上连接有两个主配体羧基上的两个氧, 一个辅配体上的两个氮及一个水分子上的氧 (O1、O4ⁱⁱ、N1、N₂、OW), 呈现五面体空间构型。

图 1b 是配位聚合物的一维链图。



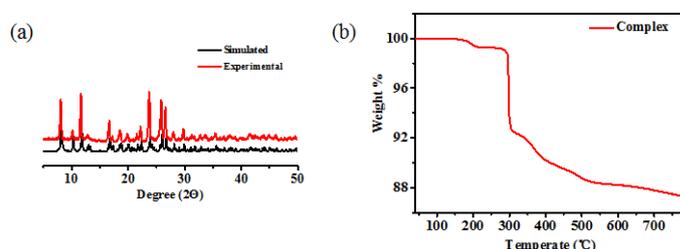
(a) 配位聚合物中 Zn(II) 离子的配位环境图

(b) 配位聚合物的一维链

图 1

3.2 配位聚合物的 PXRD 谱图和热稳定性 (图 2)

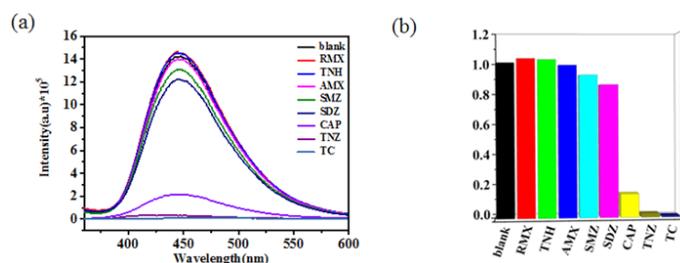
利用 PXRD 对其相纯度进行测定, 配位聚合物模拟峰与实验峰基本重合, 说明其相纯度良好; 利用热分析仪对产物进行热重分析。从分析结果来看配位聚合物在 0-240℃ 范围内其重量损失 3.3% (理论计算值 3.1%), 这主要由于在配位聚合物中一个配位水分子的失去造成的。当温度达到 240℃ 时, 其重量损失骤减, 即骨架结构在此温度下发生坍塌。



(a) 配位聚合物的 PXRD 图; (b) 配位聚合物的热重曲线图 2

3.3 配位聚合物对抗生素的荧光识别

通过对配位聚合物固体荧光的测定发现其有明显的发光特性, 这启发我们探究该配位聚合物对水溶液中抗生素的检测。选择一系列抗生素: 异烟肼 (INH)、罗红霉素 (RMX)、氯霉素 (CAP)、阿莫西林三水合物 (AMX)、磺胺嘧啶 (SDZ)、甲硝唑 (MNZ)、磺胺甲恶唑 (SMZ)、盐酸四环素 (TC), 将其配置成浓度为 10^{-2} mol/L 水溶液备用。将 3.0mg 研磨好的样品均匀分散在 4mL 抗生素溶液中超声 20min, 以形成用于荧光测试的稳定悬浮液。值得注意的是, 盐酸四环素对配位聚合物发光显示出几乎完全的猝灭效应 (猝灭效率 99.1%), 而其他抗生素对荧光发射具有较强或中等的猝灭效应, 氯霉素 (84.7%), 替硝唑 (97.9%) 等, 表明配合物对盐酸四环素具有极高的选择性 (图 3)。



(a) 配位聚合物在抗生素悬浮液中的荧光光谱图 (b) 配位聚合物在抗生素悬浮液中的相对荧光强度 (以 blank 为参考值)

图 3

4 结论

本论文通过在水热溶剂热法下合成一种结构新颖的

Zn-配位聚合物, 通过对其结构测定和表征表明配位聚合物为一维链状结构, 其相纯度和热稳定性均良好。由荧光测试表明该配位聚合物可以有效检测抗生素中的盐酸四环素。

参考文献:

[1] Yang J X, Zhang X, Qin Y Y, et al. N-Donor Auxiliary Ligand Influence on the Coordination Mode Variations of V-Shaped Triazole Dicarboxylic Acid Ligand Affording Seven New Luminescent Zn(II) Compounds with Variable Structural

Motifs[J]. Crystal Growth & Design. 2020, 20(10): 6366-6381.
 [2] Hu S, Lv L, Chen S, et al. Zn-MOF-based photoswitchable dyad that exhibits photocontrolled luminescence[J]. Crystal Growth & Design. 2016, 16(12): 6705-6708.
 [3] Chandrasekhar P, Mukhopadhyay A, Savitha G, et al. Remarkably selective and enantiodifferentiating sensing of histidine by a fluorescent homochiral Zn-MOF based on pyrene-tetralactic acid[J]. Chemical science. 2016, 7(5): 3085-3091.

(上接第 224 页) 型汽车燃气本身同样具有经济政治和社会经济性的两大优点, 因此, 车用清洁液化气和石油气的发展前景非常值得看好。此外, 也已经有一些企业认为可以通过充分利用相邻二甲基丁烷的这类化学组分进行制造开发出一种高附加值的新型气雾净化促进剂。

5 混合 C₄ 芳构化制苯

通过纯苯和丙烷、丁烷、戊烷芳构化等多种方法生产芳烃, 国外也就有一套完全工业化的芳烃示范生产设备^[5]。bp、uop 共同参与研制自主开发的 cccyclar 转化工艺, 使其经 C₃~C₄ 转化反应成为一种有机芳烃, 产物中的二苯: 甲苯: 二丙烯酰胺之比为 1:2:1.2。中国科学院大连化学物理研究所与大连抚顺石化公司抚顺石油二氧化厂共同联合研究成功开发出了制备对应用 C₄, C₅ 烷基烯烃芳烃异构化制备甲苯的三种催化剂和制备工艺, 取得的三种芳烃中, 苯: 甲苯: 二甲苯之比为 1:0.9:0.6。

6 结语

目前我国在 C₄ 领域的化工综合利用研究起步相当晚, 生产的技术、产品品类及下游行业和产品研究与利用还比较落后于发达行业和地区。随着近年来我国“西气东输”

项目的顺利进行和实施, 现仍被广泛作为原油燃料所使用的 C₄-蒸汽馏分即将遭到严重贬值, 这将会对整个石化公司造成极端的冲击。因此, 及时合理地开发和利用 C₄ 资源, 对于中国石化公司和其他一些新型石化公司以及其他一些新型石化公司来说, 进一步提高其国际市场竞争能力将会具有举足轻重的意义。

参考文献:

[1] 张传磊. 萃取精馏分离混合碳四中正丁烯的模拟探讨[J]. 山东化工, 2019, 48(22): 152-156.
 [2] 张福琴, 边钢月, 刘铭岩, 等. 碳四资源与加工利用技术分析[C]// 中国化工信息中心, 2012.
 [3] 王红伟, 隋春华. 年产 30 万 t 碳四芳构化装置的工艺技术[J]. 山东化工, 2013, 42(10): 141-143.
 [4] 林祥钦, 王圆圆. 碳四分离及深加工技术探讨[J]. 化工管理, 2020(01): 54-55.
 [5] 葛立军. 碳四分离及综合利用工艺技术研究与应用[C]// 2013 中国化工热点产业峰会、2013 轻烃综合利用大会、第二届煤制烯烃技术经济论坛、第六届特种橡胶与制品市场技术研讨会, 2013.

(上接第 223 页) 矿物定性测试, 根据鉴定结果确定分析方案。在岩石矿物元素测定期间, 由于其测定工作程序较为繁琐, 因此, 需要加强测定阶段管控力度, 防止技术人员由于疏忽大意导致岩石测定方法选取不当。因此这就要求技术人员需要拥有丰富的工作经验以及扎实的专业基础, 了解矿物测定的理论, 结合实际工作科学合理选择在各类分离策略实施期间岩石矿物元素的测定方法。另外, 技术人员还需要明确岩石矿物测定策略选取方法, 确定岩石矿物分析测试要点。在岩石矿物测试阶段, 确定矿物定性测试要点以及操作流程, 按照矿物测定流程进行分组测定, 使用化学方法结合专业的测定仪器分析矿物样品, 并将矿物样品分析得到的结果作为今后同类型岩石矿物对比的参数。技术人员需要选择科学的测定方法, 分析岩石内部的矿物元素, 完成岩石矿物样品测定工作。

2 结束语

综上所述, 在我国经济社会飞速发展背景下, 我们对于各种矿物资源的需求也因此而迅猛增长。在这种情况下若想科学合理地开发并充分利用矿物资源, 做好地质岩石

矿物分析测试便是其中一项重要工作。为此, 这就要求我们做好岩石矿物样品分析与测定策略的选取工作、测试审查结果与分析方案、确定测试结果鉴定方法, 高质量完成测试工作, 从而为岩石矿物科学合理开发与利用打下坚实基础。

参考文献:

[1] 张洋洋. 地质岩石矿物分析测试技术研究[J]. 技术与市场, 2020, 027(005): 127+129.
 [2] 刘道宏. 关于地质岩石矿物测试分析[J]. 华北自然资源, 2020, No.98(05): 68-69.
 [3] 范勇. 地质岩石矿物的测试与分析[J]. 中国化工贸易, 2019, 011(017): 129.
 [4] 孙阳阳. 岩石矿物分析化验中的质量控制要点分析[J]. 科学大众, 2020(4): 203-201.
 [5] 涂建求. 简述岩石矿物分析化验中的质量控制要点[J]. 江西化工, 2019(4): 159-161.
 [6] 汪寅夫, 高慧莉, 杨柳. 浅谈岩石矿物分析的基本流程[J]. 现代盐化工, 2019, 046(001): 15-16.