

锰-二茂铁基配位聚合物微球的制备与表征*

霍甲 王立** 俞豪杰 范登森

(化学工程国家重点实验室(浙江大学) 浙江大学化学工程与生物工程学系 杭州 310027)

摘要 采用溶剂热法制得了一系列锰-二茂铁基配位聚合物微球,系统研究了反应时间、反应物浓度等因素对配位聚合物微球的形貌和尺寸的影响规律,采用 SEM、TEM、PXRD、EDX 和 FTIR 等方法研究了微球的形貌、尺寸和结构等.发现通过调节反应时间,可使微球的尺寸约在 4~9 μm 范围内变化,提高反应物浓度可使微球从光滑的球形结构向核壳结构转变.基于 PXRD、FTIR 和 EDX 的研究,我们认为锰-二茂铁基配位聚合物具有三明治型层状晶体结构,骨架中存在两种不同配位模式的 Mn,每两个 Mn(1) 和一个 Mn(2) 与一个氧桥连接形成一个 MnO 内层,二茂铁二甲酸基的两个环戊二烯环呈顺式重叠构型在 MnO 内层两侧交替排布形成了外层,从而形成 2D 三明治型层状配位聚合物.TGA 研究表明锰-二茂铁基配位聚合物微球具有较好的热稳定性.

关键词 配位聚合物, 微球, 二茂铁, 锰

配位聚合物微/纳米颗粒^[1]是指由金属离子和含多官能团的有机(或有机金属)配体在配位作用下形成的一种具有独特形貌的微/纳米材料^[2].作为一种典型的有机/无机杂化材料,配位聚合物既有有机材料的柔性、化学可修饰性和无机材料的热稳定性等特征,同时也表现出许多新的性质,如多功能性、多孔性、高比表面积、动态稳定性等,因而引起了广泛的关注^[1].这类材料在气体储存或分离、催化、药物输送、磁共振成像、纳米材料制备等方面有着广泛的应用^[3-9].

自 2005 年 Mirkin 课题组^[10]首次报道可以利用不良溶剂诱导法制备配位聚合物微球后,不同形状的配位聚合物微/纳米颗粒^[11-13],如狭长形六边形颗粒、椭球形颗粒、六边形棒、环、管、纳米线等,已陆续被报道.通过精心选择合适的配体或金属离子,可以使配位聚合物微/纳米颗粒显示出不同的性质. Oh 等^[10]以羧基功能化二萘双金属三齿席夫碱为配体制得的配位聚合物微球具有光学性质,通过改变有机金属配体中与金属离子配位的溶剂分子就可以调节微球的颜色. Kerbellec 等^[14]制备了含镧系金属离子的配位聚合物纳米颗粒,该颗粒显示了较为稳定的光致发光性质. Choi 等^[3]以阳离子化的四[4-(1-咪唑基)苯基]

甲烷为配体和醋酸钡反应制得了含双(*N*-杂环卡宾)-钡组分的中空配位聚合物微球,他们发现所得中空微球对酮类物质具有较高的催化选择性和转化率.但目前对具有可逆氧化还原活性的配位聚合物微球的报道却比较少,这类微球在锂离子电池、超级电容器、催化等方面有着潜在的应用^[15-17].

二茂铁基团具有可逆的氧化还原性质^[18-21],以其为配体构建配位聚合物有望得到具有可逆氧化还原活性的配位聚合物微粒.之前我们以二茂铁基配体构建了一系列中空配位聚合物微球^[22, 23],本文以二茂铁二甲酸为配体和 MnCl_2 经溶剂热反应制备一系列具有氧化还原活性的锰-二茂铁基配位聚合物实心微球(Mn-Fc-CPS),系统研究反应时间和反应物浓度等因素对形貌和尺寸的影响规律,并表征其晶体结构和热稳定性.

1 实验部分

1.1 实验原料

氯化锰($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$),化学纯,杭州正山化工有限公司;二茂铁二甲酸(H_2FcDC),化学纯,上海茂基化学试剂有限公司;*N,N'*-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,中国医药集团上海化学试剂公

* 庆祝沈家骢院士 80 华诞专稿; 2010-12-10 收稿, 2011-01-25 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20772108 和 20802067)、科技部项目(项目号 2009DFR40640)、教育部博士点基金(基金号 200803350118)、宁波市科技计划项目(项目号 2009D10005)资助; ** 通讯联系人, E-mail: opl_wl@ dial. zju. edu. cn

司;三氯甲烷(CHCl_3),分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司。

1.2 锰-二茂铁基配位聚合物微球的制备

典型的 Mn-Fc-CPS 的制备方法如下:将 0.1187 g (0.6 mmol) $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 0.1644 g (0.6 mmol) H_2FcDC 分别溶于 6 mL DMF 中,再将两溶液加入到装有 25 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,混合均匀,将反应釜密闭后放入烘箱中,先以 2 K/min 升温至 125 $^\circ\text{C}$,恒温反应 24 h 后,自然冷却至室温。离心分离得到沉淀,再用 DMF 和 CHCl_3 反复洗涤数次(每次先超声 10 min,再分别在 3000、2000 和 1000 r/min 条件离心分离),至上层为清液为止,移去清液得到的沉淀在 50 $^\circ\text{C}$ 下真空干燥 24 h。

1.3 仪器及表征方法

红外光谱(FT-IR)在 Nicolet 5700 型红外光谱仪上测定(KBr 压片)。样品的元素分析(elemental analysis, EA)是在 ThermoFinnigan (Flash EA 112)元素分析仪上测定。样品的粉末 X 射线衍射(powder X-ray diffraction, PXRD)谱是在 X'Pert PRO($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$)X 射线衍射仪上测试的。样品的热失重分析(thermogravimetry analysis, TGA)曲线是在 Perkin-Elmer Pyris 1 TGA 热重分析仪上测得的。样品粒径是在 LS-230 Coulter 激光粒度仪(laser size analyzer, LSA)上测定的,波长为 633 nm,测试角为 90 $^\circ$ 。透射电镜(transmission electron microscopy, TEM)照片在 JEOL mode 1-200EX 仪上拍摄,加速电压为 160 kV。扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)照片在 SIRION 扫描电镜仪上拍摄。样品的能量色散型 X 射线光谱的测试是在 GENESIS-4000 型能量色散型 X 射线光谱仪(energy dispersive X-ray spectrometry, EDX)上进行的。

2 结果与讨论

2.1 锰-二茂铁基配位聚合物微球的制备与形貌表征

我们采用扫描电镜和透射电镜观察所得样品的形貌。图 1 为在实验部分描述的反应条件下制得的产物的 SEM 图。SEM 图显示所得产物为相互分散的球形颗粒,且微球表面比较光滑,统计含有约 150 个微粒的 SEM 图中微球的尺寸,可知其平均直径约为 9.4 μm 。TEM 图(图 2)表明锰-二茂

铁基配位聚合物微球(Mn-Fc-CPS)为实心颗粒,且与 SEM 测试一致,微球具有光滑的表面。

2.2 反应时间对锰-二茂铁基配位聚合物微球形貌的影响

我们进一步考察反应时间(4、8、12 和 24 h)对产物形貌和尺寸的影响。反应经 4 h 后,只能得到一些由粒径约为 320 nm 的无定形颗粒组成的聚集体,但没有观察到球形颗粒的产生(图 3(a)、3(b)和图 4(a));延长反应时间至 8 h 时,发现表面光滑的配位聚合物微球已经开始产生,粒径约为 4 μm ,但与此同时,产物中包含了大量的无定形颗粒聚集体,粒径约为 350 nm(图 3(c)、3(d)和 4(b));当反应时间为 12 h 时,无定形颗粒的聚集体基本消失,产物主要由平均直径约为 4.5 μm 的球形颗粒组成(图 3(e)、3(f)和图 4(c));反应时间为 24 h 得到的产物,微球直径增至约 9.4 μm (图 1)。

2.3 反应物浓度对锰-二茂铁基配位聚合物微球形貌的影响

我们继续考察了反应物浓度(0.5 c_0 、 c_0 和 2 c_0 ($c_0 = 0.05 \text{ mol/L}$))对产物形貌和尺寸的影响。图 5 为不同反应物浓度下所得产物的 SEM 图。由图可知,当浓度减为制备图 1 所示样品浓度的 1/2 时,产物的形貌仍然保持为球形,颗粒表面仍然比较光滑,且颗粒分散性比较好,团聚比较少,而且颗粒直径也增至约 11.4 μm (图 5(a)、5(b)和图 6(a));当浓度为 c_0 时,也能够得到分散均匀的球形颗粒,其平均粒径约为 9.4 μm (图 1)。当浓度增至 2 c_0 时,观察到微球之间紧密团聚在一起,微球粒径约为 8.8 μm (图 5(c)、5(d)和图 6(b)),微球表面比较粗糙,由一些片状颗粒组成,根据之前对铁基配位聚合物微球表面结构变化的分析^[22, 23]以及锰-二茂铁基配位聚合物的层状晶体结构(图 7),推测锰基微球表面结构变化的原因为:反应物浓度增大加速了配位聚合物的结晶速度,其层状的晶体结构促使配位聚合物形成片状颗粒,从而造成微球表面比较粗糙。而且所得微球具有一种核壳结构,推测其原因为:当微球增至一定尺寸后,反应体系中过量的微晶以此微球为模板在外围形成一层配位聚合物,从而形成核壳结构。

2.4 锰-二茂铁基配位聚合物微球的结构表征

为了表征锰-二茂铁基配位聚合物微球的晶体结构,我们对所得粉末样品进行了粉末 X 射线

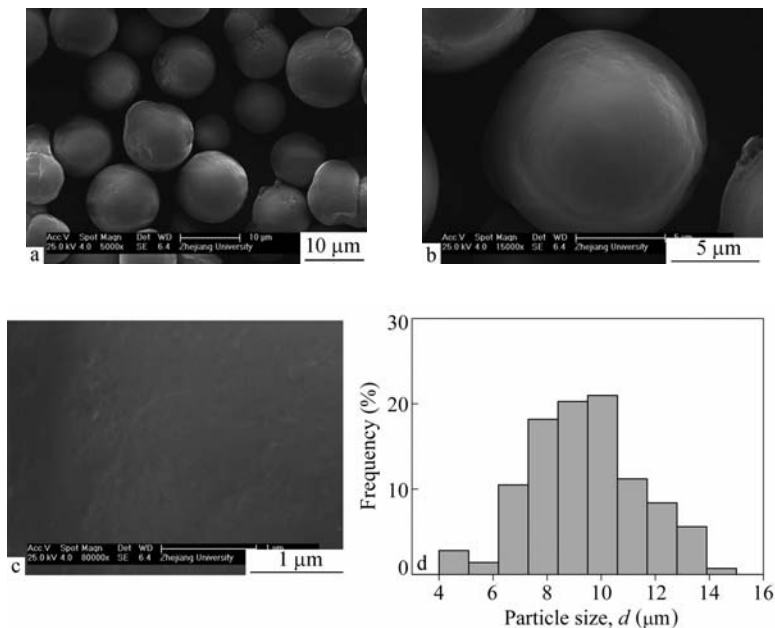


Fig. 1 SEM images (a ~ c) and size distribution histogram (d) of Mn-Fc-CPS: (a) low magnification image; (b) image of a single sphere in (a); and (c) the local magnification of a single sphere in (b). $c = 0.05 \text{ mol/L}$; Reaction time is 24 h

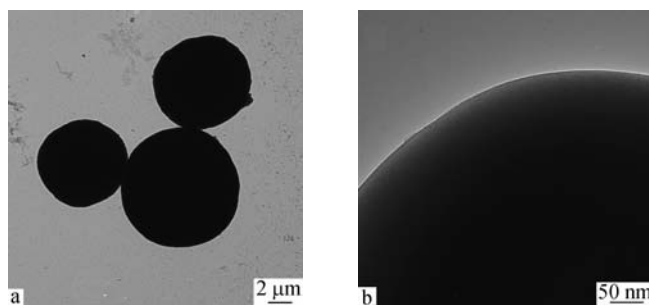


Fig. 2 TEM images of Mn-Fc-CPS: (a) low magnification image and (b) the local magnification of a single sphere in (a) $c = 0.05 \text{ mol/L}$; Reaction time is 24 h

衍射测试,其 PXRD 谱见图 8. 该图显示所得样品具有一定的结晶性,且比较所得样品的实验 PXRD 谱和之前报道的高结晶性锰-二茂铁基配位聚合物的模拟 PXRD 谱^[24],发现两者的衍射峰强度和位置基本一致,表明本文所得样品与之前报道的锰-二茂铁基配位聚合物具有类似的晶体结构^[24],推测其分子式为 $\text{Mn}_4(\text{OH})_4(\text{OOC}_5\text{H}_4\text{-FcC}_5\text{H}_4\text{COO})_2$. 所得样品为三明治型层状配位聚合物,骨架中存在两种不同的 Mn,每两个 Mn(1) 和一个 Mn(2) 与一个氧桥连接形成一个 MnO 内层;二茂铁二甲酸基的两环戊二烯环呈顺式重叠构型,其羧基与 Mn 呈三齿桥式的配位结构,并在 MnO 内层两侧交替排布形成了外层,从而形成 2D 三明治型层状配位聚合物(图 7).

为了确认所得的锰-二茂铁基配位聚合物微

球的组成及结构,我们对 3 种微球进行了 EDX 和 FTIR 分析. EDX 谱(图 9(A))表明产物中包含 Mn、Fe、C 和 O,说明产物是由二茂铁二甲酸和 MnCl_2 经配位反应而得的. 进一步用 FTIR 对锰-二茂铁基配位聚合物微球进行结构分析,并以二茂铁二甲酸作为参考,来确认配位聚合物的形成,具体的 FTIR 谱见图 9(B). 产物 FTIR 谱中的 1480.4 、 1191.7 、 1033.2 、 522.5 和 490.1 cm^{-1} 是二茂铁的红外吸收峰^[22, 23],表明二茂铁基团已经成为产物骨架的组成部分之一. 二茂铁二甲酸的羧基中碳氧单键的伸缩振动和面外弯曲振动的吸收峰(1300.9 和 917.9 cm^{-1}) 在产物的谱中基本消失(图 9(B)中曲线(b)),说明原料已经脱质子化形成配位聚合物. 同时 917.9 cm^{-1} 处的吸收峰还是二聚体酸的特征峰^[22, 23],表明二茂铁二甲

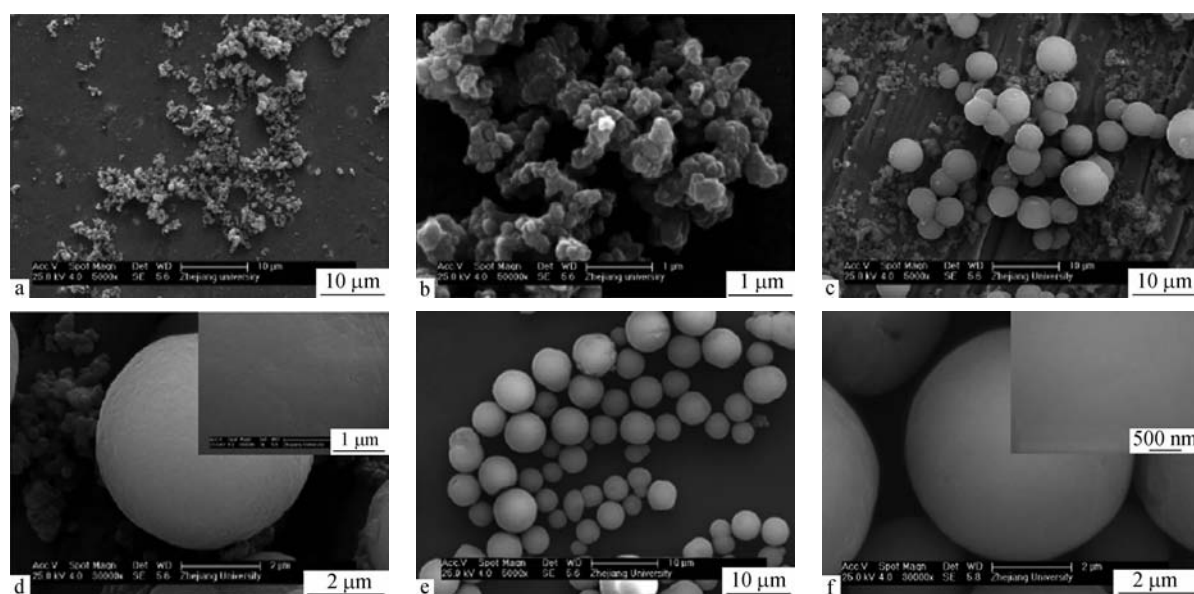


Fig. 3 SEM images of Mn-Fc-CPS at different reaction times: (a and b) 4 h, (c and d) 8 h and (e and f) 12 h
 Insets in (d and f) are local magnification images of corresponding spheres; $c = 0.05 \text{ mol/L}$

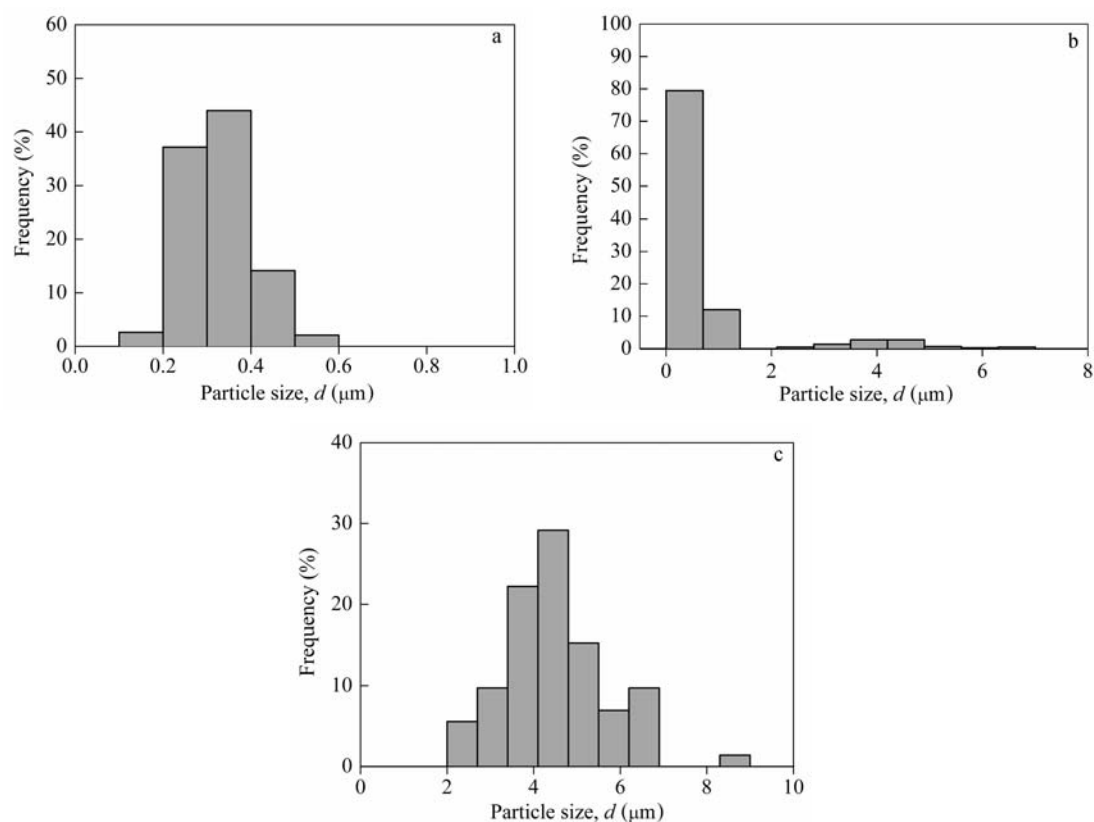


Fig. 4 Size distribution histograms of Mn-Fc-CPS at different reaction times: (a) 4 h, (b) 8 h and (c) 12 h

酸中的两羧基和另外一个二茂铁二甲酸中的两羧基通过氢键作用形成二聚体,从而使二茂铁二甲酸呈顺式重叠构型排布,这从另外一个角度说明在配位聚合物中二茂铁二羧基结构以顺式重叠构

型与 Mn(II) 配位的可能性. FTIR 中 $\text{C}=\text{O}$ 振动峰频率由 1687 cm^{-1} (二茂铁二甲酸) 红移至 1578.4 cm^{-1} (产物) 进一步证明锰-二茂铁基配位聚合物已经形成^[22, 23].

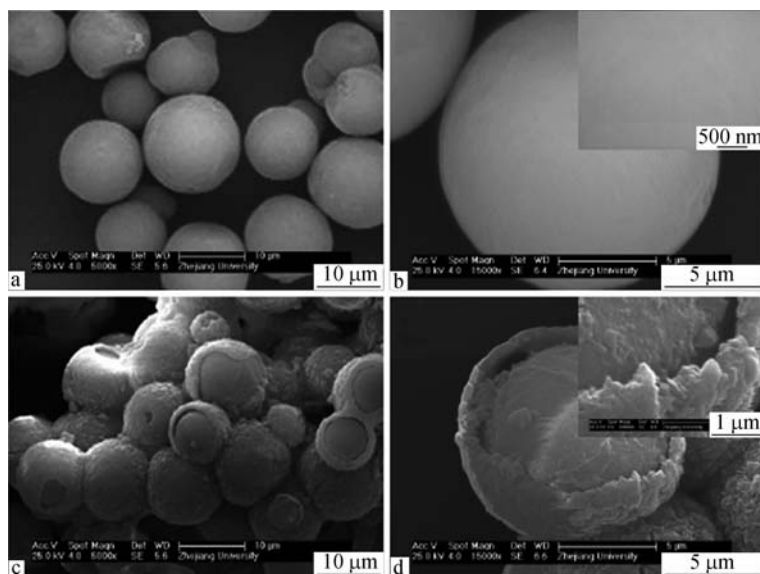


Fig. 5 SEM images of Mn-Fc-CPS at different reagent concentration: (a and b) $0.5 c_0$; and (c and d) $2 c_0$
 Insets in (b and d) are local magnification images of corresponding spheres; $c_0 = 0.05 \text{ mol/L}$; reaction time is 24 h

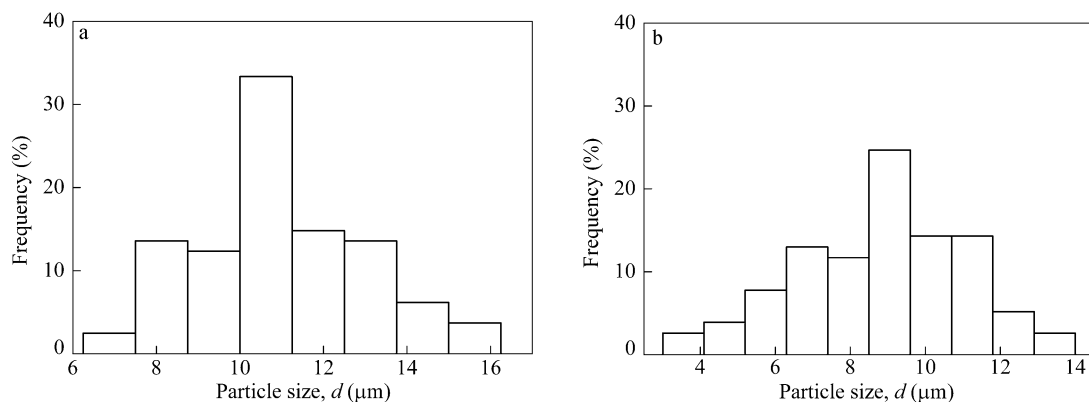


Fig. 6 Size distribution histograms of Mn-Fc-CPS at different reagent concentration: (a) $0.5 c_0$ and (b) $2 c_0$
 $c_0 = 0.05 \text{ mol/L}$

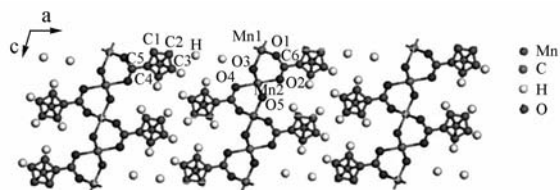


Fig. 7 Proposed crystal structure of Mn-Fc-CPS
 $c = 0.05 \text{ mol/L}$; Reaction time is 24 h

2.5 锰-二茂铁基配位聚合物微球的热稳定性

材料的热稳定性对其应用范围有着很大的影响,因此我们采用 TGA 研究了所得微球的热稳定性.图 10 为锰-二茂铁基配位聚合物微球在 N_2 氛围下的 TGA 曲线,该图表明锰-二茂铁基配位聚

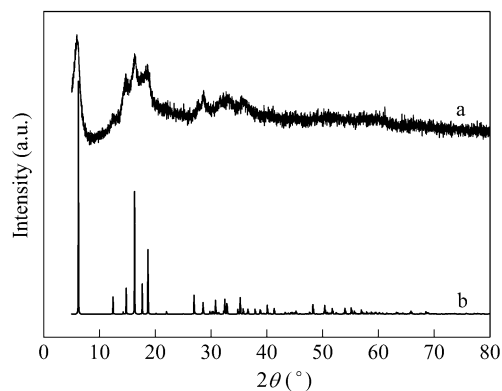


Fig. 8 Experimental (a) and simulation (b) X-ray diffraction patterns of Mn-Fc-CPS
 $c = 0.05 \text{ mol/L}$; Reaction time is 24 h

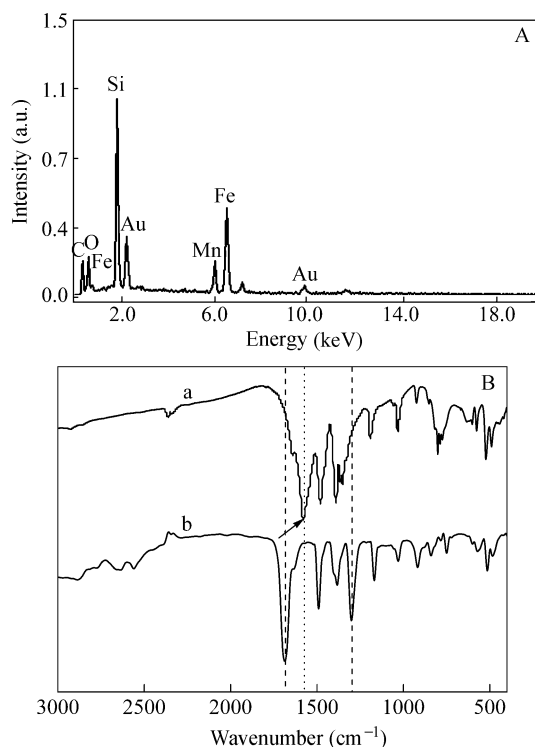


Fig. 9 (A) EDX pattern of Mn-Fc-CPS (Au was induced by pretreatment of sample sputter-coated with a gold thin layer and the presence of Si was due to the silica basement); (B) FTIR spectra of Mn-Fc-CPS (a) and 1,1'-ferrocenedicarboxylic acid (b) $c = 0.05 \text{ mol/L}$; Reaction time is 24 h.

合物微球在 20 ~ 700°C 范围内, 出现多步失重: 20 ~ 124°C 范围内约失重 3.5 wt%, 可能是由于样品中吸附的水失去造成的; 124 ~ 319°C 之间的失重约为 9.4 wt%, 这部分失重可能是样品中吸附的 DMF 失去造成的, 319°C 以后骨架开始坍塌, 失重

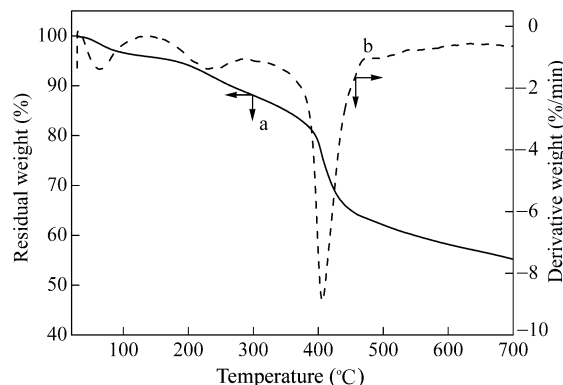


Fig. 10 Thermogravimetric analysis (TGA) (a) and derivative thermogravimetric analysis (DTG) (b) curves of Mn-Fc-CPS $c = 0.05 \text{ mol/L}$; Reaction time is 24 h.

约为 31.7 wt%. TGA 表明锰-二茂铁基配位聚合物微球具有较好的热稳定性.

3 结论

以有机金属二羧酸为配体, 采用溶剂热法制得了一系列锰-二茂铁基配位聚合物微球, 研究了反应时间、反应物浓度等因素对配位聚合物微球的形貌和尺寸的影响规律, 采用 SEM 和 TEM 观察了微球的形貌和尺寸, 发现微球的尺寸可以通过调节反应时间在约 4 ~ 9 μm 范围内调节, 提高反应物浓度可使微球从光滑的球形结构向核壳结构转变. 借助 PXRD 表征锰-二茂铁基配位聚合物具有三明治型层状晶体结构, 通过 IR 和 EDX 进一步验证配位聚合物已经形成. TGA 研究表明锰-二茂铁基配位聚合物微球具有较好的热稳定性.

REFERENCES

- Noro S, Kitagawa S, Akutagawa T, Nakamura T. *Prog Polym Sci*, 2009, 34(3): 240 ~ 279
- Spokoyny A M, Kim D, Sumrein A, Mirkin C A. *Chem Soc Rev*, 2009, 38(5): 1218 ~ 1227
- Choi J, Yang H Y, Kim H J, Son S U. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49(42): 7718 ~ 7722
- Jeon Y M, Armatas G S, Kim D, Kanatzidis M G, Mirkin C A. *Small*, 2009, 5(1): 46 ~ 50
- Jeon Y M, Armatas G S, Heo J, Kanatzidis M G, Mirkin C A. *Adv Mater*, 2008, 20(11): 2105 ~ 2110
- Xiong Y J, Xie Y, Li Z Q, Wu C Z. *Chem Eur J*, 2003, 9(7): 1645 ~ 1651
- Farha O K, Spokoyny A M, Hauser B G, Bae Y S, Brown S E, Snurr R Q, Mirkin C A, Hupp J T. *Chem Mater*, 2009, 21(14): 3033 ~ 3035
- Rocca J D, Lin W. *Eur J Inorg Chem*, 2010, 2010(24): 3725 ~ 3744
- Rieter W J, Pott K M, Taylor K M L, Lin W. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(35): 11584 ~ 11585
- Oh M, Mirkin C A. *Nature*, 2005, 438(7068): 651 ~ 654
- Liu B, Qian D J, Chen M, Wakayama T, Nakamura C, Miyake J. *Chem Commun*, 2006, (30): 3175 ~ 3177
- Yan Y, Besseling, de Keizer A, Drechsler M, Fokkink R, Cohen Stuart M A. *J Phys Chem B*, 2007, 111(40): 11662 ~ 11669
- Lu W, Chui Stephen S Y, Ng K M, Che C M. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47(24): 4568 ~ 4572
- Kerbellec N, Catala L, Daiguebonne C, Gloter A, Stephan O, Bunzli JC, Guillou O, Mallah T. *New J Chem*, 2008, 32(4): 584 ~ 587

- 15 Tao F F, Guan M Y, Zhou Y M, Zhang L, Xu Z, Chen J. *Cryst Growth Des*, 2008, 8(7): 2157 ~ 2162
- 16 Tao F F, Gao C L, Wen Z H, Wang Q, Li J H, Xu Z. *J Solid State Chem*, 2009, 182(5): 1055 ~ 1060
- 17 Kovacheva D, Markovsky B, Salitra G, Talyosef Y, Gorova M, Levi E, Riboch M, Kim H J, Aurbach D. *Electrochim Acta*, 2005, 50(28): 5553 ~ 5560
- 18 Wang L, Huo J, Yu H, Chen T, Deng L B. *J Inorg Organomet Polym Mater*, 2007, 17(1): 121 ~ 125
- 19 Huo J, Wang L, Yu H J, Deng L B, Zhou J F, Yang Q. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2007, 45(20): 2880 ~ 2889
- 20 Huo J, Wang L, Yu H J, Deng L B, Ding J H, Tan Q H, Liu Q Q, Xiao A G, Ren G Q. *J Phys Chem B*, 2008, 112(37): 11490 ~ 11497
- 21 Huo J, Wang L, Yu H J. *J Mater Sci*, 2009, 44(15): 3917 ~ 3927
- 22 Huo J, Wang L, Irran E, Yu H J, Gao J M, Fan D S, Li B, Wang J J, Ding W B, Amin A M, Li C, Ma L. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49(48): 9237 ~ 9241.
- 23 Huo Jia(霍甲). Study on Synthesis and Properties of Novel Ferrocenyl Hyperbranched Polymers and Ferrocenyl Coordination Polymers(新型二茂铁基超支化聚合物和二茂铁基配位聚合物的合成及性能研究). Doctoral Dissertation of Sichuan University(浙江大学博士学位论文), 2010
- 24 Oh M, Mirkin C A. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45(33): 5492 ~ 5494

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MANGANESE-BASED FERROCENYL COORDINATION POLYMER MICROSPHERES

HUO Jia, WANG Li, YU Haojie, FAN Dengsen

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, Department of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract A series of manganese-based ferrocenyl coordination polymer microspheres were prepared by solvothermal reactions, the influence of reaction time and reagent concentration on the morphology and diameters of microspheres was investigated systematically, and the morphology, diameters and crystal structure of manganese-based ferrocenyl coordination polymer microspheres were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), powder X-ray diffraction (PXRD), energy dispersive X-ray spectrometry (EDX) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR). By adjusting the reaction time from 8 h, 12 h to 24 h, the diameters of microspheres increased from 4 μm to 9.4 μm ; on the contrary, the increase of reagent concentration decreased the size of particles from 11.4 μm to 9.4 μm at the tested range, and, at the same time, spheres were transformed from smooth spherical structures into core-shell structures. PXRD showed that manganese-based ferrocenyl coordination polymers crystallized into sandwich layered crystal structure with the possible formula of $\text{Mn}_4(\text{OH})_4(\text{OOC}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_4\text{COO})_2$. Within the framework, two kinds of different manganese atoms in a distorted octahedral geometry were incorporated into the layers and the ferrocenedicarboxylato group existed as a synperiplanar conformation and tridentate-bridging mode connecting three manganese atoms. Manganese atoms were connected with oxygen atoms to form a two-dimensional inner layer with the ferrocenyl groups arranged along two sides of the inner layer, thus forming the sandwich-like coordination polymers. EDX indicated the microspheres contained Mn, Fe, C and O, and $\text{C}=\text{O}$ stretching frequency shifting from 1687 cm^{-1} for the precursor to 1581.7 cm^{-1} for the product from FT-IR spectra confirmed the formation of coordination polymer. TGA showed the coordination polymer microspheres had good thermal stability up to at least 319°C .

Keywords Coordination polymer, Microsphere, Ferrocene, Manganese