

烟酸与氧化锌或碱式碳酸锌的机械化学反应

李冠君 贾春梅 袁文兵*

(海南大学热带生物资源教育部重点实验室,海南大学材料与化工学院 海口 570228)

摘 要 用行星式球磨机或振荡式球磨机作为机械能发生装置,水(50 μL)或DMF(50 μL)或甲醇(150 μL)作为球磨过程中滴加的辅助溶剂,分别研究了烟酸(HNA)和氧化锌、烟酸和碱式碳酸锌的机械化学反应。结果表明,当上述的2个化学反应在行星式球磨机(45 Hz)或在振荡式球磨机(20 Hz)中球磨30 min,少量水或者DMF均可以促使生成零维的四水合二烟酸锌(II): $[\text{Zn}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ 。在行星式球磨机中球磨烟酸、氧化锌和少量水的混合物,在15 Hz条件下球磨30 min,只产生少量目标产物,当球磨时间延长为60 min可生成大量目标产物,而且达到反应平衡。

关键词 机械化学,球磨,配合物,烟酸

中图分类号:O626

文献标识码:A

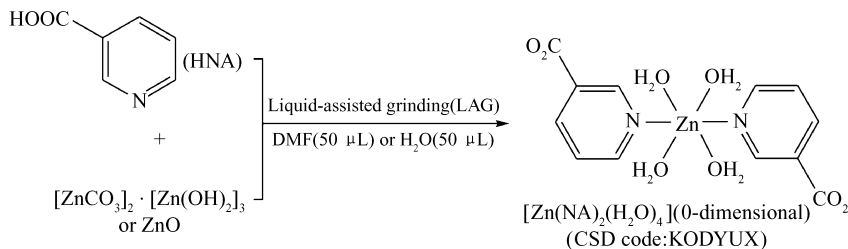
文章编号:1000-0518(2013)11-1372-03

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20597

机械化学是指利用机械能促使反应原料间进行的化学反应。相对于传统的溶液中化学反应,机械化学反应具有反应时间短、无溶剂(或微量溶剂辅助研磨,Liquid-Assisted Grinding,LAG)、能耗低、制备量大和操作简便等突出优势。所以,近些年来关于机械化学的研究已成为国际上研究的热点。发展至今,其合成的化合物已从无机化合物拓展到功能配合物、有机化合物和超分子化合物等领域^[1-3]。

自2001年Nichols等^[4]首次利用机械化学法合成配合物以来,机械化学法合成配合物的工作主要集中在具有二维和三维结构的金属-有机框架(MOFs)配合物的合成^[1-3]。我们也曾用球磨法合成了一些具有微孔结构的MOFs化合物,并发现在机械力作用下,MOFs化合物有很高的生成活性^[5-8]。但机械化学合成法过程中中间产物的控制、微量溶剂或无机盐(如硝酸铵等)的加入量如何影响反应速率以及机械工作频率与机械化学反应速率关系等诸多问题仍需进一步研究。

由于用球磨机合成零维或者单核配合物例子很少^[9]。为此,本文通过加入辅助微量溶剂(水或DMF或甲醇),分别在行星式球磨机和振荡式球磨机中,研究了由烟酸与氧化锌或与碱式碳酸锌的机械化学法合成单核四水合二烟酸锌(II): $[\text{Zn}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ 。用XRD谱表征了产物的生成状态,配合物的生成反应如Scheme 1所示。



Scheme 1 Synthesis of $[\text{Zn}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ by using liquid-assisted grinding (LAG)

图1表明,加50 μL 水作为辅助溶剂时,烟酸和碱式碳酸锌在20 Hz频率振荡式球磨机反应30 min后混合物的XRD与目标产物KODYUX的完全一致,产物很纯。而当滴加150 μL 甲醇或50 μL DMF时,生成了结构未知的化合物。以氧化锌作为反应原料与烟酸球磨时,水(50 μL)或DMF(50 μL)均可

2012-12-21 收稿,2013-03-15 修回

国家自然科学基金(21241008,21061005)资助项目,海南省创新引进集成专项科技合作项目(KJHZ2013-18),海南大学基金(hd12xm02)自助项目

通讯联系人:袁文兵,教授; Tel:0898-66280952; E-mail:hnyuanwb@126.com; 研究方向:机械化学反应

以促使反应完成,产物的 XRD 与目标 $[\text{Zn}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ 配合物的非常吻合,只是各自的产物的衍射图上有 2 个杂峰。另外,当用甲醇为辅助溶剂时则生成了结构未知的化合物。我们也曾发现^[6,8],有机羧酸与金属氧化物的机械化学反应比与它的碳酸盐反应困难。可能与氧化物晶格能较高有关。因此,用碱式碳酸锌更适合与烟酸进行机械化学反应生成配合物。

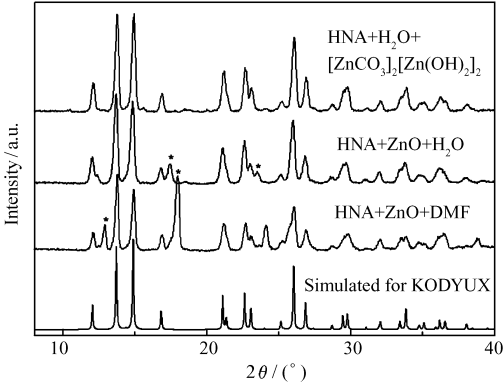


图 1 利用振荡式球磨机球磨得到 $[\text{Zn}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ 的 XRPD 谱图

Fig. 1 Comparisons of XRD patterns of the products obtained in the shaking ball mill process

Impurity peaks are labeled *

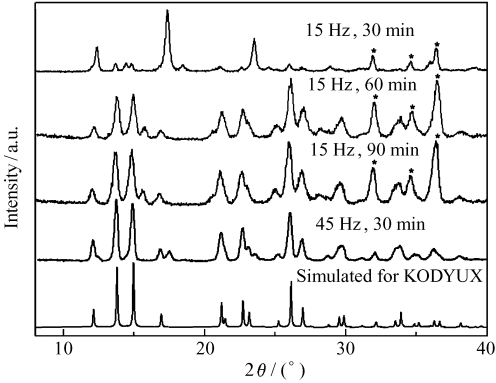


图 2 以水为辅助溶剂时,烟酸作为有机配体和氧化锌作为无机组分,利用行星式球磨机在 45 Hz 频率下球磨合成 $[\text{Zn}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ 的 XRPD 谱图

Fig. 2 Comparisons of XRD patterns of the products by grinding ZnO with HNA in the planetary ball mill process in the presence of H_2O (50 μL)

Peaks labeled * are due to unreacted ZnO

在行星式球磨机中烟酸、氧化锌和水以 15 Hz 频率反应 30 min 后,只生成少量目标产物(图 2),大量氧化锌未反应。反应 60 min 时,开始出现目标产物的 XRD 谱,当球磨时间延长为 90 min 后,仍存在未反应 ZnO 的峰。说明在上述条件下,球磨 60 min 反应已达到平衡。当用 DMF 为辅助溶剂时,在 15 Hz 下球磨 30 min,生成了未知结构的化合物;而在 45 Hz 球磨 30 min,则生成了目标产物。当用 150 μL 甲醇为辅助溶剂时,无论在 15 Hz 还是 45 Hz 下,均只形成未知结构的化合物。说明用水为辅助溶剂最有利于生成目标产物,这与目标产物结构中含 4 个配位水分子有关。DMF 本身含水,虽可生成配合物,但伴有副产物的生成^[5]。

实验部分

所用球磨机分别为 QM-3SP04 行星式球磨机和 QM-3B 高速振荡球磨机(均为南京大学仪器厂产品);XRD 谱用 D8 Advance 粉末 X 射线衍射仪(德国布鲁克公司)测定。所用试剂均为分析纯,水为去离子水。

取 246 mg(2 mmol) 粒径约 0.30 μm 的烟酸(HNA),81 mg(1 mmol) 粒径约 1.40 μm 的氧化锌或者 109 mg(0.2 mmol) 粒径约 0.46 μm 的碱式碳酸锌加到 100 mL 不锈钢球磨罐中,不需预混合,放入 8 个直径为 0.9 cm 不锈钢球,分别滴加微量辅助溶剂[水(50 μL)或 DMF(50 μL)或甲醇(150 μL)],将球磨罐加盖后置行星式球磨机(频率分别

表 1 液体辅助球磨烟酸与氧化锌或者碱式碳酸锌的机械化学反应

Table 1 Overview of the mechanochemical reactions between HNA and ZnO, or basic zinc carbonate by liquid-assisted grinding

Ligand	Assisting liquid	$[\text{ZnCO}_3]_2[\text{Zn}(\text{OH})_2]_3$		ZnO	
		Shaking ball mill 20 Hz, 30 min	Shaking ball mill 20 Hz, 30 min	Planetary mill 45 Hz, 30 min	Planetary mill 15 Hz
HNA	H_2O (50 μL)	✓ KODYUX *	✓ KODYUX	✓ KODYUX	KODYUX, M(30 min) ✓ KODYUX(60 min)
	DMF(50 μL)	NS	✓ KODYUX	✓ KODYUX	✓ NS, M(30 min)
	CH_3OH (150 μL)	NS	NS	NS	NS, M(30 min)

✓ Quantitative reaction, M Some unreacted metal salt observed, NS No matching structure identified, see text for details. DMF = *N,N*-dimethylformamide. * Cambridge Structural Database(CSD) code:KODYUX^[10].

为 15 Hz 或 45 Hz) 或振荡式球磨机(频率为 20 Hz) 上进行球磨。球磨一定时间后静置 10 min, 打开球磨罐用刮刀仔细地 从球磨罐中刮出白色粉末物料, 直接测其 XRD 谱, 评价配合物生成状态。表 1 是不同反应条件反应混合物的 XRD 鉴别 结果, 图 1 为在振荡式球磨机上 20 Hz 工作频率下, 加入不同辅助溶剂球磨 30 min 反应混合物的 XRPD 谱。由表 1 可看 出, 经 30 min 球磨反应即可完成反应, 副产物是水或 CO₂, 所用球磨机以振荡式 20 Hz 工作球磨机为佳。当加水或 DMF 时均可完成反应, 但加无水甲醇则无产物生成。

参 考 文 献

- [1] Stock N, Biswas S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks(MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites[J]. *Chem Rev*, 2012, **112**(2): 933-969.
- [2] James S L, Adams C J, Bolm C. Mechanochemistry: Opportunities for New and Cleaner Synthesis[J]. *Chem Soc Rev*, 2012, **41**: 413-447.
- [3] Frišćić T. Supramolecular Concepts and New Techniques in Mechanochemistry: Cocrystals, Cages, Rotaxanes, Open Metal-Organic Frameworks[J]. *Chem Soc Rev*, 2012, **41**: 3493-3510.
- [4] Nichols P J, Raston C L, Steed J W. Engineering of Porous π -Stacked Solids Using Mechanochemistry[J]. *Chem Commun*, 2001, **66**: 1062-1077.
- [5] Yuan W, Frišćić T, Apperley D, *et al.* High Reactivity of Metal-Organic Frameworks under Grinding Conditions: Parallels with Organic Molecular Materials[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, **49**: 3916-3919.
- [6] Yuan W, O' Connor J, James S L. Mechanochemical Synthesis of Homo- and Hetero-rare-earth (Ⅲ) Metal-Organic Frameworks by Ball Milling[J]. *Cryst Eng Comm*, 2010, **12**: 3515-3517.
- [7] Yuan W, Garay A L, Pichon A. Study of the Mechanochemical Formation and Resulting Properties of an Archetypal MOF: Cu₃(BTC)₂ (BTC = 1, 3, 5-Benzenetricarboxylate) [J]. *Cryst Eng Comm*, 2010, **12**: 4063-4065.
- [8] Wang P, Li G, Chen Y, *et al.* Mechanochemical Interconversion Between Discrete Complexes and Coordination Networks- formal Hydration/Dehydration by LAG[J]. *Cryst Eng Comm*, 2012, **14**: 1994-1997.
- [9] Balema V P, Weinch J W, Pruski M, *et al.* Solvent-free Mechanochemical Synthesis of Two Pt Complexes: *cis*-(Ph₃P)₂PtCl₂ and *cis*-(Ph₃P)₂PtCO₃ [J]. *Chem Commun*, 2002: 1606-1607.
- [10] Cotton F A, Falvello L R, Ohlhausen E L. Solid Solutions of a Jahn-Teller Compound in an Undistorted Host: 2. High-Spin, Six-Coordinate Cr²⁺ without Jahn-Teller Distortion[J]. *Z Anorg Allg Chem*, 1991, **598**(1): 53-70.

Mechanochemical Reactions Between Nicotinic Acid and Zinc Oxide, or Basic Zinc Carbonate

LI Guanjun, JIA Chunmei, YUAN Wenbing*

(Key Laboratory of Tropical Biological Resources of Ministry Education,
School of Materials and Chemical Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract In a planetary or a shaking ball milling machine, when H₂O (50 μ L) or DMF (50 μ L) or methanol (150 μ L) were added as assisting liquids in ball milling processes, the mechanochemical reactions between nicotinic acid and zinc oxide or basic zinc carbonate have been studied. The results show that ball milling the starting materials in the presence of H₂O or DMF in the planetary (at 45 Hz) or shaking (at 20 Hz) ball milling machine, a zero-dimensional coordination compound, [Zn(NA)₂(H₂O)₄] could be obtained after 30 min reactions. With the absence of DMF and methanol, the target compound could not be synthesized in a planetary ball milling process at lower frequency of 15 Hz. However, the similar reaction could be initiated once prolonging the reaction time to 60 min under similar conditions.

Keywords mechanochemistry, ball milling, coordination compounds, nicotinic acid