

文章编号:1000-5013(2013)04-0404-05

doi:10.11830/ISSN.1000-5013.2013.04.0404

二维铜配合物聚合物 $[\text{Cu}(\text{MDNS})_2]_n$ 的合成与表征

胡素贞, 肖子敬

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 采用溶液法合成铜的配位聚合物 $[\text{Cu}(\text{MDNS})_2]_n$ ($\text{HDNS}=3,5\text{-二硝基水杨酸甲酯}$). 研究表明, 该化合物属单斜晶系, 空间群为 $P2_1/c$, 分子式为 $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_7$. 其晶胞参数: $a=1.100\ 2(4)\ \text{nm}$, $b=1.123\ 3(4)\ \text{nm}$, $c=0.814\ 6(3)\ \text{nm}$, $\beta=107.970(6)^\circ$, $V=0.957\ 7(6)\ \text{nm}^3$, $Z=2$, $\mu=1.233\ \text{mm}^{-1}$, $D_c=1.893\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $F(000)=555$, $R=0.034\ 6$, $R_w=0.102\ 6$. 在标题化合物中, Cu^{2+} 离子由 2 个 3,5-二硝基水杨酸甲酯的 2 个羧基氧原子和 2 个酚氧原子, 以及另 2 个 3,5-二硝基水杨酸甲酯的 2 个硝基氧原子配位, 共同形成 CuO_6 畸变的八面体配位构型. 每一个 3,5-二硝基水杨酸甲酯都同时桥联 2 个 Cu^{2+} 离子, 将化合物联结成二维网状结构的配位聚合物.

关键词: 3,5-二硝基水杨酸甲酯; $\text{Cu}(\text{II})$; 配位聚合物; 晶体结构; 溶液法

中图分类号: O 641.4

文献标志码: A

配位聚合物是以有机配体和金属离子作为分子构筑块和构筑结点, 通过超分子作用组装成奇异的一维、二维和三维拓扑结构. 它在一些特殊材料如磁性材料、多相催化材料、光电子器件等^[1-4]方面有着潜在的应用前景, 故越来越受到人们的青睐. 配位聚合物通常是由二啮或多啮含氮配体和多羧酸型配体桥联两个或者两个以上的金属离子来构建的^[5-6], 而通过硝基起桥联作用来构建配位聚合物的研究尚不多见^[7-8]. 目前 3,5-二硝基水杨酸及其衍生物中硝基参与配位, 形成配位聚合物的研究少见报道, 其桥联的金属也仅见碱金属如铷^[9]和铯^[10], 以及碱土金属如钙^[11]和钡^[12], 而桥联过渡金属形成的配位聚合物尚未见报道. 本文研究了具有二维网状结构的铜配位聚合物 $[\text{Cu}(\text{MDNS})_2]_n$ 的合成与表征.

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

甲醇、浓硫酸、丙酮、乙醇和硝酸铜均为分析纯试剂; 3,5-二硝基水杨酸为化学纯试剂. EURO EA3000 型机元素分析仪; Bruker Smart Apex 2000 CCD 型衍射仪; Nicolet Nexus470 型傅里叶红外光谱仪 (KBr 压片); Edinburgh FL-FS920 TCSPC 型荧光光谱仪; TA5200/MDSC2910 型热分析仪.

1.2 配体的合成

在 50 mL 圆底烧瓶中加入 6.00 g 的 3,5-二硝基水杨酸固体, 依次缓慢加入 25 mL 甲醇和 2.5 mL 浓硫酸, 在滴加过程中持续搅拌. 将上述混合液水浴加热到 $72\ ^\circ\text{C}$, 并保持温度恒定, 回流 5 h, 析出白色沉淀. 过滤, 分别用水、乙醇洗涤后晾干, 可得 5.20 g 的产物 3,5-二硝基水杨酸甲酯, 其产率为 81.7%. 用无水乙醇进行重结晶, 得到片状白色粉末. 其相对分子质量为 242.1, 熔点为 $127\sim129\ ^\circ\text{C}$. $\text{IR}(\text{KBr})$: $\sigma(\text{O}-\text{H})=3\ 442\ \text{cm}^{-1}$, $\sigma(\text{C}=\text{O})=1\ 683\ \text{cm}^{-1}$, $\sigma_{\text{as}}(-\text{NO}_2)=1\ 537\ \text{cm}^{-1}$, $\sigma_{\text{s}}(-\text{NO}_2)=1\ 346\ \text{cm}^{-1}$.

1.3 配合物的合成

将 0.024 1 g 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot3\text{H}_2\text{O}$ 和 0.027 4 g 的 3,5-二硝基水杨酸甲酯溶于 10 mL 丙酮和 5

收稿日期: 2012-12-04

通信作者: 肖子敬(1962-), 男, 教授, 主要从事配位化学方向的研究. E-mail: zijiao@163.com.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50971063); 福建省自然科学基金资助项目(E0640006, 2010J01042)

mL 甲醇的混合溶剂中,室温下搅拌 4 h,过滤,可得绿色溶液. 将滤液室温下放置约一周后,析出绿色四方块状晶体,其产率为 42.3%. 由元素分析结果(括号内为理论值)可知: C 的质量分数为 35.07% (35.21%);H 为 1.78% (1.85%);N 为 10.31% (10.26%). IR(KBr)分析可知: $\sigma(\text{C}-\text{O})=1\,467\text{ cm}^{-1}$, $\sigma_{\text{as}}(-\text{NO}_2)=1\,525\text{ cm}^{-1}$, $\sigma_{\text{s}}(-\text{NO}_2)=1\,334\text{ cm}^{-1}$, $\sigma(\text{M}-\text{O})=562\text{ cm}^{-1}$.

1.4 晶体结构的测定

选取大小为 0.46 mm×0.37 mm×0.11 mm 的标题化合物[Cu(MDNS)₂]_n 晶体,在 Bruker Smart Apex 2000 CCD 型衍射仪上进行实验. 用 Mo K_α(λ=0.071 073 nm)射线和 ω 的扫描方式,单胞测定程序采用 Bruker Advanced X-ray Solutions 软件. 在 3.90°≤2θ≤53.00°的范围内,收集到化合物的 1 850 个独立衍射点($R_{\text{int}}=0.029\,0$),其中有 1 699 个的 $I\geq 2\sigma(I)$ 可观测点用于结构修正. 数据还原用 Saint 软件包;吸收校正用 SADABS 软件;晶体结构分析用 SHELXL 97 程序;晶体结构由直接法和差 Fourier 合成法解出;单胞所属晶系和空间群由 Platon 子程序 ADDSYM SHELX 辅助验证,其图形操作软件为 Diamond 软件. 对所有非氢原子坐标和各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法修正,所有氢原子位置由理论计算或差值 Fourier 分析得到. 标题化合物的最终偏差因子 $R=0.034\,6$, $R_{\text{w}}=0.102\,6$. 其中,权重 $w=[\sigma^2(F_o^2)+(0.070\,1P)^2+0.28P]^{-1}$, $P=[(F_o^2+2F_c^2)/3]$, $S=1.072$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0$. 差值 Fourier 图上的最大残余峰为 428(−524) e·nm^{−3}. 配合物的结构参数如表 1 所示.

表 1 铜配合物[Cu(MDNS)₂]_n 的晶体学数据

Tab. 1 Crystallographic data for the title compound [Cu(MDNS) ₂] _n			
参数	数据	参数	数据
晶系	单斜	特征数	1 850
空间群	$P2_1/c$	观察数	1 699
a/nm	1.100 2(4)	R_{int}	0.029 0
b/nm	1.123 3(4)	R	0.034 6
c/nm	0.814 6(3)	GOF	1.074
$\alpha/(\text{^\circ})$	90	Z	2
$\beta/(\text{^\circ})$	107.970(6)	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}, (\Delta/\sigma)_{\text{min}}/\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$	428, −524
$\gamma/(\text{^\circ})$	90	$D_{\text{c}}/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.893
h	$-13\leq h\leq 12$	$\theta_{\text{max}}, \theta_{\text{min}}/(\text{^\circ})$	26.50, 1.95
k	$-14\leq k\leq 11$	V/nm^3	0.957 7(6)
l	$-10\leq l\leq 10$	$F(000)$	550

2 晶体结构描述与讨论

表 2 为标题化合物[Cu(MDNS)₂]_n 的主要键长(l)和键角(φ),图 1 为其分子结构图. Cu(1)原子位于(1/2, 1/2, 0)处,整个配合物分子具有晶体学中心对称性. Cu(1)原子由 2 个 3,5-二硝基水杨酸甲酯提供的 4 个配位原子(羰基氧(O2, O2A),酚氧(O3, O3A)),2 个 3,5-二硝基水杨酸甲酯的 2 个硝基氧原子(O5B 和 O5C)配位,形成 CuO₆ 畸变八面体配位构型,配位构型如图 2 所示. Cu(1)位于赤道平面上,2 个硝基氧原子(O5B 和 O5C)占据轴向位置.

从表 2 可以知道:在标题化合物中,Cu—O(2)(羰基氧)键的键长为 0.192 9(2) nm,处于文献[13-14]中相应键的键长(0.190 7(2)~0.196 5(3) nm)范围内;Cu—O(3)

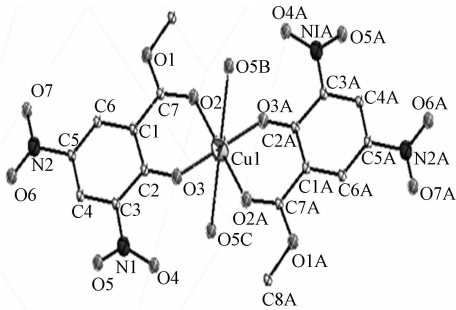
表 2 标题化合物[Cu(MDNS)₂]_n 的主要键长和键角

Tab. 2 Main bond lengths and bond angles for the title compound [Cu(MDNS)₂]_n

相应键	l/nm	相应键	$\varphi/(\text{^\circ})$
Cu(1)—O(3)	0.1888(1)	O(3)—Cu(1)—O(3A)	180.00
Cu(1)—O(2)	0.1929(2)	O(3)—Cu(1)—O(2)	91.84(7)
Cu(1)—O(5B)	0.2515(2)	O(3A)—Cu(1)—O(2)	88.16(7)
Cu(1)—O(5C)	0.2515(2)	O(2)—Cu(1)—O(2A)	180.00
O(4)—N(1)	0.1214(2)	O(3)—Cu(1)—O(5B)	96.46(6)
O(5)—N(1)	0.1236(2)	O(2)—Cu(1)—O(5B)	89.15(6)
O(6)—N(2)	0.1222(2)	O(2)—Cu(1)—O(5C)	90.85(6)
O(7)—N(2)	0.1220(3)	O(3)—Cu(1)—O(5C)	83.54(6)

注 1:对称操作平移码 A 为 $-x+1, -y+1, -z$; B 为 $1-x, -0.5+y, 0.5-z$; C 为 $x, 1.5-y, -0.5+z$.

(酚氧) 键的键长为 0.188 8(1) nm,与文献[15-16]中相应键的键长(0.188 3(2)~0.189 9(1) nm)基本一致;而 Cu1—O5B(或 C)(硝基氧)键的键长为 0.251 5(2) nm,这处于文献[17-18]中相应键的键长(0.238 8(3)~0.269 6(4) nm)之间;2 个负一价的 3,5-二硝基水杨酸甲酯配体与 Cu(Ⅱ)原子配位,形成了 2 个六元螯合环(M1(Cu1,O2,C7,C1,C2,O3),M2(Cu1,O2A,C7A,C1A,C2A,O3A)),其最小二乘平面的平均偏差均为 0.004 76 nm.这说明两个六元螯合环均基本共面,苯环平面与六元螯合环的二面角是 3.68°(0.08),与苯环相连的两个硝基,其中一个硝基(N2,O6,O7)组成的平面与苯环平面的夹角是 0.6(4)°,另一个硝基(N1,O4,O5)组成的平面与苯环平面的夹角是 17.9(2)°,后者比前者夹角大,这可能是由于 O5(硝基氧)与铜配位所致.



在 pH=2 的磷酸缓冲溶液中和至 -0.6~0.6 V 范围内,并以 50 mV · s⁻¹ 的扫描速度,得到配合物的循环伏安图,如图 6 所示。从图 6 可知:配合物表现出准可逆反应,配合物的氧化峰为 0.228 V 和 0.056 V;还原峰为 -0.213 V 和 -0.313 V;其是 Cu(Ⅱ) 和 Cu(Ⅰ),Cu(Ⅰ)和 Cu 之间的相互转化。该结果说明:标题化合物具有一定的电化学活性。

5 差示扫描量热分析

配体 3,5-二硝基水杨酸甲酯的差示扫描量热分析(DSC-TG),如图 7 所示。从图 7 可以看出:在 129 ℃有一个吸热峰,是配体的熔化吸热峰;296 ℃时还有一个吸热峰,是配体吸收热量,完全分解。标题化合物[Cu(MDNS)₂]_n 的差示扫描量热分析(DSC-TG),如图 8 所示。从图 8 可知:标题化合物在 317 ℃有一个大的放热峰,是配合物分解放热峰。

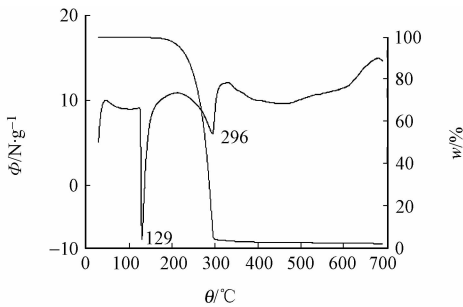


图 7 配体的 DSC-TG 曲线
Fig. 7 DSC-TG curves of the ligand

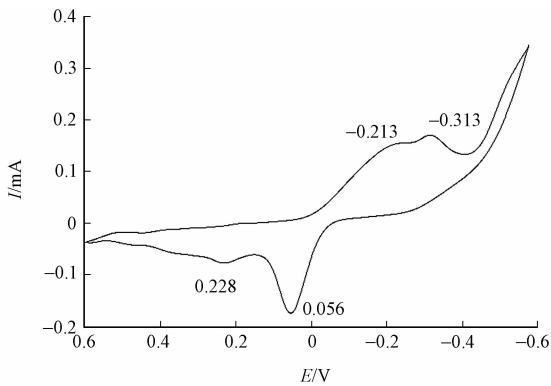


图 6 标题化合物的循环伏安图
Fig. 6 Cyclic voltammogram of the title compound

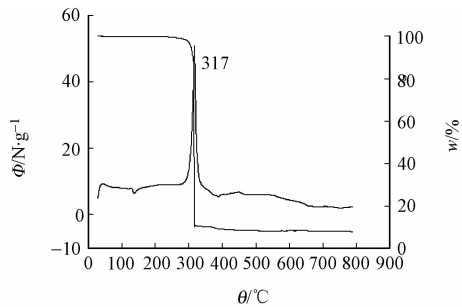


图 8 标题化合物的 DSC-TG 曲线
Fig. 8 DSC-TG curves of the title compound

6 结束语

文中成功地合成了铜的配位聚合物[Cu(MDNS)₂]_n,该配位聚合物是通过 3,5-二硝基水杨酸甲酯阴离子的一个硝基桥联两个铜离子来构筑的。通过 3,5-二硝基水杨酸及其衍生物中的硝基桥联两个或两个以上的金属来构筑配位聚合物,对于进一步制备含 3,5-二硝基水杨酸及其衍生物的特异功能材料,进而研究磁性、生物活性和光学性质等新材料方面,具有一定的科学意义。

参考文献:

[1] LAMA P,SAÑUDO E C,BHARADWAJ P K. Coordination polymers of Mn²⁺ and Dy³⁺ ions built with a bent tri-carboxylate; Metamagnetic and weak anti-ferromagnetic behavior[J]. Dalton Trans,2012,41(10):2979-2985.
[2] YANG Peng,HE Xiang,LI Ming-xing,et al. The first homochiral coordination polymer with temperature-independent piezoelectric and dielectric properties[J]. J Mater Chem,2012,22(6):2398-2400.
[3] HASHEMI L,MORSALI A. Microwave assisted synthesis of a new lead(Ⅱ) porous three-dimensional coordination polymer; Study of nanostructured size effect on high iodide adsorption affinity[J]. Cryst Eng Comm,2012,14(3):779-781.
[4] WANG Kuai-bing, YIN Yu-xin, WANG Zhi-lin, et al. Facile synthesis of zinc(Ⅱ)-carboxylate coordination polymer particles and their luminescent, biocompatible and antibacterial properties[J]. Cryst Eng Comm,2011,13(20):6231-6236.
[5] ZHANG Jian-yong,JING Xue-hui,MA Yu,et al. Interpenetration,self-catenation, and new topology in metal-organic frameworks of cobalt with mixed organic linkers[J]. Cryst Growth Des,2011,11(9):3681-3685.
[6] YANG En-cui,LIU Zhong-yi,ZHAO Xiao-jun,et al. Ligand-deprotonation induced structural diversity in a ternary Cu-triazoletetracarboxylate self-assembly system; Synthesis,crystal structures, and magnetic behavior[J]. Cryst Eng

Comm, 2011, 13(17): 5401-5408.

- [7] WANG Feng-qin, LU Fan-li, WEI Bin, et al. Poly[[di- μ -aqua-tetraaquad- μ -hydroxide-bis(μ_3 -3-nitrophthalato)-tri-copper(II)] dihydrate][J]. Acta Cryst, 2009, C65(1): m42-m44.
- [8] LIU Zhong-yi, CHU Jing, DING Bo, et al. A novel Cu_5^{II} cluster-based 3D magnetic framework with an overall $S=1/2$ spin ground state[J]. Inorg Chem Commun, 2011, 14(6): 925-928.
- [9] MENG Yan. Poly[(1-2-hydroxy-3,5-dinitrobenzoato)-rubidium][J]. Acta Cryst, 2011, E67(4): 454.
- [10] HU Man-cheng, GENG Chun-yu, LI Shu-ni, et al. Syntheses and crystal structures of three cesium salts: Cesium 5-sulfosalicylate, cesium 3,5-dinitrosalicylate and cesium 2,4-dinitrophenoxide monohydrate[J]. J Organomet Chem, 2005, 690(13): 3118-3124.
- [11] SONG Wen-dong, GUO Xian-xia, ZHANG Chao-hua. Poly[aqua(μ_3 -3,5-dinitrosalicylato) calcium(II)][J]. Acta Cryst, 2007, E63(2): m399-m401.
- [12] SONG Wen-dong, FAN Run-zhen, GU Chang-sheng, et al. Poly[[μ_2 -aqua-aqua(μ_3 -3,5-dinitro-salicylato) barium(II)] monohydrate][J]. Acta Cryst, 2008, E64(4): m551.
- [13] MA Shu-lin, REN Shi, YANG Yun. New binuclear complexes with mixed ligands and μ_2 -phenol oxygen bridges: Synthesis crystal structures and magnetism[J]. J Inorg Organomet Polym, 2010, 20(1): 104-109.
- [14] ERXLEGEN A. Copper coordination to the aldehyde and hemiacetal form of 4-bromo-2-[(2-diethylaminoethyl)ethylaminomethyl]-6-formylphenol[J]. Inorg Chim Acta, 2009, 362(3): 839-844.
- [15] CHEN Li-hua, ZHAO Gan-qing, WANG Xiang. (2-acetylphenolato)(2,2-bipyridine)-nitrate copper(II)[J]. Acta Cryst, 2009, E65(11): m1427.
- [16] GERAGHTY M, SHERIDAN V, MCCANN M. Synthesis and anti-candida activity of copper(II) and manganese(II) carboxylate complexes[J]. Polyhedron, 1999, 18(22): 2931-2939.
- [17] QU Yang, PENG Jian-jun. Tetraamminebis(4-nitrobenzoato- κO) copper(II)[J]. Acta Cryst, 2006, E62(5): m952-m953.
- [18] LIU Zhi-qiang, LI Yan-tuan, WU Zhi-yong, et al. A two-dimensional copper(II) polymer with bridging μ -trans-oxamidate and μ_2 -picrate ligands: Synthesis, crystal structure and DNA binding studies[J]. Inorg Chim Acta, 2008, 361(1): 226-232.

Synthesis and Characterization of 2D Coordination

Polymer $[\text{Cu}(\text{MDNS})_2]_n$

HU Su-zhen, XIAO Zi-jing

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: A new 2D coordination polymer of $[\text{Cu}(\text{MDNS})_2]_n$ (HDNS = methyl 3,5-dinitrosalicylate, $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_7$) has been prepared and structurally characterized. It crystallizes in triclinic system, space group $P2_1/c$ with $a=1.100\ 2(4)$ nm, $b=1.123\ 3(4)$ nm, $c=0.814\ 6(3)$ nm, $\beta=107.970(6)^\circ$, $V=0.957\ 7(6)$ nm³, $Z=2$, $\mu=1.233\ \text{mm}^{-1}$, $D_c=1.893\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $F(000)=555$, $R=0.034\ 6$, $R_w=0.102\ 6$. Cu(II) atom in the title compound has a distorted CuO_6 octahedral coordination. Four donors (two carbonyl oxygen, two phenol oxygen) of two methyl 3,5-dinitrosalicylate ligands comprise the basal plane. Two nitro oxygen atoms from the other two methyl 3,5-dinitrosalicylate ligands occupy axial positions. Every two Cu(II) atoms are bridged by one methyl 3,5-dinitrosalicylate ligand to generate two-dimensional Cu(II) coordination polymer.

Keywords: methyl 3,5-dinitrosalicylate; Cu(II); coordination polymer; crystal structure; property

(责任编辑: 陈志贤 英文审校: 熊兴泉)